

Research Article



CrossMark

Open Access

상추, 시금치 및 알타리무에 의한 Cyantraniliprole의 흡수이행 잔류량 평가

윤지현, 이승원, 임다정, 김선욱, 김인선*

전남대학교 농업생명과학대학 농생명화학과

Evaluation of Cyantraniliprole Residues Translocated by Lettuce, Spinach and Radish

Ji Hyun Yoon, Seung Won Lee, Da Jung Lim, Seon Wook Kim and In Seon Kim* (Department of Agricultural and Biological Chemistry, College of Agriculture and Life Sciences, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea)

Received: 14 December 2021/ Revised: 17 December 2021/ Accepted: 22 December 2021

Copyright © 2021 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

In Seon Kim

<https://orcid.org/0000-0003-1061-6848>

Abstract

BACKGROUND: Cyantraniliprole is a systemic diamide insecticide that has been used to control lepidopteran pests in agriculture. Cyantraniliprole has become an issue due to its potentiality of unexpected contamination in rotational crop cultivation. Thus, studies on the evaluation of cyantraniliprole translocated from soil into rotational crops are required.

METHODS AND RESULTS: Cyantraniliprole was treated at a yearly maximum application level onto bare soil under greenhouse conditions in two geographically different regions. Lettuce was transplanted and spinach and radish were sown onto the soil 30 and 60 days-plant back intervals (PBIs) after cyantraniliprole treatment. The QuEChERS method was modified and coupled with LC/MS/MS analysis to determine the residues of cyantraniliprole in soil and plant samples. The methods for sample preparation and instrumental conditions were validated to meet the criteria of Codex guidelines and were successful to determine cyantraniliprole quantitatively and qualitatively in the samples. Cyantraniliprole residues in lettuce samples were 0.01 mg/kg for PBI 60 and 0.02 mg/kg for PBI 30, respectively.

The residues in spinach samples were 0.01 mg/kg for PBI 60 and 0.01~0.02 mg/kg for PBI 30, respectively. Less than limit of the quantitation (LOQ) level (0.01 mg/kg) of cyantraniliprole was observed in radish samples. The residues in the plant samples were found as the levels less than maximum residue limit (MRL) for leafy and root vegetables.

CONCLUSION(S): This study suggests PBI 30~60 days for rotational cultivation of lettuce, spinach and radish in greenhouse soil treated with cyantraniliprole at a yearly maximum application level.

Key words: Cyantraniliprole, Pesticide, Plant back interval, Rotational crop

서론

Cyantraniliprole은 anthranilic diamide계 침투성 살충제로서 ryanodine 수용체에 작용하여 해충의 근육마비를 유발하는 농약성분으로 알려져 있다[1]. 국내에서 cyantraniliprole은 액상수화제와 분산성액제 등으로 제형화되어 총채벌레를 포함하는 흡즙성 해충과 더불어 담배가루이를 포함하는 나방류 해충을 방제하기 위해 널리 사용되고 있다[2]. 농촌진흥청의 농약안전정보시스템에서 제공하고 있는 자료에 따르면 현재 국내에 등록된 cyantraniliprole의 제품은 복숭아 및 사과를 포함한 과수 작물과 상추, 양상추, 순무, 무, 시금치, 파, 고추, 수박, 토마토, 가지, 케일 등을 포함한 다양한

*Corresponding author: In Seon Kim
Phone: +82-62-530-2131; Fax: +82-62-2139;
E-mail: mindzero@jnu.ac.kr

시설재배 작물을 대상으로 널리 사용되고 있다. 따라서 cyantraniliprole이 농업환경에 노출되어 비의도적인 과정을 통해 작물에 다양한 수준으로 잔류될 수 있는 가능성을 배제할 수 없다. 그러므로 cyantraniliprole에 의한 시설재배 작물의 비의도적 오염을 예방하려면 이 농약성분에 대한 흡수 이행 잔류성을 구명하는 연구가 필요하다.

우리나라의 시설재배는 일반적으로 재배기간이 짧은 다양한 작물을 연속적으로 재배하는 특성을 가지고 있다. 이러한

시설재배의 특성은 연작작물별로 등록된 농약성분이 다를 경우 작물 간에 함유할 수 있는 비의도적 잔류농약으로 인해 부적합 농산물을 유발할 수 있는 잠재성을 가지고 있다. 2020년 국립농산물품질관리원에서 제공받은 조사결과에 따르면 전작물 수확 후 휴경기간을 두고 후작물을 재배하였을 때 후작물에서 검출되는 농약성분들은 Table 1과 같았다. 검출된 농약성분들의 정확한 농도수준은 제공되지 않았지만 전작물에 사용된 농약성분이 토양에 잔류할 경우 비의도적으로 후작물에

Table 1. Pesticides detected in rotational crops grown in soil containing the pesticides used for primary crops

Pesticide	Primary crop	Rotational crop	PBI (day)	MRL (mg/kg) for rotational crop
Abamectin	Pepper	Perilla leaves	15	0.7
	Pepper	Chamnamul	15	0.2(leafy vegetable)
Acetamiprid	Pepper	Perilla leaves	15	10
	Pepper	Chamnamul	15	5.0(leafy vegetable)
Benfuracarb	Pepper	Perilla leaves	15	-
	Pepper	Chamnamul	15	-
Buprofezin	Pepper	Perilla leaves	15	-
	Pepper	Chamnamul	15	-
Cadusafos	Welsh onion	Carrot	30	0.05
Carbofuran	Welsh onion	Melon	30	0.05
	Pepper	Perilla leaves	15	-
	Pepper	Chamnamul	15	-
Chlorothalonil	Onion	Lettuce	30	5.0 ^T
	Cucumber	Lettuce	10	5.0 ^T
Clothianidin	Korean cabbage	Spinach	30	3.0(leafy vegetable)
	Pepper	Chamnamul	15	3.0(leafy vegetable)
Deltamethrin	Pepper	Chamnamul	15	2.0
Diazinon	Mustard green	Celery	7	-
	Ssam cabbage	Coriander	3	-
	Mustard green	Bok choy	60	-
	Bok choy	Coriander	300	-
	Ssam cabbage	Crown daisy	60	-
	Ssam cabbage	Coriander	300	-
	Ssam cabbage	Chamnamul	60	-
	Pepper	Perilla leaves	15	-
	Pepper	Chamnamul	15	-
Dimethenamid	Pepper	Perilla leaves	15	0.05 ^T
	Pepper	Chamnamul	15	-
Dinotefuran	Welsh onion	Crown daisy	20	0.3
	Young radish	Crown daisy	10	0.3
	Pepper	Radish	10	0.05(radish root) 1.5(radish leaf)
	Lettuce	Korean angelica(leaves)	10	0.05 ^T (leafy vegetable)
Ethalfluralin	Pepper	Perilla leaves	15	0.05 ^T
	Pepper	Chamnamul	15	-
Ethoprophos	Pepper	Water dropwort	15	0.05 ^T (stem vegetable)
Etofenprox	Pepper	Chamnamul	15	15.0(leafy vegetable)
Fenazaquin	Perilla leaves	Korean cabbage	15	0.7(leafy vegetable)
Fipronil	Pepper	Perilla leaves	15	-
	Pepper	Chamnamul	15	-

