

## 에틸포메이트의 하우스 농작물 훈증처리 후 토양 및 작물 중 잔류양상

전황주<sup>1</sup>, 김경남<sup>2</sup>, 김채은<sup>2</sup>, 조예린<sup>2</sup>, 권태형<sup>1</sup>, 이병호<sup>1</sup>, 이성은<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>경북대학교 농산물품질·안전성평가연구소, <sup>2</sup>경북대학교 응용생명과학과

## Residual evaluation of ethyl formate in soil and crops after fumigation in green house

Hwang-Ju Jeon<sup>1</sup>, Kyeongnam Kim<sup>2</sup>, Chaeun Kim<sup>2</sup>, Yerin Cho<sup>2</sup>, Tae-Hyung Kwon<sup>1</sup>, Byung-Ho Lee<sup>1</sup> and Sung-Eun Lee<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>Institute for Evaluation of Safety and Quality of Agricultural Products, Kyungpook National University, Daegu 41566, Republic of Korea

<sup>2</sup>Department of Applied Biosciences, Kyungpook National University, Daegu 41566, Republic of Korea

### \*Corresponding author

Sung-Eun Lee

Tel. 053-950-7768

E-mail. selpest@knu.ac.kr

Received: 27 August 2022

First Revised: 11 September 2022

Second Revised: 15 September 2022

Revision accepted: 16 September 2022

**Abstract:** Ethyl formate (EF) is a potent fumigant replacing methyl bromide. The use of EF is limited to a quarantine process. Applying EF to agricultural field as a safe insecticide in greenhouse give us valuable benefits including less residual concern. In this regard, residual pattern after EF fumigation in greenhouse should be undertaken. In the previous study, we have established agricultural control concentration of EF to control pests in a greenhouse. EF was fumigated at 5 g m<sup>-3</sup> level for 2 h. The concentration of EF inside a greenhouse was analyzed to be 4.1–4.3 g m<sup>-3</sup> at 30 min after fumigation. To prepare an analytical method for residues in cucumber crops and soil in the greenhouse, the limit of detection (LOD) of the method was 100 ng g<sup>-1</sup> and the limit of quantitation (LOQ) of this method was 300 ng g<sup>-1</sup>. R<sup>2</sup> values of calibration curves for crops and soil were 0.991–0.997. In samples collected immediately after ventilation, EF concentration was determined to be below LOQ level. In addition, EF level was below LOQ in samples collected at 3 h after ventilation except that leaf samples of melon during the flowering period showed a level of 1,068.9 ng g<sup>-1</sup>. Taken together, these results indicate that EF used in quarantine can be applied to agricultural fields without residual issue as an effective fumigant for insect pest control.

**Keywords:** fumigation, pesticides residue, headspace sampler, ethyl formate, GC-MS

## 서 론

에틸포메이트(Ethyl formate)는 건조한 과일 또는 밀과 같은 곡류 등의 농산물의 수확 후 및 출하 전 저장하는 단

계에서 각종 해충을 방제 및 조절하기 위한 용도로 사용된 긴 역사를 지닌 물질로써, 필요에 따라 훈증처리 시 포스핀, 이산화탄소 등과 혼합하여 살충효과가 극대화됨이 확인되기도 하였다(Lee *et al.* 2018; Kawagoe *et al.* 2022). 에틸

포메이트는 오렌지(*Citrus sinensis*), 레몬(*Citrus limon*) 등을 포함하는 감귤류 등의 농산물의 수입 시에 작물과 같이 들어올 수 있는 각종 해충류들을 검역단계에서 방제할 목적으로 사용되는 메틸브로마이드(Methyl bromide)가 오존층을 파괴하고 작업자에게 유해한 등의 성질이 최근에 속속 보고됨에 따라 그 대체제로 각광받고 있는 물질 중 하나로 이미 검역분야에서는 활발히 연구가 되고 있다. 에틸포메이트는 물 분자의 존재하에서 빠르게 가수분해되는 특징을 지니고 있으며, 244.62 mmHg의 높은 증기압을 가지고 있어 대기압하에서 기체로의 증발이 매우 빠르게 일어나고(EPA 2020), 증기상태에서 곤충을 죽이는 살충효과가 매우 빠르게 나타난다. 농업환경 내에서 살충효과를 나타낸 후 빠르게 에탄올과 포름산으로 분해되어 낮은 잔류성을 보이며, 환경에 걸리는 부하가 적은 특징을 지니고 있다(Mata-Segreda 2007; Ning *et al.* 2017). 자연에서 에틸포메이트는 식물 유래의 오일, 과일, 과일즙 등에서 발견되며 동물에서는 자연적으로 생성되지 않는 물질이며, 포유류에 대하여 메틸브로마이드에 비하여 독성이 매우 적은 장점을 지니고 있다(FDA 1984; Lee and Kim 2017; EPA 2020). 이에 US FDA에서는 이미 에틸포메이트에 대하여 식품첨가물로써의 사용이 허가되어 있으며, 호주에서도 1920년대부터 각종 곡류 및 감귤류의 보관과정에서 해충을 방제할 목적으로 사용되는 매우 긴 역사를 지닌 물질이다. 또한 필리핀에서도 바나나의 수출 시의 검역목적으로 2.6% 에틸포메이트를 24% 이산화탄소로 혼합처리하여 성공적으로 해충을 제거하였음이 이미 보고되어 있다(Krishna 2005). 과일을 포함한 농산물, 식물 등을 수입하는 과정에서의 검역은 유해한 외래 해충들을 사전에 방제함으로써 국내에 검역해충의 유입으로 인한 해충의 대유행으로 인한 농작물들의 피해를 미리 예방하고, 농가의 소득을 보존하는 등의 경제적인 역할을 크게 수행할 뿐 아니라, 수입 농산물의 수입량이 매해 늘어가는 현대사회에 있어 국민들이 안심하고 수입 농산물을 소비할 수 있는 가장 기본적인 안전장치라 할 수 있다. 이런 검역과정에서 사용되는 훈증기술은 여러 해충을 효과적으로 죽일 수 있을 뿐 아니라, 일반적인 훈증물질들은 기체의 상태로 사용을 하기에 훈증 후 기체의 상태로 모두 소실되어 농산물에 잔류하지 않으므로 잔류기준조차 설정되어 있지 않을 정도로 그 안전성은 인정되고 있다.

