



## 오미자 증 carbendazim과 diethofencarb 혼합살균제의 잔류특성

정동규 · 정원민 · 김현희 · 이지원<sup>1</sup> · 이동열\*재단법인 경남항노화연구원 연구개발팀, <sup>1</sup>국립농업과학원 잔류화학평가과

### Residual Characteristics of Fungicides Mixture Carbendazim and Diethofencarb in *Schizandra chinensis* Baillon

Dong Kyu Jeong, Won Min Jeong, Hyeon Hee Kim, Ji-Won Lee<sup>1</sup>, Dong Yeol Lee\*

Research &amp; Development Team, Gyeongnam Anti-Aging Institute, Sancheong 52215, Korea

<sup>1</sup>Agromaterial Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Wanju 55365, Korea

(Received on November 30, 2022. Revised on December 19, 2022. Accepted on December 22, 2022)

**Abstract** This study was carried out to investigate the residual characteristics of mixed fungicide of carbendazim and diethofencarb among *Schizandra chinensis* Baillon to use it as primary data for safe use guideline. The pesticide (carbendazim + diethofencarb wettable powder, 25% + 25%) 1,000-fold dilution was set on different pre-harvest treatment days in the groups, and samples were collected after foliar spraying three times with an amount of 3.94 - 3.97 L/10 m<sup>2</sup>. The collected samples were processed through a hot air drying process, and pesticide residues in fresh samples from the treatment closest to the harvest date were analyzed to calculate the processing factor of the test pesticide. The method limit of detection (MLOD) was 0.01 mg/kg for two pesticides in dried or fresh samples. The average recoveries of carbendazim were 82.2 - 101.9% and 96.4 - 109.7% in dried and fresh samples, respectively, and those of diethofencarb were 98.8 - 103.2% and 95.7 - 101.5%, respectively. Residual amounts of carbendazim were 2.40 - 46.04 mg/kg in dried samples and 7.30 - 7.88 mg/kg in fresh samples. Residual amounts of diethofencarb were calculated to be 0.29 - 24.56 mg/kg in dried samples and 3.80 - 4.31 mg/kg in fresh samples. The processing factors of carbendazim and diethofencarb among *Schizandra chinensis* Baillon calculated using the average residual amount before and after drying were 5.76 and 5.54, respectively. The %ADIs of carbendazim and diethofencarb in *chizandra chinensis* Baillon were less than 0.0243% and 0.0009%, respectively.

**Key words** *Schizandra chinensis* Baillon, carbendazim, diethofencarb, pesticide residue, fungicide

## 서 론

오미자(*Schizandra chinensis* Baillon)은 오미자과(Schisandraceae)에 속하는 목본성 덩굴인 오미자나무의 붉은색 과실로, 생약원료 및 식품 원료로 많이 이용되어진다(Han et al., 2019). 오미자는 우리나라와 중국, 일본, 러시아 약전에 수록될 정도로 약리성 및 기능성을 세계적으로 인정받고 있다(Szopa et al., 2017). 세계적으로는 2속 49종이 있다고 보고되었고, 대부분 아시아 지역에 분포한다고 알려져 있으며(Kim et al., 2017) 우리나라에서는 경북 문경, 경남 거창,

강원도 인제, 충북 제천, 전북 장수 등 산간지대에서 주로 재배되고 있다. 2020년 국가통계포털 조사에 따르면 갈근(쑈) 등 65종 약용작물의 전체 재배면적은 11,052 ha이고, 이 중 오미자 재배면적은 2,111 ha로 약용작물 재배면적 중 19.1%의 비율을 차지하고 있다. 오미자의 생산량은 6,904 metric ton (M/T, 1,000 kg)로 건강(생강, 8,685 M/T), 양유(더덕, 8,444 M/T), 산약(마, 7,794 M/T) 다음으로 생산량이 많은 작물이다.

오미자는 열매를 건조하여 한약재로 사용하며, 대한민국 약전에서 오미자 규격은 쉬잔드린, 고미신 A 및 고미신 N의 합 0.7% 이상 함유된 것을 기준으로 설정하고 있다(MFDS, 2018). 주요 유용성분으로는 schizandrin A-C, gomi-

\*Corresponding author  
E-mail: dylee1984@gnoai.or.kr

sins A-H, gomisins J-K, gomisin N 등 리그난류 화합물과 (Lu and Chen, 2009), wuweizidilactones G-H, schindilactones A-G, wuwerizilactone acid 등의 트리테페노이드류 화합물이 존재한다고 보고되었다(Xiao et al., 2006). 이들 화합물의 주요 효능으로는 항산화 활성(Han et al., 2016), 간 세포 보호(Liu, 1989), 항염증 효과(Guo et al., 2008), 인지 기능 개선(Yang et al., 2018) 및 항암 효과(Suh et al., 2014) 등의 연구 결과가 보고되었으며, 생오미자는 청과 같은 가공 식품으로 널리 이용되며, 오미자 추출물은 근력 개선 및 갱년기 여성 건강에 도움을 줄 수 있는 건강기능식품 원료로 사용되고 있다(MFDS, 2022).

