

## 시설재배 부추(*Allium tuberosum* R.)에 대한 살균제 Tebuconazole의 잔류특성 연구

안재민<sup>1\*</sup> · 김익로<sup>1</sup> · 김민기<sup>2</sup> · 장순영<sup>1</sup> · 임현지<sup>1</sup> · 박재욱<sup>1</sup> · 황향란<sup>1</sup> · 박대한<sup>1</sup> · 이광희<sup>1</sup>

<sup>1</sup>국립농산물품질관리원 경북지원, <sup>2</sup>경상북도농업기술원 농업환경연구과

## Residual Characteristic of Fungicide Tebuconazole in Chinese chives (*Allium tuberosum* R.) under Greenhouse Condition

Jae Min An<sup>1\*</sup>, Ik Ro Kim<sup>1</sup>, Min Gi Kim<sup>2</sup>, Soon Young Chang<sup>1</sup>, Hyun Ji Lim<sup>1</sup>,  
Jae Ok Park<sup>1</sup>, Hyang Ran Hwang<sup>1</sup>, Dae Han Park<sup>1</sup> and Gwang Hee Lee<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Gyeongbuk Provincial Office, National Agriculture Products Quality Management Service, Daegu 41423, Korea

<sup>2</sup>Agriculture Environment Research Department, Gyeongsangbuk-do Agricultural Research & Extension Services, Daegu 41404, Korea

(Received on September 7, 2019. Revised on September 24, 2019. Accepted on September 27, 2019)

**Abstract** This study was carried out to investigate the residual characteristic of fungicide tebuconazole in Chinese chives under greenhouse condition. The fungicide tebuconazole (25% wettable powder) diluted by 2,000 times was applied three times with one-week interval and then samples were collected at the date of harvest. The fungicide tebuconazole was extracted with QuEChERS method and residue was analyzed by LC-MS/MS. Method limit of quantitation(MLOQ) in tebuconazole was 0.01 mg/kg (limit detected 0.03 ng) and mean recovery were 95.7-102.1% (low level-high level). The matrix matched calibration curves for tebuconazole in Chinese chives yielded good linearity ( $r^2 > 0.9996$ ). The fungicide tebuconazole contents ranged were 3.06-3.62 mg/kg (before harvest 21-14 days), 7.05-7.39 mg/kg (before harvest 21-14-7 days), and 9.51-9.89 mg/kg (before harvest 14-7-0 days). The amounts of tebuconazole residues in Chinese chives was higher as spraying closer to harvest day. The theoretical maximum daily intake (TMDI) of diet was 29.0% (% acceptable dietary intake, tebuconazole acceptable dietary intake was 0.03 mg/kg b.w./day). Based on the results of this study, It would contribute on the safe use for the pesticides and management for the safe agricultural products.

**Key words** Residual characteristic, Tebuconazole, Chinese chives, LC-MS/MS

### 서 론

최근 식생활 수준의 향상과 더불어 소비자들의 식품 선택에 대한 기준이 가공식품보다는 신선채소 위주의 건강식품에 대한 선호도가 날로 증가되고 있다. 소비자들의 수요증가에 따른 엽채류 및 엽경채류, 산채류 등이 포함되어 있는 소면적 재배작물에 대한 관심이 증가하여 재배면적과 재배작물이 다양화되고 있는 추세이며(Woo et al., 2015), 이들 중 대부분의 엽경채류는 국내에서 재배 역사가 짧고 재배기

술이 완전히 확립되지 않아 병해충 발생 등으로 인한 생산농가의 피해가 우려되고 있는 실정이다(Kim et al., 2017; Jin et al., 2018). 따라서 주요 병해충으로부터 작물을 보호하고 노동력을 절감시키며 품질 및 생산성을 향상시켜주는 농약의 사용은 불가피하다고 볼 수 있다(Park et al., 2012; Lee et al., 2012). 이에 식품의약품안전처에서는 농산물의 농약사용에 대한 안전성 확보를 위하여 농약 허용물질목록관리제도(Positive list system, PLS)를 도입하여 2019년 1월 1일부터 국내 농산물 및 수입 농산물 모두에 적용하여 안전성이 검증되지 않은 농산물이 유통되지 않도록 철저히 관리하고 있다(MFDS, 2015). 국립농산물품질관리원에서 최근 10년간 수행한 잔류농약 분석건수를 보면 2007년 41,025건

\*Corresponding author  
E-mail: ahjm@korea.kr

에서 2017년 82,328건으로 2배 증가하였고, 전체 부적합 비율은 3.6% (1,477건)에서 1.9% (1,535건)로 감소하였지만, 엽채류와 엽경채류의 부적합 비율은 상대적으로 증가되고 있는 실정이다(NAQS, 2017). 그 이유를 살펴보면 엽채류와 엽경채류의 경우에는 당해 농산물에 등록되어 사용 가능한 농약의 품목이 적어 선택의 폭이 좁은 소면적 재배 농산물이 많은 이유도 있겠지만, 엽경채류 작물의 재배 특성상 생육기간이 짧고 약제 살포시에 부착되는 표면적이 넓어 농약의 잔류 가능성이 높기 때문인 것으로 판단된다(Noh et al., 2011; Han et al., 2012; Kim et al., 2013). 국내에서 재배되고 있는 부추(*Allium tuberosum* R.)는 식품원재료 분류상 엽경채류(소분류)로 분류되며 생육에 필요한 적절한 기후조건에서는 20일 후면 수확이 가능(8-10회 수확/년)하고, 2017년 기준으로 국내 부추 재배면적은 2,199 ha ('16년 2,083 ha)로 매년 증가되고 있는 추세이다(MAFRA, 2017). 최근 문제가 되는 부추의 잣빛곰팡이병은 발병의 원인이 진균의 일종인 *Botrytis cinerea*에 의해, 잎, 꽃, 어린 열매, 저장 중 과실 등에 주로 발생한다(Michailides and Elmet, 2000). 병원균에 의해 잎에 감염이 되면서 발병이 시작되면 부춧잎 중간부위에 회백색의 반점이 원형 또는 타원형으로 형성되면서 점차 커지고 부추 수확단계에 가면 수침상이 되어 잎 부위를 썩게 한다. 이는 부추 재배 전 기간동안 발생되어 작물 출하 전 병든 잎을 제거하는 노동력과 상품성 저하 등으로 인한 재배농가에 막대한 피해를 주고 있다. 현재 국내에 등록되어 사용되고 있는 부추 잣빛곰팡이병 방제 약제는 베노닐 수화제, 프로사이미돈 수화제 등이 있지만(KCPA, 2018), 아직 등록된 농약이 절대적으로 부족하고 선택의 폭이 크지 않아 잣빛곰팡이병의 다양한 방제 약제가 추가적으로 요구되고 있는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 시설재배 부추를 대상으로 tebuconazole 수화제(25%)를 살포하여 경과일수에 따른 잔류특성 조사와 위험평가를 통해 안전사용기준 설정을 위한 기초자료로 활용하고자 수행하였다.

