



시설재배 머위 중 생산단계 잔류허용기준 산출 및 수확 전 살포일 적정성 평가

권다영 · 신정우 · 최혜림 · 최 훈*

원광대학교 농식품융합대학 생명환경학과

Determination of Pre-Harvest Residue Limits and Evaluation of Pre-Harvest Intervals using a Probabilistic Approach in Greenhouse-Grown butterbur

Da-Yeong Gwon, Jeong-Woo Shin, Hye-Rim Choi, Hoon Choi*

Department of Life and Environment Science, College of Agriculture and Food Sciences, Wonkwang University, Iksan 54538, Korea

(Received Jun. 18, 2024. Revised Jun. 20, 2024. Accepted Jun. 21, 2024)

Abstract This study aimed to identify pesticide residue characteristics and assess appropriateness of pre-harvest intervals (PHIs) in butterbur. Registered pesticides for butterbur, fenitrothion, fluopyram, and thiacloprid, were sprayed in two fields according to the guidelines of safe pesticide use. Residue levels were analyzed 10 or 14 days after application, including the PHI. Over the study period, initial residues decreased by approximately 80–95%. Biological half-lives were 4.1–4.9 days for fenitrothion, 4.2–4.9 days for fluopyram, and 3.7–4.8 days for thiacloprid. Ten days prior to harvest, pre-harvest residue limits, derived from the upper limits of the 95% confidence intervals of dissipation rates and maximum residue limits, were determined to be 41.72 mg/kg for fenitrothion, 41.67 mg/kg for fluopyram, and 53.09 mg/kg for thiacloprid. Residue reduction intervals (RRIs), estimated probabilistically from initial residues and dissipation rates, were within the currently established PHIs. Fenitrothion (field II) and fluopyram (field I) were the exceptions, where the PHIs were above the 92nd percentile of RRIs.

key words: Butterbur, Pre-harvest residue limit, Fenitrothion, Fluopyram, Thiacloprid

서 론

기후변화로 인한 재배가능 작물의 변화와 함께 새로운 병해충의 발생으로 농업 생산력이 감소하면서 전세계적으로 식량안보를 위협받고 있다. 이러한 위협에도 농산물의 생산량을 증대시키고 품질을 향상시킬 수 있도록 다양한 농업 기술이 개발되고 있지만(Lee et al., 2015), 농약은 현대 농업의 필수 불가결한 영농자재로서의 지위를 유지하고 있다(Kim et al., 2009). 농약은 내재독성을 가지고 있으며, 농산물 내 잔류로 인해 식이를 통한 만성독성학적 위해를 유발시킬 가능성으로 소비자들에 안전불안감을 야기하고 있다(Yang et al., 2020a). 따라서, 생산자에게는 농가소득 증가와 안전한 농산물 생산을 가능케하고 소비자에게는 농산물에 대한 불안감을 불식시키기 위해 각 국가기관에서는 농약안전사용기준과 농약

잔류허용기준(Maximum Residue Limit, MRL)을 설정하여 농약사용과 안전성을 체계적으로 관리하고 있다(Park et al., 2018). 농약 안전관리의 일환으로 국내에서는 현재, 447종 농약에 대해 MRL을 설정되어 있으며 농산물 유통 시 잔류농약 검사결과 MRL를 초과하면 압류 및 폐기처분하고 있다(MFDS, 2024a). MRL 부적합에 따른 폐기처분 시 생산자인 농민에게는 막대한 경제적 손실을 초래할 수 있고, 업체류와 같이 신선 농산물은 유통 및 소비기간이 짧아 폐기되기 이전에 모두 소비되므로 생산자와 소비자 모두에게 경제적, 사회적 피해를 최소화하기 위한 추가적인 대책이 요구되어 왔다(Hwang et al., 2019).

농약 잔류에 따른 피해를 최소화하고 사전안전관리를 강화하기 위해 국내에서는 MRL과는 별도로 생산단계 잔류허용기준(Pre-Harvest Residue Limit, PHRLs)을 설정 및 운용하고 있다. PHRLs는 출하 이전 날짜별 농약 잔류허용기준으로써, 출하 이전 생산단계에서 농산물 중 농약 잔류량을 확인하고 출하일 잔류량을 예측하는데 활용되며

*Corresponding author
hchoi0314@wku.ac.kr

PHRLs 초과 시, 출하지연 또는 용도변경 등의 사전조치를 취한다. 출하일 잔류량을 예측하기 위해서는 농산물별 잔류농약 소실속도 구멍이 요구되며, MRL을 초과가능성이 있는 작물 또는 농약을 대상으로 다수의 소실특성 연구가 이루어져 왔다(Yang et al., 2020a). 2024년 기준, 쌀 등 66 작물에 acetamiprid 등 147 농약의 1171개의 PHRLs가 설정되어 있으며, 머위에는 bifenthrin 등 25 농약에 대해 설정되어 있다(MFDS, 2024b). 머위(*Petasites japonicus*)는 국화과에 속하는 다년생 초본식물로, 잎과 줄기는 쌈채소나 장아찌로 소비되는 엽채류이며, 머위 잎은 심장형이 모습으로 엽장과 엽폭이 큰 특징을 가지고 있어 농약 살포액 부착량이 높다(Eom et al., 2021; Jung et al., 2023). 과실류보다 농약 잔류가능성이 높은 엽채류는 유통 및 소비기간이 짧고 가공 및 조리 후 섭취하거나 신선상태로 섭취하기 때문에 지속적인 농약 안전관리가 요구되며 추가적인 PHRLs 설정이 요구된다(Chang et al., 2018). 한편, 농약의 MRL 및 농약안전사용기준은 작물 잔류성 시험 및 위해성 평가를 통해 설정된다. 국내에서는 작물 잔류시험 포장수에 따라 최고 잔류량 평균값 또는 최고 잔류량의 3배 수준에서 MRL이 설정되며 그에 따른 수확 전 살포일(Pre-Harvest Interval, PHI)이 설정된다. 농약 사용에 따른 PHI 시점의 실제 잔류량은 초기 잔류량과 잔류소실속도에 따라 추정될 수 있으나 이러한 새로운 접근법에 따라 PHI의 적정성을 검토한 사례는 전무하다.