이와 같이 기능성 소재로 다양하게 이용되는 오미자는 다년생의 덩굴식물로(Park et al., 2016), 4월 상순에서 하순에엽 전개가 시작되어 5월 상순에서 하순에 개화가 시작되고 6월 상순에서 7월 중순 사이에 과실의 크기가 급속하게 증가한다. 7월 하순부터는 과실이 착색되어 8월 하순에서 9월 초순경이 수확적기이다(RDA, 2018). 오미자는 엽 전개 시기부터 수확까지 재배관리 기간이 길게 소요되어 다양한 식물병 발생의 우려가 크다. 현재 오미자에 등록된 살균제의 적용병은 탄저병, 흰가루병, 점무늬병, 역병, 잣빛곰팡이병이 있고(KCPA, 2021), 이 중 잣빛곰팡이병은 진균인 *Botrytis cinerea*에 의해 발생하며 150여종의 식물을 기주로 가지는 다범성 식물병원균으로 알려져 있다(Agrios, 2005). 이 병은 시설 원예작물, 과수 및 화훼의 재배, 저장과 수송 중에도 병을 일으킨다. 병징으로는 꽃과 과실에 회색의 곰팡이가 슬어 검게 되면서 떨어지고, 병원균은 노화되거나 죽은 식물체 잔재물 등에서 균사, 균핵, 분생포자 또는 자낭포자 형태로 월동하며, 서늘하고 다습한 환경에서 많이 발생한다(Kim et al., 2015). 오미자는 서늘한 산간지대에서 장마기간 동안 재배되어 잣빛곰팡이병 발생 우려가 크며, 국내에 등록되어 사용되고 있는 오미자 잣빛곰팡이 방제 약제는 플루

디옥소닐 액상수화제, 이프로디온 수화제, 메트코나졸 액상수화제 등이 있다(KCPA, 2020). Carbendazim과 diethofencarb 합제는 벤즈이미다졸계 카벤다짐과 카바메이트계 디에토펜카브의 혼합살균제로 잣빛곰팡이병에 내성이 생긴 병원균에 대한 약효가 우수하며, 침투이행성 및 잔효성 약제로 균사의 침입저지 및 진전 억제 예방, 치료효과가 있다고 알려졌다(KCPA, 2020). 인삼 재배 중 잣빛곰팡이병 방제를 위해 최초 등록되어 여러 작물에 사용되고 있지만, 오미자 잣빛곰팡이병 방제 살균제로 사용하기 위한 잔류 연구에 대한 결과는 보고된 바 없다.

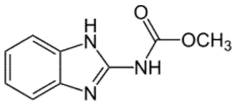
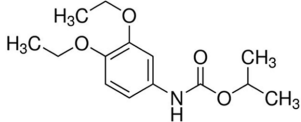
따라서 본 연구는 노지재배 오미자를 대상으로 혼합살균제 carbendazim과 diethofencarb (25%+25% 수화제)의 잔류특성을 구명하고, 안전성을 평가하여 안전사용 기준설정을 위한 기초자료로 활용하고자 수행되었다.

## 재료 및 방법

### 시약 및 시험약제

시험 농약인 carbendazim과 diethofencarb의 표준품은 Kemidas사(Korea)에서 각각 100 µg/mL와 1,000 µg/mL stock solution을 구입하였고, 두 시험농약의 물리화학적 특성 및 화학구조는 Table 1과 같다. 시료 분석 전처리에 사용한 QuEChERS 시약은 Phenomenex사(U.S.A.)의 EN method extraction packet (4 g magnesium sulfate anhydrous, 1 g sodium chloride, 1 g sodium citrate tribasic dihydrate, 0.5 g sodium citrate dibasic sesquihydrate)을 구매하여 사용하였다. 추출 및 기기분석 시험에 사용된 이동상 용매는 Merck사(Darmstadt, Germany)의 HPLC grade acetonitrile, methanol, water를 사용하였으며, 이동상 조제에 사용한 formic acid와 ammonium formate는 각각 Merck사(Darmstadt, Germany)와 Sigma-Aldrich사(St. Louis, U.S.A.)의 제품을 구매하여

**Table 1.** Physico-chemical properties and structures of carbendazim and diethofencarb

| Pesticide          | Carbendazim   | Diethofencarb  |
|--------------------|---|--|
| Chemical structure |    |   |
| IUPAC name         | Methyl 1H-benzimidazol-2-ylcarbamate  | Isopropyl (3,4-diethoxyphenyl)carbamate  |
| K <sub>ow</sub>    | logP = 1.38 (pH 5), 1.51 (pH 7), 1.49 (pH 9)  | logP = 3.02 (25°C)   |
| Vapor pressure     | 0.09 mPa (20°C), 0.15 mPa (25°C), 1.3 mPa (50°C)  | 9.17 × 10 <sup>-5</sup> Pa m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> (calc., 25°C)              |
| Molecular weight   | 191.2 g/mol   | 267.3 g/mol  |
| Solubility         | In water 29 mg/L (pH 4), 8 mg/L (pH 7), 7 mg/L (pH 8) (24°C), In methylformamide 5, acetone 0.3, ethanol 0.3, chloroform 0.1, ethyl acetate 0.135, dichloromethane 0.068, benzene 0.036, cyclohexane <0.01, diethyl ether <0.01, hexane 0.0005 (all in g/L, 24°C) | In water 27.64 mg/L (25°C), In hexane 1.3, methanol 101, xylene 30 (all in g/kg, 20°C) |

사용하였다.

오미자 잔류 시험에 사용된 carbendazim + diethofencarb 25% + 25% 혼합살균제는 동방아그로사의 깨끄탄 수화제를 사용하였다.

**시험포장**

포장시험은 2020년 7월 16일부터 8월 25일까지 경남 거창군 가북면 용산리 소재 노지재배 포장에서 수행되었고, 시험포장의 해발고도는 약 370 m였다. 시험작물은 재래종 오미자를 사용하였고, 각각의 처리구는 10.5 m<sup>2</sup> (1.5 m W. × 7.0 m L.)로 설정하였으며, 무처리구 또한 동일한 면적으로 설정하였다. 작물의 재식 간격은 약 30 cm 간격으로 처리구 당 최소 20주에서 최대 24주까지 재배되었다. 처리구는 3반 복하여 약제 처리일별로 배치하였으며 완충구는 각각의 처리구 사이에 0.8 m 간격으로 설치하여 처리구 간의 교차오염을 방지하였다.

**약제살포 및 시료채취**

시험농약은 수확 전 처리일을 다르게 설정하여 4개의 약제처리구를 설정하였다 (Table 2) 제품을 표준희석 살포농도인 2,000배 희석하여 10.5 m<sup>2</sup> 당 3.94 - 3.97 L를 2구 노즐이 부착된 충전식 전동분무기(모델명 : HP-2010, 한일에스피, 대한민국)를 이용하여 약액이 작물에 흐를 정도로 충분히 살포하였다.

