Korean Journal of Environmental Agriculture

Korean J Environ Agric. 2018;37(3):213-220. Korean
Published online 2018 September 30. https://doi.org/10.5338/KJEA.2018.37.3.30

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

Research Article

Open Access

건조에 따른 구기자 중 etofenprox와 fenitrothion의 잔류량 변화 및 가공계수

노현호[1], 이재윤[2], 박효경[3], 정혜림[3], 이정우[3], 조승현[3], 권혜영[1], 경기성[3*]

[1]농촌진흥청 국립농업과학원 농산물안전성부, [2](주)농협케미컬 연구소,
[3]충북대학교 농업생명환경대학 환경생명화학과

Dissipation and Processing Factor of Etofenprox and Fenitrothion Residue in Chinese Matrimony Vine by drying

Hyun Ho Noh[1], Jae Yun Lee[2], Hyo Kyoung Park[3], Hye Rim Jeong[3], Jung Woo Lee[3], Seung Hyeon Jo[3], Hyeyoung Kwon[1] and Kee Sung Kyung[3*] ([1]Department of Agro-food Safety and Crop protection, National Institute of Agricultural Science, Rural Development Administration, Wanju 55365, Korea, [2]Research Institute, Residue Research Team, Nonghyeop Chemical, Okcheon 29008, Korea, [3]Department of Environmental and Biological Chemistry, College of Agriculture, Life and Environmental Sciences, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea)

Received: 25 July 2018/ Revised: 21 September 2018/ Accepted: 27 September 2018
Copyright ⓒ 2018 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
Kee Sung Kyung
http://orcid.org/0000-0001-6120-6027

Abstract

BACKGROUND: This study was carried out to determine characteristics of residual pesticides in time-dependent manner and calculate half-lives of the residual pesticides in fresh and dried Chinese matrimony vine. In addition, processing factors were calculated based on the residual concentrations in them.

METHODS AND RESULTS: The test pesticides, etofenprox and fenitrothion, were sprayed onto the Chinese matrimony vine plants at once or twice (at seven-day interval) and then samples were collected at 0 (after 3 hours), 1, 3, 5 and 7 days after the last spraying. Dried samples were prepared in hot-air drying oven at 60℃ for 48 hours until water content of less than 20%. Residual concentrations of etofenprox in fresh and dried samples decreased by 54.0-60.9% after 7 days of the last pesticide-application. In case of fenitrothion, the concentrations were found to have decreased by 69.2-76.5%. Processing factors of etofenprox were 2.6-3.0 for the one-time spraying and 2.5-3.0 for the two-time spraying and those of fenitrothion were found to be 1.5-22 for the one-time spraying and 1.6-2.0 for the two-time spraying. First half-lives of etofenprox and fenitrothion in fresh and dried samples ranged from 5.0 to 6.3 and from 3.4 to 4.0 days, respectively. The third half-lives were found to be 15.0-18.9 and 10.2-12.1 days, respectively.

CONCLUSION: Residual concentrations of the tested pesticides in the studied crop decreased, but those in the dried samples appeared to have increased. In addition, processing factor and half life were constant regardless of spraying times.

Key words: Etofenprox, Fenitrothion, Pesticide residue, Processing factor, Half-lives

*Corresponding author: Kee Sung Kyung
Phone: +82-43-261-2562; Fax: +82-43-271-5921;
E-mail: kskyung@chungbuk.ac.kr

서 론

과수나 채소류에 농약을 사용하지 않으면 생산량이 40-94%가 감소한다는 보고와 같이 농약은 전 세계적으로 고품

질의 농산물을 생산함은 물론 식량 생산량을 증가시키는 역할을 하고 있다(Moon *et al.*, 2003; Rosa *et al.*, 2008; Adeyeye and Osibanjo, 1999). 이에 따라 농약 산업은 지속적으로 발전하여 질적, 양적 성장이 이뤘다. 하지만 농약 업계에서는 과수 등과 같이 경지 면적이 넓고 농약 사용이 많은 작물을 위주의 농약 개발 및 판매하고 있으며, 반면에 소면적 재배 작물(minor crop)과 같이 농약의 사용량이 적은 작물에 사용하는 농약은 농약회사에서 경제적인 이유로 수요에 대한 공급을 충족시키지 못하고 있어 상대적으로 사용할 수 있는 농약이 제한적이다(Jarvis, 2002). 이러한 이유로 소면적 재배 작물의 경우 안전사용기준이 설정되지 않은 농약을 사용함으로써 잔류허용기준(maximum residue limit, MRL)을 초과하는 경우가 빈번하게 발생하고 있는 실정이다(Lee *et al.*, 2007).