농업분야에서 에틸포메이트를 유효성분으로 하는 농약은 농약관리법 시행령에 따라 '독성이 낮아 위해가능성

이 없으며, 식품에 잔류되지 않는 성분, 자연계에 존재하여 해당 식품에 포함되어 있으므로 구분이 어려운 성분, 안전성이 확보된 천연식물보호제 성분'에 해당되어 농약 잔류허용기준 면제성분에 포함되어 있으며, 이는 JECFA (Evaluations of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives)에서 1979년 처음으로 ADI (Acceptable daily intake, 1일 섭취 허용량)를  $0\sim 3\text{ mg kg}^{-1}\text{ bw}$  (body weight)로 설정한 것을 그 근거로 하고 있다. 이후, 1996년 JECFA의 재평가에서도 안전에 대한 문제가 전혀 없을 것으로 판단하여 그대로 유지하였다(WHO 1997). 이에 에틸포메이트의 훈증처리 시 식물 또는 농산물, 농작물 등에 잔류량 및 양상에 대한 연구는 국내에서는 시도된 적이 없으며, 해외에서 수행된 연구들은 매우 오래전의 연구로 국내의 농업 형태에 맞게 현대과학의 관점에서 새로이 연구를 진행할 필요성이 있다.

근래 에틸포메이트의 적용범위를 검역을 위한 훈증제로의 사용에서 벗어나 농업분야로 넓히고자 하는 움직임이 일어나고 있다. 이런 노력의 일환으로, 훈증제를 사용하기 좋은 농업환경인 비닐하우스의 밀폐된 특성을 고려하여 효과적인 작물생산을 위해 작물의 재배단계부터 수확 후 저장단계까지 발생가능한 다양한 해충을 방제하기 위한 목적으로 훈증방식의 에틸포메이트를 사용하는 연구가 진행되었다(Lee *et al.* 2018; Kwon *et al.* 2019).

본 연구에서는 하우스 내 작물재배 시 에틸포메이트를 훈증제로 사용하여 해충을 방제하였을 때 작물 및 토양에서의 잔류량을 확인하기 위한 연구를 진행하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 사용물질

실험에 사용한 에틸포메이트는 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA)에서 구매하여 사용하였다. 또한 메탄올, 에탄올, 아세톤, 포름산 등의 시험 간 사용된 시약은 모두 Analytical grade 이상의 시약을 사용하였다

### 2. 표준시료의 제조

시험물질의 밀도( $0.922$ ,  $20^{\circ}\text{C}$ )를 고려하여 메탄올  $988.81\ \mu\text{L}$ 에 에틸포메이트  $11.19\ \mu\text{L}$ 를 희석하여 최초 표준 용액을 만들었으며, 이를 순차적으로 희석하여 일련의 표

준용액을 제조하였다. 제조한 표준용액을 20 mL 용량의 헤드스페이스 샘플러 바이알에 각각 10  $\mu$ L씩 넣어주어 각 농도(5,000, 2,000, 1,000, 300, 100  $\text{ng g}^{-1}$ )에 맞는 표준시료를 조제하였으며, 제조한 표준시료의 최종 농도는 100  $\mu\text{g g}^{-1}$ 이었다. 검출한계 확인을 위하여 표준품을 100  $\text{ng g}^{-1}$ 까지 표준시료를 희석하여 분석을 실시하였으며, S/N (Signal/Noise) 비가 3 이상일 시 검출된 것으로 인정하였다. 검량선 작성을 위해 5개의 농도의 표준시료를 분석하여 얻어낸 피크의 넓이를 이용하여 검량선을 작성하였다.