오미자는 처리구별로 일정한 크기의 시료를 1 kg 이상 수확하여 생시료는 냉동 후 드라이아이스를 이용하여 마쇄하였으며, 건조시료는 농가관행 방법에 따라 열풍건조기(모델명 : SIN-1300, 신일종합건조기, 대한민국)를 이용하여 55°C에서 72시간 동안 건조하고 200 g 이상 시료를 조제한 후 이를 드라이아이스와 함께 마쇄하여 분석 전까지 -20°C 냉동보관하였다.

**표준용액 제조, 표준검량선 작성 및 분석법상 정량한계**

두 시험농약의 표준검량선 작성을 위해 구입한 시험농약의 stock solution을 methanol로 희석하여 건조시료는 0.0025, 0.005, 0.01, 0.025, 0.05, 0.1, 0.25 µg/mL 농도의 working solution을, 생시료는 0.005, 0.01, 0.025, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5

µg/mL working solution을 조제하였다. 무처리 시료 전처리 용액을 이용하여 matrix-matched 표준용액을 제조 후 시료 분석 전후로 2회 분석하여 크로마토그램의 피크 면적을 기준으로 표준검량선을 작성하였다.

분석법상 정량한계(Method Limit of Quantitation, MLOQ)는 최소검출량, 시료량, 추출용매량, 기기 주입량 및 희석배수와 같이 분석법상의 전체조작을 수행한 후 분석대상 물질의 잔류 농도를 정확히 판단될 수 있는 정량한계 농도를 말하는 것으로 아래의 식과 같이 산출하였다.

$$MLOQ (mg/kg) = \frac{\text{최소검출량}(ng) \times \text{추출용매량}(mL) \times \text{최종희석 용매량}(mL)}{\text{시료량}(g) \times \text{추출용매 분취량}(mL) \times \text{기기주입량}(\mu L)}$$

**회수율 시험**

오미자 시료 중 시험농약 분석법의 정확성 및 유효성 검증을 위하여 수행한 회수율 시험은 무처리구의 건조와 생오미자 시료에 정량한계 수준의 농도와 정량한계의 10배, 500배를 각각 처리하여 0.01, 0.1, 5.0 mg/kg이 되도록 carbendazim과 diethofencarb의 표준물질을 첨가한 후 잔류농약 분석 과정을 거쳐 평균회수율과 상대표준편차를 산출하였다.

**잔류농약 분석**

본 시험에서 건조오미자 시료는 5 g을 20 mL의 증류수로 1시간 동안 습윤화한 후 10 mL acetonitrile을, 생오미자 시료는 10 g에 10 mL의 acetonitrile을 가하여 shaker machine (모델명 : VIBA X30v, Collomix, Germany)을 이용하여 650 rpm, 10분간 진탕추출하였다. 각각의 추출물에 QuEChERS extraction packet (4 g magnesium sulfate anhydrous, 1 g sodium chloride, 1 g sodium citrate tribasic dihydrate과 0.5 g sodium citrate dibasic sesquihydrate)을 첨가하여 2분간 추가로 진탕하였다. 진탕 추출한 시료는 3,500 rpm, 4°C에서 10분간 원심분리한 후 상등액 1 mL을 0.2 µm syringe filter로 여과하여 LC-MS/MS로 분석하였으며, 기기분석 조건은 Table 3과 같다. 분석 시료 중 표준검량선의 정량 범위를 초과한 시료는 무처리 추출물 시료를 이용하여 희석 후 기기분석하였다.

**Table 2.** Spray day before harvest of carbendazim and diethofencarb onto *Schizandra chinensis* Baillon

| Pesticide                         | Spray times | Spray day before harvest |
|-----------------------------------|-------------|--------------------------|
| Carbendazim<br>+<br>Diethofencarb | 3           | 40 - 30 - 21             |
|                                   | 3           | 30 - 21 - 14             |
|                                   | 3           | 21 - 14 - 7              |
|                                   | 3           | 17 - 10 - 3              |
|                                   | 3           | 14 - 7 - 0               |

**Table 3.** Instrument analysis parameters of carbendazim and diethofencarb in *Schizandra chinensis* Baillon

| HPLC conditions  |   |                    |                            |                  |
|------------------|---|--------------------|----------------------------|------------------|
| Instrument       | Agilent 1200 series (Agilent Technologies, USA)                                   |                    |                            |                  |
| Column           | Poroshell 120 EC-C18, 2.1 mm I.D. × 100 mm L., 2.7 μm (Agilent Technologies, USA) |                    |                            |                  |
| Flow rate        | 0.2 mL/min  |                    |                            |                  |
| Mobile phase     | A: 0.1% formic acid, 5 mM ammonium formate in water                               |                    |                            |                  |
|                  | B: 0.1% formic acid, 5 mM ammonium formate in methanol                            |                    |                            |                  |
|                  | Carbendazim A:B = (65:35, v/v) isocratic 5 min                                    |                    |                            |                  |
|                  | Diethofencarb A:B = (30:70, v/v) isocratic 5 min                                  |                    |                            |                  |
| Injection volume | 1 μL  |                    |                            |                  |
| Retention time   | Carbendazim : 2.4 min, Diethofencarb : 2.6 min                                    |                    |                            |                  |
| Mass conditions  |   |                    |                            |                  |
| Instrument       | Agilent 6410 triple quad, Agilent Technologies, USA                               |                    |                            |                  |
| Gas Temperature  | 300°C   | Gas flow           | 11 L/min                   |                  |
| Nebulizer        | 15 psi  | Capillary          | 4000 V                     |                  |
| Scan type        | MRM mode  | Ion source         | ESI(+)                     |                  |
| MRM conditions   |   |                    |                            |                  |
| Pesticide        | Precursor ion ( <i>m/z</i> )  | Ionization         | Product ion ( <i>m/z</i> ) | CE <sup>a)</sup> |
| Carbendazim      | 192.1   | [M+H] <sup>+</sup> | 160.0                      | 20               |
|                  |   |                    | 132.0                      | 35               |
| Diethofencarb    | 267.3   | [M+H] <sup>+</sup> | 226.10                     | 5                |
|                  |   |                    | 181.1                      | 15               |

<sup>a)</sup>Collision energy

### 수분함량 및 가공계수 산출

오미자 시료의 수분함량 측정을 위하여 생오미자 시료를 100.0 g씩 5반복하여 농가관행 조건으로 열풍건조한 후 건조시료 무게를 칭량하여 평균 수분함량 및 표준편차를 산출하였다.

