

FOOD&CHEMISTRY

# Residual characteristics and safety assessments of prochloraz and its metabolites in *Aster yomena* using QuEChERS and LC-MS/MS

Hyeon-Jin Lim, Young-Shin Kim, Chi-Hwan Lim\*

Agricultural Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

\*Corresponding author: [chlim@cnu.ac.kr](mailto:chlim@cnu.ac.kr)

## Abstract

Although *Aster yomena* has recently attracted attention for its potential anti-cancer, antimicrobial, and immune-boosting effects, there are concerns about residual pesticides because they are consumed in salad-like forms. This study investigated residual characteristics and human dietary risks of the imidazole fungicide prochloraz applied to the herbal medicine *Aster yomena* with different spray frequency and timing. Residual analysis of prochloraz and its three main metabolites (BTS44595, BTS44596, and 2,4,6-trichlorophenol) in *Aster yomena* samples was performed using the QuEChERS method and LC-MS/MS. Mean recovery rates of the fungicide and its metabolites were satisfactory in the range of  $80.1 \pm 1.2\%$  to  $108.2 \pm 3.8\%$ . The residual concentration of the fungicide calculated as the sum of prochloraz and its metabolites was the highest ( $4.14 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) in the *Aster yomena* sample applied three times at weekly intervals with the fungicide until immediately before harvest. The fungicide residue concentration in the *Aster yomena* was below the method-limit of quantification (MLOQ) when it was applied twice at the interval of 9 day until 21 days before harvest. The theoretical maximum daily intake of prochloraz, calculated based on the daily intake of *Aster yomena*, mean adult body weight, and the highest residue level analyzed in the this study, was safe at  $< 80\%$  of the acceptable daily intake of the fungicide ( $0.01 \text{ mg}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{bw}^{-1} \cdot \text{day}$ ). In conclusion, the triple application method with prochloraz at weekly intervals until the harvest day is recommended to produce safe *Aster yomena* from the fungicide residues and risks to humans.

## OPEN ACCESS

**Citation:** Lim HJ, Kim YS, Lim CH. 2024. Residual characteristics and safety assessments of prochloraz and its metabolites in *Aster yomena* using QuEChERS and LC-MS/MS. Korean Journal of Agricultural Science 51:205-216. <https://doi.org/10.7744/kjoas.510211>

**Received:** March 20, 2024

**Revised:** May 07, 2024

**Accepted:** May 16, 2024

**Copyright:** © 2024 Korean Journal of Agricultural Science

 This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

**Keywords:** *Aster yomena*, LC-MS/MS, metabolites, prochloraz, QuEChERS

## Introduction

쑥부쟁이(*Aster yomena*)는 철, 인, 비타민 A, B, C 등의 생리 활성 성분이 다양하게 함유되어 있어 한의학 및 민간요법에서 기침, 천식 치료에 사용하고 있다(Lee, 2015; Seo, 2019). 쑥부쟁이 효능에 대한 과학적 연구로 항암, 항균, 항산화, 항치매, 항비만 및 면역력 증진 효과가 있음이 보고됨에 따라 쑥부쟁이를 이용한 조리법, 기능성식품, 화장품 등의 연구개발이 다양하게 진행되고 있다(Lee, 2015; Seo, 2019). 특히, 쑥부쟁이 추출물은 알레르기 코 결막염과 같은

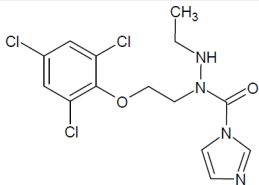
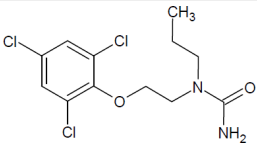
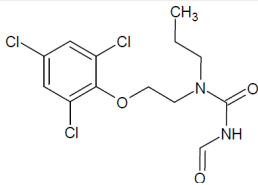
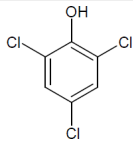
과민면역완화에 대한 기능성식품원료로 2019년부터 식품의약품안전처에 등록되었다(Hwang, 2020). 쑥부쟁이는 농약이 부착할 수 있는 면적이 많은 엽채류이며(Jin et al., 2018), 대체로 가볍게 데쳐 먹거나 샐러드 섭취 및 약용으로 사용하기 때문에 농약 잔류 분석이 중요하다(Lee, 2015; Seo, 2019). 그러나 재배면적이 1,000 ha 미만 소면적 재배 작물이기 때문에 국내 MRL (maximum residue limits; 잔류허용기준) 설정이 활발히 진행되지 않아 glufosinate와 pyrimethanil 외에는 설정되지 않았다(Jin et al., 2018; MFDS, 2023a).

시들음병 및 탄저병 방제용 prochloraz는 탈메틸 효소 기능을 저해하여 진균의 세포막 구성 성분인 ergosterol 생합성을 저해하는 imidazole 계열 침투이형성 살균제이다(Park et al., 2003). 일반적으로 prochloraz가 식물체 내로 침투하게 되면 imidazole 고리가 끊어지면서 대부분 분해된 대사 물질 2,4,6-trichlorophenol (2,4,6-TCP)와 N-propyl-N-[2-(2,4,6-trichlorophenoxy) ethyl] urea (BTS 44595)로 존재한다(Choi et al., 2002; Table 1). 처리된 작물이 사료로 사용된 경우에는 축산물에서도 대사물질 형태로 잔류할 수 있다고 보고되었다(Park and Choi, 2020). 이 물질들에 대해 미국 환경청(Environmental Protection Agency, EPA)에서는 쥐를 이용한 동물 실험 결과를 토대로 독성과 잠재적 발암성을 가지고 있는 유해 물질로 지정하고 있다(EPA and IRIS, 1989; Fang et al., 2017). 식품의약품안전처는 prochloraz의 MRL을 현재 46개 농산물에 대하여 설정, 고시하여 안전 사용기준을 엄격하게 제한하고 있으나 쑥부쟁이는 MRL 미설정 상태이다(MFDS, 2023a).

2019년부터 국내에서도 잔류 농약 안전성 확보의 필요성에 따라 농약 허용물질목록 관리제도(positive list system, PLS)를 전면 시행하여 MRL이 없는 농약에 대해 일률적으로 0.01 mg·kg<sup>-1</sup>의 기준을 적용하고 있다(MFDS, 2017a). 이로 인해 쑥부쟁이 등 소면적 재배 작물은 등록 농약의 다양성이 적어 농약 사용에 어려움이 있다. 이를 해소하기 위해 농촌진흥청에서는 농약 등록 직권 시험을 수행해 오고 있다(Bae et al., 2012).

따라서 본 연구는 쑥부쟁이에서의 prochloraz 및 대사물질의 잔류양상을 구명하고, 위해성을 평가하여 안전사용 기준 및 MRL 신규 설정의 근거가 되는 기초 자료를 제공하기 위해 수행되었다.

**Table 1.** Chemical structures of prochloraz and metabolites.

| Common name        | Prochloraz                                                                          | BTS44595                                                                            | BTS44596                                                                             | 2,4,6-Trichlorophenol                                                                 |
|--------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Chemical structure |  |  |  |  |
| IUPAC name         | N-propyl-N-[2-(2,4,6-trichlorophenoxy) ethyl] imidazole-1-carboxamide               | 2-Propyl-1-[2-(2,4,6-trichlorophenoxy) ethyl] urea                                  | N-formyl-N'-propyl-N'-2-(2,4,6-trichlorophenoxy) ethylurea                           | 1-hydroxy-2,4,5-trichlorobenzene                                                      |
| Molecular weight   | 376.67 g·mol <sup>-1</sup>                                                          | 325.62 g·mol <sup>-1</sup>                                                          | 353.63 g·mol <sup>-1</sup>                                                           | 197.45 g·mol <sup>-1</sup>                                                            |

## Materials and Methods

### 시약및 기기

Acetonitrile (HPLC grade)은 Fisher (USA)사, acetic acid (99.5%)는 Samchun (Korea)사의 제품을 사용하였다. 교반기는 Coloriance (China)의 SHK, 원심분리기는 Hanil (Korea)사의 MF550을 사용하였다. 시료 추출 과정에는

QuEChERS original kit (4 g MgSO<sub>4</sub>, 1 g NaCl), 정제 과정에는 QuEChERS dispersive kit (150 mg MgSO<sub>4</sub>, 25 mg primary secondary amine)를 Phenomenex (USA)사에서 구입하여 사용하였다. 표준품은 prochloraz (1,001.5 mg·L<sup>-1</sup>), 2,4,6-TCP (1,001.6 mg·L<sup>-1</sup>)는 Kemidas (Korea), BTS44595 (1,000.0 mg·L<sup>-1</sup>), BTS44596 (1,000.0 mg·L<sup>-1</sup>)는 Accu-standard (USA)사의 제품을 사용하여 AB Sciex 4000 Q TRAP LC-MS/MS system (USA)와 Agilent 1260 series HPLC (USA)로 분석하였다(Table 2).

