

살응애제 Etoxazole 및 Flufenoxuron의 사과 중 잔류양상

황정인 · 김장억*

경북대학교 농업생명과학대학 응용생명과학부

Residual Patterns of Acaricides, Etoxazole and Flufenoxuron in Apples

Jeong-In Hwang and Jang-Eok Kim*

School of Applied Biosciences, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Republic of Korea

(Received on May 10, 2014. Revised on May 17, 2014. Accepted on May 30, 2014)

Abstract Dissipation constants and half-lives of acaricides etoxazole and flufenoxuron in apples were calculated to establish their pre-harvest residue limits (PHRLs). The acaricides were sprayed on apples with single and triple doses based on safe use guidelines, and their residual patterns in the apple were interpreted using first order kinetics equation. The residual amounts of acaricides during the experimental period were below their maximum residue limits (MRL) for apple. The dissipation constants of acaricides in the apples were calculated at 0.0788 for etoxazole and 0.0319 for flufenoxuron corresponding to their biological half-lives; 8.8~21.7 days for etoxazole and 21.7~23.1 days for flufenoxuron. The PHRLs of acaricides in the apple showed the residual amounts of etoxazole and flufenoxuron at the harvesting date would be below their MRLs if their residual amounts were less than 0.87 and 0.88 mg/kg, respectively, at 7 days prior to harvesting the apples.

Key words apple, biological half-life, dissipation constant, etoxazole, flufenoxuron

서 론

국내 소비되는 인과류의 대부분을 차지하고 있는 사과의 생산량은 2012년에 전년대비 4.0% 증가하여 395천 톤이 생산되었으며, 전체 생산량의 87% 이상이 경북, 경남 및 충북 지역에서 재배되고 있다(Ministry for Food, Agriculture, Forestry and Fisheries 2012). 사과의 재배 시 발생하는 병해충 방제용으로 우리나라에서는 2012년 기준으로 살균제 392, 살충제 340, 제초제 19, 성장조절제 8, 기타 3품목의 농약이 등록되어 있다(Korea Crop Protection Association 2012). 사과에 살포된 농약은 수확물까지 잔류되기도 하기 때문에 사과의 수확전 농약살포 일수 및 횟수를 의미하는 안전사용기준을 설정하고 있으며(Kim et al. 2008; Lee et al. 2009a; 2009b; Park et al. 2009; Hwang et al. 2011), 수

확 후에도 잔류하는 농약에 대한 안전성 확보를 위하여 잔류 허용기준(Maximum Residue Limit, MRL)을 설정하고 있다.

또한 사과를 재배하기 전에 최종 수확물에서 잔류할 수 있는 농약의 양을 예측할 수 있는 생산단계 잔류허용기준을 설정하여 사과를 재배하는 농민들에게 수확일과 출하시기를 결정하는데 큰 도움이 될 뿐만 아니라 소비자의 안전성 확보에도 도움이 되고 있다(Kim et al. 2003; Yu et al. 2011; Kim et al. 2012). 현재 식품의약품안전처 제2013-92호(2013년 4월 5일, 개정) 고시에 따라 농산물의 출하 전 10일 부터 출하일까지 농약의 잔류허용기준을 설정하고 있으며, 농산물의 품목별 농약성분들의 감소상수를 산출함으로써 현재까지 774개의 출하 전 잔류허용기준(Pre-Harvest Residue Limit, PHRL)이 설정되어 있다.

같은 농약이라도 살포방법, 기상환경, 작물의 형태 등에 의해 잔류양상이 다양할 수 있다(Clavijo et al. 1996; Kirkwood 1999; Wang and Liu 2007; Ricco et al. 2006). 사과와 같이 표면에 왁스 층으로 되어 있는 작물은 표면 부

*Corresponding author

Tel: +82-53-950-5720, Fax: +82-53-953-7233

E-mail: jekim@knu.ac.kr

작 후 왁스 층을 침투한 농약이 작물체에 잔류할 가능성이 있으며, 작물체에 잔류된 농약은 환경 및 생물학적인 요인 등에 의해 분해 또는 소실될 수 있다. 농약의 소실은 대부분 first order kinetics 식에 의해 해석되고 있으며(Park et al. 2005), 이 식은 시간이 지남에 따라 농약이 지수적으로 감소할 때 그 소실되는 속도가 일정하게 감소하는 경우 사용된다. First order kinetics에 의해 산출된 감소상수 역시 다양한 환경적인 요인이나 농산물 및 농약의 이화학적 성질에 따라 상이할 수 있으므로 다양한 재배환경에서의 시험이 필요하다.

본 연구의 대상농약인 etoxazole 및 flufenoxuron은 사과응애, 점박이응애 등의 방제에 많이 사용되는 살응애제이며, flufenoxuron의 경우 사과굴나방, 잎말이나방 등의 방제에 사용되는 살충제이기도 하다(Korea Crop Protection Association 2012). Oxazole계에 속하는 etoxazole과 benzoylurea계인 flufenoxuron은 각각 비침투성 및 침투성 농약으로 구분되며, 두 농약 모두 2010~2013년에 국립농산물품질관리원에서 실시된 주요 농산물 중 유해물질 실태조사에서 빈번한 검출율을 나타내었다(National Agricultural Products Quality Management Service 2013). 따라서 본 연구에서는 안전사용기준에 따라 살포된 etoxazole 및 flufenoxuron 농약의 사과 중 잔류양상을 조사하고 사과 출하 전 잔류허용기준 설정을 위한 기초자료를 얻고자 한다.