식품 중 잔류농약의 가공계수(Processing factor, PF)는 농산물 원료 중 농약의 잔류량과 가공한 후 농약의 잔류량의 비를 나타내는 계수로(Kim et al., 2020) 가공계수 산출은 아래의 식을 이용하였다.

$$\text{가공계수(Processing factor)} = \frac{\text{가공품 중 농약 잔류량(mg/kg)}}{\text{원료 중 농약 잔류량(mg/kg)}}$$

### 안전성 평가

오미자 중 carbendazim와 diethofencarb의 안전성 평가는 농산물 중 잔류농약의 위해성 평가를 위해 사용하는 일일섭취허용량(Acceptable Daily Intake, ADI)대비 일일섭취추정량(Estimated Daily Intake, EDI)인 %ADI로 평가하였다(Park et al., 2015; Ryu et al., 2018). 일일섭취추정량은 한국인 평균체중(60 kg) 대비 시험농약의 평균잔류농도와 식

품의 일일 섭취량(Maximum Daily Dose, MDD) 비로 산출하였다. 오미자의 일일섭취량은 국민영양통계의 식품별 평균섭취량을 기준으로 안전성 평가에 사용하였다(KHIDI, 2020).

$$\text{일일섭취추정량(mg/kg·bw/day)} = \frac{\text{잔류량(mg/kg)} \times \text{일일섭취량(kg/day)}}{\text{한국인 평균체중(60 kg)}}$$

$$\%ADI = \frac{\text{일일섭취추정량(mg/kg·bw/day)}}{\text{일일섭취허용량(mg/kg·bw/day)}} \times 100$$

### 결과 및 고찰

#### 분석법 검증

시험농약의 matrix-matched 표준용액을 정량분석하여 얻은 크로마토그램상의 면적을 기준으로 작성된 표준검량선의 직선성은 0.99 이상으로 모두 양호하였으며, 검량선의 직선식과 상관계수는 Table 4와 같다.

시험농약의 분석법상 정량한계는 모두 0.01 mg/kg으로 나

**Table 4.** Linear equation of the carbendazim and diethofencarb in *Schizandra chinensis* Baillon

| Pesticide     | Sample condition | Linear equation       | r <sup>2</sup> |
|---------------|------------------|-----------------------|----------------|
| Carbendazim   | Dried            | y = 1673310x - 58.15  | 0.9946         |
|               | Fresh            | y = 1670760x - 2710.3 | 0.9989         |
| Diethofencarb | Dried            | y = 828265x + 1615.3  | 0.9944         |
|               | Fresh            | y = 1617750x + 259.83 | 0.9996         |

**Table 5.** Recovery rates of carbendazim and diethofencarb in *Schizandra chinensis* Baillon

| Pesticide     | Sample condition | Fortification (mg/kg) | Recovery rate (%) |        |        |                          |
|---------------|------------------|-----------------------|-------------------|--------|--------|--------------------------|
|               |                  |                       | Rep. 1            | Rep. 2 | Rep. 3 | Mean ± RSD <sup>a)</sup> |
| Carbendazim   | Dried            | 0.01                  | 80.2              | 86.7   | 79.7   | 82.2 ± 4.74              |
|               |                  | 0.1                   | 103.3             | 104.6  | 97.8   | 101.9 ± 3.54             |
|               |                  | 5.0                   | 101.0             | 95.5   | 92.7   | 94.6 ± 4.37              |
|               | Fresh            | 0.01                  | 112.2             | 109.4  | 107.4  | 109.7 ± 2.19             |
|               |                  | 0.1                   | 92.1              | 95.2   | 103.3  | 96.9 ± 5.99              |
|               |                  | 5.0                   | 98.3              | 96.0   | 95.1   | 96.4 ± 1.70              |
| Diethofencarb | Dried            | 0.01                  | 104.3             | 102.4  | 91.5   | 99.4 ± 6.93              |
|               |                  | 0.1                   | 105.6             | 105.4  | 98.7   | 103.2 ± 3.78             |
|               |                  | 5.0                   | 95.8              | 106.6  | 93.9   | 98.8 ± 6.91              |
|               | Fresh            | 0.01                  | 101.2             | 100.4  | 103.1  | 101.5 ± 1.40             |
|               |                  | 0.1                   | 100.8             | 100.9  | 99.9   | 100.5 ± 0.55             |
|               |                  | 5.0                   | 96.8              | 97.0   | 93.4   | 95.7 ± 2.10              |

<sup>a)</sup>Relative standard deviation

타났으며 carbendazim 회수율 시험결과 건조시료에서 82.2 - 101.9%, 생시료에서는 96.4 - 109.7%의 평균회수율을 나타내었고, 상대표준편차는 5.99% 이하로 산출되었다. Diethofencarb 회수율 시험결과 건조시료에서 98.8 - 103.2%, 생시료에서는 95.7 - 101.5%의 평균회수율을 나타내었고, 상대표준편차는 6.93% 이하로 산출되었다(Table 5). 이러한 결과는 잔류농약 시험의 적정 회수율 범위인 70-120% 및 상대표준편차 10% 이내의 결과로 본 연구에서 대상 시험농약의 잔류량을 분석하기에 적절한 방법이라 판단되었다(NIFDS, 2017).

