



ORIGINAL ARTICLES

입제 농약 처리 후 토양 혼화깊이에 따른 상추 중 hexaconazole, thifluzamide 잔류량 비교

손경애 · 김찬섭* · 이은영 · 이희동 · 박성은 · 이지원 · 김이선 · 박지호 · 박정훤¹ · 김윤한²

농촌진흥청 국립농업과학원 잔류화학평가과, ¹리씨치팜, ²농업기술실용화재단

Effect of the Tillage Depth After Granular Pesticide Application on the Residue of Hexaconazole and Thifluzamide in Lettuce

Kyeong-Ae Son, Chan Sub Kim*, Eun Young Lee, Hee Dong Lee, Sung-eun Park, Ji-won Lee, Leesun Kim, Jiho Park, Jeong-Hwon Park¹, Yun-han Kim²

Agromaterial Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Wanju 55365, Korea

¹Research Farm, Jeonju 55075, Korea

²Foundation of Agri. Tech. Commercialization & Transfer, Iksan 54667, Korea

(Received on December 2, 2021. Revised on December 16, 2021. Accepted on December 17, 2021)

Abstract This study investigated how the tillage depth in soil affected the residue of hexaconazole and thifluzamide in lettuce for understanding the appropriate pesticide residue management of the soil and crops. Lettuce (*Lactuca sativa*) was planted after the granule type of combined pesticides were applied to the soil and two different depths of tillage (Method 1 and 2) were performed in the soil. The soil was slightly turned over in 5 cm depth in the method 1. The soil was completely turned over in 15 cm depth in the method 2. The residue concentrations in lettuce leaves harvested at 19 or 27 days after planting were 0.02-0.05 mg/kg in the method 1 and 0.01-0.05 mg/kg in the method 2 for hexaconazole and <0.01-0.02 mg/kg in the method 1 and in the method 2 for thifluzamide. The residue concentrations of hexaconazole in lettuce from the method 1 were statistically higher than those from the method 2, but it could not be determined whether the residual concentrations of thifluzamide in lettuce were different between the two methods. In the lower leaves of lettuce harvested at 27 days after planting, hexaconazole remained at a level of 0.04-0.06 mg/kg in the method 1 and 0.02 mg/kg in the method 2. Meanwhile, the residual level of thifluzamide was 0.01-0.04 mg/kg, and was below the limit of quantitation (0.01 mg/kg) in method 2. The maximum concentration of hexaconazole (0.06 mg/kg) and thifluzamide (0.04 mg/kg) in the lower part of leaves were twice higher than the average residues in all the edible leaves. In conclusion, the results showed that residues in lettuce may have been affected by the differences of tillage depth.

Key words Lettuce, Pesticide residue, Tillage depth

서론

농약은 사용 목적과 이화학적 특성에 따라 다양한 제형으로 개발되는데 처리방법에 따라 희석살포와 직접처리로 크게 나눌 수 있다. 수화제와 유제 등 희석살포제 농약의 대부

분은 지상부 병해충을 방제하기 위하여 작물에 살포하며, 입제 농약은 토양에서 유래하는 균핵병이나 선충 등을 방제할 목적으로 토양에 직접 처리한다. 제초제를 제외한 토양 처리 입제의 대부분은 토양혼화방법으로 처리하여야 방제효과를 높일 수 있는데, 농가에서는 작물 재배 전에 농약을 토양에 살포하고 작토층에 균일하게 섞이도록 경운하는 관행을 적용하고 있다.

경운은 토양의 통기성과 투수성을 개선하고 양분의 유효

*Corresponding author
E-mail: chskim9047@gmail.com

화를 돕는 효과가 있으며, 적절한 경운 깊이는 재배되는 작물과 토양의 상태 등에 따라 달라진다(Ryu, 2001). 우리나라 논토양의 평균 작토심은 20 cm이고, 경운심은 15 cm이며(RDA, 2019a), 2020년에 조사된 시설재배지 토양의 평균 작토심은 23 cm이었다(NAS, 2021a). 상추가 토양에서 수분을 흡수하는 깊이는 생육 초기에는 15 cm이었고 생육 중기에는 23 cm로 늘어났다(NAS, 2018). 소량의 입제 농약을 좁은 면적에 균일하게 처리해야 하는 경우에는 미리 경운한 토양에 농약을 살포하고 쇠스랑 등을 사용하여 표토를 긁어 약 5 cm 깊이로 혼화하기도 한다. Alletto et al. (2010)은 무-경운과 같은 보전농법에서는 경운 관행농법보다 표토층의 농약 잔류성이 증가함을 보고한 바 있고, 입제 농약의 토층 분포양상은 경운 깊이에 따라 결정될 것이므로 경운 깊이가 작물 중 잔류량에 영향을 미칠 것으로 기대된다.

