

Research Article



CrossMark

Open Access

시설재배 부추(*Allium tuberosum* R.)와 쪽파(*Allium wakegi* Araki) 중 α -Cypermethrin과 Deltamethrin의 잔류특성 및 안전성 평가

조영주¹, 최정윤¹, 함헌주², 허장현^{1*}

¹강원대학교 농업생명과학대학 환경융합학부, ²강원대학교 산학협력단 친환경안전성센터

Study on Residual Properties and Risk Assessment of α -Cypermethrin and Deltamethrin in the Chives (*Allium tuberosum* R.) and Spring onion (*Allium wakegi* Araki)

Yeong Ju Jo¹, Jeong Yoon Choi¹, Hun Ju Ham² and Jang Hyun Hur^{1*} (¹Department of Biological Environment, College of Agriculture and Life Sciences, Kangwon National University, Chuncheon 24341, Korea, ²Environment Friendly Agricultural Products Safety Center, Chuncheon 24341, Korea)

Received: 11 March 2022/ Revised: 17 March 2022/ Accepted: 25 March 2022

Copyright © 2022 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

Yeong Ju Jo
<https://orcid.org/0000-0003-2979-9525>

Jeong Yoon Choi
<https://orcid.org/0000-0002-7931-6408>

Hun Ju Ham
<https://orcid.org/0000-0001-9816-019X>

Jang Hyun Hur
<https://orcid.org/0000-0003-2592-7147>

Abstract

BACKGROUND: This study was conducted to evaluate the residual characteristics and safety assessment of α -cypermethrin and deltamethrin in minor crops, chives and spring onion cultivated in greenhouse.

METHODS AND RESULTS: The insecticides α -cypermethrin 2% EC and deltamethrin 1% EC used in the experiment were diluted 1,000 times and then sprayed on chives and spring onion twice with 1-week intervals at 0, 7, 14, and 21 days before harvest. The residual insecticides were extracted from the minor crops using QuEChERS method and analyzed by GC-MS/MS. The average initial residues of α -cypermethrin and deltamethrin in chives after 21 days decreased from 2.74 to 0.82 mg/kg and 1.12 to 0.16 mg/kg, respectively. Similarly, in spring onion the residues after the same periods decreased from 0.26 to <0.01 mg/kg for α -cypermethrin and from 0.07 to <0.01

mg/kg for deltamethrin.

CONCLUSION(S): The PHIs (pre-harvest intervals) for α -cypermethrin and deltamethrin in chives are recommended as 14 days before harvest with twice applications of the pesticides, whereas for α -cypermethrin in spring onion PHI of 7 days before harvest is recommended with 3 times of applications and PHI of 21 days for deltamethrin. The theoretical maximum daily intakes of cypermethrin and deltamethrin were 68.8% and 64.2%, respectively, indicating that residues of both compounds did not pose considerable health risks to consumers.

Key words: α -Cypermethrin, Deltamethrin, Minor crops, Residue, Safety assessment

서론

농약은 농산물 생산 과정에서 병해충과 잡초 방제를 목적으로 사용되며, 농산물의 품질 및 수확량 증대, 노동력 절감 등을 위하여 사용되는 필수 농자재이다[1]. 이러한 목적을 위하여 사용된 농약은 잠재적 독성을 가지는 유기합성물질

* Corresponding author: Jang Hyun Hur
Phone: +82-33-257-6441; Fax: +82-33-259-5563;
E-mail: jhhur@kangwon.ac.kr

로 농산물에 잔류하게 되면 섭취에 따른 인체 위해 가능성이 존재하기 때문에 잔류농약에 대한 체계적인 안전관리가 필요하다[1, 2]. 대한민국 정부에서는 2019년부터 농산물 중 잔류하는 농약에 대한 체계적인 안전성 확보를 위하여 선진국에서 채택하고 있는 농약 허용물질목록 관리제도(Positive List System, PLS)를 전면적으로 시행하였다[6]. 이로 인해 잔류허용기준(Maximum Residue Limit, MRL)이 설정되지 않은 농약이 검출될 경우 일률 기준인 0.01 mg/kg으로 적용받게 되면서 등록 농약 수가 상대적으로 적은 소면적 재배작물은 잔류농약 검사의 부적합률 증가되는 문제점이 제기되었다[3-7].

소면적 재배작물은 재배면적과 농약 사용량이 적어 농약 제조 회사들이 경제적인 이유로 인해 농약 등록을 기피하고 있어 농약의 수가 매우 제한적이다[5, 8, 9]. 이에 농가에서는 미등록 농약을 오남용하여 잔류농약 검사 시 부적합 판정을 받을 가능성이 증가하며 용도 전환, 출하 연기 또는 폐기처분과 같은 행정 처분으로 인해 농민의 피해가 증가하게 된다[4, 5, 7]. 실제 국립농산물품질관리원(National Agricultural Products Quality Management Service, NAQS)에서 실시한 농산물 중의 잔류농약 모니터링 결과(2017~2021)에 따르면 전체 검사 건수 중 부적합 비율은 2017년 2.5% (1,176/46,224건)에서 2021년 1.0% (279건/28,550건)으로 감소하였다. 그러나 소면적 재배작물의 부적합률은 2017년 40.5% (476건)에서 2021년 74.2% (207건)으로 증가하였으며, 그중에서도 엽채류와 엽경채류가 대부분을 차지하였다(NAQS, 2021).

