

Research Article



CrossMark

Open Access

연작으로 인한 토양잔류 Procymidone의 비의도적 후작물 흡수이행

곽세연¹, 이상협¹, Aniruddha Sarker¹, 김효영², 신병곤², 김장억^{1*}

¹경북대학교 농업생명과학대학 응용생명과학부 환경생명화학전공,

²국립농산물품질관리원 시험연구소 안전성분석과

Uptake and Carry-over of Procymidone Residues to Non-target Succeeding Crop from Applied on Preceding Crop

Se-Yeon Kwak¹, Sang-Hyeob Lee¹, Aniruddha Sarker¹, Hyo-Young Kim², Byung-Gon Shin² and Jang-Eok Kim^{1*}
(¹Major in Environment and Life Chemistry, School of Applied Biosciences, College of Agriculture and Life Sciences, Kyungpook National University, Daegu 41566, Korea, ²Safety Analysis Division, Experiment Research Institute, National Agricultural Products Quality Management Service, Kimcheon 39660, Korea)

Received: 17 September 2021/ Revised: 24 September 2021/ Accepted: 26 September 2021

Copyright © 2021 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

Se-Yeon Kwak

<https://orcid.org/0000-0002-5372-792X>

Jang-Eok Kim

<https://orcid.org/0000-0003-1412-3939>

Abstract

BACKGROUND: Pesticides can persist in soil due to multiannual uses. To decrease the concerns for potential carry-over of such residues from treated soil during preceding crop cultivation to non-target crops grown in rotation, an uptake study of procymidone was conducted under the actual cultivation conditions in Korea.

METHODS AND RESULTS: Procymidone was sprayed twice by foliar application with recommended and double dose according to the safe use guidelines for Korean cabbage up to 14 days before harvest. Arable land was kept fallow for 4 days after harvesting Korean cabbage, and spinach was cultivated as a succeeding crop. Initial residues in soil were 5.670-14.175 mg/kg that were degraded to 3.098-4.555 mg/kg until harvest of Korean cabbage, and then persisted at 1.026-1.300 mg/kg by spinach harvest. Procymidone residues in edible part of succeeding crops from soil uptake were in range of 0.020-0.048 mg/kg for recommended dose and 0.055-0.116 mg/kg for double dose. Root concentration factor

(RCF) values of procymidone at different concentration ranged from 0.053 to 0.123, and translocation factor (TF) ranged from 0.176 to 0.768 for spinach. The value of TF was higher than RCF, indicating that the capability of translocation to shoot was relatively higher than that of root uptake and accumulation.

CONCLUSION: Procymidone applied on Korean cabbage can be carried-over to spinach and detected at a level similar to MRL (0.05[†] mg/kg). Therefore, this study suggests a follow-up study for establishment of plant back interval (PBI) of succeeding crops reflecting the actual agricultural conditions as this study.

Key words: Carry-Over, Preceding Crop, Procymidone, Succeeding Crop, Uptake

서론

분해가 느려 토양 잔류성이 길거나 고농도 및 다빈도로 사용되는 농약성분의 농약 허용물질목록관리제도(positive list system, PLS) 위반 우려에 대한 대응 방안으로 농약 처리 후 작물 식재일(Plant Back Interval, PBI) 설정 및 후작물 오염 농약의 잔류허용기준 설정을 위한 연구들이 국내에서 이루어지고 있다[1-4]. PBI를 설정하여 관리하고 있는 미국과 유럽연

*Corresponding author: Jang-Eok Kim
Phone: +82-53-950-5720; Fax: +82-53-953-7233;
E-mail: jekim@knu.ac.kr

합의 경우 OECD에서 정하고 있는 가이드라인[OECD, 2018]을 준수하여 연작 시 휴경 기간을 7-30일, 60-270일, 270-365일로 정하여 나지 토양에서 노지재배 시험을 하도록 정하고 있다[5]. 하지만 우리나라의 경우 좁은 재배 면적에서 토지이용도를 높이기 위해 휴경기간을 짧게 두고 혼작, 간작 및 연작을 관행적으로 하고 있기 때문에 국제적인 가이드라인을 따르기에 현실적인 제약이 많다고 할 수 있다. 따라서 현재 수행되고 있는 PBI설정 시험을 통한 농약의 안전관리 방안을 마련하기에 앞서, 전작물을 재배할 때 농약을 살포하고 해당 토양에서 후작물을 재배한 뒤 토양 및 작물 중 잔류량을 조사함으로써 실제 농업여건 및 잔류정도가 반영된 연구가 진행될 필요가 있다.

살균제 procymidone (N-(3,5-dichlorophenyl)-1,2-dimethylcyclopropane-1,2-dicarboximide)은 dicarboxamide계 보호 및 치료용 침투이행성 약제로 삼투압 신호전달 효소 MAPK (Mitogen-Activated Protein Kinase)를 저해함으로써 잣빛 곰팡이병 및 균핵병 방제에 탁월하기 때문에 전세계적으로 널리 사용되고 있다[6, 7]. 우리나라에서는 딸기, 오이, 수박, 부추에 대해 1회 살포 시 수화제의 경우 50%함량의 제품을 1,000배 희석하여 사용하도록 등록되어 있으므로 유효성분이 상당히 높은 농도로 살포되고 있다고 할 수 있다[Korea Crop Protection Association, 2021]. 따라서 procymidone을 반복 사용할 시 환경 및 작물 잔류 문제가 일어날 우려가 있으며, 이로 인해 인체 또는 환경에 대해 유해하다고 판단하여 2018년 정부에서는 procymidone의 식용작물 중 추가 등록을 제한하였다[국립농산물품질관리원 용역사업, 2019].