토양에 처리된 입제 농약은 붕괴, 유효성분의 방출 등 일련의 과정을 거쳐 토양수분에 용해된 상태로 작물에 흡수된다. 방출조절형 입제는 PVA (polyvinyl alcohol), 전분과 같은 결합체를 혼합하여 습식조립법으로 제조되는데, 입자의 수중 붕괴를 지연시켜 유효성분의 방출속도를 조절함으로써 약효를 지속시키는 효과가 있다(Jung et al., 2004). Bae et al. (2013)은 dinotefuran 입제와 imidacloprid 입제를 토양에 처리하였을 때 토마토 잎의 최대 잔류량은 dinotefuran은 처리 후 14일, imidacloprid는 처리 후 7일로 나타났다고 보고하여 토양용액에 빠르게 용해되는 농약도 작물 중 잔류량이 최대치에 도달하려면 상당한 시간이 소요될 것으로 생각된다.

작물은 주로 증산과정을 통해 화학물질을 흡수하는데(Hurtadoa et al., 2016), 화학물질은 토양수분에 용해된 상태로 물과 함께 뿌리를 통해 흡수되어 물관을 통하여 지상부(주로 잎)로 이동한다(Collins et al., 2006). 상추는 수분함량이 높은 작물로 93%나 되고(NAS, 2021b), 상추의 토양

유효수분율(토양수분 중 작물에 유효한 수분의 비율)은 일일증발산량 5 mm 수준에서 생육 초기에 75%로 무 70%, 보리 65%, 옥수수 60% 등에 비하여 높은 편이다(NAS, 2018). 따라서 화학물질이 토양수분에 녹아 작물로 흡수·이행되는 양상을 파악하는 연구에는 상추가 유용할 것으로 사료된다.

균핵병은 시설재배지 하우스 내 다습조건에서 발생하는 토양병해로 9월 중순부터 5월 초까지 발생한다(Back et al., 2004). 장기간 발생하는 균핵병 방제에는 토양 지속성과 작물로의 흡수이행성이 있는 농약이 필요하다. Hexaconazole·thifluzamide 입제 3(2+1)%는 그러한 특성을 갖추고 있으며(Appendix 1), 약효 지속 기간을 보다 늘리기 위하여 방출조절형으로 개발된 제품농약이다. 그리고 hexaconazole과 thifluzamide의 토양흡착계수(K_{fc}) 평균은 각각 848, 788 L/kg (Appendix 1)로 토양 내 이동성은 적은 편이다(McCall et al., 1980; Roberts, 1996). 따라서 토양에 살포된 농약은 경운 깊이에 따라 분포할 것으로 생각된다.

본 연구는 온실에서 토양혼화방법으로 5 cm 혼화와 15 cm 경운, 두 처리구내에 농약처리 후 작물 식재일(Plant back intervals, PBI)을 6, 28 및 64일이 되도록 Hexaconazole·thifluzamide 입제를 처리하고 상추와 토양 중 농약 잔류량을 조사하여 토양 혼화 깊이와 토양 지속성이 상추 중 농약 잔류량에 미치는 차이를 비교하고자 하였다.

재료 및 방법

농약처리 및 작물재배

대상농약인 Hexaconazole·thifluzamide 입제 3(2+1)% (팜한농, 한국)는 시중 농약상에서 구입하였고, 농약처리 및 재배이력은 Table 1에 나타내었다. 전북 정읍시 신태인읍 백

Table 1. Experimental design and conditions

Test item	Hexaconazole·thifluzamide 3(2+1)% GR
Soil texture	Sandy loam
Application rate	4 kg/10a
Plot size	1.2 m × 14 m
Buffer zone	1.2 m × 2 m
Application date (PBI ^{a)})	2020. 05. 19 (64), 06. 24 (28), 07. 16 (6)
Crop (varieties)	Lettuce (Seonpung French Crisp type)
Planting density	20 cm × 21 cm
Planting date	2020. 07. 22.
Harvesting date	
1st sample	2020. 08. 10.
2nd sample	2020. 08. 18.
Air temp. (2020. 05. 19. ~ 08. 18.)	27.6 ± 2.4°C
Air humid.	88.5 ± 7.4%

^{a)}PBI: Plant back interval

Table 2. The characteristics of soil

Texture	Sand (%)	Silt (%)	Clay (%)	OM (%)	pH (1:5)	CEC (cmol/kg)
Sandy loam	54.9	27.4	17.7	4.06	6.6	16.0

산리 소재 실험포장의 토양특성은 Table 2에 나타내었다.