유럽연합(European Union, EU)에서는 하루 평균 소비량이 0.125 g/kg·bw/day이고 재배면적과 생산량이 각각 20,000 ha와 4,000,000 t/year인 작물을 소면적 재배 작물이라고 정의하고 있으며, 평균 체중 60 kg인 사람이 하루 평균 1.5 g미만을 섭취하거나 재배 면적이 600 ha미만인 작물을 very minor crop이라고 정의하고 있다(EC, 2011). 미국에서는 작물의 총 재배면적이 300,000 acres미만이거나 농약 사용이 초기 등록 또는 연속적인 등록이 고무되기에 충분한 경제적 동기를 제공하지 못하는 경우(economic definition)를 농약의 마이너 사용으로 정의하고 있다(EPA, 1996). 또한 1963년부터 미국 농무성의 재정적 지원으로 안전하고 효과적인 병해충 관리방안을 제공하기 위하여 IR-4 Project 프로그램을 진행하고 있으며, specialty crops에 대한 농약 등록을 돕기 위해 필수적인 데이터를 생산하고 있다.

일본과 한국의 경우 작물의 생산량과 재배면적으로 마이너 작물을 결정하고 있는데 일본에서는 연간 생산량이 30,000 t미만인 작물에 대한 농약 사용을 마이너 사용으로 정의하고 있으며, 한국에서는 경지면적이 1,000 ha 미만인 작물을 소면적 재배 작물이라고 일컫고 있다. 또한 농약 제조회사의 마이너 사용 농약 개발 기피로 인한 농민의 피해를 줄이기 위하여 농촌진흥청에서 1998년부터 소면적 재배 작물에 대한 농약 직권 등록 사업을 실시하고 있다. 그 중 많은 엽채류가 이에 속하는데 엽채류에 등록되어 있는 농약의 수가 제한적이기 때문에 잔류허용기준을 초과하거나 등록되지 않은 농약이 검출되고 있다. Kim *et al.*(2014a)은 우리나라 주요 도시에서 다소비 식품 중 대표적인 15품목의 농산물 232건을 잔류농약 모니터링한 결과 2건의 부적합 농산물이 검출되었으며, 그 중 대표적인 소면적 재배 작물인 들깻잎이 잔류허용기준을 39배 초과한다는 결과를 보고하였다. 또한 Kim *et al.*(2014b)은 서울 북부 지역에 유통되는 농산물 2,877건을 대상으로 잔류농약을 분석한 결과 전체 잔류농약 검출률 중 엽경채류가 23.4%를 차지하였으며, 그 중 돌나물, 참나물, 부추 등의 소면적 재배 작물이 주를 이루었다고 보고하였다. 또한 Rosa *et al.*(2008)은 GC-MS를 이용하여 75점의 엽채류(34 lettuces, 24 swiss chard and 17 spinaches) 중 23종의 농약을 잔류농약 분석한 결과 불검출 65%, 16% MRL 미만, MRL 초과 19%이었다고 보고하였다. Walorczyk(2008)은 GC-MS/MS를 이용하여 129종의 농약의 다성분동시분석법을 개발하였으며, 이를 이용하여 lettuce 14점, cabbage 34점 및 leek 18점을 분석한 결과 각각 14종, 1종 및 2종의 농약이 검출되었고 보고하였다.

우리나라에서는 이러한 문제를 해결하기 위하여 농촌진흥청에서 소면적 재배 작물에 대하여 국가적 차원에서 직권등록을 시행하고 있으며, 식품의약품안전처에서는 소면적 재배 작물의 작물 잔류성 시험을 통하여 MRL을 설정하는 등의 노력을 기울이고 있다. 이러한 노력의 결과로 유통 농산물의 잔류농약에 의한 부적합률은 2009년 2.2%에서 2012년 0.9%로 2배 이상 감소하였다는 보고가 있다(Kim *et al.*, 2012).

우리나라에서 한약재는 병의 치료와 예방을 목적으로 널리 사용되고 있기 때문에 충북 제천 등에서 많은 한약재가 재배되고 있으며, 중국으로부터 많은 양이 수입되고 있다. 하지만 1990년대 이후 한약재에 대한 농약의 연구는 농산물과 다르게 잔류농약 관리는 미비한 실정이며(Cho *et al.*, 2000), 등록되어 있는 농약의 품목수도 일반 농산물에 비하여 매우 적은 것이 현실이다. 실제로 Cho *et al.*(2000)은 경동 시장에서 유통되고 있는 국내산 한약재 154건에 대하여 잔류농약 모니터링을 실시하였는데 8건에서 농약이 검출되었으며, 잔류허용기준이 설정되어 있지 않아 최저 기준을 적용하면 모두 부적합이라고 보고하였다. 또한 Choi *et al.*(2008)은 2008년도에 국내산 한약재 894건과 수입산 한약재 1,220건을 잔류농약 분석한 결과 각각 10.9와 0.9%의 검출률을 보였으며, 특히 구기자의 경우 2007년 72건 중 37건에서 잔류농약이 검출되었으며, 그 중 6건이 잔류허용기준을 초과하여 검출률 51.4%, 부적합률 8.3%로 집중관리가 필요한 품목이었다고 보고하였다. 한약재 원재료는 일반적으로 건조 등의 1차 가공과정을 거치고 여러 가지 한약재를 혼합한 후 추출하여 섭취하거나 차 등으로 우려내어 섭취하게 된다. 따라서 원재료뿐만 아니라 한약재 추출물 및 가공품에 대한 잔류농약 검사가 필수적이다.