**Table 2.** The instrumental condition of LC-MS/MS for quantitative analysis of prochloraz, BTS44595, BTS44596, and 2,4,6-Trichlorophenol in *Aster yomena*.

|                       |                                                                       |                                                              |                                     |                           |                                                              |                              |                     |             |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------------------------------|------------------------------|---------------------|-------------|
| Instrument            | AB 4000 Q TRAP LC-MS/MS system with Agilent 1260 series HPLC (USA)    |                                                              |                                     |                           |                                                              |                              |                     |             |
| Oven temp.            | 40°C                                                                  |                                                              |                                     |                           |                                                              |                              |                     |             |
| Run time              | 10 min                                                                |                                                              |                                     |                           |                                                              |                              |                     |             |
| Mobile phase & Column | A: 0.01% Acetic acid in water<br>B: 0.01% Acetic acid in acetonitrile |                                                              |                                     |                           |                                                              |                              |                     |             |
|                       | For prochloraz, BTS44595, BTS44596                                    |                                                              |                                     | For 2,4,6-Trichlorophenol |                                                              |                              |                     |             |
|                       | Time (min)                                                            | A%                                                           | Flow (mL·min <sup>-1</sup> )        | Time (min)                | A%                                                           | Flow (mL·min <sup>-1</sup> ) |                     |             |
|                       | 0.00                                                                  | 30.0                                                         | 0.3                                 | 0.00                      | 17                                                           | 0.4                          |                     |             |
|                       | 3.00                                                                  | 5.0                                                          | 0.3                                 | 10.00                     | 17                                                           | 0.4                          |                     |             |
|                       | 5.00                                                                  | 5.0                                                          | 0.3                                 |                           |                                                              |                              |                     |             |
|                       | 5.01                                                                  | 30.0                                                         | 0.3                                 |                           |                                                              |                              |                     |             |
|                       | 10.00                                                                 | 30.0                                                         | 0.3                                 |                           |                                                              |                              |                     |             |
|                       | Column                                                                | Phenomenex, Kinetex®<br>C18 100A, 2.6 µm,<br>100 mm × 2.1 mm |                                     | Column                    | Phenomenex, Kinetex®<br>C18 100A, 2.6 µm,<br>100 mm × 4.6 mm |                              |                     |             |
|                       | Injection volume                                                      | 3 µL                                                         |                                     | Injection volume          | 7 µL                                                         |                              |                     |             |
| Temperature (TEM)     | 350°C                                                                 |                                                              |                                     |                           |                                                              |                              |                     |             |
| Gas                   | CUR: 25 psi, CAD: medium, Gas 1: 50 psi, Gas 2: 50 psi                |                                                              |                                     |                           |                                                              |                              |                     |             |
| MRM condition         | Compound                                                              | Precursor ion<br>(m·z <sup>-1</sup> )                        | Product ion<br>(m·z <sup>-1</sup> ) | Dwell<br>(msec)           | CE<br>(V)                                                    | Polarity                     | Ionspray<br>voltage | RT<br>(min) |
|                       | Prochloraz                                                            | 376.139                                                      | 308.200                             | 200                       | 15                                                           | +                            | +5,500 V            | 1.51        |
|                       |                                                                       |                                                              | 266.100                             |                           | 23                                                           |                              |                     |             |
|                       | BTS44595                                                              | 324.873                                                      | 282.200                             |                           | 19                                                           |                              |                     | 1.42        |
|                       |                                                                       |                                                              | 308.100                             |                           | 45                                                           |                              |                     |             |
|                       | BTS44596                                                              | 353.090                                                      | 308.100                             |                           | 21                                                           |                              |                     | 1.25        |
|                       |                                                                       |                                                              | 70.100                              |                           | 27                                                           |                              |                     |             |
|                       | 2,4,6-Trichlorophenol                                                 | 194.840                                                      | 35.100                              | 500                       | -44                                                          | -                            | -4,500 V            | 3.07        |
|                       |                                                                       | 196.875                                                      | 34.900                              |                           | -50                                                          |                              |                     |             |

LC-MS/MS, liquid chromatography-tandem mass spectrometry; HPLC, high performance liquid chromatography; CUR, curtain gas; CAD, collision gas; MRM, multiple-reaction monitoring; CE, collision energy; RT, retention time.

표준 시약 제조

Prochloraz, BTS44595, BTS44596 표준품을 acetonitrile (0.4% acetic acid 함유)로 희석하여 각각의 100 mg·L<sup>-1</sup> stock solution을 조제한 후 일정량을 취하여 0.004, 0.01, 0.02, 0.04, 0.1, 0.2, 0.4, 1, 2, 4, 10 mg·L<sup>-1</sup> 혼합 working standard solution을 조제하였다. 2,4,6-TCP는 동일 용매로 0.005, 0.01, 0.02, 0.04, 0.08, 0.1, 0.2 mg·L<sup>-1</sup>의 단독

working standard solution을 조제하였다. 조제한 각 농도의 working standard solution은 처리구 시료와 동일한 전처리법을 적용한 무처리구 시료 추출액과 혼합(1 : 1, v : v) 하여 matrix matched standard solution을 조제하여 검량선 작성 및 정량 분석에 사용하였다.

## 처리 약제 및 작물

포장 시험은 충청북도 괴산군 청안면 조천리 소재의 시설재배 포장에서 실시하였으며, 시험구는 수확 전 처리일을 다르게 설정하여 10 m<sup>2</sup> 크기의 3반복 구간으로 배치하였고, 무처리구와 1 m의 완충 구간을 설치하였다. 싹부쟁이에 프로클로라즈 망가니즈 50% 수화제(스포르곤, Hankooksamgong, Korea)를 2,000배 희석하여 물조리개를 이용하여 단위 면적당(m<sup>2</sup>) 처리 약량이 1 L가 되도록 토양에 관주처리 하였다.

## 시료 추출 및 기기분석

드라이아이스와 함께 마쇄한 싹부쟁이 시료를 10 g 칭량하여 50 mL 튜브에 담아 1% acetic acid 함유 acetonitrile 10 mL와 추출의 균질화를 위하여 glass bead를 넣고 교반기로 700 rpm에서 1분간 진탕한 후 original-QuEChERS kit (4.0 g MgSO<sub>4</sub>, 1.0 g NaCl)를 넣고 700 rpm으로 1분간 재진탕하였다. 추출물을 원심분리기로 4,000 rpm에서 6분간 원심분리하여 acetonitrile층과 water층을 분리하였다. 상정액 1 mL를 QuEChERS dispersive kit (150 mg MgSO<sub>4</sub>, 25 mg PSA)에 넣어 1분간 진탕한 다음 원심분리(12,000 rpm, 2분)하였다. 상정액을 PTFE 0.2 µm syringe filter로 여과한 후 acetonitrile (0.4% acetic acid함유)로 희석(1 : 1, v : v) 하고 일정량(Table 2)을 주입하여 LC-MS/MS로 분석하였다.

## 분석법 검증

분석법의 검증을 위해 기기정량한계(Instrumental limit of quantification, ILOQ), 분석법의 정량한계(Method limit of quantification, MLOQ) 및 검량선의 직선성을 구하고, 회수율 시험을 수행하였다. ILOQ는 크로마토그램상 신호 대 잡음비(signal to noise ratio, S/N)가 10 이상인 농도로 설정하였다. MLOQ는 전체 분석 과정을 통해 분석물질을 정량 할 수 있는 최저 농도로서 ILOQ 농도와 기기주입량(injection volume)을 곱하여 최소검출량(minimum detectable amount, MDA)을 산출하고, 시료 량, 기기 주입량, 희석, 농축 배수 등을 고려하여 식(1)과 같이 계산하였다(Lee, 2018).

$$\text{MLOQ (mg} \cdot \text{kg}^{-1}) = \frac{\text{MDA (ng)} \times \text{Final volume (mL)} \times \text{Dilution factor}}{\text{Injection volume (}\mu\text{L)} \times \text{Sample weight (g)}} \quad (1)$$

회수율 시험은 무처리 시료에 각 성분이 MLOQ농도와 10 MLOQ 농도가 되도록 5반복으로 처리한 후 분석하였다(Park et al., 2022).

