Korean Journal of Environmental Agriculture

Korean J Environ Agric. 2020;39(2):122-129. Korean
Published online 2020 June 24. https://doi.org/10.5338/KJEA.2020.39.2.16

Online ISSN: 2233-4173
Print ISSN: 1225-3537

Research Article

Open Access

시설재배 딸기의 생산단계에서 살충제 잔류량에 따른 반감기 및 감소상수 산출에 의한 안전성 평가

장희라*, 유정선, 반선우

호서대학교 생명보건대학 식품제약공학부

Residue Dissipation Kinetics and Safety Evaluation of Insecticides on Strawberry for the Harvest Periods in Plastic-covered Greenhouse Conditions

Hee-Ra Chang*, Jung-Sun You and Sun-Woo Ban (Department of Food & Pharmaceutical Engineering, College of Life & Health Sciences, Graduate School of Hoseo University, Asan 31499, Korea)

Received: 9 June 2020/ Revised: 16 June 2020/ Accepted: 17 June 2020

Copyright ⓒ 2020 The Korean Society of Environmental Agriculture
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ORCID
Hee-Ra Chang
https://orcid.org/0000-0002-0307-7703

Abstract

BACKGROUND: Dissipation patterns of insecticides (acequinocyl, clothianidin, diflubenzuron, thiacloprid, and thiamethoxam) on strawberry grown in plastic-covered greenhouse were evaluated at 7 intervals including the pre-harvest interval after application. This study was performed to determine the residue concentrations, half-lives and dissipation rates in strawberry for the harvest periods.
METHODS AND RESULTS: Acequinocyl, clothianidin, diflubenzuron, thiacloprid, and thiamethoxam were applied in accordance with critical good agricultural practices for strawberry. Strawberry samples were collected at 0, 1, 2, 3, 5, 7 and 10 days after application. Quantitaion was performed by HPLC/DAD and HPLC-MSMS system with C_{18} column. The limit of quantitation (LOQ) values varied between were 0.00025~0.05 mg/kg on strawberry. The recoveries of acequinocyl, clothianidin, diflubenzuron, thiacloprid and thiamethoxam at two concentrations ranged from 70.9~104.9% on strawberry. The half-lives of pesticide dissipation on strawberry for two fields ranged from 1.3~8.2 days. The dissipation rates were evaluated according to the statistics method with a 95% confidence.
CONCLUSION: The residue levels of insecticides (acequinocyl, clothianidin, diflubenzuron, thiacloprid, and thiamethoxam) on strawberry at 0-day after application were below the specified values by Korean MRL. To estimate dissipation rate constant of pesticides on crop for harvest periods, it is important to set the pre-harvest residue limit for human health and consumer protection in Korea.

Key words: Dissipation, Insecticides, Pre-harvest, Residue, Strawberry

*Corresponding author: Hee-Ra Chang
Phone: +82-41-540-9696; Fax: +82-41-540-9696;
E-mail: hrchang@hoseo.edu

서 론

소비자는 농산물 중 잔류농약에 대하여 막연한 불안감을 가지고 있으며, 식품 중 잔류농약에 대한 식품의약품안전평가원의 소비자 인식조사에서 소비자의 87.6%가 불안감을 가지고 있으면서, 식품 중에 농약은 절대 잔류하면 안되는 것으로 생각하고 있다. 미국의 인체건강 및 환경보호를 위한 비영리단체 Environmental Working Group은 2004년부터 매년 미국 농무부(U.S. Department of Agriculture, USDA)와 미국 식품의약국(U.S. Food and Drug Administration, FDA)의 분석결과에 근거하여(USDA, 과일 및 야채 중 잔류농약의 검출되는 농산물 12종을 선정(dirty dozen)하여 발표하고

있으며, 최근 3년간 1위로 딸기가 선정되면서, 이에 근거한 국내외 보도자료에서 딸기가 잔류농약이 많은 과일로 보고하고 있다.

국내에서 딸기는 겨울 제철과일로 수요가 증가하고, 농식품수출정보(2019년)에 의하면 국내 딸기 재배면적이 6,108 ha로 증가하여, 생산량은 연간 20만톤 이상이고, 한국 농촌경제연구원(2020년) 조사에서 딸기 수출량은 재배기간인 1월~3월에 월평균 1,000톤, 국민 1인당 소비량은 연간 약 4 kg 수준으로 증가하고 있다.

현재 국내에서 생산되는 딸기에 사용가능한 농약은 289품목으로, 농약잔류허용기준이 설정되어 있는 농약성분은 식약처 제2020-3호 고시에 근거하여 총 185종이며, 국내 농산물 중 농약잔류허용기준이 설정된 농약성분의 35%에 달한다. 딸기 중 농약잔류허용기준이 설정된 농약성분 185종 중 생산단계 농산물의 농약잔류허용기준이 설정된 농약 성분은 55종으로 29.7% 수준이며, 국내에서 유통 및 수출용 딸기 중 잔류농약이 기준을 초과하여 검출되고 있다[1-3].

따라서, 국내 유통단계에서의 잔류농약의 허용기준 초과에 따른 부적합을 방지하여 소비자에게 보다 안전한 먹거리를 제공하고, 수출 농산물은 수출국의 농약잔류허용기준에 적합한 농산물 생산을 위하여 생산단계에서 농약의 잔류특성에 따른 감소상수와 생물학적 반감기가 활용될 수 있다[4].

본 연구는 딸기에 등록되어 사용되고 있는 농약 중 생산단계 잔류허용기준이 설정되어 있지 않은 살충제 5종(acequinocyl, clothianidin, diflubenzuron, thiacloprid, thiamethoxam)을 농약안전사용 기준에 따라 약제를 살포하고 농약의 일자별 잔류특성으로부터 감소상수 및 반감기를 산출하여, 생산단계 농약잔류허용기준 설정을 위한 기초자료로 활용하므로서, 생산단계에서부터 잔류농약을 관리하여 유통단계 농산물의 안전성 확보에 기여하고자 한다.

