



균핵병 방제용 살균제 boscalid와 fluxapyroxad, hexaconazole, pencycuron, pyraclostrobin, thifluzamide의 당근 중 잔류 특성

이득영¹ · 배지연¹ · 오경열¹ · 류성기¹ · 김영진² · 김진호^{1*}¹경상대학교 농업생명과학연구원 (IALS) 농화학과, ²안전성평가연구소 경남분소

Residual Safety of Boscalid, Fluxapyroxad, Hexaconazole, Pencycuron, Pyraclostrobin, and Thifluzamide as Fungicides for the Prevention of Sclerotinia Rot on Carrot

Deuk-Yeong Lee¹, Ji-Yeon Bae, Kyeong-Yeol Oh¹, Sung-Ki Ryu¹, Yeong-Jin Kim², Jin-Hyo Kim^{1*}¹Department of Agricultural Chemistry, Institute of Agriculture and Life Science (IALS), Gyeongsang National University, Jinju 52828, Republic of Korea²Environmental Chemistry Research Group, Korea Institute of Toxicology, Jinju 52834, Republic of Korea

(Received on December 24, 2020. Revised on February 2, 2021. Accepted on February 6, 2021)

Abstract The residual characteristics of boscalid, fluxapyroxad, hexaconazole, pencycuron, pyraclostrobin, and thifluzamide were investigated on a carrot. The tested granular pesticides were 0.8% boscalid, 0.4% fluxapyroxad, 2% hexaconazole, 3% pencycuron, 0.25% pyraclostrobin, and 1% thifluzamide and they were applied on 4-12 kg 10 a⁻¹ before seedling to soil. From the experiments, pencycuron, pyraclostrobin and thifluzamide were not detected in carrot, while the maximum residue of boscalid was detected on 0.013 mg kg⁻¹ in the 12 kg 10 a⁻¹ treatment. In addition, the maximum residues of fluxapyroxad, and hexaconazole were detected 0.016 and 0.039 mg kg⁻¹, and 0.014 and 0.030 mg kg⁻¹ on 6 kg 10 a⁻¹ and 12 kg 10 a⁻¹, respectively. All the detected residues were not exceeded the currently established maximum residue limit (MRL) on carrot, thus these granular pesticides would be available for use in the prevention of sclerotinia rot in carrots without residue risk.

Key words Carrot, Fungicide, Granule, Residual safety, Sclerotinia rot

서 론

국내 다소비 농산물인 당근(*Daucus carota* L.)은 대한민국 국민 일일 섭취량이 7.57 g day⁻¹으로 높은 작물로, 근채류 중 무 다음으로 재배면적(2,069 ha) 및 생산량(67,327 M/T)이 높다(Choi et al., 2017; KHIDI, 2018; KOSIS, 2020). 특히, 당근은 지용성 비타민(Vitamin E 0.73 mg, Vitamin K 14.5 µg)과 carotenoid의 함량(β-carotene 5516 µg, lutein 410 µg)이 타작물에 비해 높고(Ma et al., 2015; MFDS, 2020a), 항산화와 항암효과 및 항비만 등 다양한 생리 기능

이 보고된 β-carotene 함량이 높아 건강기능원료로 주목받고 있으며, 당근 소비량은 지속적으로 증가하고 있다(Shin and Bae, 2001; Yoo et al., 2013; Kim et al., 2014; Kim et al., 2015; Kang et al., 2017; Park et al., 2018; Lee and Chung, 2020).

당근은 3-4월 또는 7-8월에 파종하여 여름과 가을에 수확하며, 생육온도는 3-28°C로, 기온이 상대적으로 서늘한 고랭지에서 주로 재배되고 있다(Hahm et al., 1998; Heo et al., 2008; Lee et al., 2009). 당근의 주요 발생 병해는 검은 무늬병과 균핵병, 무름병, 관부썩음병 등이 보고되어 있으며(Hahm et al., 1998; Kwon et al., 2007), 이들 중 균핵병은 *Sclerotinia sclerotiorum*에 의해 발생하는 병으로, 주로 저온 다습한 환경에서 발병한다(Kim et al., 2005; Kora et al.,

*Corresponding author
E-mail: jhkim75@gnu.ac.kr

2005). 토양 내에서 *S. sclerotiorum*의 균사와 자낭포자는 식물체에 침투하여 발병 부위에 흰 균사를 형성하고, 균사가 자란 후에는 뿌리가 썩고 검은 균핵이 형성된다(Kim et al., 2005; Kora et al., 2003). 이러한 균핵병을 방제하기 위해서는 다양한 병해충 종합관리 방법(Integrated Pest Management, IPM)인 저항성품종의 활용, 적절한 토양 온습도 관리 등의 방법이 활용될 수 있으나, 살균제를 사용한 화학적 방제가 가장 보편적으로 이용되고 있다(Choi et al., 2018a; Choi et al., 2018b; Jeong et al., 2019; Kim et al., 2005; Oh et al., 2020). 현재 균핵병 방제에 사용되는 농약의 유효 성분은 boscalid와 dazomet, flutolanil, fluquinconazole, fluxapyroxad, hexaconazole, metconazole, pencycuron, prochloraz, propiconazole, pyraclostrobin, tebuconazole, thifluzamide 등이 있으나, 당근의 균핵병 방제를 위한 농약 안전사용기준은 아직 마련되어 있지 않다(KCPA, 2020). 따라서, 본 연구에서는 이들 성분 중 등록작물의 수가 2종 이상이며, 입제로 파종이나 정식 전 토양 혼화처리가 가능한 boscalid와 fluxapyroxad, hexaconazole, pencycuron, pyraclostrobin, thifluzamide 등 6종을 대상으로 당근 중 잔류량과 일일섭취허용량(Acceptable daily intake, ADI)에 대한 기여율 평가를 통해 잔류안전성을 확인하였다.