## 재료 및 방법

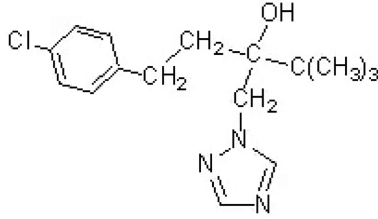
### 시약 및 분석기기

본 연구에서 사용된 시험약제는 테부코나졸 수화제 25% (상표명: 실크로드, (주)아그리젠토)를 시중 농약 판매상에서 구입하여 사용하였고, 표준물질은 tebuconazole (99.4%, Accustandard, USA)을 사용하였으며, 포장시험에서 사용한 약제의 이화학적 성질은 Table 1과 같다(MFDS, 2019). 공시작물에 잔류하는 농약을 분석하기 위해 사용한 acetonitrile 및 methanol은 Merck (Darmstadt, Germany) 제품의 HPLC grade로 구입하여 사용하였고, 이동상을 위한 ammonium formate와 formic acid (>95% purity)는 Sigma-Aldrich (St. Louis, USA) 제품을 사용하여 조제하였다. 시료 전처리 추출 과정에서 사용된 QuEChERS Extract Kit (4 g MgSO<sub>4</sub>, 1 g NaCl, 1 g Trisodiumcitrate dihydrate, 0.5 g Disodium hydrogencitrate sesquihydrate)는 Agilent (Santa Clara, USA)의 제품을 사용하였고, 증류수는 Milli-Q ultrapure water purification system (Millipore Co., Massachusetts, USA)에 의해 18.2 MΩ·cm 수준으로 정제된 증류수를 사용하였다. 부추에 잔류하는 tebuconazole 성분을 분석하기 위하여 최근 유기분석에 많이 활용되고 있는 장비인 LC-MS/MS를 이용하였고, 기기구성은 UPLC (ACQUITY, Waters, USA)와 질량분석기 (Xevo-TQ S micro, USA)를 사용하였으며, Column은 CORTECS C<sub>18</sub> (100 × 2.1 mm, 1.6 μm, Japan)을 사용하였다.

### 포장시험

부추(품종: 그린벨트)에 대한 tebuconazole 잔류성 시험을 위하여 경상북도 칠곡군 동명면 가천리에 소재한 시설재배 포장을 임차하여 본 연구를 수행하였다. 약제 처리 시험구별 면적은 15 m<sup>2</sup> (1.5 m W × 3 m L × 3반복, 완충구간 0.5 m × 2)로 하였으며, 각 시험구는 3반복 및 무처리구 1반복으로 구성하였고, 각 처리구 사이에는 약제의 비산을 막기 위

**Table 1.** Physico-chemical properties of tebuconazole

Pesticide	Tebuconazole
Structure	
IUPAC name	(RS)-1-p-chlorophenyl-4,4-dimethyl-3-((1H-1,2,4-triazol-1-yl)methyl)pentan-3-ol
Vapor pressure	1.7 × 10 <sup>-3</sup> mPa (20°C)
LogP <sub>ow</sub>	3.7 (20°C)
Solubility	In water 36 mg/L. In dicloromethane > 200, isopropanol, toluene 50-100 (all in g/L, 20°C).

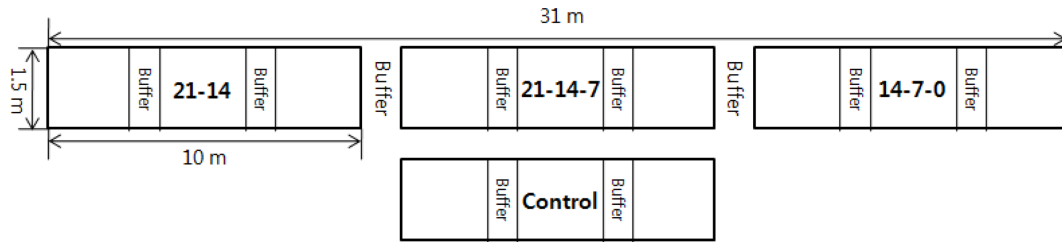


Fig. 1. Experimental plots in this study.

Table 2. The progress of spray frequency days before harvest of tebuconazole in Chinese chives

Pesticide	Formulation	Application times	Pre-harvest application intervals	Dilution rate
		0	Control	
Tebuconazole	WP <sup>a)</sup>	2	21-14	2,000
		3	21-14-7	
		3	14-7-0	

<sup>a)</sup>WP: Wettable Powder

해 0.5 m의 완충구간을 두었다(Fig. 1). 약제 살포시험은 2018년 10월 10일부터 10월 31일까지 21일간 수행하였으며, 부추의 재배관리는 관행적 방법에 준하여 수행하였다. 약제 살포는 2,000배로 희석하여 살포시기 및 횟수에 맞추어 수동식 분무기(RW-10DX, KOSHIN, Japan)를 이용하여 약제가 엽면(phyllplane)에 흘러내릴 정도로 충분히 살포하였다. 약제 살포일은 부추 수확 예정일인 2018년 10월 31일을 기준으로 수확 당일, 수확 7일전, 14일전 및 21일전에 맞추어 2회, 3회로 살포하였다(Table 2). 수확 당일 시료수거는 처리구별 대표성 확보를 위하여 최소 1 kg 이상 수거하였으며, 수거한 시료는 사용한 약제와 처리구명을 표시한 PE bag에 넣은 후, 신속하게 실험실로 운반하여 세절 등의 과정을 거쳐 균질화한 다음 -20°C에서 냉동보관 후 분석에 이용하였다.