재료 및 방법

시험약제 및 시약

포장시험의 농약품목은 acequinocyl 15% 액상수화제(가네마이트, ㈜경농), clothianidin 6% 액상수화제(스트라이크, ㈜성보화학), diflubenzuron 14% 수화제(천하평정, ㈜한국삼공), thiacloprid 10% 액상수화제(칼립소, (주)바이엘크롭사이언스), thiamethoxam 10% 입상수화제(아타라, 신젠타코리아)를 선정하여 살포하였다. 검량선 표준용액 조제를 위하여 acequinocyl (99.5%, Chem service), clothianidin (99.9%, AccuStandard), diflubenzuron (99.4%, Chem service), thiacloprid (99.9%, Flukar), thiamethoxam (99.7%, SIGMA Aldrich) 표준품을 구매하였다. 유기용매 acetone, acetonitrile, dichloromethane, *n*-hexane 및 ethyl acetate는 (HPLC grade, USA), 시약 sodium sulfate 및 sodium chloride는 Junsei chemical (guaranteed reagent grade, Japan), solid phase extraction cartridge (florisil, 5 g, 20 ml 및 silica, 5 g, 20 ml)는 Agilent Technologies (USA) 제품을 사용하였다.

포장시험

시험포장은 시설재배의 2개의 지역을 선정하여, acequinocyl, diflubenzuron, thiacloprid, clothianidin은 논산시(포장 I, 품종: 설향)와 예산군(포장 II, 품종: 설향), Thiamethoxam은 논산시(포장 I, 품종: 설향), 홍성군(포장 II, 품종: 설향)에서 수행하였고, 위도상의 거리차이는 각각 약 56 km 및 46 km였다.

각각의 시험농약별 시험구는 처리구 3 반복 및 무처리구 1 반복으로, 반복당 10 m^2의 면적으로 구획을 설정하였다. 약제처리는 작물보호제지침서의 안전사용기준에 적합하게 조제한 후, 소형 엔진 배부식 분무기((주)퍼펙트 엘, EL969-1)로 처리하였다(Table 1).

농약 잔류량 확인을 위한 시료채취는 약제처리 후 0, 1, 2, 3, 5, 7 및 10일차에 출하시기에 적합한 크기로 선정하여 1 kg 이상이 되도록 채취하였다. 채취한 시료는 시험농약 및 시료채취일자를 기재한 polyethylene bag에 넣어, 24시간 이내에 실험실로 운반하였다.

Table 1. Good agricultural practice and maximum residue limit for Strawberries

Pesticide	Formulation		Application			PHI[b] (days)	MRL[c] (mg/kg)
	Type	%AI[a]	Spray concentration (kg ai/hl)	Max. No.	Interval (days)		
Acequinocyl	SC[d]	15	0.015	2	7	2	1.0
Clothianidin	SC	6	0.003	2	7	3	0.5
Diflubenzuron	WP[e]	14	0.007	3	7	2	2.0
Thiacloprid	SC	10	0.005	3	7	2	2.0
Thiamethoxam	WG[f]	10	0.005	2	10	2	1.0

[a] Active ingredient, [b] Pre-harvest interval, [c] Maximum residue limit, [d] Suspension concentrate, [e] Wettable powder, [f] Water dispersible granule

시료 조제

실험실로 운반된 채취시료는 개체 무게를 측정하고, 시료 전처리를 위하여 꼭지를 제거한 후 세절하였다. 세절한 시료는 deepfreezer (-70℃ 이하)에서 48시간 이상 보관한 후, homogenizer를 이용하여 균질화하였다. 균질화된 시료는 분석용 시료 및 보관용 시료로 구분하여, 잔류분석 기간동안 냉동보관(-15℃ 이하)하였다. 시험농약에 대한 잔류성 시험 시료의 저장안정성 시험을 위하여, acequinocyl, clothianidin, diflubenzuron, thiacloprid은 무처리 시료 20 g, thiamethoxam과 대사산물 clothianidin은 무처리 시료 25 g에 각각 표준용액을 1.0 mg/kg 수준 3반복으로 처리하여 균일하게 혼합하여 조제한 후, 잔류성 분석시료와 동일하게 냉동보관(-15℃ 이하)하였다.