대표적인 소면적 재배작물인 부추(*Allium tuberosum* R.)와 쪽파(*Allium wakegi* Araki)는 식품원재료 분류상 엽경채류로 분류되며, 독특한 향과 맛을 가지고 있어 우리나라 식단에서 다양하게 사용되고 있다[3, 11]. 이 작물들은 적절한 기후 조건이 충족되면 부추의 경우 연간 8-10회 수확, 쪽파는 파종 후 40일이면 출하가 가능한 짧은 생육 기간을 가져 광범위하게 재배되고 있다[3, 12]. 하지만 이들 작물은 연작 장애와 파충체벌레, 파좀나방, 파굴파리 및 파밤나방 등의 해충 피해가 재배기간 중 발생하며, 그중 다식성 해충인 파밤나방은 유충 시기에 엽육을 갉아먹어 작물의 상품성을 저하시켜 농민들에게 심각한 경제적 피해를 주고 있다[12-15].

합성 pyrethroid계 살충제는 포유동물에는 독성이 적고 해충에 대해서는 살충력이 강한 물질로 가수분해가 빠르고 햇빛에 의해 분해가 잘되는 약제이다[19-21]. 시험 농약인 α -cypermethrin과 deltamethrin은 합성 pyrethroid계 살충제로 지방질과 높은 친화력으로 쉽게 침투할 수 있으며, 체내에서 신경 축색 중 Na, Cl, Ca 통로에 관여하여 신경전달을 방해하고 전기적으로 민감한 sodium channel의 역학을 변화시켜 knockdown 효과가 나타나 살충효과를 보인다[16, 17]. 현재 α -cypermethrin 및 deltamethrin은 각각 5개의 품목과 10개의 품목이 등록되어 다양한 농작물 재배 중 파밤나방 등 나방류 및 진딧물류에 방제에 사용되고 있다

(KCPA, 2019).

본 연구에서는 α -cypermethrin 2% 유제와 deltamethrin 1% 유제를 소면적 재배 작물인 부추와 쪽파에 살포하여 경과일수에 따른 농산물 중 해당 약제의 잔류특성을 조사하고자 하였다. 본 연구 결과를 통해 pyrethroid계 살충제 2종 약제에 대한 부추와 쪽파에 대한 안전사용기준 설정과 식품 섭취를 통한 위해성 평가를 위한 기초자료가 확보될 수 있기를 기대한다.

재료 및 방법

시험농약

본 연구에서 사용된 시험 약제는 α -cypermethrin 2% 유제(화스타크, (주)한국삼공)와 deltamethrin 1% 유제(데시스, 바이엘크롭사이언스(주))는 시중 농약 판매상으로부터 구입 후, 1,000배 희석하여 살포액으로 사용하였다. 시험에 사용된 cypermethrin (98.4%), deltamethrin (99.9%) 표준물질은 Sigma-Aldrich사에서 구입하여 acetonitrile에 녹여 표준용액을 제조한 후 -20°C에서 보관하면서 일정한 농도로 희석해 사용하였으며, 두 약제의 물리 화학적 특성은 다음과 같다 (Table 1). 또한 시험 약제인 α -cypermethrin은 농약 잔류분 정의에 따라 zeta-cypermethrin을 포함한 cypermethrin을 사용하여 분석하였다(RDA, 2018).

시약 및 분석기기

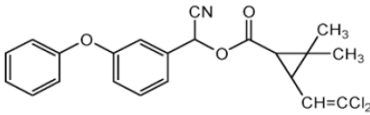
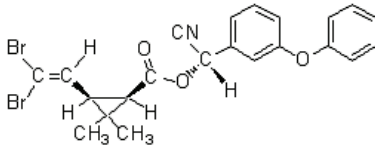
잔류농약 분석을 위한 용매인 acetonitrile과 water는 G.R. (Guaranteed Reagent)등급으로 Merck (Kenilworth, NJ, USA)에서 구입하여 사용하였고, 시료로부터 농약의 추출 및 정제를 위한 QuEChERS kit와 PSA Kit는 각각 Phenomenex (Torrance, CA, USA)와 BEKOLut (Germany)의 제품을 구입하였으며, membrane filter는 Chrom Tech. (Apple Valley, MN, Germany)의 제품을 사용하였다. 시료의 진탕을 위한 shaker와 ceramic homogenizer는 각각 SPEX SamplePrep (Metuchen, NJ, USA)와 Agilent (San Francisco, CA, USA)의 제품을 사용하였다. 원심분리기는 Beckman Coulter Life Sciences (Brea, CA, USA)의 Allegra X-15R 및 Hanil (Korea)의 Smart R17 제품을 사용하였다. 농약 성분별 잔류분석을 위해 GC와 질량분석기는 Thermo Fisher Scientific (Middlesex County, MA, USA)의 Trace 1310, TSQ 8000을 사용하였다.

시험작물 및 시험포장

부추(그린노드, 선경종묘)의 시험포장은 충청북도 괴산군 청안면 조천리의 시설재배 농가를 임차하여 수행하였다. 처리구는 수확전 약제 살포일을 달리하여 30 m² 씩 4개의 처리구를 배치하였으며, 각 처리구 당 3개의 반복구를 배치하였다. 약제의 비의도적 비산을 막기 위해 각 처리구 사이에 1 m의 완충구를 두고 시험을 수행하였다.

쪽파의 시험 포장장은 강원도 춘천시 신북읍 천전리의 시설

Table 1. Physicochemical properties of cypermethrin and deltamethrin

	Cypermethrin	Deltamethrin
Structure		
IUPAC name	(<i>RS</i>)- α -cyano-3-phenoxybenzyl(1 <i>RS</i> ,3 <i>RS</i> ;1 <i>RS</i> ,3 <i>SR</i>)-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate	(<i>RS</i>)- α -cyano-3-phenoxybenzyl(1 <i>RS</i> ,3 <i>RS</i> ;1 <i>RS</i> ,3 <i>SR</i>)-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethylcyclopropane-carboxylate
Mol. wt.	416.3	505.2
V.p. (mPa)	2.3×10^{-2} mPa (20°C)	1.24×10^{-5} mPa (25°C)
K _{ow} logP	6.6	4.6
Solubility in water	In water 0.004 mg/L (pH 7). In acetone, chloroform, cyclohexanone, xylene >450, ethanol 337, hexane 103 (all in g/L, 20°C).	In water 0.002 mg/L (25°C)

재배 농가를 임차하여 수행하였다. 쪽파 종구는 종묘상으로부터 무안종을 구매하여 파종하였으며, 시험 포장은 부추와 동일하게 구획하여 시험을 수행하였다.

