

Research Article



CrossMark

Open Access

시설재배 브로콜리 중 Indoxacarb 및 Pymetrozine의 잔류 소실특성

양승현, 이재인, 최 훈*

원광대학교 농식품융합대학 생물환경화학과

Residue Dissipation Patterns of Indoxacarb and Pymetrozine in Broccoli under Greenhouse Conditions

Seung-Hyun Yang, Jae-In Lee and Hoon Choi* (Department of Bio-Environmental Chemistry, College of Agriculture and Food Sciences, Wonkwang University, Iksan 54538, Korea)

Received: 21 February 2020/ Revised: 17 March 2020/ Accepted: 26 March 2020

Copyright © 2019 The Korean Society of Environmental Agriculture

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ORCID

Hoon Choi

<https://orcid.org/0000-0002-9115-9636>

Seung-Hyun Yang

<https://orcid.org/0000-0002-5013-3237>

Jae-In Lee

<https://orcid.org/0000-0002-5968-2689>

Abstract

BACKGROUND: This study was carried out to establish pre-harvest residue limits (PHRLs) of indoxacarb and pymetrozine in broccoli under greenhouse conditions, based on dissipation patterns and biological half-lives of pesticides during 10 days after application.

METHODS AND RESULTS: The field studies were conducted in two different greenhouse, located in Chungju-si (Field 1) and Gunsan-si (Field 2). Samples were collected at 0, 1, 2, 3, 5, 7 and 10 days after spraying pesticide suspension. The analytical methods for indoxacarb and pymetrozine using HPLC-DAD were validated by recoveries ranging of 94.3-105.4% and 81.8-96.0%, respectively, and MLOQ (Method Limit of Quantification) of 0.05 mg/kg. Biological half-lives of indoxacarb and pymetrozine were 2.9 and 3.2-3.8 days in broccoli, respectively. The lower 95% confidence intervals of dissipation rate constant of indoxacarb were determined as 0.1508 (Field 1) and 0.2017 (Field 2), whereas those of pymetrozine were calculated as 0.1489 (Field 1) and 0.1577 (Field 2).

CONCLUSION: The significant differences were not observed between the dissipation rates of indoxacarb and pymetrozine in broccoli. The major factor affecting residue dissipation was the dilution effect by fast growth. The PHRLs for 10 days prior to harvest were recommended as 30.06 (Field 1) and 18.07 (Field 2) mg/kg for indoxacarb, and 4.84 (Field 1) and 4.43 (Field 2) mg/kg for pymetrozine, respectively.

Key words: Broccoli, Dissipation, Indoxacarb, Pymetrozine

서론

농약은 농산물 생산을 위해 사용되는 필수불가결한 농업 자재이지만 인체 및 환경 중 독성을 가지고 있기 때문에 농업 생산력은 높이고 소비자 및 환경의 위해성은 최소화하기 위해 국가적으로 농식품 중 농약 안전관리 정책을 시행하고 있다. 우리나라 뿐 아니라 제외국에서는 소비자의 건강을 보호하기 위해 국내 유통 및 수입 농식품의 잔류농약을 모니터링 함으로써 농식품 중 농약 잔류허용기준(Maximum Residue Limit, MRL)을 초과하는 위해 농식품의 유통 및 소비를 차단하기 위해 노력하고 있으며, MRL을 초과한 농산물에 대해서는 출하연기, 용도전환 및 폐기처분 등의 조치가 취해지지만 수확 후 신선도 유지의 어려움이 있어 대부분 폐기처분 되고 있다. 한편, 식품의약품안전처에서는 농약별 출하 전 잔류

*Corresponding author: Hoon Choi
Phone: +82-63-850-6678; Fax: +82-63-850-7308;
E-mail: hchoi0314@wku.ac.kr

농약의 관리 체계를 보다 확대·강화하고 부적합 농작물이 유통됨에 따른 생산자 및 소비자의 피해를 최소화하기 위해 생산단계 잔류허용기준(Pre-Harvest Residue Limit, PHRL)을 설정·운용하고 있다. PHRL는 농작물에 농약 안전사용기준에 따라 약제를 살포하고 출하 전 일자별로 농약 잔류량을 토대로 산출된 생물학적 반감기(biological half-life) 및 감소상수를 활용하여 산출 및 설정된다. 현재 농산물 69 세부 품목, 150개의 농약성분에 대해 총 1,168개의 생산단계 잔류허용기준이 제정되어 있다(MFDS, 2019).

브로콜리는 십자화과(*Brassicaceae*)에 속하는 채소로 (녹색) 꽃양배추로 불리우며 ascorbic acid, β -carotene 등 인체에 유용한 생리활성물질을 다량 함유하고 있으며[1], 대표적인 기능성 물질인 sulforaphane (S-methylsulfanylbutyl isothiocyanate)은 활성산소와 발암성 물질을 비활성화 시키고, 선택적으로 Phase II 효소(glutathione S-transferase)들을 유도함으로써 발암에 대해서 방어 작용을 나타낸다고 알려져 있다[2]. 2018년 기준, 브로콜리의 재배면적은 2,014 ha으로 과채류 전체면적의 약 4%를 차지하였고, 생산량은 25,101톤이었으며 주로 노지(전체의 약 98%)재배로 제주(전체의 약 76%)지역에서 재배되었다(MAFRA, 2019).

살충제 indoxacarb는 indeno-oxadiazine계 농약으로써 전위 의존 Na 통로를 폐쇄시킴으로써 살충기작을 발휘하여 유기인계 대체농약으로 많이 사용하고 있으며 브로콜리에서 발생하는 파밤나방을 방제하기 위해 발생초기에 살포하여 수확 7일전 3회까지 살포가 가능하다. 살충제 pymetrozine는 pyridine azomethine계 농약으로 매미목 해충의 선택적 섭식 저해를 일으켜 살충효과를 발휘하며 브로콜리 재배 시 무테두리진딧물, 양배추가루진딧물 방제를 위해 사용되며 다발생기에 살포하여 수확 7일전 2회까지 살포할 수 있다(KCPA, 2019).

