












# 올리브 작물 특성에 따른 살균제 Thiophanate-methyl과 Pyribencarb의 감소 경향 분석 및 위해성 평가

신지원<sup>1</sup>, 송민호<sup>1</sup>, 유지우<sup>1</sup>, 이정훈<sup>1</sup>, 안희연<sup>1</sup>, 박건우<sup>1</sup>, 이지연<sup>1</sup>, 손하진<sup>1</sup>, 최은송<sup>1</sup>, 김영수<sup>1\*</sup>, 이지호<sup>2\*</sup>

## Dissipation Analysis and Risk Assessment of Fungicides

## Thiophanate-methyl and Pyribencarb According to Olive Characteristics

Ji-Won Shin , Min-Ho Song , Ji-Woo Yu , Jung-Hoon Lee , Hui-Yeon Ahn , Geon-Woo Park , Ji-Yeon Lee , Ha-Jin Son , Eun-Song Choi , Young-Soo Keum \* and Ji-Ho Lee \*

<sup>1</sup>건국대학교 상허생명과학대학 식량자원학과, <sup>2</sup>강원대학교 환경융합학부 바이오자원환경학과

<sup>1</sup>Department of Crop Science, Konkuk University, Seoul 05029, Korea, <sup>2</sup>School of Natural Resources and Environmental Science, Department of Biological Environment, Kangwon National University, Chuncheon 24341, Korea

\* Correspondence: micai@kangwon.ac.kr

<https://doi.org/10.5338/KJEA.2025.44.06>

Agric. Environ. Sci. 2025, 44, 45-54

Received: December 23, 2024

Revised: January 2, 2025

Accepted: January 31, 2025

Published: February 27, 2025

Online ISSN: 2233-4173

Print ISSN: 1225-3537



© The Korean Society of Environmental Agriculture 2025



This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<https://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.

**Abstract:** In this study, the residual characteristics and half-lives of thiophanate-methyl and pyribencarb were compared after treatment on olives, followed by a risk assessment. Total residual levels of the two pesticides ranged between 2.43–5.57 mg/kg and 1.65–6.52 mg/kg, respectively, with half-lives of 25.7 days and 13.1 days. Compared to previous studies, the longer half-lives of thiophanate-methyl and pyribencarb in olives can be attributed to the differences in cuticle wax content. The composition and content of cuticle wax differ depending on the crop cultivar, influencing the adsorption and dissipation of pesticides. Because of wax on the crop surface, the half-life of pesticides can be extended, suggesting a correlation between the surface characteristics of olives and the half-lives of pesticides. The risk assessment, based on the worst-case scenario (99<sup>th</sup> percentile consumer group for olive consumption), resulted in Hazard Index (HI) values of 0.032 and 0.077, indicating low risk (HI < 1).

**Keywords:** Olive, Pyribencarb, Residual characteristics, Risk assessment, Thiophanate-methyl

## 서론

올리브는 물푸레나무과에 속하는 상록교목으로 24개 속에 약 900여 종이 존재한다. 전세계 올리브의 재배면적은 1,057 ha이며 스페인, 이탈리아, 그리스, 모로코 등의 온난하고 강수량이 적은 지중해 연안 지역에서 주로 재배된다[1]. 올리브 나무의 잎과 과육에는 다양한 폴리페놀 화합물이 존재하며 phytoalexins는 식물의 방어 메커니즘에 중요한 역할을 한다[2]. 올리브의 폴리페놀은 약리학적 특성(항동맥경화, 항간독성, 저혈당, 항염증, 항종양, 항바이러스, 진통 완화 및 면역 조절 활동)과

노화와 관련된 신경 변성에 대한 보호 효과를 담당하는 것으로 알려져 있다[3]. 올리브오일은 일반적으로 전통적 압착 방법, 3상 또는 2상 원심분리과정을 추출되며, 지방산과 항산화제를 함유하고 있어 전 세계적으로 수요가 증가하고 있다[4,5]. 국내 수요는 기후변화의 영향으로 열대 및 아열대 작물의 재배면적이 증가하는 추세이다. 올리브(*Olea europaea* L.) 재배 농가수와 재배면적은 2017년 제주도 1농가 0.2 ha에서 2021년에는 19농가, 20.86 ha로 증가했다[6].

올리브 나무에 잠재적으로 해를 끼칠 수 있는 해충 및 병원성 미생물을 포함한 생물은 255종 이상이 존재한다[7]. 이 중, 올리브 나무(뿌리, 줄기, 잎, 꽃, 과일)에 피해를 입힐 수 있는 곰팡이 병원균은 전세계적으로 124종이 존재한다고 알려져 있으며, 국가와 품종에 따라 다양한 곰팡이병이 발생할 수 있다[8]. *Venturia oleaginea* 균류가 유발하는 잎 반점병과 같은 곰팡이병에 의한 탈엽은 꽃차례 길이, 과일 맺힘 등에 대해 부정적 영향을 미치고 결과적으로 올리브 열매 생산성 감소 원인이 된다[9]. 일반적으로 잎 반점병이 발생하는 지역에서는 평균 20~30%의 올리브 수확량 손실이 추정된다[10]. 병원성 균류인 *Colletotrichum* spp.에 의해 유발되는 탄저병은 올리브의 꽃, 잎, 과일 등 지상부를 감염시켜 수확량 손실을 초래한다[11].