재료 및 방법

표준품 및 시약

Boscalid와 fluxapyroxad, hexaconazole, pencycuron, pyraclostrobin, thifluzamide의 표준품은 Kemidas Co. (Suwon, Korea)에서 구입하였고, fluxapyroxad의 대사체인 M700F002와 M700F048, pyraclostrobin의 대사체인 BF500-3는 BASF SE (Ludwigshafen, Germany)의 표준품을 사용하였다. 시험에 사용한 용매인 acetonitrile (ACN)과 methanol, water는 Burdick & Jackson™ (Muskegon, MI, USA)의 high-performance liquid chromatography (HPLC) grade를 구입하여 사용하였다. Formic acid (98-100%)는 Merck KGaA (Darmstadt, Germany)의 제품을 사용하였고, ammonium acetate (>98%), magnesium sulfate (>99.5%)와 sodium acetate (>99%), sodium chloride (>99.5%)는 Sigma-Aldrich Co., LLC (St. Louis, MO, USA)의 제품을 사용하였다. 당근 중 잔류 농약 추출에 사용한 rOQ™ QuEChERS kit (magnesium sulfate 4 g, sodium chloride 1 g, sodium citrate dibasic sesquihydrate 0.5 g, sodium citrate tribasic dihydrate 1 g)는 Phenomenex Inc. (Torrance, CA, USA)의 제품을 사용하였고, 추출시료의 정제를 위해 사용한 dispersive-solid phase extraction (d-SPE)는 Agilent Technologies, Inc. (Santa Clara, CA, USA)의 EN method d-SPE kit (C₁₈ 25 mg, primary secondary amine 25 mg, magnesium sulfate

150 mg)를 사용하였다.

시험포장 및 약제처리

당근에 대한 잔류성 시험은 경남 진주시 대곡면 단목리에 소재한 경상대학교 농업생명과학연구원 시험포에서 2월부터 6월까지 실시하였고, 품종은 소천5촌(Asia Seed Co., Seoul, Korea)을 사용하였다. 잔류포장시험의 시험구와 대조구는 각각 18 m² (3 m × 6 m)로 조성하였고, 시험구의 시험약제 간의 교차오염 방지를 위해 시험구 간 3 m 이상의 완충구를 두었다. 당근에 대한 boscalid와 pyraclostrobin의 잔류 시험은 0.8% boscalid와 0.25% pyraclostrobin 혼합 입제(Kyung Nong Co. Ltd., Seoul, Korea)를 사용하였고, hexaconazole과 thifluzamide의 잔류시험은 2% hexaconazole과 1% thifluzamide 혼합 입제(FarmHannong Co., Ltd., Seoul, Korea)를 사용하였으며, fluxapyroxad와 pencycuron의 잔류시험은 0.4% fluxapyroxad 입제(NongHyup Chemical Co., Ltd., Seongnam, Korea)와 3% pencycuron 입제(Dongbang Agro Co., Seoul, Korea)를 각각 사용하였다. Hexaconazole과 thifluzamide의 잔류성 시험구는 시험약제가 4 kg 10 a⁻¹와 8 kg 10 a⁻¹이 되도록 당근 파종 전 토양에 혼화 처리하였으며, boscalid와 pyraclostrobin, fluxapyroxad, pencycuron의 잔류성 시험구는 시험약제가 6 kg 10 a⁻¹와 12 kg 10 a⁻¹가 각각 되도록 파종 전 토양에 처리 후 토양 깊이 10 cm까지 혼화 처리하였다(Table 1). 시험포장은 파종 후 멀칭처리 하지 않은 노지에서 113일간 재배하였으며, 재배기간 중 평균기온은 15.3°C (최저기온: -5.5°C, 최고기온: 30.4°C) 이었고, 평균 강수량은 3.8 mm이었다. 잔류분석을 위한 당근시료는 지상부를 제외한 지하부만 수확하였으며, 이때 각 시험구에서 개당 180 g 이상인 당근을 총 3 kg 이상 수확하였다. 수확한 시료는 냉장상태로 실험실로 옮긴 후 흐르는 물에 토양을 가볍게 씻어내고, 표면의 물기가 마른 후 드라이아이스와 함께 곱게 분쇄하고 잔류분석 전까지 -20°C서 보관하였다.

Table 1. Application amount of the granular fungicides

Pesticide	Application amount (kg 10 a ⁻¹)	Amount of a.i. ^{a)} (kg a.i. 10 a ⁻¹)
0.8% Boscalid + 0.25% Pyraclostrobin	6.0	0.048+0.015
	12.0	0.096+0.03
0.4% Fluxapyroxad	6.0	0.024
	12.0	0.048
2% Hexaconazole + 1% Thifluzamide	4.0	0.08+0.04
	8.0	0.16+0.08
3% Pencycuron	6.0	0.18
	12.0	0.36

^{a)} a.i. : active ingredient

잔류분석 시료 전처리

Boscalid와 pyraclostrobin, BF500-3, hexaconazole, thifluzamide의 잔류분석을 위한 당근시료는 균질화 한 당근 10.0 g에 ACN 10.0 mL를 가한 후 6.0 g magnesium sulfate, 1.5 g sodium chloride, 1.0 g sodium acetate를 첨가하여 30 분간 진탕 추출하고, 20분간 초음파추출(Powersonic 410, Hwashin Tech Co., Ltd., Seoul, Korea) 하였다. 추출시료는 4°C, 4000 rpm에서 10분간 원심분리(LABOGENE 1580R, Labogene™, Bio-Medical Science Co., Ltd., Seoul, Korea) 하고, 상등액 1.0 mL를 취한 뒤 EN method d-SPE kit에 넣고, 3분간 vortexing 후 syringe filter (0.22 µm, BIOFACT Co., Ltd, Daejeon, Korea)로 여과하여 잔류 분석용 시료로 제조하였다.