약제 살포 및 시료수확

시험 농약인 α -cypermethrin 2% 유제와 deltamethrin 1% 유제를 농약의 안전사용기준(KCPA, 2017)에 따라 1,000 배 희석하여 배부식 충전분무기인 KS-PK2000 (Kwang Sung, Korea)를 이용하여 약제가 엽면에 흘러내릴 정도로 충분히 살포하였다. 이때 살포구의 노즐팁은 NN-D85이였으며, 분사량은 1.7-2.0 L/min이었다. 시험 농약은 작물의 상품성이 높은 시기를 수확일로 설정한 후 각 수확일로부터 역으로 환산하여 각각 수확 21, 14, 7일 전 및 수확 당일로

구분한 후 7일 간격으로 2회 살포하였다. 각 작물의 수확 시기는 부추의 경우 2018년 4월 18일, 쪽파는 2018년 9월 11일로 설정하였다(Table 2). 수확 당일 약제 살포 시험구당 약 2 kg 이상 채취한 뒤 모두 실험실로 즉시 운반하였다. 실험실로 운반된 시료는 작물잔류성 시험의 기준 및 방법[32]에 따라 부추의 경우 변질 잎을 제거하였고, 쪽파의 경우 뿌리, 외피 및 변질 잎을 제거한 뒤 마쇄한 후 분석 전까지 -20°C 이하의 냉동고에 보관하였다.

표준검량선 작성

Cypermethrin 표준품(98.4%) 101.626 mg 및 deltamethrin 표준품(99.9%) 100.100 mg을 각각 100 mL 용량 플라스크에 넣고, acetonitrile에 녹여 1,000 mg/L stock

Table 2. Spray frequencies and spray days of α -cypermethrin and deltamethrin to chives and spring onion before harvest

Crops	Pesticides	A.I. ^{a)} (%)	Formulation type	Application times	Preharvest application intervals	Dilution rate
Chives	α -Cypermethrin	2	EC ^{b)}	0	Control	1,000
				2	28-21	
	2	21-14				
	2	14-7				
	2	7-0				
Spring onion	α -Cypermethrin	2	0	Control		
			2	30-21		
	2	21-14				
	2	14-7				
	2	7-0				

^{a)} A.I.: Active ingredient

^{b)} EC: Emulsifiable concentrate

solution을 조제하였다. 이 stock solution 1 mL를 취하여 acetonitrile 100 mL로 정용한 후, 10 mg/L 용액을 만들었다. 같은 방법으로 0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 0.7, 1.0 mg/L working solution을 조제(1 mL)하여, 완전농축 후, 분석법과 동일한 과정으로 조제한 무처리 시료로 재용해(1 mL)하여 matrix matched standard를 조제하였다. 이후 GC-MS/MS에 1 μ L를 주입하여 분석한 뒤 chromatogram상의 peak 면적을 기준으로 matrix matched된 검량선을 작성하였다.

시료의 추출 및 정제

마쇄한 부추 및 쪽파 시료 10 g을 정확히 칭량하여 50 mL polypropylene tube에 넣고 acetonitrile 10 mL 및 distilled water 10 mL 가하고, ceramic homogenizer를 첨가한 뒤 1,500 rpm으로 10분 동안 진탕·추출하였다. 추출액에 QuEChERS kit (4.0 g magnesium sulfate, 1.0 g sodium chloride, 1.0 g sodium citrate 및 0.5 g disodium citrate sesquihydrate)을 첨가한 후, 1,500 rpm으로 10분동안 진탕·추출하였으며 추출액은 4,000 rpm으로 10분간 원심분리하였다. 원심분리된 상등액 1 mL를 취하여 Primary Secondary Amine (PSA) 25 mg, MgSO₄ 150 mg, Graphite Carbon Black (GCB) 7.5 mg이 담긴 PSA kit에 넣어 원심분리하는 정제 과정을 수행하였다. 이후, 상등액을 취해 0.2 μ m membrane filter로 여과하고 GC-MS/MS에 1.0 μ L 주입하여 나타난 chromatogram상의 peak 면적을 표준검량선과 비교하여 잔류량을 산출하였다.

기기분석 조건

각 시료 중 잔류하는 α -cypermethrin과 deltamethrin의 분석은 GC-MS/MS를 이용하였으며, 이때의 기기분석 조건은 Table 3, 4와 같았다.

작물 중 회수율 분석

분석과정의 적합성 및 정밀성을 검증하기 위하여 무처리 부추 및 쪽파 각각의 시료 10 g에 cypermethrin과 deltamethrin 표준용액 1.0 mg/kg 1 mL, 5.0 mg/kg 1 mL를 각각 0.1 mg/kg, 0.5 mg/kg 수준으로 정확히 가하고, 균일하게 혼합하여 30분간 방치한 후 상기의 분석과정을 수행하여 회수율을 산출하였으며 회수율은 각 처리농도에서 3반복 수행되었다.