비닐 온실에서 PBI 6, 28 및 64일 각각의 처리구에 무처리 토양 1 kg과 농약을 폴리에틸렌 백에서 섞어 토양에 고르게 뿌린 다음 쇠스랑으로 표면을 긁어 섞이도록 하였다. 상추 정식 전까지 잡초관리를 위하여 비닐로 피복하고 점적호스를 5줄로 설치하여 점적관수하면서 작물 재배조건과 유사하게 관리하였다. 정식 직전에 앞에서 처리된 제조용 피복 비닐과 점적호스를 제거한 후 토양을 두 가지 방법으로 경운하였다. 쇠스랑으로 토양을 5 cm 깊이까지 혼화하거나 (방법 1), 소형 관리기로 15 cm 깊이로 경운하였다(방법 2). 쇠스랑 날의 길이는 약 5 cm이고, 관리기에 부착된 날의 길이는 약 15 cm이었다. 경운 후에 점적호스를 다시 5줄로 설치하고 비닐로 피복한 다음 상추를 4줄로 정식하였다. 상추 재배와 관련된 다른 사항은 농가 관행에 따랐다. 각 처리구의 크기는 폭 1.2 m, 길이 14 m이며 완충구역은 폭 1.2 m, 길이 2 m이었다. 처리구 16.8 m² 면적에 농약 67 g을 각각 처리하였다. 시험작물은 측면상추로 품종명은 선풍포잡축측면(권농종묘, 한국)이다.

시료채취 및 조제

상추는 잎을 연속 수확하지 않고 정식 후 19일과 27일에 포기별로 수확하였는데, 포기별 상추 잎 무게가 19일은 26-32 g, 27일 39-48 g으로 7일간 개체 무게가 증가하였다. 처리 당 12개체를 2반복으로 채취하였다. 정식 후 27일 시료 중 1반복은 하엽을 개체별로 2-3장 분리하여 하엽 시료로, 나머지 잎을 상엽 시료로 구분하였다. 변질 잎과 줄기를 제거하고 드라이아이스와 혼합하여 마쇄한 시료를 분석 전까지 -10°C 냉동고에 보관하였다. 토양시료는 상추 수확 일애 처리별로 8지점에서 15 cm 깊이까지 채취한 것을 혼합하고, 음건하여 2 mm 체로 거른 후 분석에 사용하였다.

시약

농약표준용액으로는 hexaconazole과 thifluzamide 각각 1,007 mg/L와 997 mg/L stock solution (AccuStandard, Connecticut, USA)을 사용하였다. 시료 추출과 기기분석에 사용된 acetone, acetonitrile, methanol은 HPLC급 (Burdick & Jackson, Michigan, USA)을 사용하였고, sodium chloride와 sodium sulfate anhydrous는 GR급을 사용하였다.

농약 표준검량선 작성

Hexaconazole과 thifluzamide 정량용 표준검량선은 Son et al. (2020)이 제시한 방법대로 작성하였는데, 토양분석의

경우는 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 mg/L 범위에서 5-6 수준이었고, 상추분석의 경우에는 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 mg/L 범위에서 6 수준이었다. 각 농도 수준별 working solution 1 mL를 분취·농축하여 용매를 제거한 후 추출·정제과정을 거친 무처리 시료 추출액 1 mL로 재용해하여 matrix matched standard solution을 조제하였다. 시료 분석 전·후 표준용액을 분석하여 크로마토그램의 피크 면적을 기준으로 협차방정식 표준검량선을 작성하였다.

잔류분석

상추 및 토양 시료의 추출, 정제, 분석은 Son et al. (2020)이 제시한 방법과 동일하게 수행하였다.

상추 추출·정제

상추는 시료 10 g을 취하고 acetonitrile 10 mL, MgSO₄ 4 g, NaCl 1 g, trisodium citrate dihydrate 1 g, sodium hydrogen citrate sesquihydrate 0.5 g을 첨가하여 추출한 다음 원심분리하였다. 상정액 1 mL을 25 mg PSA, 150 mg magnesium sulfate, 25 mg C18e를 넣어둔 tube에 옮겨 혼화하고 원심분리하였다. 정제 상정액을 0.22 µm PTFE filter로 여과하여 LC-MS/MS에 5 µL씩 주입하여 정량하였다.

토양 추출·정제

토양은 시료 20 g을 취하고 acetone 100 mL을 첨가하여 30분간 진탕·추출하였다. 추출물을 감압·여과하고, acetone 약 30 mL로 용기와 잔사를 씻어 앞의 여액과 합하였다. 이 여액을 분액여두에 옮겨 포화식염수 50 mL와 증류수 150 mL를 첨가하고 dichloromethane 50 mL로 2회 분배하였다. 유기용매 층을 anhydrous sodium sulfate에 통과시켜 탈수하고, 40°C 수욕 상에서 감압·농축한 다음 건조물을 acetonitrile 20 mL로 재용해하였다. 재용해액 1 mL를 취하여 25 mg PSA, 150 mg magnesium sulfate, 25 mg C18e를 넣어둔 tube에 옮겨 혼화하고 원심분리하였다. 상정액을 0.22 µm PTFE filter로 여과하여 LC-MS/MS에 5 µL씩 주입하여 정량하였다.