PLS제도 시행 전/후 경기도 유통 농산물 중 잔류농약 실태조사 결과, procymidone은 2018년 207건(15건), 2019년 98건(20건), 2020년 158건(8건) 검출(MRL초과)되어 작물 중 잔류 문제가 여전히 심각한 것으로 나타났다[8]. Procymidone의 토양 중 분해 반감기는 2.33-17.60일(스페인, 이탈리아 토양), 13-60일(뉴질랜드 토양), 7-161일(국내 인삼재배 토양)로 현재 사용 중인 농약 중 긴 편에 속하기 때문에 후작물 잔류시험을 통해 후작물로의 이행 가능성을 정확히 평가할 필요가 있다[9-11].

Park 등 (2019)이 보고한 인천광역시 유통 농산물의 최근 3년간 잔류농약 실태조사에 따르면 채소류 중 특히 엽채류에

서 부적합 판정 건수가 42건(71.2%)으로 가장 높게 나타났으며, Kim 등 (2013)의 선행 연구에서도 엽채류의 부적합율이 3년간 75%이상으로 가장 높게 나타났다. 엽채류는 생물학적으로 잎이 넓어 농약이 살포될 경우 표면에 부착량이 높을 뿐만 아니라, 제한된 면적 내에서 조밀하게 재배되기 때문에 병해충 방제에 농약이 많이 소요되는 특성이 있다[12, 13]. 이러한 이유로 재배기간이 짧은 엽채류의 경우 procymidone의 후작물 이행에 대한 우려가 상당하다.

본 연구에서는 procymidone의 후작물 이행성을 조사하기 위해 전작물로 엇갈이배추를 재배할 때 살포된 procymidone의 토양 중 잔류양상을 조사하고, 동일한 포장에서 후작물로 시금치를 재배하여 procymidone의 시금치 중 잔류량 및 흡수이행성을 평가하였다.

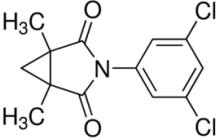
재료 및 방법

농약 및 시약

시험 농약 procymidone 표준품은 2,000 µg/mL로 조제된 AccuStandard® (New Haven, CT, USA)에서 구입하였고, acetone, acetonitrile 및 water는 HPLC grade의 Honeywell Burdick & Jackson Inc. (Muskegon, MI, USA)의 제품을 구입하여 사용하였다(Table 1). Procymidone의 잔류분석을 위해 Phenomenex® (Torrance, CA, USA)의 roQ™ QuEChERS extraction packets, EN method (anhydrous magnesium sulfate 4.0 g, sodium chloride 1.0 g, sodium citrate 1.0 g, disodium citrate sesquihydrate 0.5 g) 및 roQ™ QuEChERS dSPE Kit (150 mg MgSO₄, 25 mg PSA)를 구입하여 사용하였다.

추출 및 정제를 위한 시험 기구로 Collomix GmbH (Gaimersheim, Germany)의 대용량 시료 전처리용 shaker (VIBA 330), LABOGENE (대전, 대한민국)의 Table-tip, High-speed Centrifuges 1580과 Sigma Laborzentrifugen GmbH (Osterode am Harz, Germany)의 Sigma Laborzentrifugen™ 1-15를 사용하였다. 후작물 흡수이행 시험을 위한 농약 제품은 procymidone 50% 수화제 [㈜동방아그로, 스미렉스]를 구입하여 사용하였다.

Table 1. Chemical structure and physico-chemical properties of procymidone

Pesticide	Procymidone
Chemical structure	
Chemical name	N-(3,5-dichlorophenyl)-1,2-dimethylcyclopropane-1,2-dicarboximide
Molecular weight	284.1
Solubility	In water 4.5 mg/L (25 °C)
Log P	3.14 (26 °C)

약제 살포 및 후작물 이행 시험

공시 작물인 엇갈이배추와 시금치는 '겨우내숨음(사카타코리아)' 및 '월동시금치(다농)' 품종으로 시험 포장은 경상북도 칠곡군 왜관읍 금남리에 위치한 포장을 임대하여 시설재배 하였다. 전작물인 엇갈이배추는 반복 당 2 m × 5 m 크기로 3반복으로 구획하고 처리구 간 완충구는 1 m를 두어 10 cm × 10 cm의 재식밀도로 2019년 4월 4일에 파종하여 36일간 재배하였다. 시험 농약인 procymidone의 등록 품목 중 부추가 시험작물인 엇갈이배추 및 시금치에 적용 가능한 유사작물로 판단되어 부추에 등록된 안전사용기준(KCPA, 2019)에 따라 경엽 살포하였다. 살포용액은 기준량(1,000배 희석, 0.06 g a.i./m²) 및 배량 (500배 희석, 0.12 g a.i./m²) 두 수준으로 물에 희석하여 조제한 뒤 전작물인 엇갈이배추 수확 21일(2019년 4월 19일) 및 14일 전(2019년 4월 26일) 총 2회 살포하였다.

전작물인 엇갈이배추를 재배한 후 4일간 휴경을 가지며 토양 균질화를 위해 로터리 작업을 한 뒤 동일 포장 및 구획에 후작물인 시금치를 파종하여 2019년 5월 16일부터 2019년 6월 23일까지 41일간 연속 재배하였다.

토양 및 작물 시료 채취

토양 시료의 경우 전작물에 대한 첫 약제 살포일로부터 후작물 최종 수확일까지 0, 7(살포전), 7(살포후, DAT 0), 14, 21, 30, 40, 50, 53, 56, 59, 62 및 65일에 경시적으로 채취하였다. 채취 시 반복구 당 표층 0-10 cm 깊이의 토양을 1 kg 이상 채취하여 2 mm 체로 쳐 분석시료로 사용하였다.