기기조건

Acequinocyl, clothianidin, diflubenzuron, thiacloprid, thiamethoxam의 딸기시료에서 잔류량 분석을 위하여 사용한 분석기기로 acequinocyl과 thiacloprid는 UPLC/TUV (ACQUITY, Waters, USA), clothianidin은 HPLC/DAD (Agilent 1260 Infinity Series, Agilent Technology, USA)를 사용하였으며, HPLC-MSMS는 diflubenzuron (ACQUITY UPLC/TSQ Quantum Mass spectrometer, Waters/Thermo, USA)과 thiamethoxam (ExionLC AC/QTRAP 5500 Mass spectrometer, AB SCIEX, USA)의 분석에 사용하였다. Acequinocyl의 HPLC 기기분석조건은 흡광파장 270 nm, YMC-Pack Pro C18 (150 × 2.1mmI.D, 3 ㎛) column을 이용하여, 아세토니트릴, 물 및 메탄올 혼합액(480/20/500, v/v/v) 이동상으로 분석을 수행하였고, thiacloprid는 흡광파장 258 nm, column은 YMC-Pack Pro C18 RS (250 × 4.6 mmI.D, 3 ㎛), 이동상은 아세토니트릴과 물 혼합액(70/30, v/v)이었으며, clothianidin은 흡광파장 258 nm, INNO Column C18 (250 x 4.6 mmI.D, 5 ㎛), 이동상은 아세토니트릴과 물 혼합액(60/40, v/v)으로 분석을 수행하였다. Diflubenzuron의 HPLC-MSMS 기기분석조건은 Phenomenex Kintex C18 (100 x 2.1 mmI.D, 2.6 ㎛) column, 이동상은 0.1% 포름산과 10 mM 포름산암모늄이 함유된 물과 0.1% 포름산과 10 mM 포름산암모늄이 함유된 아세토니트릴 혼합액(35/65, v/v)이었고, MS/MS조건은 positive mode로 Precursor ion (m/z)은 311.5, Fragment ion (m/z)은 158.0, Collision Energy (eV)는 18이었으며, Capillary voltage는 4000 V, Nebulizer gas는 45 psi, temperature는 350℃였으며, thiamethoxam은 YMC-Pack ODS-A C18 (150 x 2.1 mmI.D, 3 ㎛) column, 이동상은 0.1% 포름산이 함유된 물과 0.1% 포름산이 함유된 아세토니트릴 혼합액(65/35, v/v), MS/MS 조건에서 이온화모드는 positive mode, Precursor ion(m/z)은 292.0, Fragment ion(m/z)은 211.2, Collision Energy(eV)는 17이었으며, Ion spray voltage는 5500 V, Nebulizer gas는 60 psi, temperature는 550℃에서 분석을 수행하였다.

분석법 정량한계

분석법 정량한계(Limit of Quantitation, LOQ)는 표준용액을 이용하여, 기기분석 크로마토그램에서 Signal to noise ratio(S/N)가 10 이상을 최소 검출량으로 하여 시료무게(g), 기기 주입량(μL), 분석용액의 최종부피(mL) 및 희석배수를 적용하여 산출하였다[5].

직선성

검량선 표준용액 조제를 위한 1,000 mg/L stock solution은 acequinocyl 표준품(99.5%) 10.05 mg을 acetonitrile 10 mL, clotianidin 표준품(99.9%) 10.01 g을 methanol 10 mL, diflubenzuron 표준품(99.4%) 10.06 mg을 THF/methanol (30/70, v/v) 10 mL, thiacloprid 표준품(99.9%) 10.01 mg을 acetonitrile/water 10 mL, thiamethoxam 표준품(99.7%) 10.03 mg을 acetonitrile 10 mL을 용해하여 조제하였다. 검량선 표준용액은 1,000 mg/L stock solution을 계열희석하여, 각각 acequinocyl, thiacloprid는 0.02, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0 및 2.0 mg/L, clothianidin, diflubenzuron은 0.05, 0.1, 0.5, 1.0 및 2.0 mg/L, Thiamethoxam은 0.002, 0.005, 0.01, 0.02, 0.035 및 0.05 mg/L의 농도로 조제하였다. 직선성은 검량선 표준용액의 기기분석에 의한 chromatogram peak area를 기준으로 표준검량선을 작성하여 회귀식에 의한 결정계수(r^2) 값으로 확인하였다.

회수율시험, 저장안정성시험 및 시료분석

회수율 시험농도는 모든 시험농약의 정량한계, 정량한계 10배 및 50배 수준에서 잔류량 확인이 가능하도록 2개 이상의 농도를 선정하여, 무처리시료에 표준용액을 처리하여 3반복 시험을 수행하였다. Acequinocyl은 회수율 시험을 위하여 조제한 시료 20 g에 acetone 100 mL를 가하여 250 rpm으로 20분간 교반 한 후 추출물은 여과지(Whatman Grade 6, 110 mm)로 감압·여과한 후, rotary vacuum evaporator (EYELA rotary evaporator N-1110 Series)를 이용하여 40℃에서 감압 농축하였다. 농축액은 1,000 mL의 분액여두에 옮겨 증류수 190 mL와 포화식염수 10 mL를 가하고, n-hexane 100 mL 및 50 mL로 2회 분배하였고, 유기용매층은 sodium sulfate에 통과시켜 수분을 제거한 후, rotary vacuum evaporator를 이용하여 40℃에서 농축하였다. 농축 건고물은 *n*-hexane 10 mL로 재용해한 후, *n*-hexane 20 mL로 활성시킨 Silica SPE cartridge (5 g, 20 mL)에 넣고, *n*-hexane 20 mL로 세척하고 *n*-hexane/ethyl acetate (90/10, v/v) 50 mL로 용출하였다. 용출액은 rotary vacuum evaporator로 농축하고 acetonitrile 10 mL로 최종 재용해하여 HPLC-DAD (ACQUITY UPLC H Class, Waters, USA)로 정량분석을 수행하였다. Clothiandin 및 Thiacloprid은 회수율 시험시료 20 g에 acetonitrile/water (80/20, v/v) 100 mL를 가하여 250 rpm으로 20분간 교반 한 후 추출물은 여과지(Whatman Grade 6, 110 mm)로 감압·여과한 후, rotary vacuum evaporator를 이용하여 40℃에서 감