신선채소인 브로콜리는 품질 유지기간이 매우 짧아 재배 및 저장, 수확 이후 품질을 유지하는데 관련 연구가 집중되어 있고 브로콜리의 생육 및 수확시기에 따른 잔류농약 소실특성에 보고는 전무하다. 따라서, 본 연구는 시설재배된 브로콜리에 대해 살충제 indoxacarb 및 pymetrozine의 일자별 잔류량을 측정하여 잔류농약 감소소실 패턴을 확인함으로써 생산단계 농약 잔류허용기준 설정을 위한 기초자료를 확보코자 하였다.

재료 및 방법

시험약제 및 시약

본 연구의 대상 농약 indoxacarb (순도 99.9%) 및 pymetrozine (순도 99.9%)의 표준품은 Sigma-Aldrich (USA)에서 구입 후 사용하였으며, 포장시험에 처리한 시험약제 indoxacarb 10%, 수화제(암메이트, ㈜경농) 및 pymetrozine 25% 수화제(체스, 신젠타코리아(주))는 시판품으로 구입하여 사용하였으며, 두 농약의 화학적 구조는 Fig. 1과 같다[3]. HPLC급 acetonitrile은 J.T Baker (USA)로부터 구매하였고 acetone, ethyl acetate, methanol 및 *n*-hexane는 Daejung Chemicals & Metals (Korea)에서 구입하였다. 고체시약 sodium sulfate 및 sodium chloride은 Junsei chemical (Japan)에서, potassium phosphate monobasic은 Daejung Chemicals & Metals (Korea)에서, sodium tetraborate, anhydrous (순도 99.95%)는 Alfa Aesar (USA)에서 구매하였다. 분배에 사용된 증진제로 Hydrometrix는 Varian Inc. (USA)로 구입하였고 정제용 증진제 SPE Florisil cartridge (500 mg, 6 mL) 및 SPE silica cartridge (1 g, 6 mL)는 Phenomenex (USA)에서 구입하여 사용하였다.

포장시험

포장시험은 지리적 차이가 고려되기 위해 위도 상 20 km 이상 떨어진 지역의 시설재배지를 포장지로 선정하였으며 포장소재지는 충청북도 충주시(포장 1)와 전라북도 군산시(포장 2)이었다. 포장시험은 2017년 3월~4월에 진행하였으며, 포장별 브로콜리 품종은 각각 그레이스돔(중조생종, 포장 1) 및 바타비아(극조생종, 포장 2)으로 TAEWOO SEED CO., LTD. (Korea)에서 구매하였다. 육묘는 각각 1월 23일(포장 1) 및 2월 1일(포장 2)에 이루어졌으며, 정식은 2월 10일(포장 1) 및 2월 20일(포장 2)에 실시하였다. 시험구는 반복당 10 m²로 선정하여, 처리구 3 반복 및 무처리구 1 반복으로 구성하였다. 브로콜리는 동일 재배지라도 개체 간 생육의 차이가 크게 발생하며 너무 이른 시기에 약제를 살포할 경우 약해를 입어 성장에 장애를 줄 수 있기 때문에 화퇴가 처음 생성된 이후 10일 정도 경과한 시기를 첫 번째 약제 살포일로 선정하였다. 농약 안전사용기준에 따라 약제를 희석하여 조제

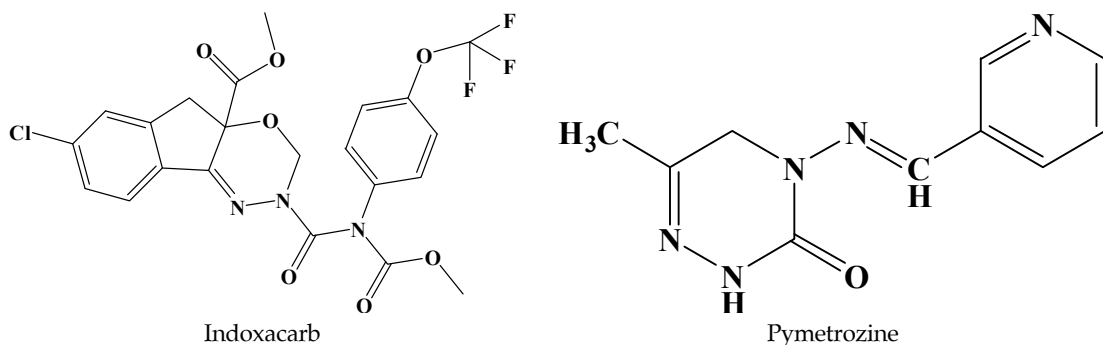


Fig. 1. Chemical structures of indoxacarb and pymetrozine.

Table 1. Good agricultural practice and maximum residue limit of indoxacarb and pymetrozine in broccoli

Pesticide	Formulation		Application			PHI ^{b)} (days)	MRL ^{c)} (mg/kg)
	Type	%AI ^{a)}	Spray con. (L ai/10a)	Max. No.	Interval (days)		
Indoxacarb	WP ^{d)}	10	0.05	3	7	7	4.0
Pymetrozine	WP	25	0.06	2	7	7	1.0

a) Active ingredient

b) Pre-harvest interval

c) Maximum residue limit

d) Wettable powder

한 후 소형 엔진 배부식 분무기(MSB1015Li, MARUYAMA, Tokyo, Japan)를 이용하여 약제를 살포하였다(KCPA, 2019; Table 1). 농약 살포 후 시료채취는 약제처리 후 0, 1, 2, 3, 5, 7 및 10 일차에 일차별로 출하시기에 적합한 크기를 선정하여 2 kg 이상 채취하였다. 채취한 시료는 약제 및 채취 일자를 기재한 라벨이 부착된 polyethylene bag에 넣은 후, ice box에 보관하여 24시간 이내에 실험실로 운반하였다.