#### 표준검량선 작성

Tebuconazole 표준물질 원제(순도 99.4%) 100.6 mg을 100 mL 용량플라스크에 넣고, acetonitrile에 녹여 1,000 mg/L (stock solution)로 조제한 후, 시료 전처리 방법과 동일하게 조제한 희석용 무처리 시료로 희석하여 10 mg/L의 working solution을 조제하였다. Working solution 10 mg/L를 다시 희석용 무처리 시료로 희석하여 1, 5, 10, 25, 50 및 100 µg/L가 되도록 표준용액을 조제한 후 각 3 µL를 LC-MS/MS에 주입하여 나타난 chromatogram의 peak 면적을 기준으로 매질이 보정된 표준검량선(matrix matched calibration)을 작성하여 분석하였다.

#### 잔류농약 분석

각 처리구별로 일시에 수확한 시료의 tebuconazole 성분을 추출하기 위하여 약제가 처리된 시료 1 kg 정도를 잘 혼

합하여 분쇄기(Robot-Coupe, France)로 분쇄한 시료 10 g을 정확히 칭량하여 50 mL polypropylene 원심분리관에 넣고 acetonitrile 10 mL를 가하여 진탕기(MiniG 1600, SPEX, USA)를 이용하여 150 rpm으로 1분간 강하게 진탕 추출하였다. 원심분리관에 QuEChERS Extract Kit (4 g MgSO<sub>4</sub>, 1 g NaCl, 1 g Trisodiumcitrate dihydrate, 0.5 g Disodium hydrogencitrate sesquihydrate)를 넣고 1분간 강하게 흔들어 혼합한 후, 3,000 rpm에서 원심분리기(Varispin 15R, CRYSTE, Korea)로 5분간 원심분리하고, 상등액(acetonitrile 층)을 0.2 µm syringe filter로 여과하여 시험용액으로 사용하였다. 정량 분석용 매질보정 검량법(matrix matched calibration)에 따라 농도별로 표준물질과 시험용액을 만들어, ‘농산물 등의 유해물질 분석법(식품의약품안전처고시 제2016-148호, 2016.12.26.)’에 준하여 분석하였으며(MFDS, 2016), 시험용액이 검량선 내에서 분석되도록 무농약 시료추출액(매질보정용액)으로 적절히 희석하여 기기분석을 진행하였다. 이때 LC-MS/MS의 분석조건은 Table 3과 같고, MRM (Multi Reaction Monitoring) 조건은 Table 4와 같다.

#### 저장안정성 시험

저장안정성 시험은 무처리 시료구에 tebuconazole의 희석 배수를 고려한 최종농도가 0.01 mg/kg이 되도록 표준용액을 3반복으로 처리하여 조제한 후, 분석시료와 함께 -20°C에 60일간 냉동보관한 후 공시시료와 동일한 분석법으로 분석하여 공시작물의 저장안정성을 확인하였다.

#### 분석법 검증

부추에 잔류하는 tebuconazole의 분석결과에 대한 정확성 및 정밀성을 검증하기 위하여 회수율 시험을 진행하였다.

**Table 3.** LC-MS/MS conditions for the analysis of tebuconazole in Chinese chives

LC		Condition		
System	Waters ACQUITY UPLC System, Xevo-TQ S micro			
Column	CORTECS UPLC C18 (2.1×100 mm, 1.6 μm)			
Flow rate	0.4 mL/min			
Injection volume	3 μL			
Run time	11 min			
Mobile phase	A: 5 mM ammonium formate, 0.1% formic acid in Water B: 5 mM ammonium formate, 0.1% formic acid in Methanol			
	Time (min)	A (%)	B (%)	
	0.0	85	15	
	1.1	40	60	
Gradient	5.3	10	90	
	6.4	2	98	
	8.4	85	15	
	11.0	85	15	
MS		Condition		
Ionization	Electrospray Ionization (ESI, Positive)			
Source Temperature	150°C			
Desolvation Temperature	500-650°C			
Desolvation Gas Flow	800-1,000 L/hour			
Cone Gas Flow	50-150 L/hour			

**Table 4.** Multi Reaction Monitoring(MRM) conditions of tebuconazole

Pesticide	R.T. <sup>a)</sup> (min)	Extract mass	Q1 Mass	Q3 Mass	DP	CE
Tebuconazole	3.8	307.1	308	70	56	41
			308	125	56	41

<sup>a)</sup>R.T.: Retention Time

무처리구 시료에 tebuconazole 표준용액을 저농도 10 μg/L, 고농도 100 μg/L 수준이 되도록 정확하게 첨가하고, 균일하게 혼합한 후 2시간 상온에 방치하였다. 그리고 위와 동일한 분석과정을 3회 반복하여 정확성을 측정하였고, 정밀성은 분석결과의 C.V. (Coefficient of Variation, %)를 이용하여 확인하였다. 분석법 정량한계(Method Limit of Quantification, MLOQ)는 표준용액을 이용하여 기기분석에서 signal to noise ratio(S/N)가 10 이상의 농도로 산출하였다(식품공전 잔류농약 분석법 실무해설서(제5판), MFDS, 2017).

