



## 엽채류 잔류원인 추정을 위한 Dimethoate 및 Omethoate 잔류소실 특성 연구

양승현<sup>1,2</sup> · 이태우<sup>3</sup> · 이재인<sup>4</sup> · 최 훈<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>원광대학교 생물환경화학과, <sup>2</sup>원광대학교 생명자원과학연구소, <sup>3</sup>농협케미컬 연구소, <sup>4</sup>(주)동방아그로

### Dissipation Patterns of Dimethoate and Omethoate in Leafy Vegetables for Estimation of Residue Source

Seung-Hyun Yang<sup>1,2</sup>, Tae-Woo Lee<sup>3</sup>, Jae-In Lee<sup>4</sup>, Hoon Choi<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Bio-Environmental Chemistry, Wonkwang University, Iksan 54538, Korea

<sup>2</sup>Institutue of Life Science and Natural Resources, Wonkwang University, Iksan 54538, Korea

<sup>3</sup>Nonghyup Chemical Research Institute, Okcheon 29008, Korea

<sup>4</sup>DongBang Agro Corporation, Buyeo, 33216, Korea

(Received on September 6, 2021. Revised on September 13, 2021. Accepted on September 16, 2021)

**Abstract** The dissipation patterns of insecticide dimethoate and its metabolite, omethoate in lettuce and spinach were investigated for estimating of source on residual issue in vegetable reported recently. The field study was conducted in greenhouse. Lettuce was harvested 7 times during 21 days after application, whereas spinach was harvested 5 times during 7 days after application. Samples were analyzed using QuEChERS and LC-MS. The mean dissipation rate constant( $k$ ) and biological half-lives( $t_{1/2}$ ) of dimethoate were calculated to be  $-0.1813$  and 3.8 days for lettuce and  $-0.3344$  and 2.1 days for spinach. The mean dissipation rate constant( $k$ ) and biological half-lives( $t_{1/2}$ ) of omethoate were calculated to be  $-0.0415$  and 16.7 days for lettuce, wharase those for spinach could not be calculated due to large residual fluctuation. The dimethoate residue in lettuce 40 days before harvest and spinach 24 days before harvest were estimated as 2.94 and 9.10 mg/kg. In brief, the residue of dimethoate and omethoate in lettuce and spinach would be exceeded the PLS minimum limit of 0.01 mg/kg if dimethoate was applied during the cultivation randomly. These result demonstrated that the detection of dimethoate and omethoate in agricultural commodities was not the result of illegal use of pesticides by farmers.

**Key words** Dimethoate, dissipation, omethoate, leafy vegetables

농산물의 생산성 및 품질을 향상시키고 재배 중 발생하는 병해충 및 잡초를 방제하기 위해 농약은 농업에 널리 사용되고 있다(Choi et al., 2013). 하지만, 농약은 내재된 독성을 가지고 있기 때문에 농약사용에 따른 농산물의 안전성을 확보하기 위해 여러 관리 및 규제를 하고 있다. 농약의 등록 및 제조, 수입 판매, 사용 등 관리는 농약관리법에 따라 농촌진흥청이 담당하고, 식품 중 농약 잔류허용기준(Maximum Residue Limits, MRLs)은 식품위생법에 따라 식품의약품안

전처가 설정하고 있으며, 우수한 농산물 재배 지도 및 관리는 농수산물품질관리법에 따라 국립농산물품질관리원에서 수행하고 있다. 그리고, 최근 국내외 합법적으로 사용등록된 농약에 한하여 MRLs을 설정하고 MRLs이 없는 농약은 0.01 mg/kg (불검출 수준)이하로 관리하는 농약허용물질목록관리제도(Positive List System, PLS)를 2019년부터 모든 농산물에 시행하면서 농약안전관리를 강화하고 있다(Noh et al., 2019).

Dimethoate는 해충의 신경계에 작용하여 cholinesterase 활성을 저해하는 유기인계 살충제로써, 국내에서는 마늘과 백합의 뿌리응애를 방제하기 위해 토양에 관주처리 하도록

\*Corresponding author

E-mail: hchoi0314@wku.ac.kr

사용등록된 농약으로 잠정잔류허용기준을 제외하고 마늘, 풋마늘, 양파, 파, 부추 및 사과 중 MRLs 0.5, 1.0, 0.2, 0.05, 0.05 및 0.5 mg/kg이 설정되어 있다(KCPA, 2021; MFDS, 2021). Omethoate 또한 유기인계 살충제이며 국내에서는 고독성 등의 문제로 1996년에 등록 취소되어 국내 사용이 금지되어 있다. 한편, dimethoate는 식물체, 토양 등에서 짧은 반감기를 가지며 빠르게 분해, 소실되는 농약으로 토양 또는 식물체내에서 산화과정을 거쳐 omethoate로 변환이 된다(Yao et al., 2011). Omethoate 또한 dimethoate처럼 토양, 식물체 등에서 빠르게 분해, 소실되는 특징을 가지고 있다(Turner, 2019). 국내에서는 omethoate 잔류허용기준이 잠정 잔류허용기준을 제외하고 마늘 등 5작물에 MRLs 0.05 mg/kg이 설정되어있다(MFDS, 2021).