시료 조제

실험실로 운반된 시료는 개체 무게를 측정된 후, 시료 전처리를 위하여 세절하였다. 세절한 시료는 냉장고(-20°C 이하)에서 48시간 이상 보관한 후, dry ice와 homogenizer를 이용하여 균질화 하였다. 균질화가 완료된 시료는 분석용 시료와 보관용 시료로 구분하여 잔류분석하기 전까지 냉동보관(-20°C 이하)하였다.

분석법 확립

식품 등 시험법 마련 표준절차에 관한 가이드라인에 따라 분석법 정량한계(Method Limit of Quantification, MLOQ)는 표준용액을 이용하여, 기기분석에서 signal to noise ratio (S/N)가 10 이상인 농도로부터 산출하였다(MFDS, 2014). Indoxacarb 표준품(99.9%) 10.010 mg 및 pymetrozine 표준품(99.9%) 10.010 mg을 각각 acetonitrile 100 mL에 용해하여 100 mg/L stock solution을 조제하였다. Indoxacarb의 경우 acetonitrile로 희석하여 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 및 1.0 mg/L의 working solution을 조제하였고, pymetrozine은 borax buffer (0.017 M potassium phosphate 및 0.043 M sodium tetraborate, pH 9)이 사용된 acetonitrile/borax buffer (15/85, v/v) 혼합용매를 이용하여 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 및 5.0 mg/L의 working solution을 조제하였다. 검량선은 용액농도 대비 peak area를 기준으로 작성하고 검량선 범위의 직선성은 회귀식에 의한 결정계수(r^2) 값으로 결정하였다.

회수율시험

Indoxacarb 및 pymetrozine의 회수율 시험은 각각 분석법 정량한계(0.05 mg/kg), 정량한계 10배(0.5 mg/kg), 또는 MRL 수준(1.0 mg/kg) 중 2개 농도에서 3반복으로 수행하였다. Indoxacarb의 경우 시료 20 g에 정량한계(0.05

mg/kg) 및 정량한계 10배(0.5 mg/kg) 수준이 되도록 표준용액을 처리하고 acetonitrile 100 mL을 가하여 12,000 rpm에서 3분간 고속마쇄(AM-7, Nihonseiki kaisha Ltd., Tokyo, Japan)추출 후 감압 여과하였다. 추출액에 sodium chloride 10 g을 넣고 진탕한 후 3,500 rpm에서 5분간 원심 분리(Combi 408, Hanil, Gwangju, Korea)하였다. 추출액의 상등액 20 mL를 취하여 40°C에서 rotary vacuum evaporator (R-114, Buchi, Flawil, Switzerland)를 이용하여 감압 농축하였다. 농축 건고물을 acetone/n-hexane (20/80, v/v) 4 mL로 재용해한 뒤 acetone/n-hexane (20/80, v/v) 5 mL로 활성화 시킨 SPE Florisil cartridge (500 mg, 6 cc)에 가하고 acetone/n-hexane (20/80, v/v) 5 mL로 용출하였다. 용출액은 N₂ gas로 농축한 후 acetonitrile 4 mL로 재용해한 뒤 HPLC-DAD (Agilnet 1100 Series, Agilent Technologies, Atlanta, GA, USA)로 정량분석을 수행하였다. 분석 Column은 Gemini-NX C18 (150x4.6 mm, 3 μm, Phenomenex)을 사용하였으며, 이동상은 acetonitrile/distilled water (85/15, v/v), 유속은 0.8 mL/min, 파장값은 222 nm, 주입량은 20 μL로 분석하였다.

Pymetrozine의 경우, 시료 15 g에 분석법 정량한계 10배(0.5 mg/kg) 및 MRL 수준(1.0 mg/kg)이 되도록 표준용액을 처리하고 methanol 100 mL을 가한 후 12,000 rpm에서 2분간 고속마쇄추출한 다음 감압 여과하였다. 추출액에 methanol을 추가로 넣어 150 mL로 부피를 맞춘 후 그 중 50 mL를 취하여 40°C에서 감압 농축하였다. 농축 건고물에 포화식염수 3 mL를 첨가 후 Hydrometrix에 가한 다음 20분간 방치하고 ethyl acetate 100 mL로 용출하여 40°C 수욕상에서 감압농축 하였다. 농축 건고물은 methanol/ethyl acetate (10/90, v/v) 2 mL로 재용해하고 methanol/ethyl acetate (10/90, v/v) 5 mL로 활성화 시킨 silica SPE cartridge에 가한 후, methanol/ethyl acetate (10/90, v/v) 8 mL로 세척한 다음 methanol/ethyl acetate (30/70, v/v) 20 mL로 용출하였다. 용출액은 N₂ gas로 농축한 후 acetonitrile/borax buffer (15/85, v/v) 5 mL로 재용해한 뒤 HPLC-DAD로 분석하였다. 분석 Column은 Eclipse XDB-C8 (250x4.6 mm, 5 μm, Agilent)을 사용하였으며, 이동상 A는 acetonitrile, B는 distilled water를 이용하여 용매 조성 조건은 다음과 같이 하였다. 0-4 min: A 15%, 4-8 min:

A 25%, 8-13 min: A 25%, 13-15 min: A 15%, 15-17 min: A 15%, 유속은 0.8 mL/min, 파장값은 298 nm, 주입량은 20 μ L로 분석하였다.