위와 같은 병해충 방제를 포함하여 농산물의 품질 및 생산량 증가, 노동력 감소를 위해서 농약 사용은 필수적이다[12]. 하지만 살포된 농약은 작물의 수확 단계까지 잔류될 수 있기 때문에 유럽연합, 유엔식량농업기구(FAO)의 국제식품규격위원회 및 국내 식품의약품안전처에서 다양한 농산물의 농약 잔류허용기준(Maximum Residue Limits, MRLs)을 설정하고, 기준이 설정되지 않은 농약이 검출될 경우 0.01 mg/kg 기준을 일률 적용하는 Positive List System (PLS) 제도를 전면 시행하여 농산물 안전 향상에 기여하고 있다[13]. 해당 작물에 잔류 허용기준이 없을 경우 PLS 제도에 따라 0.01 mg/kg으로 일률 적용되면 그동안 PLS 기준을 적용받지 않았던 농약들이 본격적인 관리에 들어감에 따라 잔류농약 검사의 부적합률 증가가 예상된다. 이는 국내 농산물의 출하량과 공급량 감소에 영향을 미칠 것으로 판단된다[14].

식물에서 thiophanate-methyl은 carbendazim으로 변환되어 곰팡이 세포의 분열에 영향을 주며 이로 인해 포자로부터 썩어 튀어나오는 발아관이 변형되어 살균효과를 나타낸다. thiophanate-methyl은 벤즈이미다졸 링을 기반으로 하지 않지만 식물 내 또는 표면에서 carbendazim과 같은 벤즈이미다졸 유도체와 유사한 화합물로 대사되기 때문에 벤즈이미다졸 계열 살균제로 분류된다[15]. Thiophanate-methyl은 딸기에서 발생하는 *Colletotrichum* spp.에 의한 탄저병을 방제하는 데 주로 사용되어왔다[16]. Pyribencarb는 광범위한 식물병원성 균류에 활성이 있는 새로운 벤질카바메이트 계열의 살균제로 잎 반점병과 같은 병해를 효과적으로 방제할 수 있으며, 호흡사슬의 전자전달계 복합체 III의 사이토크롬b를 표적으로 하여 살균효과를 가진다고 알려져 있다[17].

국내 올리브 수요와 재배 농가의 증가에 따라 올리브의 병해 관리와 안전성을 위한 기준 마련이 중요해졌다. 현재 올리브에 대한 국내 thiophanate-methyl과 pyribencarb의 MRL은 설정되어 있지 않은 상황이다. 올리브를 대상으로 한 농약 잔류 허용 기준의 설정과 이를 뒷받침할 연구가 요구된다. 이에 따라 본 연구는 국내 재배 올리브에 살균제인 thiophanate-methyl과 pyribencarb를 경엽처리한 후 올리브 열매 내 농약 잔류 특성을 조사하여 올리브 중 농약잔류허용기준 설정을 위한 기초자료를 제공하고자 한다.

## 재료 및 방법

### 시험약제 및 시약

포장시험을 위해 thiophanate-methyl 70% 수화제(톱신엠, (주)경농), pyribencarb 20% 액상수화제(선두주자, (주)성보화학)를 선정하여 살포하였다. 검량선 표준용액 조제 및 회수를 실험에는 thiophanate-methyl (98.3%; Sigma-Aldrich, MO, USA), carbendazim (99.1%; Supelco, Darmstadt, Germany), pyribencarb (99.6%; Supelco, Darmstadt, Germany), KIE-9749 (99.2%; Kumiai Chemical Industry, Shizuoka, Japan)를 사용하였다. 전처리시 유기용매는 acetonitrile (HPLC grade, J.T.Baker, USA)을 사용하였고, 시약은 formic acid (LC grade, Honeywell, 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.

### 포장시험

시험포장은 노지재배로 제주도 서귀포시 지구온난화대응연구소 재배포장을 선정하였다. 무처리 및 약제살포 시험구를 배치하고 처리구간 교차오염을 방지하기 위해 완충지대를 두었다. *Maurino* 품종(thiophanate-methyl), *Ascaoano* 품종(pyribencarb)

15년 수령 올리브를 사용하였다. 시험구는 살포일 간격이 잔류량에 미치는 영향을 조사하고자 1개의 약제당 1개의 처리구로 구성하였으며, 올리브 나무 1주를 1반복으로 하여 1개의 처리구에 올리브 나무가 총 3주 배치되도록 하였다. thiophanate-methyl, pyribencarb를 각 1000배, 2000배 희석하여 조제한 후 처리구별 7일 간격으로 1주당 4L (10a당 444L) 3회 살포하였다. 약제살포는 플린저식 충전 분무기 BS620PC (P2구 노즐, 365 × 240 × 560mm; 북성공업주식회사, Miryang, Korea)를 이용하였다. 시료 채취는 2023년 10월 3일에 0일차 최종 살포 후 0, 7, 14, 21일차에 모든 처리구에 대하여 반복구당 0.5 kg 이상 채취하였다.

## 시료 조제

실험실에 운반된 시료는 올리브 30알의 무게를 측정하고 씨를 제거한 후 드라이아이스를 추가하여 homogenizer를 이용하여 균질화 하였다. 이후 10 g를 칭량하여 분석에 사용하였고 남은 시료는 -20°C 이하의 온도로 냉동보관하였다. 저장안정성 평가를 위해 thiophanate-methyl과 pyribencarb 및 각 대사물(carbendazim 및 KIE-9749)의 working solution을 0.1 mg/kg 농도가 되도록 무처리 시료 10 g에 처리한 후 분석시료와 동일하게 냉동보관하였다.

## 기기분석 조건

올리브 중 thiophanate-methyl과 carbendazim의 잔류 분석에는 Shimadzu Nexera X2 UHPLC System (Shimadzu, Kyoto, Japan)과 연결된 Shimadzu LCMS-8050 (Shimadzu, Kyoto, Japan)을 이용하였고, 분리용 컬럼은 Acquity UPLC® BEH Shield RP18 1.77 μm, 2.1 × 100 mm Column (Waters, MA, USA)를 사용하였다. Pyribencarb와 KIE-9749의 잔류 분석에는 AB Sciex Exion LC (Sciex, Toronto, Canada)와 연결된 Tandem Mass spectrometer API 3200 (Sciex, Toronto, Canada)를 이용하였고, 분리용 컬럼은 Luna Omega 1.6 μm C<sub>18</sub> 100Å, LC Column 150 × 2.1 mm (Phenomenex, CA, USA)를 사용하였다. 자세한 분석 조건은 Table 1과 같다.

