

착색단고추 중 플로니카미드 및 그 대사산물의 잔류특성

손경애* · 권혜영 · 진응덕 · 박병준 · 김진배 · 박정현¹ · 김택겸 · 임건재 · 이기운²

농촌진흥청 국립농업과학원 농산물안전성부, ¹식물환경연구소, ²경북대학교 농업생명과학대학

The Behaviour of Residues of Flonicamid and Metabolites in Sweet peppers

Kyeong-Ae Son*, Hyeoung Kwon, Yong-Duk Jin, Byeong Jun Park, Jinba Kim, Jung-Hwon Park¹
Taek-Kyum Kim, Geon-Jae Im and Key-woon Lee²

*Department of Agro-food safety, National Academy of Agricultural Science, Rural Development Administration, Suwon, 441-707, Korea

¹Korea Plants Environmental Research, Suwon, 441-813, Korea

²Applied Biology and Chemistry Division, Kyungpook National University, Daegu, 702-701, Korea

(Received on November 5, 2012. Revised on June 20, 2013. Accepted on July 3, 2013)

Abstract Flonicamid was a water-soluble and systemic insecticide. It was applied to control neonicotinoid pesticide-resistant cotton aphid in sweet peppers. However, the residue levels of total flonicamid in sweet pepper exported to Japan in 2009 were exceeded the maximum residue limit (MRL). This study was conducted to elucidate residual properties of flonicamid parent compound and its metabolites in sweet peppers. It was carried out to compare the variation of residues in sweet pepper in three different greenhouses for 21 days after 3 times application with 7 days interval. The mean residues were 0.176, 0.152 and 0.108 mg kg⁻¹ and the residue levels in sweet pepper among three greenhouses show significant difference. The maximum residue levels were detected 10 days later after last treatments. The overall residue levels were lower than MRL 2.0 mg kg⁻¹ (by Korea) and 0.4 mg kg⁻¹ (by Japan in 2009 but now revised MRL is 2.0 mg kg⁻¹). But the residue level of total flonicamid at the 21th day after 3 times treatment with 7 days interval was 0.429 mg kg⁻¹ restricted by the application of double rate than recommended rate. The amounts of metabolites, TFNA, 4-Trifluoro methyl nicotinic acid and TFNG, N-(4-trifluoro methyl nicotinoyl) glycine were increased while flonicamid parent compound was decreased over time. Therefore the longer trial period should be needed for flonicamid in sweet peppers.

Key words Flonicamid, Pesticide residue, Sweet pepper

서 론

착색단고추(파프리카)는 국내에서 일 년 연중 재배되며 생산면적과 수출물량 면에서 경제적으로 중요한 작물이다. 착색단고추 재배작형은 여름철 고온기를 피한 8월 파종, 9월 정식, 12~7월에 수확하는 주년작형이 대부분을 차지하고 7~8월 기온이 서늘한 고랭지 지역은 1~3월 파종, 3~5월 정

식, 7~11월 수확한다(농촌진흥청 2003). 착색단고추는 '95년부터 본격적으로 재배되기 시작했으며 재배면적은 424 ha ('10)이며 경남이 135 ha (32%)로 가장 많다(농림축산식품부 2011).

2003년부터 2009년까지 대일 수출 착색단고추의 통관과정 중 잔류농약 허용기준을 초과하여 전수검사에 들어간 사례가 세 차례 있었으며 그 중 최근의 위반사례는 2009년 4월에 발생한 착색단고추 중 flonicamid가 0.7 mg kg⁻¹이 검출되어 일본측 잔류허용기준 0.4 mg kg⁻¹을 초과한 것이었다(농촌진흥청, 2012). 이는 경남지역 착색단고추 재배지에 neonicotinoid 계통에 저항성을 가진 목화진딧물(*Aphis gossypii*

*Corresponding author

Tel: +82-31-290-0577, Fax: +82-31-290-0508

E-mail: sky199@korea.kr

Glover)을 방제하기 위하여 진딧물 천적에 위해가 낮은 flonicamid를 사용한 것으로 알려졌다.

Insecticide resistance action committee (IRAC, 2011)에 따르면 imidacloprid를 포함하는 neonicotinoid 계통 농약은 ‘nicotinic acetylcholine receptor (nAChR) agonists’로 작용하여 해충의 신경계를 교란하는 작용기작을 가진 농약이며 2008년에 고추를 포함하여 착색단고추에 등록된 flonicamid는 neonicotinoid 계통 농약과 달리 ‘selective homopteran feeding blockers’로 작용하여 기존의 neonicotinoid 계통의 약제 저항성 진딧물을 효과적으로 방제하는 것으로 알려져 있다. 최 등(2009)은 여름작형 시설재배 착색단고추의 진딧물 억제에 위하여 천적에 안전한 약제로 flonicamid와 pymetrozine을 진딧물의 밀도가 높은 지점에 국부적으로 한 달 간격으로 2회 교차 살포하여 진딧물을 방제하였다고 보고하였다. Guido 등(2008)은 flonicamid를 pymethrozin, spiromesifen과 함께 천적이나 방화곤충에 안전한 농약이며 온실가루이 방제에 적합한 농약으로 보고하였다. Jansen 등(2011)은 flonicamid와 pymetrozine이 식물체 상에서 진딧물의 자연천적인 꽃등애 등 5종에 독성이 낮다고 보고하였다.