최근 풋마늘 등 일부 작물에만 사용이 허가된 dimethoate가 사용 미등록된 시금치, 알타리무 등에서 검출되는 사례가 보고되고 있으며, 이와 함께 dimethoate의 대사산물인면서 국내 사용이 금지된 omethoate가 검출되어 잔류허용기준을 초과하는 사례가 다수 발생하고 있다(NAQS, 2017). 이와 같은 잔류농약 안전성 문제가 농가에서 농약관리법에 따른 미등록 된 농약을 사용한 것인지, 농약 안전사용기준을 준수하지 않아 토양 등 오염에 따른 후작물의 영향인 것이 그 원인을 규명하기 어려워 일선에서의 농약 안전관리에 어려움을 겪고 있는 실정이다. 따라서, 본 연구는 농약 안전사용 및 관리를 위한 기초연구로써 주요 엽채류인 상추 및 시금치에 dimethoate 약제를 처리한 후 재배기간 동안 dimethoate 및 그 대사물 omethoate의 잔류소실 특성을 확인하고자 한다. 이를 통해 최근 보고된 엽채류 omethoate 잔류문제의 원인을 규명하고자 한다.

## 재료 및 방법

### 시약 및 초자

본 연구에 사용된 농약 제품은 dimethoate 46% 유제(디메토, 한국삼공(주))를 선택하였으며, 시중 농약판매상에서 구매하였다. 분석에 사용된 농약표준품 dimethoate (≥99%) 및 omethoate (≥99%)는 Sigma-aldrich (PO, USA)에서 구입하였다. 분석에 사용된 용매는 acetonitrile, methanol은 HPLC급(J.T. Baker, Center Valley, USA)을 사용하였으며 증류수는 3차 증류조제장치(Direct-Q3 UV, Millipore Co., Darmstadt, Germany)를 이용해 18.2 MΩ의 증류수를 조제하여 사용하였고, formic acid (99%) 및 ammonium formate (≥97%)는 Daejung (Siheung, Korea)에서 구입하였다. QuEChERS 전처리를 위한 시약 및 제품은 Agilent technology (USA)에서 구입하여 사용하였다. 시료추출은 QuEChERS extraction pouches (EN method, 4 g MgSO<sub>4</sub>, 1 g NaCl, 1 g sodium citrate dihydrate, 0.5 g sodium hydrogencitrate sesquihydrate)

를 사용하였으며 dSPE 추출은 dispersive SPE (2 mL, EN method, 25 mg primary secondary amine (PSA), 150 mg MgSO<sub>4</sub>)을 사용하였다. 진탕 추출을 위해 고속 진탕추출기 (Mini-G 1600, SPEX Sample Prep., USA)를 이용하였으며, 원심분리를 위해 고속 원심분리기(Smart R17 plus, Hanil, Korea)를 사용하였다.