구기자는 가지과 식물로 약용, 관상용 등으로 넓게 이용되고 있으며, 항균, 항암, 항산화 등에 효과가 있는 것으로 알려져 있으며, 우리나라 전체 생산량의 70%를 충남 청양에서 차지하고 있다(Yim, 2012). 구기자는 생과도 일부 유통되고 있지만 저장이 보다 용이한 건조 상태의 구기자가 유통되고 있으며, 이를 차, 식혜, 술 등으로 2차 가공하여 많이 유통되고 있기 때문에 구기자 중 농약의 잔류특성을 구명하고 안정성 확보에 관심을 기우릴 필요가 있다. 또한 일반 농산물과 다르게 등록되어 있는 농약의 수가 현저히 적어 Choi *et al.*(2008)의 보고와 같이 부적합 사례가 발생하고 있다. 따라서 이 연구는 구기자와 건조 구기자 중 농약의 잔류성 시험을 통하여 잔류특성을 구명하고 반감기를 산출하여 안전성 확보의 기초자료로 활용하기 위하여 수행되었다.

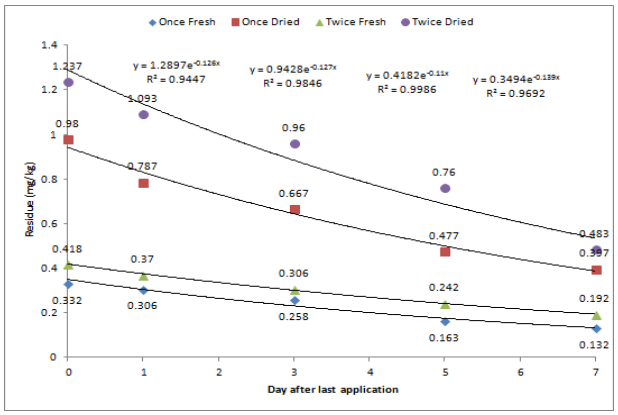

Fig. 1. Dissipation curve of etofenprox in Chinese matrimony vine and its processing product.

Table 1. Condition of instrumental analysis for etofenprox in Chinese matrimony vine and its processing product

Instrument	1100 series, Agilent Technologies, USA
Detector	Diode array detector (DAD)
Wavelength	225 nm
Column	Supelcosil LC-18-DB 250 mm L.×4.6 mm I.D. (5 ㎛ particle size)
Mobile phase	Acetonitrile:water (90:10, v/v)
Flow rate	1.0 mL/min
Injection volume	20 μL

재료 및 방법

시험작물 및 농약

시험작물은 한약재로 널리 사용하는 구기자(장명)이었으며, 분석대상은 생구기자와 주로 유통되고 있는 건조 구기자이었다. 시험농약은 pyrethroid계 살충제 etofenprox 10% WP와 organophosphate계 살충제 fenitrothion 40% WP이었다.

포장 시험

시험포장은 우리나라 구기자 생산량의 약 70%를 차지하고 있는 청양군에서 수행되었으며(Yim, 2012), 관주 시설을 갖춘 시설 하우스에서 수행되었다. 구기자의 재식밀도는 120 cm×40 cm이었으며, 수령은 4년이었다. 시험농약은 1회 처리구와 7일간격 2회 처리구에 1,000배 희석액을 200 L/10a (etofenprox : 0.05 kg a.i./10a, fenitrothion : 0.08 kg a.i./10a)의 약량으로 배부식 분무기를 이용하여 살포하였으며, 최종 약제 살포 당일부터 7일차까지 경시적으로 일자별 약 1.5 kg의 구기자를 채취하였다. 처리구는 1회 및 2회 처리구 각각 20 m^2씩 3반복 배치하였으며, 약액이 다른 시험구로 비산되지 않도록 완충대를 설치하였다. 또한 무처리구는 처리구와 다른 하우스에서 채취하였다. 채취한 시료는 생구기자 분석용을 제외하고 60℃의 순환식 열풍 건조기를 이용하여 48시간 건조하여 건조 구기자로 가공하였다. 또한 건조 전과 후의 무게를 측정하여 건조 구기자 조제 수율을 측정하였다.