압 농축하였다. 1,000 mL의 분액여두에 옮겨 clothianidin 농축액은 10% 포화식염수 50 ml를 가하여 n-hexane 20 mL로 분배 세척하여 분리한 물층을 dichloromethane 50 mL로 2회 분배하였으며, thiacloprid 농축액은 50 mL 증류수를 가하여 n-hexane 50 mL로 분배 세척하여 분리한 물층을 dichloromethane 20 ml로 3회 분배하였다. Dichloromethane층은 sodium sulfate를 통과시켜 수분을 제거한 후, rotary vacuum evaporator를 이용하여 40℃에서 감압 농축하였다. 농축 건고물은 dichloromethane 10 mL로 재용해한 후, dichloromethane 20 mL로 활성화 시킨 Florosil SPE cartridge (5 g, 20 mL)에 넣고, acetone/dichloromethane (5/95, v/v) 50 mL로 세척하고, Clothianidin 및 Thiacloprid를 각각 acetone/dichloromethane (45/55, v/v) 50 mL 및 acetone/dichloromethane (50/50, v/v) 50 mL로 용출하였다. 용출액은 rotary vacuum evaporator로 농축하고 clothianidin은 acetonitrile/water (40/60, v/v) 5 mL, thiacloprid는 acetonitrile/water (30/70, v/v) 5 mL로 최종 재용해하여, HPLC-DAD로 정량분석을 수행하였다. Diflubenzuron은 회수율 시험시료 20 g에 acetone 100 mL를 가하여 250 rpm으로 20분간 교반한 후 추출물은 여과지를 이용하여 감압·여과한 후, rotary vacuum evaporator를 이용하여 40℃에서 감압 농축하였다. 농축액은 1,000 mL의 분액여두에 옮겨 증류수 450 mL와 포화식염수 50 mL를 가하여 n-hexane 100 mL로 2회 분배하였고, 유기용매 층을 sodium sulfate에 통과시켜 수분을 제거한 후, rotary vacuum evaporator를 이용하여 40℃에서 감압 농축하였다. 농축 건고물은 n-hexane 10 mL로 최종재용해한후, *n*-hexane 50 mL로 활성시킨 Florosil SPE cartridge (5 g, 20 mL)에 넣고, *n*-hexane/acetone (5/95, v/v) 100 mL로 세척하고, n-hexane/acetone (35/65, v/v) 100 mL로 용출하였다. 용출액은 rotary vacuum evaporator로 농축하고 acetonitrile 4 mL로 최종 재용해하여, HPLC-DAD (ACQUITY UPLC H Class, Waters, USA)로 정량분석을 수행하였다. Thiamethoxam은 회수율 시험시료 25 g에 acetonitrile/water (80/20, v/v) 100 mL를 가하여 250 rpm으로 20분간 교반 한 후 추출물은 여과지를 이용하여 감압·여과한 액을 1,000 mL의 분액여두에 옮겨 증류수 450 mL와 포화식염수 50 mL을 가하여 dichloromethane 100 mL, 50 mL로 2회 분배하였다. 유기용매 층은 sodium sulfate에 통과시켜 수분을 제거한 후, rotary vacuum evaporator를 이용하여 40℃에서 감압 농축하였다. 농축 건고물은 dichloromethane 50 mL로 재용해한 후, dichloromethane 25 mL로 활성시킨 Florosil SPE cartridge (5 g, 20 mL)에 넣고, acetone/dichloromethane (5/95, v/v) 50 mL로 세척하고, acetone/dichloromethane (45/55, v/v) 100 mL로 용출하였다. 용출액은 rotary vacuum evaporator로 농축하고 acetonitrile 10 mL로 최종 재용해하여 LC-MS/MS (AB SCIEX Exion UHPLC)로 정량분석을 수행하였다.

잔류성 시료의 저장안정성시험은 냉동보관(-15℃ 이하)에서 acequinocyl, clothianidin은 93일, diflubenzuron은 38일, thiacloprid은 68일, thiamethoxam은 220일 후에 회수율 시험과 동일한 방법으로 수행하여 조제농도(nominal concentration)와 비교하여 시료보관 조건에서의 시험농약의 안정성을 확인하였다.

최종적으로, 잔류성 시료의 분석은 시험농약별 회수율시험과 동일한 방법으로 수행하여, 일자별로 채취한 시료의 잔류량을 확인하였다.

생물학적 반감기 및 감소상수

딸기 중 acequinocyl, clothianidin, diflubenzuron, thiacloprid 및 thiamethoxam의 일자별 잔류량을 적용하여 회귀분석에 의해 감소상수 및 생물학적 반감기를 산출하였으며, *F*-검정 및 t-검정을 수행하여 회귀방정식 및 감소상수의 유의성을 확인한 후, 95% 신뢰수준의 감소상수 하한값과 반감기를 산출하였다(MFDS, 2014).

결과 및 고찰

포장시험

딸기 포장시험은 시설재배조건에서 2월~3월에 수행하였으며, acequinocyl, clothianidin, diflubenzuron, thiacloprid의 시험포장 1 및 시험포장 2의 평균기온과 표준편차는 각각 15.2±1.8℃ 및 16.4±1.4℃, 평균 습도와 표준편차는 75.4±7.6% 및 82.6±6.7%였고, thiamethoxam의 시험포장 1 및 시험포장 2의 평균기온과 표준편차는 각각 14.5±0.9℃ 및 16.1±1.8℃였고, 평균 습도와 표준편차는 75.4±7.6% 및 82.6±6.7%로 각각의 시험포장에서 온도와 습도의 변동계수(Coefficient variation, CV%)가 6.0~11.6% 수준으로 유사하였다. 약제처리후 시험포장 I 및 포장 II에서 채취한 딸기의 시험포장별 평균 무게와 표준편차의 범위는 22.4±1.5~32.9±0.3 g으로 유사하였으며, 시험포장별 시료무게에 따른 변동계수는 15% 이내로 유사하였다.