### 3. 에틸포메이트의 비닐하우스 내 훈증처리

경남 산청군 둔철로에 위치하는 비닐하우스(7.5 m  $\times$  25.0 m  $\times$  4.0 m)에서 박과작물(수박, 애호박, 멜론)에 대하여 훈증제 EF(액상, 99%)를 이용하여 비닐하우스 내 훈증처리 실험을 실시하였다. 박과작물은 각각 생육시기에 따라 유묘기(파종 후 4주), 개화기(파종 후 8주), 결실기(파종 후 12주) 총 3단계로 나누어 재배하였다. 액상 에틸포메이트를 처리하기 위해 노즐(직경 0.3 mm)이 설치된 고압호스를 하우스 내 지면으로부터 3 m에 연결하여 고압 미세분사를 하였다. 처리 시 비닐하우스는 21  $\pm$  3°C, RH 70~90%에서 에틸포메이트는 5  $\text{g m}^{-3}$ 으로 2시간 동안 훈증처리되었다. 훈증처리의 농도와 처리시간은 선행 연구 결과로부터 해충방제에 가장 효과적이었던 조건을 사용하였다(Kwon *et al.* 2019). 훈증처리 간 비닐하우스의 밀폐 여부 및 주변 안전성을 확인하기 위하여 주변을 간이 농도측정기(MiniRae 3000; SungHwa Electronic Co., Seoul, Korea)를 이용하여 측정을 실시하였다. 비닐하우스 내 에틸포메이트 훈증처리 농도를 확인하기 위하여 가스 시료 채취 라인을 상부(지면으로부터 3.0 m), 중부(지면으로부터 1.5 m), 하부(지면으로부터 0.8 m)에 각각 3개씩 총 9개를 설치하였다. 훈증 0.1, 1, 2시간에 하우스 내 가스를 포집하고 이를 GC-FID(Agilent 6890N; Agilent, Santa Clara, CA, USA)로 분석하여 Accumulated CT (Concentration  $\times$  Time) 값으로 산출하였다. 훈증처리 후 비닐하우스의 옆면을 모두 개방하여 환기를 실시하였으며, 환기 시작 후 0, 5, 10, 20, 30, 60, 120분에 각각 간이 농도측정기를 이용하여 하우스 내부의 에틸포메이트의 농도를 측정하였다. 30분간의 환기 완료 후 0, 3시간에 각 박과작물의 잎, 줄기를 1 g씩 채취하여 헤드스페이스 샘플러 바이알에 넣어 밀봉하였으며, 이 동안에는 4°C를 유지하여 시료를 이동하였다.