잔류농약 분석

Etofenprox

구기자 20 g(건조 구기자는 10 g에 증류수 20 mL를 이용하여 1시간 동안 습윤화)을 300 mL tall beaker에 넣고 50 mL의 acetonitrile를 넣어 250 rpm에서 30분간 진탕 추출하고 Celite 545를 통과시켜 흡인여과한 후 50 mL의 acetonitrile으로 용기 및 잔사를 씻어 앞의 여과액과 합하였으며, 여과액을 약 5 mL가 남을 때까지 농축하였다. 농축 시료는 100 mL의 포화식염수와 300 mL의 증류수가 들어있는 1 L 분액 여두에 옮기고 50 mL의 *n*-hexane을 가한 후 Recipro shaker를 이용하여 270 rpm에서 10분간 진탕하는 방법으로 2회 분배하였다. *n*-Hexane 분배액을 무수 황산나트륨으로 탈수하여 35℃에서 감압 농축하여 정제용 시료로 사용하였다. 130℃에서 5시간 이상 활성화한 Florisil 5 g을 glass column (1 cm I.D.×35 cm L.)에 건식 충전한 후 약 2 g의 무수 황산나트륨을 Florisil 상부에 넣고 50 mL의 *n*-hexane으로 column을 세척하여 안정화시켰다. 상기 농축 시료 잔사를 5 mL의 *n*-hexane에 녹여 column 상부에 가하여 흘려버리고 동 용매 5 mL을 연속하여 흘려버린 후 20 mL의 *n*-hexane:ethyl acetate (99 : 1, v/v) 혼합용매를 이용하여 세척하여 흘려버렸으며, 40 mL의 *n*-hexane:ethyl acetate (99 : 1, v/v) 혼합용매로 etofenprox을 용출한 후 35℃에서 감압농축 하였다. 농축 건고된 시료는 4 mL의 acetonitrile에 재용해한 후 Table 1의 방법을 이용하여 HPLC-DAD로 분석하였다.

Fenitrothion

구기자 20 g(건조 구기자는 10 g에 증류수 20 mL를 이용하여 1시간 동안 습윤화)을 300 mL tall beaker에 넣고 50 mL의 acetonitrile를 넣어 250 rpm에서 30분간 진탕 추출하고 Celite 545를 통과시켜 흡인여과한 후 50 mL의 acetonitrile으로 용기 및 잔사를 씻어 앞의 여과액과 합하였으며, 여과액을 약 10-20 mL가 남을 때까지 농축하였다. 농축 시료는 100 mL의 포화식염수와 300 mL의 증류수가 들어있는 1 L 분액 여두에 옮기고 50 mL의 *n*-hexane을 가한 후 Recipro shaker를 이용하여 270 rpm에서 10분간 진탕하는 방법으로 2회 분배하였다. *n*-Hexane 분배액을 무수 황산나트륨으로 탈수하여 35℃에서 감압 농축하여 정제용 시료로 사용하였다. 130℃에서 5시간 이상 활성화한 Florisil 5 g을 glass column (1 cm I.D.×35 cm L.)에 건식 충전한 후 약 2 g의 무수 황산나트륨을 Florisil 상부에 넣고 50 mL의 *n*-hexane으로 column을 세척하여 안정화시켰다. 상기 농축 시료 잔사를 5 mL의 *n*-hexane에 녹여 column 상부에 가하여 흘려버리고 동 용매 5 mL을 연속하여 흘려버린 후 50

Table 2. Condition of instrumental analysis for fenitrothion in Chinese matrimony vine and its processing product

Instrument	6890N, Agilent Technologies, USA
Detector	Nitrogen phosphorus detector (NPD)
Column	DB-17 capillary column 30 m L. × 0.25 mm I.D. (0.25 ㎛ film thickness)
Temperature	Oven Initial 180℃, increased to 260℃ at a rate of 10℃/min, increased to 280℃ at a rate of 20℃/min hold for 3 min Injector 250℃, Detector 270℃
Flow rate	Carrier gas (N_2) 1.0 mL/min
Injection volume	1 μL
Split mode	Splitless

mL의 *n*-hexane:dichoromethane (80:20, v/v) 혼합용매를 이용하여 세척하여 흘려버렸으며, 50 mL의 *n*-hexane: dichloromethane : acetonitrile (49.65 : 50 : 0.35, v/v/v) 혼합용매로 fenitrothion을 용출한 후 35℃에서 감압농축 하였다. 농축 건고된 시료는 4 mL의 acetonitrile에 재용해한 후 Table 2의 방법을 이용하여 GLC-NPD로 분석하였다.