작물 시료 중 전작물인 엇갈이배추는 최종 약제 살포 14일 후(DAT 14)에 일시 수확하여 지하부인 뿌리와 지상부인 가식부로 구분하였다. 지하부의 경우 뿌리 표면의 토양입자를 흐르는 물로 가볍게 세척하였으며 각 부위별 시료에 드라이아이스를 첨가하여 균질화 한 뒤 -20°C 이하의 냉동고에 잔류분석 전까지 보관하였다.

후작물인 시금치는 파종 25일부터 3일 간격으로 최종 약제 살포 후 46, 49, 52, 55 및 58일차에 총 5회 연속 채취하여 지하부와 지상부로 구분한 뒤 드라이아이스를 첨가하여 균질화 한 뒤 시료로 이용하였다.

Procymidone 잔류 분석법

각 분석 시료 중 procymidone의 추출 및 정제는 식품의약품안전처 고시 제2016-148호의 농산물 등의 유해물질 분석법(MGL, 2016)을 토대로 시료의 특성에 맞게 변형하여 적용하였다. 토양시료 10 g을 칭량한 뒤 습윤화를 위해 water 10 mL를 첨가하여 15분간 방치하였다. 작물 시료의 경우 습윤화 과정을 생략하고 acetonitrile 10 mL를 첨가하여 1분간 시료 전처리용 shaker를 이용해 고속 진탕한 뒤, 4 g MgSO₄, 1 g NaCl, 1 g NaCitrate, 0.5 g disodium citrate sesquihydrate를 넣고 2분간(토양시료 10분) 강하게 진탕 추출하였다. 진탕 후 3,000 rpm으로 5분 동안 원심분리한 뒤 상등액 유기용매층을 1 mL 취하여 25 mg PSA, 150 mg

magnesium sulfate를 포함하는 분상고체상추출(d-SPE) 튜브에 넣고 1분간 진탕하였다. 그 후 10,000 rpm으로 3분 동안 진탕한 다음 멤브레인 필터(0.2 μm, Nylon)로 여과하였으며, 최종 시료 추출액 1.0 μL씩 GC-MS/MS에 주입해 잔류량을 산출하였다.

ZB-5MSplus [30 m (L) × 0.25 mm(I.D.) × 2.6 μm (film thickness)] capillary column을 장착한 GC-MS/MS (Shimadzu GCMS-TQ8050, Japan)를 이용하여 electron ionization(EI) 방법으로 이온화하여 분석하였다. 주입 온도는 280°C, ion source의 온도는 250°C로 설정하였으며, column 온도는 90°C로 3분간 유지한 후 20°C/분으로 120°C까지 승온한 뒤 8°C/분으로 300°C까지 승온하여 3분간 유지하였다. Multiple reaction monitoring (MRM) 정량분석을 위한 정량이온으로 285.00 > 96.00 m/z, 정성이온으로 283.00 > 255.00 m/z를 선정하여 기기분석을 수행하였다.

회수율 시험 및 매질보정 검량선 작성

Procymidone 표준용액 1.0 mg/L를 무처리 토양 및 작물 부위별 시료에 각각 0.1 및 0.5 mL 첨가하여 잔류량이 0.01 및 0.05 mg/kg이 되도록 처리한 후 확립한 추출 및 정제 방법에 따라 3반복으로 회수율 시험을 수행하였다.

1.0 mg/kg procymidone 표준용액을 1 mL vial에 0.1 mL 분취한 후 농축하여, 상기의 분석법으로 얻은 무처리 시료 추출액 1 mL로 재용해하였다. 조제된 0.1 mg/kg 매질보정 표준혼합용액을 무처리 시료용액으로 희석하여 정량분석을 위한 매질보정 검량선을 작성하였다.

반감기 및 흡수이행계수 산출

토양 중 procymidone의 경시적 잔류량을 나타낸 그래프로부터 유도된 농약의 초기농도(C_0 , mg/kg)와 t 시간 후 농약의 농도(C_t , mg/kg)의 관계를 나타낸 지수감소식 $C_t = C_0 \cdot e^{-kt}$ 에서 감소상수(k)를 도출하였다. 최종 토양 중 procymidone의 반감기(T)는 앞서 도출된 k 를 first-order kinetic에 따라 $T = \ln(2)/k$ 에 대입하여 산출하였다.

토양 중 농약의 작물 흡수정도를 나타내는 계수 중 RCF (root concentration factor)는 토양 중 농약의 농도(C_{soil})에 대한 작물 뿌리로 흡수된 농약의 농도(C_{root}) 비로써 아래의 식(1)과 같이 산출하였다.

$$RCF = \frac{C_{root} \text{ (mg/kg)}}{C_{soil} \text{ (mg/kg)}} \quad (1)$$

작물의 뿌리로 흡수된 농약이 지상부로 이행되는 정도를 나타내는 계수인 TF(translocation factor)는 작물 뿌리 중 농약의 농도(C_{root})와 지상부 중 농약의 농도(C_{shoot})의 비로써 식(2)과 같이 산출하였다[14].

$$TF = \frac{C_{shoot} \text{ (mg/kg)}}{C_{root} \text{ (mg/kg)}} \quad (2)$$

결과 및 고찰

Procymidone의 잔류분석법 검증

GC-MS/MS로 분석한 procymidone의 최소검출량(minimum detectable amount, MDA)은 0.001 ng, 분석법상의 정량 한계(limit of quantification, LOQ)는 0.001 mg/kg이었다. 토양 및 작물 부위별 시료 중 procymidone의 정량 분석을 위해 LOQ수준을 포함하도록 0.001, 0.002, 0.005, 0.01, 0.02 및 0.05 mg/kg 농도로 매질보정 검량선을 작성하였다. 그 결과 상관계수(R^2) 0.999이상의 양호한 직선성을 보였다. 각 시료에 대해 LOQ의 10배(0.01 mg/kg) 및 50배(0.05 mg/kg) 수준으로 회수율시험을 수행한 결과 Table 2와 같이 84.0-120.0%, 변이계수(CV)는 2.8-9.6%로 개별 단성분 잔류분석 기준인 회수율 70-120% 및 CV 10%이하를 만족하였다. 분석 시 chromatogram상의 방해물질은 관찰되지 않았다.