분석법 정량한계 산출식

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

### 위험평가

공시작물의 tebuconazole에 대한 위해성은 일일섭취허용량(Acceptable Daily Intake, ADI) 대비 일일섭취추정량(Estimated Daily Intake, EDI)인 %ADI로 평가하였다. 일일섭취추정량은 tebuconazole의 최대 잔류량에 국민건강영양조사의 부추 일일섭취량인 3.14 g을 곱한 후 국민 평균체중 55 kg으로 나누어 산출하였고, %ADI는 아래의 식을 이용하였다(KHIDI, 2016).

$$\%ADI = \frac{EDI (mg/kg \cdot b.w./day)}{ADI (mg/kg \cdot b.w./day)} \times 100$$

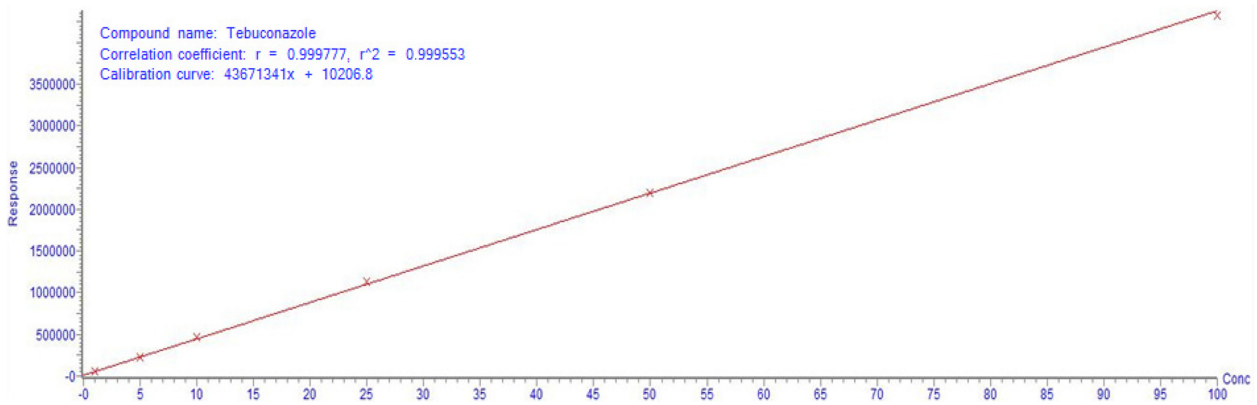
### 결과 및 고찰

#### 분석법 검증 및 저장안정성 시험

공시작물인 부추의 분석방법에 의한 정량한계는 0.01

**Table 5.** A linear equation of calibration curve for the quantification of the pesticide residue in Chinese chives

Pesticide	Linear equation	R <sup>2</sup>
Tebuconazole	$y = 43671341x + 10206.8$	0.9996

**Fig. 2.** Calibration of tebuconazole.**Table 6.** Limit of quantification and recoveries of tebuconazole in Chinese chives

Pesticide	Spiked level (µg/kg)	Recovery (%)				C.V. <sup>b)</sup> (%)	MLOQ <sup>c)</sup> (mg/kg)
		Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3	Mean±SD <sup>a)</sup>		
Tebuconazole	10.0	91.3	98.2	97.7	95.7±3.8	4.0	0.01
	100.0	105.4	100.2	100.8	102.1±2.8	2.8	0.01

<sup>a)</sup>SD: Standard deviation, <sup>b)</sup>C.V.: Coefficient of variation, <sup>c)</sup>MLOQ: Method Limit of quantification

**Table 7.** Storage stability of tebuconazole in Chinese chives

Pesticide	Pesticide residue (µg/kg)	Storage period (day)	Storage stability (%)				C.V. <sup>b)</sup> (%)
			Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3	Mean±SD <sup>a)</sup>	
Tebuconazole	10.0	60	89.3	91.2	88.7	89.7±1.3	1.5

<sup>a)</sup>SD: Standard deviation, <sup>b)</sup>C.V.: Coefficient of variation

mg/kg이었으며, 표준용액 검량선은 6개 농도(1, 5, 10, 25, 50 및 100 µg/L)에서 결정계수( $r^2$ )를 산출하여 직선성을 확인한 결과 0.9996으로 상당히 양호하였다(Table 5, Fig. 2). 분석방법의 정확성 및 정밀성을 검증하기 위하여 수행한 저농도 10 µg/L 및 고농도 100 µg/L의 평균 회수율은 95.7-102.1%이었고, 10% 이내의 C.V.(Coefficient of Variance, %)를 확인하였다(Table 6). 이는 식품공전 잔류농약 분석법 실무해설서(제5판)의 회수율 범위 70-120%, 반복 회수율 수치간 변이계수(Coefficient of Variance, C.V.) 또는 상대표준편차(Relative Standard Deviation, RSD)는 20% 이하의 가이드라인을 충족하여 본 연구에 적합한 분석법임을 확인하였다(식품공전 잔류농약 분석법 실무해설서(제5판), MFDS, 2017). 앞서 열거한 분석방법에 의한 tebuconazole의 머무름 시간(Retention Time, RT)은 3.82분이었으며, tebuconazole 저장안정성을 확인하기 위하여 0.01 mg/kg이 되도록 표준용액을 첨가한 후 60일간의 저장안정성 시험을 수행한 결과 89.7%의