따라서, 본 연구에서는 머위에 발생하는 갈색점무늬병과 흰가루병의 방제에 사용되는 살균제 fluopyram과 머위병나방과 머위진딧물 방제에 주로 사용되는 살충제 fenitrothion 및 thiacloprid의 잔류소실 특성을 구명하고자 하였다. 잔류소실 감소상수 및 생물학적 반감기를 산출하여 PHRLs를 추정하였다. 또한, 현재 설정되어 있는 농약별 수확 전 살포일(Pre-harvest Interval, PHI)의 적정성을 확률론적 평가기법으로 검토하였다.

재료 및 방법

시약 및 재료

농약제품 fenitrothion 40% 수화제(스미치온; (주)동방아그로), fluopyram 40% 액상수화제(머큐리; (주)바이엘크롭사이언스) 및 thiacloprid 10% 액상수화제(칼립소; (주)바이엘크롭사이언스)는 시판품으로 구입하여 사용하였다. 표준품 fenitrothion(순도 98%), fluopyram(순도 98%) 및 thiacloprid(순도 98%)은 Sigma-Aldrich(MO, USA)에서 구입하였다. 액체시약인 HPLC급 acetonitrile과 ethyl acetate는 J.T Baker(WI, USA)에서 구매하였고, 고체시약 magnesium sulfate와 sodium chloride는 각각 Daejung Chemicals & Metals(Siheung, Korea)와 Junsei Chemical(Tokyo, Japan)에서 구입하였다. 분배에 사용된 QuEChERS EN Extract Pouches(4 g MgSO₄, 1 g NaCl, 1 g sodium citrate dihydrate, 0.5 g sodium hydrogen citrate sesquihydrate)는 Agilent technology(CA, USA)에서 구매하였고, 정제에 사용된 dispersive-solid phase extraction(d-SPE)는 d-SPE I[Primary Secondary Amine (PSA) 50.0 mg, C18 50.0 mg, Bulk Carbograph 50.0 mg, MgSO₄ 150.0 mg; Part No. 5982-5421], d-SPE II(PSA 25.0 mg, Bulk Carbograph 7.5 mg, MgSO₄ 150.0 mg; Part No. 5982-5321) 및 d-SPE III(PSA 25.0 mg, MgSO₄ 150.0 mg; Part No. 5982-5021)를 각각 Agilent technology(CA, USA)에서 구매하였다.

포장시험

포장시험은 지리적 차이를 위해 위도 직선상의 거리가 20 km 이상 떨어진 충남 논산시(포장 I)와 전북 순창군(포장 II)에 소재한 시설하우스에서 2022년 3-4월에 조생종을 이용해 포장시험하였다. 시험구는 반복당 10 m² 이상으로 처리구 3 반복으로 구성하였으며, 각 처리구마다 1 m의 완충지대를 두어 교차오염을 방지하였다. 머위 재배기간 동안 시설내 평균기온은 포장 I에서 9.6-14.8℃이었고, 포장 II에서는

Table. 1 GAP guidelines and MRLs of pesticides in butterbur

Pesticide	Formulation	Application			PHI ^{c)} (days)	MRL ^{d)} (mg/kg)
		Dilution	Spray No.	Rate (g a.i./m ²)		
Fenitrothion	WP ^{a)} , 40%	1,000	2	0.120	14	15
Fluopyram	SC ^{b)} , 40%	4,000	1	0.030	7	20
Thiacloprid	SC, 10%	2,000	2	0.015	14	15

^{a)}Wettable powder, ^{b)}Suspension concentrate, ^{c)}Pre-harvest interval, ^{d)}Maximum residue limit

12.9–16.4℃이었다. 포장 I의 포장시험시기가 3월인 반면, 포장 II의 시험은 4월에 이루어졌고 포장 I의 소재지가 위도상 높은 논산지역이었기 때문에 포장 I의 시설내 기온이 상대적으로 낮았다. 한편, 평균 습도는 각각 포장 I 75.6–100%, 포장 II 78.7–100%으로 포장별 유의적 차이가 없었다.

약제 살포는 2구 노즐(Yamaha D-6)이 장착된 전동식 살포기(MARUYAMA, MSB-1500Li, Tokyo, Japan)를 이용하였으며, 약제별 안전사용기준에 따라 조제하여 경엽 살포하였다(Table 1). 마지막 약제살포 후 3시간 후 살포 당일(0일차) 시료를 채취하였고 약제별 수확 전 살포일(Pre-harvest interval, PHI)를 포함하여 14일 동안 총 7회 수확하였다. 시료 채취는 출하시기에 적합하고 생육상태가 일정한 개체를 선별하여 일자별로 최소 1 kg 이상 수확하였다. 채취된 시료는 polyethylene bag에 담은 후 아이스박스에 넣어 보관하고 24시간 이내에 실험실로 운반하였다. 일자별 개체 중량변화를 확인하기 위해 50개 묶음의 무게를 측정하였다. 수확기간의 머위의 평균무게(50개체 묶음)는 567–575 g(포장 I), 534–568 g(포장 II)로 수확기간 중 비대성장이 발생하지 않았고 포장간 유의적 차이는 없었다. 머위 중 잔류농약 분석을 위해 채취한 시료는 dry ice와 homogenizer를 이용하여 균질화하였으며, polyethylene bottle에 담아 잔류분석 때까지 냉동보관(-20℃ 이하) 보관하였다.