오이와 미니토마토 등의 작물에서 flonicamid 모화합물의 잔류량은 시간이 경과 할수록 줄어들지만 주요 대사산물인 TFNG (N-(4-trifluoro methyl nicotinoyl) glycine)와 TFNA (4-Trifluoro methyl nicotinic acid)의 잔류량이 증가하여 total flonicamid 잔류량은 장기간 줄어들지 않으며 일반적인 경영살포 농약의 잔류양상과 다른 경향을 나타내는 것으로 보고되어 있다(Japan food safety commission, 2008). 침투 이행성 농약은 뿌리, 줄기, 잎으로부터 식물체내로 흡수 이행하기 때문에 외부환경조건에는 영향을 받지 않고 식물체 내에서의 분해에 의해서만 소실되므로 잔류기간이 일반적으로 길게 나타난다(정 등, 2004). European food safety authority (EFSA)은 2010년 flonicamid 잔류량을 모화합물과 대사산물 TFNA, TFNG의 총량으로 정하고 잔류허용기준을 상향조정하여 flonicamid의 잔류성을 연구할 때에는 대사산물을 고려할 필요가 있었으며 장기간 잔류량을 조사하였다.

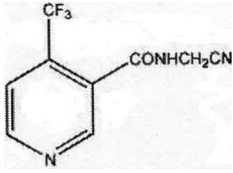
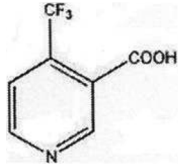
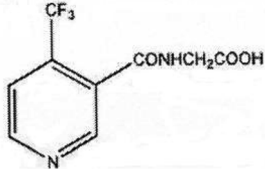
따라서 본 연구는 재배환경이 다른 세 포장간의 flonicamid 잔류량을 비교하고, 농약 살포액 농도별, 살포간격 일수별 잔류량을 조사함으로써 착색단고추 중 flonicamid 잔류 특성을 밝히고, 모화합물과 대사산물 잔류량의 변화를 확인하여 농약안전사용의 기초자료로 활용하고자 실시하였다.

재료 및 방법

시험약제

시험약제는 flonicamid 10% 입상수화제(상표명:세티스,

Table 1. Physico-chemical properties of flonicamid, TFNA and TFNG (Tomlin 2006)

Common name	Properties
	 <p><i>N</i>-cyanomethyl-4-(trifluoromethyl)nicotinamide</p>
Flonicamid	<p>Molecular weight 229.2</p> <p>Molecular formula C₉H₆F₃N₃O</p> <p>Vapor pressure 9.43 × 10⁻⁴ MPa (20°C)</p> <p>Melting point 157.5°C</p> <p>K_{ow} logP 0.30</p> <p>Solubility in water 5.2 g/l</p> <p>pKa 11.6</p>
	 <p>4-Trifluoromethylnicotinic acid</p>
TFNA	<p>Molecular weight 191.1</p>
	 <p><i>N</i>-(4-Trifluoromethylnicotinoyl)glycine</p>
TFNG	<p>Molecular weight 248.2</p>

동부한농)를 물에 희석하여 살포하였으며, 2구 선형노즐이 부착된 배부식 동력분무기 MS597H (Maruyama, 일본)로 7일 간격 경영처리 하였다. 플로니카미드 입상수화제는 고추(단고추류 포함)의 복숭아혹진딧물과 목화진딧물을 방제하기 위하여 3,000배 희석액을 수확 2일전 3회 사용하도록 등록되어 있다(농약지침서 2012).

Flonicamid와 대사산물의 이화학적 특성은 Table 1과 같으며 물에 대한 용해도가 높고 식물체내에서 흡수이행성 농약으로 알려져 있다(Tomlin 2006).

시험포장

포장1은 경남 진주시 대곡면 와룡리에 위치한 비닐온실이었으며, 시험작물 착색단고추의 품종은 ‘뉴프라이’였고 재식 밀도는 10주/3.3 m²이었다. 7일 간격 약제 살포일은 2009년 5월 4, 11, 18일로 3회 살포하여 조사하였다. 3일 간격 약제구는 5월 11, 14, 18일로 3회 살포하였다.

포장2는 경남 진주시 대곡면 덕곡리에 위치한 비닐온실이었으며, 품종은 ‘스페셜’이었고 재식밀도는 10주/3.3 m²이었다. 약제 살포일은 5월 6, 13, 20일로 3회 살포하여 조사하였다. 착색단고추는 키가 크고 직립성이 강한 작물로 환경관리 측면이나 생산성 면에서 온실이 높을수록 유리하며 직립유인이 경사유인보다 식물체 모든 부위에 적절하게 광이 투과된다(이 등, 2007). 포장2는 온실의 측고(2.4 m)가 낮은 비닐온실로 작물이 생장함에 따라 옆으로 쓰러뜨려 경사유인 하였으며 포장1은 측고(3.8 m)가 높은 비닐온실로 쓰러뜨림 없이 직립유인 하여 두 포장 간에 유인방법에 따른 재배환경의 차이가 있었다.

포장 3은 경기도 화성시 양감면 정문리에 위치한 온실이었으며, 품종은 ‘가야골’이었고 재식밀도는 10주/3.3 m²이었다. 약제 살포일은 5월 4, 11, 18일로, 3회 살포하여 조사하였다.