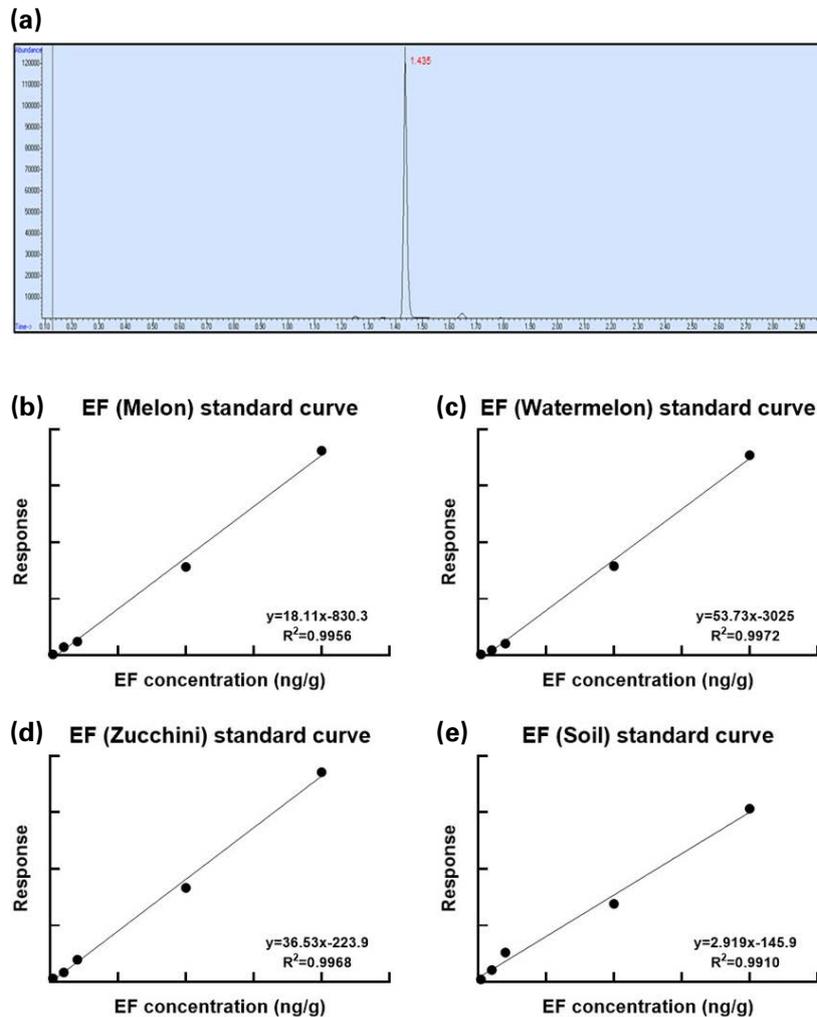
### 4. 헤드스페이스-가스크로마토그래피-질량분석기를 이용한 분석

시험에 사용한 가스크로마토그래피 시스템은 Agilent사(Santa Clara, CA, USA)의 6890N 가스크로마토그래피에 Electron Impact 방식의 이온화원을 가지는 5973N 질량분석기가 장착된 기기를 본체로 하여, Agilent사 G1888 헤드스페이스 샘플러를 연결하여 기화된 시료를 분석할 수 있도록 만든 시스템을 사용하여 분석을 진행하였다. 헤드스페이스의 조건은 오븐 60°C, Transfer line 100°C로 설정하였으며, 가스크로마토그래피의 주입구의 온도는 230°C로 설정하여 DB-5MS(0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$   $\times$  60 m, Agilent) 컬럼을 연결하여 컬럼오븐의 온도를 80°C로 설정하여 등온 조건에서 10분간 분석을 실시하였다. 질량분석기의 경우 이온화원의 온도를 230°C로 설정하였으며, AUX 250°C, 이온화원 250°C로 온도를 설정하였다. 이온화 에너지로는 70 eV를 설정하였다. 정량 및 정성 분석을 위하여 10  $\mu\text{g g}^{-1}$  농도의 표준품을 스캔하여 스펙트럼을 얻어 내었으며, 이를 바탕으로, SIM 모드 분석조건을 작성하였으며, 분석을 위한 에틸포메이트의 정량 및 정성적 분석을 위한 이온값은 정량이온으로 45.1  $\text{m z}^{-1}$ 와 정성이온으로 74.1  $\text{m z}^{-1}$ 를 사용하여 모든 분석을 진행하였다.

## 결과 및 고찰

### 1. 검량선 작성

분석법에 사용할 분자량 값을 확인하기 위하여 헤드스페이스를 이용한 10  $\mu\text{g mL}^{-1}$ 의 에틸포메이트 표준품의 스캔을 실시하였을 때, 분석법에 따른 에틸포메이트의 컬럼 내 머무름시간은 1.435분으로 나타났으며(Fig. 1a), 스캔을 통해 확인하였을 때 나오는 이온의 양과 매질 등의 다른 물질과의 상관성을 확인하여 종합적으로 판단한 결과 SIM 모드를 위한 최적의 이온값은 74.1과 45.1  $\text{m z}^{-1}$ 인 것으로 확인되었다. 이를 통해 수박, 멜론, 애호박의 각 작물별 그리고 토양의 검량선을 작성한 결과를 Fig 1의 (b)~(e)에 나타내었다. R<sup>2</sup>의 값은 수박, 멜론, 애호박, 토양 순으로 0.995, 0.997, 0.996, 0.991로 양호하였다. 기기의 검출한계(Limit of detection; LOD)는 100  $\text{ng g}^{-1}$  수준이었으며, 정량한계(Limit of quantitation, LOQ)는 300  $\text{ng g}^{-1}$  수준이었다. 검량선 작성에 사용 및 유효한 정량 분석가능 농도의 범위



**Fig. 1.** Ethyl formate (EF) standard curve and chromatogram. This chromatogram was obtained using GC-MS with a headspace sampler (a). The standard curve of EF was used to estimate EF concentrations in leaves of melon, watermelon, and zucchini, and soil (b–e).

는 300~5,000 ng g<sup>-1</sup>이었다. 에틸포메이트 물질의 낮은 증기압으로 인하여, 추출을 통한 전처리 과정 중 기화되어 소실되는 양이 많기에 헤드스페이스를 이용한 분석법이 최적의 분석법으로 선행 연구를 통해 확인되었다(Smallwood 1978; Desmarchelier *et al.* 1999). 따라서 분석대상 물질의 물리적 특성으로 인해 다소 높은 정량한계를 보였다. 밀폐된 공간에서 에틸포메이트를 훈증처리한 후 농도를 확인한 선행 연구에서는 공간 내의 공기 자체를 샘플링하여 가스크로마토그래피(GC-FID 또는 GC-MSD)를 이용하여 분석을 실시하기도 하였으나(Smallwood 1978; Kwon *et al.* 2019; Kim *et al.* 2021), 작물 및 토양에 잔류량을 분석하기 위해서는 분석대상 매질이 기체가 아니기에 위 분석법을 적용하기에는 무리가 있었다. 따라서 분석대상 물질인 에

틸포메이트의 물리적, 화학적 특성을 고려하여 헤드스페이스 샘플러를 통한 분석법을 이용한 선행 연구를 참고하여 연구를 진행하였다(Smallwood 1978; Desmarchelier *et al.* 1999; Sokoro *et al.* 2007).