Fluxapyroxad와 pencycuron의 잔류분석을 위한 당근시료는 균질화 한 당근 10.0 g에 ACN 10.0 mL를 가한 후 rOQ™ QuEChERS kit를 첨가하여 30분간 진탕 추출하고, 20분간 초음파추출 하였다. 이후 추출시료는 상기 분석법의 정제과정과 동일하게 진행하여 잔류분석용 시료로 제조하였다.

Fluxapyroxad의 대사체인 M700F002와 M700F048의 잔류분석을 위한 당근시료는 균질화 한 당근 10.0 g에 0.2% formic acid를 포함한 ACN 10.0 mL를 가한 후 4.0 g magnesium sulfate와 1.0 g sodium chloride를 첨가하여 30 분간 진탕 추출하고, 20분간 초음파 추출하였다. 이 후 4°C, 4000 rpm에서 10분간 원심분리한 뒤 상등액 1.0 mL를 취하여 150 mg magnesium sulfate와 25 mg C₁₈이 담긴 e-tube에 넣고 3분간 vortexing 후 syringe filter로 여과하여 잔류분석용 시료로 제조하였다.

기기분석 조건

당근 중 boscalid와 fluxapyroxad, pencycuron, pyraclostrobin 및 이들의 대사체인 BF500-3과 M700F048의 기기분석은 LC-MS/MS (Agilent Technologies 6420 Triple Quad, Santa Clara, CA, USA)를 사용하여 Table 2의 조건에 따라 분석하였다. 이동상은 5 mM ammonium acetate를 포함한 0.1% formic acid 수용액과 5 mM ammonium acetate 와 0.1% formic acid를 포함한 methanol을 gradient 조건에서 사용하였고, 분리용 column은 Waters Co. (Milford, MA, USA)의 AccQ-Tag™ Ultra C18 (2.1 × 100 mm, 1.7 µm)을 사용하였다. 당근 중 fluxapyroxad의 대사체인 M700F002의 잔류분석은 LC-MS/MS (Agilent Technologies 6460 Triple Quad, Santa Clara, CA, USA)를 사용하여 Table 3의 조건에 따라 정량 분석하였다. 대사체의 분리는 Poroshell 120 EC-C18 column (2.1 × 100 mm, 2.7 µm, Agilent Technologies, Inc., Santa Clara, CA, USA)을 사용하여, 5 mM ammonium formate를 포함한 0.1% formic acid 수용액과 methanol의 비율이 7/3 (v/v)인 isocratic 조건에서 실시하였다. 당근 중 hexaconazole과 thifluzamide의 잔류분석은 Rtx-5MS (0.25 × 30 m, 0.25 µm, Resteck Co., Bellefonte, PA, USA) 칼럼으로 분리하고, GC-MS (QP2020, Shimadzu Co., Kyoto, Japan)를 사용하여 Table 4의 분석조건에 따라 selected ion monitoring (SIM)방법으로 검출하였다.

분석법 검증

검량선 작성을 위해 사용한 농약 표준품은 100 mg L⁻¹ stock solution을 제조한 후 무처리 당근 시료의 추출물을 사용하여 boscalid와 fluxapyroxad, hexaconazole, pencycuron, pyraclostrobin, thifluzamide, BF500-3, M700F048은 0.01-

Table 2. LC-MS/MS condition for the quantitative analysis of the boscalid, fluxapyroxad, pencycuron, pyraclostrobin and their metabolites

Instrument	Agilent Technologies 6420 Triple Quad LC/MS (Santa Clara, CA, USA)					
Column	AccQ-Tag™ Ultra C18 (2.1×100 mm, 1.7 µm, Waters Co. Milford, MA, USA)					
Mobile phase	A : 0.1% formic acid in aqueous 5 mM ammonium acetate B : 0.1% formic acid in 5 mM ammonium acetate MeOH					
Flow	0.2 mL min ⁻¹					
Ionization mode	ESI positive					
MS condition	Analyte	Precursor ion (m/z)	Quantitative ion (m/z)	CE ^{a)} (V)	Qualitative ion (m/z)	CE (V)
	Boscalid	343.1	307.1	11	140.1	78
	Fluxapyroxad	382.2	362.2	8	342.2	18
	M700F048	530.1	368.3	10	348.1	22
	Pencycuron	329.2	125	24	89.1	80
	Pyraclostrobin	388.2	194.0	5	163.1	22
	BF500-3	358.2	164.1	6	132.1	28

^{a)} CE : Collision energy

Table 3. LC-MS/MS condition for the quantitative analysis of M700F002

Instrument	Agilent Technologies 6460 Triple Quad LC/MS (Santa Clara, CA, USA)					
Column	Poroshell 120 EC-C18 column (2.1×100 mm, 2.7 μm, Agilent Technologies, Inc., Santa Clara, CA, USA)					
Mobile phase	A : 0.1% formic acid in aqueous 5 mM ammonium formate B : MeOH					
Flow	0.2 mL min ⁻¹					
Ionization mode	ESI negative					
MS condition	Analyte	Precursor ion (m/z)	Quantitative ion (m/z)	CE (V)	Qualitative ion (m/z)	CE (V)
	M700F002	161.1	140.9	2	117	6

Table 4. GC-MS condition for the quantitative analysis of hexaconazole and thifluzamide