저장안정성 및 일자별 잔류량

저장안정성은 3반복으로 무처리 시료 20 g에 indoxacarb 및 pymetrozine 표준용액을 각각 1.0 mg/kg으로 처리하여 균일하게 혼합한 후, 냉동보관(-20°C 이하)하여, 각각 77일 및 149일 후에 회수율 시험과 동일한 방법으로 시료분석을 수행하여 확인하였다. 브로콜리 시설재배 기간 중 indoxacarb 및 pymetrozine의 일자별 잔류량 확인을 위한 시료분석은 앞선 회수율 시험과 동일한 방법으로 전처리 및 기기 분석하였다.

생물학적 반감기 및 생산단계 잔류허용기준 산출

브로콜리 중 indoxacarb 및 pymetrozine의 일자별 잔류량을 회귀분석하여 잔류량 감소상수 및 생물학적 반감기를 산출하였고, F -검정 및 t -검정을 수행하여 회귀방정식 및 감소상수의 유의성을 확인한 후, 95% 신뢰수준의 감소상수 하한값을 산출하였다(MFDS, 2014). 해당 분석은 식품의약품안전처에서 제공하는 잔류성 시험성적 회귀분석 검정표를 활용하여 수행되었다. 브로콜리 중 indoxacarb 및 pymetrozine의 잔류허용기준을 토대로 출하 전 10일까지의 일별 잔류량을 추정하여 생산단계 잔류허용기준(Pre-Harvest Residue Limit,

PHRL)를 산출하였다.

결과 및 고찰

브로콜리 재배 중 시설 내 온도, 습도 및 브로콜리 생육 특성

포장시험 수행기간 동안 포장 1 및 포장 2의 평균기온은 각각 $17.8 \pm 2.9^\circ\text{C}$ 및 $29.8 \pm 6.6^\circ\text{C}$ 였고, 평균 습도는 $51.8 \pm 12.3\%$ 및 $45.2 \pm 9.3\%$ 이었다(Fig. 2). 포장별 약제살포 0일차부터 10일차까지 브로콜리 개체의 평균 중량은 포장 1의 경우 0일차에 30.6~30.8 g이었으나 10일차에 149.0~155.2 g으로 시험기간 동안 4.8~5.0배 증가하였다. 포장 2의 경우 0일차에 0일차에 32.7~38.2 g이었으나 10일차에 343.4~379.3 g으로 시험기간 동안 9.9~10.5배 증가하였다(Fig. 3). 브로콜리는 오이 등처럼 급격한 성장률을 보이는 작물이고 포장별 품종 차이 등이 있었으나 포장 2의 기온이 상대적으로 높아 포장 1보다 포장 2의 브로콜리가 더 급격한 성장률을 보인 것으로 사료된다.

분석법 검증

브로콜리 중 indoxacarb 및 pymetrozine의 분석법 정량한계는 모두 0.05 mg/kg였으며 표준용액의 검량선은 농도범위내의 peak 면적에 대한 회귀분석을 통해 이루어졌으며

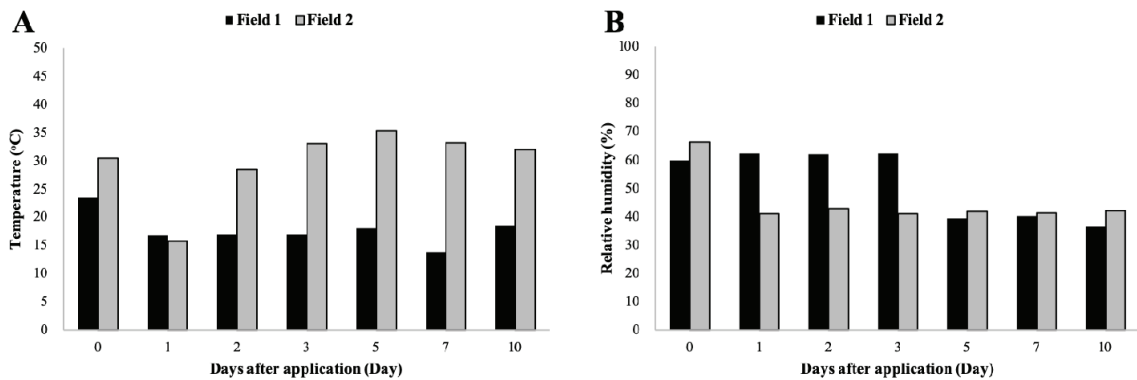


Fig. 2. Temperature (A) and relative humidity (B) in greenhouse for broccoli during field study.

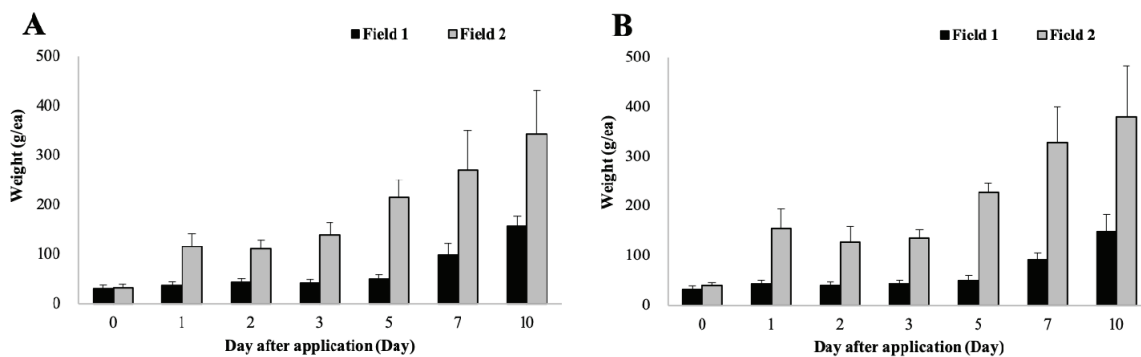


Fig. 3. Growth of broccoli during sample harvest period (A; indoxacarb, B; pymetrozine).