## 분석법 정량한계 및 직선성

기기 정량한계(Instrumental Limit of Quantitation, ILOQ)는 chromatogram 상 분석 물질 peak의 signal to noise ratio (S/N)가 10 이상인 농도를 설정하였다. 기기 정량한계에 주입량을 곱하여 최소 검출량(Minimum detectable amount)을 산출한 후 시료 무게(g), 기기 주입량(μL), 분석 용액의 최종 부피(mL) 및 희석배수를 적용하여 분석법 정량한계(Method Limit of Quantitation, MLOQ)를 산출하였다.

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

검량선 working solution 조제를 위해 thiophanate-methyl 표준품을 0.0051 g, pyribencarb 표준품과 KIE-9749 표준품을 각 0.0050 g을 칭량한 후 volumetric flask에 acetonitrile 10 mL로 용해하여 최종 용액의 농도가 500 μg/mL가 되도록 primary stock solution을 조제하였다. Carbendazim 표준품은 0.0040 g 칭량한 후 volumetric flask에 methanol (LC-MS grade; Samchun pure chemical, Seoul, Korea) 10 mL로 용해하여 최종 용액의 농도가 400 μg/mL가 되도록 primary stock solution을 조제하였다. 조제한 primary stock solution을 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 μg/mL 농도로 희석한 후 무처리 시료의 acetonitrile 추출물을 1:1 (v/v)로 혼합하여 0.0025, 0.05, 0.01, 0.025, 0.05, 0.1, 0.25 μg/mL 농도의 matrix matched working solution을 조제하였다. 이후 LC-MS/MS에 thiophanate-methyl과 carbendazim은 2 μL, pyribencarb와 KIE-9749는 1 μL를 주입하여 분석하였으며, chromatogram 상의 peak area를 토대로 표준 검량선을 작성하였다. 표준 검량선의 직선성은 회귀식에 의한 결정계수( $r^2$ ) 값으로 확인하였다.

## 올리브 중 thiophanate-methyl, pyribencarb 및 대사물의 잔류농약 추출법

회수를 시험은 두 수준으로 무처리 올리브 시료 10 g에 각각 0.1, 1 μg/mL의 working solution을 0.1 mL씩 주입하여 최종 농도 0.01 및 0.1 mg/kg이 되도록 처리하여 5반복 실험을 수행하였다. 저장안정성 시험은 최종 농도 0.1 mg/kg 수준으로 thiophanate-methyl과 carbendazim을 처리한 시료를 27일 동안 냉동보관(-20°C)한 후 회수율 실험과 동일한 방법으로 추출하여 시료 보관 조건에서의 시험 농약의 안정성을 확인하였다. 이와 같은 방법으로, 28일 동안 냉동보관한 pyribencarb와 KIE-9749 처리 시료의

**Table 1. Analytical condition of HPLC-MS/MS for quantitative analysis**

(A) Thiophanate-methyl and Carbendazim				(B) Pyribencarb and KIE-9749			
Pesticide	Thiophanate-methyl	Carbendazim		Pesticide	Pyribencarb	KIE-9749	
Instrument	Shimadzu Nexera X2 UHPLC System			Instrument	AB SciexExion LC		
Detector	Shimadzu LC-MS - 8050			Detector	Tandem Mass spectrometer API 3200		
Column	Acquity UPLC® BEH Shield RP18 1.7 μm (2.1 × 100 mm Column)			Column	Luna Omega 1.6 μm C <sub>18</sub> 100Å, LC Column 150 x 2.1 mm		
Ionization mode & type	Electrospray ionization (ESI), Positive			Ionization mode & type	Electrospray ionization (ESI), Positive		
	A: 0.1% formic acid in water B: 0.1% formic acid in acetonitrile				A: 0.1% formic acid in water B: 0.1% formic acid in acetonitrile		
	Time (min)	A (%)	B (%)		Time (min)	A (%)	B (%)
Mobile phase	0	90	10	Mobile phase	0	70	30
	1	90	10		2	70	30
	1.5	55	45		4	45	55
	5	50	50		14	35	65
	6	10	90		17	70	30
	10	2	98		20	70	30
	10.5	90	10				
	12	90	10				
Retention time	4.5 min		3.3 min	Retention time	16.9 min		16.3 min
Injection volume	2 μL			Injection volume	1 μL		
Quantifier (CE <sup>a)</sup> )	342.95>151.30 (23.0)	192.00>160.00 (25.0)		Quantifier (CE <sup>a)</sup> )	362.10>239.0 (25.0)	362.10>122.00 (50.0)	
Qualifier (CE <sup>a)</sup> )	342.95>268.25 (12.0)	192.00>132.00 (40.0)		Qualifier (CE <sup>a)</sup> )	362.10>207.0 (35.0)	362.10>207.10 (50.0)	

<sup>a)</sup> CE: Collision Energy.

<sup>a)</sup> CE: Collision Energy.

저장안정성을 확인하였다.

