



ORIGINAL ARTICLES

Strobilurin계 농약 중 Kresoxim-methyl 및 Pyraclostrobin의 귀리 쪼 및 알곡 내 잔류특성 및 위해성 평가

박건우¹ · 송민호¹ · 유지우¹ · 이정훈¹ · 안희연¹ · 신지원¹ · 이지연¹ · 손하진¹ ·
최은송¹ · 곽윤선² · 금영수¹ · 이지호^{3*}

¹건국대학교 상허생명과학대학 식량자원과학과,

²식품의약품안전처 경인지방식품의약품안전청 유해물질분석과,

³강원대학교 농업생명과학대학 환경융합학부 바이오자원환경학과

The Residual Characteristics and Risk Assessment of Kresoxim-methyl and Pyraclostrobin, Strobilurin-based Pesticides, in *Avena sativa* L. Straw and Grain

Geon-Woo Park¹, Min-Ho Song¹, Ji-Woo Yu¹, Jung-Hoon Lee¹, Hui-Yeon Ahn¹, Ji-Won Shin¹,
Ji-Yeon Lee¹, Ha-Jin Son¹, Eun-Song Choi¹, Yunseon Kwak², Young-Soo Keum¹, Ji-Ho Lee^{2*}

¹Department of Crop Science, Konkuk University, Seoul, 05029, Republic of Korea

²Hazardous Substances Analysis Division, Gyeongin Regional Office of Food and Drug Safety,
Incheon 22133, Republic of Korea

³School of Natural Resources and Environmental Science, Department of Biological Environment,
Kangwon National University, Chuncheon 24341, Republic of Korea

(Received on October 3, 2024. Revised on November 25, 2024. Accepted on November 26, 2024)

Abstract The overuse of pesticides can lead to residual problems, posing significant risks to both the environment and consumer health. Consequently, many countries have implemented Maximum Residue Limits (MRLs) for pesticide residues in agricultural products. This study evaluates the residue characteristics and conducts a risk assessment of strobilurin-based pesticides, kresoxim-methyl and pyraclostrobin, in *Avena sativa* L. (oats) grain and straw. Residue analysis revealed that the level of kresoxim-methyl in oat grains were < 0.01 mg/kg, while for pyraclostrobin the residue levels ranged from 0.02~0.08 mg/kg. In straw, the kresoxim-methyl residue levels were between 0.30~0.92 mg/kg. and for pyraclostrobin it ranged from 2.96~13.36 mg/kg. A risk assessment for pyraclostrobin residues in oats using the 99th percentile exposure as the highest risk scenario yielded Hazard Index (HI) values of 0.00435 and 0.00004, indicating a low risk (HI < 1). [Editor's note: specifying the previous two value are for straw or grain would lead to better understanding] Furthermore, considering realistic agricultural exposure scenarios, risk assessment conducted on pesticide-treated plots at 14, 21, and 30 days after the final application showed a progressive reduction in pesticide exposure risk compared to the day of harvest. (For grain, the HI value was 0.00004 for kresoxim-methyl and 0.00109~0.00435 for pyraclostrobin, whereas for straw, the HI value obtained was 0.00028~0.00076 for kresoxim-methyl and 0.03883~0.09581 for pyraclostrobin).

Key words *Avena sativa* L. kresoxim-methyl, Pyraclostrobin, Residual characteristic, Risk assessment

*Corresponding author

E-mail: micai@kangwon.ac.kr

서론

현대 농업사회에서 농산물의 생육 과정 중 발생할 수 있는 병해충으로부터 작물을 보호하고 이를 통해 생산량을 증대시키는 일반적인 방법은 농약을 사용하는 것이다. 하지만 농약을 남용하여 작물에 과다하게 잔류되는 농약은 농산물을 소비하는 소비자들의 인체와 더불어 환경에 유해한 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Park et al., 2013). 현재 국내에서는 이러한 문제점을 방지하기 위해 농약 잔류허용기준(maximum residue limits, MRL) 및 안전사용기준(pre-harvest interval, PHI)을 설정하여 출하일로부터 일정 기간 내 농약살포를 금하도록 하고 농약이 일정량 이상 잔류하지 않도록 관리하고 있다(Shin et al., 2022). 2019년부터 잔류허용기준이 설정되지 않은 작물에 대해서 일률적으로 잔류량 0.01 mg/kg 기준을 적용하는 농약허용물질목록관리제도(Positive List System, PLS)를 도입하여 MRL이 설정되지 않은 미등록 농약에 대한 부적합 판정 농산물을 대상으로 폐기 및 출하 연기 등 행정 처분 과정을 통해 안전을 확보하고 있다(Lee et al., 2020).

귀리(*Avena sativa* L.)는 벼과(*Gramineae*)에 속하는 대표 곡류 중 하나로서, 일반적으로 높은 강우량과 온화한 기온의 온대지역에서 생산되며, 식품 및 사료작물로서 전세계적으로 재배되는 작물이다(Stewart and McDougall, 2014). 다른 곡물에 비해 단백질 함량 및 아미노산 구성이 우수하고, linoleic acid, α -linolenic acid와 같은 필수 지방산을 포함한 다양한 미량 영양소를 함유하고 있어 영양학적 가치가 높다(Marmouzi et al., 2016).

“2017~2021 국민영양통계”를 참고하였을 때, 귀리에 대한 내국인 일평균 섭취량은 2017년 0.73 g에서 2021년 1.08 g으로 증가하고 있다. 식이량 증가와 함께 국내 귀리 재배면적도 2017년 637.95 ha에서 2023년 1,856.18 ha로 증가하였고, 농업 경영체 수는 2017년 685건에서 2023년 1,693건으로 매년 그 규모가 확대되고 있다. 사료용으로 재배되는 귀리의 재배면적 또한 2017년 11.34 ha에서 175.40 ha로 10배 이상 증가하였다(MAFRA, 2017-2023). 이에 반해 국내 등록된 귀리의 잔류허용물질은 총 30종류로 조(29종류), 기장(28종류)과 함께 곡류 중 적은 편에 속하였고, 특히 살균제의 경우 등록 농약의 종류가 58종으로 조(190종), 기장(93종)보다도 적은 종류가 등록 되어있다(RDA, 2024a). 살균제 58종 중 36종의 제품이 붉은곰팡이병 방제 목적으로 사용되고 있으며, 녹병 및 흰가루병에 사용되는 살균제는 각각 15종, 7종으로 그 종류가 부족하다(MFDS, 2024). 따라서 귀리에 적용되는 녹병 및 흰가루병 방제에 이용가능한 살균제에 대한 잔류성 연구가 필요하다.

Strobilurin계 살균제는 1996년 azoxystrobin이 개발되고 현재까지 kresoxim-methyl과 pyraclostrobin을 포함한 약 6

종의 살균제가 등록되었고, 약 400여종의 식물 병원균을 방제할 수 있을 정도로 넓은 적용범위를 가지고 있어 국내에서 널리 이용되어 왔다(Park and Kim, 2022). 담자균류인 *Strobilurus*에서 유래하였으며, 미토콘드리아의 cytochrome b에서 퀴놀 산화부위에 달라붙어 cytochrome b와 c 사이의 전자전달을 방해하여 ATP 합성을 억제하는 방식으로 살균 활성을 나타낸다(Balba, 2007). Kresoxim-methyl은 오이와 참외 등의 다양한 작물에서 식물병에 대한 예방효과가 우수하며, 흰가루병 방제에도 이용되고 있다(Yu et al., 2008). Pyraclostrobin 또한 포자발아 억제 및 군사생육을 저해하여 다양한 작물에 대한 식물병원균 방제에 사용되는 농약이며, 특히 녹병, 흰가루병, 곰팡이병 등의 방제에 주로 이용되고 있다(Song et al., 2021). Strobilurin계 살균제는 주로 질병 예방의 목적으로 사용되어 치료 효과가 거의 없지만, 최근 작물의 호흡량을 일시적으로 감소시켜 순 광합성량을 증가시키며 항산화 효소 및 indole acetic acid (IAA)와 abscisic acid (ABA)를 증가시켜 작물의 생육을 좋게 하고 품질을 향상시킨다는 연구결과가 발표되고 있다. Strobilurin계 살균제를 예방적으로 사용하였을 때, 식물병방제와 더불어 생산량 증대에도 도움을 줄 수 있다(Amaro et al., 2020).

FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations)의 kresoxim-methyl 및 pyraclostrobin의 식물대사에 대한 보고서를 통해 모화합물이 식물체 내에서 대사되는 형태들을 확인할 수 있다. FAO에 따르면 귀리와 특성이 유사한 작물인 밀에서 kresoxim-methyl은 최종적으로 BF490-2 (490M2)와 BF490-9 (490M9)로 전환되는 것으로 확인되었다(FAO, 1998). 밀의 싹과 알곡에 처리한 pyraclostrobin과 그 대사물에 대한 분석 결과 오직 모화합물 및 BF500-3 (500M07)만이 검출되었음을 확인하였다(FAO, 2018). 이처럼 strobilurin계 농약 분석 시 모화합물과 더불어 대사물들의 잔류특성을 분석함으로써 물질의 대사적 특징을 확인할 수 있다.

본 연구는 귀리에 대한 녹병, 흰가루병과 같은 곰팡이병 방제를 목적으로, strobilurin계 농약의 종류인 kresoxim-methyl과 pyraclostrobin 살충제를 노지재배중인 귀리에 경엽처리 후 작물 내 농약의 잔류 특성 및 위해성 평가를 실시하여 귀리 중 농약잔류허용기준 및 안전사용기준 설정을 위한 기초자료로 활용하고자 하였다.

재료 및 방법

시험 약제 및 시약

포장시험을 위한 약제로 kresoxim-methyl 50% 입상수화제(미소팜, 아그리젠토, Korea), pyraclostrobin 20% 입상수화제(나폴레옹, 인바이오, Korea)을 선정하여 살포하였다. 김량선 표준용액 조제 및 회수율 실험에는 kresoxim-methyl

(98.5%, Sigma-aldrich, St. Louis, USA), BF490-2 (92.4%, BASE SE, Germany), BF490-9 (99.7%, BASE SE, Germany), pyraclostrobin (99.9%, Supelco, Germany), BF500-3 (99.9%, BASF chemical company, Germany)를 사용하였다. 전처리 시 유기용매는 acetonitrile (HPLC grade, J. T. Baker, New Jersey, USA)를 사용하였고, 시약은 formic acid (LC grade, Honeywell, North Carolina, USA) 및 QuEChERS Extraction Kit (EN15662, CTK corporation, Korea)를 사용하였으며 필터는 DIAMOND Florentine syringe filter (0.22 µm, 13 mm, CTK corporation, Korea)를 사용하였다.

포장 시험

시험포장은 노지재배로 충청북도 진천군 덕산읍 귀리(재래종) 재배 포장을 선정하였다. 무처리 및 약제살포 시험구(반복당 10.5 m²)를 배치하고 처리구간 교차오염을 방지하기 위해 1 m의 완충지대를 두었다. 시험구는 살포일 간격이 잔류량에 미치는 영향을 조사하고자 4개 처리구(수확 40-30, 40-30-21, 30-21-14, 21-14-7일 전 살포)로 구성하였으며, kresoxim-methyl 50% 입상수화제 및 pyraclostrobin 20% 입상수화제를 3000배로 희석(6.67 g/20 L)하여 조제한 후 40-30 처리구의 경우 느린 소실 단계를 확인하기 위해 수확 10일 간격 2회 살포(10a 당 174.6 L)하였고 이를 제외한 처리구의 경우 빠른 소실 단계 확인을 위해 처리구 별 7일 간격 3회 살포(10a 당 174.6 L)하였다. 농약 살포약량(10a 당 180.0 L) 및 희석배수(3,000배)는 각 농약의 안전사용기준을 고려하여 설계되었다.

시료 채취는 2023년 7월 4일에 모든 처리구에 대하여 반복구당 알곡 1.0 kg, 짚 2.0 kg 이상 채취하였다. 처리구별 시료가 섞이지 않도록 Polyethylene (P.E) film bag에 넣어 당일 실험실로 이동하였다.

시료 조제

실험실로 운반된 귀리는 알곡(천립중, 21.76 ± 0.75 g, n = 10) 및 짚(1 개체, 2.96 ± 0.13 g, n = 10)으로 분리하여 알곡은 손 탈각하였다. 무게 측정 후 시료에 드라이아이스를 추가하여 homogenizer로 균질화하였다. 이후 5 g을 칭량하여 분석에 사용하였고 남은 시료는 -20°C 이하의 온도로 냉동보관하였다. 저장안정성 평가를 위해 kresoxim-methyl과 pyraclostrobin 및 각 대사물(BF490-2, BF490-9 및 BF500-3) working solution을 0.1 mg/kg 농도가 되도록 무처리시료 5 g에 처리한 후, 분석 전까지 잔류 시료와 동일한 조건으로 냉동보관하였다.

분석법 상 정량한계 및 직선성

기기 정량한계(Instrumental Limit of Quantitation, ILOQ)는 chromatogram 상 분석물질 peak의 signal to noise ratio

(S/N)가 10 이상인 농도를 설정하였다. 기기 정량한계에 주입량을 곱하여 최소 검출량(Minimum detectable amount, MDA)을 산출한 후 시료무게(g), 기기 주입량(µL), 분석용액의 최종부피(mL) 및 희석배수를 적용하여 아래 식을 통해 분석법 정량한계(Method Limit of Quantitation, MLOQ)를 산출하였다.

$$\text{MLOQ (mg/kg)} = \frac{\text{MDA (ng)} \times \text{최종 부피(mL)} \times \text{희석배수}}{\text{기기 주입량(µL)} \times \text{시료 무게(g)}}$$

검량선 작성을 위한 working solution 조제를 위해 kresoxim-methyl 표준품(98.5%) 5.08 mg, BF490-2 표준품(92.4%) 5.38 mg 및 BF490-9 표준품 5 mg 칭량한 후 10 mL volumetric flask에 10 mL의 acetonitrile로 용해하여 최종 용액의 농도가 500 µg/mL이 되도록 primary stock solution을 조제하였다. 이와 동일하게 pyraclostrobin, BF500-3 표준품(99.9%)을 각각 5 mg이 되도록 칭량한 후 10 mL volumetric flask에 10 mL의 acetonitrile로 용해하여 최종 용액의 농도가 500 µg/mL이 되도록 primary stock solution을 조제하였다. 조제한 primary stock solution을 0.0025, 0.005, 0.01, 0.025, 0.05, 0.1, 0.25 µg/mL 농도로 희석한 후, 무처리시료의 acetonitrile 추출물을 1:1 (v/v)로 혼합하여 0.00125, 0.0025, 0.005, 0.0125, 0.025, 0.5, 0.125 µg/mL 농도의 Matrix matched working solution을 조제하였다. 이후 LC-MS/MS에 kresoxim-methyl, BF490-2는 2 µL, BF490-9는 5 µL, pyraclostrobin과 BF500-3은 1 µL를 주입하여 분석하였으며, chromatogram 상의 peak area를 토대로 표준 검량선을 작성하였다. 표준 검량선의 직선성은 회귀식에 의한 결정계수(r²) 값으로 확인하였다.

귀리 중 kresoxim-methyl 및 pyraclostrobin 회수율 시험

회수율 시험은 두 수준으로 무처리 귀리 알곡 및 귀리 짚 시료 5 g에 각각 0.5, 5 µg/mL의 working solution을 0.1 mL씩 주입하여 최종농도 0.01 및 0.1 mg/kg이 되도록 처리하여 5반복 실험을 수행하였다. 저장안정성 시험은 귀리 알곡의 경우 최종농도 0.1 mg/kg 수준으로 Kresoxim-methyl 및 BF490-2를 처리한 시료를 93일 동안 냉동보관(-20°C)한 후 회수율 시험과 동일한 방법으로 추출하였고, BF490-9를 처리한 시료는 78일 동안 냉동보관한 후 회수율 시험과 동일한 방법으로 추출하여 시료 보관 조건에서의 시험 농약의 안정성을 확인하였다. 귀리 짚 또한 동일한 수준으로 Kresoxim-methyl은 95일, BF490-2는 93일, BF490-9는 78일 동안 냉동보관한 후 회수율 실험과 동일한 방법으로 추출하여 처리 시료의 저장안정성을 확인하였다. 이와 같은 방법으로, pyraclostrobin 및 BF500-3를 처리한 귀리 알곡은 81일, 귀리 짚은 64일 동안 냉동보관한 후 저장안정성을 확인하였다.