## 저장안정성

시료 저장 기간 동안 약제의 안정성을 검증하기 위하여 싹부쟁이 시료 첫 수확 일에 드라이아이스와 마쇄한 개별 무처리 시료 10 g에 prochloraz와 대사물질 3종의 표준물질 10 mg·L<sup>-1</sup>를 각각 0.1 mL첨가하여 잔류량이 0.1 mg·L<sup>-1</sup>가 되도록 조제하였다. 균일하게 혼합하여 -20°C 냉동고에 분석 시까지 보관한 다음 LC-MS/MS로 분석하여 회수율을 산출하였다.

## 잔류 안전성 평가

잔류 안전성 평가를 위해 식품의 농약 잔류허용기준에 고시 되어있는 MRL과 국민영양통계의 식품별 섭취량과 체중을 이용하여 이론적 일일 최대 섭취량(theoretical maximum daily intake, TMDI)을 산출하였다(식(2), MFDS, 2023a; Oh et al., 2022). 식품의약품안전처(MFDS, 2023a)의 잔류허용기준에 등록된 prochloraz의 일일섭취허용량(acceptable daily intake, ADI)은  $0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg} \cdot \text{bw}^{-1} \cdot \text{day}^{-1}$ 이고, 이에 대한 TMDI의 비율로 % ADI를 산출하였다(식(3), MFDS, 2023a; Oh et al., 2022).

$$\text{TMDI } (\text{mg} \cdot \text{kg}_{\text{b.w}}^{-1} \cdot \text{day}^{-1}) = \sum_{x=i}^n \frac{\text{MRL } (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})_i \times \text{Food daily intake } (\text{kg} \cdot \text{day}^{-1})_i}{\text{Body weight (kg, KHIDI, 2021)}} \quad (2)$$

$$\% \text{ADI} = \frac{\text{TMDI } (\text{mg} \cdot \text{kg}_{\text{b.w}}^{-1} \cdot \text{day}^{-1})}{\text{ADI } (\text{mg} \cdot \text{kg}_{\text{b.w}}^{-1} \cdot \text{day}^{-1})} \times 100 \quad (3)$$

## Results and Discussion

### QuEChERS법을 사용한 Prochloraz의 LC-MS/MS 분석

현재 국립농산물품질관리원(National Agricultural Products Quality Management Service, NAQS)은 QuEChERS(quick, easy, cheap, effective, rugged, safe)방식을 적용하여 prochloraz와 2,4,6-TCP는 GC-MS/MS (gas chromatography tandem mass spectrometry)로, BTS44595와 BTS44596은 LC-MS/MS (liquid chromatography tandem mass spectrometry)로 분석하도록 하고 있다(NAQS, 2022). QuEChERS법은 추출 효율이 뛰어나고, 단시간 분석을 통해 연구자의 작업 안전과 비용 절감을 실현할 수 있는 방법이다(Kim et al., 2017; Gu et al., 2023). Prochloraz 분석을 위한 QuEChERS법은 중국, 유럽 등 해외에서도 활발히 사용되고 있다(EURL-SRM, 2014; Zhao et al., 2019; Tian et al., 2022). EU는 분석 시 LC와 GC를 교차 분석한다면, GC의 열 주입기에서 prochloraz와 대사물질 일부가 TCP로 전환이 일어나며, 기기 조건과 시료 상태에 따라 전환 정도 차이가 있음을 보고하였다(EURL-SRM, 2014). 본 연구에서도 시험에 앞서 prochloraz와 대사물질 3종의 표준 물질을 GC-MS로 분석을 검토하였다. 그 결과, 2,4,6-TCP의 선형회귀식은  $y = 98,908,078.1095x - 30,664.3682$  이었고, 직선성은  $R^2 \geq 0.999$ 이었다. Prochloraz  $0.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , BTS44595  $0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , BTS44596  $0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 의 표준물질을 2,4,6-TCP와 동일한 조건으로 GC-MS 분석한 면적값을 선형회귀식에 대입하여 각 성분들이 2,4,6-TCP로 전환된 농도를 산출하였다. 산출한 농도에 환산 계수를 곱하여 구한 전환된 최종 농도를 계산한 결과, 처리 농도 대비 prochloraz의 3.9%, BTS44595의 69.6%, BTS44596의 34.0%가 2,4,6-TCP로 전환된 것을 확인할 수 있었다(Table 3; Fig. 1). 썬부쟁이 중 잔류량을 LC-MS/MS로 분석한 결과 prochloraz, BTS44595, BTS44596 그리고 2,4,6-TCP 순으로 최대량이 2.69, 0.42, 0.86, 0.02  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 으로 나타났다. 이를 상기에 서술된 GC-MS 주입구 온도에 의해 2,4,6-TCP로 전환된 비율을 적용해 계산한 결과 2,4,6-TCP 값이 총  $0.41 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 으로 LC-MS/MS만으로 분석한  $0.02 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 보다 약 20배 높게 나타났다(Table 3). 이를 대입하여 계산된 prochloraz 전체 환산 잔류량은 LC-MS/MS로 분석한 잔류량보다 1.2배 높게 계산되었다. EURL 보고서는 prochloraz와 그 대사체를 LC와 GC로 나누어 분석하고 결과치를 합산한 경우에 LC 만으로 분석한 값보다 1.3 - 1.5배가 많게 나타났다는 결과를 제시하였다(EURL-SRM, 2014). 또한 LC 단독 분석은 2,4,6-TCP가 다른 대사체로부터 파생되는 2,4,6-TCP fragment로부터 분리가 중요하다고 보고하고 있다. 국내에서 사용되고 있는 LC와 GC의 교차 분석 결과치의 합에 의한 prochloraz정량은 재고가 필요할 것으로 사료된다. 그러므로 본 실험에서는 LC-MS/MS만

을 사용하여 prochloraz (sum)를 분석, 정량함으로써 정확한 결과치를 도출하고자 하였다(EURL-SRM, 2014; Shimshoni et al., 2020; Tian et al., 2022).

**Table 3.** Degradation of prochloraz and its metabolites to TCP in GC-MS.

| Compound   | Concentration (mg·kg <sup>-1</sup> ) | TCP conversion factor <sup>w</sup> | Converted concentration to TCP in GC-MS (mg·kg <sup>-1</sup> ) | Calculated TCP result <sup>x</sup> (mg·kg <sup>-1</sup> ) | Conversion rates to TCP in GC-MS <sup>y</sup> (%) | LC analysis result maximum conc. in <i>Aster yomena</i> (mg·kg <sup>-1</sup> ) | Calculated TCP result in <i>Aster yomena</i> <sup>z</sup> (mg·kg <sup>-1</sup> ) |
|------------|--------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| Prochloraz | 0.5                                  | 1.91                               | 0.010                                                          | 0.019                                                     | 3.9                                               | 2.69                                                                           | 0.05                                                                             |
| BTS44595   | 0.1                                  | 1.65                               | 0.042                                                          | 0.070                                                     | 69.6                                              | 0.42                                                                           | 0.18                                                                             |
| BTS44596   | 0.1                                  | 1.79                               | 0.019                                                          | 0.034                                                     | 34.0                                              | 0.86                                                                           | 0.16                                                                             |
| 2,4,6-TCP  | -                                    |                                    |                                                                | -                                                         | -                                                 |                                                                                | 0.02                                                                             |
| Total      |                                      |                                    |                                                                |                                                           |                                                   | 0.02                                                                           | 0.41                                                                             |
| 2,4,6-TCP  |                                      |                                    |                                                                |                                                           |                                                   |                                                                                |                                                                                  |

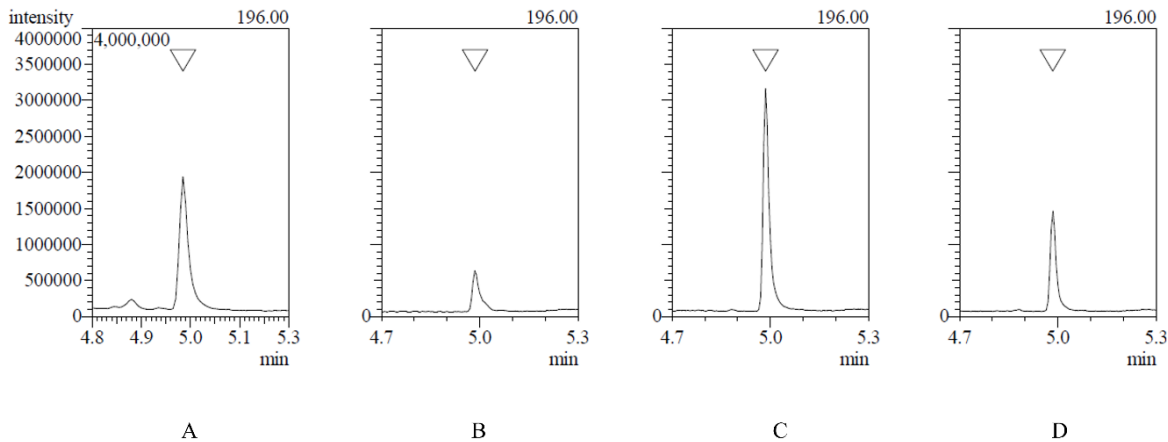
TCP, 2,4,6-trichlorophenol; GC-MS, gas chromatography-mass spectrometry; LC, liquid chromatography tandem mass spectrometry.