### 시험작물 및 포장시험

시험작물로는 국내 유통 농산물 중 해당농약의 부적합 이력이 있는 품목으로써 국내 다소비 엽채류인 상추 및 시금치를 선정하였으며 품종은 각각 선풍 플러스((주)관농종묘) 및 프라이드((주)한국종묘)이었다. 포장시험은 전라북도 전주시 덕진구 송천동에 소재한 시설하우스에서 2018년 4~6월에 수행되었다. 본 연구에 사용되는 약제인 dimethoate는 마늘 등에서 사용되고 있는 약제로 일반 엽채류에는 사용등록이 되어 있지 않기 때문에(KCPA, 2021), 포장지 토양에 약제를 살포할 경우 농경지 농약 오염에 따른 후작물 피해가 발생할 우려가 되어 포트(37×17 cm) 재배방식으로 포장시험을 진행하였다. 작물별 처리구 3 반복구 및 무처리구 1구를 구획하고 처리구와 무처리구 사이에 완충지대로 1m 이상을 설치하였다. 처리구 반복구 당 최소면적은 10 m<sup>2</sup> 이상으로 처리구 당 50 m<sup>2</sup>가 되도록 포장을 설계하였다. 본 연구는 잔류양상을 확인하기 위한 목적이므로 등록된 약제의 안전사용기준(마늘, 토양관주처리)에 따른 약제처리가 아닌 경엽 살포로 약제 살포를 진행하였으며, 일반적인 살충제 약제 조제방법 및 살포방식인 1000배 희석, 7일간격 2회 살포하였다(KCPA, 2021). 약제살포는 노즐 YAMAHO D-5가 장착된 배부식 충전자동분무기(MSB1500Li, Maruyama, Tokyo, Japan)를 이용하였으며 살포 전 2.0~2.05 kgf/cm<sup>2</sup> 압력하에 평균 873~950 mL/min이 일정하게 살포되도록 살포속도를 3회 calibration한 후 살포하였다. 연속수확작물인 상추는 최종 약제살포 후 0일차(약제 살포 후 2시간 후), 1, 3, 5, 7, 14, 21일차에 일차별로 시료를 수확하였고, 일시수확작물인 시금치는 약제 살포 후 0, 1, 3, 5, 7일차에 시료를 채취하였다. 시료채취는 초기 부착량과 작물의 생육상태 및 주기를 고려하면서 1 kg 이상 수확하였다. 채취한 시료는 polyethylene bag에 담은 후 ice pack이 담긴 ice box에 담아 실험실로 옮겼다. 일차별 수확작물의 증체율을 조사하기 위해 임의적으로 50 묶음의 무게를 기록하여 개체별 증체율을 조사하였다. 증체율 조사 이후, 즉시 dry ice를 가하고 시료를 마쇄하였으며, 마쇄된 시료는 보관용기에 담아 분석 전까지 -20°C 이하의 저온냉동고에 냉동보관하였다. 저장안정성 시험을 위해 채취한 무처리 시료에 시험농약의 표준물질을 0.5 mg/kg 수준으로 처리하여 분석 전까지 -20°C 이하의 저온냉동고에 보관하였다. 포장시험기간 중 시설재배지내의 환경 정보(온도 및 습도)는 CAS Data loggers (EL-21CFR-

2-LCD, Lascarelectronics, USA)를 이용하여 조사하였다.

### 표준용액 조제 및 보관

표준물질 dimethoate ( $\geq 99\%$ ) 10.10 mg, omethoate ( $\geq 99\%$ ) 10.10 mg을 각각 volumetric flask 100 mL에 담고 acetonitrile을 넣어 100  $\mu\text{g/mL}$ 의 stock solution을 조제하였다. Stock solution을 acetonitrile로 추가 희석하여 working solution 0.025~0.5  $\mu\text{g/mL}$ 을 조제한 후, 각 농도별 200  $\mu\text{L}$ 를 취한 후 무처리구 시험용액 800  $\mu\text{L}$ 를 첨가하여 matrix-matched calibration 표준용액을 조제하였다. Stock solution은 냉장고 4°C에 보관하였으며 실험기간 동안 성분의 분해는 발생하지 않아 표준용액의 안정성을 확인하였다.

### 엽채류 중 Dimethoate 및 Omethoate의 LC/MS 분석

Dimethoate 및 omethoate 잔류분 분석은 액체크로마토그래피 Nanospace SI-2 HPLC (Shiseido Co., Tokyo, Japan)와 질량분석기 TSQ Quantum Ultra (Thermo Fisher Scientific Inc., San Jose, CA, USA)를 이용하였다. 분석칼럼은 Unison UK-C18 column (2.0 mm  $\times$  100 mm, 3  $\mu\text{m}$ , Imtakt, Kyoto, Japan)를 사용하였고 칼럼온도는 40°C이었다. 이동상으로 5 mM ammonium formate 및 0.1% formic acid 함유 water와 5 mM ammonium formate 및 0.1% formic acid 함유 methanol을 50:50 (v/v) 비율로 조제한 후 유속 0.2 mL/min로 흘려주었다. 시료 주입량은 1  $\mu\text{L}$ 이었다. 질량분석기의 이온화방식은 ESI positive-ion mode이었고 spray voltage 4000 V, discharge current 4.0  $\mu\text{A}$ , capillary temperature 350°C, vaporizer temperature 250°C, sheath gas pressure 30 Arb, auxiliary gas pressure 20 Arb의 조건에서 source parameter를 최적화하였다. Dimethoate 및 omethoate의 양성화 분자이온  $[M+H]^+$ 는 각각 m/z 230.0 및 214.0이었다. Dimethoate의 정량이온 및 정성이온은 m/z 125.1(CE 19 V) 및 198.9(CE 7 V)이었고, omethoate의 정량이온 및 정성이온은 각각 m/z 125.0(CE 20 V) 및 155.0(CE 14 V)이었다.