약제처리 및 시료 채취

포장간의 잔류농약의 변이를 조사하기 위해 세 곳의 시험 포장에 flonicamid 입상수화제를 추천 희석배수인 3,000배로 희석하여 7일 간격 3회 살포 후 1~21일 동안에 걸쳐 시료를 채취하였다. 또한 살포액 농도별 잔류량을 조사하기 위하여 포장1에서 flonicamid 10% 입상수화제 3,000배 희석액을 7일 간격 3회 살포를 기준으로 처리하였으며, 배량 처리구로 1,500배 희석액을 7일 간격 3회 살포하여 두 처리간 잔류량을 비교하였다. 한편 약제의 살포일 간격이 농약 잔류량에 미치는 영향을 조사하고자 추천 희석배수로 7일 간격 및 3일 간격 3회 살포시 21일 동안의 농약잔류량을 비교하였다.

또한 식물체 중 대사산물이 생성되는 특징을 갖는 flonicamid의 특성상 모화합물과 주요 대사산물 2종을 추적하기 위하여 포장2에서 추천 희석배수로 7일 간격 3회 살포 후 49일간의 잔류량 변화를 조사하였다.

Flonicamid 잔류농약 분석방법

1) 시험약제 및 표준품

분석성분은 flonicamid (N-cyanomethyl-4-trifluoro methyl nicotin amide) 모화합물과 대사산물 TFNG (N-(4-trifluoro methyl nicotinoyl) glycine)와 TFNA (4-Trifluoro methyl nicotinic acid)를 분석하였다. 시험에 사용된 원제와 대사산물의 표준품은 Ishihara Sangyo Kai_sha, Ltd. (Japan)로부터 분양받아 사용하였다.

2) 시료준비

실험실로 운반된 시료는 꼭지를 제거하고 개체별로 1/4쪽을 선택하여 세절하고 믹서로 마쇄한 후 즉시 10 g을 칭량하여 분석하였다. 남은 시료는 -20°C에서 냉동 보관하였다.

3) 시료정제 및 분석

Flonicamid 및 대사물질 TFNG와 TFNA의 분석법은 일본 후생노동성의 공정분석법(2005)과 Hengeland과 Miller (2007)의 방법을 참조하여 수행하였다.

마쇄한 시료 10 g을 정확히 칭량한 50 mL centrifuge tube 에 acetonitrile/water 혼합액(1/1, v/v) 40 mL를 가하여 30분간 진탕 후 3,500 r/min에서 20분간 원심분리 하였다. 상층액을 500 mL 증류플라스크에 옮기고 잔사에 acetonitrile/water 혼합액(1/1, v/v) 40 mL를 다시 가하여 이 과정을 한번 더 반복하였다. 두 액을 합쳐 keeping solution (Diethylene glycol 1% in acetone) 0.5 mL를 넣고 감압 농축하여 acetonitrile을 제거하였다. 농축액을 Whatman NO. 2 여과지를 이용하여 여과한 후 0.5 mL HCl (35%)을 넣고 메스실린더를 이용하여 증류수로 50 mL까지 정용하였다. 50 mL 중 3 mL을 취해서 syringe filter (0.45 µm, 25 mm, Whatman)로 여과한 후 여과액 중 2 mL를 취하여 2 mL의 ethyl acetate로 추출하고 ethyl acetate 층 1 mL를 test tube 에 옮기고 45°C 이하에서 천천히 질소 가스로 농축하였다. 잔사를 acetonitrile/water 혼합액(30/70, v/v) 1 mL로 재용해하여 syringe filter (0.20 µm)로 다시 여과하여 LC-MS/MS에서 정량 분석하였다.

4) 분석기기 및 분석조건

LC-MS/MS 분석조건은 Table 2와 같다.

통계분석

통계분석은 SAS 9.2 (SAS Institute) software를 사용하였으며, 살포 후 1일부터 21일까지 7차례에 걸쳐 채취한 시료 중 농약잔류량으로 세 포장간 차이를 부표집 완전임의배치 일요인 분산분석으로 검정하였다. 최소유의차검정 (least significant difference test; LSD test)으로 세 포장간 평균을 비교하였다.

결과 및 고찰

분석법의 회수율 및 검출한계

본 연구에 사용된 분석법의 회수율 시험 결과는 Table 3과 같다. 모화합물과 그 대사산물의 정량한계는 0.01, 0.005, 0.005 mg kg⁻¹이었다. 회수율은 73.0~119.0% 로 시험 수행에 적합하였다.

세 포장간의 flonicamid 잔류량 비교

각 시험 포장에서 30개씩 채취한 시료의 평균 중량은 포장1 142.7 ± 19.9 g, 포장2 171.7 ± 20.0 g, 포장3 158.1 ± 23.2 g이었다. 일반적으로 착색단고추의 평균무게가 120~220 g임을 감안하면 정상적인 생육상태임을 알 수 있다.