재료 및 방법

농약 및 시약

시험 농약 etoxazole (99.0%)와 flufenoxuron (99.5%) 표준품은 각각 Wako Pure Chemical Industries, Ltd (Japan) 및 Dr. Ehrenstorfer GmbH (Germany)로부터 구입하였고 각 농약의 살포된 제형은 etoxazole 10% 액상수화제[주요, (주)동방아그로] 및 flufenoxuron 5% 분산성액제[카스케이드, 성보화학(주)]이었다. 농약의 잔류분석에 사용된 acetone, acetonitrile, methylene chloride 및 n-hexane은 Burdick & Jackson Inc. (Muskegon, MI, USA)에서, Sodium chloride (EP급)와 sodium sulfate (GR급)는 Junsei Chemical Co. (Tokyo, Japan)에서 구입하였다. Florisil (F9127, 60-100 mesh)은 Sigma-Aldrich Chemical Co. (St. Louis, MO, USA) 제품을 사용하였다.

포장시험 설계 및 약제살포

시험사과는 대구광역시 산격동에 위치한 경북대학교 부속 농장 과수원의 노지무대 재배되는 후지 품종으로 하였다. 처리구 당 반복구는 8 m × 2.5 m의 면적이 되도록 3반복 배치하였으며, 각 처리구 사이에 3 m 간격의 완충대를 설치하였다. 시험농약은 최종 살포일이 2012년 10월 9일이 되도록

일주일 간격으로 1회 및 3회 살포하였으며, 작물보호제지침서의 희석배수에 따라 etoxazole은 4,000배, flufenoxuron은 1,000배 희석 후(Korea Crop Protection Association 2012) 동력식 분무기를 이용하여 40 kg/cm² 압력으로 처리구 전체에 균일하게 살포하였다.

시료채취 및 잔류농약 분석

시료의 채취는 최종 약제살포 2시간 후를 0일차로 하여 0, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12 및 14일차에 일차별로 실시하였으며 한 반복구 당 15개의 시료를 채취하였다. 채취된 사과시료는 즉시 실험실로 운반하여 양쪽 꼭지와 심부를 제거하고 4 등분으로 조각내었으며, 시료의 보편성 확보를 위하여 각 개체별 1/4등분씩을 모아 처리구별로 균질화하였다. 균질화한 시료는 polyethylene bag에 넣은 후 분석 전까지 -20°C 냉동고에 보관하였다.

사과 중 시험농약의 잔류분석은 사과시료 25 g을 acetone 100 mL를 가한 후 homogenizer를 이용하여 12,000 rpm에서 3분간 추출하였다. 추출액을 감압·여과하고 일정량의 증류수와 포화식염수가 포함된 분액갈때기에 옮겨 dichloromethane 50 mL로 2회 분배·추출하였다. 분리된 유기용매 층은 anhydrous sodium sulfate에 탈수시켜 감압·농축한 후 n-hexane 10 mL에 재용해하고 Florisil이 충전된 glass column (16 mm I.D., 40 cm length)에 정제하였다. Etoxazole의 정제는 n-hexane으로 미리 활성화시킨 column 상부에 재용해한 시료를 가하고 50 mL n-hexane/ethyl acetate (95/5, v/v)로 흘러버린 후, 70 mL n-hexane/ethyl acetate (80/20, v/v)을 이용하여 용출시켰다. 이 용출액을 농축하고 일정량의 acetone에 재용해하여 DB-5MS[30 m (L.) × 0.25 mm (I.D.) × 0.25 μm (film thickness)]을 장착한 GC-MS (Shimadzu GC 2010 with GC-MS QP2010 Plus, Japan)로 분석하였다. GC-MS는 electron impact (EI) mode로 이온화되었으며 selective ion monitoring (SIM) 분석을 위해 선택된 etoxazole의 fragment ion은 141 및 207 m/z이었다. 반면에 flufenoxuron의 정제는 활성화된 glass column 상부에 재용해한 시료를 가한 후 50 mL n-hexane/acetone (95/5, v/v)로 흘러버리고 80 mL n-hexane/acetone (75/25, v/v)로 용출시켜 받았다. 이 용출액을 감압·농축한 뒤 일정량의 acetonitrile에 재용해하고 CAPCELLPAK C18 UG 120[250 mm (I.D.) × 4.6 mm × 5.0 μm] column을 장착한 HPLC-UV (YoungLin ACME 9000, Korea)로 분석하였다. 분석을 위한 검출기의 흡광파장은 210 nm이었으며 이동상 용매는 acetonitrile/water (70/30, v/v)을 사용하여 1.0 mL/min의 유속으로 흘러주었다. 사과시료 중 각 농약의 잔류량은 0.1~10.0 mg/kg의 표준희석용액을 이용하여 작성된 검량선의 회귀방정식으로부터 산출하였다. 두 농약의 표준품을 이용하여 해당 분석 기기 중 최소검출량(Minimum Detectable Amount, MDA)