### 엽채류 중 잔류농약 추출 및 정제

Dimethoate 및 omethoate 잔류분의 신속 및 동시분석을 위해 QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe)법을 활용하였다. 시료 5 g에 acetonitrile 40 mL을 첨가한 후 1,300 rpm으로 3분간 진탕하고, ceramic bead 1 개와 QuEChERS extraction pouches (4 g  $\text{MgSO}_4$ , 1 g NaCl, 1 g sodium citrate dihydrate, 0.5 g sodium hydrogencitrate sesquihydrate)를 첨가한 후 1,300 rpm에서 1분간 추가 진탕하였다. 그 후 원심분리기를 이용하여 3,000 rpm, 5분간 원심분리하였으며, 상등액 1.5 mL을 dispersive SPE (2 mL, 25 mg primary secondary amine (PSA), 150 mg  $\text{MgSO}_4$ ) tube에 넣고 1,300 rpm으로 1분간 진탕하였다. 원심분리

를 이용하여 13,000 rpm, 5분간 원심분리한 후 상등액을 0.45  $\mu\text{m}$  syringe filter로 여과하여 시험용액을 조제하였다.

### 잔류분석법 검증

Matrix-matched 표준용액 5, 10, 20, 50, 100 ng/mL을 차례로 HPLC-MS/MS에 주입하여 signal과 noise의 비를 구하여 기기검출한계(Instrumental Limit of Detection, ILOD) 및 정량한계(Instrumental Limit of Quantitation, ILOQ)를 결정하였다. ILOD는 s/n ratio가 3인 수준으로 ILOQ는 s/n ratio가 10이 되는 농도수준으로 하였다. 앞서 산출된 ILOD 및 ILOQ 수준과 전처리 과정의 시료 채취량, 최종 시험용액량, 희석 또는 농축배수 등을 고려하여 전체 분석법의 정량한계(Method Limit of Quantitation, MLOQ)를 산출하였다. 시료 중 잔류량 정량을 위하여 각 matrix-matched 표준용액의 농도 범위(5~100 ng/mL)를 고르게 분포하여 독립적으로 제조한 후, 최소 제곱회귀법을 이용하여 측정 범위 내의 검량곡선 결정계수( $R^2$ )를 구하여 직선성을 확인하였다. 본 연구에서 사용된 분석법의 정확도 및 정밀도를 확인하고자 회수를 시험을 실시하였으며, 시료 조제는 표준용액 첨가법에 따라 조제하였고 처리수준은 0.1 mg/kg (2 MLOQ)와 0.5 mg/kg (10 MLOQ)으로 결정하여 실시하였다. 회수를 시험은 각각 3반복 실시하였다.

### 엽채류 중 잔류농약 소실에 따른 감소상수 산출

엽채류내 잔류량 감소양상을 확인하기 위해 시간경과에 따른 잔류량 감소상수( $k$ )와 생물학적 반감기( $t_{1/2}$ )를 산출하였다(Yang et al., 2020). 경과시간과 잔류량간의 상관성을 확인하기 위해 상관분석하였고, 일차별 잔류량에 대한 잔류감소 1차 회귀식에 따른 회귀분석을 수행하였다(1). 회귀분석과 감소상수의 유의성 검증은 결정계수( $R^2$ ) 산출, 분산분석에 따른 F-검정 및 t검정을 통해 이루어졌다. 모든 통계분석은 통계프로그램 SPSS (ver 18.0, SPSS Inc., Armonk, NY, USA)를 이용하였다.

$$-d[A] / dt = k[A] \quad (1)$$

$$[A]_t = [A]_0 \times \exp(-kt),$$

$$t_{1/2} = \ln 2 / k = 0.693 / k$$

$$[A]_t = \text{특정 경과일 후 잔류량, } t = \text{경과시간,}$$

$$[A]_0 = \text{살포직후 잔류량, } k = \text{감소상수, } t_{1/2} = \text{반감기}$$

### 출하전 일차별 잔류량 추정

엽채류 중 잔류농약 감소상수( $k$ )를 활용하여 출하전 일차에 따른 농약 잔류량을 추정하였다. 보수적 평가를 위해 앞서 산출된 감소상수의 95% 신뢰구간 상한치( $k_{0.95}$ )를 활용하였다(2).

$$\text{출하전 일차}(t) \text{의 농약 잔류량} = \text{출하일}(t_0) \text{의 농약 잔류량} \times e^{(k_{0.95} \times t)} \quad (2)$$