잔류농약의 안전성 평가

검출된 잔류농약의 안전성평가는 농산물 중 검출 농약의 평균 잔류량(mg/kg)과 각 농산물의 일일섭취량(g/day)을 곱하여 일일섭취추정량(Estimated Daily Intake, EDI)을 산출하여 1인 일일섭취허용량(Personal Acceptable Daily Intake, PADI)으로 나누어 구한 % ADI 값으로 평가하였다. EDI 값은 작물에 정해진 잔류허용기준(Maximum Residue Limit, MRL)과 식품섭취량(KHIDI, 2019)을 곱하여 산출된 값이며, PADI값은 약제에 정해진 ADI (Acceptable Daily Intake)와 한국 성인 평균 몸무게인 60 kg을 곱하여 산출된 값이다. 대상 작물 중 2종의 농약 성분 ADI 대비 % ADI의 합인 이론적일일최대식이섭취량(Theoretical Maxi-

Table 3. GC-MS/MS operating condition for the analysis of cypermethrin and deltamethrin in chives and spring onion

GC	Trace 1310 (Thermo, USA)
Column	DB-5MS (20 m x I.D 0.15 mm, 0.18 μ m)
Gas flow rate	1.0 mL/min. Spiltless mode
Injection port Temp.	280 $^{\circ}$ C
Injection volumn	1.0 μ L
Oven Temp.	Initial 70 $^{\circ}$ C, hold 1.2 min., then 30 $^{\circ}$ C /min. to 220 $^{\circ}$ C, hold 0.5 $^{\circ}$ C next 25 $^{\circ}$ C /min. to 300 $^{\circ}$ C, and hold for 4.0 min.
MS/MS	TSQ 8000 (Thermo, USA)
Ionization mode	EI +
Ion source Temp.	250 $^{\circ}$ C
Transfer line Temp.	280 $^{\circ}$ C
Collision Gas	Argon

Table 4. Selected reaction monitoring (SRM) condition of cypermethrin and deltamethrin

Compound	Precursor ion	Product ion	
		Quantitation ion	Qualification ion
Cypermethrin	163.100	91.100	127.100
Deltamethrin	252.900	93.100	174.100

Table 5. Linear equation of calibration curve for quantification of pesticide residues in chives and spring onion

Crops	Pesticides	Linear equation	R ²
Chives	Cypermethrin	y=15423477.5x+49405.79979	0.9951
	Deltamethrin	y=288122.9315x-4817.957795	0.9935
Spring onion	Cypermethrin	y=11482928.87x+137387.3707	0.9975
	Deltamethrin	y=3334756.107x+5109.266523	0.9940

mum Daily Intake, TMDI)은 80%를 초과하지 않는 범위에서 제안하였다.

결과 및 고찰

분석법 확립

부추와 쪽파 중 잔류량을 정량하기 위한 표준 검량식은 Table 6과 같으며, matrix matched된 cypermethrin과 deltamethrin의 표준 검량식은 0.01~1.0 mg/kg 농도 범위에서 결정계수(R²)가 0.99 이상의 높은 상관관계를 나타내었다(Table 6). α -Cypermethrin 및 deltamethrin은 농약의 잔류분 정의(RDA, 2018)에 따라 4개의 이성질체를 가지는 cypermethrin과 2개 이성질체를 가지는 deltamethrin의 표준물질을 사용하여 정량하였다[22]. Cypermethrin 및 deltamethrin의 분석기기 최소검출량은 모두 0.01 ng이었으며, 식 (1)과 같이 산출된 분석정량한계(Method Limit of Quantitation, MLOQ)는 모두 0.01 mg/kg이었다. 부추 및 쪽파의 회수율 시험은 각각의 무처리 시료에 분석대상 성분의 표준용액을 MLOQ의 10배, 50배 수준으로 첨가하여 수행하였다. 부추 중 cypermethrin 및 deltamethrin의 회수율은 각각 106.6~118.5%, 93.3~103.6%이었으며, 쪽파 중 cypermethrin 및 deltamethrin의 회수율은 각각 97.7~117.9%, 93.3~103.6%로 모두 농약의 등록시험기준과 방법에서 고시된 유효 회수율 범위인 70~120%를 만족하였다. 분석법의 변이계수(Coefficient of Variation, C.V.)는

모두 10%의 이내로 잔류량 시험법의 유효성을 확인함으로써 시험법의 적합성을 판단하였다(Table 7, 8).

- 산출식(1):

$$\text{최소 검출량 (ng)} \times \frac{\text{시험액량(mL)}}{\text{기기주입량(\mu\text{L})}} \times \frac{\text{희석배수}}{\text{시료량(g)}} = \frac{\text{분석정량한계}}{\text{(mg/kg)}}$$

- 부추 중 cypermethrin 및 deltamethrin의 MLOQ

$$0.01 \text{ ng} \times \frac{10 \text{ mL}}{1.0 \mu\text{L}} \times \frac{1}{10 \text{ g}} = 0.01 \text{ mg/kg}$$

- 쪽파 중 cypermethrin 및 deltamethrin의 MLOQ

$$0.01 \text{ ng} \times \frac{10 \text{ mL}}{1.0 \mu\text{L}} \times \frac{1}{10 \text{ g}} = 0.01 \text{ mg/kg}$$

시험 약제 특성에 따른 잔류경향

작물의 재배과정 중에 살포된 농약의 잔류량은 약제의 물리화학적 특성, 재배조건, 기상환경, 약제처리 방법, 약제 살포 이후의 경과일수 및 작물체의 중량 증가에 따른 영향을 받는다고 보고되고 있다[3, 23]. 본 연구에서는 부추와 쪽파 중 α -cypermethrin 2% 유제 및 deltamethrin 1% 유제의 잔류량을 조사하기 위해 수확일 기준으로 21일 전, 14일 전, 7일 전 및 0일 전까지 7일 간격으로 경엽처리한 후 처리구별로 농약의 잔류량을 분석하였다. 부추에서 α -cypermethrin의 경우 0일 차에서 2.74 mg/kg, 21일 차에서 0.82 mg/kg

Table 6. Recovery yields and MLOQ for cypermethrin and deltamethrin in chives and spring onion

Crops	Pesticides	Fortification level (mg L ⁻¹)	Average±C.V. ^{a)} (%, Recovery±C.V.)	MLOQ ^{b)} (mg L ⁻¹)
Chives	Cypermethrin	0.1	110.5±3.4	0.01
		0.5	115.0±3.5	
	Deltamethrin	0.1	96.9±5.8	
		0.5	99.3±1.2	
Spring onion	Cypermethrin	0.1	110.7±2.3	
		0.5	108.9±9.1	
	Deltamethrin	0.1	110.7±2.3	
		0.5	108.9±9.1	