을 확인하고 아래식에 따라 검출한계(Limit of Detection, LOD)를 산출함으로써 회수를 시험을 위한 농도를 결정하였다. 사과 중 etoxazole 및 flufenoxuron의 분석법 검증을 위해 각 농약을 0.2 및 1.0 mg/kg이 되도록 사과에 처리하고 상기의 잔류농약분석법에 따라 회수를 시험을 실시하였다.

$$\text{LOD (mg/kg)} = [\text{MDA (ug)} / \text{시료 주입량 (uL)}] \times [\text{최종 시료액의 부피(mL)} / \text{사과 시료량(g)}]$$

감소상수 및 생물학적 반감기 산출

사과 중 etoxazole 및 flufenoxuron의 감소상수(dissipation constant, *k*)는 first order kinetics 식에 의해 계산하였다.

$$dC/dt = -k \times [C]^1 \tag{1}$$

*C*는 일자별 농약잔류량(mg/kg), *t*는 경과일자(day), *k*는 감소상수를 나타낸다. 시간에 따른 농약의 잔류량 변화를 산출하기 위하여 (1)의 식을 (2)와 같이 정리할 수 있으며, (2)식에서 *C(t)*는 *t*시간에 농약의 잔류량(mg/kg), *C*₀는 초기 시간에 농약의 잔류량(mg/kg)을 의미한다.

$$C(t) = C_0 \times e^{-kt} \tag{2}$$

포장에서 시험된 각 농약의 일자별 잔류데이터를 이용하여 감소그래프를 작성하고 first order kinetics에 의한 지수 감소식(exponential dissipation equation)을 유도함으로써 위 식의 *k* 값을 산출하였다. 일자별 농약잔류량 감소그래프는 SigmaPlot 10.0 ver. 프로그램을 이용하여 얻었으며 산출된 *k* 값을 (3) 및 (4)의 식에 대입함으로써 생물학적 반감기(biological half-life, *T*)를 산출하였다.

$$\frac{1}{2}C_0 = C_0 \times e^{-kT} \tag{3}$$

$$T = \ln(2)/k \tag{4}$$

출하 전 농약 잔류허용기준 설정

사과의 출하 전 농약 잔류허용기준(Pre-Harvest Residue Limit, PHRL)은 식 (5)를 이용하여 계산하였다.

$$M_d = M_h \times e^{kd} \tag{5}$$

여기에서 *M*_d는 출하 전 농약 잔류허용기준(mg/kg), *M*_h는 출하일의 농약 잔류허용기준(mg/kg), *k*는 감소상수, *d*는 출하 전 일자(day)를 의미한다. 사과 중 출하일의 잔류허용기준(Maximum Residue Limit, MRL)은 etoxazole의 경우 0.50 mg/kg, flufenoxuron의 경우 0.70 mg/kg이었으며(Ministry of Food and Drug Safety 2013), 앞서 얻어진 감소상수를 대입하여 사과의 출하전 일자별 농약의 잔류허용기준치를 산출하였다.

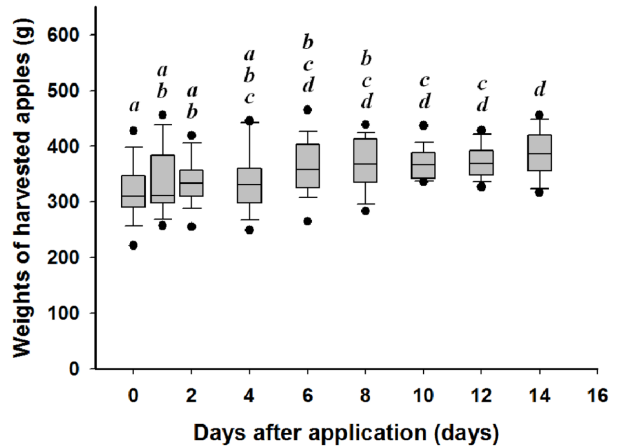


Fig. 1. Weight changes of harvested apples during experimental period. The line in the boxes is each median; the boxes are between the 25th and the 75th percentile; whiskers extend to 95th percentile of the measured weights; the closed cyclic symbols indicate the highest weight. The mean apple weights with different italic words are significantly different (*p* < 0.05, Tukey-test).

결과 및 고찰

시험기간 중 기상조건 및 사과의 증체율

농약의 작물 잔류에 있어 작물체의 표면상태는 살포된 농약의 표면 부착량을 증가 또는 감소시킬 수 있고, 작물의 생육기간 중 무게 변화는 농약의 농도를 결정지을 수 있는 중요한 요인들이다(Lee et al. 2004; Na et al. 2013; Hwang and Kim 2013). 시험기간 중 사과의 무게변화는 Fig. 1과 같았으며, 일자별로 측정된 사과의 무게를 Tukey-test를 이용하여 95% 신뢰수준에서 유의성 검정한 결과 시간의 경과에 따라 사과의 무게는 유의한 차이를 나타내며 서서히 증가하였다. 하지만 사과는 정도의 차이는 있으나 박과류나 엽채류에 비하여 증체율이 낮은 것으로 알려져 있으며(Kim et al. 2002; Lee et al. 2005; Lee et al. 2009b; Kim et al. 2012; Hwang and Kim 2013), 본 연구에서의 사과무게 변화 역시 미미한 수준으로 두 농약의 잔류에 큰 영향을 미치지 않을 것으로 판단되었다. 시험기간 중 포장의 평균온도 및 습도는 각각 15.6 ± 1.5°C와 53.6 ± 8.2%이었다.