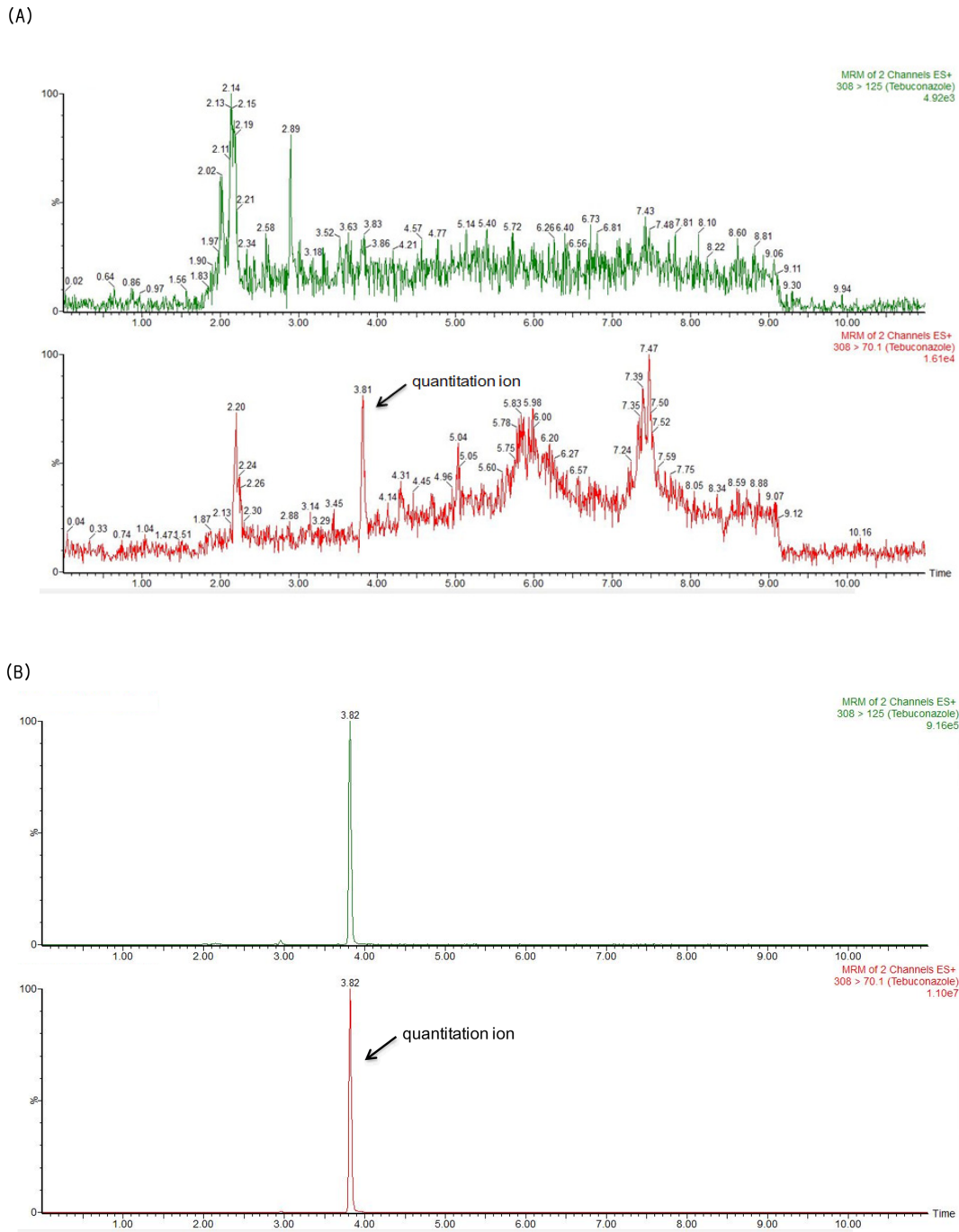
회수율을 보였으며, 변이계수는 1.5%로 확인되었다(Table 7). LC-MS/MS로 분석한 무처리구 시료와 tebuconazole의 표준물질 0.02 mg/kg의 크로마토그램은 Fig. 3과 같다.

Tebuconazole의 분석방법에 의한 MLOQ

$$0.03 \text{ ng} \times \frac{1 \text{ mL}}{3 \text{ } \mu\text{L}} \times \frac{10}{10 \text{ g}} = 0.01 \text{ mg/kg}$$

#### 기상조건과 부추의 생장 변화

본 연구가 진행되는 기간 시설내의 평균 기온은 19.5±4.7°C, 평균 습도는 79.1±15.4%이었고, 부추의 생체 증체율은 수확 21일전 1개체별 평균 무게는 6.7±1.4 g, 14일전 13.4±2.3 g, 7일전 21.2±4.2 g, 그리고 수확 당일 부추 단위 개체별 평균 무게는 26.2±4.7 g ( $n=7$ )으로 나타나 정상적인 생장곡선을 보였다.



**Fig. 3.** Chromatogram of tebuconazole (A: control, B: standard 0.02 mg/kg).

**Table 8.** Residual concentration and dissipation rates of tebuconazole in Chinese chives

Pesticide	No. of application	Spray days before harvest (day)	Residue concentration (mg/kg)			
			Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3	Mean±SD <sup>a)</sup>
Tebuconazole	0	-	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	2	21-14	3.06	3.62	3.18	3.29±0.29
	3	21-14-7	7.21	7.39	7.05	7.22±0.17
	3	14-7-0	9.74	9.51	9.89	9.71±0.19

<sup>a)</sup>SD: Standard deviation

**Table 9.** Application and residues of tebuconazole in agricultural products

Crop	F or I <sup>a)</sup>	Preparation		Application			Application rate per treatment			Residues results (mg/kg)			PHI <sup>e)</sup> (days)
		Type <sup>b)</sup>	Conc. a.s.	Method	Times	Interval between application	g a.s./hL (min-max)	Water L/ha (min-max)	g a.s./ha (min-max)	Trial results	HR <sup>c)</sup>	STMR <sup>d)</sup>	
Chinese chives	G	WP	250 g/L	Overall spray	3	7 days	12.5	2,000	250	9.71, 7.22, 3.29	9.71	NA	7
Cucumber	G	EC	250 g/L	Overall spray	3	NA	25-50	500-1,000	250	0.29, 0.189, 0.111, 0.041	0.29	NA	3
Courgette	G	EC	250 g/L	Overall spray	3	NA	25-50	500-1,000	250	0.260, 0.083, 0.074, 0.037, 0.025	0.26	0.074	3
Table olives	F	SC	36 g/L	Overall spray	2	120 days	5.4-9	500-1,000	72	0.31, 0.22, 0.16, 0.14, 0.13, 0.11, 0.09, 0.07	0.31	0.14	15
Fresh herbs	F	EW	250 g/L	Spray	1	NA	50-100	200-400	200	1.00, 0.98, 0.75, 0.58, 0.44, 0.41, 0.13	1.0	0.44	14
Herbal infusions	F	EW	250 g/L	Spray	1	NA	50-100	200-400	200	6.00, 5.88, 4.50, 3.96, 2.94, 2.64, 2.46, 0.78	6.0	2.64	14
Rice	F	EW	250 g/L	Foliar spray	2	14 days	62.5	400	250	0.97, 0.83, 0.33, 0.29, 0.26, 0.24, 0.12, 0.11	0.97	0.23	35

<sup>a)</sup>Outdoor or field use (F), greenhouse application (G)

<sup>b)</sup>Wettable powder (WP), emulsifiable concentrate (EC), suspension concentrate (SC), emulsion in water (EW)