## 결과 및 고찰

### 잔류분석법 검증

Dimethoate 및 omethoate의 ILOQ는 각각 5 ng/mL이었고 MLOQ는 각각 0.05 mg/kg이었다. 다양한 농도(5~100 ng/mL)의 표준용액을 분석한 후 농약농도와 피크 면적간의 회귀분석 결과, 검량선의 결정계수( $R^2$ )는 모든 매질별 0.98 이상으로 우수한 직선성을 보였다. Matrix-matched 표준용액 10 ng/mL을 7번 반복 측정하였을 때 변이계수는 상추 1.8%, 시금치 1.2%으로 분석의 재현성 또한 우수하였다. 본 연구에서 확립된 전처리 방법에 따라 조제된 매질별 시험용액을 LC/MS로 분석하였을 때, dimethoate 및 omethoate의 머무름 시간대에 불순물의 간섭이 관찰되지 않음으로써 분석의 선택성이 양호하였다. 확립된 분석법에 따라 dimethoate 및 omethoate 잔류분 회수정도를 확인함으로써 분석의 정확성과 정밀성을 확인하였다. 회수율 결과, 잔류분석기준인 회수율 70~110%와 변이계수 20% 이내를 만족하였다(MFDS, 2014). 한편, 시료 보관(-20°C) 중 잔류농약의 분해 및 소실 여부를 확인하기 위해 실시한 저장안정성 시험의 평균 회수율이 79.6~98.2%이었기에 상추 145일, 시금치 108일 동안 농약 잔류분의 안정성이 확인되었다.

### 포장시험 및 작물생육

포장시험은 시설하우스내에서 이루어졌으며 재배기간 중 생육 및 재배상황을 확인할 수 있도록 시설재배지내에 자동 온습도 측정장치를 설치하여 포장시험 기간동안의 온도 및 습도를 측정하였다. 시험기간 중 실내 평균 온도 및 습도는 각각  $25.0 \pm 3.4^\circ\text{C}$  및  $65.3 \pm 8.5\%$ 이었다. 약제살포 후 수확 시기별 상추(50개 묶음)의 평균 중량은 238.7~362.3 g으로 수확일차별 중량편차는 10% 미만이었으며, 시금치의 개체 평균 중량은 84.0~93.3 g으로 수확일차별 중량편차는 5% 미만임에 따라 수확일차별 중량의 유의적 차이는 보이지 않았다.

### 엽채류 중 농약 잔류량 및 경시적 변화

상추 및 시금치의 약제살포 후 잔류량의 경시적 변화를 확인하였다. 최종 약제살포 후 0일차 초기 평균잔류량은 dimethoate 4.79 이었다. 상추는 생장이 매우 빠름에 따라 0일차 수확한 포기에서 상추의 안쪽 결순이 자라 5일차에 재

수확할 수 있었기에 5일차의 잔류량은 1.04 mg/kg로 초기 잔류량에 비해 급격한 감소를 보였다. 21일차 수확시점에서는 잔류량은 0.10 mg/kg으로 초기잔류량 대비 약 48배 감소하였으나, 농산물 최저기준 0.05 mg/kg보다 높은 수준이었다. Omethoate의 초기 평균 잔류량은 0.06 mg/kg이었고 3일차에 0.12 mg/kg으로 증가하는 추세를 보이다가 3일차부터 다시 감소하는 경향을 보였으며, 21일차에는 0.05 mg/kg으로 감소하였지만 PLS 최저기준 0.01 mg/kg보다는 높았다. 상추의 합산 잔류량 중 omethoate의 비중을 살펴보면, 0일차에 1.3%이었으나 시간이 경과하면서 꾸준히 증가해 21일차에는 33.8%를 차지하였다. 상추 중 dimethoate 잔류량은 급격하게 소실되는 반면 omethoate는 상대적으로 매우 천천히 감소하는 추이를 보였다.

시금치의 0일차 평균잔류량은 dimethoate 8.91 mg/kg 이었으며 3일차에 3.63 mg/kg으로 급격하게 감소하는 경향이 나타났다. 21일차의 평균잔류량은 0.90 mg/kg으로 초기 잔류량 대비 약 10배 감소하였으나, 농산물 최저기준 0.05 mg/kg보다는 18배 높았다. Omethoate 초기 잔류량은 0.17 mg/kg이었으나 상추처럼 3일차에 0.24 mg/kg으로 증가하는 추세를 보이다가 다시 감소하여 7일차에는 0.01 mg/kg으로 감소하였다. 시금치의 합산 잔류량 중 omethoate의 잔류비중은 1.1~6.2%로 변동하였으며 3일차에 가장 높은 비중을 차지하였다.