머위 중 잔류농약 분석법

균질화된 머위 5 g에 추출용매 ethyl acetate(fenitrothion) 및 acetonitrile(fluopyram 및 thiacloprid) 20 mL를 가한 후 1,300 rpm에서 3분간 고속마쇄하였다(2010 Geno/GrinderR, SPEX® SamplePrep, NJ, USA). 추출 후 분배를 위해 NaCl 1 g 및 MgSO₄ 4 g(fenitrothion 및 fluopyram) 또는 QuEChERS EN Extract Pouches(thiacloprid)를 첨가하여 1,300 rpm에서 1분 30초간 고속진탕하였으며, 4,000 rpm에서 5분간 원심분리(Combi-408, Hanil Scientific Inc., Gimpo, Korea)하였다. 분배액의 상등액 1 mL를 분취한 후, d-SPE I(fenitrothion), d-SPE II(fluopyram) 또는 d-SPE III(thiacloprid)에 적하하고 1,300 rpm에서 3분간 진탕하였다. 진탕후 13,000 rpm에서 2분간 원심분리하였다. 상등액 400 µL를 분취하고 추출용매 100 µL를 첨가, 혼합한 후 각각 HPLC-UVD 또는 GC-ECD로 분석하였다.

Fenitrothion은 electron capture detector가 장착된 Agilent 7890A GC(Agilent Technologies, CA, USA)로 분석하였고, 칼럼은 DB-5(0.53 mm I.D. × 30 m, 0.50 µm)를 사용하였다. Oven 온도는 100℃에서 2 min간 유지한 후 분당 10℃씩 등온하여 280℃에 도달시킨 후 5 min간 유지하였다. 주입구 및

검출기 온도는 각각 250℃ 및 300℃이었고, split ratio 3으로 1 µL을 주입하여 분석하였다. Carrier gas 및 make-up gas 유량은 각각 10 mL 및 80 mL이었다.

Fluopyram은 diode array detector가 장착된 Waters Alliance HPLC(Waters Corp., MA, USA)로 정량분석하였고, thiacloprid는 Shimadzu Prominence HPLC(Shimadzu Corp., Kyoto, Japan)로 분석하였다. 분석칼럼은 Unison UK C8(250 × 4.6 mm, 3 µm; Imtakt, Kyoto, Japan)를 사용하였다. 이동상은 distilled water(A)와 acetonitrile(B)을 사용하여 용매조성 조건은 다음과 같이 하였다. 0-3 min: B 10%, 3-8 min: B 50%, 8-17 min: B 50%, 유속은 1.0 mL/min, 파장값은 fluopyram 220 nm 및 thiacloprid 258 nm, 주입량은 10 µL로 분석하였다.

분석법 검증

표준물질을 ethyl acetate(fenitrothion) 또는 acetonitrile(fluopyram 및 thiacloprid)에 녹여 stock solution을 조제한 후 유기용매로 희석하여 0.01–5 또는 0.05–10 mg/L의 working solution을 조제하였다. Working solution을 각각 분석기에 주입하여 나타난 chromatogram 상의 peak 면적을 이용하여 표준검량선 작성하였고 직선성을 확인하였다. 농약성분별 chromatogram상에서 signal to noise ratio(s/n)가 3인 농도를 기기상의 검출한계로, s/n 10 이상인 농도를 기기상의 정량한계로 결정하였다. 분석법상 정량한계(Method Limit of Quantitation, MLOQ)는 결정된 기기상의 정량한계, 시료주입량, 전처리과정의 채취 시료무게, 최종 시험용액량, 분석과정 중 희석 또는 희석배수를 고려하여 산출하였다(Yang et al., 2020a). 회수율 시험은 MLOQ의 10배(0.5 mg/kg)와 각 농약별 MRL 수준에서 3반복으로 수행하였다. 저장안정성 시험은 농약별 MRL 수준에서 3반복으로 냉동보관(-20℃ 이하)한 다음 fenitrothion, fluopyram 및 thiacloprid 각각 49일, 45일 및 34일 후 회수율 시험과 동일한 방법으로 분석하였다.

잔류농약 감소상수 및 생산단계 잔류허용기준

마지막 약제 살포 후 경과일자에 따른 농약 잔류량 감소양상을 확인하기 위해 잔류농약 감소상수 및 생물학적 반감기를 산출하였다. 농약 잔류량(Rt, mg/kg)과 경과시간(t, day) 요인의 단순 1차 감쇄반응식에 따른 1차 회귀방정식에 따라 회귀분석하였으며, 유의성 검정은 F-검정 및 t-검정을 통해 수행되었다. 회귀분석에 따라 초기 잔류량(R₀, mg/kg) 및 감소상수(λ, day⁻¹)의 평균 및 95% 신뢰구간을 산출하였다(Chang et al., 2020; Hwang et al., 2019; Yang et al., 2020a).

$$R_t = R_0 \times \exp(-\lambda \times t)$$

생물학적 반감기(DT₅₀, day)는 산출된 감소상수(λ)로부터 산출하였다.

$$DT_{50} = \ln 2 / (-\lambda)$$

생산단계 잔류허용기준(Pre-Harvest Residue Limit, PHRL)은 잔류허용기준(MRL) 및 감소상수 95% 신뢰수준 상한값(95% upper confidence limit, λ_{UCL})을 토대로 출하 전 일자별 잔류량을 추정하여 결정하였다(MFDS, 2024b).

$$PHRL_t = MRL / \exp(\lambda_{UCL} \times t)$$

MRL 감소 소요일 추정

농약 안전사용기준으로 수확 전 살포일(Pre-harvest interval, PHI)이 설정되어 있다. 마지막 살포당일 잔류량이 MRL 수준으로 감소하기 위해 소요되는 시간(Residue reduction interval, RRI, day)을 추정함으로써 현재 설정되어 있는 PHI의 적정성을 검토하였다.

$$RRI = (\ln R_0 - \ln MRL) / \lambda$$

통계 분석 및 확률추정

잔류농약 감소상수 산출을 위한 회귀분석은 통계프로그램 SPSS(ver 18.0, SPSS Inc., NY, USA)를 이용하여 수행하였다. MRL 감소 소요일 추정은 요인값이 정규분포를 가진다 가정하고 @Risk(Palisdade Corporation, NY, USA)를 이용하여 확률추정하였다. 확률추정을 위한 Monte Carlo simulations은 Latin Hypercube sampling 방식으로 무작위 추출하였으며, 10,000번의 simulations을 3회 반복하여 평균 및 95% 신뢰구간을 확인하였고, 모든 추정값의 분산수준은 0.5% 미만이었다.