^{a)} C.V.: coefficient of variation

^{b)} MLOQ.: method limit of quantitation

Table 7. Residual concentrations of α -cypermethrin and deltamethrin in chives

Test crops	Spray day before harvest	Concentration (mg/kg)			
		Rep.1	Rep.2	Rep.3	Avr.± C.V.
α -cypermethrin	28-21	0.88	0.79	0.79	0.82 ± 0.0
	21-14	1.07	1.18	1.20	1.15 ± 0.1
	14-7	1.35	1.30	1.56	1.40 ± 0.1
	7-0	2.97	2.72	2.54	2.74 ± 0.2
deltamethrin	28-21	0.16	0.16	0.15	0.16 ± 0.0
	21-14	0.47	0.32	0.40	0.40 ± 0.1
	14-7	1.02	1.16	1.25	1.14 ± 0.1
	7-0	1.13	1.34	1.16	1.21 ± 0.1

Table 8. Residual concentrations of α -cypermethrin and deltamethrin in spring onion

Test crops	Spray day before harvest	Concentration (mg/kg)			
		Rep.1	Rep.2	Rep.3	Avr.± C.V.
α -cypermethrin	30-21	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	21-14	0.07	0.06	0.06	0.06 ± 0.0
	14-7	0.21	0.20	0.19	0.20 ± 0.0
	7-0	0.25	0.27	0.27	0.26 ± 0.0
deltamethrin	30-21	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	21-14	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	14-7	0.03	0.02	0.02	0.02 ± 0.0
	7-0	0.08	0.07	0.07	0.07 ± 0.0

으로 검출되었으며, deltamethrin의 경우 0일 차에서 1.21 mg/kg, 21일 차에서 0.26 mg/kg으로 검출되었다(Table 7). 쪽파에서는 α -cypermethrin의 경우 0일 차에서 1.21 mg/kg, 21일 차에서 <0.01 mg/kg이었으며, deltamethrin의 경우 각각 0.07 mg/kg, <0.01 mg/kg으로 산출되었다(Table 8). 최종 약제 살포 후 2시간 후인 0일 차 처리구의 잔류량은 α -cypermethrin이 deltamethrin보다 부추의 경우 약 2배, 쪽파의 경우 약 3배 높게 잔류 되었으며(Table 7, 8), 이는 α -cypermethrin 2% 유제와 deltamethrin 1% 유제의 유효성분함량과 희석배수를 고려하였을 때, α -cypermethrin이 deltamethrin보다 살포액의 농도가 2배 높아 초기 부착 잔류량에 직접적인 영향을 미친 것으로 판단된다[24].

본 연구에 사용된 합성 pyrethroid계 농약 중 α -cypermethrin과 deltamethrin은 비침투성 약제로 침투성 살충제에 비하여 작물 체내 침투성이 낮아 주로 작물 표면에 존재하는 것으로 알려져 있다[25-27]. 작물 표면에 잔류된 농약은 재배지 환경 조건에 따라 광, 분해, 휘발 등 요인에 의해 경시적으로 잔류농약의 감소 경향에 영향을 받게 된다[23]. 본 실험 결과, 부추 중 α -cypermethrin과 deltamethrin의 수확 0일전 처리구에 비해 수확 21일 전 처리구에서 α -cypermethrin의 경우 약 3.3배, deltamethrin의 경우 약

7.7배로 deltamethrin이 α -cypermethrin보다 농약의 소실 속도가 약 2배 이상 빠른 것으로 관찰되었다(Table 7). 쪽파의 경우 α -cypermethrin과 deltamethrin의 0일차 처리구 잔류량은 각각 0.26 mg/kg 및 0.07 mg/kg의 낮은 잔류수준을 나타내었으나, deltamethrin이 α -cypermethrin보다 빠르게 정량한계 미만으로 검출되어 부추와 마찬가지로 deltamethrin이 α -cypermethrin 보다 농약 소실 속도가 상대적으로 빠른 것을 확인할 수 있었다(Table 8). 한편 합성 pyrethroid계 살충제는 환경 중 수분과 광에 의해 분자구조 중 ester 결합이 acid와 alcohol로 빠르게 분해되는 물리화학적 특성을 가지고 있다[30, 31]. Holmstead 등[18]의 연구에 의하면 합성 pyrethroid계 농약인 fenvalerate가 자외선과 광에 의해 decarboxylation과 ester bond의 절단이 일어나 빠른 분해 양상을 보인다고 보고하였다. 본 연구 결과에서도 소면적 채배 작물에 살포된 α -cypermethrin과 deltamethrin 잔류량이 경시적으로 빠른 감소 경향이 있었다. 합성 pyrethroid계 살충제 중 deltamethrin 약제가 α -cypermethrin를 포함하는 다른 약제들에 비하여 빠른 광분해 특성이 있는 것으로 보고되고 있는데[30], 본 연구에서도 작물에 살포된 deltamethrin이 α -cypermethrin에 비하여 재배 기간 중 전반적으로 빠른 잔류량 감소 경향을 보이는 것을 확인할 수 있었다. α -cypermethrin과 deltamethrin

의 증기압은 각각 2.3×10^{-2} mPa 및 1.24×10^{-5} mPa으로 약 1,854배 정도의 차이를 보여 대기 중 휘산 등으로 인해 α -cypermethrin의 잔류량 감소가 예상되었지만 의미 있는 차이를 관찰할 수 없었다. Rosendahl 등[28]은 열대기후 중 열대작물에 살충제 bifenthrin, deltamethrin 외 3종을 살포하였을 때, 각 농약의 증기압과 농약 소실량은 직접적인 연관성이 낮다고 보고한 바 있다[29]. 본 연구 결과에서도 이들의 결과와 마찬가지로 농약 성분의 증기압이 작물 중 잔류경향과의 직접적인 연관성이 확인되지 않았다.