### 엽채류 중 잔류농약 감소상수 및 생물학적 반감기

상추 및 시금치 재배기간 중 dimethoate 일차별 평균 잔류량을 토대로 감소상수 및 생물학적 반감기를 산출하였다(Table 2). 상추 중 dimethoate의 평균 감소상수는 -0.1813이었으며 생물학적 반감기는 3.8일이었다. 상추 중 omethoate 잔류량이 0~5일차 기간동안 증가하는 경향으로 인해 경과 시간과 잔류량간의 유의성을 보이지 않아 감소상수를 산출하지 못했다. 살포초기에는 omethoate 분해소실속도보다 dimethoate에서 omethoate로의 전환속도가 높은 것이 원인으로 판단되었다. 살포 후 3~21일간의 잔류량을 토대로 감소상수를 재산출한 결과, 평균 감소상수는 -0.0415이었으며 이에 따른 생물학적 반감기는 16.7일이었다. 시금치 중 dimethoate의 평균 감소상수는 -0.3344이었고 이에 따른 생물학적 반감기는 2.1일이었다. 시금치 중 omethoate는 살포

**Table 1.** Recovery for dimethoate and omethoate in vegetables

Pesticides	Fortification level (mg/kg)	Recovery (% , mean $\pm$ C.V.)	
		Lettuce	Spinach
Dimethoate	0.1	112.3 $\pm$ 3.0	101.1 $\pm$ 2.4
	0.5	98.8 $\pm$ 2.3	104.5 $\pm$ 2.7
Omethoate	0.1	96.7 $\pm$ 4.5	86.3 $\pm$ 1.5
	0.5	91.3 $\pm$ 1.3	102.2 $\pm$ 1.8

**Table 2.** Linear fit of the data for the dissipation rates of dimethoate and omethoate in lettuce and spinach

Crops	Pesticides	R <sup>2</sup>	Regression equation	k ± CI(95%) <sup>a)</sup>	Upper 95%CI
Lettuce	Dimethoate	0.9658	y = 3.8116e <sup>-0.181x</sup>	-0.1813 ± 0.0392	0.1421
	Omethoate	0.9158	y = 0.135e <sup>-0.041x</sup>	-0.0415 ± 0.0187	0.0228
Spinach	Dimethoate	0.9897	y = 10.009e <sup>-0.334x</sup>	-0.3344 ± 0.0506	0.2839

<sup>a)</sup> k, Dissipation rate constant; CI, Confidence interval

이후부터 3일간 잔류량이 증가하여 F-검정 결과 경과시간과 잔류량간의 유의성을 확인할 수 없었고 감소상수를 산출할 수 없었다.

**엽채류 출하전 일차별 잔류량 및 재배기간 중 살포에 따른 잔류 가능성 고찰**

엽채류 중 dimethoate 소실특성을 이용하여 출하전 일차별 잔류량을 추정하였다. 보수적인 평가를 위해 감소상수의 95% 신뢰구간 하한치를 사용하여 잔류량을 추정하였으며, 사용 미등록된 시금치, 알타리무 등에서 검출한계 수준에서 검출되는 사례에 대한 원인규명을 위한 것이므로 출하일의 잔류량은 PLS 최저기준인 0.01 mg/kg으로 설정하였다(Table 3). 상추의 경우 출하전 40일 잔류추정량은 dimethoate 2.94 mg/kg이었다. 본 연구에서 살포 0일차 잔류량이 4.79 mg/kg 이고 정식 후 최종수확일까지의 기간이 41일인 점을 감안하면, 상추의 생육속도가 빠르다는 특징에도 불구하고 상추 재배기간 중 미등록 된 dimethoate 농약을 살포할 경우 검출한계 수준인 0.01 mg/kg까지 잔류량이 감소될 수 없다고 추정된다. 본 포장시험에서 21일차 잔류량이 dimethoate

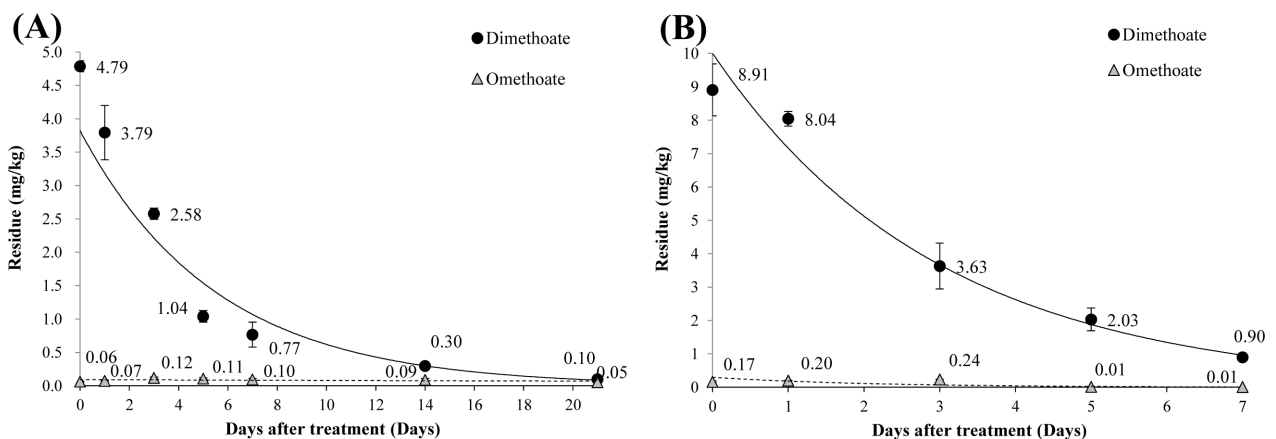
0.10 mg/kg, omethoate 0.05 mg/kg인 점을 살펴보면, omethoate는 dimethoate가 완전히 소실될때까지 0.01 mg/kg 수준을 유지하는 것으로 추정된다. 따라서, 상추 재배기간 중 미등록 된 dimethoate 농약 살포가 이루어지면 omethoate는 0.05 mg/kg 이상의 잔류량을 보일 것이라 추정될 수 있다.