**오미자 중 시험농약의 잔류특성**

오미자 재배 중 수확 전 처리일을 다르게 설정하여 살포한 시험농약의 잔류량은 Table 6에 나타내었다. Carbendazim은 수확 21일전 3회 처리구의 평균 잔류량은 2.50 mg/kg으로 가장 낮게 나타났으며, 수확 0일전 3회 처리구에서 평균 잔류량은 43.80 mg/kg으로 가장 높게 나타났다. Diethofencarb는 수확 21일전 3회 처리에서 평균 0.36 mg/kg으로 가장 낮게 나타났으며, 수확 0일전 3회 처리구에서 22.23 mg/kg을 나타내어 모든 처리구 중 가장 높게 검출되었다. 두 시험농약은 최종 약제처리일이 수확일에 가까운 처리구에서 농약의 잔류량이 높게 검출되는 것을 확인하였다. Jeong et al.

(2017)의 연구에서 당귀 재배 중 살균제 carbendazim은 수확일에 가까울수록 높게 잔류하는 양상을 나타내는 결과를 보고하였다. 천궁 중 살균제 mandipropamid와 metalaxyl-M의 잔류 연구에서 살포일과 수확일의 간격이 짧을수록 잔류량이 높게 나타난다고 연구 결과가 보고되었다(Jeong et al., 2020). Noh et al. (2012)은 인삼재배 과정에서 살균제 azoxystrobin과 difenoconazole은 살포 횟수가 많을수록, 약제 처리일이 수확에 가까울수록 높게 잔류되는 현상을 나타내어 약제 처리일이 잔류에 영향을 미친다고 보고하였다. 오미와 참외 재배 중 살균제 isopyrazam은 살포 횟수가 많고 최종 살포 후 수확일까지의 경과일수가 짧을수록 높은 잔류량을 나타낸다고 보고하였다(Han et al., 2013). 이러한 선행 연구 결과와 본 연구에서 나타난 오미자 중 살균제 carbendazim과 diethofencarb의 잔류특성은 비슷한 양상을 나타내어 수확 전 살포 시기가 작물 중 농약의 잔류량을 결정하는 중요한 요소라 판단되었다.

동일한 처리구에서 carbendazim과 diethofencarb의 잔류량을 비교하였을 때 carbendazim의 잔류량이 diethofencarb의 잔류량보다 높게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 Lee et al. (2018)이 시설재배 키위 중 carbendazim과 diethofencarb 혼합제 잔류에서 나타난 결과와는 반대되는 양상이었다. 오미자는 시설재배 키위와 비교하였을 때

**Table 6.** Residual amount of carbendazim and diethofencarb in *Schizandra chinensis* Baillon

| Pesticide     | Sample condition | Spray day before harvest | Residue (mg/kg) |        |        |                             |
|---------------|------------------|--------------------------|-----------------|--------|--------|-----------------------------|
|               |                  |                          | Rep. 1          | Rep. 2 | Rep. 3 | Mean $\pm$ SD <sup>a)</sup> |
| Carbendazim   | Dried            | 40-30-21                 | 2.40            | 2.71   | 2.40   | 2.50 $\pm$ 0.18             |
|               |                  | 30-21-14                 | 13.52           | 14.43  | 12.76  | 13.57 $\pm$ 0.84            |
|               |                  | 21-14-7                  | 23.07           | 23.13  | 26.62  | 24.28 $\pm$ 2.03            |
|               |                  | 17-10-3                  | 35.58           | 30.71  | 34.15  | 33.48 $\pm$ 2.50            |
|               |                  | 14-7-0                   | 40.21           | 46.04  | 45.15  | 43.80 $\pm$ 3.14            |
|               | Fresh            | 14-7-0                   | 7.30            | 7.88   | 7.66   | 7.61 $\pm$ 0.30             |
| Diethofencarb | Dried            | 40-30-21                 | 0.40            | 0.39   | 0.29   | 0.36 $\pm$ 0.06             |
|               |                  | 30-21-14                 | 3.10            | 3.93   | 3.44   | 3.49 $\pm$ 0.42             |
|               |                  | 21-14-7                  | 8.42            | 10.18  | 10.54  | 9.71 $\pm$ 1.13             |
|               |                  | 17-10-3                  | 20.08           | 19.58  | 17.75  | 19.13 $\pm$ 1.23            |
|               |                  | 14-7-0                   | 20.36           | 24.56  | 21.67  | 22.23 $\pm$ 2.20            |
|               | Fresh            | 14-7-0                   | 3.92            | 4.31   | 3.80   | 4.01 $\pm$ 0.27             |

<sup>a)</sup>Standard deviation

노지재배 작물의 특성상 시험포장의 강우, 이슬 등의 환경 요인이 농약의 잔류량에 크게 영향을 주었을 것으로 판단하였다. 시험지역의 기상정보에 따르면 40일간의 포장 시험기간 중 강우를 기록한 날은 27일이었고 일일 최대 171.9 mm, 총 746.6 mm의 강우량을 기록하였다. 이는 노지와 시설재배지에서 재배 중인 고추 중 chlorothalonil과 imidacloprid의 잔류량 변화 연구에서 시험기간 중 강우가 없었음에도 불구하고 노지에서의 잔류농약 경감율이 큰 것의 원인으로 이슬 등 재배 환경에 의한 영향으로 평가한 것과 동일한 원인으로 분석된다(Lee et al., 2006). 또한 시험농약의 화학적인 특성에 의한 잔류량 차이도 있을 것으로 판단하였다. 두 시험농약은 물에 높은 용해도를 가지는 화학적인 특성이 있는 농약으로 carbendazim은 pH 4에서 29 mg/L, pH 7에서 8 mg/L, pH 8에서 7 mg/L로 pH에 의한 용해도 차이가 있고, diethofencarb는 물에 대한 용해도는 27.64 mg/L로 알려져 있다(Tomlin, 2006). 우리나라 주요 도시 빗물 산도 통계에 따르면 시험포장과 가장 인근한 대구의 2020년 빗물의 평균 산도는 pH 5.3으로 기록되어(Statistics Korea, 2020), carbendazim의 경우 8 - 29 mg/L 사이의 용해도를 나타내었을 것으로 추측된다.