회수율 및 검출한계

Etoxazole 및 flufenoxuron의 물리화학적 특성은 Table 1에 나타내었다. 정량분석을 위한 각 농약별 표준검량선의 직선회귀식은 Table 2과 같으며, 두 농약의 검량선은 상관계수(*R*²) 값이 0.9997~0.9999로 상당히 양호한 직선성을 나타내었다. Table 3에서와 같이 사과 중 각 농약의 회수율은 79.5~104.2%로 나타나 잔류농약분석 기준인 70~120% 이내의 회수율을 만족하였으며, 분석기기에 대한 MDA 및

Table 1. Physico-chemical properties of etoxazole and flufenoxuron

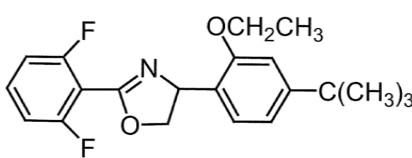
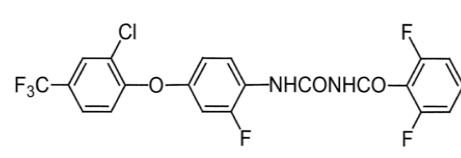
Pesticide	Etoxazole	Flufenoxuron
Structure		
Chemical name	1-[4-(2-chloro- α,α,α -trifluoro- <i>p</i> -tolylloxy)-2-fluorophenyl]-3-(2,6-difluorobenzoyl)urea carbonyl]-2,6-difluorobenzamide	(<i>RS</i>)-5- <i>tert</i> -butyl-2-[2-(2,6-difluorophenyl)-4,5-dihydro-1,3-oxazol-4-yl]phenetole
Solubility	In water 0.0186 (pH 4), 0.00152 (pH 7), 0.00373 (pH 9) mg/L (25°C). In xylene 6, <i>n</i> -hexane 0.11, cyclohexane 95, dechloromehtane 18.8, methanol 3.5, acetone 73.8 (all in g/L, 25°C).	In water 75.4 μ g/L (20°C). In acetone 300, methanol 90, ethanol 90, cyclohexanone 500, tetrahydrofuran 750, acetonitrile 80, ethyl acetate 250, xylene 250, <i>n</i> -hexane 13, <i>n</i> -heptane 13 (all in g/L, 20°C).
Stability	Stable \leq 190°C; to natural sunlight; thin film on glass stable > 100 h in simulated sunlight. DT ₅₀ 11 d (ambient in water). On hydrolysis (25°C), DT ₅₀ 112 d (pH 5), 104 d (pH 7), 36.7 d (pH 9), 2.7 d (pH 12) (all 20°C)	DT ₅₀ 9.6 d (pH 5), <i>c.</i> 150 d (pH 7), <i>c.</i> 190 d (pH 9) (all 20°C) (<i>EU Review Reports</i>). No decomposition after 30 d (50°C).

Table 2. Linear equations and coefficients of correlation (R^2) obtained from calibration curves of etoxazole and flufenoxuron

Pesticide	Slope	Intercept	R^2
Ettoxazole	20,569	2,212	0.9997
Flufenoxuron	1,292	717	0.9999

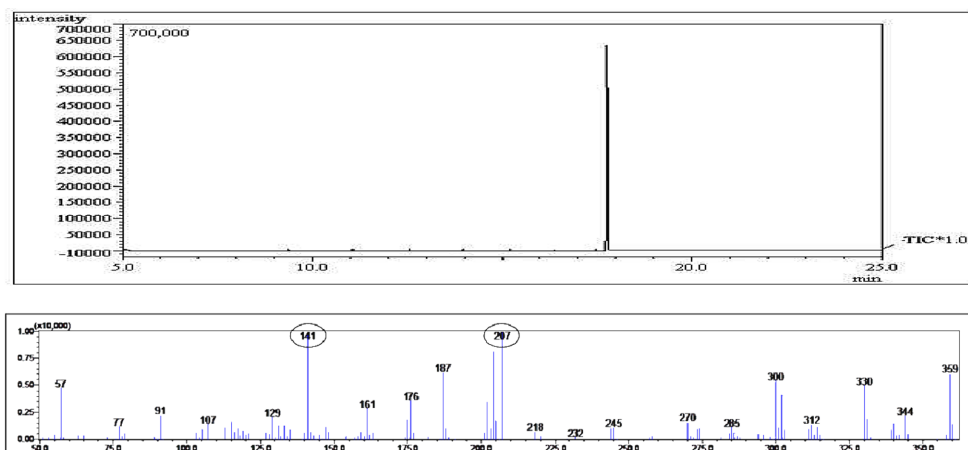
LOD는 각각 0.1 ng 및 0.01 mg/kg로 산출되어 사과 중 두 농약의 고감도 잔류분석이 가능하였다.