검출한계 및 회수율 시험

검출한계(limit of detection, LOD)는 농촌진흥청 고시에 따라 식 (1)을 이용하여 산출하였으며, 회수율은 검출한계의 10배와 50배 수준으로 무처리 시료에 표준용액을 첨가하여 시료 분석과 동일한 방법으로 분석하여 산출하였다(RDA, 2012).

$$\text{검출한계 (mg/kg)} = \text{최소검출량(ng)} \times \frac{\text{최종정용량(mL)}}{\text{시료주입량(uL)}} \times \frac{\text{희석배수}}{\text{시료무게(g)}} \quad \text{식 (1)}$$

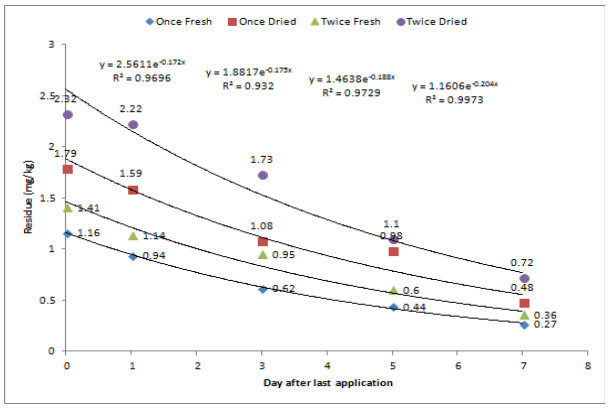

Fig. 2. Dissipation curve of fenitrothion in Chinese matrimony vine and its processing product.

반감기 산출

구기자와 건조 구기자 중 etofenprox와 fenitrothion의 경시적 잔류량을 바탕으로 회귀곡선을 작성하고 $C_t=C_0 \cdot e^{-kt}$의 (C_t : t에서의 잔류량, C_0 : 초기 잔류량, -k : 감소상수, t : 시간) 회귀식을 이용하여 반감기를 산출하였다.

가공계수 산출

건조 구기자를 가공하는 과정 중 농약의 잔류량 증감을 나타내는 가공계수는 식(2)에 제시한 바와 같이 구기자와 건조 구기자의 잔류량 비를 이용하여 산출하였다.

$$\text{가공계수} = \frac{\text{건조 구기자 중 농약의 잔류량}}{\text{구기자 중 농약의 잔류량}} \quad \text{식 (2)}$$

결과 및 고찰

검출한계 및 회수율

구기자와 건조 구기자 중 etofenprox의 검출한계는 각각 0.005와 0.01 mg/kg이었으며, fenitrothion의 경우 각각 0.01과 0.02 mg/kg이었다. 구기자 중 etofenprox와 fenitrothion의

Table 3. Limits of detection (LODs) and recoveries of etofenprox and fenitrothion in Chinese matrimony vine and its processing product

Pesticide	Matrix	LOD (mg/kg)	Fortification level (mg/kg)	Recovery (mean(%)±SD[a)])
Etofenprox	Fresh	0.005	0.05	92.0±1.7
			0.25	91.9±1.9
	Dried	0.01	0.1	89.9±5.1
			0.5	89.3±1.7
Fenitrothion	Fresh	0.01	0.1	96.8±0.8
			0.5	102.2±1.5
	Dried	0.02	0.2	104.4±3.2
			1.0	106.2±4.5

[a)] Standard deviation

Table 4. Residual concentration and processing factor of etofenprox and fenitrothion in Chinese matrimony vine and its processing product

Pesticide	Application frequency	Days after last application	Average concentration (mg/kg)±SD[a)]		Processing factor
			Fresh	Dried	
Etofenprox	1	0	0.332±0.01	0.980±0.04	3.0
		1	0.306±0.01	0.787±0.02	2.6
		3	0.258±0.01	0.667±0.04	2.6
		5	0.163±0.01	0.477±0.03	2.9
		7	0.132±0.01	0.397±0.02	3.0
	2	0	0.418±0.02	1.237±0.05	3.0
		1	0.370±0.01	1.093±0.03	3.0
		3	0.306±0.01	0.960±0.02	3.1
		5	0.242±0.01	0.760±0.03	3.1
		7	0.192±0.02	0.483±0.03	2.5
Fenitrothion	1	0	1.16±0.11	1.79±0.10	1.5
		1	0.94±0.04	1.59±0.05	1.7
		3	0.62±0.01	1.08±0.04	1.7
		5	0.44±0.01	0.98±0.04	2.2
		7	0.27±0.01	0.48±0.01	1.8
	2	0	1.41±0.11	2.32±0.03	1.6
		1	1.14±0.09	2.22±0.07	1.9
		3	0.95±0.06	1.73±0.03	1.8
		5	0.60±0.01	1.10±0.04	1.8
		7	0.36±0.01	0.72±0.02	2.0