부추와 쪽파의 형태학적 특성에 따른 잔류경향

최종 약제 살포 후 2시간 후인 0일 차 시료의 부추와 쪽파 중 α -cypermethrin과 deltamethrin의 잔류량을 비교하였을 때, 부추는 각각 2.74, 1.21 mg/kg이었으며, 쪽파는 각각 0.26, 0.07 mg/kg으로 부추가 쪽파에 비해 두 약제 모두 약 10배 이상 높게 잔류하였다. 이는 부추의 경우 잎이 넓게 퍼져있으며(RDA, 2018), 생육기 동안 왕성한 분얼력으로 인해 줄기의 수가 증가하여 약액이 부착할 수 있는 면적이 넓어 초기 부착 잔류량에 영향을 미쳤을 것으로 사료된다[3, 33]. 한편 미나리와 쪽파 중 dimethomorph 25% 수화제와 fludioxonil 20% 액상수화제의 잔류량을 비교한 연구에 따르면[7], 쪽파에 비해 미나리가 잎이 무성하게 자라기 때문에 약제 살포 시 부착되는 농약의 양이 많아 미나리가 쪽파에 비해 높게 잔류되었다고 보고하였다. 본 연구 결과, 쪽파는 잎이 길게 쪽 뺨어있으며[5, 8], 줄기 중 흰 부분은 지하부에 위치하여 부착되는 약액의 양이 매우 적을 것으로 판단하였다. 작물잔류성 시험의 기준 및 방법[32]에 따르면 쪽파의 분석 부위는 잎과 줄기 전체부위를 포함하고 있어 일반 분석대상으로 하는 부추와 차이가 있다. 본 연구에서 수확한 쪽파를 녹색 부분과 흰 부분으로 나누어 무게를 칭량한 결과, 각각 6.88 ± 0.85 mg 및 9.35 ± 0.93 mg으로 흰 부분이 전체 중 약 58%를 차지하였다. 쪽파에서 부추보다 낮은 잔류량이 검출된 요인은 작물의 형태적 특징과 함께 시

료 전처리 과정에서 약액이 부착되지 않는 줄기의 흰 부분을 포함한 분석 부위 차이에 따른 희석효과로 판단되었다.

부추에 대한 α -cypermethrin과 deltamethrin의 안전사용기준

현재 부추에 대한 잔류허용기준(Maximum Residue Limit, MRL)은 cypermethrin의 경우 미설정 되어 있어 열경채류 MRL 3.0 mg/kg을 준용하였으며, deltamethrin은 기설정 되어 있는 2.0 mg/kg을 적용하였다. 본 연구 결과, α -cypermethrin과 deltamethrin은 모든 처리구에서 MRL을 초과하지 않았으며, 시간이 경과함에 따라 잔류량이 감소하는 경향이 뚜렷한 것으로 나타났다. 따라서 본 연구 결과에서는 부추 중 α -cypermethrin과 deltamethrin에 대한 안전사용기준은 수확 14일 전 2회 처리로 추천하였다. 이러한 연구 결과를 기초자료로 하여 부추에 대한 deltamethrin 유제(상표명 데시스) 안전사용기준이 설정되었으며(KCPA, 2019), 앞으로 추가적인 연구를 통하여 α -cypermethrin에 대한 안전사용기준이 확대 설정될 수 있기를 기대한다.

쪽파에 대한 α -cypermethrin과 deltamethrin의 안전사용기준

쪽파의 경우 파와 같은 품목으로 분류되어 파와 같은 잔류허용기준(Maximum Residue Limit, MRL)이 적용된다(NAQS, 2021). 현재 파 중 cypermethrin과 deltamethrin은 각각 1.0 mg/kg, 0.3 mg/kg으로 설정되어 있음을 확인하였으며, 본 연구에서 α -cypermethrin과 deltamethrin은 모든 처리구에서 잔류허용기준을 초과하지 않았다. 현재 쪽파 중 α -cypermethrin 및 deltamethrin을 주성분으로 하는 유제(상표명 명중 및 데스플러스)의 경우 안전사용기준이 각각 수확 7일 전까지 3회 이내 처리 및 수확 21일 전까지 2회 이내 처리로 고시되어 있다. 본 연구 결과를 통하여 추천된 안전사용기준 제안이 소면적 재배 농업인들의 효율적 병해충 방제와 농산물 중 잔류농약 안전관리에 기초자료로 활

Table 9. MRL Sheet of cypermethrin

Crop	MRL (mg/kg)	Daily Intake (g/day)	EDI ^{a)} (mg/day)	ADI ^{b)} (mg/day/man)	% ADI ^{c)}
Egg plant	0.05	2.76	0.0001	1.2	0.0115
Carrot	0.05	8.47	0.0466		0.0353
Lemon	1.5	0.09	0.0001		0.0113
Lettuce	10.00	6.89	0.0689		5.7417
Chives	3.00 (Recommend)	2.62	0.0079		0.6550
Spring onion	1.0	11.24	0.0112		0.9367
Others (84)	-	723.71	0.6906		61.3957
Total			0.8254		68.7872

a) Estimate Daily Intake

b) Acceptable Daily Intake (0.02 mg/kg)×60 kg (average body weight of Korean)

c) (EDI/ADI)×100

Table 10. MRL Sheet of deltamethrin

Crop	MRL (mg/kg)	Daily Intake (g/day)	EDI ^{a)} (mg/day)	ADI ^{b)} (mg/day/man)	% ADI ^{c)}
Sweet potato	0.05	12.27	0.0006	0.6	0.1023
Betterbur	2.00	0.37	0.0007		0.1233
Peach	0.50	8.89	0.0044		0.7408
Corn	1.50	3.19	0.0048		0.7975
Chive	2.00	2.62	0.0052		0.8733
Spring onion	0.30	11.24	0.0034		0.5620
Others (97)	-	540.95	0.3659		60.9792
Total			0.3851	64.1785	

^{a)} Estimate Daily Intake

^{b)} Acceptable Daily Intake (0.01 mg/kg)×60 kg (average body weight of Korean)

^{c)} (EDI/ADI)×100

용될 수 있기를 기대한다(KCPA, 2019).