회수율 시험, 저장안정성 시험 및 일차별로 채취한 샘플의 thiophanate-methyl과 pyribencarb 및 각각에 대한 대사물의 추출은 QuEChERS EN 15662 방법을 이용하였다. 균질화시킨 시료 10 g (±0.01 g)을 칭량하여 50 mL centrifuge tube에 넣고, 10 mL acetonitrile을 첨가 후 1분간 shaker로 강하게 진탕 추출하였다. 진탕 추출한 시료에 QuEChERS extraction kit를 첨가하여 1분간 진탕 후, 4000 rpm에서 10분간 원심분리하였다. 상등액을 1 mL 취하여 DIAMOND Florentine syringe filter에 통과시킨 후 얻은 0.5 mL를 acetonitrile 0.5 mL과 섞은 용액을 thiophanate-methyl과 carbendazim은 2 μL, pyribencarb와 KIE-9749는 1 μL를 LC-MS/MS에 주입하여 분석하였다. 농약의 잔류농도는 matrix matched 검량선을 이용하여 계산하였다. 대사물을 포함하는 thiophanate-methyl은 모화합물의 잔류량에 환산계수를 곱하여 대사물인 carbendazim의 환산잔류량으로 산출하였으며 pyribencarb의 환산 잔류량은 대사물인 KIE-9749의 잔류량에 환산계수를 곱한 값을 더해 산출하였다(1, 2).

(1) thiophanate-methyl의 환산 잔류량

$$= \text{carbendazim의 잔류량} + \text{thiophanate-methyl의 잔류량} \times \text{thiophanate-methyl의 환산계수}^a)$$

<sup>a)</sup> carbendazim의 분자량 / thiophanate-methyl의 분자량

(2) pyribencarb의 환산 잔류량

$$= \text{pyribencarb의 잔류량} + \text{KIE-9749의 잔류량} \times \text{KIE-9749의 환산계수}^b)$$

<sup>b)</sup> pyribencarb의 분자량 / KIE-9749의 분자량

### 반감기 산출

잔류농약의 소실 특성은 first-order kinetics equation을 이용하여 (Eq. 2)의 지수함수로 표현할 수 있으며 (Eq. 2)에서 도출한 반감기 식은 다음과 같다[18](3, 4).

- (3) 농약 살포 후 잔류 농약의 추정농도( $C_t$ ) =  $ae^{-bt}$  (a = 초기 농도(mg/kg), b = 분해 속도 상수, t = 시간)
- (4) 농약의 반감기( $t_{1/2}$ ) =  $\ln 2/b$  (b = 분해 속도 상수)

**위해성 평가**

thiophanate-methyl 및 pyribencarb의 농산물 잔류에 의한 잠재적인 건강 위험을 평가하기 위해 위해성 평가를 실시하였다. 국내 올리브 섭취량 통계 데이터는 한국보건산업진흥원에서 제공하는 “2021년 국민영양통계”를 참고하였다. 위해성 평가는 지역별 체중 kg당 섭취량 데이터를 이용하였으며 일일 섭취 허용량(Acceptable Daily Intake, ADI)은 식품의약품안전처의 잔류물질 정보를 참고하였다. 일일 섭취 추정량(Estimated Daily Intake, EDI) 및 위해성 평가 지표(Hazard Index, HI)는 아래의 식을 이용하여 산출하였다(5, 6).

- (5)  $EDI (mg/kg \text{ bw} \cdot \text{day}) = \text{체중 kg당 일일 올리브 섭취량}(g/kg \text{ bw} \cdot \text{day}) \times \text{농약의 잔류량}(mg/kg) / 100$
- (6)  $HI (\%) = EDI (mg/kg \text{ bw} \cdot \text{day}) \times 100 / ADI (mg/kg \text{ bw} \cdot \text{day})$

**결과 및 고찰**

**분석법 검증**

농도별 thiophanate-methyl과 pyribencarb 및 각각의 대사물을 분석한 matrix matched 검량선의 결정계수( $r^2$ )는 Table 2와 같이 0.005 mg/kg에서 0.5 mg/kg 범위에서 0.99 이상으로 직선성을 확인하였다. thiophanate-methyl과 carbendazim의 올리브 중 회수율은 Table 2와 같다. 시료 저장기간 중 안정성 시험 결과, 모든 물질의 회수율이 88.5~117.2% 범위로 저장 중 안정한 것으로 확인되었다. 회수율의 변이계수는 모두 20% 이내였으며, 농촌진흥청의 ‘잔류성 시험의 기준 및 방법’의 분석법 검증 기준에 부합하였다.

**thiophanate-methyl 및 pyribencarb의 경엽 처리시 잔류 특성**

Thiophanate-methyl의 잔류량은 3.55~8.29 mg/kg, 대사물인 carbendazim의 잔류량은 0.44~0.93mg/kg으로 나타났으며 pyribencarb의 잔류량은 0.96~3.91mg/kg, 대사물인 KIE-9749의 잔류량은 0.64~2.47 mg/kg으로 나타났다(Table 3). Thiophanate-methyl과 pyribencarb의 올리브 중 잔류 특성을 확인하기 위해 두 물질을 환산 잔류량으로 계산하였다. thiophanate-methyl의 경우

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

Pesticide	Calibration equation ( $y^a = ax^b + b$ )	$r^2$	Fortification level (mg/kg)	Recovery (%)				CV <sup>d</sup> (%)
				1	2	3	Mean	
Thiophanate-methyl	$y=7,481,839.5829x+7,301.9242$	0.9979	0.01	79.7	79.9	74.8	78.1	3.7
			0.1	87.6	87.7	82.0	85.7	3.8
			0.1 <sup>c</sup>	91.0	91.6	88.5	90.4	1.8
Carbendazim	$y=1,038,353.2400x+4,154.9118$	0.9939	0.01	104.2	106.5	105.0	105.2	1.1
			0.1	95.6	95.1	93.9	94.9	1.0
			0.1 <sup>c</sup>	90.6	93.1	89.1	90.9	2.2
Pyribencarb	$y=2,191,672.7905x+1,402.7346$	0.9965	0.01	107.4	103.1	104.0	104.9	2.2
			0.1	110.0	113.8	113.9	112.6	2.0
			0.1 <sup>c</sup>	115.3	117.2	117.2	116.6	1.0
KIE-9749	$y=1,018,027.6590x+910.6396$	0.9975	0.01	111.0	110.0	109.5	110.2	0.7
			0.1	105.4	99.2	98.5	101.0	3.8
			0.1 <sup>c</sup>	100.2	95.6	101.9	99.2	3.3

<sup>a</sup>) Peak area in MS/MS spectrum, <sup>b</sup>) Residue of pesticides in Olive (ng), <sup>c</sup>) Storage stability test, <sup>d</sup>) Coefficient of variation.