[a)] Standard deviation

회수율은 Table 3에 제시한 바와 같이 각각 89.7-93.9와 96.1-103.2%이었으며, 건조 구기자 중 etofenprox와 fenitrothion의 회수율은 각각 85.4-95.5와 101.7-110.6%이었다. 검출한계 0.05 mg/kg 이하, 회수율 70-120% 범위를 권장하고 있는 농촌진흥청 고시(RDA, 2012)와 처리 농도에 따라 70-130%의 회수율 범위를 인정하는 FAO training manual (2011)을 감안할 때 이 연구에 사용된 분석법은 적합한 것으로 판단되었다. 또한 Watanabe and Baba(2015)은 bell pepper, cucumber, eggplant, Japanese mustard spinach, spinach와 tomato 중 etofenprox의 회수율은 85-111%이었다고 보고하였으며, Emami *et al.*(2014)은 pistachio에 fenitrothion 표준용액 15, 45, 75, 150 및 250 ng/g 처리하여 분석한 회수율은 71.9-98.0%이었다고 보고하였다.

구기자와 건조 구기자 중 농약의 경시적 잔류량

1회 처리구 0일차 구기자 중 etofenprox의 잔류량은 Table 4에 제시한 바와 같이 0.319-0.343 mg/kg이었으며, 약제 살포 7일 후의 잔류량은 0.126-0.139 mg/kg이었다. 2회 처리구의 경우 약제 살포 당일의 잔류량은 0.394-0.439 mg/kg이었으며, 7일차의 잔류량은 0.175-0.207 mg/kg으로 경시적으로 잔류량이 감소하였다. 건조 구기자 중 etofenprox의 약제 살포 당일 시료 잔류량은 1회 및 2회 처리구에서 각각 0.94-0.101과 1.21-1.29 mg/kg이었으며, 7일차의 경우 각각 0.38-0.41과 0.45-0.51 mg/kg이었다.

1회 처리구 0일차 구기자 중 fenitrotion의 잔류량은 Table 5에 제시한 바와 같이 1.05-1.27 mg/kg이었으며, 약제 살포 7일 후의 잔류량은 0.26-0.28 mg/kg이었다. 2회 처리구의 경우 약제 살포 당일의 잔류량은 1.33-1.53 mg/kg이었으며, 7일차 구기자 중 fenitrothion의 잔류량은 0.35-037 mg/kg으로 경시적으로 잔류량이 감소하였다. 건조 구기자 중 fenitrothion의 약제 살포 당일 시료 잔류량은 1회 및 2회 처리구에서 각각 1.68-1.85과 2.30-2.35 mg/kg이었으며, 7

Table 5. Yield of processed Chinese matrimony vine product by drying method

Pesticide	Application frequency	Days after last application	Weight (g)		Yield (%)
			Before dry	After dry	
Etofenprox	1	0	993.2	189.0	19.03
		1	812.6	151.0	18.58
		3	632.1	126.9	20.08
		5	650.8	124.2	19.08
		7	760.0	138.3	18.20
	2	0	1393.2	212.3	15.24
		1	753.5	151.6	20.12
		3	719.6	147.9	20.55
		5	754.0	144.7	19.19
		7	1189.9	210.0	17.65
Fenitrothion	1	0	1069.2	231.7	21.67
		1	680.5	130.9	19.24
		3	975.5	192.2	19.70
		5	688.0	131.5	19.11
		7	829.3	149.2	17.99
	2	0	1769.6	324.0	18.31
		1	811.8	149.5	18.42
		3	948.9	188.8	19.90
		5	876.5	161.1	18.38
		7	939.3	172.9	18.41

일차의 경우 각각 0.47-0.49와 0.70-0.74 mg/kg이었다. 시험 농약 모두 건조 구기자의 잔류량이 구기자의 잔류량보다 높았지만 유사한 감소 경향을 보였는데 이는 작물에 살포된 농약의 분해는 자연 환경에서 발생하는 광증감제(photosensitizer) 등의 여러 요소에 의해 영향을 받을 수 있기 때문인 것으로 판단되었다(Sun *et al.*, 2012). 특히 일부 광증감제는 etofenprox의 광분해를 촉진하여 짧은 반감기를 유도한다는 보고가 있다(Thomas *et al.*, 1989).

Malhat *et al.*(2012)은 etofenprox 20% EC를 150 g a.i./ha의 약량으로 토마토에 살포한 후 0, 1, 3, 7, 10, 15일차에 채취하여 HPLC로 잔류농약 분석한 결과 0일차에서 0.783 mg/kg이 검출되었으며, 경시적으로 잔류량이 감소하여 15일차에는 정량한계(0.01 mg/kg) 미만으로 검출되었다고 보고하였다. Sun *et al.*(2012)는 중국의 두 개의 cabbage 포장(Beijing과 Kunming)에 etofenprox 10% EW를 120 g a.i./ha의 약량으로 살포 한 후 0(약제 살포 후 3시간), 1, 2, 3, 5, 7, 10, 14, 21 및 28일차에 시료를 채취하여 잔류농약 분석한 결과 0일차 대비 7일차의 잔류량이 경시적으로 감소하여 88-93.6%가 감소하였으며, 두 포장 각각 10일과 14일차부터는 검출되지 않았다고 보고하였다.