부추와 쪽파에 대한 cypermethrin과 deltamethrin의 안전성 평가

현재 식품의약품안전처에서 고시한 cypermethrin의 일일섭취허용량(Acceptable Daily Intake, ADI)은 0.02 mg kg⁻¹.b.w. day⁻¹이며 deltamethrin의 일일섭취허용량은 0.01 mg kg⁻¹.b.w. day⁻¹이다(MFDS, 2021). 부추와 쪽파에 기설정된 MRL 및 추천 MRL을 이용하여 일일추정섭취량(EDI)을 산출하였으며 일일섭취허용량(ADI)과 비교하여 %ADI를 산출하였다. 부추 중 cypermethrin 및 deltamethrin의 ADI 대비 식이섭취율(%ADI)은 각각 0.6550%, 0.8733%였으며, 쪽파 중 cypermethrin 및 deltamethrin의 ADI 대비 식이섭취율(%ADI)은 각각 0.9367%, 0.5620%로 산출되었다. Cypermethrin의 경우 현재 부추에 MRL 및 안전사용기준이 설정되어 있지 않아 본 연구에서는 cypermethrin 중 엽경채류의 MRL인 3.0 mg/kg 을 대입하여 %ADI를 산출하였으며, Cypermethrin과 deltamethrin의 TMDI는 각각 68.7278%, 64.1785%로 산출되어 80%를 초과하지 않는 것을 확인하였다(Table 9, 10). 비침투성 살충제인 약제의 특성과 세척에 따른 잔류농약의 소실 가능성을 감안할 때, cypermethrin과 deltamethrin의 식품을 통한 잔류농약의 노출 위험도는 독성학적으로 안전하게 관리될 수 있을 것으로 판단된다[5, 10].

Note

The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgement

This research was supported by a grant (PJ013640) from Rural Development Administration for 2018.

References

- Park JE, Lee MY, Kim SH, Song SM, Park BK, Seo SJ, Song JY, Hur MJ (2019) A Survey on the Residual Pesticides on Agricultural Products on the Markets in Incheon from 2016 to 2018. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 38(3), 205-212. <https://doi.org/10.5338/KJEA.2019.38.3.20>.
- Kim TH, Lee JY, Yu YM, Kim JE (2003) Residues of a new fungicide, KNF 1002, in cucumber and pepper. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 22(3), 227-232. <https://doi.org/10.5338/KJEA.2003.22.3.227>.
- Jung JD, Kim CK, Kim HJ, Choi HK (2009) Taxonomic examination of isoëtes L.(isoëtaceae) in South Korea. *Korean Journal of Plant Taxonomy*, 39(2), 63-73.
- Kim CK, Lee JK, Oh SA, Kim YE, Yang HR, Hwang LH (2021) Monitoring of Pesticide Residues in Agricultural Products in Gangseo, Seoul, by introduction of the Positive List System. *The Korean Society of Food Hygiene and Safety*, 36(2), 163-171. <https://doi.org/10.13103/JFHS.2021.36.2.163>.
- Ha HY, Park SE, You AS, Gil GH, Park JE, Lee IY, Park KW, Ihm YB (2016) Survey of pesticide use in leaf and fruit vegetables, fruits, and rice cultivation areas in Korea. *Weed & Turfgrass Science*, 5(4), 203-212. <https://doi.org/10.5660/WTS.2016.5.4.203>.
- Park BK, Jung SH, Kwon SH, Ye EY, Lee HJ, Seo SJ, Joo KS, Heo MJ (2020) Monitoring and risk assessment of pesticide residues on stalk and stem vegetables marketed in Incheon metropolitan area. <https://doi.org/10.13103/JFHS.2020.35.4.365>.
- Kim JS, Oh DH (2017) Monitoring of unregistered