**Table 3. Residue of thiophanate-methyl and pyribencarb**

(A) Thiophanate-methyl and carbendazim

Pesticide	Thiophanate-methyl (mg/kg)				Carbendazim (mg/kg)				
	Replicate	1	2	3	Mean	1	2	3	Mean
Control		<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
40-30-21		3.55	4.38	4.48	4.14	0.44	0.56	0.53	0.51
30-21-14		4.16	5.46	5.90	5.17	0.76	0.76	0.81	0.78
21-14-7		6.51	6.17	6.82	6.50	0.82	0.85	0.84	0.84
14-7-0		7.75	7.19	8.29	7.74	0.83	0.81	0.93	0.86

(B) Pyribencarb and KIE-9749

Pesticide	Pyribencarb (mg/kg)				KIE-9749 (mg/kg)				
	Replicate	1	2	3	Mean	1	2	3	Mean
Control		<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
40-30-21		0.96	1.05	0.97	0.99	0.64	0.70	0.66	0.67
30-21-14		1.45	1.39	1.12	1.32	0.99	0.96	0.76	0.90
21-14-7		1.57	1.74	1.43	1.58	0.46	0.49	0.44	0.46
14-7-0		3.91	3.60	3.25	3.59	2.42	2.47	2.14	2.34

활성을 가지는 대사체인 carbendazim으로 환산하였다. thiophanate-methyl의 합산잔류량은 최종 약제살포 0일 후 수확한 처리구에서 평균 5.19 mg/kg, 21일 후 수확한 처리구에서 평균 2.94 mg/kg이었다. pyribencarb의 환산 잔류량은 최종 약제살포 0일 후 수확한 처리구에서 최대 5.93 mg/kg, 21일 후 수확한 처리구에서 평균 1.66 mg/kg으로 나타났다(Table 4).

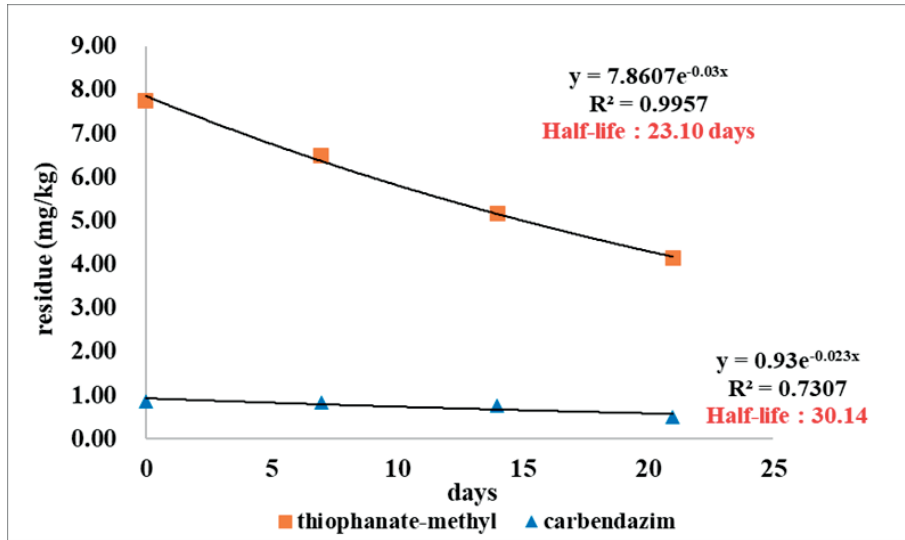
올리브 중 thiophanate-methyl과 pyribencarb의 살포일로부터 수확일까지의 모화합물과 대사물의 잔류량을 바탕으로 산출한 두 농약의 소실곡선은 Fig. 1과 같다. 올리브 중 thiophanate-methyl의 반감기는 약 23.1일, pyribencarb의 반감기는 약 12.0일로 나타났다. 농약 잔류물의 소실 속도에 영향을 미치는 요인은 작물의 재배종(큐티클 특성, 성장률, pH 의존성 등), 기후조건, 농약의 제형 등이 있다[19].

Soliman et al.[20]의 포도와 망고 중 thiophanate-methyl 모화합물의 반감기는 각 2.49일과 2.64일이었다. 본 연구에서 올리브 중 thiophanate-methyl의 반감기는 선행연구의 결과보다 약 10배 길었다. 해당 연구에서 포도와 망고 중 thiophanate-methyl의 초기 잔류량은 각 6.21 mg/kg, 5.70 mg/kg였으며, 약제살포 후 21일차의 잔류량은 불검출로 나타났다. 본 연구에서 올리브 중 thiophanate-methyl 모화합물의 잔류량에 따른 초기 잔류량(약제살포 0일차 수확 처리구의 평균 잔류량)은 7.74 mg/kg으로 선행 연구와 유사한 값을 보였지만, 약제살포 후 21일차의 평균 잔류량은 4.14 mg/kg으로 선행연구의 불검출 결과와 큰 차이를 확인할 수 있었다. Kim et al.[14]의 실험 중 평균 일일 기온은 28~37°C였고, 본 연구기간 내 평균 일일 기온은 16.8~27.5°C로 약 10°C의 차이가 있었던 점을 고려하여 본 연구와 선행연구와의 반감기 차이는 작물 간 차이 및 실험 기간 내 온도 차가 영향을 미쳤을