기기분석

상추의 분석에 사용된 기기는 Shiseido Nanospace SI2 HPLC 시스템이 구비된 TSQ Quantum Discovery Max. triple quadrupole mass spectrometer로서 시료의 이온화는 electron spray ionization (ESI) 방법으로 수행하였으며 multiple reaction monitoring (MRM) 조건은 Table 3과 같

Table 3. LC-MS/MS conditions for the residual analysis of hexaconazole and thifluzamide in multiple reaction mode

Pesticide	Precursor ion	Quantitation		Qualification	
		Product ion	CE (eV)	Product ion	CE (eV)
Hexaconazole	314.0 ⁺	70.0 ⁺	22	159.0 ⁺	32
Thifluzamide	528.8 ⁺	148.0 ⁺	39	107.0 ⁺	61

았다. 분석에 사용된 컬럼은 Unison UK-C₁₈ (100 mm × 2.0 mm i.d, 3.0 μm, Imtakt Co., USA)이었다. 또한, 상추 분석을 위한 이동상은 0.1%(v/v) formic acid 및 5 mM ammonium formate가 함유된 물(A)과 0.1% formic acid 및 5 mM ammonium formate가 함유된 methanol (B) 혼합용매로서 용출조건은 95% A (1.0 min) → 50% B (3.0 min) → 70% B (10.0 min) → 98% B (14.0 min) → 98% B (17.0 min)이었으며 유속은 0.3 mL/min이었다.

토양의 분석에 사용된 기기는 Shiseido Nanospace NASCA HPLC 시스템이 구비된 Sciex 4500 triple quadrupole mass spectrometer로서 시료의 이온화는 ESI 방법으로 수행하였으며 MRM 조건은 Table 3과 같았다. 토양 분석을 위한 이동상 비율(A/B)은 hexaconazole 35/65, thifluzamide 40/60이었으며 유속은 0.3 mL/min이었다.

분석법 검증

토양과 상추 중 시험대상 농약의 회수율 시험은 Son et al. (2020)이 제시한 시험방법과 동일하게 수행하였다.

상추 회수율 시료는 hexaconazole과 thifluzamide 0.1 mg/L 또는 1.0 mg/L 표준용액을 무처리 상추 10 g에 1 mL씩 첨가하여 잔류량이 0.01 mg/kg 또는 0.1 mg/kg이 되도록 준비하였다. 처리된 상추시료를 위의 잔류분석법으로 분석하여 회수율을 산출하였다.

토양 회수율 시료는 hexaconazole의 경우 0.2 mg/L 또는 2 mg/L 표준용액을 무처리 토양시료 20 g에 1 mL씩 첨가하

여 잔류량이 0.01 mg/kg 또는 0.1 mg/kg이 되도록 하였고, thifluzamide는 0.2 mg/L 또는 4 mg/L 표준용액을 같은 방법으로 처리하여 잔류량이 0.01 mg/kg 또는 0.2 mg/kg이 되도록 하였다. 처리된 토양시료를 위의 잔류분석법으로 분석하여 회수율을 산출하였다.

상추 중 농약잔류량 비교

5 cm 혼화처리와 15 cm 경운처리 방법에 따른 잔류량을 조사하여 대응하는 두 처리구 평균을 대응표본 t-검정(양측 검정, $p < 0.05$)으로 비교하였다. 농약 처리 후 수확일자별로 두 잔류량 간 차이를 하나의 변량으로 보고 변량간의 차이를 검정하는 방식을 취하였다. 통계 프로그램으로 엑셀을 이용하였다.

결과 및 고찰

시험기간 중 시설 내 온도 및 채취시료의 적합성

농약 처리와 상추 재배기간 동안의 일평균기온은 $27.6 \pm 2.4^\circ\text{C}$ 이었고, 일평균습도는 $88.5 \pm 7.4\%$ 범위이었다(Table 1).

수확 상추의 평균무게는 Table 4와 같았으며, 상품성이 있는 상태로 시험목적에 적합하다고 판단되었다.

분석기기의 재현성, 회수율

분석법의 기기분석 조건에서 상추와 토양의 matrix matched standard solution 검량선은 상관계수 0.99 이상의

Table 4. Weight of lettuce leaf by PBIs and tillage depth treatments

Days after plantation	Tillage depth (cm)	Weight of lettuce leaf (g/plant)			
		Control	PBI ^{a)} 6	PBI 28	PBI 64
19	-	-	DAT ^{b)} 26	DAT 48	DAT 84
	5	29.8 ± 4.9 (n=23)	30.3 ± 7.0 (n=24)	26.1 ± 5.6 (n=25)	26.5 ± 3.4 (n=24)
	15	29.3 ± 5.0 (n=24)	28.5 ± 7.1 (n=25)	32.5 ± 5.7 (n=24)	32.1 ± 6.2 (n=24)
27	-	-	DAT 34	DAT 56	DAT 92
	5	48.7 ± 11.3 (n=24)	45.5 ± 10.8 (n=12)	46.0 ± 10.6 (n=12)	39.5 ± 7.6 (n=12)
	15	-	44.4 ± 10.6 (n=12)	48.1 ± 8.9 (n=12)	44.6 ± 10.2 (n=12)