Ettoxazole 농약은 기기에 대한 감도와 선택성을 고려하여 GC-MS로 분석하였으며 total ion chromatogram (TIC) 및 electron impact (EI) mass spectrum은 Fig. 2와 같다. 사과 중 ettoxazole과 flufenoxuron의 회수율시험 결과 크로마토그

Table 3. Recoveries and limits of detection (LOD) for etoxazole and flufenoxuron in apples

Pesticide	Fortification level (mg/kg)	Recovery (%)				MDA ^{b)} (ng)	LOD ^{c)} (mg/kg)
		1	2	3	Mean ^{a)} \pm SD		
Ettoxazole	0.2	103.0	97.5	79.5	93.3 \pm 12.3	0.2	0.02
	1.0	92.5	99.1	88.0	93.2 \pm 5.6		
Flufenoxuron	0.2	101.4	102.6	101.3	101.8 \pm 0.7	0.2	0.02
	1.0	102.5	103.6	104.2	103.4 \pm 0.9		

^{a)}Mean of triplication; ^{b)}MDA, Minimum Detectable Amount; ^{c)}LOD, Limit of Detection

**Fig. 2.** GC-MS total ion chromatogram (TIC) and electron impact (EI) mass spectrum of ettoxazole.

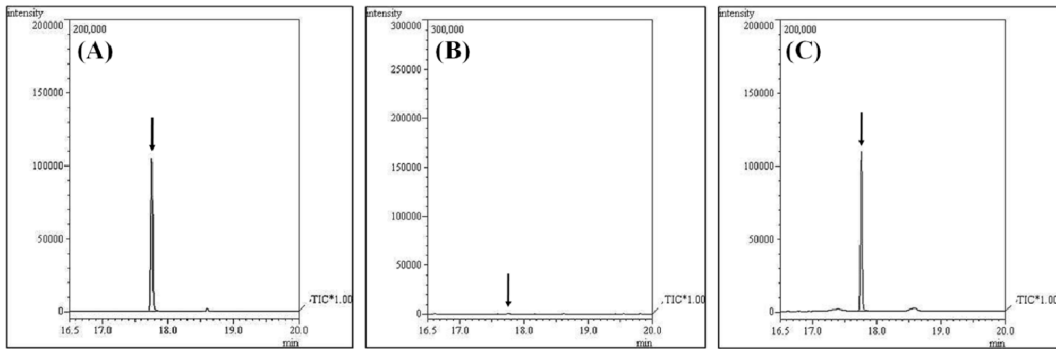


Fig. 3. Chromatograms of etoxazole recovery in apples analyzed using GC-MS. ((A); 10 mg/L of etoxazole standard solution, (B); control, (C); recovery at 1.0 mg/kg).

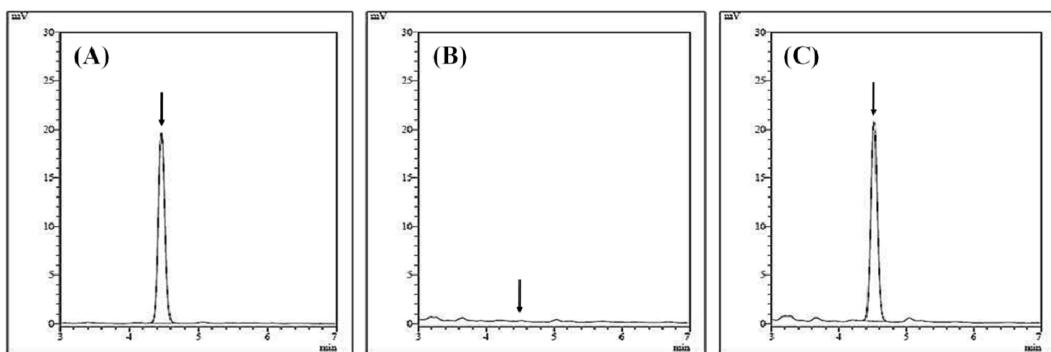


Fig. 4. Chromatograms of flufenoxuron recovery in apples analyzed using HPLC-UVD ((A); 10.0 mg/L of flufenoxuron standard solution, (B); control, (C); recovery at 1.0 mg/kg).

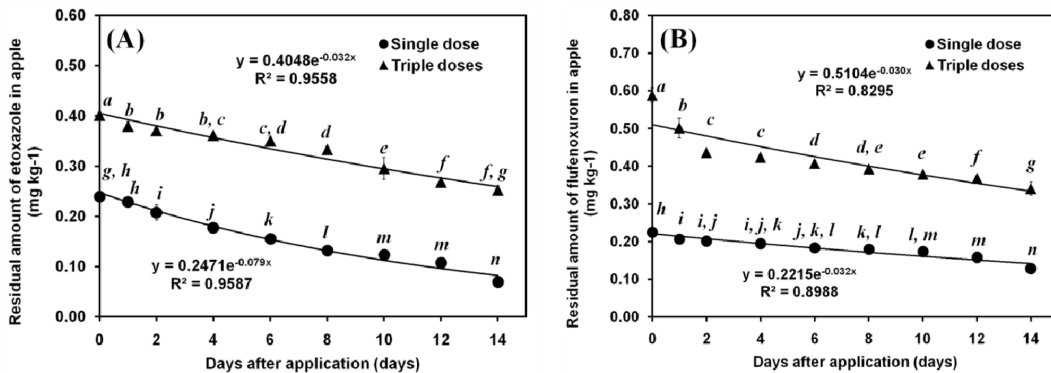


Fig. 5. Dissipation behaviors of etoxazole (A) and flufenoxuron (B) in apples sprayed with single or triple doses. Error bars represent standard deviations of triplication. The mean residual amounts of pesticides with different italic words are significantly different ($p < 0.05$, Duncan's test).