결과 및 고찰

잔류농약 분석법 신뢰성 확립

분석법상 정량한계는 모든 농약성분이 0.05 mg/kg으로 설정되었다. 표준검량곡선의 결정계수(R²)는 모두 0.99 이상을 만족하여 직선성을 확인하였다. 크로마토그램 상에서 fenitrothion, fluopyram 및 thiacloprid의 머무름 시간은 각각 11.2분, 10.2분 및 12.3분이었고, 중첩되는 방해물질이 없음을 확인하여 선택성을 확보하였다. 머위 중 잔류농약

회수율은 10LOQ(0.5 mg/kg) 수준에서 84.0–105.6%, MRL 수준에서 87.0–105.1%로, 유효범위 70–120% 이내였으며 상대표준편차는 모두 10% 미만으로 정밀성이 확인되었다(Fig. 1). 저장안정성 시험결과, 87.2–105.2%의 회수율을 보여 저장보관기간동안 농약 유효성분의 안정성이 확인되었다(Fig. 1; MFDS, 2014).

약제별 머위 중 잔류소실 특성

약제 살포에 따른 초기 잔류량은 작물의 형태, 농약의 제형, 살포 방법 및 기상조건에 따라 결정된다(Yang et al., 2020b). 특히, 작물의 형태를 결정짓는 작물체 표면의 굴곡, 용모의 양과 형태, 중량에 대한 표면적비 및 표면을 구성하는 성분은 농약의 부착량에 영향을 주어 최종 잔류수준을 결정한다(Lee et al., 2022). 머위는 단위중량당 엽표면적이 넓고 엽표면이 거칠기 때문에 26.0–89.8 mg/kg의 높은 초기 잔류량을 보였다(Fig. 2). 초기 잔류량간의 변차는 농약별 약제 살포횟수 및 살포액의 농도의 차이에 기인한 것으로, fenitrothion 살포액의 농도가 다른 농약에 비해 4–8배 높고 초기 잔류량은 약 2배 이상 높았다(Table 1).

마지막 약제살포 후 10 또는 14일의 시간이 경과하면서 초기 잔류량의 80–95%가 감소하였다. 재배기간 중 잔류농약은 주로 생체내 대사에 의한 분해 또는 작물 증체에 따른 희석효과에 의해 잔류농약 수준이 감소한다(Lee et al., 2022; Yang et al., 2020b). 동일한 포장내에서 재배가 이루어졌기 때문에, 본 연구에서 농약간의 감소율 차이는 농약의 물리화학적 안정성 및 생체내 대사활성 차이에 기인한 것으로 판단된다. 한편, 앞선 연구에서 포도 중 fenitrothion, 파프리카 중 fluopyram 및 포도 중 thiacloprid는 각각 초기 잔류량의 80%, 57% 및 57% 감소하였다 보고되었다(Jin et al. 2017; Moon et al. 2003; Shin et al. 2021). 요컨대, 엽채류의 감소율이 과실류 또는 과채류에 비해 높은 감소율을 보이며 이는 엽채류에서

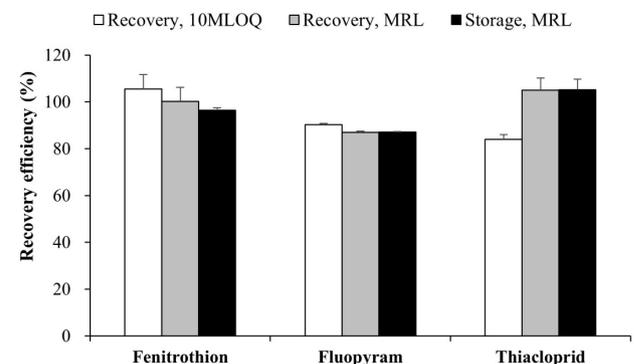


Fig. 1 Recovery efficiency and storage stability for fenitrothion, fluopyram and thiacloprid in butterbur.

중체로 인한 희석효과 영향에 기인한 것으로 판단된다.

머위 중 잔류농약의 생물학적 반감기

마지막 약제 살포 후 10 또는 14일 기간동안 잔류농약 감소상수 및 생물학적 반감기를 산출하기 위해 회귀분석을 수행하였으며, 회귀분석에 따른 결정계수(R^2)는 모두 0.9 이상이었고 F-검정 결과 모든 농약성분 및 포장별 회귀식의 적합성이 확인되었다(Fig. 2). Fenitrothion, fluopyram 및 thiacloprid의 평균 생물학적 반감기는 각각 4.1 - 4.9일, 4.2 - 4.9일 및 3.7 - 4.8일이었으며, 포장간의 유의적 차이는 없었다(Table 2). 장과류 구기자 중 fenitrothion 및 딸기 중 thiacloprid의 반감기에서는 각각 2.4 - 3.7일 및 6.4 - 7.7일로 보고되어(Chang et al., 2020; Noh et al., 2018), 생물학적 반감기는 작물의 종류, 농약의 안정성, 생분해성 등의 영향에 따라 상이하게 결정됨을 알 수 있다.