귀리 중 kresoxim-methyl 및 pyraclostrobin 잔류분석

시료의 kresoxim-methyl과 pyraclostrobin 및 각각에 대한 대사물의 추출은 QuEChERS EN 15662 (MgSO₄ 4 g, NaCl 1 g, C₆H₅Na₃O₇ 1 g, C₆H₅Na₂O₇ 0.5 g) 방법을 이용하였다 (Lehotay et al., 2010). 균질화한 시료 5 g (± 0.05 g)을 칭량하여 50 mL centrifuge tube에 넣고, 증류수 10 mL를 첨가하여 30분간 습윤화 시켰다. 그 후 10 mL acetonitrile을 첨가 후 1분간 shaker로 강하게 진탕 추출하였다. 진탕 추출한 시료에 MgSO₄ 4 g, NaCl 1 g, sodium citrate 1 g과

disodium citrate sesquihydrate 0.5 g을 첨가하여 1분간 진탕 후, 4,000 rpm에서 10분간 원심 분리하였다. 상정액을 1 mL 취하여 DIAMOND Florentine syringe filter (0.22 µm, 13 mm)에 통과시킨 후 0.5 mL를 취하여 acetonitrile 0.5 mL과 섞어 이 용액 1 µL를 LC-MS/MS에 주입하여 분석하였다. Kresoxim-methyl과 pyraclostrobin 및 대사물의 기기 분석조건은 Table 1와 같다. 농약의 잔류농도는 matrix matched 검량선을 이용하여 계산하였다.

농약의 모회합물로부터 유래한 대사물이 인체 또는 환경

Table 1. Analytical condition of HPLC-MS/MS for quantitative analysis**(A) Kresoxim-methyl, BF490-2**

Pesticides	Kresoxim-methyl	BF490-2	
Instrument	Shimadzu LC-MS TQ8050 NX with UHPLC Nexera X2 (Japan)		
Column	Kinetex 2.6 µm C18 100 Å, KC column, 150 × 2.1 mm		
Ionization mode & type	Electrospray ionization (ESI), Positive (+)		
	A: 0.1% formic acid in water		
	B: 0.1% formic acid in acetonitrile		
	Time (min)	A (%)	B (%)
	0.0	80	20
Mobile phase	1.5	80	20
	4.0	0	100
	7.0	0	100
	8.0	80	20
	10.0	80	20
Retention time	6.82 min		5.78 min
Injection volume		2 µL	
Quantifier (CE ^{ab})	313.00/267.00 (8.0)		297.80/192.00 (17.0)
Qualifier (CE ^{ab})	314.00/116.00 (16.0)		297.80/116.00 (17.0)

(B) BF490-9

Pesticides	BF490-9		
Instrument	Shimadzu LC-MS TQ8060 NX with UHPLC Nexera X2 (Japan)		
Column	Agilent Eclipse Plus 1.8 µm C18, 50 × 2.1 mm		
Ionization mode & type	Electrospray ionization (ESI), Positive (+)		
	A: 0.1% formic acid and 10 mM ammonium formate in acetonitrile/water (30/70)		
	B: 0.1% formic acid and 10 mM ammonium formate in acetonitrile/water (95/5)		
	Time (min)	A (%)	B (%)
	0.0	100	0
Mobile phase	1.0	100	0
	4.0	0	100
	7.0	0	100
	8.0	100	0
	10.0	100	0
Retention time	5.58 min		
Injection volume	5 µL		
Quantifier (CE ^{ab})	316.00/116.00 (26.0)		
Qualifier (CE ^{ab})	316.00/180.00 (48.0)		

Table 1. Continued

(C) Pyraclostrobin, BF500-3

Pesticides	Pyraclostrobin	BF500-3
Instrument	AB Sciex Exion LC with API 3200 (Japan)	
Column	Acquity UPLC® BEH Shield RP18 1.7 µm (2.1 × 100 mm)	
Ionization mode & type	Electrospray ionization (ESI), Positive (+) A: 0.1% formic acid in water B: 0.1% formic acid in acetonitrile	
Mobile phase	Time (min)	A (%) B (%)
	0.0	80 20
	1.0	80 20
	3.0	20 80
	7.0	20 80
	8.0	80 20
10.0	80 20	
Retention time	6.70 min	6.60 min
Injection volume	1 µL	
Quantifier (CE ^{a)})	338.00/194.00 (16.0)	357.80/164.00 (25.0)
Qualifier (CE ^{a)})	338.00/163.00 (34.0)	357.00/132.00 (15.0)

^{a)} CE : Collision energy

에 상응하는 독성이 있는 경우에 대사물의 잔류량을 합산하여 평가하였다. Kresoxim-methyl의 잔류량은 이의 대사물인 BF490-2, BF490-9 및 모화합물의 합으로 나타내었으며, pyraclostrobin의 잔류량은 BF500-3 및 모화합물의 합으로 나타내었다(Lushchak et al., 2018). 대사물을 포함하는 kresoxim-methyl과 pyraclostrobin의 총 잔류량은 각각 kresoxim-methyl의 대사물 BF490-2와 BF490-9, pyraclostrobin의 대사물 BF500-3의 잔류량에 환산계수를 곱한 값을 더해 산출하였다(NAS, 2018) (1, 2).

$$(1) \text{ 모화합물의 총 잔류량 (mg/kg)} \\ = \text{모화합물의 잔류량(mg/kg)} \\ + (\text{대사물의 잔류량(mg/kg)} \times \text{대사물의 환산계수})$$

$$(2) \text{ 대사물의 환산계수} = \frac{\text{모화합물의 분자량}}{\text{대사물의 분자량}}$$

$$\left(\frac{\text{kresoxim-methyl의 분자량(313.4)}}{\text{BF490-2, BF490-9의 분자량(315.3)}} \right) = 0.99,$$

$$\left(\frac{\text{Pyraclostrobin의 분자량(387.8)}}{\text{BF500-3의 분자량(357.8)}} \right) = 1.08)$$

농약의 부위별 잔류양상을 확인하기 위해 귀리 알곡 및 짚의 합산 잔류량을 이용하여 귀리 알곡과 짚에 대한 농약의 잔류비를 계산하였다. 수확된 귀리를 알곡과 짚으로 분리하여 측정된 무게 데이터를 바탕으로 개체 중 알곡과 짚의 중량비를 고려하였다. 수확일차별 합산 잔류량의 평균을 이용

하여 계산하였고, 짚의 잔류량에 대한 알곡의 잔류량을 백분율로 나타내었으며, 식은 다음과 같다(3, 4).

$$(3) \text{ 귀리 개체의 중량비} \\ = \frac{\text{귀리 개체 중 알곡의 무게(kg)}}{\text{귀리 개체 중 짚의 무게(kg)}}$$

$$(4) \text{ 귀리 짚에 대한 알곡의 잔류량비 (\%)} \\ = \frac{\text{귀리 알곡의 평균 합산 잔류량(mg/kg)}}{\text{귀리 짚의 평균 합산 잔류량(mg/kg)}} \\ \times \text{귀리의 개체의 중량비} \times 100$$

반감기 산출

잔류농약의 소실 특성은 first-order kinetics equation을 바탕으로 하여 (2)의 지수함수로 표현할 수 있으며 (2)에서 도출한 반감기 식은 다음과 같다(Beulke and Brown, 2001) (5, 6).

$$(5) \text{ 농약 살포 후 잔류 농약의 추정농도}(C_t) \\ = ae^{-bt} \quad (a = \text{초기 농도(mg/kg)}, b = \text{분해 속도 상수}, \\ t = \text{시간})$$

$$(6) \text{ 농약의 반감기}(t_{1/2}) = \frac{\ln 2}{b} \quad (b = \text{분해 속도 상수})$$

위해성 평가

Kresoxim-methyl 및 pyraclostrobin의 농산물 잔류에

의한 잠재적인 건강 위험을 평가하기 위해 위해성 평가를 실시하였다. 모화합물의 잔류량과 대사물의 잔류량에 환산계수를 곱한 값을 더해 산출한 총 잔류량과 국내 귀리 섭취량 통계 데이터는 한국보건산업진흥원에서 제공하는 “2021년 국민영양통계”를 참고하였다. 위해성 평가는 귀리 섭취자 중 체중 kg당 섭취량분포 데이터(전체 지역 대