Table 2. HPLC and LC/MS/MS operation condition

HPLC condition			
Instrument	Agilent 1200 (Agilent technology)		
Column	Synergi 4u Fusion RP C18 150 × 2.1 mm i.d., 3 μm		
Mobile phase	A 0.01% Formic acid in water B 0.01% Formic acid in acetonitrile		
Gradient table			
Total Time (min.)	A (%)	B (%)	
0	90	10	
2	90	10	
4	30	70	
6	20	80	
8	90	10	
Flow rate	250 uL/min		
Injection volume	5 uL		
Column temp.	20°C		
HPLC-MS/MS condition			
Mass Spectrometer	3200 QTRAP (AB Sciex Instruments)		
Compound	MRM Pair		collision energy(v)
	Q1	Q3	
Fonicamid	227.8	145.9	-28
		81.0	-16
TFNG	246.8	182.9	-18
		146.0	-24
TFNA	190.0	145.9	-20
		69.0	-49
Mode	ESI (-)		
Ion spray voltage	-4500 (v)		
Temp.	500°C		
Neublizing gas	50 psi		
Heating gas	50 psi		

Table 3. Recoveries, limits of quantitation and limits of detection of pesticides tested

Pesticide	Fortified level (mg kg ⁻¹)	Recovery (%)				LOQ (mg kg ⁻¹)
		Rep.1	Rep.2	Rep.3	Mean	
Fonicamid	0.1	73.5	75.2	73.0	73.9 ± 1.2	0.01
	1.0	75.8	81.5	75.4	77.6 ± 3.4	
TFNG	0.1	117.0	117.5	119.0	117.8 ± 1.0	0.005
	1.0	92.5	105.1	109.9	102.5 ± 9.0	
TFNA	0.1	106.5	108.5	109.0	108.0 ± 1.3	0.005
	1.0	105.5	112.6	108.2	108.8 ± 3.6	

※ Total fonicamid residue = Fonicamid + 0.92 × TFNG + 1.2 × TFNA

TFNG's correction factor (0.92) = Fonicamid Molecular Weight (MW) (229.2) / TFNG MW (248.2)

TFNA's correction factor (1.2) = Fonicamid MW (229.2) / TFNA MW (191.1)

2009년 5월 4일부터 6월 8일까지 포장1 온실의 평균온도는 22.7 ± 1.9°C, 평균습도는 81.1 ± 11.4%이다. 5월 6일부터 7월 8일까지 포장2 온실의 평균온도는 22.9 ± 2.1°C, 평균습

도는 80.4 ± 9.4%였다. 포장3의 평균온도는 19.0 ± 2.6°C였다. 세 포장 모두 fonicamid를 경엽살포한 착색단고추 증 잔류량이 포장간의 초기 잔류량의 차이가 있었으며 초기 잔류

Table 4. Total flonicamid residues in sweet peppers collected from three sites after pesticide application

Days after application	Residues (mg kg ⁻¹)		
	Region		
	Site 1	Site 2	Site 3
1	0.173 ± 0.006	0.080 ± 0.020	0.147 ± 0.006
3	0.130 ± 0.017	0.093 ± 0.015	0.117 ± 0.025
5	0.170 ± 0.026	0.080 ± 0.010	0.127 ± 0.006
7	0.177 ± 0.021	0.083 ± 0.031	0.120 ± 0.010
10	0.197 ± 0.025	0.133 ± 0.015	0.200 ± 0.010
14	0.170 ± 0.010	0.157 ± 0.006	0.153 ± 0.006
21	0.228 ± 0.013	0.119 ± 0.006	0.203 ± 0.014

Table 5. Mean residues of total flonicamid in sweet peppers collected from three sites during 21 days after three times application with 7 days interval

Region	Site 1	Site 2	Site 3
Mean residues (mg kg ⁻¹)	0.176a ^{a)}	0.108c	0.152b

^{a)} Means the same letter are not significantly different (p=0.05 ; LSD test)

Table 6. Analysis of variance of flonicamid residues in sweet peppers collected from three sites during 21 days after three times application with 7 days interval

SV	DF	SS	MS	F-value	p-value
Region	2	0.0503	0.0251	8.15	0.0031
Trt (Region)	18	0.0555	0.0031		
Error	42	0.0101	0.0002		
Total	62	0.1160			

량이 조사기간인 21일까지 영향을 주었다. 조사기간 동안의 세 포장에서 검출된 flonicamid의 잔류수준은 3~5일차에 약간 감소하는 경향을 보이다가 이후 약간씩 증가하는 경향을 보여주었다(Table 4). 그러나 세 포장에서의 농약 잔류 범위는 0.080~0.228 mg kg⁻¹으로 한국의 잔류허용기준 2.0 mg kg⁻¹과 일본의 잔류허용기준 0.4 mg kg⁻¹보다 낮음을 알 수 있었다. 이 기준은 일본에서 2012년 6월 2.0 mg kg⁻¹으로 상향조정되었다.

7일 간격 3회 살포 후 7회 조사한 세 포장간 평균 잔류량 비교에서 p 값이 0.0031로 0.05보다 작아 포장간 차이가 인정되었으며 잔류량 크기는 포장1 > 포장3 > 포장2 순으로 나타났다(Table 5, 6). 포장간의 변이를 반영한 농약의 잔류허용기준 및 안전사용기준을 설정하기 위해서 최소 두 포장 이상의 반복시험이 필요할 것으로 판단된다. 경엽살포한 세 포장의 착색단고추 중 잔류량이 모두 처리 후 1일부터 10일까지 증가되는 경향을 나타내어, 착색단고추 중 flonicamid의 최대잔류량이 살포 직후보다 살포 10일 이후에 나타남을 보여주었다(Table 4).