Instrument	GC-MS (QP2020, Shimadzu Co., Kyoto, Japan)	
Injection	1 μL (270°C)	
Column	Rtx-5MS (0.25 mm×30 m, 0.25 μm, Restek Co., Bellefonte, PA, USA)	
Oven condition	150°C (holding 2 min, ramping 10°C/min) → 220°C (ramping 5°C/min) → 300°C (ramping 20°C/min) → 300°C (holding 10 min)	
Detection (SIM)	Hexaconazole	Thifluzamide
	214 m/z (Quantitative ion) 216, 231 m/z (Qualitative ions)	194 m/z (Quantitative ion) 166, 449 m/z (Qualitative ions)

1.0 mg L⁻¹의 matrix matched 표준용액을 제조하였고, fluxapyroxad의 대사체인 M700F002는 0.02-2.0 mg L⁻¹의 matrix matched 표준용액을 제조한 후 검량선을 작성하였다. 이들 성분의 정량한계(Limit of quantitation, LOQ)는 S/N비가 10 이상을 기준으로 산출하였고(Lee et al. 2015), 회수율 시험은 fluxapyroxad와 pencycuron은 0.01 mg kg⁻¹과 0.1 mg kg⁻¹에서 수행하였고, 이를 제외한 나머지 성분은 0.02 mg kg⁻¹과 0.2 mg kg⁻¹에서 5반복 실시하였다.

Fluxapyroxad와 pyraclostrobin의 총 환산잔류량

대사체를 포함하는 농약의 유효성분인 fluxapyroxad와 pyraclostrobin의 총 환산잔류량은 농촌진흥청의 “농약의 잔류분 정의” 지침에 따라(NAS, 2018), 대사체의 환산계수를 활용하여 산출하였다(Eq. 1과 2).

Fluxapyroxad의 총 환산잔류량;

$$Total_{(mg\ kg^{-1})} = \Sigma [fluxapyroxad, (M700F002 \times 2.35^a), (M700F048 \times 0.72^b)] \quad (Eq. 1)$$

^{a)} 2.35 = $\frac{381.3 (Molecular\ weight\ of\ fluxapyroxad)}{162.1 (Molecular\ weight\ of\ M700F002)}$

^{b)} 0.72 = $\frac{381.3 (Molecular\ weight\ of\ fluxapyroxad)}{529.4 (Molecular\ weight\ of\ M700F048)}$

Pyraclostrobin의 총 환산잔류량;

$$Total_{(mg\ kg^{-1})} = \Sigma [Pyraclostrobin, (BF500 - 3 \times 1.08^c)] \quad (Eq. 2)$$

^{c)} 1.08 = $\frac{378.83 (Molecular\ weight\ of\ Pyraclostrobin)}{357.80 (Molecular\ weight\ of\ BF500 - 3)}$

잔류 안전성평가

이론적 일일최대섭취량(Theoretical maximum daily intake, TMDI)은 대한민국 국민 전체 연령의 평균 체중인 61 kg를 기준으로 하였으며(KHIDI, 2018), 식품의약품안전처(Ministry of Food and Drug Safety, MFDS)의 잔류물질정보에 등록되어 있는 최대잔류허용량(Maximum residue limit, MRL)을 사용하였고(MFDS, 2020b), 2018년 국민영양통계 중 전체 연령의 식품 일일섭취량 자료를 참고하여 아래의 Eq. 3을 이용하여 산출하였다(KHIDI, 2018). %ADI는 아래의 Eq. 4와 같이 TMDI와 ADI를 이용하여 산출하였다.

이론적 일일최대섭취량 (TMDI);

$$TMDI (mg\ kg_{bw}^{-1}\ day^{-1}) = \frac{MRL (mg\ kg^{-1}) \times daily\ intake (kg\ day^{-1})}{body\ weight (61\ kg)} \quad (Eq. 3)$$

%ADI;

$$\%ADI = \frac{TMDI (mg\ kg_{bw}^{-1}\ day^{-1})}{ADI (mg\ kg_{bw}^{-1}\ day^{-1})} \times 100 \quad (Eq. 4)$$

결과 및 고찰

분석법 검증

분석대상 성분인 boscalid 등 모화합물 6종과 BF500-3 등

Table 5. Recoveries, CVs and LOQs of the analytes in carrot

Analyte	Fortification (mg kg ⁻¹)	Recovery (%)	CV (%)	LOQ (mg kg ⁻¹)
Boscalid	0.02	99.7	1.6	0.01
	0.2	91.5	1.0	
Fluxapyroxad	0.01	105.5	3.7	0.01
	0.1	100.6	4.9	
M700F048	0.02	86.6	3.4	0.01
	0.2	96.8	1.7	
M700F002	0.02	103.4	6.7	0.02
	0.2	89.9	5.1	
Hexaconazole	0.02	107.9	8.2	0.01
	0.2	100.4	2.2	
Pencycuron	0.01	85.7	3.6	0.01
	0.1	103.6	0.4	
Pyraclostrobin	0.02	97.6	3.9	0.01
	0.2	99.9	1.9	
BF500-3	0.02	89.8	2.2	0.01
	0.2	98.4	2.6	
Thifluzamide	0.02	97.7	3.1	0.01
	0.2	107.4	2.6	

대사체 3종에 대한 검량선의 linearity (R^2)는 모두 0.999이상이었다. 또한, fluxapyroxad의 대사체인 M700F002의 LOQ는 0.02 mg kg⁻¹이었고, 이를 제외한 boscalid와 fluxapyroxad, M700F048, hexaconazole, pencycuron, pyraclostrobin, BF500-3, thifluzamide의 LOQ는 각각 0.01 mg kg⁻¹이었다. 각 성분에 대한 회수율은 85.7-117.3%이었고, 분석 변이계수(Coefficient of variation, CV)는 0.4-8.2%이었다(Table 5).