분석법 검증

딸기 중 분석법 정량한계는 acequinocyl 및 clothianidin 0.01 m/kg, diflubenzuron 0.00025 mg/kg, thiacloprid 0.005 mg/kg, thiamethoxam 0.05 mg/kg으로 산출되었고, 표준용액 검량선의 회귀식에 의한 결정계수(r^2)는 0.996~0.999로 직선성을 확인하였다. Acequinocyl, clothianidin, diflubenzuron, thiacloprid의 회수율은 정량한계 10배 및 50배 농도에서 평균 70.9~104.9%, 변이계수는 0.5~8.7%였으며, thiamethoxam의 회수율은 정량한계 및 정량한계 10배 농도에서 평균 92.9~96.4%, 변이계수는 2.7~4.6%로 생산단계 잔류허용기준 설정을 위한 잔류성시험 분석법 검증 기준인 회수율 70～110% 및 변이계수 20% 이내였다(MFDS, 2014).

일자별 잔류량, 감소상수 및 생물학적 반감기

시설재배조건에서 생산단계 딸기에 시험약제 acequinocyl,

clothianidin, diflubenzuron, thiacloprid 및 thiamethoxam를 처리한 후 채취한 0일차 시료의 잔류량은 acequinocyl 0.31~0.72 mg/kg, clothianidin 0.025~0.034 mg/kg, diflubenzuron 0.07~0.11 mg/kg, thiacloprid 0.34~0.78 mg/kg, thiamethoxam 0.14~0.23 mg/kg이었고, 각각의 시험농약에 대한 딸기 중 잔류허용기준은 1.0, 0.5, 2.0, 2.0 및 1.0 mg/kg으로 모든 농약이 약제처리 후 0일차에 잔류허용기준 이하로 잔류하였다(Table 1, Fig. 1).

시설재배 딸기에서 시간경과에 따른 잔류량으로 부터 통계학적 방법에 의한 회귀분석을 수행하여 시험포장 1, 2의 감소상수(95% confidence level)의 하한값은 acequinocyl 0.1196과 0.0885, clothianidin 0.0516과 0.0610, diflubenzuron 0.2577과 0.3634, thiacloprid 0.0875와 0.0655, thiamethoxam 0.0714 및 0.0578이었고, 생물학적 반감기는 acequinocyl 4.4일과 6.4일, clothianidin 8.3일과 9.0일, diflubenzuron 1.4일과 1.3일, thiacloprid 6.4일과 7.7일, thiamethoxam 7.1일과 7.6일로 시험포장에 따른 반감기가 유사하였다(Table 2). 이전의 연구에서 시험농약의 농산물 중 반감기가 acequinocyl은 깻잎에서 2.8일, clothianidin은 복숭아에서 1.3일. thiacloprid은 토마토에서 1.9일, 오이에서 1.8일, thiamethoxam은 엇갈이배추 2.3일이었으며, 농산물 중 농약의 반감기의 차이는 작물의 종류, 성장단계, 무게, 수확시기, 재배환경, 처리방법, 처리시기, 처리량 등의 영향으로 나타날 수 있다[6-12].

본 연구에서는 처리한 시험약제는 딸기에 등록된 농약제품 중 유효성분함량이 높고, 최종약제살포 후 수확일이 짧아 잔류가능성이 높은 안전사용기준(Critical Good Agricultural Practice, cGAP)에 해당하는 제품을 선정하여 살포하였고, 살포 후 0일차에 채취한 시료의 잔류량은 소비자의 안전성에 근거하여 설정된 농약별 잔류허용기준의 4.5～70%로 낮은 수준이었으며, 소비자가 유통단계에서 섭취할 수 있는 딸기에 해당되는 최종살포 후 수확일의 평균 농약잔류량은 농약별 잔류허용기준의 1.1～36%로 소비자에게 안전한 수준이었다. 미국 농무부(U.S. Department of Agriculture, USDA)의 2018년 pesticide data program에서 딸기중 26종 농약이 검출되었지만, 잔류량은 모두 잔류허용기준이하로 안전한 수준이었으며, acequinocyl, clothianidin, diflubenzuron, thiacloprid 및 thiamethoxam은 국내외 농산물 중 모니터링에서 검출되고 있지만, 허용기준이하로 안전한 수준이었다[13-15].