#### 수분함량 및 잔류농약 가공계수

농가 관행조건으로 55°C, 72시간동안 열풍건조 후 오미자의 수분함량을 측정한 결과 78.5  $\pm$  4.1%로 나타났다. 건조 오미자의 제조는 주로 50-80°C 열풍 건조를 통해 이루어진다고 알려져 있고(Park et al., 2013), 이러한 가공과정을 통해 증발하는 수분의 함량은 작물 중 농약 잔류량 변화에 밀접한 관련이 있다는 결과가 보고 되었다(Lee et al., 2010).

잔류농약의 가공계수 산출을 위해 수확일에 가장 인접한

처리구에서 건조오미자와 생오미자 중 시험농약의 잔류량을 분석하고 산출식을 이용하여 가공계수를 산출한 결과, 수확 0일전 3회 처리구에서 carbendazim의 잔류량은 건조오미자에서 평균 43.80 mg/kg, 생오미자에서 7.61 mg/kg으로 나타났다, diethofencarb은 건조오미자에서 평균 22.23 mg/kg, 생오미자에서 4.01 mg/kg의 평균 잔류량을 나타내었다. 위 결과를 바탕으로 산출한 carbendazim의 가공계수는 5.76이고, diethofencarb의 가공계수는 5.54이었다. 이러한 결과는 오미자 열풍건조 중 과실 내 약 78.5%의 수분 증발에 의한 잔류 농약의 농축현상에 따른 것으로 판단되었다.

Im과 Ji (2016)는 포도의 잔류농약 가공계수 연구에서 21종의 농약을 세척, 주스, 포도주 및 건포도로 가공하였을 때 다른 가공과정과 비교하여 실온건조와 열풍건조 과정을 거친 건포도 제조과정에서 대부분의 농약성분이 농축되었다고 보고하였다. 이와 같이 농약이 잔류된 농산물을 건조하였을 때 가공된 농산물의 잔류량이 높은 상태로 유통될 수 있기 때문에 가공농산물에 대해서는 잔류농약 가공계수 시험결과가 정확히 평가되어야 할 것이다.

#### 안전성 평가

오미자에 대한 carbendazim과 diethofencarb의 안전성 평가를 위해 일일섭취허용량과 일일섭취추정량을 이용하여 %ADI를 산출하였다(Table 7). Carbendazim의 %ADI는 건조시료에서 0.0014-0.0243% 수준이었고, 생시료에서는 0.0042%로 나타났다. Diethofencarb의 %ADI는 건조시료에서 >0.0000-0.0009% 수준이었고, 생시료에서는 0.0002%로 나타났다. 오미자 중 두 시험농약의 %ADI는 최대 0.0243로 매우 낮은 수준으로 확인되었다. FAO/WHO에서는 %ADI가 10% 미만인 경우 잔류농약의 위해성에는 큰 문제가 없

**Table 7.** Ratio of EDI and ADI of carbendazim and diethofencarb in *Schizandra chinensis* Baillon

| Pesticide   | Sample condition | Spray day before harvest | Average amount (mg/kg) | Food daily Intake (g) | EDI <sup>a)</sup>     | ADI <sup>b)</sup>     | %ADI   |        |
|-------------|------------------|--------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--------|--------|
|             |                  |                          |                        |                       | (mg/kg·bw/day)        |                       |        |        |
| Carbendazim | Dried            | 40-30-21                 | 2.50                   | 0.00001               | 4.17×10 <sup>-7</sup> | 0.03                  | 0.0014 |        |
|             |                  | 30-21-14                 | 13.57                  | 0.00001               | 2.26×10 <sup>-6</sup> | 0.03                  | 0.0075 |        |
|             |                  | 21-14-7                  | 24.27                  | 0.00001               | 4.05×10 <sup>-6</sup> | 0.03                  | 0.0135 |        |
|             |                  | 17-10-3                  | 33.48                  | 0.00001               | 5.58×10 <sup>-6</sup> | 0.03                  | 0.0186 |        |
|             |                  | 14-7-0                   | 43.80                  | 0.00001               | 7.30×10 <sup>-6</sup> | 0.03                  | 0.0243 |        |
|             | Fresh            | 14-7-0                   | 7.61                   | 0.00001               | 1.27×10 <sup>-6</sup> | 0.03                  | 0.0042 |        |
|             | Diethofencarb    | Dried                    | 40-30-21               | 0.36                  | 0.00001               | 6.00×10 <sup>-8</sup> | 0.43   | 0.0000 |
|             |                  |                          | 30-21-14               | 3.49                  | 0.00001               | 5.82×10 <sup>-7</sup> | 0.43   | 0.0001 |
|             |                  |                          | 21-14-7                | 9.71                  | 0.00001               | 1.62×10 <sup>-6</sup> | 0.43   | 0.0004 |
|             |                  |                          | 17-10-3                | 19.13                 | 0.00001               | 3.19×10 <sup>-6</sup> | 0.43   | 0.0007 |
| 14-7-0      |                  |                          | 22.20                  | 0.00001               | 3.70×10 <sup>-6</sup> | 0.43                  | 0.0009 |        |
| Fresh       |                  | 14-7-0                   | 4.01                   | 0.00001               | 6.68×10 <sup>-7</sup> | 0.43                  | 0.0002 |        |

<sup>a)</sup>Estimated Daily Intake

<sup>b)</sup>Acceptable Daily Intake

다고 판단하고 있기 때문에(Lee et al., 2019) 본 연구에서 두 시험농약의 오미자에 대한 잔류수준은 안전한 것으로 판단되었다. 또한 오미자는 필수 섭취식품과 비교하여 섭취량이 낮아 식이섭취율이 낮게 나타난 것으로 사료된다. 이러한 연구를 통해 가공과정이 있는 작물의 경우 섭취형태나 가공계수 등의 다양한 요인들이 안전성 평가 및 MRL 설정에 고려되어야 할 것으로 사료된다.