- pesticides contaminated in the domestic crops grown under good Agricultural Practices. *Journal of Food Hygiene and Safety*, 32(4), 275-283. <https://doi.org/10.13103/JFHS.2017.32.4.275>.
8. Noh HH, Lee JY, Park HK, Jeong HR, Lee JW, Jo SH, Kwon HY, Kyung KS (2018) Dissipation and processing factor of etofenprox and fenitrothion residue in Chinese matrimony vine by drying. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 37(3), 213-220. <https://doi.org/10.5338/KJEA.2018.37.3.30>.
 9. Sardar SW, Byeon GD, Choi JY, Ham HJ, Ishag AESA, Hur JH (2022) Residual characteristics and safety assessment of the insecticides spiromesifen and chromafenozide in lettuce and perilla. *Scientific Reports*, 12(1), 1-9. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-08532-2>.
 10. Kwak SY, Lee SH, Jeong HR, Nam AJ, Sarker A., Kim HY, Lim CU, Cho HJ, Kim JE (2019) Variation of Pesticide Residual in Strawberries by Washing and Boiling Processes. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 38(4), 281-290. <https://doi.org/10.5338/KJEA.2019.38.4.38>.
 11. Kim BJ, Jo SK, Jeong YS, Jung HK (2015) Anti-diabetic effects of *Allium tuberosum* root extracts and lactic acid bacteria fermented extracts in type 2 diabetic mice model. *Korean Journal of Food Preservation*, 22(1), 134-144. <https://doi.org/10.1102/kjfp.2015.22.1.134>.
 12. Choi IH, Kim JW, Kim GH, Kim CW (2003) Injury aspects of the stone leek leafminer, *Liriomyza chinensis* Kato (Diptera: Agromyzidae) on welsh onion. *Korean Journal of Applied Entomology*, 42(4), 335-343.
 13. Lee JE, Park YJ (2021) Analysis of life cycle on *spodoptera exigua* by various temperatures and larval susceptibility against two pesticides in quarantine pest research facility. *Korean Journal of Applied Entomology*, 60(2), 1185-191. <https://doi.org/10.5656/KSAE.2021.02.0.001>.
 14. Lim JR, Park SH, Moon HC, Kim J, Choi DC, Hwang CY, Lee KS (2012) An investigation and evaluation of insect pests in greenhouse vegetables in Jeonbuk Province. *Korean Journal of Applied Entomology*, 51(3), 271-280. <https://doi.org/10.5656/KSAE.2012.06.0.028>.
 15. Lee JS, Bang JW, Lee JH, Jang HS (2022) Attraction effects of sex pheromone and LED mass-trap to *Spodoptera exigua* and *Spodoptera litura* (fabricius) adult around the tomato greenhouse. *Journal of Bio-Environment Control*, 31(1), 22-27. <https://doi.org/10.12791/KSBEC.2022.31.1.022>.
 16. Valmorbidia I, Coates BS, Hodgson EW, Ryan M, O'Neal ME (2022) Evidence of enhanced reproductive performance and lack of fitness costs among soybean aphid, *Aphis glycines*, with varying levels of pyrethroid resistance. *Pest Management Science*, <https://doi.org/10.1002/ps.6820>.
 17. Tian X, Liu J, Guo Z, Hu B, Kibe MD, Wang S, Wei Q, Su J (2018) The characteristics of voltage-gated sodium channel and the association with lambda cyhalothrin resistance in *Spodoptera exigua*. *Journal of Asia-Pacific Entomology*, 21(3), 1020-1027. <https://doi.org/10.1016/j.aspen.2018.07.013>.
 18. Mikami N, Takahashi N, Yamada H, Miyamoto J (1985) Separation and identification of short-lived free radicals formed by photolysis of the pyrethroid insecticide fenvalerate. *Pesticide Science*, 16(2), 101-112.
 19. Lee SK (1998) Comparative insecticidal efficiency of compounded pyrethroids and its preparations cooperated with the several synergists. *The Korean Society of Food Hygiene and Safety*, 13(3), 189-195.
 20. Jo CW, Park CR, Yoon KS, Kang MA, Kwon HR, Kang EJ, Seo MJ, Yu YM, Youn YN (2009) Comparison of life table and feeding behavior of resistance and susceptible population of the green peach aphid, *Myzus persicae* (Hemiptera: Aphididae) against etofenprox. *Korean Journal of Applied Entomology*, 48(3), 301-310. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125507>.
 21. Bhatt P, Bhatt K, Huang Y, Lin Z, Chen S (2020) Esterase is a powerful tool for the biodegradation of pyrethroid insecticides. *Chemosphere*, 244(125507). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125507>.
 22. Kwon JW (2011) Harmonization of MRL setting for compounds used both as pesticides and as veterinary drugs with regulatory aspects-cypermethrin in food of animal origin. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 30(1), 89-97. <https://doi.org/10.5338/KJEA.2011.30.1.89>.
 23. Farha W, AM AEA, Rahman MD, Shin HC, Shim JH (2016) An overview on common aspects influencing the dissipation pattern of pesticides: a review. *Environmental Monitoring and Assessment*, 188(12), 1-21. <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5709-1>.
 24. Cabizza M, Dedola F, Satta M (2012) Residues behavior of some fungicides applied on two greenhouse tomato varieties different in shape and

- weight. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 47(5), 379-384. <https://doi.org/10.1080/03601234.2012.648531>.
25. Cho MH, Lee HS, Im MH (2021) Studies on the residual properties of pesticides during processing of wheat, corn and cottonseed. *Korean Journal of Food Preservation*, 28(5), 551-568. <https://doi.org/10.11002/kjfp.2021.28.5.551>.
 26. You JS, Gwak HM, Chang HR (2020) Comparison of residue patterns for systemic and non-systemic pesticides in strawberry. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 39(4), 305-311. <https://doi.org/10.5338/KJEA.2020.39.4.36>.
 27. Turner JA (Edt) (2015) *The Pesticide Manual*, pp. 277-315, 15th edition, Gardners Books, EU.
 28. Rosendahl I, Laabs V, Atcha-Ahowé C, James B, Amelung W (2009) Insecticide dissipation from soil and plant surfaces in tropical horticulture of southern Benin, West Africa. *Journal of Environmental Monitoring*, 11(6), 1157-1164. <https://doi.org/10.1039/B903470F>.
 29. Lee SH, Kwak SY, Hwang JI, Kim HJ, Kim TH, Kim JE (2019) Correlation between physicochemical properties and biological half-life of triazole fungicides in perilla leaf. *Journal of Applied Biological Chemistry*, 62(4), 407-415. <https://doi.org/10.3839/jabc.2019.056>.
 30. Kim JE, Km JH, Lee YD, Lim CH, Hur JH, Jeong YH, Kyung KS, Kim IS, Kim JH, Moon JK et al. (2020) *The latest Pesticide Science*, pp. 305-306, 2nd edition, Sigma Press, Korea.
 31. Kim JE, Choi TH (1992) Behavior of synthetic pyrethroid insecticide bifenthrin in soil environment II identification of degradation product and leaching of bifenthrin in soil. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 11(2), 125-132.
 32. Lee MG, Hong MG, Park KS, Choi DM, Lim MH, Lee SR (2005) Procedures in establishing residue limits of pesticides on food crops in Korea. *Korean Journal of Food Science and Technology*, 37(4), 685-694.