램은 Fig. 3 및 4에 각각 나타내었으며, 두 농약의 머무름 시간에 간섭피크는 존재하지 않았다.

사과 재배기간 중 농약잔류량 변화

사과의 재배기간 중 etoxazole 및 flufenoxuron의 잔류양상은 Fig. 5와 같았다. Etoxazole 농약은 1회 처리구에서 2시간 만에 최대 0.16 mg/kg까지 잔류하였으나, 농약살포 14일 후에는 잔류량이 0.05 mg/kg까지 감소하였다. 반면에 3

회 처리구에서는 시험기간 내에 0.10~0.24 mg/kg의 잔류량을 보이며 1회 처리구보다 다소 높은 잔류량을 나타내었다. 하지만 etoxazole의 잔류량은 살포된 횟수가 3배 증가하여도 사과 중 MRL인 0.50 mg/kg 이하로 나타나 안전한 수준이었다. Malhat 등(2013)은 사과 중 etoxazole의 시간에 따른 잔류량 변화를 조사하기 위하여 etoxazole 입상수화제(10%)를 4,000배 희석하여 살포한 후 일자별 사과 수확물의 잔류 농약분석을 실시한 결과, 살포 2시간 후 수확한 사과에서

Table 4. Calculation of Pre-Harvest Residue Limits (PHRLs) for pesticides in apples

Pesticide	Pre-Harvest Residue Limit (mg/kg)										Harvesting day	Dissipation constant
	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1		
Etoxazole	1.10	1.02	0.94	0.87	0.80	0.74	0.69	0.63	0.59	0.54	0.50	0.0788
Flufenoxuron	0.69	0.93	0.90	0.88	0.85	0.82	0.80	0.77	0.75	0.72	0.70	0.0319

1.43 mg/kg의 최대 잔류량을 확인하였으며 15일 경과 후에는 0.02 mg/kg까지 소실되는 것을 확인하였다(Malhat et al. 2013). 이와 비교하여 본 시험에서 측정된 etoxazole의 사과 중 잔류량은 3회 살포에도 불구하고 전체 시험기간 동안 0.25 mg/kg 이하의 낮은 잔류량을 보여주었다. 시험기간 중 flufenoxuron의 사과 중 잔류양상은 1회 및 3회 처리구에서 각각 0.12~0.23 mg/kg 및 0.32~0.61 mg/kg으로 나타나 3회 처리구의 잔류량이 1회 처리구에서 보다 약 2.6배 더 높았다. 하지만 flufenoxuron의 사과 중 잔류량도 두 처리구 모두에서 MRL 0.70 mg/kg 이하로 나타나 안전한 수준이었다.

사과 중 두 농약의 잔류량은 etoxazole의 경우 약 71%, flufenoxuron의 경우 43%까지 지속적으로 감소하였으며, 이러한 결과를 이용하여 first order kinetics에 근거한 사과 중 생물학적 반감기를 산출하였다. Etoxazole의 생물학적 반감기는 1회 및 3회 처리시 각각 8.8 및 21.7일이었으며, flufenoxuron의 경우 21.7 및 23.1일로 나타나 두 농약간에서 서로 다른 소실양상을 보여주었다. 이와 관련하여 다른 문헌에서는 etoxazole의 반감기를 생두에서 2.45일, 생두꼭지에서 3.13일, 생두잎에서 2.73일, 사과에서 2.63일, 딸기에서 3.13일로 보고한 바 있으며(Malhat and Hassan 2011; Malhat et al. 2013), flufenoxuron의 반감기를 복숭아에서 4.9~7.1일, 포도에서 64.2일로 보고한 바 있다(Moon et al. 2013; Likas and Tsiropoulos 2011). 본 연구에서 산출된 사과 중 etoxazole의 반감기는 다른 문헌들에서 조사된 반감기보다 다소 더 긴 것으로 확인되었으며, flufenoxuron의 반감기는 과실의 생육형태가 다른 포도에 비해서는 짧았으나 복숭아에 비해서는 더 긴 것으로 나타났다. 이러한 반감기의 차이는 사과를 재배하는 지역의 기상환경 차이 또는 시험된 작물의 특성차이 때문일 것으로 사료된다.

출하 전 잔류허용기준 설정을 위한 감소상수 산출

사과 재배기간 중 etoxazole 및 flufenoxuron의 감소상수가 산출되었다. 감소상수는 시험된 각 농약별 잔류데이터를 first order kinetics의 지수감소식에 대입함으로써 얻어졌다. 1회 살포 후 etoxazole의 감소상수는 0.0788, flufenoxuron은 0.0319로 나타났으며, 산출된 감소상수들은 사과의 출하 전 농약 잔류허용기준(PHRL)을 설정하기 위한 입력데이터로 사용되었다. PHRL은 출하 시에 농약 잔류량이 MRL을 초과하지 않도록 출하 전 10일간의 농약 잔류량을 사전에

예측하여 기준을 설정한 것이다(Kim et al. 2013). 비록 본 시험에서의 두 농약의 잔류량은 시험기간 중 모두 MRL 이하로 나타났으나, 일반적으로 작물 재배기간 중 살포된 농약은 이화학적 성질, 제제형태, 원제함량, 살포방법 또는 재배기상 등에 따라 그 잔류양상이 상이하므로 다양한 조건에서 시험된 잔류시험 결과를 바탕으로 농약의 감소상수를 산출하고 PHRL을 예측하는 것이 바람직하다(Hwang et al. 2012).