- Paired t-test : $t_s = -1.87$, $t_{0.05(5)} = 2.57$, $p = 0.119$

^{a)}PBI: Plant back interval

^{b)}DAT: Days after treatment

직선성을 보였다. 상추와 토양 중 hexaconazole의 회수율은 정량한계(0.01 mg/kg) 수준에서 $95.0 \pm 2.6\%$ 와 $86.4 \pm 3.5\%$, 0.1 mg/kg 수준에서 $91.1 \pm 2.2\%$ 와 $93.7 \pm 2.5\%$ 이었다. 상추 중 thifluzamide의 회수율은 0.01 mg/kg 수준에서 $115.1 \pm 5.2\%$, 0.1 mg/kg 수준에서 $102.9 \pm 1.6\%$ 이었고, 토양 중 thifluzamide의 회수율은 정량한계(0.01 mg/kg) 수준에서 $100.0 \pm 1.5\%$, 0.2 mg/kg 수준에서 $83.5 \pm 4.6\%$ 이었다. 확립된 분석법은 상추와 토양 시료 중 hexaconazole과 thifluzamide의 분석에 적합하다고 판단되었다.

상추 중 농약잔류량

방법 1과 방법 2의 상추 가식부 평균무게(Table 4)를 대응표본 t-검정한 결과 p 값이 0.119로 산출되어 통계적 유의성이 없어 경운 깊이가 상추의 생육에는 영향을 미치지 않은 것으로 판단되었다.

상추 포기를 수확하여 가식부 잎 전체를 분석한 농약잔류농도는 Table 5와 같았다. 상추 잎 중 농약잔류량은 처리방법 1에서 hexaconazole 0.02-0.05 mg/kg, thifluzamide <0.01-0.02 mg/kg이었다. 처리방법 2에서 hexaconazole 0.01-0.05 mg/kg, thifluzamide <0.01-0.02 mg/kg이었다. 농약처리 방법 1과 방법 2의 두 잔류농도를 대응표본 t-검정한 결과 hexaconazole 농약 농도 차이는 $t_s = 3.16$ 으로 $t_{0.05(5)} = 2.57$

보다 크고 $t_{0.01(5)} = 4.30$ 보다 작은 값이므로 95% 신뢰수준에서 통계적으로 유의성이 인정되어 5 cm 혼화 처리가 15 cm 경운 처리보다 잔류량이 높은 것으로 나타났다. Thifluzamide의 농도는 정량한계(0.01 mg/kg) 미만 시료가 많아 통계적으로 비교하지 못하였으나, 6쌍의 시료 중 thifluzamide가 정량한계 이상으로 검출된 빈도는 방법 1에서 4회 및 방법 2에서 2회로 5 cm 혼화 처리에서 높았다.

각 처리구별 상추 가식부 잎 전체의 평균 무게(Table 4)와 잔류농도(Table 5)를 곱하여 개체별 가식부의 평균 농약량을 Table 6으로 나타내었다. 농약처리 방법 1과 방법 2의 상추 개체별 hexaconazole 잔류량 차이를 대응표본 t-검정한 결과 $t_s = 2.13$ 으로 $t_{0.05(5)} = 2.57$ 보다 작은 값이므로 95% 신뢰수준에서 통계적 유의성이 없어 상추 가식부로 흡수된 hexaconazole 약량은 경운 깊이에 따른 차이가 인정되지 않았다.

정식 후 27일 상추 잎의 위치별로 잔류농도를 조사한 결과를 Table 7에 나타내었다. 하엽 중 hexaconazole의 농도는 방법 1에서 0.04-0.06 mg/kg, 방법 2에서 0.02 mg/kg 수준이었다. 그러나 방법 1의 하엽 최대값 0.06 mg/kg은 전체 잎 0.04 mg/kg의 2배 수준 이내였다. 하엽 중 thifluzamide의 농도는 방법 1에서 0.01-0.04 mg/kg, 방법 2에서 정량한계(0.01 mg/kg) 이하였으며, 방법 1의 하엽 최대값 0.04 mg/

Table 5. Average residual concentrations of pesticides in edible leaf of lettuce (mg/kg, plant n=24)

PBI	Day after treatment	Day after planting	Hexaconazole		Thifluzamide	
			Tillage depth (cm)		Tillage depth (cm)	
			5	15	5	15
6	26	19	0.02	0.01	<0.01	<0.01
	34	27	0.03	0.02	0.01	<0.01
28	48	19	0.03	0.02	<0.01	<0.01
	56	27	0.03	0.01	0.01	<0.01
64	84	19	0.05	0.05	0.02	0.02
	92	27	0.04	0.01	0.02	0.01

- Hexaconazole paired t-test : $t_s = 3.16$, $t_{0.05(5)} = 2.57$, $p = 0.025$

Table 6. Average residual amounts of pesticides in edible leaf of lettuce ($\mu\text{g/plant}$)