토양 중 procymidone의 잔류량 변화

엇갈이배추와 시금치를 재배한 시험 토양의 물리화학적 특성을 조사한 결과, 토양 입자의 경우 모래 44.5%, 미사 44.0%, 점토 11.5%로 구성되어 있으며 유기물이 6.9% 포함된 양토로써, 전기전도도 및 pH는 4.7 dS/m 및 6.2로 나타났다. 전작물인 엇갈이배추 수확 21일 전, 첫 약제 살포한 후 채취한 토양 시료 중 procymidone은 기준량 처리구에서 2.666±0.144 mg/kg, 배양 처리구에서 5.729±0.363 mg/kg 잔류하였다. 이는 경엽 살포된 농약 중 엇갈이배추에 부착되지 않고 토양에 떨어져 잔류한 것으로 7일 후 최종 약제 살포 전까지 1.665±0.115 및 4.162±0.288 mg/kg으로 감소되었다. 최종 약제 살포 후 당일에 채취한 토양 시료 중 procymidone의 잔류량은 기준량 처리구에서 5.670±0.215

mg/kg, 배양 처리구에서 14.175±0.537 mg/kg이었다. 전작물인 엇갈이배추 수확(DAT 14)시 잔류량은 3.098±0.332 및 4.555±0.531 mg/kg이었다. 토양에 경운작업을 하여 후작물인 시금치를 파종한 뒤 토양 중 procymidone의 잔류량은 기준량 및 배양 처리구에서 2.411±0.137 및 2.530±0.353 mg/kg으로 나타나 22.2-44.5% 감소하였다. 토양 중 잔류농약은 경운작업으로 인해 토양환경 변화 및 토양 혼합 희석효과 등의 영향으로 감소할 수 있음을 확인 할 수 있었다[15].

최종 약제 살포 후부터 토양 중 procymidone의 경시적 잔류량 변화를 조사한 결과 두 농도에 대해 1차 지수 함수적으로 감소하는 것으로 나타났다. 기준량 처리구의 감소회귀식은 $C=5.6592 \cdot e^{-0.026x}$ ($R^2=0.9655$), 배양 처리구의 경우 $C=10.8295 \cdot e^{-0.033x}$ ($R^2=0.8869$)로 감소상수(k)가 도출되었다. 이에 따라 first-order kinetic 식에 대입한 토양 중 procymidone의 반감기는 기준량 처리구에 대해 26.7일, 배양 처리구에 대해 21.0일이었다. 이는 Hwang 등(2017)의 엽채류 상추재배 토양 중 procymidone의 분해 반감기(20.4 및 23.9일)와 유사한 것으로 나타났다[16].

후작물인 시금치를 재배하는 동안 토양 중 procymidone의 잔류량은 최종 약제 살포일에 비해 81.9-90.8%, 시금치 파종 후(DAT 23)에 비해 48.6-57.4% 분해 및 소실되어 최종 수확일에 기준량 처리구에서 1.026±0.056 mg/kg, 배양 처리구에서 1.300±0.122 mg/kg 잔류하였다(Fig. 1). 전작물 및 후작물 재배기간 동안 토양 중 procymidone은 상당량 분해 및 소실되었으나, 상대적으로 전작물 재배기간 동안 분해 및 소실 속도가 빠른 반면, 후작물 재배기간 동안 그 속도가 현저히 느려지는 것으로 나타났다. 이는 농약이 토양과 접촉 및 반응하는 시간이 증가함(aging)에 따라 흡착평형에 도달하거나 생물학적 이용가능성을 감소시켜 생물학적 분해가 줄어들기 때문에 나타나는 결과로 사료된다[17]. 따라서 본

Table 2. Recoveries for procymidone analysis in soil and each crop compartment

Sample	Fortification level (mg/kg)	Recovery (%)				Mean ^{a)} ± SD ^{b)}	LOQ ^{c)} (mg/kg)
		1	2	3			
Preceding crop	Soil	0.01	120.0	120.0	110.0	116.7±5.8	0.001
		0.05	110.0	103.0	104.0	105.7±3.8	
	Shoot	0.01	91.1	100.0	84.0	91.7±8.0	
		0.05	99.8	111.2	105.6	105.5±5.7	
	Root	0.01	99.2	102.2	90.0	97.1±6.3	
		0.05	111.6	114.6	108.4	111.5±3.1	
Succeeding crop	Soil	0.01	118.0	108.0	98.5	108.2±9.8	0.001
		0.05	94.4	107.0	91.8	97.7±8.1	
	Shoot	0.01	117.0	98.5	118.1	111.2±11.0	
		0.05	99.8	109.6	106.6	105.3±5.0	
	Root	0.01	104.0	94.0	88.0	95.3±8.1	
		0.05	95.2	92.0	109.6	98.9±9.4	

a) Mean of triplication; b) SD, Standard deviation; c) LOQ, Limit of Quantification