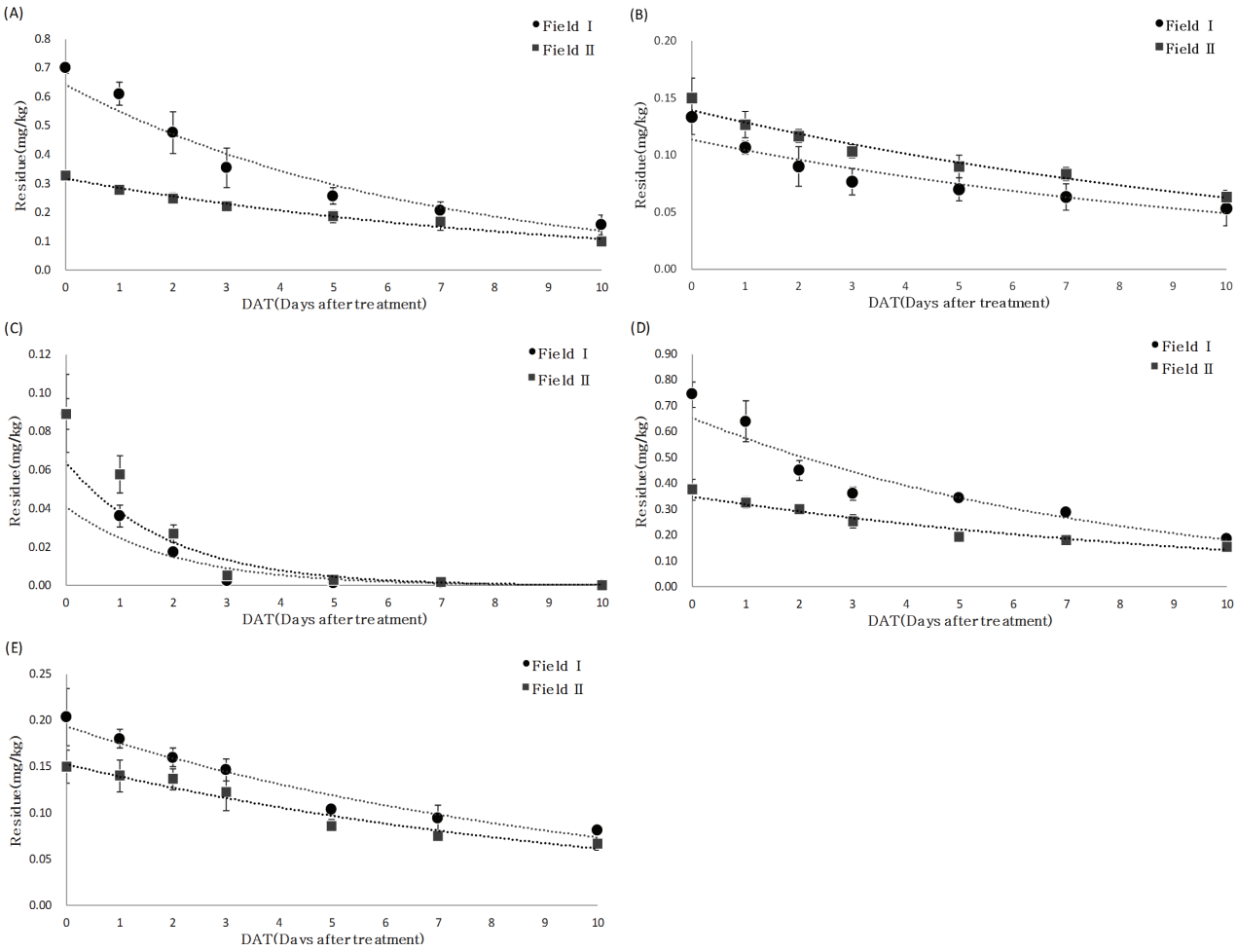

Fig. 1. Dissipation curves and half-lives of acequinocyl (A), clothianidin (B), diflubenzuron (C), thiacloprid (D) and thiamethoxam (E) on Strawberry in plastic-covered greenhouse.

Table 2. Regression analysis for the dissipation of acequinocyl, clothianidin, diflubenzuron, thiacloprid and thiamethoxam on strawberry in plastic-covered greenhouse

Pesticide	Test Field	Dissipation regression equation[a)]	Dissipation rate constant[b)]	Biological half-life (day)	PHI[c)] (days)	Residue (mg/kg)	%MRL[d)]
Acequinocyl	Field Ⅰ	$y=0.6426e^{-0.1560x}$ (r^2=0.9605)	0.1196 ~ 0.1924	4.4	2	0.48	48
	Field Ⅱ	$y=0.3192e^{-0.1076x}$ (r^2=0.9768)	0.0885 ~ 0.1267	6.4	2	0.25	25
	Average	$y=0.4816e^{-0.1465x}$ (r^2=0.9670)	0.1154 ~ 0.1776	4.7	2	0.36	36
Clothianidin	Field Ⅰ	$y=0.1140e^{-0.0839x}$ (r^2=0.8993)	0.0516 ~ 0.1162	8.3	3	0.08	16
	Field Ⅱ	$y=0.1374e^{-0.0771x}$ (r^2=0.9681)	0.0610 ~ 0.0932	9.0	3	0.10	20
	Average	$y=0.1256e^{-0.0794x}$ (r^2=0.9377)	0.0559 ~ 0.1029	8.7	3	0.09	18
Diflubenzuron	Field Ⅰ	$y=0.0410e^{-0.4984x}$ (r^2=0.8500)	0.2577 ~ 0.7391	1.4	2	0.02	0.9
	Field Ⅱ	$y=0.0646e^{-0.5230x}$ (r^2=0.9342)	0.3634 ~ 0.6826	1.3	2	0.03	1.4
	Average	$y=0.0530e^{-0.5107x}$ (r^2=0.9040)	0.3194 ~ 0.7021	1.4	2	0.02	1.1
Thiacloprid	Field Ⅰ	$y=0.6539e^{-0.1285x}$ (r^2=0.9287)	0.0875 ~ 0.1694	5.4	2	0.45	23
	Field Ⅱ	$y=0.3501e^{-0.0904x}$ (r^2=0.9458)	0.0655 ~ 0.1153	7.7	2	0.30	15
	Average	$y=0.5019e^{-0.1133x}$ (r^2=0.9478)	0.0827 ~ 0.1439	6.1	2	0.38	19
Thiamethoxam	Field Ⅰ	$y=0.1945e^{-0.0983x}$ (r^2=0.9466)	0.0714 ~ 0.1251	7.1	2	0.16	16
	Field Ⅱ	$y=0.1527e^{-0.0908x}$ (r^2=0.9517)	0.0673 ~ 0.1143	7.6	2	0.13	13
	Average	$y=0.1737e^{-0.095x}$ (r^2=0.9524)	0.0706 ~ 0.1194	7.3	2	0.15	15

a) Significant at $p < 0.05$ by the F-test
b) Significant at $p < 0.05$ by the t-test
c) Pre-harvest intervals
d) (Residues at PHI/Maximum Residue Limit) × 100