사과 중 etoxazole 및 flufenoxuron의 PHRL을 산출하기 위하여 각 농약의 MRL값인 0.50 및 0.70 mg/kg을(Ministry of Food and Drug Safety 2013) 출하일에서의 잔류량으로 대입하고 감소상수에 의한 일자별 잔류량을 예측하였다. 사과 중 두 농약의 PHRL은 Table 4와 같았으며, 안전사용기준에 의거한 농약살포 시 사과 출하 일주일 전 잔류량이 etoxazole은 0.87 mg/kg 이하, flufenoxuron은 0.88 mg/kg 이하이면 출하 시 농약의 잔류량이 MRL 이하일 것으로 예측된다.

감사의 글

이 연구는 국립농산물품질관리원의 생산단계 농산물의 잔류농약 허용기준 설정연구의 연구비 지원으로 수행된 결과의 일부이며 이에 깊이 감사드립니다.

Literature Cited

- Clavijo, M. P., M. P. Medina, J. S. Asensio and J. G. Bernal (1996) Decay Study of Pesticide Residues in Apple Samples. *J. Chromatogr. A* 740:146-150.
- Hwang, J. I., Y. H. Jeon, H. Y. Kim, J. H. Kim, J. W. Ahn, K. S. Kim, Y. M. Yu and J. E. Kim (2011) Residue of Fungicide Boscalid in Ginseng Treated by Different Spraying Methods. *Kor. J. Pestic. Sci.* 15(4):366-373.
- Hwang, J. I. and J. E. Kim (2013) Residue of Fungicides, Flusilazole and Myclobutanil in Apples. *Curr. Res. Agric. Life Sci.* 31(4):272-279.
- Hwang, K. W., T. W. Kim, J. H. Yoo, B. S. Park and J. K. Moon (2012) Dissipation Pattern of Amisulbrom in Cucumber under Greenhouse Condition for Establishing Pre-Harvest Residue Limit. *Kor. J. Pestic. Sci.* 16(4):288-293.
- Kim, J. E., T. H. Kim, Y. H. Kim, J. H. Lee, J. S. Kim, S. K.