PBI	Day after treatment	Day after planting	Hexaconazole		Thifluzamide	
			Tillage depth (cm)		Tillage depth (cm)	
			5	15	5	15
6	26	19	0.61	0.29	-	-
	34	27	1.37	0.89	0.46	-
28	48	19	0.78	0.65	-	-
	56	27	1.38	0.48	0.46	-
64	84	19	1.33	1.61	0.53	0.64
	92	27	1.58	0.45	0.79	0.45

- Hexaconazole paired t-test : $t_s = 2.13$, $t_{0.05(5)} = 2.57$, $p = 0.086$

Table 7. Residual concentrations of pesticides by location of lettuce leaves sampled at 27 day after planting (plant n=12)

Pesticide	Tillage depth (cm)	PBI	Day after treatment	Residue (mg/kg)	
				Lower leaf	Upper leaf
Hexaconazole	5	6	34	0.05	0.02
		28	56	0.04	0.03
		64	92	0.06	0.04
	15	6	34	0.02	0.02
		28	56	0.02	0.01
		64	92	0.02	0.02
Thifluzamide	5	6	34	0.01	<0.01
		28	56	0.01	<0.01
		64	92	0.04	0.02
	15	6	34	<0.01	<0.01
		28	56	<0.01	<0.01
		64	92	0.01	0.01

Table 8. Residual concentrations of pesticides in soil sampled at 27 day after planting

Pesticide	Tillage depth (cm)	PBI	Day after treatment	Residue (mg/kg)
Hexaconazole	5	6	34	0.20 ± 0.02
		28	56	0.27 ± 0.02
		64	92	0.27 ± 0.01
	15	6	34	0.31 ± 0.00
		28	56	0.18 ± 0.01
		64	92	0.22 ± 0.01
Thifluzamide	5	6	34	0.13 ± 0.02
		28	56	0.15 ± 0.03
		64	92	0.17 ± 0.01
	15	6	34	0.20 ± 0.02
		28	56	0.10 ± 0.02
		64	92	0.21 ± 0.06

kg은 전체 잎 0.02 mg/kg의 2배 수준이었다. 상추 잎의 잔류농도는 hexaconazole과 thifluzamide의 잔류허용기준 3 mg/kg과 0.2 mg/kg 미만이었다.

PBI별 상추 잎 중 잔류농도는 정식 6, 28 및 64일전 처리에서 hexaconazole의 경우 각각 0.01-0.03, 0.01-0.03, 0.01-0.05 mg/kg 수준이었고, thifluzamide의 최고 잔류농도는 0.01, 0.01, 0.02 mg/kg이었다(Table 5). 두 농약간의 상추 잎 중 잔류수준의 차이는 처리약량에 비례하였는데, 이러한 결과는 토양 중 dinotefuran의 초기 잔류량이 높을수록 무뿌리와 잎에 흡수된 농약의 양도 증가하였다는 보고(Kwak et al., 2017)와 일치하였다.

토양을 15 cm 경운한 후 정식한 상추의 thifluzamide 잔류량은 PBI 6일과 28일 처리에서는 정량한계(0.01 mg/kg) 미만이었으나, PBI 64일 처리에서는 0.01-0.02 mg/kg으로 나타났다(Table 5). 일반적인 예상과는 반대로 농약처리 기

간이 36일 또는 58일이나 앞섰던 처리에서 상추 잎 중 잔류량이 높게 나타난 것은 본 연구에 사용된 서방형(slow release) 농약의 방출 특성과 관련된 것으로 추론할 수 있다. 서방형 입제는 부자재인 결합제의 종류와 함량을 조절하여 붕괴성이나 기타 물리성을 변화시킬 수 있는데(RDA, 2019b), 그에 따라 농약성분의 토양용액으로의 방출이 지연되어 작물 중 최대 잔류량 도달 시점이 늦어질 수 있음을 시사하였다. 그러나 토양용액 중 잔류량을 조사하지 못하여 방출 특성에 대한 추정을 뒷받침하지는 못하였다.

토양 중 농약잔류량

농약의 이론적 처리농도는 토양 가비중을 1로 가정하고 단위면적당 살포량을 토양 채취 깊이로 나누어 계산하였다. Hexaconazole을 예로 살펴보면 단위면적당 살포량은 0.8 kg a.i./ha이고 토양시료 채취 깊이가 15 cm이므로 토양 중 농

도는 $0.8 \text{ kg a.i.}/(10,000 \text{ m}^2)/(0.15 \text{ m})/(1,000 \text{ kg/m}^3) = 0.53 \text{ mg/kg}$ 이다. Thifluzamide의 경우는 살포량이 0.4 kg a.i./ha 이므로 이론적 처리농도는 0.27 mg/kg 이 된다.