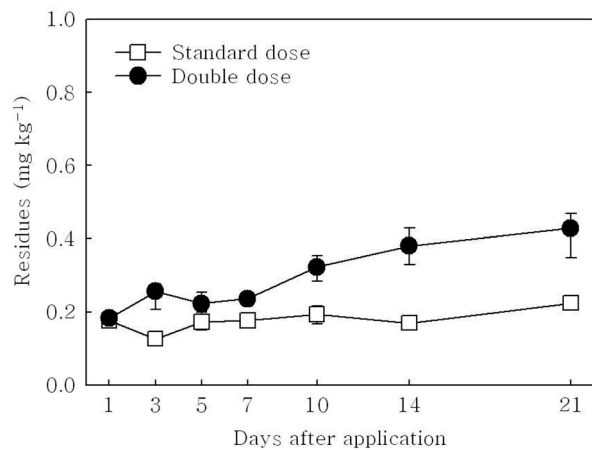


Fig. 1. The residue patterns of flonicamid in sweet peppers on application rate.

농약 살포 농도와 flonicamid 잔류량

살포농도가 농약잔류량에 미치는 영향을 확인하기 위하여 추천희석배수와 그의 배량을 7일 간격 3회 살포 후 농약잔류량을 조사하였다. 포장1에서 추천량 처리구의 초기농도 0.177 mg kg⁻¹에서 21일차에 최고 농도 0.228 mg kg⁻¹를 보여 경시적으로 잔류량이 증가하는 경향을 보였다.

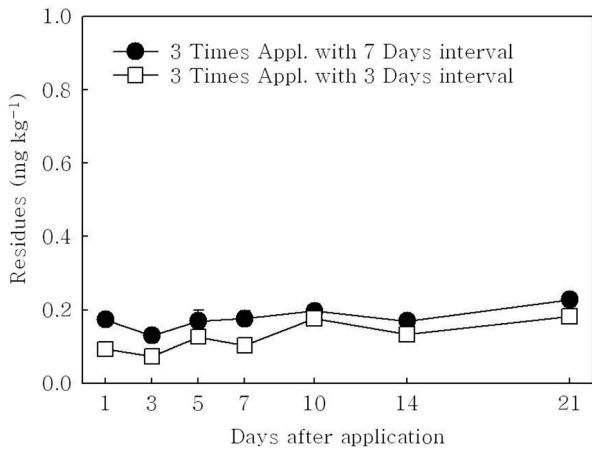


Fig. 2. The residue patterns of flonicamid in sweet peppers on spray intervals.

Flonicamid 입상수화제(주성분함량 10%)를 추천희석배수의 2배 고농도인 1,500배 희석액을 7일 간격 3회 처리했을 때 초기농도는 추천량 처리구와 유사한 0.188 mg kg⁻¹이었으나 시간이 지남에 따라 증가하여 21일차에 잔류량이 0.429 mg kg⁻¹으로 2009년 일본의 잔류허용기준 0.4 mg kg⁻¹을 초과하였다(Fig. 1). 이는 살포액의 농도를 진하게 사용하면 잔류허용기준 위반사례의 원인이 될 수 있음을 보여주었다.

농약 살포일 간격과 flonicamid 잔류량

농약은 통상 약효지속기간이 7~10일이므로 최소 7일 간격으로 살포하여야하나 일부 농가에서 약효가 낮다고 판단하여 1주일에 2~3회 까지 살포하는 사례가 있다. 약제의 살포 간격일이 농약잔류에 영향을 주는지 밝히기 위해 살포일 간격을 3일 간격으로 하는 처리구를 두어 약제 살포일 간격별 농약잔류량을 비교하였다. 3일 간격 3회 처리구의 살포 후 1~21일 잔류량은 0.07~0.18 mg kg⁻¹이었으며, 7일 간격 3회 처리구의 살포 후 잔류량은 0.13~0.23 mg kg⁻¹으로 나타났다(Fig. 2). 이행성이 낮은 chlorpyrifos는 15~20일의 착색기간동안 약제 살포와 7일간의 시료채취가 이루어지므로 작물의 성장에 따른 농약의 희석효과가 적어 농약의 순수분해에 의존하므로 상대적으로 분해기간이 짧은 3일 간격 살포구의 농도가 더 높았으므로 flonicamid와 다른 경향을 보였다(손 등, 2012). Flonicamid 모화합물과 대사산물의 식물체내 이행에 관한 추가 시험이 필요하다고 판단되었다.

Total flonicamid 중 모화합물의 잔류비율은 감소하고, 대사산물의 잔류비율은 3일 간격 살포 후 7일 35%, 14일 50%, 21일 62%를 나타내었으며, 7일 간격 살포 후 7일 27%, 14일 50%, 21일 72%로 살포 후 경과일에 따라 계속 증가되어, total flonicamid 잔류량이 감소하지 않는 원인이었다(Fig. 3, 4).

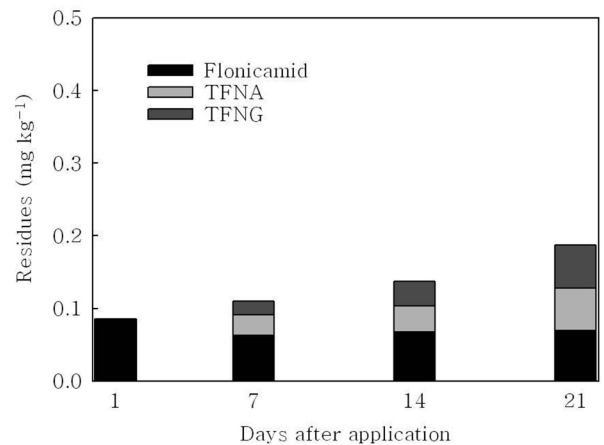


Fig. 3. The residue patterns of flonicamid, TFNA and TFNG in sweet peppers after three times application with 3 days interval in site 1.