<sup>w</sup> (TCP conversion factor) = (TCP molecular weight)/(compound molecular weight).

<sup>x</sup> (Calculated TCP result) = (Converted Concentration to TCP in GC-MS) × (TCP conversion factor<sup>w</sup>).

<sup>y</sup> (Conversion rates to TCP in GC-MS) = (Calculated TCP result<sup>x</sup>)/(Concentration) × 100.

<sup>z</sup> (Calculated TCP result in *Aster yomena*) = (LC analysis result maximum conc. in *Aster yomena*) × (conversion rates to TCP in GC-MS<sup>y</sup>) × (TCP conversion factor<sup>w</sup>).



**Fig. 1.** 2,4,6-trichlorophenol analysis chromatogram using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). (A) 0.025 mg·kg<sup>-1</sup> 2,4,6-Trichlorophenol, (B) 0.5 mg·kg<sup>-1</sup> prochloraz, (C) 0.1 mg·kg<sup>-1</sup> BTS44595, (D) 0.1 mg·kg<sup>-1</sup> BTS44596.

**분석법 검증 결과**

정량분석을 위해 무처리 시료 추출 용액으로 matrix matched standard를 조제하여 분석한 결과 검량선의 직선성은 각 성분 모두  $R^2 \geq 0.995$ 으로 MFDS에서 규정하는 분석법 검증 기준( $R^2 \geq 0.98$ )에 적합하였고(Table 4), MLOQ는 0.01 mg·kg<sup>-1</sup>이었으며, 국내 시행 중인 PLS 기준에 적합하였다(MFDS, 2023b; Table 5).

Prochloraz 및 그 대사체인 BTS44595, BTS44596, 2,4,6-TCP의 각각 회수율은 MLOQ 농도에서 평균  $90.4 \pm 3.1$ ,  $76.0 \pm 2.2$ ,  $89.1 \pm 2.4$ ,  $107.3 \pm 4.9\%$ 이었다. 10 MLOQ 농도의 회수율은 평균  $84.8 \pm 1.6$ ,  $91.5 \pm 3.4$ ,  $75.0 \pm 1.8$ ,  $109.1$

$\pm 2.0\%$ 이었다. 또한 모체인 prochloraz 시험 시료의 잔류량이 10 MLOQ 농도를 초과하는 농도가 검출되어, 최대 잔류 농도  $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 에 대한 회수율 검증을 실시한 결과 평균  $80.1 \pm 1.2\%$ 로, 모든 회수율이 NAQS에서 고시한 70 - 120% 범위를 만족하였다(NAQS, 2023; Table 5).

**Table 4.** Linear equations of calibration curves for the quantitation of prochloraz and metabolites in *Aster yomena*.

| Compound              | Linear equation                     | $R^2$  |
|-----------------------|-------------------------------------|--------|
| Prochloraz            | $y = 6,391,392.1999x - 11,695.1706$ | 0.9999 |
| BTS44595              | $y = 57,549.6012x - 870.7081$       | 0.9984 |
| BTS44596              | $y = 1,094,781.8539x - 2,217.1033$  | 0.9985 |
| 2,4,6-Trichlorophenol | $y = 40,082.5132x - 21.0037$        | 0.9972 |

**Table 5.** Recoveries and MLOQ of prochloraz and metabolites in *Aster yomena*.

| Compound              | Fortification ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) | Recovery (%)    | MLOQ ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) |
|-----------------------|----------------------------------------------------|-----------------|-------------------------------------------|
|                       |                                                    | Mean $\pm$ S.D. |                                           |
| Prochloraz            | 0.01                                               | $90.4 \pm 3.1$  | 0.01                                      |
|                       | 0.1                                                | $84.8 \pm 1.6$  |                                           |
|                       | 4                                                  | $80.1 \pm 1.2$  |                                           |
| BTS44595              | 0.01                                               | $76.0 \pm 2.2$  | 0.01                                      |
|                       | 0.1                                                | $91.5 \pm 3.4$  |                                           |
| BTS44596              | 0.01                                               | $89.1 \pm 2.4$  | 0.01                                      |
|                       | 0.1                                                | $75.0 \pm 1.8$  |                                           |
| 2,4,6-Trichlorophenol | 0.01                                               | $107.3 \pm 4.9$ | 0.01                                      |
|                       | 0.1                                                | $109.1 \pm 2.0$ |                                           |

S.D., standard deviation; MLOQ, method limit of quantification.

### 숙부쟁이 중 Prochloraz의 저장안정성

Prochloraz, BTS44595, BTS44596은 160일, 2,4,6-TCP는 201일 간 보관 후 분석하였다. 회수율은 평균 prochloraz  $84.6 \pm 2.5\%$ , BTS44595  $71.1 \pm 0.6\%$ , BTS44596  $81.5 \pm 1.7\%$ , 2,4,6-TCP  $88.8 \pm 2.6\%$  이었다(Table 6). 국제식품규격 위원회가 제시한 회수율 허용 범위인 70 - 120%를 모두 만족하였기 때문에 시료 수확 후 보관 과정 동안 매질 및 보관 환경에 영향을 받지 않고 안정했다고 판단하였다(CAC, 2010).

**Table 6.** Storage stability recovery rate test results for prochloraz and metabolites in *Aster yomena*.

| Compound              | Storage conditions             | Fortification ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) | Recovery (%) |       |       |                 |
|-----------------------|--------------------------------|----------------------------------------------------|--------------|-------|-------|-----------------|
|                       |                                |                                                    | Rep 1        | Rep 2 | Rep 3 | Mean $\pm$ S.D. |
| Prochloraz            | $-20^\circ\text{C}$ (160 days) | 0.1                                                | 82.5         | 88.1  | 83.3  | $84.6 \pm 2.5$  |
| BTS44595              |                                |                                                    | 71.1         | 7.8   | 70.4  | $71.1 \pm 0.6$  |
| BTS44596              |                                |                                                    | 79.3         | 83.6  | 81.7  | $81.5 \pm 1.7$  |
| 2,4,6-Trichlorophenol | $-20^\circ\text{C}$ (201 days) |                                                    | 88.5         | 92.1  | 85.7  | $88.8 \pm 2.6$  |

S.D., standard deviation.

## 쑥부쟁이 재배 중 Prochloraz의 잔류 특성

Prochloraz와 2,4,6-TCP는 GC-MS/MS로, BTS44595와 BTS44596은 LC-MS/MS로 분석하여 구하는 prochloraz (sum) 정량 분석법은 GC의 주입부에서 2,4,6-TCP로 부분적 전환을 피할 수 없으므로 정량 오류를 초래할 수 있음을 위에서 증명하였다. LC-MS/MS만으로 prochloraz (sum)를 분석하는 것이 가장 간단하고 정확한 방법임을 확인하고 본 실험에 적용하였다.

프로클로라즈 망가니즈 50% 수화제의 최종 약제 처리 후 경과 일수에 따른 잔류량 감소 양상을 분석하였다. Prochloraz의 잔류량은 BTS44595의 잔류량과 BTS44596의 잔류량, 그리고 2,4,6-TCP의 잔류량에 각각의 환산계수를 곱한 후 합산하여 전체 환산 잔류량을 산출하였다. 환산 계수는 식(4) - 식(6)의 식으로 구하였고 각각 1.16, 1.07, 1.91로 계산하였다(Kim et al., 2021).

$$\text{BTS 44595 conversion factor} = \frac{\text{Prochloraz molecular weight (376.67 g}\cdot\text{mol}^{-1})}{\text{BTS 44595 molecular weight (325.62 g}\cdot\text{mol}^{-1})} \quad (4)$$

$$\text{BTS 44596 conversion factor} = \frac{\text{Prochloraz molecular weight (376.67 g}\cdot\text{mol}^{-1})}{\text{BTS 44596 molecular weight (353.63 g}\cdot\text{mol}^{-1})} \quad (5)$$

$$2,4,6\text{-TCP conversion factor} = \frac{\text{Prochloraz molecular weight (376.67 g}\cdot\text{mol}^{-1})}{2,4,6\text{-TCP molecular weight (197.45 g}\cdot\text{mol}^{-1})} \quad (6)$$

Prochloraz의 전체 환산 잔류량은 초기 잔류량이 평균  $3.82 \pm 0.23 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 이었고, 7일 후에는  $1.92 \pm 0.16 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 으로 0일 후 평균 잔류량 대비 49.7% 감소하였으며, 14일 후에는 평균  $0.87 \pm 0.11 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 으로 초기 잔류량에 비해 77.2% 감소하는 것을 알 수 있었다(Table 7).