수확시기의 토심 약 15 cm까지의 토양 중 hexaconazole과 thifluzamide의 농도는 각각 0.18-0.31 mg/kg과 0.10-0.21 mg/kg 수준이었다(Table 8). 수확시기의 토양 중 hexaconazole과 thifluzamide의 잔류수준은 각각 이론적 농도의 34-58%와 37-78% 수준이었다. 이러한 결과는 hexaconazole과 thifluzamide의 야외조건 50% 소실 소요일수(DT₅₀) 평균이 각각 114일과 39일이었고, thifluzamide의 DT₅₀값의 범위가 21-82일이라고 한 일본의 농약평가 결과(FSCJ, 2015; FSCJ, 2016)와 같은 범위 안에 있다고 생각된다(Appendix 1).

결론

입제 농약을 토양에 처리하고 15 cm 깊이로 경운하는 방법과 5 cm 깊이로 혼화하는 방법으로 재배한 상추의 잔류농도는 5 cm 혼화방법에서 더 높았지만, 개체별 농약 흡수량은 두 방법 간 통계적으로 차이가 없었다. 경운 깊이가 작물 중 잔류농도에 영향을 미칠 것으로 예상되며 다양한 작물-농약 조합에 대한 경운 깊이의 영향 연구가 필요하다고 생각된다. 상추 하엽의 잔류농도는 잎 전체의 잔류농도의 2배 수준 이내였다. 토심 15 cm 경운방법의 PBI 6일과 PBI 28일 처리보다 PBI 64일 처리에서 상추 중 thifluzamide 잔류농도가 높게 나타난 것으로 보아 서방형 입제의 방출지연 효과 확인을 위한 연구가 필요할 것으로 생각되었다.

감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 국립농업과학원 농업과학기술 연구개발사업(과제번호: PJ01481904)의 지원에 의해 수행되었습니다.

Author Information and Contributions

Kyeong-Ae Son, Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration(RDA), Researcher, <https://orcid.org/0000-0002-6428-196X>

Chan Sub Kim, Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, RDA, Researcher, <https://orcid.org/0000-0003-2157-7311>

Eun Young Lee, Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, RDA, Researcher

Hee Dong Lee, Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, RDA, Researcher

Sung-eun Park, Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, RDA, Researcher

Ji-won Lee, Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, RDA, Researcher

Leesun Kim, Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, RDA, Researcher

Jiho Park, Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, RDA, Technician

Jeong-Hwon Park, Research Farm, Researcher

Yun-han Kim, Foundation of Agri. Tech. Commercialization & Transfer, Researcher

이해상충관계

“저자는 이해상충관계가 없음을 선언합니다.”

Literature cited

- Alletto L, Coquet Y, Benoit P, Heddadj D, Barriuso E, et al., 2010. Tillage management effects on pesticide fate in soils. *Agron. Sustain. Dev.* 30(2):367-400. DOI 10.1051/agro/2009018.
- Bae CH, Cho KW, Kim YS, Park HJ, Shin KS, et al., 2013. Honeybee toxicity by residues on tomato foliage of systemic insecticides applied to the soil. *Korean J. Pestic. Sci.* 17(3):178-184. (In Korean)
- Baek JW, Kim HW, Kim HJ, Park JY, Lee KY, et al., 2004. Occurrence of Sclerotinia rot of crisphead lettuce caused by *Sclerotinia sclerotiorum* and its pathogenicity. *Res. Plant Dis.* 10(4):324-330. (In Korean)
- Collins C, Fryer M, Grosso A, 2006. Plant uptake of non-ionic organic chemicals. *Environ. Sci. Technol.* 40(1):45-52.
- Hurtadoa C, Domingueza C, Pérez-Babacea L, Cañameras N, Comas J, et al., 2016. Estimate of uptake and translocation of emerging organic contaminants from irrigation water concentration in lettuce grown under controlled conditions. *Journal of Hazardous Materials* 305:139-148
- Food Safety Commission of Japan (FSCJ), 2015. Risk assessment report hexaconazole. (In Japanese) <https://>

- www.fsc.go.jp/fsciis/evaluationDocument/show/kya20120718575/(Accessed Oct. 15. 2021).
- Food Safety Commission of Japan (FSCJ), 2016. Risk assessment report thifluzamide. (In Japanese) <https://www.fsc.go.jp/fsciis/evaluationDocument/show/kya20150805417/>(Accessed Oct. 15. 2021).
- Jung YH, Kim JE, Kim JH, Lee YD, Im CH, et al., 2004. New pesticides. Sigma Press Inc., Korea. pp.53-54. (In Korean)
- Kwak SY, Hwang JI, Lee SH, Kang MS, Ryu JS, et al., 2017. Plant uptake and residual patterns of insecticide dinotefuran by radish. Korean J. Pesti. Sci. 21(3):233-240. (In Korean)
- McCall PJ, Swann RL, Laskowski DA, Unger SM, Vrona SA, et al., 1980. Estimation of chemical mobility in soil from liquid chromatographic retention times. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 24:190-195.
- National Institute of Agricultural Sciences (NAS), 2018. Field crop water use technology. Wanju, Korea. pp.216-217. (In Korean)
- National Institute of Agricultural Sciences (NAS), 2021a. Monitoring project on agri-environmental quality in Korea. Wanju. Korea. pp.38-43. (In Korean)
- National Institute of Agricultural Sciences (NAS), 2021b. Korean food composition database. <https://www.koreanfood.rda.go.kr/>(Accessed Oct. 11. 2021).
- Roberts TR, 1996. Assessing the environmental fate of agrochemicals. J. Environ. Sci. Health B31:325-335.
- Rural Development Administration (RDA), 2019a. Agricultural technology guide no.078: Crop soil management technology. Jeonju, Korea. p.59. (In Korean)
- Rural Development Administration (RDA), 2019b. Agricultural technology guide no.221: Understanding pesticides correctly. Jeonju, Korea. pp.106-107. (In Korean) DOI 10.5338/KJEA.2021.40.2.11
- Ryu SH, 2001. Soil dictionary. Seoul National University Press, Seoul, Korea. p.38.
- Son KA, Kim CS, Lee HS, Lee EY, Lee HD, et al., 2020. Survey on the pesticide residues in the soil after harvesting broccoli, head lettuce and lettuce. Korean J. Pestic. Sci. 24(4):361-373. (In Korean) DOI 10.7585/kjps.2020.24.4.361.