상)를 이용하였으며 일일 섭취 허용량(Acceptable Daily Intake, ADI)은 농촌진흥청 고시 제2024-5호 “농약의 일일 섭취허용량(2023. 10)”을 참고하였다(RDA, 2024b). 일일 섭취 추정량(Estimated Daily Intake, EDI) 및 위해성 평가 지표(Hazard Index, HI)는 아래의 식을 이용하여 산출하였다(7, 8)

Table 2. Method validation of the pesticides in *Avena sativa* L. (linearity of calibration curves, recovery, storage stability)

(A) Grain

Pesticide	Calibration equation ($y^a = ax^b + b$)	r^2	Fortification level (mg/kg)	Recovery (%)					CV ^{c)} (%)
				1	2	3	4	5	
Kresoxim-methyl	$y = 12,604,231.8971x + 38,964.1634$	0.9988	0.01	73.3	76.6	71.3	76.9	72.2	3.5
			0.1	103.1	78.1	82.9	81.2	79.3	12.1
			0.1 ^{d)}	82.4	80.1	83.1		1.9	
BF490-2	$y = 3,674,453.2957x - 3,020.3842$	0.9992	0.01	116.1	100.9	95.4	112.9	109.4	8.0
			0.1	92.9	80.0	82.4	81.6	81.3	6.3
			0.1 ^{d)}	78.0	74.8	79.4		3.0	
BF490-9	$y = 47,581.3631x + 162.5409$	0.9980	0.01	87.5	85.0	92.7	83.8	84.3	4.2
			0.1	89.2	85.0	81.0	78.5	80.5	5.1
			0.1 ^{d)}	81.2	80.5	90.3		6.5	
Pyraclostrobin	$y = 877,495.3856x - 297.4414$	0.9946	0.01	117.8	114.5	119.0	112.2	117.7	2.4
			0.1	98.9	98.0	99.3	98.7	96.8	1.0
			0.1 ^{d)}	100.3	96.9	94.5		3.0	
BF500-3	$y = 442,336.5249x - 91.4096$	0.9983	0.01	116.2	102.0	115.1	107.8	109.7	5.3
			0.1	104.1	96.9	103.3	103.3	99.7	3.0
			0.1 ^{d)}	102.4	99.6	99.8		1.6	

(B) Straw

Pesticide	Calibration equation ($y^a = ax^b + b$)	r^2	Fortification level (mg/kg)	Recovery (%)					CV ^{c)} (%)
				1	2	3	4	5	
Kresoxim-methyl	$y = 82,074.0493x + 134.4148$	0.9993	0.01	113.7	97.6	108.3	101.0	117.1	7.7
			0.1	119.2	115.4	117.3	106.2	117.8	4.5
			0.1 ^{d)}	117.6	114.9	112.7		2.1	
BF490-2	$y = 2,741,759.0199x + 6,172.2187$	0.9977	0.01	115.8	113.7	119.8	112.8	118.9	2.7
			0.1	78.2	94.5	86.7	84.7	84.9	6.8
			0.1 ^{d)}	112.2	111.3	113.4		0.9	
BF490-9	$y = 43,095.7975x + 226.6961$	0.9999	0.01	78.2	94.5	86.7	84.7	84.9	6.8
			0.1	76.0	85.1	91.0	92.7	88.1	7.6
			0.1 ^{d)}	85.6	78.0	87.4		6.0	
Pyraclostrobin	$y = 1177304.1804x + 84.3842$	0.9999	0.01	109.5	110.7	107.8	114.0	112.3	2.2
			0.1	105.9	106.6	101.3	101.9	105.5	2.3
			0.1 ^{d)}	99.7	101.8	107.2		3.8	
BF500-3	$y = 466,442.0743x + 13.9245$	0.9995	0.01	105.6	115.7	108.2	94.8	112.5	7.5
			0.1	100.2	103.3	98.5	95.1	97.9	3.1
			0.1 ^{d)}	93.1	94.0	105.0		6.8	

^{a)}Peak area

^{b)}Residual amount (ng)

^{c)}Coefficient of variation

^{d)}Storage stability = compared to nominal concentration

(7) EDI (mg/kgbw·day)

= 체중 kg 당 일일 식품 섭취량(g/kgbw·day)

× 농약의 잔류량(mg/kg) ÷ 100

(8) HI = $\frac{\text{EDI (mg/kgbw·day)}}{\text{ADI (mg/kgbw·day)}}$

결과 및 고찰

분석법 검증

농도 별 kresoxim-methyl와 pyraclostrobin 및 각각의 대사물을 분석한 matrix matched 검량선의 결정계수(r^2)는 Table 2와 같이 0.00125 µg/mL에서 0.125 µg/mL 범위에서 0.99 이상으로 직선성을 확인하였다. 귀리의 알곡 및 짚에서 kresoxim-methyl 및 BF490-2의 최소 검출량은 0.002 ng, BF490-5의 최소 검출량은 0.005 ng이며, pyraclostrobin 및 BF500-3의 최소 검출량은 0.00125 ng이었다. 귀리의 알곡 및 짚에서 kresoxim-methyl, pyraclostrobin 및 대사체(BF490-2, BF490-9 및 BF 500-3)의 정량한계는 모두 0.0025 µg/mL이었다. kresoxim-methyl와 BF490-2 및 BF490-9의 귀리 및 귀리 짚 중 회수율은 0.01 mg/kg 및 0.1 mg/kg 수준에서 75.2~119.8%를 나타냈으며, pyraclostrobin 및 BF500-3의 회수율은 0.01 mg/kg 및 0.1 mg/kg 수준에서 80.9~119.0%를 나타냈다. 저장안정성 시험 결과, 모든 물질의 회수율이 74.8~117.6% 범위로 저장 중 안정한 것으로 확인되었다. 회수율의 변이계수는 모두 20% 이내였으며, 농촌진흥청고시 제2024-5호 ‘잔류성 시험의 기준 및 방법’의 분석법 검증기준에 부합하였다(RDA, 2024b) (Table 2).

귀리 중 kresoxim-methyl 및 pyraclostrobin의 잔류 특성

귀리 중 kresoxim-methyl와 pyraclostrobin의 국내 잔류허용기준은 설정되어 있지 않으며, 유사 작물인 조에서 kresoxim-methyl의 잔류허용기준 7.0 mg/kg, 기장 및 수수에서 pyraclostrobin의 잔류허용기준은 각각 3.0 mg/kg, 0.3 mg/kg 등으로 고시되어 있다(MFDS, 2024).

귀리 짚에서 kresoxim-methyl와 BF490-2 및 BF490-9의 잔류량은 각각 0.37~0.09 mg/kg, 0.11~0.04 mg/kg 및 0.49~0.12 mg/kg이었으며, 귀리 알곡에서는 모든 잔류물질이 정량한계 미만으로 나타났다. 귀리 짚에서의 pyraclostrobin 및 BF500-3의 잔류량은 각각 9.81~2.10 mg/kg 및 3.29~0.75 mg/kg이었으며, 귀리 알곡에서는 각각 0.07~0.02 mg/kg 및 0.02~0.01 mg/kg으로 나타났다(Table 3).

귀리 짚에서 Kresoxim-methyl의 합산 잔류량은 0.30~0.92 mg/kg으로 각각 최종 약제살포 14일 후 처리구에서 최대량, 30일 후 처리구에서 최소량 잔류하였으며, 알곡은 모든 처리구에서 0.01 mg/kg 미만의 잔류량을 보였다. Pyraclostrobin

Table 3. Residual characteristics of pesticides

(A) Kresoxim-methyl, BF490-2 and BF490-9 in Grain

Pesticides	Kresoxim-methyl (mg/kg)					
	Replicate	1	2	3	Mean	CV ^{a)} (%)
40-30	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	-
40-30-21	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	-
30-21-14	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	-
21-14-7	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	-

Pesticides	BF490-2 (mg/kg)					
	Replicate	1	2	3	Mean	CV ^{a)} (%)
40-30	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	-
40-30-21	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	-
30-21-14	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	-
21-14-7	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	-

Pesticides	BF490-9 (mg/kg)					
	Replicate	1	2	3	Mean	CV ^{a)} (%)
40-30	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	-
40-30-21	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	-
30-21-14	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	-
21-14-7	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	-

(B) Kresoxim-methyl, BF490-2 and BF490-9 in Straw

Pesticides	Kresoxim-methyl (mg/kg)					
	Replicate	1	2	3	Mean	CV ^{a)} (%)
40-30	0.10	0.09	0.09	0.09	0.09	2.8
40-30-21	0.24	0.24	0.23	0.24	0.24	2.1
30-21-14	0.34	0.31	0.32	0.32	0.32	3.4
21-14-7	0.36	0.37	0.35	0.36	0.36	3.6