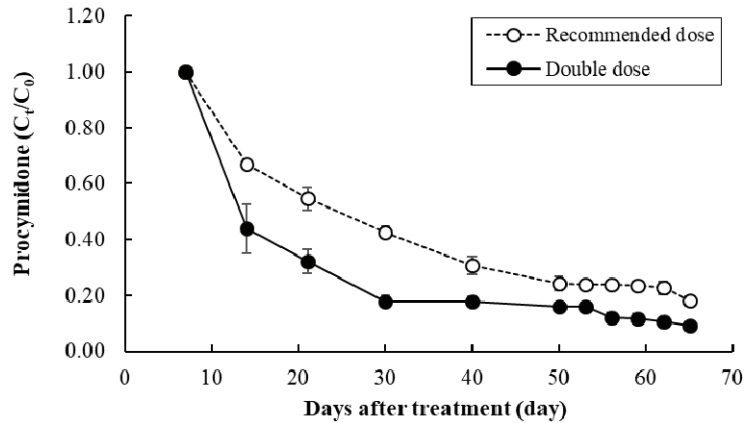


Fig. 1. Degradation of procymidone in soils treated with concentration of recommended dose and double dose during preceding and succeeding crop cultivation in rotation.

연구에서 진행한 시험기간 동안 토양 중 procymidone의 분해 반감기는 짧은 편으로 나타났지만, 상당 기간 토양에 계속해서 잔류할 가능성으로 해당 토양에 지속적으로 같은 농약을 사용할 경우 작물 이행 가능성은 훨씬 높아질 것으로 판단된다.

전작물 중 procymidone의 잔류량

안전사용기준에 따라 수확 14일 전까지 2회 경엽 살포한 후 약액이 완전히 마른 뒤 수확하여 전작물인 엇갈이배추 중 부착량을 조사하였다. 엇갈이배추 지상부 중 잔류량은 기준량 처리 시 25.207 ± 0.423 mg/kg, 배량 살포 시 136.121 ± 8.846 mg/kg으로 나타났으며, 약액 중 procymidone의 농도가 500 및 1,000 mg/kg이고 작물 중 부착되는 정도가 0.1~30%도 채 안되는 점을 감안하였을 때 최종 약제 살포 직 후 잔류할 수 있는 수준임을 알 수 있었다[18, 19]. 지하부의 경우 기준량에서 4.430 ± 0.024 mg/kg, 배량에서 4.625 ± 0.066 mg/kg으로 경엽 살포된 약액이 토양에 떨어지면서 지하부 표면에 부착되거나 확산되어 잔류한 것으로 사료된다. DAT 14에 일시 수확한 전작물 엇갈이배추 지상부 및 지하부 중 잔류량은 기준량 처리구에서 5.472 ± 0.576 및 1.059 ± 0.039 mg/kg, 배량 처리구에서 8.292 ± 0.313 및 1.147 ± 0.027 mg/kg으로 감소하였다. 엇갈이배추에 대한 procymidone의 국내 잔류허용기준은 현재 엽채류에 대한 그룹 잔류허용기준으로 0.05^T mg/kg이 설정 되어있으나, 이 기준의 경우 잠정 잔류허용기준으로 2021년까지 한시적으로 적용되기 때문에 PLS 일률기준인 0.01 mg/kg과 비교하였을 때 엇갈이배추 중 procymidone의 잔류량은 이를 초과하는 높은 수준이었다.

Procymidone의 후작물 흡수이행

엇갈이배추를 재배하였던 토양에서 연속재배한 후작물 시금치 중 procymidone의 부위별 잔류량은 Fig. 2와 같다. DAT 46부터 58까지 3일 간격으로 5회 수확한 시금치 지상부 시료 중 procymidone의 평균 잔류량은 기준량 처리구에서 0.035 ± 0.010

mg/kg, 배량 처리구에서 0.084 ± 0.024 mg/kg이었다(Fig. 2A). 시금치 지하부 중 procymidone의 평균 잔류량은 기준량 처리구에서 0.110 ± 0.034 mg/kg, 배량 처리구에서 0.146 ± 0.043 mg/kg이었다(Fig. 2B). 전작물 재배 시 토양에 잔류된 procymidone은 후작물 시금치로 흡수이행 되었으나, 각 부위별 잔류량의 경시적 감소경향은 나타나지 않았다. 이는 토양으로부터 procymidone이 뿌리를 통해 흡수되는 과정과 지상부로의 이동 및 증산작용이 동시에 일어나기 때문에 나타난 결과로 판단된다[14].

현재 우리나라에 설정된 시금치 중 procymidone의 잔류허용기준은 설정되어 있지 않지만, 엽채류에 대한 그룹 잔류허용기준 0.05^T mg/kg을 적용할 수 있다. 본 연구결과와 비교하였을 때 후작물 시금치 중 procymidone의 잔류량은 기준량 처리구의 경우 초과하지 않아 안전한 수준이라고 할 수 있으나, 배량 처리구의 경우 초과하는 것으로 나타났다. 또한, 엽채류에 대한 잠정 그룹 잔류허용기준이 삭제될 경우, PLS제도에 따라 0.01 mg/kg을 적용하게 되며, 두 처리구 모두 MRL을 초과하여 부적합 판정을 받을 것으로 판단된다.