<sup>c)</sup>Highest residue, <sup>d)</sup>Supervised trials median residue, <sup>e)</sup>PHI: minimum pre-harvest interval

### 부추의 농약잔류 변화

작물의 재배과정 중에 살포된 농약의 잔류량은 약제의 물리화학적 특성, 재배조건, 기상환경, 약제처리 방법, 약제 살포이후의 경과일수 및 작물체의 증량 증가에 따른 영향을 받는다고 보고되고 있다(Choi et al., 2018; Park et al., 2012). 본 연구에서 부추에 대한 tebuconazole의 잔류량을 측정하기 위해 수확일을 기준으로 수확 21일전과 14일전에 7일 간격으로 2-3회 살포한 후 수확한 시료의 잔류량을 분석한 결과 수확 21-14일전 2회 살포시  $3.29 \pm 0.29$  mg/kg, 수확 21-14-7일전 3회 살포시  $7.22 \pm 0.17$  mg/kg, 수확 14-7-0일전 3회 살포시  $9.71 \pm 0.19$  mg/kg으로 확인되었으며, 처리 횟수가 많고 최종 약제 살포일이 수확 예정일에 가까울수록 잔류량이 높은 경향을 보였다(Table 8). 본 연구에 사용된 액상수화제는 부착성과 고착성이 탁월하여 작물체의 부착에

많은 영향을 주었을 것이며(Hwang et al., 2017), 부추의 특성상 표면이 길고 균일하게 뻗어있어 약제의 상당부분이 엽면에 부착됨에 따라 초기 잔류량에 영향을 미쳤을 것으로 판단된다(An et al., 2019). 부추에 대한 tebuconazole의 잔류 특성은 EFSA Journal (2018, 2015)에 소개되고 있는 쌀, 오이, 호박, 허브 등의 농산물과 유사한 잔류량 감소추이를 보였으며, 이는 약제의 특성상 분해가 빠른 것으로 판단되어진다(Table 9). 부추를 포함한 엽경채류는 생육 특성상 재배기간이 짧고 생육속도가 상당히 빠른 특이성으로 인하여 잔류량 감소에 영향을 주었을 것이며, 재배조건 및 기상조건에 따라 시설재배 중 약제의 휘발 및 광분해 등으로 인하여 작물 잔류감소 결과에 복합적으로 영향을 주었을 것으로 판단된다(Kim et al., 2009).

**Table 10.** MRL Sheet of tebuconazole

Crop	MRL (mg/kg)	Daily intake (g/day)	EDI <sup>a)</sup> (mg/day)	ADI <sup>b)</sup> (mg/day/b.w.)	%ADI <sup>c)</sup>
Rice	0.05	143.09	$7.15 \times 10^{-3}$		0.43
Apple	1.0	59.64	$5.96 \times 10^{-2}$		3.61
Onion	0.05	26.18	$1.31 \times 10^{-3}$		0.08
Radish (root)	0.2	19.73	$3.95 \times 10^{-3}$		0.24
Tomato	1.0	18.58	$1.86 \times 10^{-2}$		1.13
Mandarin	2.0	17.99	$3.60 \times 10^{-2}$		2.18
Cucumber	0.2	17.99	$3.60 \times 10^{-3}$		0.22
Watermelon	1.0	16.53	$1.65 \times 10^{-2}$		1.00
Persimmon	2.0	15.76	$3.15 \times 10^{-2}$		1.91
Grape	5.0	14.71	$7.36 \times 10^{-2}$		4.46
Korean melon	0.1	14.22	$1.42 \times 10^{-3}$		0.09
Sweet potato	0.05	13.21	$6.61 \times 10^{-4}$		0.04
Welsh onion	3.0	11.46	$3.44 \times 10^{-2}$		2.08
Peach	1.0	10.84	$1.08 \times 10^{-2}$	1.65	0.66
Banana	0.05	10.80	$5.40 \times 10^{-4}$		0.03
Cabbage	5.0	9.26	$4.63 \times 10^{-2}$		2.81
Coffee bean	0.1	8.27	$8.27 \times 10^{-4}$		0.05
Korean cabbage	2.0	8.09	$1.62 \times 10^{-2}$		0.98
Carrot	0.4	7.56	$3.02 \times 10^{-3}$		0.18
Lettuce	0.05	7.37	$3.68 \times 10^{-4}$		0.02
Spinach	3.0	5.43	$1.63 \times 10^{-2}$		0.99
Radish (leaves)	5.0	4.68	$2.34 \times 10^{-2}$		1.42
Gralic	0.1	4.57	$4.57 \times 10^{-4}$		0.03
Wheat	0.05	4.57	$2.28 \times 10^{-4}$		0.01
Strawberry	0.5	4.49	$2.24 \times 10^{-3}$		0.14
Pepper	3.0	4.47	$1.34 \times 10^{-2}$		0.81
Others (72)	-	30.08	$1.80 \times 10^{-3}$		0.11
Total			$4.79 \times 10^{-1}$		29.01

<sup>a)</sup>Estimate daily intake

<sup>b)</sup>Acceptable daily intake (0.03 mg/kg) × 55 kg (average body weight of Korean)

<sup>c)</sup>EDI / ADI × 100



**Table 11.** Risk assessment of tebuconazole in Chinese chives

Pesticide	Highest residue (mg/kg)	Food daily intake (g/day)	ADI <sup>a)</sup>	EDI <sup>b)</sup>	%ADI <sup>c)</sup>
			(mg/kg·b.w./day)		
Tebuconazole	9.89	3.14	1.65	3.11×10 <sup>-2</sup>	1.88

<sup>a)</sup>Acceptable daily intake, <sup>b)</sup>Estimated daily intake, <sup>c)</sup>EDI/ADI×100