당근 중 boscalid와 pyraclostrobin 잔류특성

0.8% Boscalid와 0.25% pyraclostrobin의 혼합 입제는 현재 수박과 순무양배추의 균핵병 방제에 파종이나 정식 전 6 kg 10 a⁻¹를 사용하고 있다(KCPA, 2020). 이에 따라, 당근 파종 전 0.8% boscalid와 0.25% pyraclostrobin의 혼합입제를 6 kg 10 a⁻¹과 이의 2배량인 12 kg 10 a⁻¹를 토양 혼화처리 하고, 수확된 당근에서 그 잔류를 평가하였다. 그 결과, 당근에서 pyraclostrobin과 이의 대사체인 BF500-3은 모든 처리구에서 LOQ 미만으로 불검출 되었다. Boscalid의 경우 6 kg 10 a⁻¹를 처리한 시험구에서는 LOQ 미만이었으나, 12 kg 10 a⁻¹를 처리한 시험구에서는 0.011-0.013 mg kg⁻¹이 검출되었다(Table 6). 이는 2020년 현재 MFDS에서 설정한 boscalid의 MRL인 0.05 mg kg⁻¹와 pyraclostrobin의 잠정 MRL인 0.5 mg kg⁻¹를 초과하지 않았다(MFDS, 2020b). 초기토양 처리량을 고려한 boscalid에 대한 당근의 이론적 흡수이행율은 2.1-2.4%이었고, Jeon et al. (2014)이 보고한 것

같이배추의 흡수이행율은 2.2-2.4%로 근채류인 당근에서의 잔류이행율과 유사함을 확인하였다.

현재 boscalid와 pyraclostrobin의 MRL이 설정된 작물을 기준으로 산출한 TMDI의 %ADI는 각각 32.4%와 32.9%이었고, 이 중 당근의 ADI기여도는 0.016%와 0.207%로 높지 않음을 확인하였다. 한국인의 평균체중은 2008년 58 kg에서 2018년 61 kg으로 증가하였으며, 이에 따라 작물 내 농약 잔류량이 동일하더라도 %ADI기여도는 체중증가에 반비례하여 감소함을 확인하였다. 현재 당근에 설정되어 있는 pyraclostrobin의 잠정 MRL 수준이 높지 않음을 확인할 수 있었으며, 당근 재배 시 균핵병 방제를 위해 0.8% boscalid와 0.25% pyraclostrobin의 혼합 입제를 파종 전 6 kg 10 a⁻¹가 되도록 토양 혼화처리 하여도 당근 섭취로 인한 잔류안전성에는 큰 영향을 끼치지 않을 것으로 판단되었다.

당근 중 fluxapyroxad 잔류특성

0.4% Fluxapyroxad 입제는 엽경채류인 상추와 근채류인 순무양배추, 과채류인 수박의 균핵병 방제에 6 kg 10 a⁻¹를 사용할 수 있다(KCPA, 2020). 이에 따라, 0.4% fluxapyroxad 입제를 6 kg 10 a⁻¹와 이의 2배량인 12 kg 10a⁻¹가 되도록 당근 파종 전 토양혼화 처리한 후 수확된 당근의 잔류량을 확인하였다. 모화합물인 fluxapyroxad는 6 kg 10 a⁻¹의 처리구에서 0.015-0.016 mg kg⁻¹이 검출되었고, 12 kg 10 a⁻¹의 처리구에서 0.033-0.039 mg kg⁻¹이 검출되었다(Fig. 1). 이에 반해 대사체인 M700F002와 M700F048은 모두 LOQ 미만

Table 6. Residue of the pesticides and their metabolites in carrot

Pesticide	Application amount	Analyte	Residue (mg kg ⁻¹)
0.8% Boscalid	6 kg 10 a ⁻¹	Boscalid	<0.010
	12 kg 10 a ⁻¹	Boscalid	0.011-0.013
0.4% Fluxapyroxad	6 kg 10 a ⁻¹	Fluxapyroxad	0.015-0.016
		M700F002	<0.02
		M700F048	<0.01
	12 kg 10 a ⁻¹	Total fluxapyroxad	0.015-0.016
		Fluxapyroxad	0.033-0.039
		M700F002	<0.02
		M700F048	<0.01
Total fluxapyroxad	0.033-0.039		
2% Hexaconazole	4 kg 10 a ⁻¹	Hexaconazole	0.011-0.014
	8 kg 10 a ⁻¹	Hexaconazole	0.027-0.030
3% Pencycuron	6 kg 10 a ⁻¹	Pencycuron	<0.01
	12 kg 10 a ⁻¹	Pencycuron	<0.01
0.25% Pyraclostrobin	6 kg 10 a ⁻¹	Pyraclostrobin	<0.01
		BF500-3	<0.01
		Total pyraclostrobin	<0.01
	12 kg 10 a ⁻¹	Pyraclostrobin	<0.01
		BF500-3	<0.01
Total pyraclostrobin	<0.01		
1% Thifluzamide	4 kg 10 a ⁻¹	Thifluzamide	<0.01
	8 kg 10 a ⁻¹	Thifluzamide	<0.01

으로 fluxapyroxad의 총 환산잔류량에 영향을 미치지 않음을 확인할 수 있었으며(Table 6), 2020년 현재 당근에 설정된 fluxapyroxad의 MRL인 0.3 mg kg⁻¹을 초과하지 않았다(MFDS, 2020b). 또한, 초기토양 처리량을 고려한 fluxapyroxad에 대한 당근의 이론적 흡수이행율은 11.3-14.6%로 boscalid에 비해 5배가량 높음을 확인하였다. 따라서, fluxapyroxad의 긴 토양 잔류 반감기(≥157 days)와 높은 작물흡수이행율을 고려하면 비의도적 토양 잔류에 의한 작물 잔류위해성이 특히 높을 것으로 판단되어 토양 잔류 관리를 철저히 수행할 필요가 있을 것이다(Li et al., 2015).