농도범위내 직선성은 결정계수(r^2)를 통해 확인되었다. 회귀 분석을 통해 산출된 회귀방정식은 indoxacarb의 경우 $y=43.555x+0.127$ 이었으며 pymetrozine은 $y=94.656x-1.4487$ 이었다. Indoxacarb 및 pymetrozine의 검량선 결정계수는 모두 0.999로 높은 직선성을 확인하였다. 회수율 시험결과, indoxacarb의 평균 회수율은 농도별 102.1% 및 95.1%이었고 pymetrozine의 경우 농도별 88.6% 및 85.2%이었으며 변이계수(C.V., Coefficient of Variation)는 모두 10% 미만으로 생산단계 잔류허용기준 설정을 위한 잔류성 시험의 분석법 검증 기준인 회수율 70~110% 및 변이계수 20% 이내로 적합하였다(MFDS, 2014; Table 2). 브로콜리 중 indoxacarb 및 pymetrozine의 HPLC-DAD에 의한 정량분석 시, 무처리 시료 및 회수율 시료에서 간섭 peak에 의한 영향이 없는 것을 확인하였다. 저장안정성 시험에서 indoxacarb는 77일간 보관 후 확인한 결과 $102.4\pm 0.5\%$ 의 회수율을 보였으며 pymetrozine은 149일간 보관 후 확인된 회수율이 $88.7\pm 3.5\%$ 으로 두 성분 모두 시료 보관기간 동안 분해 또는 손실되지 않았음을 확인하였다.

브로콜리 재배기간 중 잔류량 변화

브로콜리 시설재배 기간 중 indoxacarb 및 pymetrozine의 약제 처리 후 시간의 경과에 따른 잔류량의 변화를 확인하였다. Indoxacarb 살포약제 처리 후 초기 잔류량은 포장 1, 1.04 mg/kg 및 포장 2, 0.71 mg/kg이었으며, pymetrozine을

살포한 경우는 포장 1, 0.56 mg/kg 및 포장 2, 0.21 mg/kg으로 indoxacarb의 초기 잔류량이 1.3~5.0배 높았다. 살충제 indoxacarb의 안전사용기준은 수확 7일전 최대 3회인 반면, 살충제 pymetrozine은 수확 7일전 최대 2회로 indoxacarb의 살포 횟수가 많았고, indoxacarb 수화제는 10% 함량에 2,000 배 희석살포인 반면 pymetrozine 수화제는 25% 함량에 3,000 배 희석살포이기에 pymetrozine의 유효성분 1회 살포량이 indoxacarb보다 약 1.7배 높았으나 총 살포횟수를 고려한 총 유효성분 살포량은 유사한 수준이었다(Table 1). 따라서, 브로콜리의 초기 잔류량은 1회 유효성분 살포량보다 살포횟수에 더 큰 영향을 받는 것으로 추론되었다.

브로콜리의 수확일자별 잔류량 결과를 토대로 회귀분석을 통해 잔류소실 패턴 및 감소상수를 산출하였다. 브로콜리 재배 기간 중 indoxacarb 및 pymetrozine은 지수 함수적으로 잔류량이 감소하였으며, 채취 마지막 일자인 10일차에는 잔류량이 각각 0.08~0.11 mg/kg 및 0.04~0.06 mg/kg으로 초기 잔류량에 비해 약 9배 낮은 잔류량으로 초기 잔류량의 10~11%에 해당하였으며, pymetrozine의 초기 잔류량이 0.5 mg/kg 미만인 0.21 mg/kg인 포장 2의 경우 초기 잔류량에 비해 약 6 배 감소하여 초기 잔류량의 17%만이 잔존하였다(Fig. 4). 브로콜리에 대한 indoxacarb 및 pymetrozine의 PHI는 각각 3일 및 7일이었으며, 해당 수확일자의 잔류량은 indoxacarb 0.45~0.59 mg/kg, pymetrozine 0.06~0.08 mg/kg으로 농약 잔류허용기준인 4.0 및 1.0 mg/kg 미만이였다(MFDS, 2020).

Table 2. Recovery rate for indoxacarb and pymetrozine in broccoli

Pesticide	Fortification level (mg/kg)	Recovery (%)				CV ^{b)}	MLOQ ^{c)} (mg/kg)
		Replicate			Mean \pm SD ^{a)}		
		1	2	3			
Indoxacarb	0.05	105.4	98.1	102.9	102.1 \pm 3.7	3.6	0.05
	0.5	96.8	94.3	94.3	95.1 \pm 1.4	1.5	
Pymetrozine	0.5	81.8	88.0	96.0	88.6 \pm 7.1	8.0	0.05
	1	89.3	85.3	80.9	85.2 \pm 4.2	5.0	

a) Means \pm SD of triplicate

b) Coefficient of variation

c) Method Limit of quantification

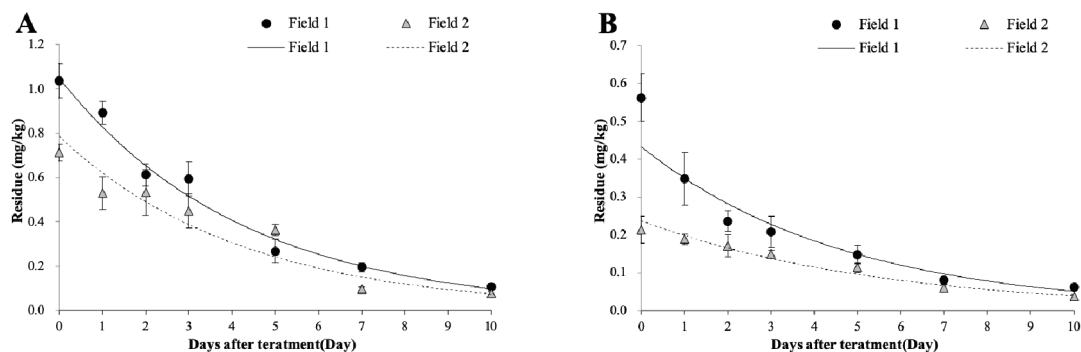


Fig. 4. Dissipation curves of indoxacarb (A) and pymetrozine (B) in broccoli.