Pesticides	BF490-2 (mg/kg)					
	Replicate	1	2	3	Mean	CV ^{a)} (%)
40-30	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	3.3
40-30-21	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.7
30-21-14	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	2.7
21-14-7	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05	9.4

Pesticides	BF490-9 (mg/kg)					
	Replicate	1	2	3	Mean	CV ^{a)} (%)
40-30	0.15	0.14	0.12	0.14	0.14	9.6
40-30-21	0.31	0.26	0.35	0.31	0.31	15.3
30-21-14	0.48	0.49	0.48	0.48	0.48	1.1
21-14-7	0.47	0.46	0.42	0.45	0.45	6.0

의 합산 잔류량은 짚의 경우 2.96~13.36 mg/kg 잔류하였으며, 최종 약제 살포 7일 후 처리구에서 최대량, 30일 후 처리구에서 최소량 잔류하였으며, 알곡의 경우 0.02~0.08 mg/kg 잔류하였으며, 최종 약제 살포 7일 후 처리구에서 최대량, 30일 후 처리구에서 최소량 잔류하였다(Table 4).

시험 약제의 물질 함량을 비교하였을 때, 희석배수는 동일하였고 kresoxim-methyl의 함량(50%)이 pyraclostrobin의

Table 3. Continued

(C) Pyraclostrobin and BF500-3 in Grain

Pesticides	Pyraclostrobin (mg/kg)					
	Replicate	1	2	3	Mean	CV ^{a)} (%)
40-30	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	8.9
40-30-21	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	11.7
30-21-14	0.05	0.05	0.06	0.05	0.05	2.7
21-14-7	0.07	0.06	0.07	0.07	0.07	7.1
Pesticides	BF500-3 (mg/kg)					
	Replicate	1	2	3	Mean	CV ^{a)} (%)
40-30	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	-
40-30-21	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	10.4
30-21-14	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	6.3
21-14-7	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	2.5

(D) Pyraclostrobin and BF500-3 in Straw

Pesticides	Pyraclostrobin (mg/kg)					
	Replicate	1	2	3	Mean	CV ^{a)} (%)
40-30	2.10	2.72	2.44	2.42	2.42	12.9
40-30-21	4.33	5.18	5.10	4.87	4.87	9.6
30-21-14	5.92	6.55	6.32	6.26	6.26	5.1
21-14-7	9.81	8.88	7.14	8.61	8.61	15.8
Pesticides	BF500-3 (mg/kg)					
	Replicate	1	2	3	Mean	CV ^{a)} (%)
40-30	0.82	0.75	0.85	0.51	0.51	6.4
40-30-21	1.31	1.51	1.26	1.36	1.36	10.0
30-21-14	1.89	2.00	1.53	1.81	1.81	13.7
21-14-7	3.29	2.58	2.38	2.75	2.75	17.5

^{a)}Coefficient of variation

함량(20%)보다 높음에도 불구하고 귀리 짚과 알곡에서 pyraclostrobin이 더욱 높게 잔류하였음을 확인하였다(Table 3). Pyraclostrobin과 kresoxim-methyl의 vapor pressure는 20°C에서 각각 1.95×10^{-10} , 1.72×10^{-8} mmHg로 kresoxim-methyl이 상대적으로 pyraclostrobin에 비해 높으며, kresoxim-methyl의 높은 증기압에 의해 살포된 농약의 일부가 증기에 의해 병을 방제하는 방법도 알려져 있다(Ypema and Gold, 1999). 하지만 각각의 증기압은 매우 낮은 값으로 잔류량 차이의 원인으로 생각하기에 어려움이 있다. 동일한 strobilurin계 농약이지만 kresoxim-methyl에 비해 pyraclostrobin은 높은 침투 및 이행성을 나타내므로 두 약제에 대한 잔류량의 차이가 나타났을 것으로 추측된다. 또한 작물 재배 중 수 차례 강우로 인해 침투 및 이행성이 높은 농약과 그렇지 않은 농약의 잔류량 차이가 더욱 크게 나타나게 되었을 것으로 생각된다(Fig. 2).

동일 제형의 kresoxim-methyl을 처리한 엽채류(왕고들빼기)에 대한 선행연구에서는 최종 약제살포 후 7일, 14일 및 21일차에서 각각 0.98 mg/kg, 0.90 mg/kg 및 0.31 mg/kg의

Table 4. Total residual characteristics of kresoxim-methyl and pyraclostrobin

(A) Grain

Pesticides	Kresoxim-methyl ^{b)} (mg/kg)					
	Replicate	1	2	3	Mean	CV ^{c)} (%)
40-30	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	-
40-30-21	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	-
30-21-14	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	-
21-14-7	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	-

Pesticides	Pyraclostrobin ^{b)} (mg/kg)					
	Replicate	1	2	3	Mean	CV ^{c)} (%)
40-30	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	-
40-30-21	0.06	0.05	0.06	0.06	0.06	10.2
30-21-14	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	-
21-14-7	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	-

(B) Straw

Pesticides	Kresoxim-methyl ^{b)} (mg/kg)					
	Replicate	1	2	3	Mean	CV ^{c)} (%)
40-30	0.34	0.32	0.30	0.32	0.32	6.3
40-30-21	0.65	0.60	0.68	0.64	0.64	6.3
30-21-14	0.92	0.90	0.90	0.91	0.91	1.3
21-14-7	0.86	0.87	0.82	0.85	0.85	3.1

Pesticides	Pyraclostrobin ^{b)} (mg/kg)					
	Replicate	1	2	3	Mean	CV ^{c)} (%)
40-30	2.96	3.53	3.36	3.28	3.28	8.9
40-30-21	5.74	6.81	6.46	6.34	6.34	8.6
30-21-14	7.96	8.71	7.97	8.21	8.21	5.2
21-14-7	13.36	11.66	9.71	11.58	11.58	15.8

^{a)}Total amount of kresoxim-methyl = amount of kresoxim-methyl + (BF490-2 × 0.99^{d)}) + (BF490-9 × 0.99^{e)})

^{b)}Total amount of pyraclostrobin = amount of pyraclostrobin + (BF500-3 × 1.08^{f)})

^{c)}Coefficient of variation

^{d)}Molecular weight of kresoxim-methyl (313.4)/molecular weight of BF490-2 (315.3)

^{e)}Molecular weight of kresoxim-methyl (313.4)/molecular weight of BF490-9 (315.3)

^{f)}Molecular weight of pyraclostrobin (387.8)/molecular weight of BF500-3 (357.8)

최대 잔류량을 나타내었으며, pyraclostrobin을 처리한 인경채류(쪽파)에서는 최종 약제살포 후 7일 및 14일차에서 각각 12.65 mg/kg 및 5.57 mg/kg의 최대 잔류량을 나타내었다(Hwang et al., 2016; Park et al., 2012). Kresoxim-methyl의 경우 선행연구의 유효성분함량(44.2%)이 낮음에도 귀리 짚에서의 최대잔류량이 선행연구에 비해 약 3배 낮았으며, pyraclostrobin은 귀리 짚에서 선행연구와 유사한 잔류량을 나타내었으나 본 연구에서 사용된 약제의 유효성분함량이 선행연구(6.3%)에 비해 3배 이상 높은 것을 고려하였을 때, 두 물질이 타 작물에 비해 귀리에 적게 잔류함을 확인하였

Table 5. Residual ratio of pyraclostrobin

Pesticide	Pre-harvest application interval	Residual amount ^{a)} (mg/kg) ± SD ^{b)}		Weight ratio ^{c)}	Residual ratio ^{d)} (%)
		Compartment of <i>Avena sativa</i> L.			
		Grain	Straw		
Pyraclostrobin	40-30	0.02 ± 0.00	3.28 ± 0.29	0.48	0.30
	40-30-21	0.06 ± 0.01	6.34 ± 0.55	0.50	0.47
	30-21-14	0.06 ± 0.00	8.21 ± 0.43	0.59	0.43
	21-14-7	0.08 ± 0.00	11.58 ± 1.83	0.44	0.31

^{a)}Mean of triplication

^{b)}Standard deviation

^{c)}Weight ratio = weight of grain / weight of Straw

^{d)}Residual ratio = (total amount of pesticide in grain / total amount of pesticide in straw) × weight ratio × 100 (%)

다(Table 3). 이는 벼과 작물인 귀리의 거친 큐티클 표면 특성으로 인한 살포액의 부착력 감소와 타 작물과의 형태적 특성에 따른 표면적 차이로 인해 잔류량이 상대적으로 선행연구에 비해 낮아진 것으로 판단된다(Fernández et al., 2017).