Fluxapyroxad의 MRL이 설정되어 있는 112종의 작물을 기준으로 산출한 %ADI는 38.1% 이었고, 이 중 당근의 %ADI는 0.177%으로 수준이 높지 않음을 확인하였다. 따라서, 0.4% fluxapyroxad 입제를 당근 파종 전 6 kg 10 a⁻¹가 되도록 토양 혼화처리 하여도 잔류안전성에는 큰 영향을 없을 것으로 판단되었다.

당근 중 hexaconazole과 thifluzamide 잔류특성

현재 2% hexaconazole과 1% thifluzamide의 혼합 입제는 상추와 수박, 순무양배추의 균핵병 방제에 파종이나 정식 전 4 kg 10 a⁻¹를 토양 혼화처리 하고 있어(KCPA, 2020), 이

기준에 따라 당근 파종 전 2% hexaconazole과 1% thifluzamide의 혼합 입제를 4 kg 10 a⁻¹과 이의 2배량인 8 kg 10 a⁻¹를 토양 혼화처리 하여, 수확된 당근 중 이들 성분의 잔류량을 평가하였다. 그 결과, 4 kg 10 a⁻¹를 처리한 시험구에서 당근 중 hexaconazole의 잔류량은 0.011-0.014 mg kg⁻¹ 이었고, 8 kg 10 a⁻¹를 처리한 시험구의 잔류량은 0.027-0.030 mg kg⁻¹이었다(Fig. 1). 이는 2020년 현재 MFDS에서 설정한 당근에 대한 hexaconazole의 MRL인 0.05 mg kg⁻¹을 초과하지 않았다(Table 6). 특히, 초기토양 처리량을 고려한 hexaconazole에 대한 당근의 이론적 흡수이행율은 2.5-3.4%로, Son et al. (2020)이 상추에서 보고한 흡수이행율과 유사하였다. 이에 반해, thifluzamide는 모든 처리구에서 LOQ 미만으로 불검출 되었다.

Hexaconazole과 thifluzamide의 MRL을 기준으로 산출한 TMDI의 %ADI는 각각 34.6%와 10.0% 이었고, 이 중 당근의 %ADI는 각각 0.124%와 0.044%이었다. 따라서, 2% hexaconazole과 1% thifluzamide 혼합 입제를 당근 재배 시 균핵병 방제를 위해 파종 전 4 kg 10 a⁻¹가 되도록 토양 혼화처리 하여도 수확된 당근의 잔류안전성에는 큰 영향을 끼치지 않을 것으로 판단되었다.

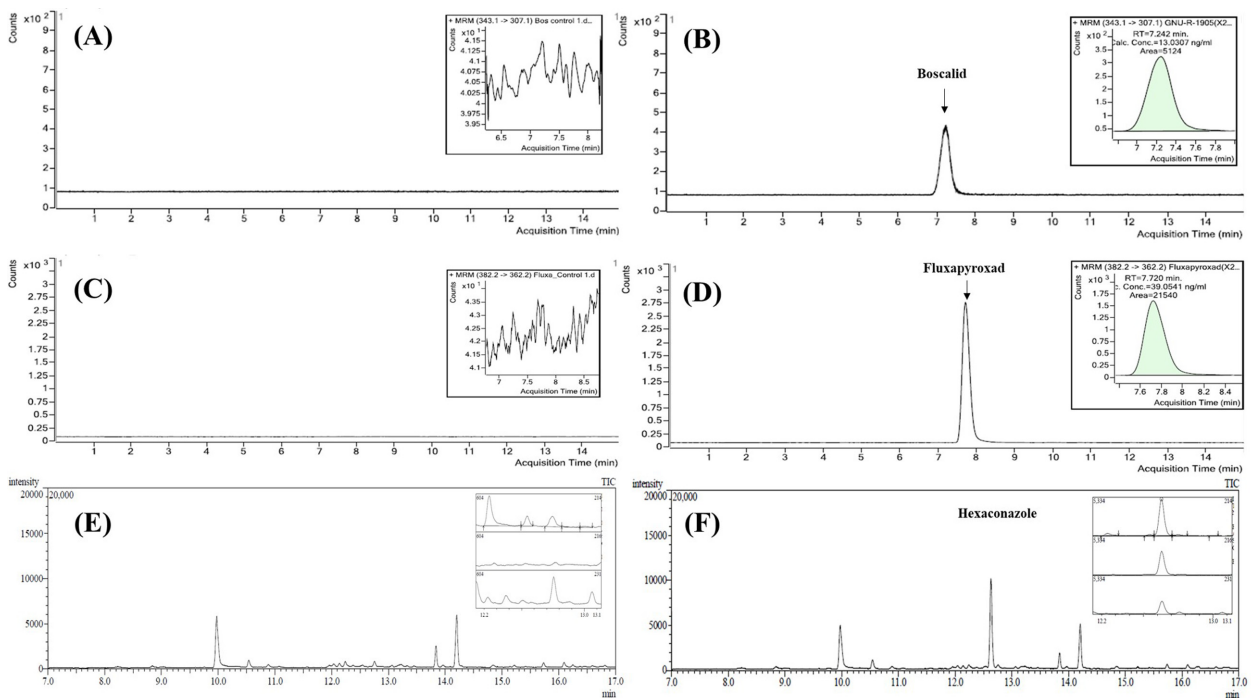


Fig. 1. Chromatograms of boscalid in control sample (A) and in 12 kg 10 a⁻¹ treatment sample (B), fluxapyroxad in control sample (C) and in 12 kg 10 a⁻¹ treatment sample (D), hexaconazole in control sample (E) and in 8 kg 10 a⁻¹ treatment sample (F).