## 2. 에틸포메이트의 비닐하우스 내 훈증처리

실험에 사용된 하우스를 5g m<sup>-3</sup>의 에틸포메이트로 훈증처리 30분, 1시간, 2시간 처리 중의 샘플링 시료에서의 실제 농도 분석의 결과는 Table 1과 같았다. 훈증처리에 사용된 훈증 기화기는 선행 연구에서 사용된 훈증 기화기와 동일한 제품이며(Kwon *et al.* 2019), 훈증처리 30분 후 하우스 내의 에틸포메이트의 농도는 4.1~4.3g m<sup>-3</sup>으로, 의도한 처리 농도인 5g m<sup>-3</sup>과 거의 비슷하게 나오는 것을 확인할

**Table 1.** Ethyl formate concentrations and Concentration-Time (CT) value in a green house (7.5 m × 25.0 m × 4.0 m) after fumigation (5 g m<sup>-3</sup>, 2 Hours, 21 ± 3°C, RH: 70–90%, Pressure: 10 bar)

Fumigation time (h)	Concentration of ethyl formate (g m <sup>-3</sup> , Mean ± SE)		
	Upper part	Middle part	Lower part
0.5	4.2 ± 0.0 <sup>a</sup>	4.3 ± 0.1 <sup>a</sup>	4.1 ± 0.1 <sup>a</sup>
1.0	3.4 ± 0.0 <sup>a</sup>	3.5 ± 0.1 <sup>a</sup>	3.5 ± 0.0 <sup>a</sup>
2.0	2.3 ± 0.0 <sup>c</sup>	2.5 ± 0.0 <sup>b</sup>	2.7 ± 0.0 <sup>a</sup>
CT value (g h m <sup>-3</sup> , Mean ± SE)	6.5 ± 0.0 <sup>b</sup>	6.9 ± 0.1 <sup>a</sup>	7.0 ± 0.0 <sup>a</sup>

Statistical analysis was performed with one-way ANOVA with Tukey test (a > b > c).

수 있었다 (Table 1). 또한, 하우스 내에서 중부의 농도가 가장 높은 것을 확인할 수 있었으나 그 차이가 오차값 범위 내에 존재하고 있었다. 통계처리 결과 CT값 또한 하우스의 상부에서만 유의미한 결과를 보였으며, 중부 및 하부는 비슷한 결과를 확인할 수 있었다. 이는 선행 연구에서 확인하였듯 기화된 에틸포메이트의 비중이 공기에 비해 약 2.6 배 높으므로 (EPA 2020), 훈증처리된 에틸포메이트 분자가 하우스 내에서 하부를 향해 약간 가라앉고 있는 양상을 보인 것으로 추측할 수 있다. 2시간 동안의 훈증처리 중 비닐하우스의 주변에서 에틸포메이트는 매우 낮게 검출되었으며 (Table 1), 그 양은 0.3~23 mg L<sup>-1</sup>의 수준으로, 훈증 중 하우스가 적절하게 잘 밀폐되어 훈증이 잘 되었음을 알 수 있었다. 다만 훈증처리 전 후의 비닐하우스의 상대습도는 70~90% 정도로 검역단계에서 훈증을 하는 40~60%의 낮은 습도와 비교하였을 때 높은 수치이다. 이는 비닐하우스 조건하에서 조절이 어려운 요인이며, 같은 조건하에서 이미 해충 방제효과가 충분한 것을 확인하였다 (Kwon *et al.* 2019).

훈증처리 직후 비닐하우스의 내부의 에틸포메이트 농도는 205.0 mg L<sup>-1</sup>이었으나, 하우스의 모든 면의 비닐을 모두 개방하여 환기를 진행함에 따라 환기 후 5, 10, 20, 30분 만에 168.3, 85.0, 40.0, 0.3 mg L<sup>-1</sup>까지 그 농도가 급속도로 떨어지는 것을 확인할 수 있었다 (Table 2). 또한 환기 후 60분이 지난 시점부터는 비닐하우스 내부의 에틸포메이트의 농도가 0 mg L<sup>-1</sup>으로 검출이 되지 않았으며, 비닐하우스의 외부 및 주변에서도 에틸포메이트는 검출되지 않았다 (Table 2). 이 결과를 바탕으로 최근 많은 이슈가 되고 있는 작업자 안전성을 확보하는 데 있어 훈증처리 후 30분 이상의 충분한 환기시간을 통해 안전한 작업이 가능할 것으로 생각된다. 이는 호주 National Occupational Health

**Table 2.** Safety evaluation after fumigation of ethyl formate in a green house (7.5 m × 25.0 m × 4.0 m) (5 g m<sup>-3</sup>, 2 Hours, 21 ± 3°C, RH: 70–90%, Pressure: 10 bar)