수확일자별 농약잔류량의 회귀분석으로부터 산출된 초기 잔류량은 fluopyram을 제외하고 실제 측정된 초기 잔류량보다 약 10% 내외 낮았다. 약제 살포 이후 작물 중 잔류량의 감소는 주로 생육증대 및 생물학적 대사과정을 통해 이루어지지만, 약제 살포 직후에는 작물 표면에 부착된 살포액의 휘발, 광분해 등 추가요인으로 잔류량이 감소한다(Kromer et al., 2004). 생산단계 잔류허용기준은 출하전 농약 잔류량을

검사하여 MRL 초과가능성이 존재할 때 출하연기 시 활용된다. 따라서, 관리목적에 부합되고 초기 잔류량의 변이에 따른 감소상수의 불확실성을 줄이기 위해, 살포당일 및 살포 후 1일을 제외한 기간동안의 잔류량을 토대로 감소상수 및 생물학적 반감기를 재산출하였다(Table 2). 재산출된 생물학적 반감기 평균값은 기존 평가방식의 반감기보다 7.6 - 24.3% 증가하였고, fluopyram 및 thiacloprid 일부(포장 I)은 이와 반대로 6.4 - 15.5% 감소하였다. Fluopyram은 열 뿐만 아니라 가수분해 및 광분해에도 안정적이고, 토양으로부터 뿌리, 체관을 거쳐 흡수이행하는 특성을 보이기 때문에 초기 잔류량의 완만한 감소가 확인되었다(Yun and Choi, 2023; Turner, 2018). 이로 인해, 재산출된 fluopyram 생물학적 반감기의 큰 감소율이 확인되었다.

한편, 생산단계 잔류허용기준 설정은 감소상수의 95% 신뢰수준 상한값(95% upper confidence limit, λ_{UCL})으로부터 설정하므로, 감소상수의 95% 신뢰수준 상한값의 변동을 확인하였다. 재산출된 fenitrothion 및 thiacloprid의 λ_{UCL} 는 기존값 대비 0.0119 - 0.0557 및 0.0380 - 0.0399 증가하여 생물학적 반감기가 각각 0.5 - 8.1일 및 1.8 - 3.3일 길게 산출되었다. 한편, fluopyram의 λ_{UCL} 변동에 따른 생물학적 반감기는 포장 1에서 9.8일 증가한 반면, 포장 2에서는 0.3일 감소하였다(Table 2). 요컨대, 약제 살포 후 열분해, 광분해

Table. 2 Dissipation rates and biological half-lives for pesticides in butterbur

Pesticide	Field	Dissipation rate(λ)		DT ₅₀ ^{b)} (days)	
		Including 0-1 DAT ^{a)}	Excluding 0-1 DAT	Including 0-1 DAT	Excluding 0-1 DAT
Fenitrothion	Field I	-0.1682±0.0382 ^{c)}	-0.1353±0.0172	4.1±1.2	5.1±0.7
	Field II	-0.1428±0.0405	-0.1264±0.0798	4.9±1.9	5.5±9.4
	Mean	-0.1539±0.0327	-0.1308±0.0433	4.5±1.2	5.3±2.6
Fluopyram	Field I	-0.1426±0.0692	-0.1687±0.1326	4.9±4.6	4.1±15.1
	Field II	-0.1637±0.0487	-0.1918±0.0704	4.2±1.8	3.6±2.1
	Mean	-0.1522±0.0579	-0.1803±0.0548	4.6±2.8	3.8±1.7
Thiacloprid	Field I	-0.1874±0.0470	-0.2003±0.0979	3.7±1.2	3.5±3.3
	Field II	-0.1442±0.0304	-0.1340±0.0601	4.8±1.3	5.2±4.2
	Mean	-0.1572±0.0308	-0.1671±0.0867	4.4±1.1	4.1±4.5

^{a)}Days after treatment, ^{b)}Biological half-life, ^{c)}mean±95% confidence interval

및 휘발 등의 요인들이 초기 잔류량에 미치는 영향은 작물 및 농약의 종류에 따라 상이하였다. 본 연구결과는 초기 감소요인의 영향이 크게 발생할 경우 감소상수 산출방식에 따라 생물학적 반감기의 큰 폭의 변동이 발생할 수 있음을 시사하였다.

생산단계 잔류허용기준 산출

농약 fenitrothion 등 3종의 마지막 약제 살포 후 10 또는 14일 기간동안의 머위 중 잔류 및 소실특성이 반영된 회귀분석 결과를 토대로 생산단계 잔류허용기준(PHRLs)를 결정하였다. PHRLs 결정 시, PHI 시점 잔류량이 MRL의 20-60%내인

thiacloprid는 두 포장의 평균 잔류량에 따른 감소상수의 95% 신뢰구간 상한치(λ_{UCL} , 95% upper confidence limit of dissipation rate)를 사용하였고, 60-80%내인 fenitrothion 및 fluopyram는 두 포장 중 작은 감소상수의 λ_{UCL} 를 사용하였다(MFDS, 2024b).

농약별 잔류허용기준 fenitrothion 15 mg/kg, fluopyram 20 mg/kg 및 thiacloprid 15 mg/kg를 고려하여 산출된 생산단계 농약잔류허용기준은 수확 10일전 각각 fenitrothion 41.72 mg/kg, fluopyram 41.67 mg/kg, thiacloprid 53.09 mg/kg로 결정되었다(Fig. 3). 본 연구에서는 약제별 포장조건별 잔류 및 소실특성을 규명하였으며, 이를 토대로