시금치의 출하전 24일 잔류량은 dimethoate 9.10 mg/kg으로 추정되었고, 본 연구에서 살포 0일차 평균잔류량이 8.91 mg/kg이었다. 하지만, 본 포장시험에서 정식 후 최종 수확 일까지의 기간이 29일인 점을 감안하면 시금치 정식때를 제외하고 재배기간 중 미등록 된 dimethoate 농약을 살포할 경우 잔류량은 0.01 mg/kg을 크게 초과할 것이라 예상된다. 한편, 본 연구에서 omethoate 3일차 평균 잔류량이 0.24 mg/kg이었으나 5일차에 잔류량이 0.01 mg/kg로 급감한 후 유지되는 경향이 나타났고, dimethoate가 완전 소실될때까지 omethoate 잔류량은 0.01 mg/kg 수준을 유지하는 것으로 추정된다.

요컨대, 상추 및 시금치 재배기간 중 임의로 dimethoate 약제를 경엽살포할 경우 PLS 최저기준 0.01 mg/kg을 초과할 가능성이 높았다. Dimethoate의 후작물 전의 가능성을

**Table 3.** Estimated residual amount of dimethoate in lettuce and spinach by dissipation constant (upper 95%CI)

Crops	Estimated residual amount (mg/kg)						
	40 days	30 days	24 days	21 days	14 days	7 days	0 days
Lettuce	2.94	0.71	0.30	0.20	0.07	0.03	0.01
Spinach	854.8	50.0	9.10	3.88	0.53	0.07	0.01



**Fig. 1.** Residue amount and dissipation of dimethoate and omethoate in lettuce (A) and spinach (B).

확인하기 위해 잔류양상을 살펴보면(You et al., 2009)의 결과에서, 마늘에 부위 별 잔류양상은 인편 0.18~1.53 mg/kg, 화경 0.18~1.53 mg/kg, 속껍질 0.91~2.85 mg/kg, 마늘 잎(겉껍질) 3.4~10.0 mg/kg으로 동일한 조건으로 처리한 tebuconazole, diphenylamine 보다 상대적으로 dimethoate의 경우 마늘의 인편, 화경 및 속껍질에서 흡수이행 정도가 크게 나타났다. 위 결과를 토대로 본 연구 결과인 상추 및 시금치의 잔류양상과 비교를 해보았을 때, 마늘의 부위 별 잔류양상을 확인한 자료에서는 omethoate의 잔류량을 확인 할 수 없었다. 하지만 본 연구결과에 dimethoate의 잔류양상과 비교 하였을 때 omethoate의 경우 dimethoate가 완전 소실 될 때까지 잔류량은 0.01 mg/kg 수준으로 유지되는 것으로 보아, 마늘에서 omethoate가 잔존할 확률이 높다고 평가된다. 우리나라 재배환경 특성상 대다수에 농가에서 휴경기 없이 연작재배를 시행하기 때문에, 농가가 불법적으로 농약을 사용하지 않고, 농약의 안전사용기준을 준수하여 살포하였다 하더라도, dimethoate가 잔존해 있을 경우 omethoate가 잔존할 확률이 높고, omethoate의 경우 별도로 등록된 약제가 없으며, 대다수 작물에서 0.01 mg/kg로 잠정잔류허용기준으로만 관리되고 있어(MFDS 2021), 잔류허용기준을 초과할 가능성이 높다. 따라서 전작물 재배 중 농약사용에 따른 후작물 전이영향인지 추가적인 연구를 수행할 필요가 있다 사료된다.

## 감사의 글

이 논문은 2020학년도 원광대학교의 교비지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 이해상충관계

The authors declare that they have no conflict of interest.