Table 1. (Continued)

Pesticide	Primary crop	Rotational crop	PBI (day)	MRL (mg/kg) for rotational crop
Flonicamid	Pepper	Perilla leaves	15	-
	Pepper	Chamnamul	15	30.0
Fluazinam	Pepper	Perilla leaves	15	-
	Pepper	Chamnamul	15	30.0
Flubendiamide	Welsh onion	Crown daisy	20	0.02 ^T (leafy vegetable)
Fluensulfone	Pepper	Perilla leaves	15	-
	Pepper	Perilla leaves	15	-
	Pepper	Chamnamul	15	-
Fluopyram	Chicory	Coriander	30	0.04 ^T (leafy vegetable)
Fluquinconazole	Welsh onion	Crown daisy	20	0.05(leafy vegetable)
	Welsh onion	Ssam cabbage	20	0.05(leafy vegetable)
	Welsh onion	Spinach	20	0.05(leafy vegetable)
	Welsh onion	Coriander	30	0.05(leafy vegetable)
	Welsh onion	Young radish	3	0.05(leafy vegetable)
	Welsh onion	Ssam cabbage	3	0.05(leafy vegetable)
	Welsh onion	Spinach	3	0.05(leafy vegetable)
	Welsh onion	Pumpkin leaves	3	0.05(leafy vegetable)
	Welsh onion	Mustard green	3	0.05(leafy vegetable)
Fosthiazate	Pepper	Perilla leaves	15	0.5(leafy vegetable)
Hexaconazole	Pepper	Perilla leaves	15	5.0
	Pepper	Chamnamul	15	1.5
Imicyafos	Green pumpkin	Lettuce	90	-
	Cheery tomato	Welsh onion	15	-
	Pepper	Perilla leaves	15	-
	Pepper	Chamnamul	15	-
Imidacloprid	Pepper	Perilla leaves	15	3.0(leafy vegetable)
	Pepper	Chamnamul	15	1.0
Metalaxyl	Pepper	Perilla leaves	15	5.0(leafy vegetable)
	Pepper	Chamnamul	15	5.0(leafy vegetable)
Metolachlor	Pepper	Perilla leaves	15	0.05 ^T
	Pepper	Chamnamul	15	-
Napropamide	Pepper	Perilla leaves	15	0.05 ^T
	Pepper	Chamnamul	15	0.05 ^T
Pendimethalin	Pepper	Perilla leaves	15	0.05 ^T (leafy vegetable)
	Pepper	Chamnamul	15	0.05 ^T (leafy vegetable)
Prochloraz	Strawberry	Lettuce	360	-
Procymidone	Pepper	Perilla leaves	180	5.0
	Radish, Lettuce	Chamnamul	30	0.05 ^T (leafy vegetable)
	Cucumber	Chamnamul	20	2.0
	Chrysanthemum	Chard	20	0.05 ^T (leafy vegetable)
	Pepper	Perilla leaves	15	5.0
Pyridalyl	Welsh onion	Coriander	3	15.0(leafy vegetable)
Tebuconazole	Pepper	Perilla leaves	15	15.0
	Pepper	Chamnamul	15	3.0(leafy vegetable)
Tebupirimfos	Pepper	Chamnamul	15	0.07
Tefluthrin	Pepper	Perilla leaves	15	0.2
	Pepper	Chamnamul	15	0.05 ^T
Tetraconazole	Cucumber	Lettuce	0	-
Thiamethoxam	Pepper	Perilla leaves	15	10.0
	Pepper	Chamnamul	15	5.0(leafy vegetable)

잔류할 수 있다는 잠재성을 보여주고 있다. Table 1에 제시된 농약성분에 cyantraniliprole은 포함되어 있지 않지만 국내에서 다양한 시설재배 작물을 대상으로 널리 사용되고 있다는 점과 반감기가 100일 이상이고 지하수 이동성 지표인 Ground Ubiquity Score(GUS)가 3.0 이상이라는 점을 고려할 때 cyantraniliprole의 후작물 흡수이행에 따른 농산물 중 잔류성은 배제할 수 없을 것으로 사료된다. 이러한 배경을 고려하여 농촌진흥청은 Positive List System (PLS) 제도의 시행과 관련하여 후작물에 대한 잔류허용기준이 시급하게 필요한 농약성분 25종 리스트에 cyantraniliprole을 포함시켜서 관리해왔다. 따라서 cyantraniliprole의 농산물 중 안전성을 더욱 강화하기 위해서 시설재배 후작물의 흡수이행에 의한 잔류양상을 평가하는 연구가 필요하다.

농약의 후작물 흡수이행에 따른 잔류량을 평가하는 방법으로서 OECD는 세부적인 가이드라인을 제시하고 있다[3]. OECD의 가이드라인은 농약의 후작물 중 잔류량을 평가하기 위한 시험농도, 살포대상, 작물의 식재(파종) 및 재배 시기, 시료의 분석시기 및 방법 등등을 구체적으로 제안하고 있다. 시험농도의 경우 살포농도와 살포횟수를 고려한 연간 최고 살포농도를 제안하고 있으며 작물에 살포된 농약의 대부분이 토양에 낙하하여 존재한다고 가정하여 지리학적으로 다른 지역의 나지토양(bare soil)을 살포대상으로 제안하고 있다. 또한 작물의 식재(파종) 및 재배시기와 관련하여 작물식재후방 기간(Plant Back Interval, PBI)을 조사하는 시험을 제안하고 있다. 이를 위해 약제를 처리한 후 작물의 정식(파종)일을 결정할 때 전작물과 후작물 사이 휴경기간이 근접할 경우 7~30일, 그 기간이 다음 년도일 경우 270~365일 그리고 이들 조건에 해당되지 않을 경우 60~270일의 PBI를 제안하고 있다. 한편, 시료의 분석부위와 분석시기 및 분석방법은 CODEX와 SANTE의 가이드라인을 기준으로 수행하기를 제안하고 있다[4,5].