Time (min)	Concentration of EF around the green house (mg L <sup>-1</sup> , Mean ± SE)	Concentration of EF inside of the green house (mg L <sup>-1</sup> , Mean ± SE)
0	2.3 ± 0.7	205.0 ± 5.0
5	-	168.3 ± 10.4
10	1.8 ± 0.6	85.0 ± 5.0
20	1.5 ± 0.6	40.0 ± 5.0
30	0.3 ± 0.3	0.3 ± 0.3
60	-	0.0 ± 0.0
120	-	0.0 ± 0.0

-: Not Detected, EF: Ethyl formate

and Safety Commission에서 제시하고 있는 작업허용기준치 100 mg L<sup>-1</sup>과 일본 특정화학물질 등 장애예방규칙의 억제농도인 100 mg L<sup>-1</sup>들과 비교해 보았을 때에도 매우 낮은 수치로, 작업자가 작업을 하는 데 있어 매우 안전한 수치일 것으로 생각된다.

따라서, 위 결과와 에틸포메이트의 1일 섭취 허용량 (ADI) 수치인 3 mg kg<sup>-1</sup> (체중), 에틸포메이트의 잔류 및 포유류에 대한 독성 자료와 선행 연구를 종합하여 고려하였을 때, 훈증처리 후 30분 이상의 환기시간을 충분히 주어 작업자의 안전을 확보할 수 있을 것으로 기대할 수 있을 것으로 사료된다 (Lee and Kim 2017).

### 3. 비닐하우스 내 작물 및 토양에서의 에틸포메이트의 잔류

현재 에틸포메이트는 농림축산식품부 농약관리법 시행령에 따라 농약 잔류허용기준 면제성분으로 구분되어 있다. 그러나 하우스라는 휘발되어 소실되기 어려운 밀폐된

**Table 3.** Summary of concentrations of ethyl formate on crops and soils after 2 hours of exposure

	Stages	Part	Concentration (ng g <sup>-1</sup> )		
			Control	0 hpf	3 hpf
Watermelon	Seedling stage	Leaf	ND	ND	ND
			ND	ND	ND
			ND	ND	ND
		Stem	ND	ND	ND
			ND	ND	5
			ND	ND	4
	Flowering stage	Leaf	ND	ND	ND
			ND	ND	ND
			ND	ND	ND
		Stem	ND	ND	6
			ND	ND	7
			ND	ND	3
	Fruiting stage	Leaf	ND	ND	ND
			ND	ND	ND
			ND	ND	44
Stem		ND	ND	2	
		ND	ND	0.3	
		ND	ND	5	
Zucchini	Seedling stage	Leaf	ND	ND	16
			ND	ND	ND
			ND	ND	37
		Stem	ND	ND	8
			ND	ND	ND
			ND	ND	8
	Flowering stage	Leaf	ND	49.1	14
			ND	42.8	ND
			ND	64.2	27
		Stem	4.3	ND	1.6
			ND	ND	6
			ND	ND	2.3
	Fruiting stage	Leaf	ND	ND	46
			ND	ND	1
			ND	ND	2
Stem		ND	ND	ND	
		ND	ND	ND	
		ND	ND	ND	
Melon	Seedling stage	Leaf	ND	ND	441
			ND	ND	ND
			ND	ND	ND

Table 3. Continued

	Stages	Part	Concentration (ng g <sup>-1</sup> )		
			Control	0 hpf	3 hpf
Melon	Seedling stage	Stem	ND	ND	3
			ND	ND	ND
			ND	ND	ND
	Flowering stage	Leaf	ND	224.8	599
			ND	231.4	1,068.9
			ND	142.9	767
	Fruiting stage	Stem	ND	ND	17
			ND	ND	1
			ND	ND	1
	Fruiting stage	Leaf	ND	ND	756
			ND	ND	919
			ND	ND	778
	Fruiting stage	Stem	ND	ND	0.7
			ND	ND	9.2
			ND	ND	1
Soil		ND	1	3	
		1	0.3	3	
		ND	1	5	

hpf : hours post fumigation

작업공간의 특성을 고려하여 보았을 때, 농산물의 안전성 확보를 위해 작물 및 토양에 대한 에틸포메이트의 잔류량을 확인하는 작업은 꼭 필요할 것으로 생각하여 연구를 진행하였다.