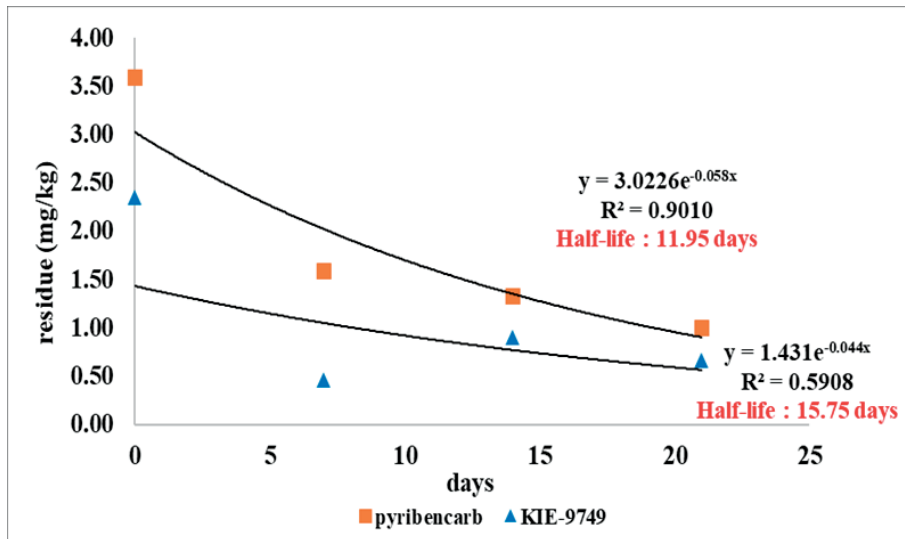
**Table 4. Total residual characteristics of thiophanate-methyl and pyribencarb**

Pesticide	Thiophanate-methyl <sup>a)</sup> (mg/kg)				Pyribencarb <sup>b)</sup> (mg/kg)				
	Replicate	1	2	3	Mean	1	2	3	Mean
Control		<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
40-30-21		2.43	3.01	3.39	2.94	1.60	1.75	1.63	1.66
30-21-14		3.09	3.81	4.11	3.67	2.44	2.35	1.88	2.22
21-14-7		4.47	4.31	4.65	4.48	2.03	2.23	1.87	2.04
14-7-0		5.17	4.84	5.57	5.19	6.33	6.07	5.39	5.93

<sup>a)</sup> Total amount of thiophanate-methyl = amount of carbendazim + (thiophanate-methyl × 0.56<sup>c)</sup>), <sup>b)</sup> Total amount of pyribencarb = amount of pyribencarb + (KIE-9749 × 1.0<sup>d)</sup>), <sup>c)</sup> Molecular weight of carbendazim (191.2) / Molecular weight of thiophanate-methyl (342.4), <sup>d)</sup> Molecular weight of pyribencarb (361.8) / Molecular weight of KIE-9749 (361.8).



(a) Thiophanate-methyl and carbendazim



(b) Pyribencarb and KIE-9749

Fig. 1. Half-lives of the pesticides in olive (linearity of dissipation curves, half-life).

것으로 생각된다.

선행연구에 따르면 왁스가 없는 상태에서 광조사한 chlorpyrifos-methyl의 반감기는 9.6분, 왁스 추출물이 있는 상태에서 사과, 자몽, 딸기의 반감기는 각 83, 24, 26분이었다[21]. 이를 통해 과일 표면에 왁스가 존재할 때 반감기가 길어지는 것을 확인할 수 있었으며, 본 연구에서 올리브의 반감기는 열매 표면 왁스층의 영향에 의한 것으로 해석할 수 있다.

작물 표면의 왁스 구성과 양은 작물의 종마다 다르며 이러한 특성은 농약의 흡착 및 소실 정도의 요인이 된다. 올리브에 살충제를 분무하고 세척하여 잔류물의 제거율을 연구한 결과에 따르면 α-endosulfan 및 β-endosulfan의 경우 연속 세척을 통해 얻은 물 샘플에서 농약 잔류물의 일정한 농도 관찰을 통해 세척 후에도 살충제가 올리브에 상당한 양의 남아있는 잔류물이 존재하며, 시간이 지남에 따라 올리브의 표면 큐티클 왁스에 살충제 성분이 흡착하여 세척으로 제거되지 않은 잔류물이 존재함이 확인되었다[22]. α-endosulfan과 β-endosulfan은 지용성 농약으로 logP 값은 각 3.8, 3.6이며, thiophanate-methyl과 pyribencarb는 상대적으로 비지용성 농약으로 logP 값은 각 1.4, 2.6이다. 농약의 logP 값에 따라 흡착 및 소실은 상이할 수 있다. 이를 통해 본 연구에서 올리브 중 thiophanate-methyl과 pyribencarb의 생물학적 반감기가 선행연구의 반감기에 비해 길게 나타난 것은 올리브 표면 특성과 농약의 화학적 특성 차이로 해석할 수 있다. Diarte et al.[23]의 연구에서 성숙한 9종의 스페인 토착 품종

올리브 표면의 왁스(9.8~33.5 %) 및 큐틴(26.2~40.2 %)의 총합량은 품종 간 차이를 보였다. 동일한 작물 내 품종 간 큐티클 왁스 함량과 큐틴의 차이가 존재하므로 한국 재배 올리브 품종과 왁스 및 농약 잔류량에 대한 추가 연구가 필요하다.