Cyantraniliprole의 주요 시설재배 작물에 대한 안전사용 기준은 현재 엽채류, 엽경채류 및 근채류를 대상으로 잠정 MRL인 0.05^T mg/kg이 설정되어 있다. 상기에서 언급한 바와 같이 cyantraniliprole은 다양한 작물에 대해 국내에서 광범위하게 사용되고 있다는 점을 고려할 때 향후 후작물 중 cyantraniliprole의 잔류양상이 변동될 것으로 예측된다. 따라서 cyantraniliprole의 정식적인 안전사용기준을 적용하여 농산물에 대한 안전성을 더욱 강화하기 위해 cyantraniliprole의 후작물 중 흡수이행에 따른 잔류량 평가가 필요하다. 이에, 본 연구에서는 cyantraniliprole의 상추, 시금치 및 알타리무에 대한 잔류량을 OECD에서 제안한 가이드라인을 참조하여 평가하여 cyantraniliprole의 안전사용기준을 설정하기 위한 기초자료를 제공하고자 하였다.

재료 및 방법

시험농약 및 시약

시험약제는 팜한농에서 구입한 10.26% 유상수화제(제품

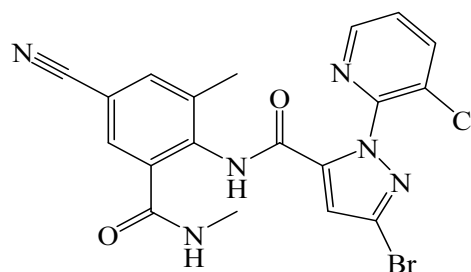


Fig. 1. Chemical structure of cyantraniliprole.

명: 베네비아)와 경농에서 구입한 5% 유제(제품명: 프로큐어)를 사용하였다(Fig. 1). 현재 cyantraniliprole은 시설작물에 두 가지 형태의 제품이 서로 다른 작기에 사용되고 있어서 이를 고려하여 시험에 사용하였다. Cyantraniliprole의 표준품(순도 94.45%)은 Dr. Ehrenstorfer GmbH (Germany)에서 구입하여 사용하였다. 유기용매는 HPLC급으로서 J.T. Baker (Phillipsburg, NJ, USA)에서 구입하여 사용하였으며, 기타 시약은 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA)에서 구입한 분석용 제품을 사용하였다. 또한, 시료에서 농약의 추출 및 정제를 위한 QuEChERS kit는 Agilent (San Francisco, CA, USA)의 제품을 구입하여 사용하였다.

시험포장 및 약제처리

시험은 시설하우스에서 수행하였으며 시험포장 1은 전라남도 담양군 대전면(35°15'13.3"N 126°53'22.2"E)에 마련하였고 시험포장 2는 충청남도 논산시 상월면(36°18'31.3"N 127°10'14.7"E)에 마련하였다. 시험작물은 알타리무(신명알타리무, 농우바이오), 상추(진청맛 청상추, 권농종묘) 및 시금치(삼산 시금치, 경신종묘)이었다. 약제는 OECD 가이드라인[3]에서 제시한 방법에 따라 제형별로 연간 최고 사용농도를 고려하여 나지토양 조건의 시험구에 68.28 g a.i./10a (베네비아 30.78 g a.i. + 프로큐어 37.5 g a.i.) 수준으로 1회 처리하였다. 시험구는 2 m × 5 m (가로 × 세로) 크기로 3반복으로 마련하였다. 시험구 사이는 1.0 m 이상의 완충구역을 두어 시험구 간의 영향을 배제하고자 하였다. 약제처리 후 시험구의 토양을 30일(PBI 30)과 60일(PBI 60) 동안 나지상태로 방치한 다음 시험작물을 20 cm × 20 cm의 재식밀도로 정식(상추) 및 파종(시금치, 알타리무)하였다. 약제처리 후 시험작물을 정식 및 파종할 때는 먼저 시험구의 토양을 동력관리기(KM WG420, 동양 농기계)를 이용하여 경운하여 충분히 혼합한 후 농기구로 고르게 정리하였다. 시험기간 동안 작물 및 환경의 관리에 현장에 상주하는 농가의 도움을 받아 관행적으로 관리하였으며 시험약제로 인한 작물의 생육의 피해는 발생하지 않았다.

시료채취

토양시료는 약제를 처리 후 작물 식재(파종) 당일과 수확일에 각 반복구당 1 kg 이상을 채취하였다. 시료는 채취 후 건조하지 않고 곧바로 2 mm 체에 통과시켜서 부유물을 제

거한 다음 폴리에틸렌 비닐봉지에 넣어서 밀봉하였으며 시험이 종료될 때까지 냉동보관(-20℃)하였다. 한편, 상추 시료와 시금치 시료는 최종 수확 7일전(50% 성숙)과 최종 수확일(100% 성숙)에 각각 채취하였으며 알타리무 시료는 지상부와 지하부로 나누어서 일시적으로 채취하였다. 상추 시료와 시금치 시료는 지상부만 채취하여 세절하였으며 알타리무 시료는 흐르는 수돗물에 가볍게 세척한 후 지하부와 지상부를 각각 적절한 크기로 세절하였다. 세절된 시료는 상기와 같이 시험이 종료될 때까지 냉동상태로 보관하였다.