당근 중 pencycuron 잔류특성

3% Pencycuron 입제는 수박과 순무양배추의 재배 시 6 kg 10 a⁻¹를 사용할 수 있도록 등록 되어있다(KCPA, 2020). 이에 따라 본 시험에서는 당근 파종 전 3% pencycuron 입제를 6 kg 10 a⁻¹과 12 kg 10 a⁻¹가 되도록 토양 혼화 처리하고, 이의 당근 중 잔류안전성을 평가하였다. 그 결과, 모든 처리구에서 pencycuron은 LOQ미만으로 불검출 되었다 (Table 6).

Pencycuron은 현재 32종의 작물에 MRL이 설정되어 있었으며, ADI는 0.2 mg kg_{bw}⁻¹ day이다(MFDS, 2020b). 이에 따른 전체 작물의 TMDI에 대한 %ADI는 1.51%이었고, 당근의 %ADI는 0.003%로 매우 낮은 기여율을 확인할 수 있었다. 따라서, 3% pencycuron 입제를 파종 전 6 kg 10 a⁻¹로 토양혼화 처리하여도 현재 설정된 MRL인 0.05 mg kg⁻¹을 초과하지 않으며, 잔류위해도는 미미할 것으로 판단되었다.

Author Information and Contributions

Deuk-Yeong Lee, Department of Agricultural Chemistry, Institute of Agriculture and Life Science (IALS), Gyeongsang National University, Ph.D. student, <http://orcid.org/0000-0001-6047-5276>

Ji-Yeon Bae, Department of Agricultural Chemistry, Institute of Agriculture and Life Science (IALS),

Gyeongsang National University, Master, <http://orcid.org/0000-0003-4872-9143>

Kyeong-Yeol Oh, Department of Agricultural Chemistry, Institute of Agriculture and Life Science (IALS), Gyeongsang National University, Ph.D. student, <https://orcid.org/0000-0002-1699-4164>

Sung-Ki Ryu, Department of Agricultural Chemistry, Institute of Agriculture and Life Science (IALS), Gyeongsang National University, Ph.D. student, <http://orcid.org/0000-0002-4012-5188>

Yeong-Jin Kim, Environmental Chemistry Research Group, Korea Institute of Toxicology, Researcher, <https://orcid.org/0000-0002-3926-9387>

Jin-Hyo Kim, Department of Agricultural Chemistry, Institute of Agriculture and Life Science (IALS), Gyeongsang National University, Professor, <https://orcid.org/0000-0002-0341-7085>

Acknowledgement

This study was supported by the “Research Program for Agricultural Science & Technology Development (Project No. PJ01449602)”, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Republic of Korea.