**올리브 중 thiophanate-methyl 및 pyribencarb의 위해성 평가**

Thiophanate-methyl과 pyribencarb의 일일섭취허용량은 각각 0.08 mg/kg.b.w./day, 0.039 mg/kg.b.w./day로 설정되어있다. Thiophanate-methyl과 pyribencarb의 최대 잔류량은 약제살포 후 0일차 수확한 처리구에서 각 5.57 mg/kg, 6.52 mg/kg으로 잔류 농약이 검출되었다(Table 3, 4). 국내 총인구의 99분위수 집단을 대상으로 약제살포 후 0일차 수확 올리브의 HI를 산출한 결과, thiophanate-methyl과 pyribencarb는 각 0.032, 0.077로 확인되었다(Table 5). 약제살포일에 따라 수확 시 잔류량이 달라지기 때문에 다른 처리구의 잔류량으로 HI를 재산출하였다. 약제살포 후 21일차 수확한 처리구에서 thiophanate-methyl은 0.019 pyribencarb는 0.021로 0일차 수확 처리구에 비해 thiophanate-methyl은 약 1.7배, pyribencarb는 3.7배 낮아졌다(Table 6). 본 연구의 위해 평가는 대한민국 국민의 99분위수 집단이 약제살포 당일에 수확된 올리브를 섭취하는 상황을 가정하고 있으나, 이러한 가능성은 현저히 적으며 실제 상황보다 위해지수는 과대평가될 수 있다. 이로 인해 실제 상황에서는 더 낮은 위해지수를 가질 것으로 예상된다.

올리브 중 thiophanate-methyl과 pyribencarb의 국내 잔류 허용 기준은 설정되어 있지 않기 때문에 상대적으로 이와 비슷한 잔류 특성을 보일 것으로 판단되는 대추의 잔류허용기준을 적용하였다. 식품의약품안전처 잔류물질정보에 따르면 대추에서 thiophanate-methyl의 잔류허용기준은 5.0 mg/kg, pyribencarb의 잔류허용기준은 2.0 mg/kg으로 설정되어 있다. Thiophanate-methyl과 pyribencarb의 HI가 모든 처리구에서 0.1 이하로 나타났으나 대추의 MRL과 올리브 내 thiophanate-methyl과 pyribencarb의 잔류량을 고려하여 thiophanate-methyl은 약제살포 후 7일 이후, pyribencarb는 약제살포 후 21일 이후에 수확하는 것이 안전하다고 판단된다. 위 결과는 올리브 재배 시 안전한 농약 사용을 위한 안전사용기준 및 잔류허용기준 설정의 기초자료로 활용될 수 있다.

**Table 5. Hazard index of pesticides based on maximum residue level of olive**

Pesticide	Gender	Hazard index		
		99% <sup>a)</sup>	Median <sup>b)</sup>	Average
Thiophanate-methyl	Both	0.032	0.004	0.006
	Male	0.025	0.004	0.006
	Female	0.033	0.003	0.008
Pyribencarb	Both	0.077	0.010	0.015
	Male	0.060	0.010	0.015
	Female	0.079	0.008	0.018

<sup>a)</sup> 99<sup>th</sup> percentile of the total population, <sup>b)</sup> median of total population.

**Table 6. Hazard index based on the 99th percentile of the total population, considering maximum residue levels across treatment groups**

Pesticide	Gender	Treatment			
		40-30-21	30-21-14	21-14-7	14-7-0
Thiophanate methyl	Both	0.019	0.024	0.027	0.032
	Male	0.015	0.019	0.021	0.025
	Female	0.020	0.024	0.027	0.033
Pyribencarb	Both	0.021	0.030	0.027	0.077
	Male	0.017	0.023	0.021	0.060
	Female	0.022	0.030	0.027	0.079

**Data Availability:** All data are available in the main text or in the Supplementary Information.

**Author Contributions:** J.H.L., Y.S.K conceptualized, supervised the research; J.W.S., M.H.S., J.W.Y., J.H.L., H.Y.A., G.W.P., J.Y.L., H.J.S. and E.S.C. let the field investigation, measurement and collected the data; J.W.S. performed the instrumental analysis; J.W.S. wrote the manuscript; J.H.L., Y.S.K. provide feedback of the manuscript.

**Notes:** The authors declare no conflict of interest.

**Acknowledgments:** This work was supported by Rural Development Administration (RDA), Republic of Korea (Project No. RS-2023-00215133). This paper was written as part of Konkuk University's research support program for its faculty on sabbatical leave in 2023.

**Additional Information:**

**Supplementary information** The online version contains supplementary material available at <https://doi.org/10.5338/KJEA.2025.44.06>

**Correspondence and requests for materials** should be addressed to Ji-Ho Lee.

**Peer review information** Korean Journal of Environmental Agriculture thanks the anonymous reviewers for their contribution to the peer review of this work.