단순회귀분석을 통한 브로콜리의 일자별 잔류량 회귀식을 산출하였으며, 결정계수(r^2)는 모두 0.9 이상으로 높은 상관성과 결정력을 보였다(Table 3). 브로콜리 중 indoxacarb의 생물학적 반감기는 두 포장시험 모두 약 2.9일로 산출되었으며, pymetrozine은 포장별 3.2~3.8일로써 약제 소실패턴 및 생물학적 반감기가 약제 간 유사하였다. 감소상수의 95% 신뢰수준 하한치는 indoxacarb 0.1508 및 0.2017, pymetrozine 0.1489 및 0.1577로써 포장별, 약제별 유의적 차이($p < 0.05$)가 없었다.

브로콜리 중 농약 잔류 특성

농약의 작물잔류성에 영향을 주는 요인으로는 작물 재배기간 동안 살포된 농약의 작용특성, 재배방법, 작물의 형태, 작물의 성장률, 농약 제형, 살포 방법, 기상조건, 작물에서 응모의 양과 형태, 중량에 대한 표면적비, 작물의 표면의 굴곡, 표면을 구성하는 wax 층의 조성 등으로 인해 좌우되는 것으로 여러 문헌에서 보고되었다[4-8]. 본 연구의 작물인 브로콜리는 오이 등처럼 일자별 급격한 성장률을 보이는 작물으로써 본 연구의 시험기간 동안 증체율은 포장 1에서 4.8~5.0배, 포장 2에서 9.9~10.5배 이었다. 따라서, 브로콜리 중 농약 잔류량 소실특성의 주요 요인은 증체로 인한 희석효과이었다.

브로콜리의 증체로 인한 희석효과를 배제하였을 때의 농약 잔류 소실특성을 살펴본 결과, 일자별 잔류량 소실율을 산출하는 것이 불가하였다(Fig. 5). 농약 indoxacarb 및 pymetrozine이 재배기간 동안 분해 소실되지 않았다고 보기 보다는 브로

콜리 개체간의 불균일성 때문인 것으로 판단된다. 브로콜리의 일자별 성장률이 높은 상황에서 일자별 채취개체 중량의 유의계수(C.V., Coefficient Variable)가 16.1~30.1%에 달할 정도로 브로콜리간의 개체크기가 불균일하였으며, 이로 인해 희석효과 배제 시 농약의 소실을 산출이 불가하였다.

브로콜리 재배기간 중 시험농약의 잔류소실경향에 대해 보고된 사례가 부재하여 타 작물에서의 indoxacarb 및 pymetrozine의 소실 특성을 비교하였다. Indoxacarb의 경우, 엽갈이배추에서 반감기가 3.3일[9], 양배추에서 1.9일 또는 6.3일[10,11], 배추에서 4.2일[12]로 보고되어 브로콜리 중 반감기와 유사한 수준이었다. Pymetrozine의 반감기는 홍고추 2.7일[13], 취나물(참취) 4.2일[14]으로 본 브로콜리의 반감기와 유사하였다. 앞선 문헌에서 보고된 작물체의 증체율을 보면, indoxacarb의 엽갈이 배추는 1.8배[8], 양배추 1.5배[11]이었고, pymetrozine의 취나물(참취)는 2.6~5.4배 [14]으로 재배기간 중 증체율이 높은 수준이었다.

요컨대, 본 연구 뿐 아니라 다른 작물체에 보고된 문헌에서 indoxacarb 및 pymetrozine의 잔류는 주로 증체로 인한 희석효과로 인해 급격한 잔류량 감소를 보였으며, 이러한 주요요인은 포장 및 작물종류 등에 따른 다른 잔류요인을 무시할 수 있을 정도로 잔류특성에 큰 영향을 미쳤다 사료된다.

브로콜리의 생산단계 잔류허용기준 산출

생산단계 잔류허용기준(PHRL)은 작물 수확 시 농약 잔류량이 잔류허용기준을 초과하지 않도록 수확 전 일정 시점의 잔

Table 3. Dissipation characteristics of indoxacarb and pymetrozine in broccoli

Pesticide	Indoxacarb		Pymetrozine	
Field No.	Field 1	Field 2	Field 1	Field 2
Regression equation	$y=1.0494e^{-0.2367x}$ ($r^2=0.9837$)	$y=0.7864e^{-0.2356x}$ ($r^2=0.9108$)	$y=0.4321e^{-0.2138x}$ ($r^2=0.9505$)	$y=0.2370e^{-0.1819x}$ ($r^2=0.9757$)
$k \pm CI$ (95%) ^{a)}	-0.2367±0.0350	-0.2356±0.0848	-0.2138±0.0561	-0.1819±0.0330
Upper 95%CI	-0.2017	-0.1508	-0.1577	-0.1489