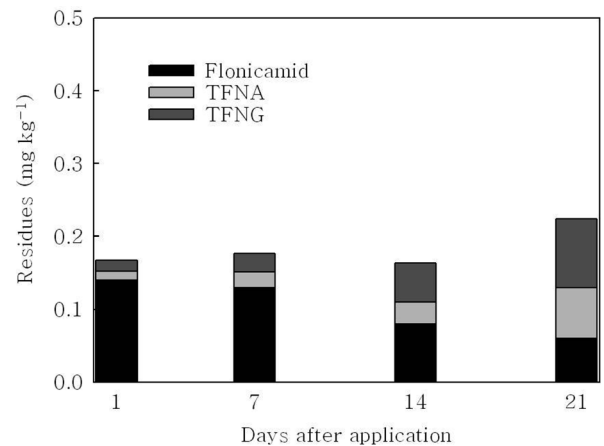


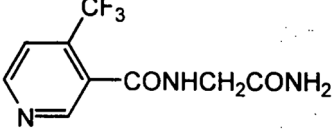
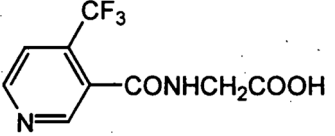
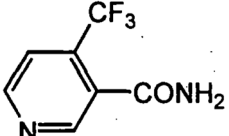
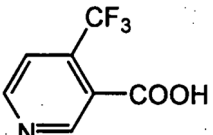
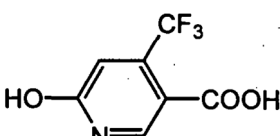
Fig. 4. The residue patterns of flonicamid, TFNA and TFNG in sweet peppers after three times application with 7 days interval in site 1.

Flonicamid의 대사산물

착색단고추 중 flonicamid 모화합물의 잔류량은 살포 직후보다 시간이 경과 할수록 줄어들었지만 대사산물 TFNA와 TFNG의 잔류량이 늘어나 total flonicamid 잔류량이 증가하였다(Fig. 6, 7). 대사산물 TFNA와 TFNG의 증가양상은 미니토마토, 멜론, 포도 시험에서도 같은 경향을 보였다(Japan food safety commission, 2008).

식물체내 행적시험, 랫드에서 일어나는 동물체내 행적시험, 토양 중 행적시험에서 보고된 flonicamid 농약의 대사물질 종류는 Table 7과 같았다. 이 flonicamid 농약평가서(2008)의 식물체내 대사시험 결과에 따르면 flonicamid의 주요 대사과정은 시아노기 및 카르바모일기의 가수분해과정으로 판단된다고 보고하였다. 주 대사경로는 flonicamid 측쇄의 시아노기의 가수분해에 의한 대사물 B의 생성, 그것에 연속하여 산아미드의 분해에 의한 카르본산형태의 대사물 C의 생성, 또한 아미드 결합의 분열에 의한 대사물 E의 생

Table 7. The structure and chemical name of flonicamid metabolites (Japan food safety commission, 2008)

Abbreviation & Name	Chemical name
	N-(4-trifluoromethylnicotinoyl)glycinamide
B TFNG-AM	
	N-(4-trifluoromethylnicotinoyl)glycine
C TFNG	
	4-trifluoromethylnicotinamide
D TFNA-AM	
	4-trifluoromethylnicotinic acid
E TFNA	
	6-hydroxy-4-trifluoromethylnicotinic acid
F TFNA-OH	
G IKI-220 N-Oxide	N-cyanomethyl-4-trifluoromethylnicotinamide 1-oxide
H TFNG N-Oxide	N-(4-trifluoromethylnicotinoyl)glycine 1-oxide
I TFNA-AM N-Oxide	4-trifluoromethylnicotinamide 1-oxide
J OH-TFNA-AM	6-hydroxy-4-trifluoromethylnicotinamide

성 또는 초산잔기가 이탈한 대사물 D의 생성을 거쳐 대사물 E를 생성하는 것으로 추정된다고 보고하였으며, 추가로 대사물 C 및 D에서 피리딘의 질소 산화에 의해 대사물 H 및 I가 생성되는 경로도 추정된다고 하였다.

착색단고추 중 flonicamid 모화합물과 그 대사산물의 변화를 확인하였다. 포장1에서 살포 후 1~21일간 경시적 잔류량 변화를 확인한 결과, 최종살포 후 1일차 total flonicamid 잔류량 0.168 mg kg⁻¹보다 21일차 잔류량이 0.225 mg kg⁻¹로 더 높게 나타났다. 모화합물은 1일차 0.14 mg kg⁻¹ 이후

감소되어 21일차에는 0.06 mg kg⁻¹였으며 반면에 TFNA와 TFNG는 1일차 0.012 mg kg⁻¹과 0.016 mg kg⁻¹ 이후 21일차 0.070 mg kg⁻¹과 0.095 mg kg⁻¹으로 최고 잔류량을 보였다 (Fig. 6). 포장1에서 total flonicamid 중 flonicamid, TFNA 및 TFNG의 비율은 살포 후 1일이 84.:7:9 이지만 21일은 27:31:42로 나타났다(Fig. 6). 포장2에서 살포 후 1~49일간 경시적 잔류량 변화를 확인한 결과, 최종살포 후 1일차 잔류량 0.079 mg kg⁻¹보다 49일차 잔류량이 0.212 mg kg⁻¹로 더 높게 나타났으며 모화합물은 1일차 0.06 mg kg⁻¹ 이후 감