에틸포메이트 처리 후 비닐하우스 내 작물 및 토양에서의 에틸포메이트의 잔류량 분석결과를 Table 3에 나타내었다. 두 시간 동안 에틸포메이트 처리하여 30분간 환기를 한 후에 채취한 수박의 잎에서만 정량한계 이상의 에틸포메이트가 검출되었다. 개화기의 수박 잎에서 599~1,068 ng g<sup>-1</sup> 상당의 에틸포메이트가 검출되었으며, 결실기의 잎에서 756~919 ng g<sup>-1</sup> 수준의 에틸포메이트가 검출되었다. 타작물의 경우에도 에틸포메이트가 나오기는 하였으나, 모두 정량한계 이하의 수준으로, 정량이 불가능했으며, 처리 후 3시간 후의 시료 중 상당수에서 에틸포메이트가 정량한계 이하의 수준으로 확인되었다(Table 3). 환기 후 바로 채취한 시료에서보다 대체적으로 3시간 이후에 채취한 시료에서 더 높은 에틸포메이트의 잔류량을 확인할 수 있었는데, 이는 이미 많은 연구에서 언급되었듯 에틸포메이트

의 매우 빠른 분해속도에 기인한 결과로 추정된다(Mata-Segreda 2007; Kwon *et al.* 2019). 분석순서에 따른 대기시간으로 인해 가장 먼저 분석을 실시한 환기 후 3시간째 시료와 가장 마지막에 분석을 실시한 환기 직후의 시료의 분석 간에는 약 9시간의 차이가 있었으며, 이 시간 동안 계속해서 에틸포메이트는 분해가 될 것으로 추측된다. 이는 불안정한 분자를 지닌 유기화합물질의 기기를 이용한 분석에 있어 여러 대의 분석기기를 통해 동시분석을 하는 것은 현실적으로 불가능에 가깝기에 실험적 한계에 해당하는 부분이다. 따라서 이후의 에틸포메이트의 연구에 있어서 에틸포메이트의 빠른 분해양상은 반드시 고려되어야 하는 요인이라 생각된다. 또한 무처리군의 애호박 줄기의 시료에서 0.45 ng g<sup>-1</sup>, 토양에서도 0.1 ng g<sup>-1</sup> 수준의 에틸포메이트가 검출되었으나 검출된 양이 매우 낮았으며, 이는 이전의 선행 연구를 참고하여 보았을 때 1-뷰틸 포메이트, 3-메틸-1-뷰틸 포메이트와 같이 식물체에서 포름산을 전구체로 하여 특유의 향을 내는 에스테르류의 물질이 생합성되는 경로를 통해 생성되는 에틸포메이트로 추측이 된다

(Yamashita *et al.* 1977; Zaitoon *et al.* 2019).

잔류분석 결과들을 종합하여 보았을 때, 밀폐된 공간인 비닐하우스 내에서 농업적 해충방제 농도인  $5 \text{ g m}^{-3}$ 의 농도로 처리 시 훈증 및 환기 후 7시간 이후에는 작물 및 토양에서의 에틸포메이트의 잔류량은 검출이 되지 않거나 매우 낮은 수준이었다. 따라서 하우스 내의 에틸포메이트 훈증에 의한 해충방제는 잔류에 대한 걱정이 없는 친환경적인 해충방제법이라 할 수 있겠다.

## 적 요

본 연구는 비닐하우스로 대표되는 시설농업에서의 효과적이고 효율적인 해충방제를 위해 수입 농산물의 검역단계에서 사용되고 있는 훈증물질 중 하나인 에틸포메이트를 적용하여 박과작물인 수박, 멜론, 애호박에 훈증처리 후 작물 및 토양에의 잔류양상을 연구하였다. 이전 연구를 통하여 해충방제에 효과적인 에틸포메이트의 농업적 방제농도를 설정하였으며, 밀폐된 비닐하우스에서 농업적 방제농도의 에틸포메이트를 2시간 동안 훈증처리하였으며 훈증처리 이후 하우스를 완전개방하여 환기를 실시하였다. 훈증처리 30분 후 하우스 내의 에틸포메이트 농도는  $4.1 \sim 4.3 \text{ g m}^{-3}$ 로 균일한 농도로 훈증처리가 잘 되었다. 박과작물 및 하우스 내 토양의 잔류분석을 위한 분석법 작성을 위해 표준품을 이용하여 검량선을 작성한 결과 헤드스페이스 샘플러-가스크로마토그래피 기기의 LOD는  $100 \text{ ng g}^{-1}$  수준이었으며, LOQ는  $300 \text{ ng g}^{-1}$  수준이었다. 각 작물별 및 토양의 검량선의  $R^2$  값은  $0.991 \sim 0.997$ 의 수준으로 양호하였다. 환기 후 바로 채취한 시료에서는 모두 검출되지 않았거나 LOQ 이하의 수준으로 검출되었으며, 환기 후 3시간 이후의 시료에서는 개화기의 멜론에서만  $1,068.9 \text{ ng g}^{-1}$ 의 에틸포메이트가 검출되었다. 검출된 잔류량의 양상을 종합하여 보았을 때, 환기 직후의 시료에서 검출된 양이 환기 후 3시간 경과된 시료보다 낮은 잔류양상을 보였다. 이는 분석 과정에 걸리는 시간차에 의한 실험적 한계에 의한 결과라 할 수 있다. 따라서 이후의 에틸포메이트의 잔류량 분석 연구에 있어 빠른 분해양상을 주된 변화요인으로 고려하여 연구를 진행할 필요성이 요구된다. 위 연구결과를 토대로 하여 검역분야에서 사용중인 에틸포메이트를 농업분야에 적용하여 잔류에 대한 걱정이 없으며, 해충방제에 효과적인 훈증제로 사용할 수 있을 것으로 기대한다.