### Tebuconazole의 안전사용기준

2019년 9월 현재 부추의 tebuconazole 잔류허용기준(Maximum Residue Limit, MRL)은 엽경채류 5.0 mg/kg(당해농산물이 아닌 그룹기준)으로 설정되어 있음을 확인하였다(MFDS, 2019). 수확 21-14일전 2회 살포한 시험구에서는 현재 식품공전에 설정되어 있는 잔류허용기준(엽경채류 5.0 mg/kg) 이내로 잔류하였으나, 수확 21-14-7일전과 14-7-0일전 3회 살포한 시험구에서는 잔류허용기준을 초과하였다. 농촌진흥청 농약등록현황에는 부추에 대한 tebuconazole의 안전사용기준이 2021년까지 한시적으로 잣빛곰팡이병 발병 초기에 tebuconazole을 주성분(25%)으로 하는 수화제(상표명: 실크로드)의 경우 안전사용기준이 수확 21일전까지 1회 이내로 처리하도록 등록되어 있었다(농약정보서비스 2019, RDA). 본 연구 수행결과 부추에 잔류하는 tebuconazole 최대잔류량(수확 당일 살포)이 식품공전의 허용기준인 5.0 mg/kg보다 높게 잔류하였으나, 생산단계 잔류농약 감소상수 적용 및 농촌진흥청에서 제시하는 안전사용기준에 따라 실제 농가에서 해당 약제를 살포한다면 부추 농산물의 안전성 확보에 문제가 없을 것으로 본 연구를 통하여 확인하였다.

### Tebuconazole의 위험평가

공시작물에 대한 tebuconazole의 위험평가를 위하여 일일 섭취허용량과 일일섭취추정량을 비교하여 %ADI를 산출하였는데, tebuconazole의 최대 잔류량(9.89 mg/kg)으로부터 산출한 ADI 대비 식이섭취율(%ADI)의 최대값은 1.88%였다. 또한 부추를 포함한 전체 농산물의 %ADI는 29.0%로 나타나 이론적 일일최대섭취량인 TMDI (Theoretical Maximum Daily Intake)가 80%를 초과하지 않았으며, 평가결과 부추에 대한 tebuconazole의 노출수준은 상당히 안전한 수준인 것으로 확인되었다(Table 10, 11). 앞서 열거한 부추와 같이 생식하는 엽경채류 및 엽채류는 단순한 세척만으로도 잔류농약이 상당부분 제거되므로(Kwon et al., 2013), 공시작물에 대한 tebuconazole의 섭취에 따른 실제 위해정도는 더욱 낮을 것으로 판단된다.

### 감사의 글

본 연구가 원활히 진행될 수 있도록 도움을 주신 경상북도농업기술원 농업환경연구과 관계자분들께 감사의 마음을 전합니다.

### Literature Cited

- An, J. M., S. J. Shin, M. G. Kim, H. R. Hwang, S. Y. Chang, I. S. Kim, M. J. Kwon., D. H. Park and G. H. Lee (2019) Residual characteristics of etofenprox, pyrifluquinazon, spirotriamat and sulfoxaflor in cow parsnip (*Heraclium moellendorffii* L.) of minor crop. The Korean Journal of Pesticide Science, 23(2):61-69.
- Choi, J. Y., J. Y. Kim, J. W. Lee and J. H. Hur (2018) Study on Residual Properties of Dimethomorph and Pyraclostrobin in the Amaranthus (*Amaranthus mangostanus* L.). The Korean Journal of Pesticide Science, 22(3):166-176.
- European Food Safety Authority (EFSA), A. Brancato, D. Brocca, C. Lentdecker, L. Ferreira, L. Greco, S. Jarrah, D. Kardassi, R. Leuschner, C. Lythgo, P. Medina, I. Miron, T. Molnar, A. Nougadere, R. Pedersen, H. Reich, A. Sacchi, M. Santos, A. Stanek, J. Sturma, J. Tarazona, A. Theobald, B. Vagenende and L. Villamar-Bouza (2018) Modification of the existing maximum residue levels for tebuconazole in olive, rice, herbs and herbal infusions (dried). EFSA Journal, 16(6):5257, 27 pp. <http://doi.org/10.2903/j.efsa.2018.5257>
- European Food Safety Authority (EFSA). (2015) Reasoned opinion on the modification of the existing MRLs for tebuconazole in cucumbers and courgettes. EFSA Journal, 13(1):4000, 24 pp. <http://doi.org/10.2903/j.efsa.2015.4000>
- Han, S. H., S. K. Park, O. H. Kim, Y. H. Choi, H. J. Seoung, Y. J. Lee, J. H. Jung, Y. H. Kim, I. S. Yu, Y. K. Kim, K. Y. Han and Y. Z. Chae (2012). Monitoring of pesticide residues in commercial agricultural products in the northern area of Seoul, Korea. The Korean Journal of Pesticide Science, 16(2):109-120.
- Hwang, E. J., J. E. Park, J. A. Do, H. W. Chung and H. R. Chang (2017) Residual dissipation based on crop commodities classification of boscalid and spinetoram on crown daisy and sweet pepper under green houses. Korean J. Environ. Agri. 36(3):184-192.
- Jin, M. J., H. K. Park, H. R. Jeong, J. W. Lee, S. H. Jo, H. H. Noh, J. Y. Lee, J. S. Kim, C. H. Kwon, J. E. Kim, T. H. Kim and K. S. Kyung (2018) Residual characteristics and safety assessments of the fungicide fenhexamid in some minor crops. The Korean Journal of Pesticide Science, 22(4):363-369.
- KCPA (2018) Korea Crop Protection Association. <http://koreacpa.org/index3>. Accessed 30 December 2018.
- KHIDI (2016) National Food and Nutrition Statistics 2016,