식품의약품안전처의 생산단계 농약 잔류허용기준 설정을 위한 원칙에 근거하여 clothianidin, diflubenzuron, thiacloprid 및 thiamethoxam의 딸기에 대한 cGAP의 최종약제살포후 수확일(pre-harvest intervals, PHI)에 시험포장 1, 2의 평균잔류량의 잔류허용기준 대비 잔류수준은 각각 18%, 1.1%, 19% 및 15%였고, acequinocyl을 제외하고 잔류수준(%)이 20%미만으로 잔류량이 낮으므로, 딸기에 대한 생산단계기준은 시험포장 1,2의 결과에서 큰 감소상수의 하한값을 적용하고, acequinocyl은 잔류허용기준 대비 PHI의 잔류수준(%)이 36%로 20~60%범위에 해당되어 시험포장 1,2의 결과로부터 평균 감소상수의 하한값을 적용하여 설정할 수 있다 (Table 2). 딸기에 대하여 생산단계기준에서 설정되어 있는 농약의 감소상수의 평균과 표준편차로부터 감소상수의 평균 ±2SD를 95% 신뢰범위로 설정하여, 시험농약에 대한 감소상수의 유사성을 확인하였으며, acequinocyl, clothianidin, thiacloprid 및 thiamethoxam은 95% 신뢰범위 이내였고, diflubenzuron은 95% 신뢰범위를 벗어났으나, 이는 초기잔류량(0일차, 0.07~0.11 mg/kg)이 낮으면서, 3일차에 0.003~0.005 mg/kg로 빠르게 감소하는 것에 기인한 것으로 판단되며, FAO/WHO 농약잔류전문가위원회(Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues, JMPR) 2002년 보고서의 농산물 중 잔류량 수준이 본 연구의 잔류량 수준과 유사하였

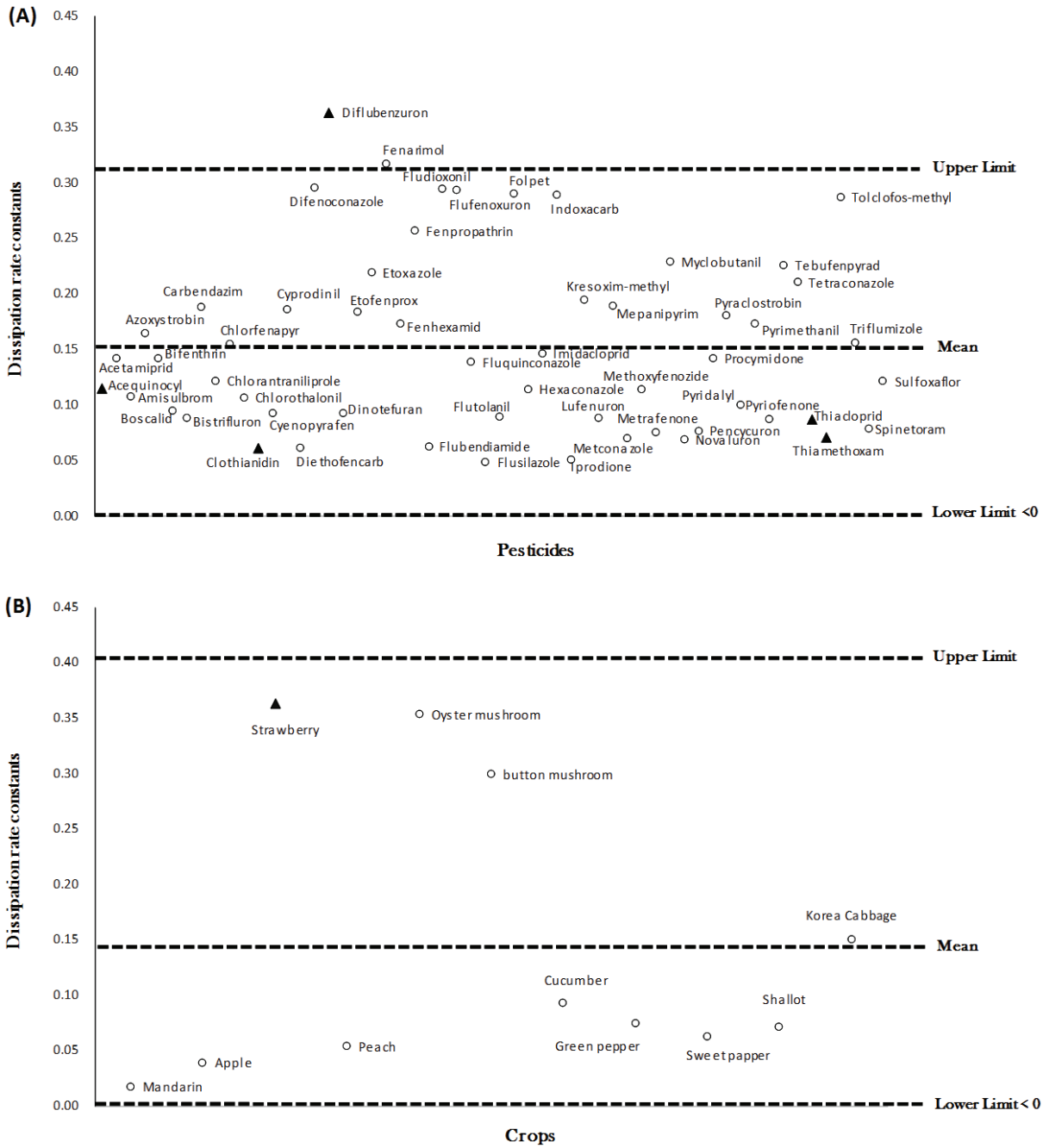

Fig. 2. Dissipation rate constant evaluation of pesticides on strawberry (A) and diflubenzuron on crops (B).

고, diflubenzuron에 대한 생산단계잔류허용기준이 설정되어 있는 농산물 중 감소상수의 유사성확인에서는 95% 신뢰범위 이내였다[Fig. 2, 16-17].