## Author Information and Contributions

Seung-Hyun Yang, Department of Bio-Environmental Chemistry, Wonkwang University, Iksan, 54538, Korea, Ph.D student, <https://orcid.org/0000-0002-5013-3237>

Tae-Woo Lee, Nonghyup Chemical Research Institute, Okcheon, 29008, Korea, Master, <https://orcid.org/0000-0002-2836-2404>

Jae-In Lee, DongBang Agro Corporation, Buyeo, 33216, Korea, Mater, <https://orcid.org/0000-0002-5968-2689>

Hoon Choi, Department of Bio-Environmental Chemistry, Wonkwang University, Iksan, 54538, Korea, Professor, <http://orcid.org/0000-0002-9115-9636>

## Literature Cited

- Choi H, Moon JK, Kim JH, 2013. Assessment of the exposure of workers to the insecticide imidacloprid during application on various field crops by a hand-held power sprayer. *J. Agri. Food Chem.* 61(45):10642-10648.
- KCPA (Korea Crop Protection Association), 2021. Guideline Crop Protection Agents. Korea Crop Protection Association, Seoul, Korea.
- MFDS (Ministry of Food and Drug Safety), 2014. Pre-harvest residue limits (PHRLs) manual. Ministry for Food and Drug Safety, Cheongju, Korea.
- MFDS (Ministry of Food and Drug Safety), 2021. Food Code. Ministry for Food and Drug Safety, Cheongju, Korea.
- NAQS (National Agricultural Products Quality Management Service), 2017. Pesticide residue in agricultural products. National Agricultural Products Quality Management Service, Gimcheon, Korea.
- Noh HH, Jo SH, Lee JW, Shin ES, Shin HW, et al., 2019. Residual characteristics of fungicide metrafenone in perilla leave, lettuce and ponytail radish and estimation of reducing residual concentration. *Korean J. Pestic. Sci.* 23(1):51-59.
- Yang SH, Lee JI, Choi H, 2020. Residue dissipation patterns of indoxacarb and pymetrozine in broccoli under greenhouse conditions. *Korean J. Environ. Agric.* 39(1):75-82.
- Yao JJ, Hoffmann MR, Gao NY, Zhang Z, Li L, 2011. Sonolytic degradation of dimethoate: Kinetics, mechanisms and toxic intermediates controlling. *Water Research*, 45(18):5886-5894.
- You OJ, Jin YD, Hwang SG, Lee YH, Ihm YB, et al. 2009. Safety assesment of pesticide treated on garlic to control black rot during the storage. *Korean J. Pestic. Sci.* 13(3):148-158.
- Turner JA, 2019. The Pesticide Manual (18th). British Crop Production Council, Hampshire, UK, pp. 370-372, 827-828.

## 엽채류 잔류원인 추정을 위한 Dimethoate 및 Omethoate 잔류소실 특성 연구

양승현<sup>1,2</sup> · 이태우<sup>3</sup> · 이재인<sup>4</sup> · 최 훈<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>원광대학교 생물환경화학학과, <sup>2</sup>원광대학교 생명자원과학연구소, <sup>3</sup>농협케미컬 연구소, <sup>4</sup>(주)동방아그로

**요 약** 본 연구는 상추 및 시금치 중 dimethoat 및 omethoate의 경시적 잔류양상을 확인하여 최근 문제시되고 있는 농산물 중 잔류농약 검출사례의 원인을 규명하고자 하였다. 포장시험은 시설재배지에서 수행되었으며 약제살포 후 상추 0~21일 동안 7번, 시금치 0~7일 동안 5번 시료를 채취하여 QuEChERS 및 LC-MS로 분석하였다. 상추 및 시금치 중 dimethoate의 평균 감소상수는 각각 -0.1813, -0.3344이었고 생물학적 반감기는 3.8일, 2.1일이었다. 상추 중 omethoate 평균 감소상수는 -0.0415이었고 생물학적 반감기는 16.7일이었으나, 시금치 중 omethoate 잔류량의 변화가 심해 감소상수를 산출할 수 없었다. 엽채류의 출하전 일차별 dimethoate 잔류량은 상추 출하전 40일에 2.94 mg/kg, 시금치 출하전 24일에 9.10 mg/kg으로 추정되었다. 요컨대, 상추 및 시금치 재배기간 중 임의로 dimethoate 약제를 경엽살포할 경우 PLS 최저기준 0.01 mg/kg을 초과할 가능성이 높았다. 따라서, 최근 시금치 등의 dimethoate 또는 omethoate 검출사례는 농가가 불법적으로 농약을 사용한 결과라 할 수 없었다.

**색인어** 디메토에이트, 잔류량 소실, 오메토에이트, 엽채류