시료의 추출 및 정제

시료의 추출 및 정제를 위한 방법은 QuEChERS 방법[6]을 참조하여 본 연구의 조건에 맞게 적절하게 개선하였다. 토양시료의 경우 10 g을 50 mL 원심분리튜브에 칭량하여 넣고 증류수 10 mL를 가한 다음 15분간 방치하였다. 방치 후 10 mL acetonitrile를 첨가하여 2분간 진탕한 후 4.0 g magnesium sulfate와 1.0 g magnesium chloride를 넣고 2분 동안 다시 진탕하였다. 진탕 후 3,000 rpm에서 5분 동안 원심분리한 다음 유기용매층(1.0 mL)을 취하여 25 mg PSA, 150 mg magnesium sulfate와 25 mg C18을 함유한 분말 고체상추출용 튜브에 넣고 2분 동안 추출하였다. 추출 후 시료를 8,000 rpm에서 3분 동안 원심분리 후 얻은 유기용매층(1.0 mL)을 PTFE-H (0.2 µm)로 여과한 다음 기기분석에 이용하였다. 식물시료의 경우 시료 10 g을 상기와 같이 acetonitrile와 함께 원심분리튜브에 넣고 진탕하였다. 진탕 후 튜브에 4.0 g magnesium sulfate와 1.0 g magnesium chloride를 넣고 2분 동안 다시 진탕한 다음 3,000 rpm에서 5분 동안 원심분리를 수행하였다. 상추 시료와 시금치 시료 그리고 알타리무 지상부 시료의 경우 원심분리 후 얻어진 유기용매층(1.0 mL)을 취하여 25 mg PSA, 150 mg magnesium sulfate와 2.5 mg GCB를 함유한 분말고체상 추출용 튜브에 가한 다음 2분 동안 진탕하였다. 알타리무 지하부 시료는 원심분리 후 얻어진 유기용매층(1.0 mL)을 25 mg PSA, 150 mg magnesium sulfate와 25 mg C18를 함유한 분말고체상 추출용 튜브에 넣고 2분 동안 진탕하였다. 이와 같이 진탕 후 8,000 rpm에서 3분 동안 원심분리를 수행한 후 상정액을 상기와 같이 여과하여 기기분석에 이용하였다.

Cyantraniliprole의 분석법

식물 및 토양시료 중 cyantraniliprole의 분석은 표준품의 matrix-matched 검량선의 직선성 및 결정계수(R^2), 정량한계(LOQ), 회수율시험, ion ratio 등등을 고려하여 농존진

홍청의 잔류농약분석법 가이드라인에 충족되도록 확립하였다.

Cyantraniliprole 표준품의 matrix-matched 검량선은 상기에서 얻은 대조구용 토양 및 작물시료의 추출액을 이용하여 작성하였다. Cyantraniliprole 표준품을 acetonitrile 10 mL에 녹여 1,000 mg/mL 수준의 stock solution을 조제한 후 이를 acetonitrile로 희석하여 200 mg/mL 수준의 working solution을 조제하였다. 조제한 working solution을 대조구 시료(식물 및 토양)의 추출액에 10 µL씩 첨가하여 농도가 2.0 mg/mL 수준이 되도록 조제한 다음 대조구 시료의 추출액으로 희석하여 최종 농도가 0.005~0.2 mg/L가 되도록 matrix-matched 표준용액을 조제하였다. 검량선은 표준용액 5 µL를 분석기기에 주입하여 나타난 chromatogram 상의 peak area를 기준으로 작성하였다. 분석법의 정량한계(Limit of Quantitation, LOQ)는 신호잡음비(signal to noise, S/N)의 값이 10인 조건에서 다음과 같이 계산하였다: $LOQ (mg/kg) = \text{최소검출량}(ng) \times [\text{최종 희석부피}(mL) / \text{기기 주입량}(\mu L)] \times 1/\text{시료량}(g)$. Cyantraniliprole의 회수율 시험은 대조구 토양 및 식물시료 10 g에 cyantraniliprole을 0.01 mg/kg과 0.1 mg/kg 수준으로 3반복 처리 한 다음 상기와 같이 시료를 전처리하여 수행하였다.

분석기기

사용된 기기는 Waters model ACQUITY™ UPLC™ 시스템이 구비된 Waters Xevo TQD triple quadrupole mass spectrometer (이하 'LC/MS/MS')로서 시료의 이온화는 electron spray ionization (ESI) 방법으로 수행하였으며 multiple reaction monitoring (MRM) 조건은 Table 2와 같았다. 분석에 사용된 칼럼은 CAPCELL CORE C18 (150×2.1 mm, 2.7 µm, Shiseido, Osaka, Japan)이었다. 또한, 이동상은 0.1%(v/v) formic acid가 함유된 물(A)과 acetonitrile(B) 혼합용매로서 유속 0.4 mL/min으로 다음과 같이 흘려보냈다: 50% A (1.0 min) → 100% B (2.0 min) → 100% B (3.0 min) → 50% A (4.0 min) → 50% A (5.0 min). Cyantraniliprole의 LC/MS/MS 조건은 Table 2와 같았다.

결 과

분석법의 확립

Cyantraniliprole의 분석법은 ion ratio 비율 정도, 매질 효과(matrix effect), 검량선의 직선성, 검출한계, 회수율 시험 등을 고려하여 확립하였다. 분석법의 ion ratio tolerance

Table 2. Instrumental conditions of LC/MS/MS for analysis of cyantraniliprole in multiple reaction mode

Precursor ion (m/z)	Product ions (m/z)	Operation energy (eV)	
		Declustering potential	Collision energy
475.1	286.0	23	14
	445.1	23	21

Table 3. Sample matrix effects on the calibration linearity of cyantraniliprole standard solutions

Location	Sample	Matrix effect (%) [*]
Experiment 1	Lettuce	10.914
	Soil	-1.159
	Spinach	26.107
	Soil	33.776
	Radish	1.426
	Radish leaf	3.808
Experiment 2	Soil	5.191
	Lettuce	10.925
	Soil	16.521
	Spinach	13.084
	Soil	-2.338
	Radish	8.330
	Radish leaf	14.324
	Soil	1.624

^{*} [(Slope of linearity curve in matrix - slope of linearity curve in solvent only)/(slope of linearity curve in solvent only)] × 100%.

값은 동일한 시퀀스상의 검량선에서 유기용매에 용해한 표준품의 평균값 대비 시료 매트릭스의 평균값이 ±30% 절대수준이 되도록 분석기기에 default setting으로 설정하였다. 따라서 모든 시료분석은 ±30%를 만족하는 분석법에 의해 정량적으로 수행되었으며 만약 ±30%의 수준에 충족하지 않을 경우 cyantraniliprole은 불검출(not detectable) 수준으로 인정하였다.