**Table 7.** Residual concentrations of total prochloraz in *Aster yomena*.

| Test crop           | Spray day before harvest | Prochloraz concentration ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) |        |        |                        |
|---------------------|--------------------------|-------------------------------------------------------------|--------|--------|------------------------|
|                     |                          | Rep 1                                                       | Rep 2  | Rep 3  | Maximum residue        |
| <i>Aster yomena</i> | Untreated                | < MLOQ                                                      | < MLOQ | < MLOQ | < MLOQ                 |
|                     | 30 - 21                  | 0.01                                                        | < MLOQ | < MLOQ | 0.01                   |
|                     | 30 - 21 - 14             | 0.87                                                        | 1.01   | 0.74   | 1.01                   |
|                     | 21 - 14 - 7              | 1.78                                                        | 2.15   | 1.85   | 2.15                   |
|                     | 14 - 7 - 0               | 3.70                                                        | 4.14   | 3.62   | 4.14 (highest residue) |

MLOQ, method-limit of quantification.

## 노출 평가

식품의약품안전처에 따르면 전체 식품 중 잔류농약 섭취 가능 최대량은 TMDI가 ADI의 80% 이하로 관리되도록 통제된다(MFDS, 2017b). MRL 설정 기준은 4개의 그룹 유, 소아, 고령, 임산부, 국민평균으로 나누어 각각의 그룹 모두가 80% 이하로 평가된다(KCPA, 2013). 현재 우리나라에서 prochloraz MRL이 등록된 46개 작물에 미등록상태의 쑥부쟁이를 포함한 TMDI의 ADI 비율을 산출하면 Table 8과 같다. 본 실험 결과에 따른 최고 잔류량(highest residue, HR)은  $4.14 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 이었다(Table 7). 이 최대값을 prochloraz의 잠정MRL로 가정하여 대입한 결과는(MFDS,