Procymidone의 흡수이행능

토양 잔류 농약의 작물 흡수이행에 대한 연구는 다양한 환경적인 요인 및 농약의 물리화학적 특성 등을 고려한 수학 모델식 개발을 통한 예측 연구가 꾸준히 진행되고 있다. 이때, 실제 시험에 근거한 RCF(root concentration factor) 및 TF(translocation factor)값이 가장 기본적인 계수로 사용되고 있다. 두 계수를 통해 procymidone의 토양에서 시금치 뿌리로의 흡수능과 뿌리에서 지상부로의 이행능을 산출한 결과는 Fig. 3과 같다. 시금치에 대한 procymidone의 RCF값은 기준량 처리구의 경우 0.053-0.123, 배량 처리구의 경우 0.063-0.120으로 농도와 관계없이 평균 0.088로 산출되었다. 또한, TF값은 기준량 처리구에서 0.176-0.449, 배량 처리구에서 0.424-0.768로 배량 처리 시 더 높게 산출되었다.

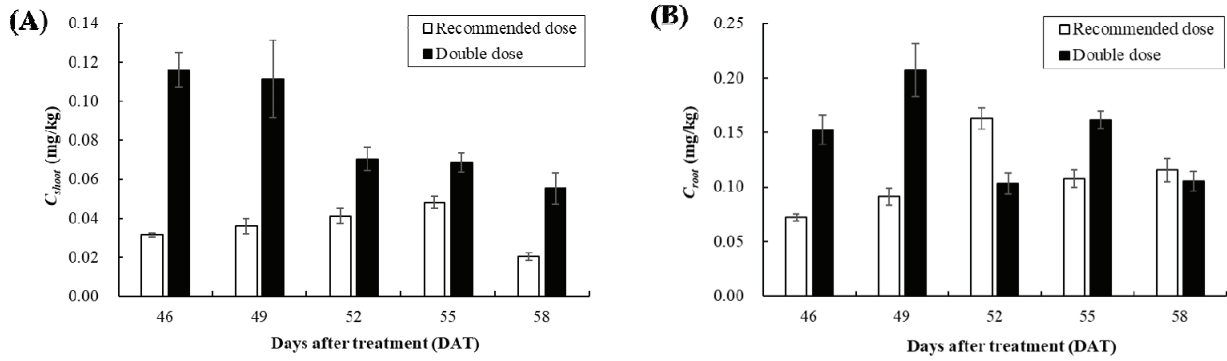


Fig. 2. Uptake concentrations of procymidone in shoot root of succeeding crop during spinach cultivation(A: shoot, B: root).

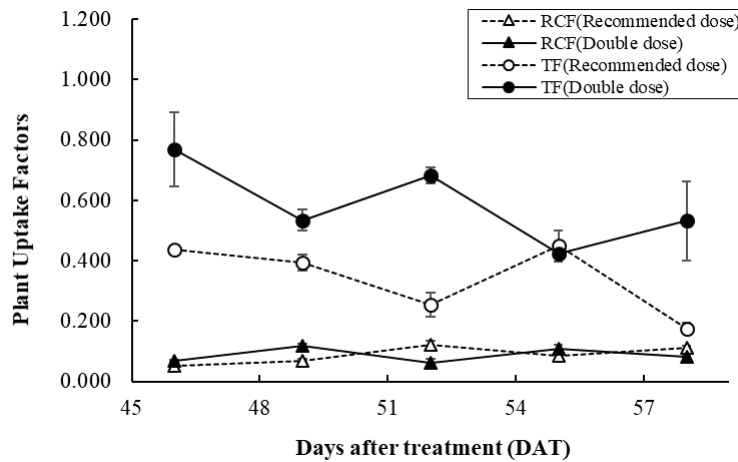


Fig. 3. Root concentration factor(RCF) and Translocation factor(TF) of procymidone from soil to root and root to shoot.

대개, RCF값의 경우 1보다 크면 토양에서 뿌리로의 흡수능과 뿌리에 축적되는 경향이 높고, TF값의 경우 1보다 크면 뿌리에서 지상부로의 이행능이 높아 지상부에 축적되는 경향이 높다고 평가한다[20]. 하지만 본 연구에서 산출된 RCF값은 0.1 미만으로 상당히 낮았으며, TF값의 경우 1보다 작지만 RCF값보다 높게 나타났다. 즉, 토양 잔류 procymidone은 시금치 뿌리로 흡수능은 적지만 작물체내로 흡수된 후 상대적으로 지상부로의 이동성이 높다고 할 수 있다. RCF값과 농약의 물리화학적 특성의 상관성에 대한 많은 연구에서 RCF값은 농약의 $\log K_{ow}$ 와 양의 상관관계를 보이므로 친유성이 높을수록 RCF가 높은 경향을 보이는 것으로 보고하고 있다 [21, 22]. Procymidone의 $\log K_{ow}$ 는 3.14로 비교적 비극성 농약에 속한다고 할 수 있으나, 뿌리로의 흡수능이 낮게 나타난 것은 농약의 작물 흡수에는 농약의 물리화학적 외에도 작물의 특성도 영향을 주기 때문에 나타난 결과로 판단된다. 특히 시금치 뿌리의 경우 잔뿌리가 적고 주근이 발달된 형태이므로 흡수 가능한 표면적이 작아 토양 중 procymidone의 흡수가 적게 된 것으로 사료된다. 반면, procymidone의 시금치에 대한 TF값의 경우 RCF보다 높게 나타났는데, procymidone의

물에 대한 용해도가 낮은 편임에도 불구하고 시금치 재배 기간 동안 시설 내 평균 온도가 27.7°C로 적정 재배온도(10-20°C)보다 높아 시금치의 호흡이 활발해져 증산류에 의해 비이온성 농약인 procymidone의 지상부로의 이동이 더 많이 일어난 결과로 사료된다.