Cyantraniliprole의 분석에서 시료의 매질효과는 Table

3에서 제시하는 바와 같이 -2.338~33.776% 수준이었다. 매질효과가 ±10% 수준일 경우에 매질효과를 고려한 표준품의 검량선을 별도로 작성할 필요가 없으며 일반적인 방법처럼 유기용매에 용해한 표준품을 기준으로 검량선을 작성할 수 있다[7]. 본 연구에서는 매질효과가 ±10%를 넘은 시료가 있으므로 matrix-matched 검량선을 작성하여 이를 기준으로 cyantraniliprole을 정량적으로 분석하였다.

매질효과(matrix effect)를 고려한 cyantraniliprole 표준 검량선의 직선성 정도를 의미하는 결정계수(R²) 값은 상수 시료에 대해 0.999~1.000이었으며 시금치 시료에 대해 0.997~0.999, 알타리무 시료에 대해 0.998~1.000, 그리고 토양시료에 대해 0.996~1.000 수준으로서 모든 시료에서 높았다(Table 4). 이러한 결정계수 값은 cyantraniliprole을 유기용매에 용해하여 작성한 검량선의 결정계수 값인 0.996~1.000에 매우 근접하였다. 따라서 토양 및 식물시료 중 cyantraniliprole을 정량적으로 분석하는데 있어서 시료 추출물에 포함된 matrix의 영향은 매우 미비하다는 것을 알 수 있었다. 이러한 matrix-matched 표준 검량선에서 cyantraniliprole의 정량한계(LOQ)는 0.01 mg/kg이었으며 산출된 LOQ의 1/2 수준인 농도에서 조사한 back calculation 비율이 70% 이상의 환산율이 관찰되었다. 이러한 결과는 cyantraniliprole을 정량하기 위한 본 연구의 방법이 적합하게 적용될 수 있다는 것을 의미하였다.

토양 및 식물시료에서 수행한 cyantraniliprole의 회수율 시험결과는 Table 5에서 보여준 바와 같았다. 회수율 시험은 LOQ 수준과 이의 10배 수준의 농도로 수행하였다. 포장 1의 시료를 대상으로 수행한 회수율은 식물시료의 경우 평균 77.7~108.5% 수준이었으며 토양시료의 경우 평균 80.8~103.5% 수준이었다. 이러한 회수율 결과의 상대표준편차 비

Table 4. Linearity and correlation factors of determination (R²) of solvent-based calibration and matrix-matched calibration curves of cyantraniliprole

Location	Sample	Solvent-based calibration curve		Matrix-matched calibration curve	
		Linear equation	R ²	Linear equation	R ²
Experiment 1	Lettuce	y=50,284x - 51.203	1.000	y=55,772x + 30.877	0.999
	Soil	y=51,168x - 59.442	0.996	y=50,575x + 72.626	0.997
	Spinach	y=38,212x - 51.385	1.000	y=48,188x - 73.579	0.999
	Soil	y=44,632x - 27.272	0.998	y=59,707x - 35.588	0.999
	Radish	y=56,505 - 35.512	1.000	y=57,311x + 79.151	1.000
	Radish leaf	y=59,435x - 128.59	0.999	y=61,698x + 9.263	0.999
Experiment 2	Soil	y=59,473x - 67.174	1.000	y=62,560x - 87.414	0.996
	Lettuce	y=52,066x - 25.658	1.000	y=57,754x + 46.650	1.000
	Soil	y=41,183x + 101.77	0.999	y=47,987x - 31.767	0.996
	Spinach	y=48,121x - 31.633	1.000	y=54,417x - 24.116	0.997
	Soil	y=59,031x - 51.073	1.000	y=57,651x - 31.243	1.000
	Radish	y=55,355 - 21.751	1.000	y=59,966x + 36.623	0.998
	Radish leaf	y=54,070x - 7.0088	1.000	y=61,815x + 22.91	1.000
	Soil	y=59,412x - 18.227	1.000	y=60,377x - 57.634	0.999

Table 5. Recovery values of cyantraniliprole fortified in the plant and soil samples

Sample	Recovery (%) [*]			
	Fortified level (mg/kg)			
	Experiment 1		Experiment 2	
	0.01 (LOQ)	10 × LOQ	LOQ	10 × LOQ
Lettuce	77.7 ± 2.1	97.1 ± 12.2	75.9 ± 4.8	105.8 ± 5.0
Soil	83.0 ± 1.1	89.0 ± 3.3	112.3 ± 2.5	106.9 ± 0.9
Spinach	90.5 ± 3.1	95.7 ± 0.8	86.4 ± 1.2	106.3 ± 1.6
Soil	80.8 ± 4.1	102.9 ± 2.1	89.6 ± 3.7	103.6 ± 2.7
Radish leaf	81.0 ± 2.9	108.5 ± 1.4	84.2 ± 5.2	106.3 ± 1.5
Radish	80.6 ± 6.1	106.0 ± 0.6	75.5 ± 1.5	97.7 ± 5.2
Soil	103.5 ± 4.4	98.4 ± 1.9	92.3 ± 2.0	103.6 ± 2.1

^{*} Data are means±standard deviation of triplicate.

율(RSD)은 0.6~12.2%로서 양호하였다. 포장 2의 시료를 대상으로 수행한 회수율 식물시료의 경우 평균 75.5~106.3% 수준이었으며 토양시료에서 평균 89.6~112.3% 수준이었고, 이러한 결과의 RSD는 0.9~5.2%로 양호하였다. 이상과 같이 본 연구에서 확립된 cyantraniliprole에 대한 분석법은 농촌진흥청의 잔류농약분석법 가이드라인에 충족하였다.

토양시료 중 cyantraniliprole의 잔류량 평가

Cyantraniliprole의 잔류량을 평가하기 위해 나지토양에 처리한 후 30일(PBI 30)과 60(PBI 60)일이 경과한 다음 시험작물을 정식 및 파종하여 재배하였다. 시험작물을 파종 및 정식직전 cyantraniliprole의 토양 중 잔류량을 조사한 결과는 Table 6에 보여준 바와 같았다.