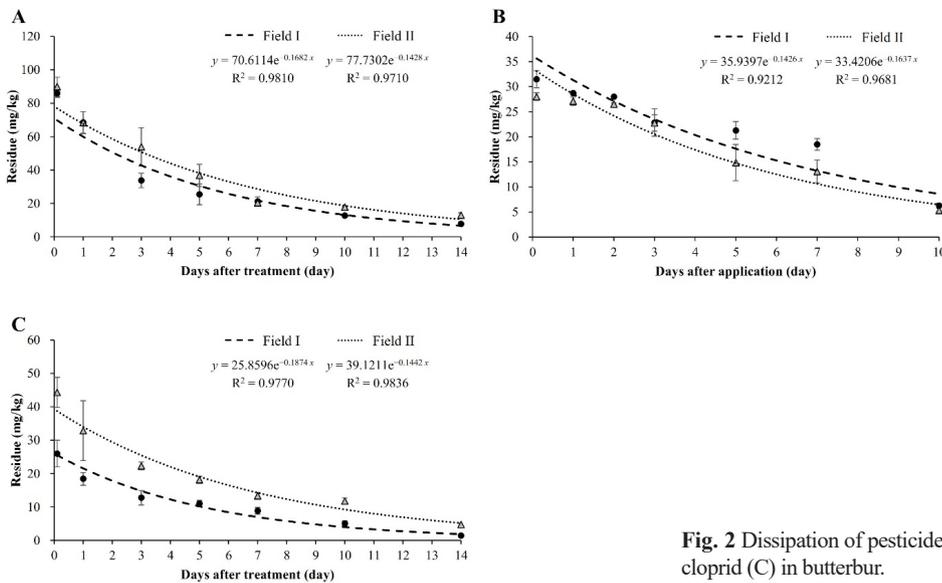


Fig. 2 Dissipation of pesticides fenitrothion (A), fluopyram (B) and thiacloprid (C) in butterbur.

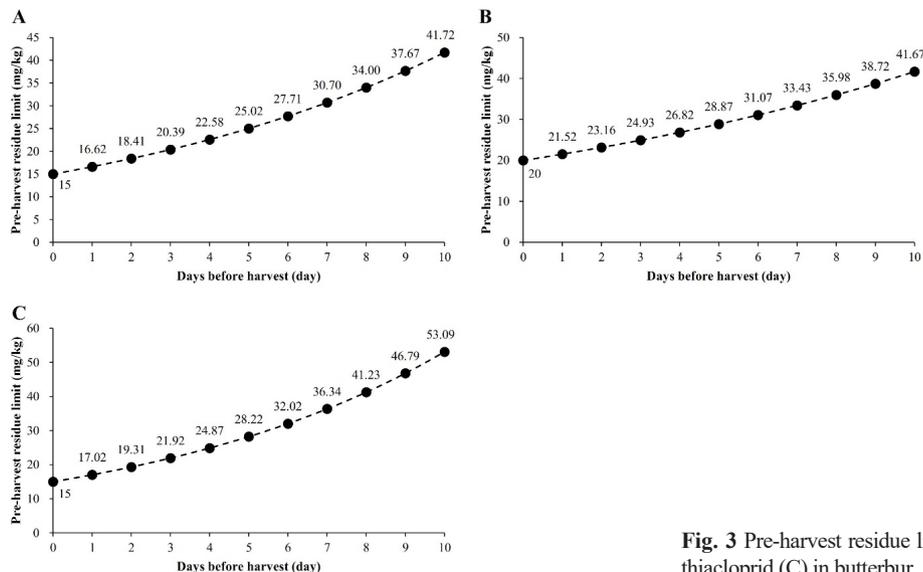


Fig. 3 Pre-harvest residue limits of fenitrothion (A), fluopyram (B) and thiacloprid (C) in butterbur.

머위를 수확하고자 하는 특정시점의 fenitrothion, fluopyram 및 thiacloprid 잔류량과 불확실도 범위를 추정하였다. 본 연구결과는 농가에서 재배시기 또는 출하시점을 조절하는데 활용될 수 있으며, 이를 통해 농가의 소득 안정화 및 소비자의 건강안전성에 기여할 것으로 사료된다.

수확 전 살포일 적정성 검토

작물의 농약 잔류량은 약제 살포 후 경시적 감소하며 경과일별 잔류량은 초기 잔류량 및 잔류량 소실속도에 따라 결정된다. 따라서, 본 연구에서 측정된 초기 잔류량과 소실속도를 고려하였을 때 MRL 수준으로 잔류량이

감소하기 위한 소요일(Residue reduction interval, RRI)을 확률추정하여 현재 설정되어 있는 농약별 PHI의 적정성을 재평가하였다(Fig. 4). 확률적 추정방식은 초기 잔류량 및 잔류량 소실속도의 요인별 대표 평균값이 아닌 불확실성을 고려하여 MRL 수준으로 잔류량이 감소하는데 필요한 RRI의 95% 신뢰수준의 불확실성 범위를 추정할 수 있기 때문에 PHI의 적정성에 대한 합리적 의사결정이 가능하다. Fenitrothion의 포장 I, fluopyram의 포장 II 및 thiacloprid의 모든 포장에서 RRI의 95% 신뢰구간 상한치(RRI_{UCL}, 95% upper confidence limit of RRI)가 현재 설정되어 있는 PHI fenitrothion 14일, fluopyram 7일 및 thiacloprid 14일