**Table 8.** Percentage of TMDI to ADI on the prochloraz.

| ADI of prochloraz 0.01<br>(mg·kg <sub>bw</sub> <sup>-1</sup> ·day <sup>-1</sup> ) |                      | National mean (62.5 kg)          |                                                                         | Age 1 - 11 (22.1 kg)             |                                                                         | Age ≥ 65 (60.7 kg)               |                                                                         | Women (child bearing age<br>19 - 49, 58.9 kg) |                                                                         |
|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------------|----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| Food                                                                              | MRL <sup>y</sup>     | Food intake<br>(kg) <sup>z</sup> | TMDI by food<br>(mg·kg <sub>bw</sub> <sup>-1</sup> ·day <sup>-1</sup> ) | Food intake<br>(kg) <sup>z</sup> | TMDI by food<br>(mg·kg <sub>bw</sub> <sup>-1</sup> ·day <sup>-1</sup> ) | Food intake<br>(kg) <sup>z</sup> | TMDI by food<br>(mg·kg <sub>bw</sub> <sup>-1</sup> ·day <sup>-1</sup> ) | Food intake<br>(kg) <sup>z</sup>              | TMDI by food<br>(mg·kg <sub>bw</sub> <sup>-1</sup> ·day <sup>-1</sup> ) |
| Egg plant                                                                         | 2.0                  | 224.0 × 10 <sup>-5</sup>         | 7.2 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 33.3 × 10 <sup>-5</sup>          | 3.0 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 564.0 × 10 <sup>-5</sup>         | 18.6 × 10 <sup>-5</sup>                                                 | 80.5 × 10 <sup>-5</sup>                       | 2.7 × 10 <sup>-5</sup>                                                  |
| Persimmon                                                                         | 2.0                  | 901.0 × 10 <sup>-5</sup>         | 28.8 × 10 <sup>-5</sup>                                                 | 256.7 × 10 <sup>-5</sup>         | 23.3 × 10 <sup>-5</sup>                                                 | 1,354.0 × 10 <sup>-5</sup>       | 44.6 × 10 <sup>-5</sup>                                                 | 602.5 × 10 <sup>-5</sup>                      | 20.5 × 10 <sup>-5</sup>                                                 |
| Mandarin                                                                          | 3.0                  | 1,340.0 × 10 <sup>-5</sup>       | 21.4 × 10 <sup>-5</sup>                                                 | 1,604.3 × 10 <sup>-5</sup>       | 72.7 × 10 <sup>-5</sup>                                                 | 1,660.0 × 10 <sup>-5</sup>       | 27.3 × 10 <sup>-5</sup>                                                 | 1,015.5 × 10 <sup>-5</sup>                    | 17.3 × 10 <sup>-5</sup>                                                 |
| Sweet potato                                                                      | 0.05                 | 1,582.0 × 10 <sup>-5</sup>       | 1.3 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 805.7 × 10 <sup>-5</sup>         | 1.8 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 2,561.0 × 10 <sup>-5</sup>       | 2.1 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 1,249.5 × 10 <sup>-5</sup>                    | 1.1 × 10 <sup>-5</sup>                                                  |
| Sweet potato stalk                                                                | 0.05                 | 88.0 × 10 <sup>-5</sup>          | 0.1 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 22.3 × 10 <sup>-5</sup>          | 0.1 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 179.0 × 10 <sup>-5</sup>         | 0.1 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 36.0 × 10 <sup>-5</sup>                       | 0.0 × 10 <sup>-5</sup>                                                  |
| Green pepper (fresh)                                                              | 3.0                  | 491.0 × 10 <sup>-5</sup>         | 23.6 × 10 <sup>-5</sup>                                                 | 30.0 × 10 <sup>-5</sup>          | 4.1 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 732.0 × 10 <sup>-5</sup>         | 36.2 × 10 <sup>-5</sup>                                                 | 231.5 × 10 <sup>-5</sup>                      | 11.8 × 10 <sup>-5</sup>                                                 |
| Chard                                                                             | 25                   | 17.0 × 10 <sup>-5</sup>          | 6.8 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 14.0 × 10 <sup>-5</sup>          | 15.9 × 10 <sup>-5</sup>                                                 | 9.0 × 10 <sup>-5</sup>           | 3.7 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 2.0 × 10 <sup>-5</sup>                        | 0.8 × 10 <sup>-5</sup>                                                  |
| Oyster mushroom                                                                   | 0.1                  | 133.0 × 10 <sup>-5</sup>         | 0.2 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 131.7 × 10 <sup>-5</sup>         | 0.6 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 104.0 × 10 <sup>-5</sup>         | 0.2 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 159.5 × 10 <sup>-5</sup>                      | 0.3 × 10 <sup>-5</sup>                                                  |
| Balloon flower                                                                    | 0.05                 | 61.0 × 10 <sup>-5</sup>          | 0.0 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 10.7 × 10 <sup>-5</sup>          | 0.0 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 93.0 × 10 <sup>-5</sup>          | 0.1 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 26.5 × 10 <sup>-5</sup>                       | 0.0 × 10 <sup>-5</sup>                                                  |
| Perilla leaves                                                                    | 50                   | 231.0 × 10 <sup>-5</sup>         | 184.8 × 10 <sup>-5</sup>                                                | 18.7 × 10 <sup>-5</sup>          | 42.3 × 10 <sup>-5</sup>                                                 | 337.0 × 10 <sup>-5</sup>         | 277.6 × 10 <sup>-5</sup>                                                | 179.0 × 10 <sup>-5</sup>                      | 152.1 × 10 <sup>-5</sup>                                                |
| Strawberry                                                                        | 2.0                  | 394.0 × 10 <sup>-5</sup>         | 12.6 × 10 <sup>-5</sup>                                                 | 1,303.3 × 10 <sup>-5</sup>       | 118.1 × 10 <sup>-5</sup>                                                | 250.0 × 10 <sup>-5</sup>         | 8.2 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 424.5 × 10 <sup>-5</sup>                      | 14.4 × 10 <sup>-5</sup>                                                 |
| Garlic                                                                            | 0.05                 | 425.0 × 10 <sup>-5</sup>         | 0.3 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 178.3 × 10 <sup>-5</sup>         | 0.4 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 399.0 × 10 <sup>-5</sup>         | 0.3 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 345.5 × 10 <sup>-5</sup>                      | 0.3 × 10 <sup>-5</sup>                                                  |
| Crimson glory vine                                                                | 3.0                  | 3.0 × 10 <sup>-5</sup>           | 0.1 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 0.0 × 10 <sup>-5</sup>           | 0.0 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 9.0 × 10 <sup>-5</sup>           | 0.4 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 10.5 × 10 <sup>-5</sup>                       | 0.5 × 10 <sup>-5</sup>                                                  |
| Pear                                                                              | 2.0                  | 592.0 × 10 <sup>-5</sup>         | 18.9 × 10 <sup>-5</sup>                                                 | 657.3 × 10 <sup>-5</sup>         | 59.6 × 10 <sup>-5</sup>                                                 | 548.0 × 10 <sup>-5</sup>         | 18.1 × 10 <sup>-5</sup>                                                 | 329.5 × 10 <sup>-5</sup>                      | 11.2 × 10 <sup>-5</sup>                                                 |
| Raspberry                                                                         | 3.0                  | 0.0 × 10 <sup>-5</sup>           | 0.0 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 0.0 × 10 <sup>-5</sup>           | 0.0 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 0.0 × 10 <sup>-5</sup>           | 0.0 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 0.0 × 10 <sup>-5</sup>                        | 0.0 × 10 <sup>-5</sup>                                                  |
| Peach                                                                             | 2.0                  | 752.0 × 10 <sup>-5</sup>         | 24.1 × 10 <sup>-5</sup>                                                 | 788.3 × 10 <sup>-5</sup>         | 71.5 × 10 <sup>-5</sup>                                                 | 1,085.0 × 10 <sup>-5</sup>       | 35.7 × 10 <sup>-5</sup>                                                 | 438.0 × 10 <sup>-5</sup>                      | 14.9 × 10 <sup>-5</sup>                                                 |
| Apple                                                                             | 0.5                  | 3,907.0 × 10 <sup>-5</sup>       | 31.3 × 10 <sup>-5</sup>                                                 | 2,643.0 × 10 <sup>-5</sup>       | 59.9 × 10 <sup>-5</sup>                                                 | 5,539.0 × 10 <sup>-5</sup>       | 45.6 × 10 <sup>-5</sup>                                                 | 2,397.0 × 10 <sup>-5</sup>                    | 20.4 × 10 <sup>-5</sup>                                                 |
| Ginger                                                                            | 0.05                 | 29.0 × 10 <sup>-5</sup>          | 0.0 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 9.3 × 10 <sup>-5</sup>           | 0.0 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 33.0 × 10 <sup>-5</sup>          | 0.0 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 28.0 × 10 <sup>-5</sup>                       | 0.0 × 10 <sup>-5</sup>                                                  |
| Onion                                                                             | 0.05                 | 3,060.0 × 10 <sup>-5</sup>       | 2.4 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 1,511.7 × 10 <sup>-5</sup>       | 3.4 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 2,390.0 × 10 <sup>-5</sup>       | 2.0 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 2,606.5 × 10 <sup>-5</sup>                    | 2.2 × 10 <sup>-5</sup>                                                  |
| Cucumber                                                                          | 1.0                  | 1,505.0 × 10 <sup>-5</sup>       | 24.1 × 10 <sup>-5</sup>                                                 | 492.3 × 10 <sup>-5</sup>         | 22.3 × 10 <sup>-5</sup>                                                 | 1,581.0 × 10 <sup>-5</sup>       | 26.0 × 10 <sup>-5</sup>                                                 | 1,688.5 × 10 <sup>-5</sup>                    | 28.7 × 10 <sup>-5</sup>                                                 |
| Plum                                                                              | 0.3                  | 276.0 × 10 <sup>-5</sup>         | 1.3 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 163.7 × 10 <sup>-5</sup>         | 2.2 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 111.0 × 10 <sup>-5</sup>         | 0.5 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 335.0 × 10 <sup>-5</sup>                      | 1.7 × 10 <sup>-5</sup>                                                  |
| Korean melon                                                                      | 0.5                  | 822.0 × 10 <sup>-5</sup>         | 6.6 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 406.0 × 10 <sup>-5</sup>         | 9.2 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 1,288.0 × 10 <sup>-5</sup>       | 10.6 × 10 <sup>-5</sup>                                                 | 472.5 × 10 <sup>-5</sup>                      | 4.0 × 10 <sup>-5</sup>                                                  |
| Cherry                                                                            | 2.0                  | 42.0 × 10 <sup>-5</sup>          | 1.3 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 37.7 × 10 <sup>-5</sup>          | 3.4 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 18.0 × 10 <sup>-5</sup>          | 0.6 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 28.0 × 10 <sup>-5</sup>                       | 1.0 × 10 <sup>-5</sup>                                                  |
| Tomato                                                                            | 2.0                  | 1,740.0 × 10 <sup>-5</sup>       | 55.7 × 10 <sup>-5</sup>                                                 | 309.0 × 10 <sup>-5</sup>         | 28.0 × 10 <sup>-5</sup>                                                 | 2,098.0 × 10 <sup>-5</sup>       | 69.1 × 10 <sup>-5</sup>                                                 | 1,843.5 × 10 <sup>-5</sup>                    | 62.7 × 10 <sup>-5</sup>                                                 |
| Welsh Onion                                                                       | 7.0                  | 1,077.0 × 10 <sup>-5</sup>       | 17.2 × 10 <sup>-5</sup>                                                 | 399.7 × 10 <sup>-5</sup>         | 18.1 × 10 <sup>-5</sup>                                                 | 1,046.0 × 10 <sup>-5</sup>       | 17.2 × 10 <sup>-5</sup>                                                 | 878.0 × 10 <sup>-5</sup>                      | 14.9 × 10 <sup>-5</sup>                                                 |
| Grapes                                                                            | 1.0                  | 604.0 × 10 <sup>-5</sup>         | 9.7 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 710.7 × 10 <sup>-5</sup>         | 32.2 × 10 <sup>-5</sup>                                                 | 327.0 × 10 <sup>-5</sup>         | 5.4 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 643.0 × 10 <sup>-5</sup>                      | 10.9 × 10 <sup>-5</sup>                                                 |
| Soy bean                                                                          | 0.07                 | 243.0 × 10 <sup>-5</sup>         | 0.3 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 93.0 × 10 <sup>-5</sup>          | 0.3 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 511.0 × 10 <sup>-5</sup>         | 0.6 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 100.0 × 10 <sup>-5</sup>                      | 0.1 × 10 <sup>-5</sup>                                                  |
| Jujube                                                                            | 3.0                  | 18.0 × 10 <sup>-5</sup>          | 0.9 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 15.3 × 10 <sup>-5</sup>          | 2.1 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 31.0 × 10 <sup>-5</sup>          | 1.5 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 10.5 × 10 <sup>-5</sup>                       | 0.5 × 10 <sup>-5</sup>                                                  |
| Bonnet bellflower                                                                 | 0.05                 | 19.0 × 10 <sup>-5</sup>          | 0.0 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 3.0 × 10 <sup>-5</sup>           | 0.0 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 33.0 × 10 <sup>-5</sup>          | 0.0 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 5.0 × 10 <sup>-5</sup>                        | 0.0 × 10 <sup>-5</sup>                                                  |
| Watermelon                                                                        | 1.0                  | 1,252.0 × 10 <sup>-5</sup>       | 20.0 × 10 <sup>-5</sup>                                                 | 1,316.0 × 10 <sup>-5</sup>       | 59.6 × 10 <sup>-5</sup>                                                 | 795.0 × 10 <sup>-5</sup>         | 13.1 × 10 <sup>-5</sup>                                                 | 1,015.0 × 10 <sup>-5</sup>                    | 17.2 × 10 <sup>-5</sup>                                                 |
| Ginseng (fresh)                                                                   | 0.3                  | 13.0 × 10 <sup>-5</sup>          | 0.1 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 11.0 × 10 <sup>-5</sup>          | 0.1 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 17.0 × 10 <sup>-5</sup>          | 0.1 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 6.0 × 10 <sup>-5</sup>                        | 0.0 × 10 <sup>-5</sup>                                                  |
| Rice                                                                              | 0.02                 | 12,657.0 × 10 <sup>-5</sup>      | 4.1 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 10,809.3 × 10 <sup>-5</sup>      | 9.8 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 14,222.0 × 10 <sup>-5</sup>      | 4.7 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 8,751.0 × 10 <sup>-5</sup>                    | 3.0 × 10 <sup>-5</sup>                                                  |
| Mushroom                                                                          | 0.5                  | 51.0 × 10 <sup>-5</sup>          | 0.4 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 20.3 × 10 <sup>-5</sup>          | 0.5 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 20.0 × 10 <sup>-5</sup>          | 0.2 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 69.5 × 10 <sup>-5</sup>                       | 0.6 × 10 <sup>-5</sup>                                                  |
| Green garlic                                                                      | 2.0                  | 3.0 × 10 <sup>-5</sup>           | 0.1 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 0.0 × 10 <sup>-5</sup>           | 0.0 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 2.0 × 10 <sup>-5</sup>           | 0.1 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 4.0 × 10 <sup>-5</sup>                        | 0.1 × 10 <sup>-5</sup>                                                  |
| Sweet pepper                                                                      | 3.0                  | 65.0 × 10 <sup>-5</sup>          | 3.1 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 43.0 × 10 <sup>-5</sup>          | 5.8 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 22.0 × 10 <sup>-5</sup>          | 1.1 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 78.0 × 10 <sup>-5</sup>                       | 4.0 × 10 <sup>-5</sup>                                                  |
| Squash                                                                            | 0.9                  | 814.0 × 10 <sup>-5</sup>         | 11.7 × 10 <sup>-5</sup>                                                 | 398.7 × 10 <sup>-5</sup>         | 16.3 × 10 <sup>-5</sup>                                                 | 1,428.0 × 10 <sup>-5</sup>       | 21.2 × 10 <sup>-5</sup>                                                 | 514.0 × 10 <sup>-5</sup>                      | 7.9 × 10 <sup>-5</sup>                                                  |
| Coastal hogfennel                                                                 | 0.07                 | 12.0 × 10 <sup>-5</sup>          | 0.0 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 0.0 × 10 <sup>-5</sup>           | 0.0 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 20.0 × 10 <sup>-5</sup>          | 0.0 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 2.5 × 10 <sup>-5</sup>                        | 0.0 × 10 <sup>-5</sup>                                                  |
| Fresh pepper leaves                                                               | 0.05                 | 18.0 × 10 <sup>-5</sup>          | 0.0 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 0.0 × 10 <sup>-5</sup>           | 0.0 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 40.0 × 10 <sup>-5</sup>          | 0.0 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 3.5 × 10 <sup>-5</sup>                        | 0.0 × 10 <sup>-5</sup>                                                  |
| Orange                                                                            | 2.0                  | 336.0 × 10 <sup>-5</sup>         | 10.8 × 10 <sup>-5</sup>                                                 | 395.0 × 10 <sup>-5</sup>         | 35.8 × 10 <sup>-5</sup>                                                 | 459.0 × 10 <sup>-5</sup>         | 15.1 × 10 <sup>-5</sup>                                                 | 239.5 × 10 <sup>-5</sup>                      | 8.1 × 10 <sup>-5</sup>                                                  |
| Sesame seed                                                                       | 0.03                 | 1.0 × 10 <sup>-5</sup>           | 0.0 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 0.0 × 10 <sup>-5</sup>           | 0.0 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 2.0 × 10 <sup>-5</sup>           | 0.0 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 0.0 × 10 <sup>-5</sup>                        | 0.0 × 10 <sup>-5</sup>                                                  |
| Oak mushroom                                                                      | 3.0                  | 155.0 × 10 <sup>-5</sup>         | 7.4 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 147.7 × 10 <sup>-5</sup>         | 20.1 × 10 <sup>-5</sup>                                                 | 209.0 × 10 <sup>-5</sup>         | 10.3 × 10 <sup>-5</sup>                                                 | 130.0 × 10 <sup>-5</sup>                      | 6.6 × 10 <sup>-5</sup>                                                  |
| Cattle meat                                                                       | 0.1                  | 2,343.0 × 10 <sup>-5</sup>       | 3.7 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 2,103.7 × 10 <sup>-5</sup>       | 9.5 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 1,526.0 × 10 <sup>-5</sup>       | 2.5 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 2,274.0 × 10 <sup>-5</sup>                    | 3.9 × 10 <sup>-5</sup>                                                  |
| Cattle by-product                                                                 | 5.0                  | 108.0 × 10 <sup>-5</sup>         | 8.6 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 24.7 × 10 <sup>-5</sup>          | 5.6 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 44.0 × 10 <sup>-5</sup>          | 3.6 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 71.0 × 10 <sup>-5</sup>                       | 6.0 × 10 <sup>-5</sup>                                                  |
| Cattle fat                                                                        | 0.5                  | 0.0 × 10 <sup>-5</sup>           | 0.0 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 0.0 × 10 <sup>-5</sup>           | 0.0 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 0.0 × 10 <sup>-5</sup>           | 0.0 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 0.0 × 10 <sup>-5</sup>                        | 0.0 × 10 <sup>-5</sup>                                                  |
| Milk                                                                              | 0.05                 | 6,994.0 × 10 <sup>-5</sup>       | 5.6 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 17,898.7 × 10 <sup>-5</sup>      | 40.6 × 10 <sup>-5</sup>                                                 | 5,564.0 × 10 <sup>-5</sup>       | 4.6 × 10 <sup>-5</sup>                                                  | 5,849.5 × 10 <sup>-5</sup>                    | 5.0 × 10 <sup>-5</sup>                                                  |
| <i>Aster yomena</i>                                                               | <b>4.14<br/>(HR)</b> | <b>1.0 × 10<sup>-5</sup></b>     | <b>0.1 × 10<sup>-5</sup></b>                                            | <b>0.0 × 10<sup>-5</sup></b>     | <b>0.0 × 10<sup>-5</sup></b>                                            | <b>4.0 × 10<sup>-5</sup></b>     | <b>0.3 × 10<sup>-5</sup></b>                                            | <b>0.0 × 10<sup>-5</sup></b>                  | <b>0.0 × 10<sup>-5</sup></b>                                            |
| <b>TMDI (sum)</b>                                                                 |                      | <b>556.8 × 10<sup>-5</sup></b>   |                                                                         | <b>798.2 × 10<sup>-5</sup></b>   |                                                                         | <b>729.5 × 10<sup>-5</sup></b>   |                                                                         | <b>457.5 × 10<sup>-5</sup></b>                |                                                                         |
| <b>TMDI/ADI (%)</b>                                                               |                      | <b>55.68%</b>                    |                                                                         | <b>79.82%</b>                    |                                                                         | <b>72.95%</b>                    |                                                                         | <b>45.75%</b>                                 |                                                                         |