시험포장 1에서 상추를 정식직전 토양 중 잔류량은 PBI 30과 PBI 60에 각각 평균 0.65 mg/kg과 0.33 mg/kg 수준이었다. 시금치를 파종직전 토양 중 잔류량은 PBI 30과 PBI 60에 각각 평균 0.19 mg/kg과 0.18 mg/kg 수준이었다. 알타리무를 파종직전 토양 중 잔류량은 PBI 30과 PBI 60에서 각각 0.28 mg/kg 및 0.14 mg/kg 수준이었다. 시험작물이 재배되는 토양에 따라 잔류량은 다양하게 조사되었으며 이들 잔류량은 나지토양에 처리한 농도의 약 21~94% 수준이었다. 한편, 시험포장 2에서 상추를 정식직전 토양 중 잔류량은 PBI

30과 PBI 60에 각각 평균 0.41 mg/kg과 0.34 mg/kg이었으며 시금치를 파종직전 토양 중 잔류량은 PBI 30과 PBI 60에 각각 평균 0.25 mg/kg과 0.24 mg/kg이었다. 또한, 알타리무를 파종직전 토양 중 잔류량은 PBI 30과 PBI 60에 각각 0.56 mg/kg 및 0.58 mg/kg이었다. 이들 잔류량은 나지 토양에 처리한 농도의 약 35~84% 수준이었다. 시험포장 2에서 토양 중 잔류량은 시험포장 1과 유사하게 작물이 재배되는 토양에 따라 다양하게 조사되었으며 두 시험포장 모두 전반적으로 상추를 재배한 토양 중 잔류량이 비교적 높게 조사되었다.

식물시료 중 cyantraniliprole의 잔류량 평가

Cyantraniliprole의 시험작물 중 잔류량은 Table 7에 보여준 바와 같다. 시험포장 1에서 재배된 상추 시료 중 cyantraniliprole의 잔류량을 조사한 결과 PBI 30에 50% 성숙 개체 및 100% 성숙 개체에서 각각 0.04 mg/kg과 0.02 mg/kg 수준이었으며 PBI 60에 잔류량은 0.02 mg/kg과 0.04 mg/kg이었다. 시금치 시료 중 cyantraniliprole의 잔류량은 두 PBI에 50% 성숙 개체 및 100% 성숙 개체에서 각각 0.02 mg/kg과 0.01 mg/kg이었다. 알타리무 시료 중 cyantraniliprole의 잔류량은 두 PBI에 모든 시료에서 0.01 mg/kg 이하 수준으로 검출되었다. 한편 시험포장 2에서 재배된 상추 시료 중

Table 6. Residues of cyantraniliprole in the soil samples at dates of transplanting and sowing plants

Location	Soil for plant	Cyantraniliprole residues (mg/kg) [*]	
		PBI 30	PBI 60
Experiment 1	Lettuce	0.65 ± 0.03	0.33 ± 0.02
	Spinach	0.19 ± 0.01	0.18 ± 0.01
	Radish	0.28 ± 0.01	0.14 ± 0.01
Experiment 2	Lettuce	0.41 ± 0.01	0.34 ± 0.02
	Spinach	0.25 ± 0.01	0.24 ± 0.01
	Radish	0.56 ± 0.04	0.58 ± 0.02

^{*} Data are means±standard deviation of triplicate.

Table 7. Residues of cyantraniliprole in the plant samples after harvest

Location	Sample		Cyantraniliprole residues (mg/kg) ¹⁾	
			PBI 30	PBI 60
Experiment 1	Lettuce	1 ²⁾	0.04 ± 0.01	0.02 ± 0.01
		2 ³⁾	0.02 ± 0.01	0.04 ± 0.01
	Spinach	1	0.02 ± 0.01	0.01 ± 0.01
		2	0.02 ± 0.01	0.01 ± 0.01
	Radish	1	<0.01	<0.01
		2	<0.01	<0.01
Experiment 2	Lettuce	1	0.04 ± 0.01	0.01 ± 0.01
		2	0.02 ± 0.01	0.01 ± 0.01
	Spinach	1	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.01
		2	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.01
	Radish	1	<0.01	<0.01
		2	<0.01	<0.01

¹⁾ Data are means±standard deviation of triplicate.

²⁾ Plant at 50% matured.

³⁾ Plant at 100% matured.

cyantraniliprole의 잔류량은 PBI 30에 50% 성숙 개체 및 100% 성숙 개체에서 각각 0.04 mg/kg과 0.02 mg/kg 수준이었으며 PBI 60에 잔류량은 모두 0.01 mg/kg 수준이었다. 또한, 시금치 시료 중 cyantraniliprole의 잔류량은 두 PBI에 50% 성숙 개체 및 100% 성숙 개체에서 모두 0.01 mg/kg이었다. 알타리무 시료 중 cyantraniliprole의 잔류량은 두 PBI에 모든 시료에서 0.01 mg/kg 이하 수준으로 시험포장 1의 결과와 유사하였다. 이상의 결과를 볼 때 cyantraniliprole의 시험작물 중 잔류량은 두 시험포장 사이에 현저하게 다르지 않았다. 이러한 결과는 cyantraniliprole이 본 시험에서 처리된 농도수준으로 토양에 잔류한 상태에서 PBI 30과 PBI 60에 해당되는 휴경기간이 경과한 후 작물을 연속해서 재배할 경우 흡수이행되어 잔류될 수 있는 수준이 PLS 기준(0.01 mg/kg)과 비교하여 현저하게 차이나지 않다는 것을 의미하였다.

고 찰

본 연구는 토양에 잔류하는 cyantraniliprole이 연속(후)작물에 흡수이행되어 후작물에 다시 잔류할 수 있을 가능성을 평가하여 cyantraniliprole의 안전사용기준을 설정하는데 필요한 기초자료를 제공하고자 하였다. Cyantraniliprole을 시험대상으로 선정한 이유는 국내에서 이 농약성분이 다양한 시설재배 작물에 사용되고 있으므로 연속적으로 재배되는 후작물 중 잔류양상에 기초한 농산물안전성 평가시험이 필요하다고 생각되었기 때문이었다. 시험을 위해 나지토양에 cyantraniliprole을 연간 최대 살포농도의 수준으로 처리한 다음 30일(PBI 30)과 60일(PBI 60) 동안 방치(휴경)기간을 가진 후 시험작물을 정식 및 파종하여 관행적으로 재배하였다. 시험포장은 OECD 가이드라인[3]에서 언급한 바와 같이 지리학적으로 서로 다른 지역을 고려하여 전라남도 담양

(포장 1)과 충청남도 논산(포장 2)에 위치한 시설하우스이었으며 후작물은 상추, 시금치 및 알타리무를 대표작물로 시험하였다.