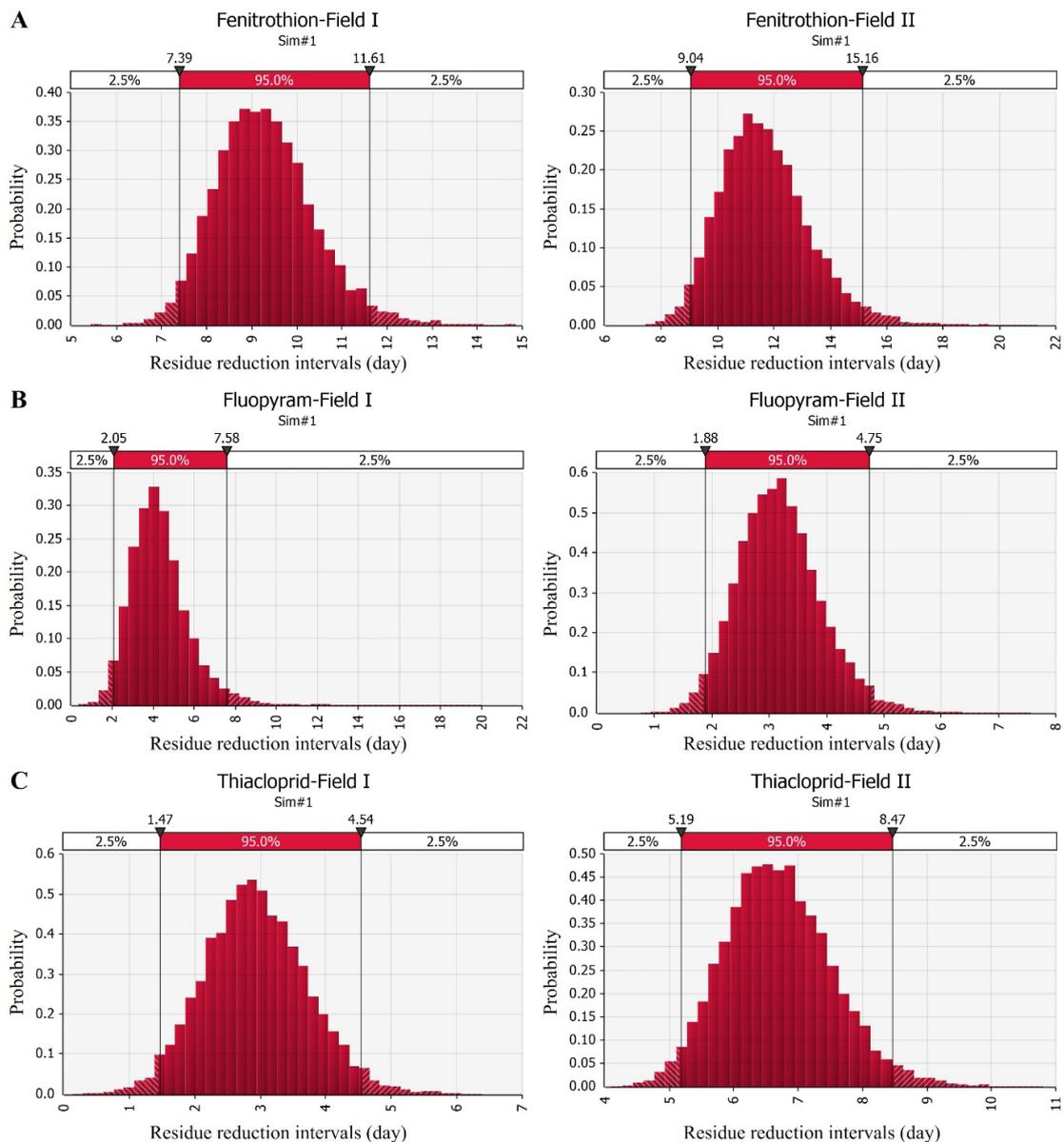


Fig. 4 Distribution of the predicted residue reduction interval (RRI) for fenitrothion (A), fluopyram (B) and thiacloprid (C) in butterbur.

이내이었다. 한편, fenitrothion의 포장 II에서 PHI 14일은 RRI의 상위 92.1 percentile 수준이었고, fluopyram의 포장 I에서 PHI 7일은 RRI의 상위 95.9 percentile 수준이었다. 일부 포장시험에서 추정된 RRI_{UCL}이 PHI를 상회하였지만, 상회수준이 약 1일 이내였기 때문에 현재 설정되어 있는 농약별 PHI는 적정함을 확인할 수 있었다(Fig. 4).

감사의 글

본 연구는 2022년도 식품의약품안전처의 연구개발비(20162MFDS602)로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

Author Information and Contributions

Da-Yeong Gwon, Department of Life and Environment Science, Wonkwang University, Master, <http://orcid.org/0009-0002-5539-0109>

Jeong-Woo Shin, Department of Life and Environment Science, Wonkwang University, Master student, <http://orcid.org/0009-0006-3093-2599>

Hye-Rim Choi, Department of Life and Environment Science, Wonkwang University, Master student, <http://orcid.org/0009-0000-6489-1699>

Hoon Choi, Department of Life and Environment Science, Wonkwang University, Professor, <http://orcid.org/0000-0002-9115-9636>

Conceptualization, Hoon Choi; consultation, Hoon Choi; field trials, Da-Yeong Gwon, Jeong-Woo Shin, Hye-Rim Choi; formal analysis, Da-Yeong Gwon, Jeong-Woo Shin, Hye-Rim Choi; writing-original draft, Da-Yeong Gwon, Hoon Choi; writing-review & editing, Da-Yeong Gwon, Hoon Choi; resources, Hoon Choi; project administration, Hoon Choi.

이해상충관계

저자는 이해상충관계가 없음을 선언합니다.