a) k , Dissipation rate constant; CI, Confidence interval

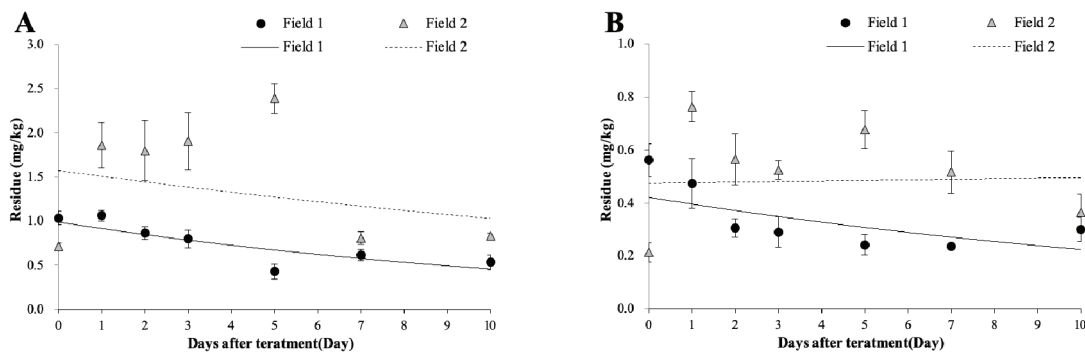


Fig. 5. Dissipation curves of indoxacarb (A) and pymetrozine (B) in broccoli by subtracting growth rate during sample harvest period.

Table 4. Recommended PHRLs of indoxacarb and pymetrozine in broccoli during cultivation

Pesticide		Recommended PHRLs (mg/kg)		MRLs (mg/kg)
		10 days before	5 days before	
Indoxacarb	Field 1	30.06	10.97	4.0
	Field 2	18.07	8.50	
Pymetrozine	Field 1	4.84	2.20	1.0
	Field 2	4.43	2.11	

류량을 설정한 것으로 일자에 따른 잔류량의 회귀계수의 95% 신뢰구간 중 하한값을 적용하여 산출한다. 포장별 indoxacarb의 감소상수 95% 신뢰수준 하한치는 각각 0.1508(포장 1) 및 0.2017(포장 2)이었고, pymetrozine은 0.1489(포장 1) 및 0.1577(포장 2)이었으며, 이를 토대로 산출된 PHRL는 Table 4와 같다. 브로콜리의 수확 10일전 PHRL은 indoxacarb의 경우 30.06(포장 1) 및 18.07(포장 2) mg/kg이었고, pymetrozine은 4.84(포장 1) 및 4.43(포장 2) mg/kg으로 산출되었다.

요약

본 연구에서는 시설재배 하는 브로콜리 중 indoxacarb 및 pymetrozine의 경시적 잔류변화를 조사하여 생물학적 반감기와 감소상수를 산출하여 생산단계 잔류허용기준(PHRL)을 설정하고자 하였다. 포장시험은 충주시(포장 1) 및 군산시(포장 2)에 소재한 시설재배지에서 수행되었으며 약제살포 후 0, 1, 2, 3, 5, 7, 10일차에 시료를 채취하여 분석하였다. 브로콜리 중 잔류량은 HPLC-DAD로 분석하였으며, indoxacarb 및 pymetrozine의 회수율은 각각 94.3~105.4% 및 81.8~96.0%이었으며, MLOQ (Method Limit of quantitation)는 모두 0.05 mg/kg이었다. 브로콜리 중 indoxacarb 및 pymetrozine의 생물학적 반감기는 각각 2.9일, 3.2~3.8일이었으며, 감소상수의 95% 신뢰수준 하한치는 indoxacarb 0.1508 및 0.2017, pymetrozine 0.1489 및 0.1577로써 포장별, 약제별 유의적 차이($p < 0.05$)가 없었다. 브로콜리 중 농약 잔류량 소실특성의 주요 요인은 증체로 인한 희석효과이었으며, 브로콜리의 수확 10일전 PHRL은 indoxacarb의 경우 30.06(포장 1) 및 18.07(포장 2) mg/kg이었고, pymetrozine은 4.84(포장 1) 및 4.43(포장 2) mg/kg이었다.