시험포장 1에서 재배한 상추 시료에 잔류하는 cyantraniliprole의 농도를 정식직전에 토양 중 잔류하는 농도에 대비한 bioconcentration ratio (BCR)를 조사한 결과 0.03~0.12이었으며 시험포장 2에서 재배한 상추시료 중 BCR은 0.03~0.05이었다. 시금치 시료의 경우 파종직전에 토양 중 잔류하는 농도에 대비한 cyantraniliprole의 BCR은 시험포장 1에서 0.06~0.11이었으며 시험포장 2에서 0.04 수준이었다. 알타리무 시료의 경우 파종직전에 토양 중 잔류하는 농도에 대비한 cyantraniliprole의 BCR은 시험포장 1에서 0.04~0.07이었으며 시험포장 2에서 0.01 수준이었다. 시험작물의 cyantraniliprole의 BCR을 비교하였을 때 시험포장 2보다 시험포장 1에서 비교적 높았다. 하지만 현저한 차이는 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 토양 중 잔류하는 cyantraniliprole이 후작물로 흡수이행될 수 있는 가능성은 높지 않다는 것을 의미하였다. 현재 cyantraniliprole의 시설재배 작물에 대한 안전사용기준은 엽채류, 엽경채류 및 근채류를 대상으로 잠정 MRL인 0.05^T mg/kg이 설정되어 있다. 그러므로 시험작물에 대해 cyantraniliprole의 안전사용기준이 0.05 mg/kg으로 설정될 경우 토양 중 잔류하는 cyantraniliprole의 흡수이행으로 인한 상추, 시금치 및 알타리무의 부적합 가능성은 낮을 것으로 사료되었다.

농작물 및 농경지에 살포된 농약의 행적은 여러 경로를 거쳐 다양하게 예측될 수 있지만 살포량의 대부분이 토양에 잔류하게 된다[8]. 토양 중 잔류하는 농약은 용탈, 표층이동, 휘발, 화학적 및 생물학적 분해과정을 거쳐 잔류농도가 감소한다[9]. 또한 살포된 농약은 토양에서 흡착 및 탈착과정을 거쳐서 2차적인 행적형태를 갖게 되며[10,11] 농약의 특성에 따

라 식물에 흡수되어 잔류하게 된다[12-14]. 우리나라가 현재 본격적으로 시행하고 있는 Positive List System (PLS) 제도의 시행과 관련하여 우려되고 있는 농약의 행적은 토양에서 식물체로 흡수에 의한 잔류이다. 우리나라 경우처럼 연중 다양한 작물을 재배하는 작부체계에서 먼저 재배한 작물(전작물)과 나중에 재배한 작물(후작물) 간에 등록된 농약성분이 허용되지 않을 경우 2차적으로 흡수이행된 농약성분의 잔류량이 0.01 mg/kg 이상이면 후작물은 부적합 농산물로 판정될 수 있기 때문이다. 따라서 농산물 안전성을 강화하고 부적합 농산물의 발생을 예방하기 위해서 토양잔류 농약의 후작물 중 잔류양상을 파악하는 것이 필요하다. 이와 관련하여 Lim 등[15]은 전작물에 사용된 농약이 후작물로 흡수이행되더라도 그 잔류량이 PLS 또는 잔류허용기준을 충족하기 위해서 필요한 휴경기간 즉, 작물식재후방기간(PBI)을 토양 중 잔류량과 작물 중 잔류량을 토대로 산출된 BCR에 기초하여 예측하였다. 이러한 방법은 OECD 가이드라인을 따른 본 연구의 시험방법과 상이하다. 두 방법에서 예측된 cyantraniliprole의 PBI는 시험결과가 충분하지 않아 직접 비교할 수 없다. 하지만 OECD 가이드라인에서 권고하고 있는 농약의 토양 중 잔류량이 최대인 조건이라 할 수 있는 'Extreme Case(최악조건)'을 고려할 때 가장 안전한 cyantraniliprole의 PBI는 잠정 MRL인 0.05^T mg/kg에 대비하여 30~60일 이내일 것으로 사료된다. 유럽식품안전국(European Food Safety Authority, EFSA)에서 발간하고 있는 EFSA Journal은 2019년도에 cyantraniliprole에 대한 후작물 잔류성에 대한 연구보고서를 발표한 바 있다[16]. EFSA에 따르면 cyantraniliprole을 Good Agricultural Product(GAP) 기준 사용농도의 3배(3N) 수준으로 나지토양에 처리한 후 후작물로서 상추를 재배한 다음 잔류량을 조사한 결과 장기간의 후작물 잔류시험이 필요한 것으로 알려졌다. 이것은 cyantraniliprole과 이의 대사산물이 토양에 잔류하는 특성이므로 후작물도 그에 상응하는 기간 동안 재배하여 안전사용기준을 설정해야 한다는 의미이다. 따라서 EFSA는 중국이 신청한 cyantraniliprole의 상추에 대한 후작물 잔류시험을 장기간 PBI를 기준으로 시험하기를 권하고 있으며 현재로서는 중국에서 일반적으로 상추를 재배하는 기간인 120일을 cyantraniliprole의 안전성이 확보된 기간이라고 잠정적으로 결론을 내렸다. 이러한 연구보고를 고려할 때 본 연구의 시험을 통해 제시된 cyantraniliprole의 상추, 시금치 및 알타리무에 대한 PBI를 잠정 MRL에 대비하여 30~60일로 제안하는 것이 큰 무리는 아니라고 생각된다. 하지만, 이를 위해서는 OECD 가이드라인에 기초한 후작물 PBI 시험[3], 추가적으로 토양 및 작물 중 잔류량을 고려한 BCR에 기초한 PBI 시험[17,18], 그리고 전작물을 직접 재배하면서 cyantraniliprole을 사용한 후 일정기간의 휴경기간을 두고 후작물을 재배하여 산출된 잔류양에 기초한 PBI 시험[19] 등을 수행해야 면밀하게 검토할 필요가 있었다. 아울러서 일본의 경우처럼[20] 토양 중 잔류량의 반감기가 100일이 넘을 경우 농약을 등록할 때 후작물 잔류시험을 수행하도록 권고함으로써 후작물의

농약에 대한 안전성을 확보할 수 있는 PBI를 제시하는 방안도 필요하다고 생각한다.