짚과 알곡 내 잔류량은 kresoxim-methyl 및 pyraclostrobin 모두 짚에서의 잔류량이 10배 이상 높은 것을 확인하였다(Table 5). 이는 밀의 부위별 농약 잔류 분포양상에 대한 선행연구와 비교하였을 때 그 양상이 비슷하며, 귀리도 밀과 마찬가지로 겉껍질로 둘러싸인 형태를 가지고 있기 때문에 유사한 양상을 나타낸 것으로 추론된다(Kang et al., 2016). 귀리 짚의 잔류량에 대한 알곡의 잔류량 비율을 계산하면, kresoxim-methyl의 경우 알곡의 잔류량이 정량한계 미만으로 나타나 짚과 알곡의 잔류량을 비교하기에 어려움이 있지만, pyraclostrobin의 경우 귀리 짚에 대한 알곡의 잔류량 비율이 0.30~0.46%로 선행연구의 밀에 처리한 fludioxonil (0.26~0.31%)보다 높으며, metconazole (0.72~1.05%)보다는 낮은 수치를 나타내었다(Table 5). 이는 침투성 농약인 metconazole과 pyraclostrobin이 비침투성 농약인 fludioxonil 보다 더 높은 비율로 알곡으로 침투하기 때문으로 추측된다.

귀리 짚 및 알곡에서의 kresoxim-methyl 및 pyraclostrobin의 합산 잔류량을 바탕으로 산출한 두 농약의 소실 곡선은 Fig. 1과 같다. 귀리 알곡에서 kresoxim-methyl의 잔류량을 확인했을 때, 모든 처리구에서 관찰 기간 동안 농도의 변화를 확인할 수 없어 반감기를 측정할 수 없었고, 귀리 짚에서 kresoxim-methyl의 반감기는 11.75일로 나타났다. 귀리 알곡에서 pyraclostrobin의 반감기는 13.86일, 귀리 짚에서의 반감기는 12.84일로 나타났다(Table 6, Fig. 1). 귀리와 형태학적 특성이 유사한 작물 중 하나인 밀 알곡에서의 kresoxim-methyl과 pyraclostrobin의 반감기(kresoxim-methyl : 5~10일, pyraclostrobin : 7.6일)와 비교 시, kresoxim-methyl은 비교가 불가능하지만 pyraclostrobin은 선행연구에 비해 반감기가 상대적으로 긴 것을 확인하였다(Wang et al., 2022; Zhao et al., 2021).

귀리 알곡과 짚에서 잔류하는 kresoxim-methyl과

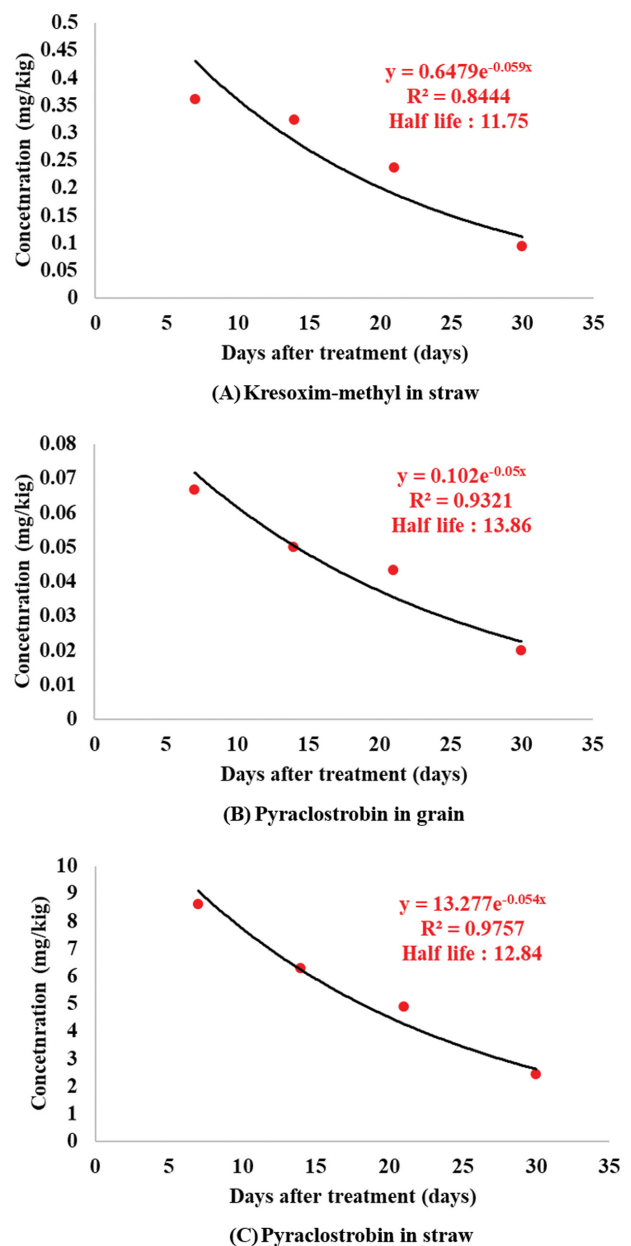


Fig. 1. Dissipation pattern of Kresoxim-methyl in straw (A), pyraclostrobin in grain (B) and pyraclostrobin in straw (C).

Table 6. Half-life of the pesticides in *Aruncus dioicus* var. *aethusifolius* and linearity of dissipation equation

(A) Grain

Pesticide	Dissipation equation ($y^a = ae^{-bx}$, x = half-life)	r^2	Half-life (day)
Kresoxim-methyl	-	-	-
Pyraclostrobin	$y = 0.102e^{-0.05x}$	0.9321	13.86

(B) Straw

Pesticide	Dissipation equation ($y^a = ae^{-bx}$, x = half-life)	r^2	Half-life (day)
Kresoxim-methyl	$y = 0.6479e^{-0.059x}$	0.8444	11.75
Pyraclostrobin	$y = 13.277e^{-0.054x}$	0.9757	12.84

^aResidual concentration of pesticide at time

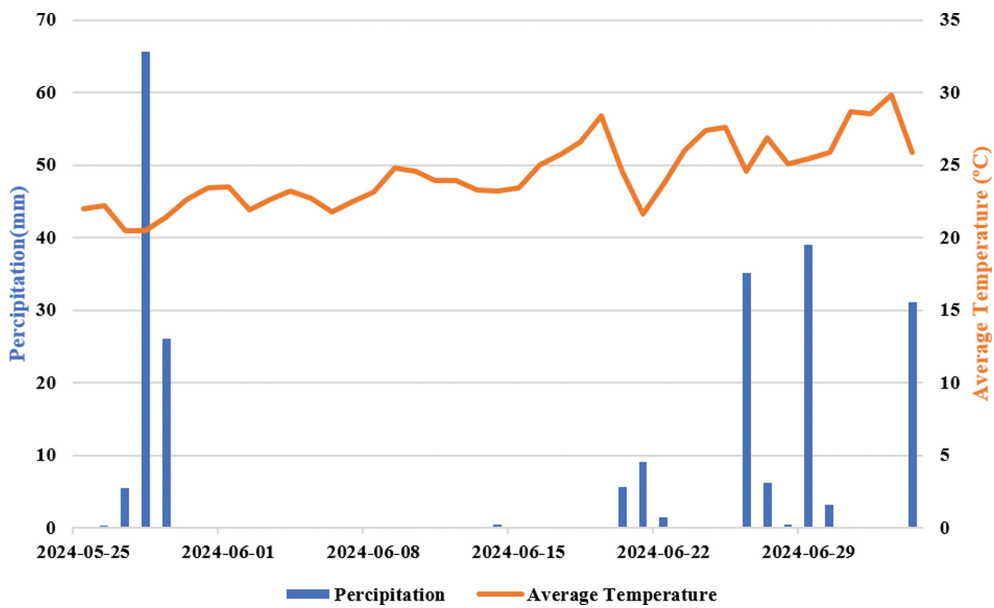


Fig. 2. Average daily temperature and precipitation during the pesticide application (Cheongju Chungcheongbuk-do, 2024.5.25~2025.7.4).