- Paek, S. Y. Choi, Y. N. Youn and Y. M. Yu (2008) Residue of Tolclofos-methyl, Azoxystrobin and Difenoconazole in Ginseng Sprayed by Safe Use Guideline. *Kor. J. Med. Crop Sci.* 16(6):390-396.
- Kim, J. H., J. I. Hwang, Y. H. Jeon, H. Y. Kim, J. W. Ahn and J. E. Kim (2012) Dissipation Patterns of Triazole Fungicides Estimated from Kinetic Models in Apple. *J. Appl. Biol. Chem.* 55(4):235-239.
- Kim, K. J., D. S. Kim, S. J. Heo, H. J. Ham and J. H. Hur (2013) Establishment of Pre-Harvest Residue Limit (PHRL) of Emamectin Benzoate During Cultivation of Amaranth. *Kor. J. Pestic. Sci.* 17(2):77-83.
- Kim, Y. S., J. H. Park, J. W. Park, Y. D. Lee, K. S. Lee and J. E. Kim (2002) Persistence and Dislodgeable Residues of Chlorpyrifos and Procymidone in Lettuce Leaves under Greenhouse Condition. *Kor. J. Environ. Agric.* 21(2):149-155.
- Kim, Y. S., J. H. Park, J. W. Park, Y. D. Lee, K. S. Lee and J. E. Kim (2003) Residue Levels of Chlorpyrifos and Chlorothalonil in Apples at Harvest. *Kor. J. Environ. Agric.* 22(2):130-136.
- Kirkwood, R. C. (1999) Recent Developments in Our Understanding of the Plant Cuticle as a Barrier to the Foliar Uptake of Pesticides. *Pestic. Sci.* 55:69-77.
- Korea Crop Protection Association (2012) Agrochemicals Use Guide Book: Korea Crop Protection Association: Korea, pp. 96, 404.
- Lee, H. D., Y. B. Ihm, H. Y. Kwon, J. B. Kim, K. S. Kyung, S. S. Park, B. Y. Oh, G. J. Im and J. E. Kim (2005) Characteristics of Pesticide Residue in/on Cucurbitaceous Fruit Vegetables Applied with Foliar Spraying under Greenhouse. *Kor. J. Pestic. Sci.* 9(4):359-364.
- Lee, H. D., K. S. Kyung, H. Y. Kwon, Y. B. Ihm, J. B. Kim, S. S. Park and J. E. Kim (2004) Residue Characteristics of Hexaconazole and Chlorothalonil in Several Fruits. *Kor. J. Pestic. Sci.* 8(2):107-111.
- Lee, J. H., Y. H. Kim, Y. H. Jeon, K. S. Shin, H. Y. Kim, T. H. Kim and J. E. Kim (2009a) Residue Amounts of Cypermethrin and Diethofencarb in Ginseng Sprayed by Safe Use Guideline. *Kor. J. Environ. Agric.* 28(4):412-418.
- Lee, J. H., Y. H. Jeon, K. S. Shin, H. Y. Kim, E. J. Park, T. H. Kim and J. E. Kim (2009b) Biological Half-lives of Fungicides in Korean Melon under Greenhouse Condition. *Kor. J. Environ. Agric.* 28(4):419-426.
- Likas, D. T. and N. G. Tsiropoulos (2011) Fate of Three Insect Growth Regulators (IGR) Insecticides (Flufenoxuron, Lufenuron and Tebufenozide) in Grapes Following Field Application and Through the Wine-Making Process. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 89(13):957-967.
- Malhat, F., H. Badawy, H. Barakat and A. Saber (2013) Determination of Etoxazole Residues in Fruits and Vegetables by SPE clean-up and HPLC-DAD. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 48:331-335.
- Malhat, F. and A. Hassan (2011) Level and Fate of Etoxazole in Green Bean. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 87:190-193.
- Moon, H. R., J. H. Park, J. Y. Yoon, E. S. Na and K. S. Lee (2013) Establishment of Pre-Harvest Residue Limits (PHRLs) of Fungicide Fenarimol and Insecticide Flufenoxuron in Peaches During Cultivation Period. *Kor. J. Environ. Agric.* 32(2):136-141.
- Ministry for Food, Agriculture, Forestry and Fisheries (2012) Food Agriculture, Forestry and Fisheries Statistical Yearbook: Ministry for Food, Agriculture, Forestry and Fisheries: Korea.
- Ministry of Food and Drug Safety (2013) MRLs for Pesticides in Foods: Ministry of Food and Drug Safety: Korea.
- Na, E. S., Y. J. Lee, K. J. Kim, S. S. Kim and J. E. Kim (2013) Establishment of Pre-Harvest Residue Limits of Clothianidin and Thiachloprid in Ginseng. *Kor J Pesticide Sci* 17(3):155-161.
- National Agricultural Products Quality Management Service (2013) Evaluation and Analysis for Monitoring Results of Hazardous Substances in Agricultural Products: National Agricultural Products Quality Management Service: Korea.
- Park, D. S., K. Y. Seong, K. I. Choi and J. H. Hur (2005) Field Tolerance of Pesticides in The Strawberry and Comparison of Biological Half-lives Estimated from Kinetic Models. *Kor. J. Pestic. Sci.* 9(3):231-236.
- Park, E. J., J. H. Lee, T. H. Kim and J. E. Kim (2009) Residual Patterns of Strobilurin Fungicides in Korean Melon under Plastic Film House Condition. *Kor. J. Environ. Agric.* 28(3):281-288.
- Ricco, R., M. Trevisan and E. Capri (2006) Effect of Surface Waxes on the Persistence of Chlorpyrifos-methyl in Apples, Strawberries and Grape Fruits. *Food Addit. Contam.* 23(7):683-692.
- Wang, C. J. and Z. Q. Liu (2007) Foliar Uptake of Pesticides - Present Status and Future Challenge. *Pestic. Biochem. and Phys.* 87:1-8.
- Yu, S., D. Qin, Q. Wu, X. Guo, L. Han and S. Jiang (2011) Residue and Dissipation Dynamics of Flusilazole in Apple and Soil. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 86:319-322.

살응애제 Etoxazole 및 Flufenoxuron의 사과 중 잔류양상

황정인 · 김장억*

경북대학교 농업생명과학대학 응용생명과학부

요 약 사과 중 살응애제 etoxazole 및 flufenoxuron의 출하 전 잔류허용기준(PHRL)을 설정하기 위해 각 농약의 생물학적 반감기와 감소상수가 산출되었다. 안전사용기준의 회석배수에 따라 조제된 각 농약을 사과에 대하여 각각 1회 및 3회 살포한 후 사과 중 일자별 잔류량을 조사하였으며, 잔류시험 결과들은 first order kinetics의 지수감소식에 대입되었다. 시험기간 중 두 농약의 잔류량은 모두 잔류허용기준(MRL) 미만으로 나타났으며, 사과 중 생물학적 반감기를 조사한 결과 etoxazole의 경우 1회 처리구에서 8.8일, 3회 처리구에서 21.7일로 나타났다. 반면에 flufenoxuron은 1회 처리구에서 21.7일, 3회 처리구에서 23.1일로 나타나 etoxazole 보다 반감기가 더 길었다. 사과 중 각 농약의 감소상수는 etoxazole은 0.0788, flufenoxuron은 0.0319이었으며, 산출된 감소상수들을 대입하여 PHRL을 계산하였다. 그 결과, 안전사용기준을 준수한 농약살포 시 출하 일주일 전 농약의 잔류량이 etoxazole은 0.87 mg/kg, flufenoxuron은 0.88 mg/kg 이하이면 출하 시 잔류량이 MRL 이하일 것으로 예측되었다.

색인어 사과, 반감기, 감소상수, etoxazole, flufenoxuron