## 감사의 글

본 연구는 2020년 농촌진흥청 농약직권등록사업(과제번호 : PJ01527905)의 연구개발비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## Author Information and Contributions

Dong Kyu Jeong, Research & Development Team, Gyeongnam Anti-Aging Institute, Researcher, <http://orcid.org/0000-0001-8030-5389>

Won Min Jeong, Research & Development Team, Gyeongnam Anti-Aging Institute, Researcher

Hyeon Hee Kim, Research & Development Team, Gyeongnam Anti-Aging Institute, Researcher

Ji-Won Lee, Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Researcher

Dong Yeol Lee, Research & Development Team,

Gyeongnam Anti-Aging Institute, Researcher, <http://orcid.org/0000-0003-1192-1932>

Research planning, Dong Yeol Lee; Field trail design, Ji-Won Lee and Dong Yeol Lee; Field trials, Dong Kyu Jeong, Won Min Jeong, Hyeon Hee kim and Dong Yeol Lee; Analysis, Dong Kyu Jeong, Hyeon Hee kim and Dong Yeol Lee; Draft writing, Dong Yeol Lee; Review & editing, Dong Kyu Jeong, Won Min Jeong, Ji-Won Lee and Dong Yeol Lee

## 이해상충관계

저자는 이해상충관계가 없음을 선언합니다.

## Literature cited

- Agrios GN, 2005. Plant pathology, 5th edition.; Elsevier Academic Press: Burlington, MA, USA, pp. 510-514.
- Guo LY, Hung TM, Bae KH, Shin EM, Zhou HY, et al., 2008. Anti-inflammatory effects of schisandrin isolated from the fruit of *Schisandra chinensis* Baill. European Journal of pharmacology, 591(1-3):293-299.
- Han NR, Moon PD, Kim NR, Kim HY, Jeong HJ, et al., 2017. *Schisandra chinensis* and its main constituent schisandrin attenuate allergic reactions by down-regulating caspase-1 in ovalbumin-sensitized mice. The American Journal of Chinese Medicine. 45(1):159-172.
- Han SH, Jang JK, Ma KH, Kim YJ, Kim SM, et al., 2019. Selection of superior resources through analysis of growth characteristics and physiological activity of *Schisandra*