토양 잔류 procymidone의 잔류분포

전작물에 살포된 procymidone은 상당량 토양에 잔류하게 되며, 이는 후작물을 재배하는 동안 그 수준이 일정시간 이후 유지되는 경향을 보인다. 본 연구에서 엇갈이배추 수확 후 시금치를 연속 재배하는 동안 procymidone의 토양-작물 잔류 분포는 Fig. 4와 같다. 기준량 처리시 procymidone은 Fig. 4A에 나타난 바와 같이 토양에 89.7%(1.026-1.361 mg/kg), 시금치 뿌리에 7.8%(0.072-0.163 mg/kg), 가식부인 지상부에 2.5%(0.020-0.048 mg/kg) 분포하는 것으로 나타났다. 배양 처리 시 토양에 88.0%(1.300-2.252 mg/kg), 시금치 뿌리에 7.7%(0.106-0.207 mg/kg), 지상부에 4.3%(0.055-0.116 mg/kg)로 살포 농도와 관계 없이 토양, 뿌리, 지상부에 비슷한 분포를 보였다.

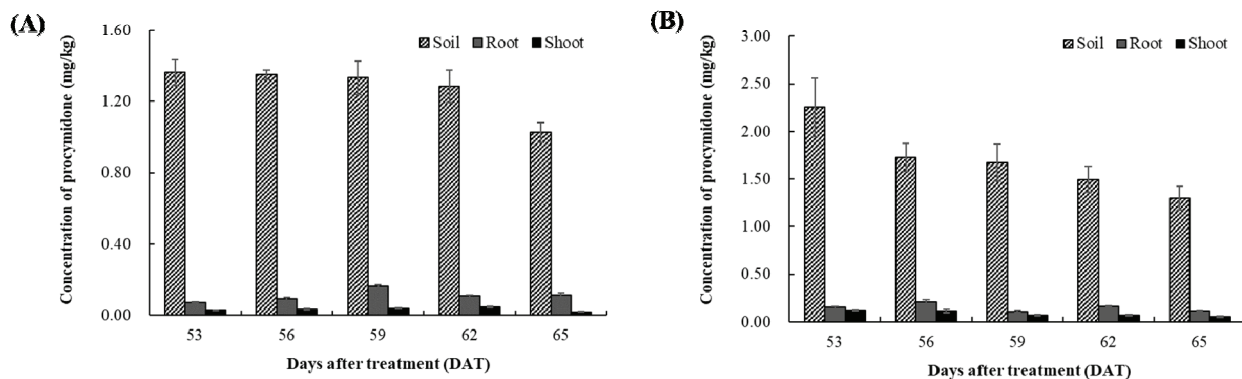


Fig. 4. Concentrations of procymidone distributed in soil and each compartment of spinach during experimental period.

선행 연구에서 토양 살포 농약 ethoprophos에 대한 후작물 흡수이행 시험을 수행한 결과 후작물인 시금치에서 5배량으로 처리하였을 때 정량한계(0.001 mg/kg)수준으로 검출되었으며 이는 MRL 미만인 수준으로 후작물 이행에 대한 우려가 없음을 확인한 바 있다[15]. 하지만 본 연구에서는 50% 함량의 제품을 1,000배 희석 후 2회 경엽살포 하였으므로 살포 약액 중 유효성분의 농도 뿐만 아니라 살포 중 토양에 떨어져 잔류하는 농도 또한 상당히 높게 나타났다. 이 토양 잔류 procymidone은 후작물로 재배된 시금치에 흡수이행되어 MRL을 초과할 우려가 있는 것으로 나타났다. 따라서 비의도적 후작물 이행 우려를 줄이기 위해 재배기간이 짧은 엽채류를 연속해서 재배할 경우 procymidone의 사용에 유의하여 토양 중 procymidone이 분해될 수 있도록 휴경기간이 너무 짧지 않게 경작할 필요가 있다. 또한, 본 연구에서는 2회 이내 살포하였으나 안전사용기준에 따르면 오이, 토마토, 고추 등 일부 작물의 경우 3회이상 살포가 가능하기 때문에 이들을 전작물로 재배할 경우 휴경기간을 더욱 길게 두고 후작물로 재배 기간이 긴 작물을 재배하는 것이 바람직하다고 생각된다.

농가에서 실제 재배하는 작부체계를 바탕으로 관행적인 재배 방식에 따라 수행된 본 연구결과를 기초자료삼아 이와 같은 연구를 확대하고 OCED 가이드라인에 준하여 우리나라 농업 여건에 맞는 휴경기간을 도입한 PBI설정 시험을 수행함으로써 최종적으로 PLS제도 시행에 따른 후작물 흡수이행에 대한 안전성을 확보할 필요가 있다.

Note

The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgement

This work was supported by a grant from the National Agricultural Products Quality Management Service of Korea in 2019.