본 연구는 국내에서 딸기에 등록되어 사용되고 있는 농약에 대한 생산단계에서의 일자별 잔류량 및 감소경향예측을 통하여 유통단계에서 농약잔류허용기준을 초과하는 부적합율을 감소시켜, 생산자에게 경제적 손실을 최소화하고, 소비자의 안전성 확보를 위한 기초자료로 활용할 수 있다.

Note

The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgement

This research was supported by the Ministry of Food and Drug Safety, Republic of Korea (grant number: 17162MFDS010).

References

1. Kim YJ, Kim JH, Kwon YS, Song JW, Seo JS (2017) Residual characteristics and monitoring of cyenopyrafen and cyflumetofen in strawberries for export. Korean Journal of Environmental Agriculture, 36(4), 279-287. https://doi.org/10.5338/KJEA.2017.36.4.35.
2. Lee HS, Hong SM, Kwon HY, Kim DB, Moon BC (2017) Comparison of residue patterns between foliar application and drenching in export strawberry. Journal of Applied Biological Chemistry, 60(4), 313-319. https://doi.org/10.3839/jabc.2017.049.
3. Kwak SY, Lee SH, Jeong HR, Nam AJ, Sarker A, Kim HY, Lim CU, Cho HJ, Kim JE (2019) Variation of pesticide residues in strawberries by washing and boiling processes. Korean Journal of Environmental Agriculture, 38(4), 281-290. https://doi.org/10.5338/KJEA.2019.38.4.38.
4. Lee DY, Jo HJ, Jeong DK, Goo YM, Hwang MR, Kang NJ, Kang KY, Kim JH (2018) Residual characteristics of pesticides used for powdery mildew control on greenhouse strawberry. Journal of Agriculture & Life Science, 52(2), 99-106.
5. Park, JE, Hwang, EJ, Chang, HR (2017) Sediment Toxicity Assessment of Pesticides using *Chironomus riparius* Acute and Chronic Effect. Korean Journal of Environmental Agriculture, 36(2), 80-86. https://doi.org/10.5338/KJEA.2017.36.2.18.
6. Abdallah OI, El-Hamid RMA, Raheem EHA (2019) Clothianidin residues in green bean, pepper and watermelon crops and dietary exposure evaluation based on dispersive liquid-liquid microextraction and LC–MS/MS. Journal of Consumer Protection and Food Safety, 14(3), 293-300.
7. Jin YD, Lim SJ, Kim SS, Choi GH, Lee HW, Jeong DY, Moon BC, Ro JH (2017) Effect of bagging technique on the residue patterns of thiacloprid and lufenuron in grape fruit (*Vitis labrusca* L.). The Korean Journal of Pesticide Science, 21(1), 42-48.
8. Lee EY, Kim DK, Park IY, Noh HH, Park YS, Kim TH, Jin CW, Kim KI, Yun SS, et al. (2008) Residue patterns of indoxacarb and thiamethoxam in Chinese cabbage (*Brassica campestris* L.) grown under greenhouse conditions and their estimated daily intake. Korean Journal of Environmental Agriculture, 27(1), 92-98.
9. Lee EY, Noh HH, Park YS, Kang KW, Lee KH, Park HK, Yun SS, Jin CW, Han SK, Kyung KS (2009) Residual characteristics of Neonicotinoid Insecticide dinotefuran and thiacloprid in cucumber. The Korean Journal of Pesticide Science, 13(2), 98-104.
10. Na TW, Rahman MM, Park JH, Yang A, Park KH, El-Aty AA, Shim JH (2012) Residual pattern of acequinocyl and hydroxyacequinocyl in perilla leaf grown under greenhouse conditions using ultra performance liquid chromatography-photo diode array detector with tandem mass confirmation. Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry, 55(5), 657-662.
11. Omirou M, Vryzas Z, Papadopoulou-Mourkidou E, Economou A (2009) Dissipation rates of iprodione and thiacloprid during tomato production in greenhouse. Food Chemistry, 116(2), 499-504.
12. Park JH, Lim JS, Yoon JY, Moon HR, Han YH, Lee YJ, Lee KS (2012) Establishment of Pre-Harvest Residue Limits (PHRLs) of Insecticide Clothianidin and Fungicide Fluquinconazole on Peaches during Cultivation Period. Korean Journal of Environmental Agriculture, 31(3), 271-276. https://doi.org/10.5338/KJEA.2012.31.3.271.
13. Kim NK, Lee SH, Nam YJ, Moon KM, Park MH, Yun MH., Kim MY, Jang HM, Shin BS (2011) Monitoring of neonicotinoid pesticide residues in paprika using UPLC-MS/MS from Gyeongnam region. The Korean Journal of Pesticide Science, 15(1), 15-21.
14. Park SH, Han CH, Kim AK, Shin JM, Lee JK, Park YH, Kim JM, Hwang LH, Chang MS, et al. (2014) Analysis of diflubenzuron in agricultural commodities by multiresidue method. The Korean Journal of Pesticide Science, 18(4), 269-277. https://doi.org/10.7585/kjps.2014.18.4.269.
15. Stachniuk A, Szmagara A, Czeczko R, Fornal E (2017) LC-MS/MS determination of pesticide residues in fruits and vegetables. Journal of Environmental Science and Health, Part B, 52(7), 446-457. https://doi.org/10.1080/03601234.2017.1301755.
16. Hwang EJ, Park JE, Kwon CH, Kim JS, Chang HR (2018) Residue dissipation behavior of bistrifluron and cyenopyrafen in peach for the cultivation periods under field conditions. Korean Journal of Environmental Agriculture, 37(1), 41-48. https://doi.org/10.5338/KJEA.2018.37.1.07.
17. Moser H, Römbke J (2009) Ecotoxicological characterization of waste: results and experiences of an international ring test, pp. 73-75, Springer Science & Business Media.