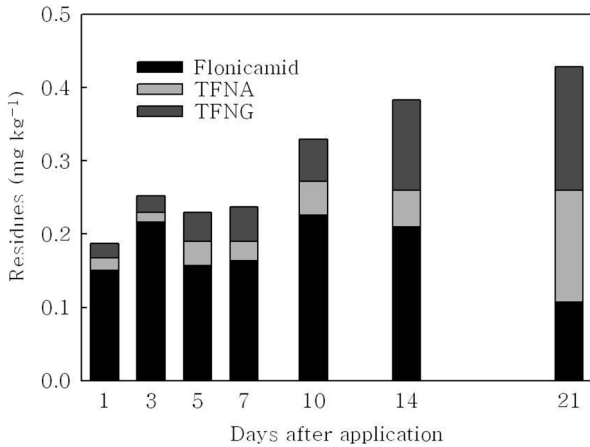


Fig. 5. The residue patterns of flonicamid, TFNA and TFNG in sweet peppers in which double dose of pesticides were sprayed three times with 7 days interval in site 1.

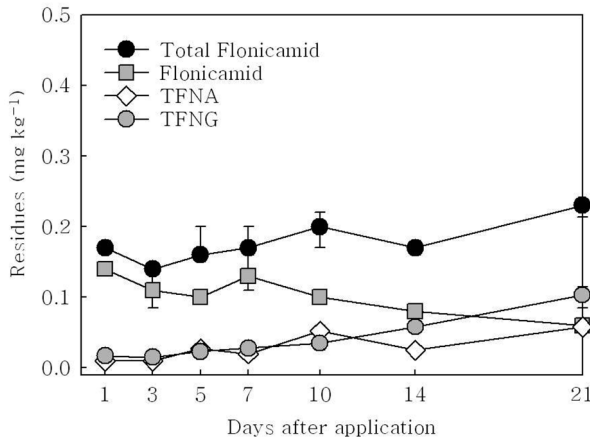


Fig. 6. The residue patterns of flonicamid, TFNA and TFNG in sweet peppers after three times application with 7 days interval in site 1.

소되어 49일차에는 0.01 mg kg⁻¹ 미만인 반면에 TFNA와 TFNG는 1일차 0.007 mg kg⁻¹과 0.012 mg kg⁻¹ 이후 49일차 0.047 mg kg⁻¹과 0.163 mg kg⁻¹으로 최고 잔류량을 보였다 (Fig. 7). 포장2에서 total flonicamid 중 flonicamid, TFNA 및 TFNG의 비율은 살포 후 1일은 76:10:14 이지만 21일은 34:17:49였으며, 49일은 3:26:71로 나타나 flonicamid 모화합물의 잔류량은 감소하지만 대사산물 TFNG의 잔류량이 많이 증가된 것을 알 수 있었다(Fig. 7).

1,500배 희석액을 3회 살포한 배량 처리구는 살포 후 1일차 total flonicamid 잔류량 0.188 mg kg⁻¹보다 21일차 잔류량이 0.429 mg kg⁻¹으로 더 높게 나타났다. Fig. 5와 같이 배량 처리구의 살포 후 21일 flonicamid 모화합물, TFNA 및 TFNG의 비율은 25:35:40로 나타나 Fig. 4의 정량 처리구의 27:31:42와 비슷한 비율이었다. 살포 후 모든 처리구에서 시일이 경과함에 따라 flonicamid 모화합물의 잔류량은 감소하였으나 대사산물의 잔류량은 증가하면서 살포 후 1일

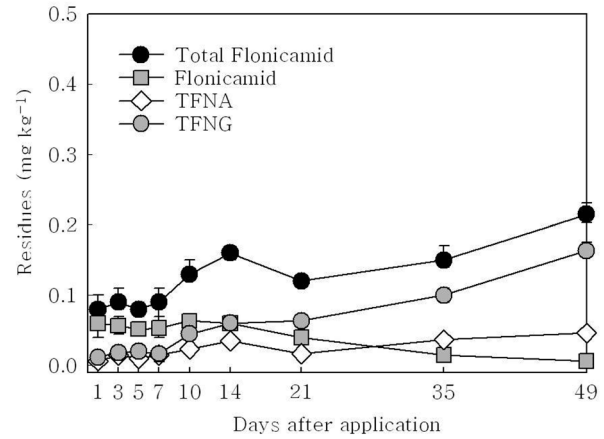


Fig. 7. The residue patterns of flonicamid, TFNA and TFNG in sweet peppers after three times application with 7 days interval in site 2.

보다 21일의 total flonicamid 잔류량이 늘어났기 때문에 앞에서 열매로 대사산물의 이행 가능성이 추정되었다.

농약은 산화 또는 가수분해 반응으로 극성기가 도입되거나 노출되는 일차 대사반응을 하며, 가끔 일차 대사반응 생성물은 보다 더 쉽게 체외로 배설할 수 있는 분자를 형성하기 위하여 이차 대사반응을 받는데, 이 때 체내의 아미노산이나 당 같은 성분과 conjugation한다(박 등, 1993). 그리고 Menn (1978)은 식물체내에서 농약의 주요 conjugation 반응으로 Glutathion conjugation과 Glycine conjugation 반응이 일어난다고 언급하였다.