pyraclostrobin의 모화합물은 시간이 경과함에 따라 농도가 지속적으로 감소함을 확인하였다(Table 3). 하지만 대사체의 경우 대사경로의 다양성과 화합물의 구조 및 환경조건 등 다양한 요인에 의해 영향을 받기 때문에 반드시 시간경과에 따라 감소패턴을 보이지 않는다(Van Eerd et al., 2003). 이는 귀리 짚의 BF490-2와 BF490-9의 잔류량을 통해 확인할 수 있으며, 귀리 짚에서 kresoxim-methyl의 합산 잔류량 또한 대사체에 의해 수확 21-14-7일 전에 살포한 짚의 잔류량 보다 수확 30-21-14일 전에 살포한 짚의 잔류량이 높음을 확인하였다(Table 4). 이처럼 Strobilurin계 농약의 경우 전체적으로 시간경과에 따라 잔류량이 줄어드는 양상을 보이지만, 침투 및 이행의 성질을 띠어 살포 후 수일 내 가장 높은 잔류량을 보이기도 한다(Cho et al., 2011). 또한 포장 시험 중 강우일이 수차례 존재하였으며, 특히 수확 30-21-14일 전 처리구의 3차 살포일(2024년 6월 20일) 및 수확 21-

14-7일 전 처리구의 2, 3차 살포일(2024년 6월 20일, 2024년 6월 27일)의 강우로 살포 후 농약이 작물체내로 충분히 흡수되지 못하고 씻겨 내려가 다음과 같은 결과를 나타냈을 가능성이 존재한다(Fig. 2). 또한, 분석 결과 모화합물인 kresoxim-methyl은 살포 후 시간이 지남에 따라 감소했지만, BF490-2 및 BF490-9는 21-14-7일 전 처리구가 30-21-14일 전 처리구에 비해 잔류량이 낮았다(Table 3). 해당 연구에서 분석한 물질은 총 3종(kresoxim-methyl, BF490-2, BF490-9)으로 이를 이용해 환산잔류량을 계산했지만 실제 이 외에 다양한 대사물이 존재할 수 있다. 이에 대한 정확한 원인을 파악하기 위해서는 kresoxim-methyl의 대사경로 파악 등 추가적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.

위해성 평가

Kresoxim-methyl와 pyraclostrobin의 일일섭취 허용량은

Table 7. Hazard index of treatment group 21-14-7

Pesticide	Hazard index (Exposure Scenarios)	
	p99 ^{a)}	Average
Kresoxim-methyl	0.00004	0.00001
Pyraclostrobin	0.00435	0.00051

^{a)}99th percentile of the distribution of intake amounts

각각 0.4 mg/kg·b.w./day, 0.03 mg/kg·b.w./day로 설정되어 있다(MFDS 2024). Kresoxim-methyl의 최대 잔류량은 짚의 경우 최종 약제살포 14일 후 수확한 처리구에서 0.92 mg/kg이었으며, 알곡의 경우 모든 처리구에서 0.01 mg/kg 미만으로 나타났다. Pyraclostrobin의 최대 잔류량은 짚의 경우 최종 약제살포 7일 후 수확한 처리구에서 13.36 mg/kg이었으며, 알곡의 경우 최종 약제 살포 7일 후 수확한 처리구에서 0.08 mg/kg으로 나타났다(Table 4). 일반적으로 식품으로 이용하는 귀리 알곡의 잔류량을 기준으로 국내 전체 귀리 섭취자의 99퍼센타일의 섭취량(체중 kg당 1.63 g 섭취) 및 전체 섭취량에 대한 평균(체중 kg당 0.27 g 섭취)으로 각각의 HI를 산출하였다(KHIDI 2021). 정량한계 미만의 잔류량의 kresoxim-methyl을 0.01 mg/kg으로 고려하였을 때 0.00001 및 0.00004, pyraclostrobin은 0.00051 및 0.00435로 확인되었으며, 모든 결과가 1미만의 HI를 나타내므로 위해성이 낮다고 판단할 수 있다(Table 7) (EPA, 2005). 해당 결과는 최종 약제살포 7일 후 수확 처리구의 위해성 평가 결과이며, 실제 농업환경 내 섭취 시나리오(최종 약제살포 후 14, 21, 30일 경과)를 추가적으로 고려해야 한다. 가장 위해성이 높은 시나리오인 전체 귀리 섭취자의 99퍼센타일을 대상으로 다른 처리구의 HI를 계산한 결과, kresoxim-methyl의 경우 모든 처리구에서 0.00004의 HI를 나타냈고, pyraclostrobin의 경우 살포 후 14일, 21일 및 30일 처리구에서 0.00326, 0.00326 및 0.00109이었으며, 최종 살포 7일 후 수확 시나리오에 비해 위해성이 낮았다(Table 8). Kresoxim-methyl의 경우 모든 처리구에서 잔류량이 0.01 mg/kg 미만으로 최대 HI는 0.00004로 나타났고, pyraclostrobin의 경우 최대 잔류량을 나타낸 최종 살포 후 7일 후 처리구에서 HI가 최대 0.00435으로 귀리 섭취 시 농약 노출 위해성이 매우 낮음을 확인하였다(Table 8).

따라서 귀리에 대한 kresoxim-methyl 및 pyraclostrobin의

안전사용기준은 수확 7일 전 3회 살포를 제안한다. 본 연구 결과는 귀리 재배 시 안전한 농약 사용을 위한 안전사용기준 및 잔류허용기준 설정의 기초자료로 활용될 수 있다.

감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 연구과제(과제번호: RS-2023-00215133)의 지원에 의해 수행되었습니다.

Author Information and Contributions

Geon-Woo Park, Department of Crop Science, Konkuk University, Master Student

Jung-Hoon Lee, Department of Crop Science, Konkuk University, Master student, <https://orcid.org/0009-0005-9256-9505>

Min-Ho Song, Department of Crop Science, Konkuk University, Ph.D. student, <https://orcid.org/0000-0003-1362-7008>

Ji-Woo Yu, Department of Crop Science, Konkuk University, Ph.D. Student

Hui-Yeon Ahn, Department of Crop Science, Konkuk University, Master Student

Ji-Won Shin, Department of Crop Science, Konkuk University, Master Student

Ji-Yeon Lee, Department of Crop Science, Konkuk University, Master Student

Ha-Jin Son, Department of Crop Science, Konkuk University, Master Student

Eun-Song Choi, Department of Crop Science, Konkuk University, Master Student

Yunseon Kwak, Hazardous Substances Analysis Division, Gyeongin Regional Office of Food and Drug Safety, Researcher

Table 8. Hazard index of pesticides for different treatment groups

Pesticide	Compartment	Treatment			
		40-30	40-30-21	30-21-14	21-14-7
Kresoxim-methyl	Grain	0.00004	0.00004	0.00004	0.00004
	Straw	0.00072	0.00076	0.00056	0.00028
Pyraclostrobin	Grain	0.00109	0.00326	0.00326	0.00435
	Straw	0.14696	0.09581	0.07491	0.03883

Young-Soo Keum, Department of Crop science, Konkuk University, Professor

Ji-Ho Lee, School of Natural Resources and Environmental Science, Department of Biological Environment, Kangwon National University, Assistant Professor, <http://orcid.org/0000-0001-5745-3543>

Conceptualization, consultation, Ji-Ho Lee; field trials, Geon-Woo Park, Jung-Hoon Lee, Min-Ho Song, Ji-Woo Yu, Hui-Yeon Ahn, Ji-Won Shin, Ji-Yeon Lee, Ha-Jin Son, Eun-Song Choi; formal analysis, Yunseon Kwak, Geon-Woo Park; writing-original draft, Ji-Ho Lee, Geon-Woo Park; writing-review&editing, Yunseon Kwak, Ji-Ho Lee; resources, Young-Soo Keum, Ji-Ho Lee

이해상충관계

저자는 이해상충관계가 없음을 선언합니다.