- Korea, pp. 17-19
- Kim, H. Y., S. Y. Lee, C. G. Kim, E. J. Choi, E. J. Lee, N. G. Jo, J. M. Lee and Y. H. Kim (2013) A survey on the pesticide residues and risk assessment for agricultural products on the markets in Incheon area from 2010 to 2012. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 32(1):61-69.
- Kim, S. W., E. M. Lee, Y. Lin, H. W. Park, H. R. Lee, M. J. Riu, Y. R. Na, J. E. Noh, Y. S. Keu, H. H. Song and J. H. Kim (2009) Establishment of pre-harvest residue limit (PHRL) of insecticide bifenthrin during cultivation of grape. *Korean J. Pestic. Sci.* 13(4):241-248.
- Kim, Y. H., J. K. Yoo, S. I. Hong, J. Y. Lee, G. H. Ryu and W. S. Kim (2017) Comparison of the three insecticides efficacy against turnip aphid (*Lipaphis erysimi*) and cabbage aphid (*Brevicoryne brassicae*) in the crucifer crops. *The Korean Journal of Pesticide Science*, 21(3):284-288.
- Kwon, H. Y., T. K. Kim, S. M. Hong, C. S. Kim, M. Y. Baek, D. H. Kim and K. A. Son (2013) Removal of pesticide residues in field-sprayed leafy vegetables by different washing method. *The Korean Journal of Pesticide Science*, 17(4):237-243.
- Lee, J. Y., H. H. Noh, K. H. Lee, S. H. Park and K. S. Kyung (2012) Monitoring of pesticide residues in commercial environment-friendly stalk and stem vegetables and leafy vegetables and risk assessment. *The Korean Journal of Pesticide Science*, 16(1):43-53.
- Michailides, T. and P. Elmer (2000) Botrytis gray mold of kiwifruit caused by *Botrytis cinerea* in the United States and New Zealand. *Plant Disease*. 84(3):208-223.
- Ministry of Agricultural, Food and Rural Affairs (2017) AgriX(농림사업정보시스템). <http://uni.agrix.go.kr>. Accessed 28 April 2018.
- Ministry of Food and Drug Safety (2015) Guideline on the standard procedure for preparing test methods such as food. <http://www.mfds.go.kr>. Accessed 24 April 2019.
- Ministry of Food and Drug Safety (2016) Notification No. 2016-148 of MFDS, 2016.12.26., Partial Amendment. <http://www.law.go.kr>. Accessed 21 April 2018.
- Ministry of Food and Drug Safety (2017) 식품공전 잔류농약 분석법 실무 해설서(제5판). <http://www.mfds.go.kr>. Accessed 24 April 2019.
- Ministry of Food and Drug Safety (2019) Pesticide MRLs in Food. <http://www.mfds.go.kr>. Accessed 03 February 2019.
- Ministry of Food and Drug Safety (2019) Pesticides and Veterinary Drugs Information. <http://www.foodsafetykorea.go.kr>. Accessed 24 January 2019.
- National Agricultural Products Quality Management Service (From 2007 to 2017) National agricultural products quality management statistics annual report.
- Noh, H. H., K. H. Lee, J. Y. Lee, H. K. Park, S. H. Park, S. H. Kim and K. S. Kyung (2011) Characteristics of pesticide residues in leafy vegetables collected from wholesale and traditional markets in Cheongju. *The Korean Journal of Pesticide Science*, 15(4):453-462.
- Park, H. R., S. J. Heo, Thapa, S. P., I. H. Yu, J. M. Cho and J. H. Her (2012) Residual analysis and risk assessment of acetamiprid 5% SL in the amaranthus (*Amaranthus mangostanus* L.). *Korean J. Environ. Agri.* 24(2):55-61.
- Park, J. W., K. A. Son, T. H. Kim, S. Chae, J. R. Sim, B. J. Bae, H. K. Lee, G. J. Im, J. B. Kim, and J. E. Kim (2012) Comparison of the residue property of insecticide bifenthrin and chlorfenapyr in green onion and scallion under greenhouse condition. *The Korean Journal of Pesticide Science*, 16(4):294-301.
- Rural Development Administration (2019) Pesticide information service, Pesticide registration Status Inquiry. <http://pis.rda.go.kr>. Accessed 03 February 2019.
- Woo, M. J., K. J. Hur, J. Y. Kim, S. Manoharan, S. W. Kim and J. H. Hur (2015) Residual characteristic of tebuconazole and fludioxonil in *Allium victorialis* (*Allium ochotense* Prokh.). *The Korean Journal of Pesticide Science*, 19(4):354-360.

## 시설재배 부추(*Allium tuberosum* R.)에 대한 살균제 Tebuconazole의 잔류특성 연구

안재민<sup>1\*</sup> · 김익로<sup>1</sup> · 김민기<sup>2</sup> · 장순영<sup>1</sup> · 임현지<sup>1</sup> · 박재옥<sup>1</sup> · 황향란<sup>1</sup> · 박대한<sup>1</sup> · 이광희<sup>1</sup>

<sup>1</sup>국립농산물관질관리원 경북지원, <sup>2</sup>경상북도농업기술원 농업환경연구과

**요 약** 본 연구는 시설재배 부추를 대상으로 tebuconazole 수화제(25%)를 살포하여 경과일수에 따른 잔류특성 조사와 위험평가를 통해 안전사용기준설정을 위한 기초자료로 활용하고자 수행되었다. 포장시험은 공시 약제를 2,000 배로 희석하여 수확 예정일을 기준으로 수확 당일, 수확 7일전, 수확 14일전 및 21일전에 맞추어 2-3회 살포하였다. 수거한 시료를 QuEChERS시험법으로 전처리한 후 LC-MS/MS를 이용하여 분석하였고, 분석방법에 의한 정량한계는 0.01 mg/kg, 검량선의 직선성( $r^2$ )은 0.9996, 저농도(10 µg/kg) 및 고농도(100 µg/kg)에 대한 평균 회수율은 95.7-102.1% (C.V. 2.8-4.0%)이었다. 잔류량 분석결과 수확 21-14일전 2회 살포시 3.29 mg/kg (최대 잔류량 3.62 mg/kg), 수확 21-14-7일전 3회 살포 시 7.22 mg/kg (최대 잔류량 7.39 mg/kg), 수확 14-7-0일전 3회 살포시 9.71 mg/kg (최대 잔류량 9.89 mg/kg)으로 잔류하였다. 위험평가 결과 tebuconazole의 최대잔류량(9.89 mg/kg)으로부터 산출한 ADI 대비 식이섭취율(%ADI)의 값은 1.88%으로 나타났고, 이론적 일일최대섭취량인 TMDI는 29.0%로 산출되어 부추에 대한 tebuconazole의 노출은 상당히 안전한 수준인 것으로 확인되었다.

**색인어** 잔류특성, 살균제, Tebuconazole, 부추