## CRedit authorship contribution statement

Hwang-Ju Jeon: Writing-Original draft, Investigation. Kyeongnam Kim: Visualization, Methodology. Cheeun Kim: Visualization, Data analysis. Yerin Cho: Instrument Analysis. Tae-Hyung Kwon: Methodology. Byung-Ho Lee: Methodology, Conceptualization. Sung-Eun Lee: Supervision, Writing-Reviewing and Editing.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Korea Institute of Planning and Evaluation for Technology in Food, Agriculture, Forestry and Fisheries (IPET) through the Crop Viruses and Pests Response Industry Technology Development Program, funded by the Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs (MAFRA) (321098-3).

## REFERENCES

- Desmarchelier JM, FM Johnston and LT Vu. 1999. Ethyl formate, formic acid and ethanol in air, wheat, barley and sultanas: analysis of natural levels and fumigant residues. *Pestic. Sci.* 55:815-824. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9063\(199908\)55:8<815::AID-PS22>3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9063(199908)55:8<815::AID-PS22>3.0.CO;2-4)
- EPA. 2020. CompTox Chemicals Dashboard. United States Environmental Protection Agency. Retrieved from <https://comp-tox.epa.gov/dashboard/chemical/details/DTXSID6040117>
- Food and Drug Administration. 1984. Code of Federal Regulations, 21, 3, 184.1295.
- Kawagoe JC, AE Abrams, AP Lourie and SS Walse. 2022. Ethyl formate dilution in carbon dioxide for fumigation control of the brown marmorated stink bug *Halyomorpha halys*, Stål (Hemiptera: Pentatomidae). *Pest Manag. Sci.* 78:3090-3097. <https://doi.org/10.1002/ps.6935>
- Kim KN, MG Park, YH Lee, HJ Jeon, TH Kwon, CE Kim, JE Park, BH Lee, JO Yang and SE Lee. 2021. Synergistic effects and toxic mechanism of phosphine with ethyl formate against citrus mealybug (*Planococcus citri*). *Appl. Sci.* 21:9877. <https://doi.org/10.3390/app11219877>
- Krishna H, RF Ryan, A Munez, G Hirst, H Yoshihara and S Barton. 2005. VAPORMATE: Disinfestation of Philippine export bananas. In: Proceedings of the 2005 Annual International Research Conference on Methyl Bromide Alternatives and Emissions Reduction. San Diego, CA, USA.
- Kwon TH, IH Jeong, BH Lee and CG Park. 2019. A new disinfestation approach against some greenhouse pests using ethyl

- formate fumigation. Korean J. Appl. Bot. 58:341–345. <https://doi.org/10.5656/KSAE.2019.11.0.051>
- Lee JS, HK Kim, Y Kyung, GH Park, BH Lee, JO Yang, HN Koo and GH Kim. 2018. Fumigation activity of ethyl formate and phosphine against *Tetranychus urticae* (Acari: Tetranychidae) on imported sweet pumpkin. J. Econ. Entomol. 111:1625–1632. <https://doi.org/10.1093/jee/toy090>
- Lee MJ and HY Kim. 2017. A 90-day inhalation toxicity study of ethyl formate in rats. Toxicol. Res. 33:333–342. <https://doi.org/10.5487/TR.2017.33.4.333>
- Mata-Segreda JF. 2007. The proton inventory technique in a dual mechanistic system: the spontaneous hydrolysis of ethyl formate. Isot. Environ. Health Stud. 43:17–21. <https://doi.org/10.1080/10256010600990401>
- Ning H, J Wu, L Ma, W Ren, DF Davidson and RK Hanson. 2017. Combined ab initio, kinetic modeling, and shock tube study of the thermal decomposition of ethyl formate. J. Phys. Chem. A 121:6568–6579. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b05382>
- Smallwood AW. 1978. Analysis of formic acid in air samples. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 39:151–153. <https://doi.org/10.1080/0002889778507729>
- Sokoro A, D Lehotay, J Eichhorst and R Treble. 2007. Quantitative endogenous formate analysis in plasma using headspace gas chromatography without a headspace analyzer. J. Anal. Toxicol. 31:342–346. <https://doi.org/10.1093/jat/31.6.342>
- WHO. 1997. Evaluation of Certain Food Additives and Contaminants. World Health Organization. Geneva.
- Yamashita I, K Lino, Y Nemoto and S Yoshikawa. 1977. Studies on flavor development in strawberries. 4. Biosynthesis of volatile alcohol and esters from aldehyde during ripening. J. Agric. Food Chem. 25:1165–1168. <https://doi.org/10.1021/jf60213a027>
- Zaitoon A, LT Lim and C Scott-Dupree. 2019. Synthesis and characterization of ethyl formate precursor for activated release application. J. Agric. Food Chem. 67:13914–13921. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.9b06335>