Fernandez-Cruz *et al.*(2006)은 European guideline에 준하여 컬리플라워에 fenitrothion을 2년간 8개의 포장에 살포한 후 살포 후 3시간, 3, 7, 11 및 15일차에 시료를 채취하여 잔류농약을 분석한 결과 약제 살포 3일차 이후에는 fenitrothion이 검출되지 않았고 모두 잔류허용기준 미만이었다고 보고하였다.

Cabras *et al.*(2000)은 포도에 살포한 농약은 종류에 따라 정도의 차이는 있지만 모두 경시적으로 감소하는 경향이었다고 보고하였으며, 특히 fenitrothion은 최종 약제 살포 2일차 이후에 급격히 잔류량이 감소하였다고 보고하였다. 또한 구기자에 살균제 difenoconazole을 1회 및 7일간격 2회 살포한 후 0일차부터 7일차까지 시료를 잔류분석한 결과 농약은 경시적으로 감소하였다는 보고(Kang, 2013)와 농약에 대추와 구기자를 1분과 5분간 침지한 후 건조하여 잔류농약 분석한 결과 건조 후 농산물의 잔류량은 침지 시간에 따라 상이하지만 증가하였다는 Lee *et al.*(2009)의 보고와 유사하였다.

반감기

1회 처리구 구기자 중 etofenprox와 fenitrothion의 반감기는 Table 6에 제시한 바와 같이 각각 5.0일과 2.4일이었으며, 2회 처리구의 경우 각각 6.3일과 3.7일이었다. 또한 1회 처리구 건조 구기자의 경우 각각 5.5일과 4.0일이었으며, 2회 처리구 건조 구기자는 2.7일과 4.0일으로 처리 횟수와 상관없이 유사한 반감기를 보였다. 또한 구기자와 건조 구기자 중 etofenprox의 DT90은 16.6-20.9일이었으며, fenitrothion의 경우 11.3-13.4일로 fenitrothion가 더 빠른 분해속도를 보였

Table 6. Half life of etofenprox and fenitrothion in Chinese matrimony vine and its processing product

Pesticide	Matrix	Application frequency	DT_{50} (day)
Etofenprox	Fresh	1	5.0
		2	6.3
	Dried	1	5.5
		2	5.5
Fenitrothion	Fresh	1	3.4
		2	3.7
	Dried	1	4.0
		2	4.0

다. Moon *et al.*(2003)은 포도에 fenitrothion을 기준량과 배량 살포한 후 잔류농약을 분석하였으며, 기준량과 배량 처리구의 포도 중 fenitrothion의 반감기는 각각 4.8일과 4.9일로 살포 농도에 상관 없이 잔류농약의 감소 속도는 비슷하였다고 보고하였다. Malhat *et al.*(2012)은 토마토 중 etofenprox의 생물학적 반감기는 2.15일이라고 보고하였으며, Fernandez-Cruz *et al.*(2006)은 컬리플라워 중 fenitrothion 평균 반감기는 0.9일이었다고 보고하였다.

가공계수 및 수율

건조 구기자 중 etofenprox의 가공계수는 1회 및 2회 처리구 각각 2.6-3.0과 2.5-3.1이었으며, fenitrothion의 경우 각각 1.5-2.2와 1.6-2.0으로 두 시험 농약 모두 가공과정을 거치면서 농약의 잔류량은 증가하였다. 또한 시험 농약 모두 처리 횟수에 상관없이 유사한 결과를 보였다. Etofenprox와 fenitrothion을 처리한 건조 구기자 조제 수율은 Table 5에 제시한 바와 같이 각각 15.24-20.55와 17.99-21.67%로 수분함량을 고려할 때 건조 구기자의 잔류량이 구기자의 잔류량보다 약 5배 높을 것으로 예상되었지만 실제로는 각각 2.5-3.1과 1.5-2.2배 높은 잔류량을 보였다. 이는 시험농약의 녹는점(etofenprox: 37.4±0.1℃, fenitrothion: 0.3℃)과 증기압(etofenprox: 8.13×10^{-4} mPa, 25℃, fenitrothion: 18 mPa, 20℃)을 감안하면 열풍 건조하면서 농약이 분해되었을 것으로 판단되었다. 이러한 결과는 유기인계와 피레스로이드계 농약을 밀에 처리한 후 25, 30, 35 및 40℃에 저장한 후 잔류농약을 분석한 결과 고온일수록 농약의 분해가 빠르고 경시적으로 잔류량이 감소하였다는 보고와 유사하였다(Afridi *et al.*, 2001).