Literature cited

Chang HR, You JS, Do JA, 2018. Residue dissipation patterns

- of neonicotinoid acetamiprid and thiamethoxam in swiss chard for the harvest periods under greenhouse conditions. Korean J. Environ. Agric. 37(2):97-103. (In Korean)
- Chang HR, You JS, Ban SW, 2020. Residue dissipation kinetics and safety evaluation of insecticides on strawberry for the harvest periods in plastic-covered greenhouse conditions. Korean J. Environ. Agric. 39(2):122-129. (In Korean)
- Eom HJ, Shin HY, Jeong YY, Kwon NR, Kim KH, et al., 2021. Nutritional components and physiological activities of *Petasites japonicus* solvent extracts. Korean J. Food Preserv. 28(7):915-295 (In Korean)
- Hwang KW, Kim HJ, Sun JH, Jeong KS, Lee TH, et al., 2019. Establishment of pre-harvest residue limit (PHRL) of buprofezin and pyridaben in squash. Korea J. Pestic. Sci. 23(3):154-161. (In Korean)
- Jin YD, Lim SJ, Kim SS, Choi GH, Lee HW, et al., 2017. Effect of bagging technique on the residue patterns of thiacloprid and lufenuron in grape fruit (*Vitis labrusca* L.). Korean J. Pestic. Sci. 21(1):42-48. (In Korean)
- Jung DH, Chung YS, Hwang H, 2023. Development of a model for estimating leaf area and the number of flower using leaf length and width of *Farfugium japonicum* kitam. J. Bio-Env. Con. 32(2):115-121. (In Korean)
- Kim SW, Lee EM, Yang L, Park HW, Lee HR, et al., 2009. Establishment of pre-harvest residue limit (PHRL) of insecticide bifenthrin during cultivation of grape. Korea J. Pestic. Sci. 13(3):241-248. (In Korean)
- Kromer T, Ophoff H, Stork A, Führ F, 2004. Photodegradation and volatility of pesticides. Environ Sci & Pollut Res 11:107-120.
- 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. Korea J. Pestic. Sci. 19(4):361-369. (In Korean)
- Lee S, Ko R, Lee K, Kim J, Kang S, et al., 2022. Dissipation patterns of acrinathrin and metaflumizone in *Aster scaber*. Appl. Biol. Chem. 65:14.
- Ministry for Food and Drug Safety (MFDS), 2014. Pre-harvest residue limits (PHRLs) manual. Cheongju, Korea. (In Korean)
- Ministry for Food and Drug Safety (MFDS), 2024a. Food code. <https://various.foodsafetykorea.go.kr/fsd/#/ext/>

- Document/FC. (Accessed May 23, 2024).
- Ministry for Food and Drug Safety (MFDS), 2024b. Preharvest residue limits of hazardous substance for agricultural products. <https://www.law.go.kr/admRulLsInfoP.do?admRulSeq=2100000059712#AJAX>. (Accessed May 23, 2024).
- Moon JK, Park HW, Choi H, Hong YS, Liu KH, et al., 2003. Residue pattern of fenitrothion in grapes. *J. Kor. Soc. Hort. Sci.* 44(4):497-502. (In Korean)
- Noh HH, Lee JY, Park HK, Jeong HR, Lee JW, et al., 2018. Dissipation and processing factor of etofenprox and fenitrothion residue in Chinese matrimony vine by drying. *Korean J. Environ. Agric.* 37(3):213-220. (In Korean)
- Park HK, Noh HH, Lee JY, Jeong HR, Lee JW, et al., 2018. Residual characteristics of dimethomorph and fludioxonil in water dropwort and shallot of minor crop. *Korean J. Pestic. Sci.* 22(3):192-198. (In Korean)
- Shin HJ, Kim CJ, Noh HH, Kim TK, Oh MS, et al., 2021. Residual characteristics of fluopyram and metrafenone in sweet pepper caused by cultivars. *Korean J. Pestic. Sci.* 25(4):379-389. (In Korean)
- Yang SH, Lee JI, Choi H, 2020a. Dissipation characteristics of mandipropamid and thiamethoxam for establishment of pre-harvest residue limits in lettuce. *J. Apple Biol. Chem.* 63(3):267-274. (In Korean)
- Yang SH, Lee JI, Choi H, 2020b. Residue dissipation patterns of indoxacarb and pymetrozine in broccoli under greenhouse conditions. *Korean J. Environ. Agric.* 39(1):75-82. (In Korean)
- Yun MS, Choi H, 2023. Uptake of fungicide fluopyram from soil by scallions during greenhouse cultivation. *Foods* 12:1996.
- Turner JA, 2018. *The pesticide manual* (18th ed). British Crop Production Council, Hamsphire, UK. pp. 527-528.

시설재배 머위 중 생산단계 잔류허용기준 산출 및 수확 전 살포일 적정성 평가

권다영 · 신정우 · 최혜림 · 최 훈*
원광대학교 농식품융합대학 생명환경학과

요 약 본 연구는 생산단계 머위의 농약 잔류 특성과 수확 전 살포일의 적정성을 확인하기 위해 수행되었다. 머위에 등록된 농약 중 안전성조사 결과 부적합 및 검출빈도가 높은 fenitrothion, fluopyram 및 thiacloprid을 대상으로 2지역의 시설재배지에서 농약안전사용기준에 따라 약제를 살포하고 수확 전 살포일을 포함한 10일 (fluopyram) 또는 14일 (fenitrothion 및 thiacloprid) 동안 잔류량을 분석하였다. 마지막 약제 살포 후 초기 잔류량은 시험기간동안 경시적으로 감소하여 약 80-95%가 감소하였다. 머위 중 생물학적 반감기는 각각 fenitrothion 4.1-4.9일, fluopyram 4.2-4.9일 및 thiacloprid 3.7-4.8일이었다. 농약잔류허용기준 및 잔류량 감소상수의 95% 신뢰구간 상한치를 이용하여 산출된 생산단계 농약 잔류허용기준은 수확 10일전 각각 fenitrothion 41.72 mg/kg, fluopyram 41.67 mg/kg, thiacloprid 53.09 mg/kg로 결정되었다. 초기 잔류량 및 감소상수의 분포값으로부터 MRL 감소 소요일을 확률추정하였으며, fenitrothion (포장 II) 및 flopyram (포장 I)에서 수확 전 살포일이 MRL 감소 소요일의 상위 92 percentile 이상 수준인 것을 제외하고 모든 경우에서 추정된 MRL 감소 소요일이 현재 설정된 수확 전 살포일이내로써 적정성이 확인되었다.

색인어 머위, 생산단계 잔류허용기준, Fenitrothion, Fluopyram, Thiacloprid