Note

The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgement

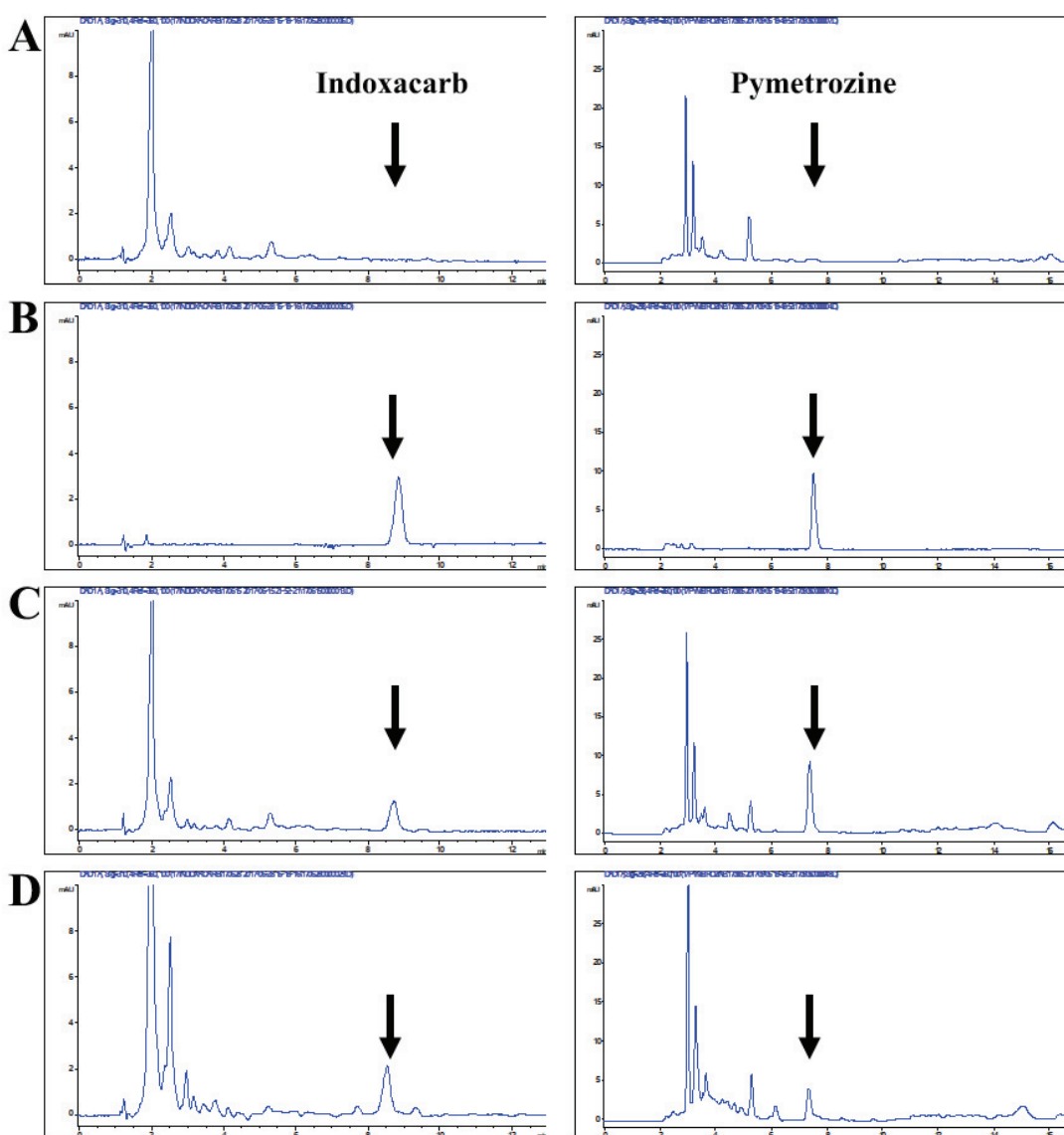
This research was supported by the Ministry of Food and Drug Safety, Republic of Korea (grant number: 17162MFDS010).

References

1. Lee HS, Park YW (2005) Antioxidant activity and antibacterial activities from different parts of broccoli extracts under high temperature. *The Korean Society of Food Science and Nutrition*, 34(6), 759-764.
2. Kwon YD, Ko EY, Hong SJ, Park SW (2008) Comparison of Sulforaphane and Antioxidant Contents according to Different Parts and Maturity of Broccoli. *Korean Society For Horticultural Science*, 26(3), 344-349.
3. Turner JA (2019) *The Pesticide Manual*. pp. 649-972. 18th edition, British Crop Production Council, UK.
4. Ghadiri H, Rose CW, Connell DW (1995) Degradation of organochlorine pesticides in soils under controlled environment and outdoor conditions. *Journal of Environmental Management*, 43(2), 141-151.
5. Kim JB, Son BH, Chun JC, Im GJ, Im YB (1997) Effect of sprayable formulations on pesticide adhesion and persistence in several crops. *The Korean Society of Pesticide Science*, 1(1), 35-40.
6. Lee HD, Kyung KS, Kwon H, Ihm YB, Kim J, Park S, Kim J (2004) Residue characteristics of hexaconazole and chlorothanil in several fruit. *The Korean Journal of Pesticide Science*, 8(2), 107-111.
7. Lee HD, Ihm YB, Kwon HY, Kim JB, Kyung KS, Park SS, Oh BY, Im GJ, Kim JE (2005) Characteristics of pesticide residue in/on cucurbitaceous fruit vegetables applied with foliar spraying under greenhouse. *The Korean Journal of Pesticide Science*, 9(4), 359-364.
8. Poulsen ME, Wenneker M, Withagen J, Christensen HB (2012) Pesticide residues in individual versus composite samples of apples after fine or coarse spray quality application. *Crop Protection*, 35, 5-14.
9. Lee EY, Kim DK, Park IY, Noh HH, Park YS, Kim TH, Jin CW, Kim KI, Yun SS et al. (2008) Residue Patterns of Indoxacarb and Thiamethoxam in Chinese Cabbage (*Brassica campestris* L.) Grown under Greenhouse Conditions and Their Estimated Daily Intake. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 27(1), 92-98.

10. Jyot G, Sahoo SK, Kaur S, Battu RS, Singh B (2011) Estimation of indoxacarb residues by QuEChERS technique and its degradation pattern in cabbage. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 88(3), 372-376.
11. Yoon JY, Park JH, Moon HR, Han GT, Lee KS (2013) Residue patterns of indoxacarb and pyridalyl in treated cauliflower. *Agricultural Sciences*, 4(3), 111-116.
12. Ko KY, Kim SH, Jang YH, Lee KS (2008) Residual Pattern of Chlorothalonil, Indoxacarb, Lufenuron, Metalaxyl and Methomyl during the Cultivation Periods in Chinese Cabbage. *The Korean Journal of Pesticide Science*, 12(1), 34-42.
13. Jang J, Rahman MM, Ko AY, Abd El-Aty AM, Park JH, Cho SK, Shim JH (2014) A matrix sensitive gas chromatography method for the analysis of pymetrozine in red pepper: Application to dissipation pattern and PHRL. *Food Chemistry*, 146, 448-454.
14. Hong JH, Lee CR, Lim JS, Lee KS (2011) Comparison of analytical methods and residue patterns of pymetrozine in Aster scaber. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 87(6), 649-652.

Supplemental S1



HPLC chromatograms of indoxacarb and pymetrozine (A; Control, B; standard at 1.0 ppm, C; fortified at 0.5 mg/kg, D; broccoli harvested at 0 days after application). The arrow symbols represent the retention time of indoxacarb and pymetrozine, respectively.