Literature cited

- Choi GH, Jeong DK, Lim SJ, Ro JH, Ryu SH, et al., 2017. Plant uptake potential of endosulfan from soil by carrot and spinach. *J. Appl. Biol. Chem.* 60(4):339-342.
- Choi GH, Lee DY, Ryu SH, Ro JH, Park BJ et al., 2018a. Investigation of the bioconcentration factor of endosulfan for rice from soil. *Korean J. Pestic. Sci.* 22(1):25-28.
- Choi GH, Lee DY, Seo DC, Kim LS, Lim SJ, et al., 2018b. Endosulfan plant uptake suppression effect on char amendment in oriental radish. *Water Air Soil Pollut.* 229:24.
- Hahm YI, Kwon M, Kim JS, Seo HW, Ahn JH, 1998. Surveys on disease occurrence in major horticultural crops in Kangwon alpine areas. *Korean J. Plant Pathol.* 14(6):668-675.
- Heo SG, Jun MS, Park SH, Kim KS, Kang SK, et al., 2008. Analysis of soil erosion reduction ratio with changes in soil reconditioning amount for highland agricultural crops. *J. Korean Soc. Water Environ.* 24(2):185-194.
- Jeon SO, Hwang JI, Lee SH, Kim JE, 2014. Uptake of boscalid and chlorfenapyr residue in soil into Korean cabbage. *Korean J. Pestic. Sci.* 18(4):314-320.
- Jeong DK, Lee HJ, Bae JY, Jang YS, Hong SM, et al., 2019. Chlorfenapyr residue in sweet persimmon from farm to table. *J. Food Prot.* 82(5):810-814.
- Kang HS, Kim MJ, Rho JO, Choi HI, Han MR, et al., 2017. Quality characteristics of care food (jelly) prepared with wild carrot (*Daucus carota* L.) juice. *J. Korean Diet Assoc.* 23(4):337-349.
- Kim KI, Hwang IG, Yoo SM, Min SG, Choi MJ, 2014. Effect of various pretreatment methods on physicochemical and nutritional properties of carrot. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 43(12):1881-1888.
- Kim MO, Min JY, Choi WB, Kang BK, Park SW, et al., 2005. The control effect of some fungicides against cucumber sclerotinia rot and the sensitivity of *Sclerotinia* isolates to fungicides. *Korean J. Pestic. Sci.* 9(4):429-436.
- Kim SJ, Kim KI, Hwang IG, Yoo SM, Jo YJ, et al., 2015. Changes in physicochemical and nutritional properties of carrots according to thermal treatments and freezing storage duration. *Food Eng. Prog.* 19(2):122-131.
- Kong SH, Lee DY, Song YH, Park KH, Seo WD, et al., 2018. Residue safety on ethephon in soybean leaf by drenching and foliar application. *J. Appl. Biol. Chem.* 61(1):75-78.
- Kora C, McDonald MR, Boland GJ, 2003. Sclerotinia rot of carrot: An example of phenological adaptation and bicyclic development by sclerotinia sclerotiorum. *Plant Dis.* 87(5):456-470.
- Kora C, McDonald MR, Boland GJ, 2005. Epidemiology of sclerotinia rot of carrot caused by *Sclerotinia sclerotiorum*. *Can. J. Plant Pathol.* 27(2):245-258.
- Korea Crop Protection Association (KCPA), 2020. Agrochemical use guide book. <https://www.koreacpa.org/ko/use-book/> (Accessed Dec. 15. 2020).
- Korea Health Industry Development Institute (KHIDI), 2018. Korea National Health & Nutrition Examination Survey. <https://www.khidi.or.kr/kps/dhraStat/result2?menuId=MENU01653&year=2018> (Accessed Dec. 10. 2020).
- Korean Statistical Information Service (KOSIS), 2020. Vegetable Production (Root Vegetables). https://kosis.kr/statHtml/statHtml.do?orgId=101&tblId=DT_1ET0029&vw_cd=MT_ZTITLE&list_id=K1_19&seqNo=&lang_m ode=ko&language=kor&obj_var_id=&itm_id=&conn_pat h=MT_ZTITLE (Accessed Dec. 10. 2020).
- Kwon M, Ryu KY, Kim JS, Shin GY, 2007. Occurrence pattern of pests in carrot fields and effect of plant debris removal after harvest at highland area. *Korean J. Hort. Sci. Technol.* 25(4):316-321.
- Lee DY, Jeong DK, Choi GH, Lee DY, Kang KY, et al., 2015. Residual characteristics of bistrifluron and fluopicolide in Korean cabbage for establishing pre-harvest residue limit. *Korean J. Pestic. Sci.* 19(4):361-369.
- Lee GJ, Lee JT, Zhang YS, Hwang SW, Park CS, et al., 2009. Recommendations of NPK fertilizers based on soil testing and yield response for carrot in highland. *Korean J. Soil. Sci. Fert.* 42(6):467-471.
- Lee KJ, Chung HJ, 2020. Nutritional compositions and their retention rates of carrots by different cooking methods. *Korean J. Food Preserv.* 27(3):311-324.
- Li S, Liu X, Chen C, Dong F, Xu J, et al., 2015. Degradation of fluxapyroxad in soils and water/sediment systems under aerobic or anaerobic conditions. *Bull Environ. Contam. Toxicol.* 95(1):45-50.
- Ma T, Tian CR, Luo JY, Sun X, Quan MP, et al., 2015. Influence of technical processing units on the α -carotene, β -carotene and lutein contents of carrot (*Daucus carota* L.) juice. *J. Funct. Foods* 16:104-113.
- Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), 2020a. National food composition database. <https://www.foodsafetykorea.go.kr/fcdb/> (Accessed Dec. 10. 2020)
- Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), 2020b. Pesticide and veterinary Drugs Information. <https://www.foodsafetykorea.go.kr/residue/main.do> (Accessed Dec. 15. 2020).
- National Institute of Agricultural Science (NAS), 2018. Pesticide residue definitions for agricultural products. Wanju, Korea. (In Korea)
- Oh KY, Choi GH, Bae JY, Lee DY, Lee SW, et al., 2020. Effect of soil organic matter content on plant uptake factor of ginseng for endosulfan. *J. Appl. Biol. Chem.* 63(4):401-406.
- Park KH, Jeong MK, Lee BZ, Kim BH, 2018. Antioxidant activity and anti-wrinkle effects for enzymatic hydrolysates of carrot extracts. *J. Korean Soc. Cosm.* 24(4):645-651.
- Shin MO, Bae SJ, 2001. The effect of *Daucus carota* L. extracts on the fluidity of phospholipid liposomes. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 30(4):646-650.
- 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.

Yoo JK, Lee JH, Cho HY, Kim JG, 2013. Change of antioxidant activities in carrots (*Daucus carota* var. *sativa*) with enzyme treatment. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 42(2):262-267.

● ●

균핵병 방제용 살균제 boscalid와 fluxapyroxad, hexaconazole, pencycuron, pyraclostrobin, thifluzamide의 당근 중 잔류 특성

이득영¹ · 배지연¹ · 오경열¹ · 류성기¹ · 김영진² · 김진호^{1*}

¹경상대학교 농업생명과학연구원 (IALS) 농화학과, ²안전성평가연구소 경남분소

요 약 균핵병 방제용으로 등록된 0.8% boscalid와 0.4% fluxapyroxad, 2% hexaconazole, 3% pencycuron, 0.25% pyraclostrobin, 1% thifluzamide를 각각 유효성분으로 하는 입제를 당근 파종 전 토양 혼화 처리 후 수확된 당근에서의 잔류를 평가하였다. 그 결과, pencycuron과 pyraclostrobin, thifluzamide는 불검출 되었으나, boscalid 처리구에서는 12 kg 10 a⁻¹ 처리구에서 최대 잔류량이 0.013 mg kg⁻¹으로 검출되었다. 또한, fluxapyroxad와 hexaconazole의 경우 6 kg 10 a⁻¹와 12 kg 10 a⁻¹ 처리구에서 최대 잔류량이 fluxapyroxad는 각각 0.016과 0.039 mg kg⁻¹이었고, hexaconazole은 각각 0.014와 0.030 mg kg⁻¹이었다. 검출된 잔류량은 모두 현재 설정된 MRL을 초과하지 않았다. 따라서, 당근의 균핵병 방제를 위해 이들 입제를 사용하여도 잔류안전성에는 큰 영향이 없을 것으로 판단되었다. 다만, 토양 반감기가 긴 fluxapyroxad의 당근 중 흡수이행율이 11.3-14.6%로 매우 높아 후작물 재배 시 비의도적 잔류오염이 우려되었다.

색인어 당근, 살균제, 입제, 잔류안전성, 균핵병

● ●