References

- Hwang JI, Kwak SY, Lee SH, Kang MS, Ryu JS, Kang JG, Jung HH, Hong SH, Kim JE (2016) Establishment of safe management guideline based on uptake pattern of pesticide residue from soil by radish. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 35(4), 278-285. <https://dx.doi.org/10.5338/KJEA.2016.35.4.36>.
- Kwak SY, Hwang JI, Lee SH, Kang MS, Ryu JS, Kang JG, Hong SH, You OJ, Kim JE (2017) Plant uptake and residual patterns of insecticide dinotefuran by radish. *Korean Journal of Pesticide Science*, 21(3), 233-240. <https://doi.org/10.7585/kjps.2017.21.3.233>.
- Kim YE, Yoon JH, Lim DJ, Kim SW, Cho HJ, Shin BG, Kim HY, Kim IS (2021) Plant back interval of fluopyram based on primary crop-derived soil and bare soil residues for radish. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 40(2), 99-107. <https://doi.org/10.5338/KJEA.2021.40.2.12>.
- Son KA, Kim CS, Lee HS, Lee EY, Lee HD, Park SE, Lee JW, Hong SM, Cho BH et al. (2020) Survey on the pesticide residues in the soil after harvesting broccoli, head lettuce and lettuce. *Korean Journal of Pesticide Science*, 24(4), 361-373. <https://doi.org/10.7585/kjps.2020.24.4.361>.
- Lim DJ, Kim SW, Kim YE, Yoon JH, Cho HJ, Shin BG, Kim HY, Kim IS (2021) Plant-back intervals of imicyafos based on its soil dissipation and plant uptake for rotational cultivation of lettuce and spinach in greenhouse. *Agriculture*, 11(495), <https://doi.org/10.3390/agriculture11060495>.
- Zhang S, Li L, Meng G, Zhang X, Hou L, Hua X (2021) Environmental behaviors of procymidone in different type of Chinese soil. *Sustainability*, 13(6712), <https://doi.org/10.3390/su13126712>.

7. Di S, Wang Y, Xu H, Wang X, Yang G, Chen C, Yang X, Qian Y (2021) Comparison the dissipation behaviors and exposure risk of carbendazim and procymidone in greenhouse strawberries under different application method: Individual and joint applications. *Food Chemistry*, 354, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129502>.
8. Song SH, Kim KY, Kim YS, Ryu KS, Kang MS, Lim JH, Yoo NY, Han YR, Choi HJ et al. (2021) Comparative analysis of pesticide residues in agricultural products in circulation in gyeonggi-do before and after positive list system enforcement. *Journal of Food Hygiene and Safety*, 36(3), 239-247. <https://doi.org/10.13103/JFHS.2021.36.3.239>.
9. Lopez-Capel E, Kennedy A, Wilkins RM (2002) Fate of the dicarboximide fungicide procymidone in alkaline greenhouse soils from Almeria (Spain) and Albenga (Italy). *Brighton Crop Protection Conference Pests And Diseases*. 1, 291-296.
10. Sarmah A.K, Close M.E, Mason N.W.H (2009) Dissipation and sorption of six commonly used pesticides in two contrasting soils of New Zealand. *Journal of Environmental Science and Health*, 44, 325-336, <https://doi.org/10.1080/03601230902800960>.
11. Kim HK, Lee GS (2002) Effect of coverings on the growth of ginseng and the persistency of procymidone in growing soils. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 21(1), 24-30. <https://doi.org/10.5338/KJEA.2002.21.1.024>.
12. Park JE, Lee MY, Kim SH, Song SM, Park BK, Seo SJ, Song JY, Hur MJ (2019) A survey on the residual pesticides on agricultural products on the market in incheon from 2016 to 2018. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 38(3), 205-212. <https://doi.org/10.5338/KJEA.2019.38.3.20>.
13. Kim HY, Lee SY, Kim CG, Choi EJ, Jo NG, Lee JM, Kim YH (2013) A survey on the pesticide residues and risk assessment for agricultural products on the market in incheon area from 2010 to 2012. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 32(1), 61-69. <https://dx.doi.org/10.5338/KJEA.2013.32.1.61>.
14. Jones BM, Collins CD (2020) Measuring and modeling the plant uptake and accumulation of synthetic organic chemicals: With a focus on pesticides and root uptake. *Bioavailability of Organic Chemicals in Soil and Sediment*, 100, 131-147. https://doi.org/10.1007/698_2020_591.
15. Kwak SY, Lee SH, Kim HY, Shin BG, Kim JE (2021) Uptake and translocation of ethoprophos mixed with soil for cultivation of preceding crop into succeeding crop. *Korean Journal of Environmental Agriculture*. 40(2), 92-98. <https://doi.org/10.5338/KJEA.2021.40.2.11>.
16. Hwang KW, Hwang EJ, Kim MK, Moon JK (2017) Translocation of residual procymidone from soil to lettuce. *Korean Journal of Pesticide Science*, 21(3), 246-253. <https://doi.org/10.7585/kjps.2017.21.3.246>.
17. Xu T, Miao J, Chen Y, Yin D, Hu S, Sheng GD (2020) The long-term environmental risks from the aging of organochlorine pesticide lindane. *Environmental International*, 141. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105778>.
18. Wang CJ, Liu ZQ (2007) Foliar uptake of pesticides-Present status and future challenge. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 87(1), 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.pestbp.2006.04.004>.
19. Ju C, Zhang H, Yao S, Dong S, Cao D, Wang F, Fang H, Yu Y (2019) Uptake, translocation, and subcellular distribution of azoxystrobin in wheat plant(*Triticum aestivum* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 67, 6691-6699. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.9b00361>.
20. Li Y, Long L, Yan H, Ge J, Cheng J, Ren L, Yu X (2018) Comparison of uptake, translocation and accumulation of several neonicotinoids in komatsuna (*Brassica rapa* var. *perviridis*) from contaminated soils. *Chemosphere*, 200, 603-611. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.104>.
21. Gong W, Jiang M, Zhang T, Zhang W, Liang G, Li B, Hu B, Han P (2020) Uptake and dissipation of metalaxyl-M, fludioxonil, cyantraniliprole and thiamethoxam in greenhouse chrysanthemum. *Environmental Pollution*, 257. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.133499>.
22. Wang F, Li X, Yu S, He S, Gao D, Yao S, Fang H (2021) Chemical factors affecting uptake and translocation of six pesticides in soil by maize (*Zea mays* L.). *Journal of Hazardous Materials*, 405. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124269>.