**Reprints and permissions information** is available at <http://www.korseaj.org>

## References

1. Oh MH, Ko SC (2022) Selection of Olive (*Olea europaea* L.) cultivars oil suitable for field cultivation in Jeju Island, Korea. *Journal of Asian Agriculture and Biotechnology*, 38(1), 25-38. <https://doi.org/10.51711/JAAB.2022.38.1.3>.
2. Báidez AG, Gómez P, Del Río JA, Ortuño A (2007) Dysfunctionality of the xylem in *Olea europaea* L. plants associated with the infection process by *Verticillium dahliae* Kleb. role of phenolic compounds in plant defense mechanism. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(9), 3373-3377. <https://doi.org/10.1021/jf063166d>.
3. Bucciantini M, Leri M, Nardiello P, Casamenti F, Stefani M (2021) Olive polyphenols: Antioxidant and anti-inflammatory properties. *Antioxidants*, 10(7), 1044. <https://doi.org/10.3390/antiox10071044>.
4. Criado-Navarro I, Ledesma-Escobar CA, Parrado-Martinez MJ, Marchal-Lopez RM, Olmo-Peinado JM, Espejo-Calvo JA, Priego-Capote F (2022) Monitoring the partition of bioactive compounds in the extraction of extra virgin olive oil. *LWT*, 162, 113433. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.113433>.
5. Insights FB (2021) Olive oil market size, share & COVID-19 impact analysis, by type (refined olive oil, virgin olive oil, olive pomace oil, and others), end-user (household/retail, food service/HoReCa, food manufacturing, and others), and regional forecast, 2020–2027.
6. Choi KS, Go SW, Oh HS, Kim HJ, Kim S, Ahn JJ (2023) Olive pests in Jeju, Korea. *Korean Journal of Applied Entomology*, 62(2), 103-107. <https://doi.org/10.5656/KSAE.2023.05.0.016>.
7. Haniotakis GE (2005) Olive pest control: Present status and prospects. *IOBC wprs Bulletin*, 28(9), 1-9.
8. Chliyah M, Touati J, Selmaoui K, Touhami AO, Filali-Maltouf A, El Modafar C, Douira A (2014) Bibliographic inventory of the olive tree (*Olea europaea* L.) fungal diseases in the world. *International Journal of Pure & Applied Bioscience*, 2(3), 46-79.
9. Agosteo GE, Zappia R (2007) Epidemiological study of olive scab in Calabria. *Bulletin OILB/SROP*, 30(9), 233-244.
10. Buonauro R, Almadi L, Famiani F, Moretti C, Agosteo GE, Schena L (2023) Olive leaf spot caused by *Venturia oleaginea*: An updated review. *Frontiers in Plant Science*, 13, 1061136. <https://doi.org/10.3389/fpls.2022.1061136>.
11. Nigro F, Antelmi I, Labarile R, Sion V, Pentimone I (2018) Biological control of olive anthracnose. *Acta Horti*, 1199, 439-444. <https://doi.org/10.17660/ActaHort.2018.1199.70>.
12. Bae JY, Yun DY, Kang NS, Choe WJ, YH, Jang GH, Moon GI (2023) Investigation on pesticide residues in agricultural products in domestic markets using LC-MS/MS and GC-MS/MS. *Journal of Food Hygiene and Safety*, 38(3), 131-139. <https://doi.org/10.13103/JFHS.2023.38.3.131>.
13. García-Reyes JF, Ferrer C, Gómez-Ramos MJ, Fernández-Alba AR, García-Reyes JF, Molina-Díaz A (2007) Determination of pesticide residues in olive oil and olives. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 26(3), 239-251. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2007.01.004>.
14. Kim CK, Lee JK, Oh SA, Kim YE, Kwon EY, Yang HR, Hwang LH (2021) Monitoring of pesticide residues in agricultural products in Gangseo, Seoul, by introduction of the positive list system. *Journal of Food Hygiene and Safety*, 36(2), 163-171. <https://doi.org/10.>

13103/JFHS.2021.36.2.163.

15. Bai S, Zhang M, Tang S, Li M, Wu R, Wan S, Chen L, Wei X, Li F (2024) Research progress on benzimidazole fungicides: A review. *Molecules*, 29(6), 1218. <https://doi.org/10.3390/molecules29061218>.
16. Wu J, Hu S, Ye B, Hu X, Xiao W, Yu H, Zhnag C (2022) Diversity and resistance to thiophanate-methyl of *Colletotrichum* spp. in strawberry nursery and the development of rapid detection using LAMP Method. *Agronomy*, 12(11), 2815. <https://doi.org/10.3390/agronomy12112815>.
17. Kataoka S, Takagaki M, Kaku K, Shimizu T (2010) Mechanism of action and selectivity of a novel fungicide, pyribencarb. *Journal of Pesticide Science*, 35(2), 99-106. <https://doi.org/10.1584/jpestics.G09-40>.
18. Beulke S, Brown CD (2001) Evaluation of methods to derive pesticide degradation parameters for regulatory modelling. *Biology and Fertility of Soils*, 33, 558-564. <https://doi.org/10.1007/s003740100364>.
19. Farha W, Abd El-Aty A, Rahman MM, Shin HC, Shim JH (2016) An overview on common aspects influencing the dissipation pattern of pesticides: A review. *Environmental Monitoring and Assessment*, 188, 1-21. <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5709-1>.
20. Soliman AS, Helmy RM, Nasr IN, Abbas MS, Mahmoud HA, Jiang W (2017) Behavior of thiophanate methyl and propiconazole in grape and mango fruits under the Egyptian field conditions. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 98, 720-725. <https://doi.org/10.1007/s00128-017-2066-x>.
21. Riccio R, Trevisan M, Capri E (2006) Effect of surface waxes on the persistence of chlorpyrifos-methyl in apples, strawberries and grapefruits. *Food Additives and Contaminants*, 23(7), 683-692. <https://doi.org/10.1080/02652030600627248>.
22. Guardia-Rubio M, Ayora-Cañada M, Ruiz-Medina A (2007) Effect of washing on pesticide residues in olives. *Journal of Food Science*, 72(2), C139-C143. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2006.00252.x>.
23. Diarte C, Lai PH, Huang H, Romero A, Casero T, Gatius F, Graell J, Medina V, East A, et al. (2019) Insights into olive fruit surface functions: A comparison of cuticular composition, water permeability, and surface topography in nine cultivars during maturation. *Frontiers in Plant Science*, 10, 1484. <https://doi.org/10.3389/fpls.2019.01484>.