TMDI, theoretical maximum daily intake; ADI, acceptable daily intake; MRL, maximum residue limits; HR, highest residue.

<sup>y</sup> Adapted from MFDS (2023b).<sup>z</sup> Adapted from KHIDI (2021).

Bold type font indicates a value calculated using a provisional MRL.

2017b) Table 8에 보여지는 바와 같이 상기 기술한 4개 그룹 순서대로 79.82, 72.95, 45.75, 55.68%로 모든 그룹에서 ADI의 80%에 미치지 못하는 수준이며, 이는 하루 동안에 prochloraz가 등록된 모든 식품을 통해 최대 잔류 허용량 만큼 섭취하여도 일일 섭취 허용량을 초과하지 않기 때문에 안전하다는 것을 나타낸다(RDA, 2020). 또한 쭉부쟁이의 추출물(분말)이 기능성 원료로 등록 되어있으므로 섭취량을 증가시켜서 안전성을 살펴보았다. 가공 분말의 경우 일일섭취량을 2 g으로 제한하고 있으며 그 이상일 경우 설사 가능성이 있다고 알려져 있다(Lee, 2014). 쭉부쟁이의 수분함량은 약 90%로(MFDS, 2023c), 이를 생쭉부쟁이로 환산하였을 때, 일일 최대 섭취량을 20 g으로 가정하고 식(3)에 적용하여 산출한 % ADI값은 68.9%로 나타났다. 다만 유소아, 임산부, 수유부는 현재 임상 결과 미비로 가공 분말 섭취를 제한하고 있는 점에는 유의해야 한다. 농약의 잔류량은 세척 과정에서 작물 침투성에 따라 다르지만, 가열 조리 후에 대부분의 잔류 농약이 80% 이상 제거된다는 연구보고가 있는 만큼(You et al., 2011), 섭취 전에 데친다면 잔류 위험도는 미미할 것으로 예상된다. 상기의 결과는 쭉부쟁이에 대한 prochloraz의 MRL 신설에 중요한 기초자료로서 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

## Conclusion

수확 7일전 처리된 시료의 최대 잔류농도는  $2.15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 로 0일차에 비해 48% 감소한 것으로 나타났다(Table 7). 위 잔류 값으로 쭉부쟁이 가공 분말의 섭취량(생쭉부쟁이 20 g)과 2021년도 국민평균 몸무게를 이용하여 상기와 동일하게 산출한 % ADI값은 62.6%로 나타났다. 이는 prochloraz manganese 50% 수화제를 쭉부쟁이 수확 7일전까지 관주 처리하여도 안전하다는 것을 나타낸다. 본 시험 결과에 따라 쭉부쟁이에 대한 안전 사용기준 설정은 2,000배 희석으로 수확 7일 전까지 7일 간격 3회 관주 처리를 고려해 보는 것을 추천한다.