- chinensis* collection, *Korean J. Medical Crop Sci.* 27(1):9-16.
- Han YH, Lee CY, Park KD, Park KW, Lee KS, et al., 2013. Residues of New Fungicide, Isopyrazam on Cucumber and Oriental Melon. *Korean J. Pestic. Sci.* 17(1):13-19.
- Im MH, Ji YJ, 2016. A review on processing factors of pesticide residues during fruits processing. *J. Appl Biol Chem.* 59(3):189-201.
- Jeong DK, Jeong WM, Goo YM, Kil YS, Sin SM, et al., 2020. Study on residual characteristics of mandipropamid and Metalaxyl-M in *Cnidium officinale* Makino. *Korean J. Pestic. Sci.* 24(2):172-179.
- Jeong HR, Noh HH, Lee JY, Park HK, Jin MJ, et al., 2017. Residual characteristics and safety assessments of bifenthrin, carbendazim and metconazole in *Angelica gigas* Nakai. *Korean J. Pestic. Sci.* 21(1):97-105.
- Kim AH, Kim SB, Han KD, Kim HT, 2015. Monitoring for the resistance of *Botrytis cinerea* causing gray mold against mepanipyrim, *Korean J. Pestic. Sci.* 19(3):329-334.
- Kim JA, Seo JA, Lee HS, Im MH, 2020. Residual characteristics and processing factors of azoxystrobin during eggplant and lettuce processing. *J. Appl Biol Chem.* 63(1):51-60.
- Kim JH, Lee BG, Choi EY, 2017. Effects of vine induction method on the growth and fruit yield in Korean Schisandra, *Korean J. Medical Crop Sci.* 25(2):83-88.
- Korea Health Industry Development Institute (KHIDI), 2020. National Nutrient Statistics. <https://www.khidi.or.kr/kps/dhraStat/result2?menuId=ENU01653&gubun=sex&year=2020> (Accessed Nov. 7. 2022).
- Lee DS, Boo KH, 2018. Residual characteristics of fungicides mixture of carbendazim and diethofencarb in kiwifruit under greenhouse condition. *Korean J. Pestic. Sci.* 22(2): 109-114.
- Lee HD, You OJ, Ihm YB, Kwon HY, Jin YD, et al., 2006. Residual characteristics of some pesticides in/on pepper fruits and leaves by different types, growing and processing conditions. *Korean J. Pestic. Sci.* 10(2):99-106.
- Lee JH, Shin KS, Jeon YH, Kim HY, Hwang JI, et al., 2010. Suggestion for establishment of temporary MRLs and Safe use guideline of the organophosphorus insecticides in Jinpi. *Korean J. Environ. Agric.* 29(1):66-71.
- Lee MG, Gang GR, Kim TS, Yang YS, Kim SG, et al., 2019. Monitoring and risk assessment of pesticide residues in dried pepper and pepper powder in Gwangju. *Korean J. Pestic. Sci.* 23(1):40-50.
- Liu GT, 1989. Pharmacological actions and clinical use of *fructus schizandrae*. *Chinese Medical Journal*, 102(10):740-749.
- Lu Y, Chen DF, 2009. Analysis of *Schisandra chinensis* and *Schisandra sphenanthera*. *Journal of Chromatography A*, 1216(11):1980-1990.
- Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), 2014. The Korean pharmacopoeia. Cheongju, Korea.
- Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), 2022. Food Safety Korea. [https://www.foodsafetykorea.go.kr/portal/board/board.do?menu\\_grp=MENU\\_NEW01&menu\\_no=2660](https://www.foodsafetykorea.go.kr/portal/board/board.do?menu_grp=MENU_NEW01&menu_no=2660) (Accessed Nov. 22. 2022).
- National Institute of Food and Drug Safety Evaluation (NIFDS), 2017. Practical handbook of pesticide residue analytical methods of food code. 5th edition Cheongju, Korea.
- Noh HH, Lee JY, Park SH, Lee KH, Oh JH, et al., 2012. Residual characteristics of azoxystrobin and difenoconazole in ginseng. *Korean J. Pestic. Sci.* 16(2):131-136.
- Park DW, Kim AG, Kim TS, Yang YS, Kim GG, et al., 2015. Monitoring and safety assessment of pesticide residues on agricultural products sold via online websites. *Korean J. Pestic. Sci.* 19(1):22-31.
- Park EJ, Ahn JJ, Kim JS, Kwon JH, 2013. Antioxidant activities in freeze-dried and hot air-dried schizandra fruit (*Schisandra chinensis* Baillon) at different microwave-assisted extraction conditions, *Korean J. Sci. Technol.* 45(6):667-674.
- Park SK, Kim SH, Lee SY, Back CG, Kang IK, et al., 2016. Twig blight on chinese magnolia vain caused by *Botryosphaeria dothidea* in Korea. *Research in Plant Disease*, 22(1):44-49.
- Rural Development Administration (RDA), 2018. Schisandra chinensis cultivation management tips in summer. <https://www.rda.go.kr:2360/middlePopOpenPopViewApi.do?no=1305&sj> (Accessed Nov. 3. 2022)
- Ryu KS, Park PH, Kim KY, Lim BG, Kang MS, et al., 2018. Monitoring and risk assessment of pesticide residues on agricultural products for raw juice in Gyeonggi-Do. *Korea. J. Food Hyg. Saf.* 33(5):339-346.
- Statistics Korea, 2022. Acidity of rainwater in major cities. [https://www.index.go.kr/unity/potal/main/EachDtIPageDetail.do?idx\\_cd=1469](https://www.index.go.kr/unity/potal/main/EachDtIPageDetail.do?idx_cd=1469) (Accessed Dec. 16. 2022)
- Suh WS, Park SY, Min BS, Kim SH, Song JH, et al., 2014. The antiproliferative effects of compounds isolated from *Schisandra chinensis*. *Korean J. Food Sci. Technol.* 46(6): 665-670.
- Szopa A, Ekiert R, Ekiert H, 2017. Current knowledge of *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill. (Chinese magnolia vine) as a medicinal plant species: A review on the bioactive components, pharmacological properties, analytical and biotechnological studies. *Phytochemistry Reviews.* 16:195-218.
- Tomlin, CDS., 2006. The Pesticide Manual, 14th edition, British Crop Production Council, Uited Kingdom
- Yang B, Liu B, Liu Y, Han H, Kuang H, et al., 2018. Cognitive enhancement of volatile oil from the stems of *Schisandra chinensis* Baill. in Alzheimer's disease rats. *Canadian Journal of Physiology and Pharmacology.* 96:550-555.
- Xiao WL, Tian RR, Pu JX, Li X, Wu L, et al., 2006. Triterpenoids from *Schisandra lancifolia* with anti-HIV-1 activity. *J. Nat. Prod.* 69(2):277-279.



## 오미자 중 carbendazim과 diethofencarb 혼합살균제의 잔류특성

정동규 · 정원민 · 김현희 · 이지원<sup>1</sup> · 이동열\*

재단법인 경남향노화연구원 연구개발팀, <sup>1</sup>국립농업과학원 잔류화학평가과

**요 약** 본 연구는 식의약 소재로 사용되는 작물인 오미자(*Schizandra chinensis* Baillon) 중 carbendazim과 diethofencarb 혼합살균제의 잔류특성을 구명하고, 안전성을 평가하여 안전사용 기준설정을 위한 기초자료로 활용하고자 수행되었다. 시험농약 (carbendazim + diethofencarb 수화제, 25% + 25%) 1,000배 희석액을 처리구별로 수확 전 약제 처리일을 다르게 설정하여 3.94 - 3.97 L/10 m<sup>2</sup>의 약량으로 3회 엽면살포 후 시료를 채취하였다. 채취한 시료는 열풍 건조과정을 거쳐 건조오미자로 조제 후 분석하였고, 시험농약의 가공계수 산출을 위해 수확일에 가장 인접한 처리구의 생시료 중 잔류농약을 분석하였다. 두 시험농약의 분석법상의 정량한계는 모두 0.01 mg/kg으로 산출되었다. Carbendazim의 평균 회수율은 건조시료와 생시료에서 각각 82.2 - 101.9%, 96.4 - 109.7%이었고, diethofencarb의 회수율은 각각 98.8 - 103.2%, 95.7 - 101.5%로 나타났다. Carbendazim의 잔류량은 건조시료에서 2.40 - 46.04 mg/kg, 생시료에서 7.30 - 7.88 mg/kg로 나타났으며, diethofencarb의 잔류량은 건조시료에서 0.29 - 24.56 mg/kg, 생시료에서 3.80 - 4.31 mg/kg로 나타났다. 가공 전과 가공 후의 평균 잔류량을 이용하여 산출한 오미자 중 carbendazim과 diethofencarb의 가공계수는 각각 5.76과 5.54이었다. 오미자 중 carbendazim과 diethofencarb의 일일섭취허용량 대비 일일섭취추정량은 각각 0.0243%와 0.0009% 이하로 나타났다.

**색인어** 오미자, 카벤다짐, 디에토펜카브, 살균제, 잔류농약