Note

The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgement

This study was performed with the support from the “Residual pattern trials for pesticide authoritical registration of minor crop (project No. PJ010359)”, Rural Development Administration, Korea.

References

Adeyeye, A., & Osibanjo, O. (1999). Residues of organochlorine pesticides in fruits, vegetables and tubers from Nigerian markets. Science of The Total Environment, 231(2-3), 227-233.

Afridi, I. A., Parveen, Z., & Masud, S. Z. (2001). Stability of organophosphate and pyrethroid pesticides on wheat in storage. Journal of Stored Products Research, 37(2), 199-204.

Cabras, P., & Angioni, A. (2000). Pesticide residues in grapes, wine, and their processing products. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 48(4), 967-973.

Class, T. J., Casida, J. E., & Ruzo, L. O. (1989). Photochemistry of ethofenprox and three related pyrethroids with ether, alkane, and alkene central linkages. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 37(1), 216-222.

Emami, A., Rastegar, H., Amirahmadi, M., Shoeibi, S., & Mousavi, Z. (2015). Multi-Residue Analysis of Pesticides in Pistachio Using Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC/MS). Iranian Journal of Toxicology, 8(27), 1174-1181.

Fernández-Cruz, M. L., Barreda, M., Villarroya, M., Peruga, A., Llanos, S., & García-Baudín, J. M. (2006). Captan and fenitrothion dissipation in field-treated cauliflowers and effect of household processing. Pest Management Science: formerly Pesticide Science, 62(7), 637-645.

González-Rodríguez, R. M., Rial-Otero, R., Cancho-Grande, B., & Simal-Gándara, J. (2008). Determination of 23 pesticide residues in leafy vegetables using gas chromatography–ion trap mass spectrometry and analyte protectants. Journal of Chromatography A, 100-1197.

Kim, J. Y., Lee, S. M., Lee, H. J., Chang, M. I., Kang, N. S., Kim, N. S., Kim, H. J., Jeong, Y. J., Kim, M. K., & Rhee, G. S. (2014). Monitoring and risk assessment of pesticide residues for circulated agricultural commodities in Korea-2013. Journal of Applied Biological Chemistry, 57(3), 235-242.

Kim, N. H., Lee, J. S., Kim, O. H., Choi, Y. H., Han, S. H., Kim, Y. H., Kim, H. S., Lee, S. R., Lee, J. M., Yu, I. S., & Jung, K. (2014). Monitoring of pesticide

residues and risk assessment on agricultural products marketed in the northern area of Seoul in 2013. Journal of Food Hygiene and Safety, 29(3), 170-180.

Lee, E. Y., Noh, H. H., Park, Y. S., Kang, K. W., Lee, K. H., Park, H. K., Kwon, C. H., Im, M. H., & Kyung, K. S. (2009). Processing and reduction factors of pesticide residue in China matrimony vine and jujube by drying. Korean Journal of Pesticide Science, 13(3), 159-164.

Lee, M. H., Kim, S. H., Park, Y. G., Shin, B. G., Kim, J. H., Kwon, C. H., Sohn, J. K., & Kim, J. E. (2007). Residual pattern of pesticide, chlorfluazuron in perilla leaves under plastic house. The Korean Journal of Pesticide Science, 11(2), 106-116.

Malhat, F., Abdallah, H., & Nasr, I. (2012). Estimation of etofenprox residues in tomato fruits by QuEChERS methodology and HPLC–DAD. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 88(6), 891-893.

Moon, J. K., Park, H. W., Choi, H., Hong, Y. S., Liu, K. H., Lee, Y. H., Lee, K. S., & Kim, J. H. (2003). Residue pattern of fenitrothion in grape. Journal of the Korean Society for Horticultural Science, 44(4), 497-502.

Sun, D., Li, L., Liang, H., Li, W., Ji, R., Wu, Y., & Liu, C. (2012). The dissipation of ethofenprox in cabbage and soil under open conditions. Environmetal Monitoring and Assessment, 184(9), 5743-5747.

Walorczyk, S. (2008). Application of gas chromatography/ tandem quadrupole mass spectrometry to the multi-residue analysis of pesticides in green leafy vegetables. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 22(23), 3791-3801.

Watanabe, E., & Baba, K. (2015). Highly sensitive quantification of pyrethroid insecticide etofenprox in vegetables with high-performance liquid chromatography and fluorescence detection. Journal of Chromatography A, 1385, 35-41.

Yim, D. S. (2012). Analysis of production and trade of lycium Chinense Mill. in Korea and China. The Journal of the Korean Society of International Agriculture, 24(4), 425-428.