입제 농약 처리 후 토양 혼화깊이에 따른 상추 중 hexaconazole, thifluzamide 잔류량 비교

손경애 · 김찬섭* · 이은영 · 이희동 · 박성은 · 이지원 · 김이선 · 박지호 · 박정훤¹ · 김윤환²

농촌진흥청 국립농업과학원 잔류화학평가과, ¹리씨치팜, ²농업기술실용화재단

요약 입제농약을 살포할 때 토양으로의 혼화 깊이가 작물의 농약 잔류에 미치는 영향을 파악하고자 비닐온실에서 상추(*Lactuca sativa*) 재배실험을 하였다. 농약성분 hexaconazole과 thifluzamide를 포함하는 조립식 입제를 처리한 후 2가지 깊이(방법 1은 쇠스랑으로 토양을 긁어 약 5 cm 깊이로 혼화, 방법 2는 소형 관리기로 약 15 cm 깊이로 혼화)로 혼화한 후 상추 모종을 정식하여 재배하였다. 정식 후 19일과 27일에 수확한 상추 잎 중 hexaconazole 잔류량은 방법 1에서 0.02-0.05 mg/kg, 방법 2에서 0.01-0.05 mg/kg이었고, thifluzamide 잔류량은 방법 1과 방법 2 모두 <0.01-0.02 mg/kg이었다. 상추 중 hexaconazole 잔류량은 5 cm 혼화 처리가 15 cm 혼화 처리보다 높다고 통계적으로 인정되었지만, 정량한계 미만 결과가 많은 thifluzamide는 통계처리하지 못하였다. 정식 27일 후 수확한 상추 하엽 중 hexaconazole은 방법 1에서 0.04-0.06 mg/kg, 방법 2에서 0.02 mg/kg 수준으로 잔류하였고, thifluzamide의 잔류수준은 방법 1에서 0.01-0.04 mg/kg, 방법 2에서 정량한계(0.01 mg/kg) 이하였다. 같은 시기의 상추 하엽 중 hexaconazole의 최대값은 0.06 mg/kg으로 전체 잎 0.04 mg/kg의 2배 수준 이내이며, thifluzamide의 최대값 0.04 mg/kg은 전체 잎 0.02 mg/kg의 2배 수준이었다. 시험 결과로 보아 입제 농약을 토양에 혼화하는 경우 깊이가 작물 중 잔류농도에 영향을 미칠 것으로 예상된다.

색인어 상추, 농약잔류, 경운 깊이

Appendix 1. Environmental parameters of pesticides studiedHexaconazole (*in Assessment report of Japanese review programme (2015) and Japanese abstract (2014)*)

Degradation in soil

Lab. studies DT₅₀(days): 24, 38, 120 (n=3, mean 61) at 25°C※ Photolysis in natural water DT₅₀ 54-89 days (Tokyo, spring)Field studies DT₅₀(days): 97-130 (n=2, mean 114) at 0-10 cm depth onlySoil adsorption K_{foc} (L/Kg): 397-1,610 (n=8, mean 848, median 703)Partition coeff. log K_{ow}: 3.9 at 20°C

Solubility in water: 18 mg/L at 20°C

Thiﬂuzamide (*in Assessment report of Japanese review programme (2012, 2016) and Japanese abstract (2014)*)

Degradation in soil

Lab. studies DT₅₀(days): 992, 1001, 1298 (n=3, mean 1,097) at 25°C※ Soil photolysis DT₅₀ 87-155 daysField studies DT₅₀(days): 21-82 (n=4, mean 39) at 0-10 cm depth onlySoil adsorption K_{foc} (L/Kg): 559-937 (n=4, mean 788, median 828)Partition coeff. log P_{ow}: 4.10 at 25°C

Solubility in water: 7.6 mg/L at 20°C