Note

The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgement

This work was funded by the Rural Development Administration (Grants PJ015053 and PJ015956) of Republic of Korea.

References

1. Wang R, Zhang W, Che W, Qu C, Li F, Desneux N, Luo C (2017) Lethal and sublethal effects of cyantraniliprole, a new anthranilic diamide insecticide, on *Bemisia tabaci* (Hemiptera: Aleyrodidae) MED. Crop Protection, 91, 108-113. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cropro.2016.10.001>.
2. Lee M, Lee H, Lee H, Lee S, Kim J, Kim S, Kim Y, Suh J, Youn Y (2014) Effect of cyantraniliprole against of *Bemisia tabaci* and prevention of tomato yellow leaf curl virus (TYLCV). Korean Journal of Pesticide Science, 18, 33-40. <http://dx.doi.org/10.7585/kjps.2014.18.1.33>.
3. OECD (2016) Draft guidance document on residues in rotational crops. OECD Environ. Health Safety Public. 1, 1-46. Available at https://www.oecd.org/env/ehs/testing/OECDRotationalCropGuidelineDraftVersion_19%July2016..AEpdf.
4. Codex Alimentarius. Guidelines for the Design and Implementation of National Regulatory Food Safety Assurance Programme Associate with the Use of Veterinary Drugs in Food Producing Animals CAC/GL 71. 2009. Available online: http://www.fao.org/imput/download/standards/11252/CXG_071e_2014.pdf.
5. SANTE Guidance Document on Analytical Quality Control and Validation Procedures for Pesticide Analysis in Food and Feed; SANTE/11813/2017; European Commission Directorate General for Health and Food Safety: Brussels, Belgium, 2018.
6. Anastassiades M, Lehotay SJ (2003) Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and dispersive solid-phase extraction for the determination of pesticide residues in produce. Journal of AOAC International, 86, 412-431. <https://doi.org/10.1093/jaoac/86.2.412>.

7. Dong M, , Nie D, Tang H, Rao Q, Qu M, Wang W, Han L, Song W, Han Z (2015) Analysis of amicarbazone and its two metabolites in grains and soybeans by liquid chromatography with tandem mass spectrometry. *Journal of Separation Science*, 38, 2245-2252. <https://doi.org/10.1002/jssc.201500265>.
8. EL-Saeid M, Alghamdi AG (2020) Identification of pesticide residues and prediction of their fate in agricultural soil. *Water, Air, and Soil Pollution*, 231: 284, 1-10. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04619-6>.
9. Remucal C (2014) The role of indirect photochemical degradation in the environmental fate of pesticides: a review. *Environmental Science: Processes and Impacts*, 16, 628-653. <https://doi.org/10.1039/D1EM90040D>.
10. Wauchope RD, Yeh S, Linders Jan BHJ, Kloskowski R, Tanaka K, Rubin B, Katayama A, Kördel W, Gerstl Z, Lane M et al (2002) Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. *Pest Management Science*, 58, 419-445. <https://doi.org/10.1002/ps.489>.
11. Kah M, Brown CD (2007) Changes in pesticide adsorption with time at high soil to solution ratios. *Chemosphere*, 68, 1335-1343. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.01.024>.
12. Hwang K, Yoo SC, Le S, Moon JK (2018) Residue level of chlorpyrifos in lettuces grown on chlorpyrifos-treated soils. *Applied Science*, 8, 2343, 1-10. <https://doi.org/10.3390/app8122343>.
13. Park S, Yoo J, Oh K, Park B, Kim S, Chon K, Kwon H, Hong S, Moon B, Choi H (2017) Uptake and translocation of the soil residual pesticides into the vegetable crop. *Korean Journal of Pesticide Science*, 21, 298-309. <https://doi.org/10.7585/kjps.2017.21.3.298>.
14. Hwang J, Zimmerman A, Kim J (2018) Bioconcentration factor-based management of soil pesticide residues: Endosulfan uptake by carrot and potato plants. *Science and Total Environment*, 627, 514-522. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.208>.
15. Lim DJ, Kim SW, Kim YE, Yoon JH, Cho HJ, Shin BG, Kim HY, Kim IS (2021) Plant-back intervals of imicyafos based on its soil dissipation and plant uptake for rotational cultivation of lettuce and spinach in greenhouse. *Agriculture*, 11, 495, 1-10. <https://doi.org/10.3390/agriculture11060495>.
16. Anastassiadou M, Brancato A, Cabrera LC, Greco L, Jarrah S, Kazocina A, Leuschner R, Magrans JO, Miron L, Nave S et al (2019) Modification of the existing maximum residue levels for cyantraniliprole in Chinese cabbages, blackberries and raspberries. *EFSA Journal*, 17, 5903, 27. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2019.5903>.
17. Hwang JI, Kwak SY, Lee SH, Kang MS, Ryu JS, Kanf JG, Jung HH, Hong SH and Kim JE (2016) Establishment of safe guideline based on uptake pattern of pesticide residue from soil by radish. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 35, 278-285. <https://doi.org/10.5338/KJEA.2016.35.4.36>.
18. Park SW, Ryu JH, Oh KS, Park BJ, Kim SS, Chon KM, Kwon HY, Hong SM, Moon BC, Choi H (2017) Uptake and translocation of the soil residual pesticides into the vegetable crop. *Korean Journal of Pesticide Science*, 21, 298-309. <https://doi.org/10.7585/kjps.2017.21.3.298>.
19. Kim YE, Yoon JH, Lim DJ, Kim, SW, Cho H, Shin BG, Kim HY, Kim IS (2021) Plant back interval of fluopyram based on primary crop-derived soil and bare soil residues for rotational cultivation of radish. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 40, 99-107. <https://doi.org/10.5338/KJEA.2021.40.2.12>.
20. Motoki Y, Iwafune T, Seike N, Otani T, Akiyama Y (2015) Relationship between plant uptake of pesticides and water-extractable residue in Japanese soils. *Japan Pesticide Science*, 40, 175-183. <https://doi.org/10.1584/jpestics.D15-017>.