## Conflict of Interests

No potential conflict of interest relevant to this article was reported.

## Acknowledgements

본 연구는 농촌진흥청(Rural Development Administration)의 농약 직권 등록 작물 잔류 시험(2023-AR-0538)으로 수행되었습니다.

## References

- Bae BJ, Lee HK, Son KA, Im GJ, Kim JB, Kim TH, Chae S, Park JW. 2012. The residue property of fungicide boscalid and fluidioxonil at the same time harvest leafy-vegetables. The Korean Journal of Pesticide Science 16:98-108. [in Korean]
- CAC (Codex Alimentarius Commission). 2010. Guidelines on good laboratory practice in pesticide residue analysis. CAC, Rome, Italy.
- Choi YH, Han SS, Kim IK. 2002. Determination of residual concentration and half-life time in soils of imidazole fungicide prochloraz. Analytical Science & Technology 15:67-71. [in Korean]
- EPA (U.S. Environmental Protection Agency), IRIS (Integrated Risk Information System). 1989. Chemical Assessment Summary, prochloraz. EPA, Washington, D.C., USA.

- EURL-SRM (EU Reference Laboratories for Residues of Pesticides-Single Residue Methods). 2014. Determination of prochloraz (sum) via its metabolites version 1, Europe. European Commission, Fellbach, Germany.
- Fang Q, Yao G, Shi Y, Ding C, Wang Y, Wu X, Hua R, Cao H. 2017. Residue dynamics and risk assessment of prochloraz and its metabolite 2,4,6-trichlorophenol in apple. *Molecules* 22:1780-1788.
- Gu SY, Lee SJ, Lee SE, Park CY, Lee JM, Park IJ, Chung YM, Jang GH, Moon GL. 2023. Selection and validation of an analytical method for trifludimoxazin in agricultural products with LC-MS/MS. *Journal of Food Hygiene and Safety* 38:79-88. [in Korean]
- Hwang KA. 2020. Functional food for immune regulation focusing on Korean native materials. *Food Industry and Nutrition* 25:11-18. [in Korean]
- Jin MJ, Park HK, Jeong HR, Lee JW, Jo SH, Noh HH, Lee JY, Kim JS, Kwon CH, Kim JE, et al. 2018. Residual characteristics and safety assessments of the fungicide fenhexamid in some minor crops. *The Korean Journal of Pesticide Science* 22:363-369. [in Korean]
- KCPA (Korea Crop Protection Association). 2013. Crop protection products Q&A. Accessed in <https://new.koreacpa.org/crop-protection/qa/166/> on 5 January 2024. [in Korean]
- KHIDI (Korea Health Industry Development Institute). 2021. Food intake statistics. Accessed in <https://www.khidi.or.kr/kps/dhraStat/intro?menuId=MENU01650&year=2021#sub04> on 5 January 2024. [in Korean]
- Kim YJ, Song JW, Chio SG, Kim JH. 2021. Residual characteristics of fungicides azoxystrobin, fluxapyroxad, and penthiopyrad on *Peucedanum japonicum* Thunb. *The Korean Journal of Pesticide Science* 25:415-424. [in Korean]
- Kim YS, Yang JY, Jin NY, Yu YM, Youn YN, Lim CH. 2017. Residue analysis of spinetoram and spinosad on paprika leaf using the modified QuEChERS pre-treatment methods. *Korean Journal of Agricultural Science* 44:487-494. [in Korean]
- Lee EY. 2018. When PLS is implemented, 931 farms receive inappropriate judgments for their agricultural products. Accessed in <http://www.farminsight.net/news/articleView.html?idxno=878> on 5 January 2024. [In Korean]
- Lee HJ. 2014. The benefits of angelica, good for cough and asthma but poisonous for diarrhea Accessed in [https://m.health.chosun.com/svc/news\\_view.html?contid=2014102702152](https://m.health.chosun.com/svc/news_view.html?contid=2014102702152) on 5 January 2024.
- Lee JA. 2015. Quality characteristics of cookies added with *Aster yomena* Powder. *The Korean Journal of Culinary Research* 21:141-153. [in Korean]
- MFDS (Ministry of Food and Drug Safety). 2017a. Notice of PLS introduction. Accessed in [https://mfds.go.kr/brd/m\\_74/view.do?seq=36124&srchFr=&srchTo=&srchWord=&srchTp=&itm\\_seq\\_1=0&itm\\_seq\\_2=0&multi\\_itm\\_seq=0&company\\_cd=&company\\_nm=&page=69](https://mfds.go.kr/brd/m_74/view.do?seq=36124&srchFr=&srchTo=&srchWord=&srchTp=&itm_seq_1=0&itm_seq_2=0&multi_itm_seq=0&company_cd=&company_nm=&page=69) on 5 January 2024. [In Korean]
- MFDS (Ministry of Food and Drug Safety). 2017b. International harmonization of supervised trials for evaluation of the pesticide residue. MFDS, Cheongju, Korea. [in Korean]
- MFDS (Ministry of Food and Drug Safety). 2023a. Pesticide MRLs in food. MFDS, Cheongju, Korea. [in Korean]
- MFDS (Ministry of Food and Drug Safety). 2023b. Practical guide for food code residue pesticide testing methods. MFDS, Cheongju, Korea. [in Korean]
- MFDS (Ministry of Food and Drug Safety). 2023c. Korean food composition database. Accessed in <https://data.mfds.go.kr/nsd/obaaa/stdDbSrchRsltList.do> on 5 January 2024. [in Korean]
- NAQS (National Agricultural Products Quality Management Service). 2022. Agricultural products residual pesticide analysis method. NAQS, Jeonju, Korea. [in Korean]
- NAQS (National Agricultural Products Quality Management Service). 2023. Registration criteria for pesticides and technical materials. NAQS, Jeonju, Korea. [in Korean]
- Oh KY, Lee DY, Song TB, Kim YJ, Kim JY. 2022. Residual dissipation pattern and the safety assessment of tebufenozide and teflubenzuron on Black Chokeberry (*Aronia melanocarpa*). *The Korean Journal of Pesticide Science* 26:95-102. [in Korean]
- Park BJ, Choi JH, Kim CS, Lee BM, Ihm YB, Cho IK. 2003. Safe and easy disposal of prochloraz wastewaters after used as rice seed disinfectant. *The Korean Journal of Pesticide Science* 7:169-175. [in Korean]
- Park JS, Choi H. 2020. Simultaneous determination for fungicide prochloraz and its metabolites in animal

- commodities with GC-ECD after hydrolysis. *Journal of Applied Biological Chemistry* 63:153-159. [in Korean]
- Park JU, Bae BJ, Woo SW, Jeong HJ, Jang YJ, Park JW, Chai S, Lee KS, Keum YS, Kyung KS, et al. 2022. Residual characteristics and risk assessments of afidopyropen, pydiflumetofen and mefentrifluconazole in perilla leaves. *The Korean Journal of Pesticide Science* 26:65-73. [in Korean]
- RDA (Rural Development Administration). 2020. Pesticide evaluation procedure. Accessed in <https://psis.rda.go.kr/psis/cont/contentMain.ps?menuId=PS00308> on 5 January 2024. [in Korean]
- Seo SW. 2019. Protective effects of ethanol extract from *Aster Yomena* on acute pancreatitis. *Journal of Physiology & Pathology in Korean Medicine* 33:109-115. [in Korean]
- Shimshoni JA, Bommuraj V, Chen Y, Sperling R, Barel S, Feygenberg O, Maurer D, Alkan N. 2020. Postharvest fungicide for avocado fruits: Antifungal efficacy and peel to pulp distribution kinetics. *Foods* 9:124-137.
- Tian F, Qiao C, Wang C, Pang T, Guo L, Li J, Pang R, Xie H. 2022. Dissipation behavior of prochloraz and its metabolites in grape under open-field, storage and the wine-making process. *Journal of Food Composition and Analysis* 114:104846.
- You YH, Lee YS, Kwon HJ. 2011. Reduction factors of pesticides with different physicochemical properties under washing and cooking conditions. *Korean Journal of Food Science and Technology* 43:537-543.
- Zhao HY, Yang GI, Liu YI, Ye HP, Qi XJ, Wang Q. 2019. Residual behavior and risk assessment of prochloraz in bayberries and bayberry wine for the Chinese population. *Environmental Monitoring and Assessment* 191:644.