Literature Cited

- Amaro ACE, Baron D, Ono EO, Rodrigues JD, 2020. Physiological effects of strobilurin and carboxamides on plants: an overview. *Acta Physiologiae Plantarum* 42:1-10.
- Balba H, 2007. Review of strobilurin fungicide chemicals. *J. Environ. Sci. Health Part B* 42(4):441-451.
- Beulke S, Brown CD, 2001. Evaluation of methods to derive pesticide degradation parameters for regulatory modelling. *Biol. Fertility Soils* 33:558-564.
- Cho K-S, Lee S-J, Lee D-Y, Kim Y-J, Choe W-J, et al., 2011. Pre-Harvest residual characteristics of boscalid and pyraclostrobin in paprika at different seasons and plant parts. *Korean J. Pestic. Sci.* 15(3):269-277.
- EPA, 2005. Human Health Risk Assessment Protocol for Hazardous Waste Combustion Facilities. <https://archiveepagov/epawaste/hazard/tsd/td/web/html/riskhtml> Accessed June. 26. 2024.
- FAO, 1998. Kre-met4. Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues https://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Evaluation98/Kre-met4.PDF.
- FAO, 2018. Pyraclostrobin(210). Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues https://www.fao.org/fileadmin/user_upload/IPM_Pesticide/JMPR/Evaluations/2018/Pyraclostrobin__210_.pdf.
- Fernández V, Bahamonde HA, Javier Peguero-Pina J, Gil-Pelegrín E, Sancho-Knapik D, et al., 2017. Physico-chemical properties of plant cuticles and their functional and ecological significance. *J Experimental Botany* 68(19): 5293-5306.
- Hwang E-j, Park J-e, Chang H-r, 2016. Residue characteristic of azoxystrobin and kresoxim-methyl in Indian lettuce. *Korean J. Environ. Agric.* 2016:56-56.
- Kang J-G, Hwang J-I, Lee S-H, Jeon S-O, Kwak S-Y, et al., 2016. Residual patterns of fungicides fludioxonil and metconazole in different parts of wheat. *Korean J. Pestic. Sci.* 20(4):341-348.
- KHIDI, 2021. National Nutrition Statistics. <https://www.khidi.or.kr/kps/dhraStat/result14?menuId=MENU01667&year=2021> Accessed Nov. 15. 2024.
- Lee Y, Ahn I, Lee I, Jung M, Choi J, et al., 2020. Awareness and pesticide use patterns of farmers after Positive List System (PLS) implementation. *J. Agric., Life Environ. Sci.* 32(3): 425-435.
- Lehotay SJ, Son KA, Kwon H, Koesukwiwat U, Fu W et al., 2010. Comparison of QuEChERS sample preparation methods for the analysis of pesticide residues in fruits and vegetables. *J. Chromatogr. A* 1217(16):2548-2560.
- Lushchak VI, Matviishyn TM, Husak VV, Storey JM, Storey KB, 2018. Pesticide toxicity: a mechanistic approach. *EXCLI J.* 17:1101.
- MAFRA, 2017-2023. Crop cultivation status. https://uniagri.gok.kr/docs7/biOlap/fixTypedo?reportId=eqpt_oudor_item Accessed Aug. 06. 2024.
- Marmouzi I, Saidi N, Meddah B, Bouksaim M, Gharby S, et al., 2016. Nutritional characteristics, biochemical composition and antioxidant activities of Moroccan Oat varieties. *J. Food Measurement and Characterization* 10:156-165.
- MFDS, 2024. Food Code. https://www.foodsafetykorea.gov/foodcode/02_02jsp?s_option=KR&s_type=4 Accessed Aug. 08. 2024.
- NAS, 2018. Pesticide residue definitions for agricultural products.
- Park J-W, Kim T-H, Chae S, Sim J-R, Bae B-J, et al., 2012. The residue property of fungicide dimethomorph and pyraclostrobin in green onion under greenhouse condition. *Korean J. Pestic. Sci.* 16(4):328-335.
- Park JH, Park JS, Abd El-Aty A, Rahman MM, Na TW, et al., 2013. Analysis of imidacloprid and pyrimethanil in shallot (*Allium ascalonicum*) grown under greenhouse conditions using tandem mass spectrometry: establishment of pre-harvest residue limits. *Biomedical Chromatography* 27(4): 451-457.
- Park S, Kim HT, 2022. Cross-resistance of colletotrichum acutatum s. lat. to strobilurin fungicides and Inhibitory effect of fungicides with other mechanisms on c. acutatum s. lat. resistant to pyraclostrobin. *Res. Plant Dis.* 28(3):122-131.
- RDA, 2024a. Pesticide safety information system. <https://psirdagokr/psis/> Accessed August. 08. 2024.
- RDA, 2024b. Registration standards for pesticides and raw materials, Jeonju, Korea.
- Shin HJ, Lee R, Kim CJ, Noh HH, Lee EY, et al., 2022.

- Residual characteristics of cyflumetofen and penthiopyrad in sweet pepper according to cultivar. Korean J. Pestic. Sci. 26(4):317-329.
- Song TH, Lee YW, Youn TH, Park EA, Shim ES, et al., 2021. Monitoring and risk assessment of pesticide residues in pre-harvest fresh ginseng (*Panax ginseng* CA meyer) in Chungbuk province in 2019. Korean J. Environ. Agric. 40(2):118-126.
- Stewart D, McDougall G, 2014. Oat agriculture, cultivation and breeding targets: implications for human nutrition and health. British J. Nutrition 112(S2):S50-S57.
- Van Eerd LL, Hoagland RE, Zablotowicz RM, Hall JC, 2003. Pesticide metabolism in plants and microorganisms. Weed Sci. 51(4):472-495.
- Wang S, Sun H, Liu Y, Wang X, Chang H, 2022. The disappearance behavior, residue distribution, and risk assessment of kresoxim-methyl in banana (*Musa nana* Lour.) based on a modified QuEChERS procedure using HPLC-MS/MS. Front. Environ. Sci. 10:853033.
- Ypema H, Gold R, 1999. Kresoxim-methyl: modification of a naturally occurring compound to produce a new fungicide. Plant Dis. 83(1):4-19.
- Yu J-H, Choi G-J, Kim H-T, 2008. Effect of foliar uptake of azoxystrobin and kresoxim-methyl on fungicidal activity against cucumber powdery mildew. Appl. Biol. Chem. 51(2):108-113.
- Zhao Z, Sun R, Su Y, Hu J, Liu X, 2021. Fate, residues and dietary risk assessment of the fungicides epoxiconazole and pyraclostrobin in wheat in twelve different regions, China. Ecotoxicol. Environ. Saf. 207:111236.

Strobilurin계 농약 중 Kresoxim-methyl 및 Pyraclostrobin의 귀리 짚 및 알곡 내 잔류특성 및 위해성 평가

박건우¹ · 송민호¹ · 유지우¹ · 이정훈¹ · 안희연¹ · 신지원¹ · 이지연¹ · 손하진¹ ·
최은송¹ · 곽윤선² · 금영수¹ · 이지호^{3*}

¹건국대학교 상허생명과학대학 식량자원과학과,

²식품의약품안전처 경인지방식품의약품안전청 유해물질분석과,

³강원대학교 농업생명과학대학 환경융합학부 바이오자원환경학과

요약 농약 남용에 의한 잔류 농약은 환경 및 소비자의 건강에 영향을 미칠 수 있으며, 이에 따라 제외국은 농약 잔류허용기준(MRL)을 설정하고 있다. 귀리에 kresoxim-methyl과 pyraclostrobin 처리 후 잔류 특성과 위해성 평가를 실시하였다. 두 농약의 잔류량은 알곡의 경우 각각 < 0.01 mg/kg, 0.02~0.08 mg/kg, 짚의 경우 각각 0.30~0.92 mg/kg, 2.96~13.36 mg/kg로 확인되었다. 귀리 알곡과 짚에서 잔류한 pyraclostrobin에 대해 위해성이 가장 높은 시나리오(99퍼센타일)로 평가한 결과, Hazard index (HI) 값은 0.00435 및 0.00004로 위해성이 낮았다(HI < 1). 실제 농업 환경 내 섭취시나리오를 고려하여 최종 약제 살포 후 14, 21, 30일 이후 처리구를 대상으로 위해성 평가한 결과, 수확 당일에 비해 농약 노출 위해성이 점차적으로 감소하는 것을 확인하였다(알곡: kresoxim-methyl, pyraclostrobin HI = 0.00004, 0.00109~0.00435; 짚: kresoxim-methyl, pyraclostrobin HI = 0.00028~0.00076, 0.03883~0.09581).

색인어 귀리, kresoxim-methyl, pyraclostrobin, 잔류특성, 위해성 평가