최종 살포 후 49일까지 열매에서 대사산물의 영향으로 초기 부착량보다 더 높은 잔류량이 검출되었으므로 경엽살포에 직접 노출되지 않은 새로 착과되는 열매에도 대사산물 TFNG의 이행가능성이 있다고 생각된다(Fig. 7). 식물체내의 아미노산이나 당 같은 성분과 conjugation하지 않고 가수분해에 의하여 대사물 TFNG, N-(4-trifluoro methylnicotinoyl)glycine이 생성되어도 식물체내 이동성이 증가되어 앞에서 작물의 양분 저장고(sink)인 열매로 이행하므로 시간이 지날수록 이 착색단고추 내에서 대사산물 TFNG의 함량이 증가된 것으로 추정된다.

Flonicamid가 적은 농도에서도 장기간 해충의 습식 저해 작용 효과가 높은 이유는 독성이 있는 대사산물의 분해가 느린 경향을 보이기 때문이다(최 등 2009). 관주가 아닌 경엽살포라도 약효가 긴 약제의 잔류성 시험의 경우에 대사산물을 포함하는 잔류량이 감소되는 시점까지 장기간 시험분석 할 필요가 있다고 판단되었다.

감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 국립농업과학원 농업과학기술 연구개발사업(2009)의 지원에 의하여 이루어진 것임

Literature Cited

- Choi, M. Y., J. H. Kim, H. Y. Kim, Y. W. Byeon and Y. H. Lee (2009) Biological control based IPM of insect pests on sweet pepper in greenhouse in the summer. Korean J. Appl. Entomol. 48:503~508.
- European Food Safety Authority (2010) Reasoned opinion Modification of the existing MRLs for flonicamid in various crops. Summary of EFSA Journal 8:1610.
- Guido Ster K., Van de Veire M., and Put K. (2008) Implementation of chemical and biological protection compounds of different chemical and/or biological groups against whiteflies in IPM systems. J Insect Sci. 8:46~47.
- Hengel Matt J. and Miller Marion (2007) Analysis of flonicamid and metabolites in dried hops by liquid chromatography - tandem mass spectrometry. J. Agric. Food Chem. 55:8033~8039.
- Insecticide resistance action committee (2011) IRAC MoA classification scheme. Issued, June 2011 Version 7.1 <www.irc-online.org>
- Jansen J. P., T. Defrance and A. M. Warnier (2011) Side effects of flonicamid and pymetrozine on five aphid natural enemy species. Biocontrol. 56:757~770.
- Japan food safety commission (2008) The 40th pesticides expert committee executive committee - flonicamid test devaluation report. (second edition) <<http://www.fsc.go.jp/senmon/nouyaku/nou-kanjikai-index.html>>
- Japan Ministry of Health, Labour and Welfare (2005) Analytical methods for residual compositional substances of agricultural chemicals, feed additives, and veterinary drugs in food; Flonicamid. <<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/iyaku/syoku-anzen/zanryu3/siken.html>>
- Jeong Y. -H., J. -E. Kim, J. -H. Kim, Y. -D. Lee, C. -H. Lim and J. -H. Hur (2004) The latest Pesticide Science (Revised). Sigma Press. p.269~270.
- Korea crop protection association (2012) Pesticide use manual pp.741.
- Lee, J. N., E. H. Lee, J. S. Im and Y. R. Yong (2007) Suitable training method under low plastic film greenhouse cultivation on sweet pepper (*Capsicum annuum* 'Special') in highland. Kor. J. Hort. Sci. Technol. 25:97~102.
- Menn Julius J. (1978) Comparative aspects of pesticide metabolism in plants and animals. Environ Health Persp. 27:113~124
- Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs (2011) 2010 Vegetables Production Statistics. pp.39.
- Park, Chang Gyu and 17 other people (1993) The biochemistry & uses of pesticides the 3rd edition. Shinilbooks Publishing Co. Korea. p.75~104.
- Rural Development Administration (2003) Standard Farming Handbook-sweet Pepper Cultivation.
- Rural Development Administration (2012) Safe Pesticide Application Manual for Exporting Agricultural Products pp.22.
- Son, K.-A., H. Kwon, J. B. Kim, Y.-D. Jin, T.-K. Kim, C. S. Kim, G. -H. Gil, G. -J. Im and K. -W. Lee (2006) The residue characteristics of chlorpyrifos in chilli and sweet peppers. Korean J Pestic Sci. 16:236~241.
- Tomlin C D S (2006) The Prsticide Manual 14th. British Crop Production Council. pp.469.

작색단고추 중 플로니카미드 및 그 대사산물의 잔류특성

손경애* · 권혜영 · 진용덕 · 박병준 · 김진배 · 박정현¹ · 김택겸 · 임건재 · 이기운²

농촌진흥청 국립농업과학원 농산물안전성부, ¹식물환경연구소, ²경북대학교 농업생명과학대학

요 약 2009년 일본으로 수출된 작색단고추에서 flonicamid 성분이 일본 농약잔류허용기준을 초과한 사례가 발생되어 원인 규명을 위해 본 실험을 수행하였다. 농산물 중 flonicamid의 잔류분석 대상성분은 모화합물과 두 종류 대사산물 TFNG와 TFNA를 합한 값으로 표시한다. 작색단고추 중 flonicamid의 잔류특성을 밝히기 위해 재배농가 3곳을 선정하여 약제를 7일 간격 3회 살포 후 1~21일 경과시점의 잔류량을 조사하였다. 평균 잔류량은 0.176, 0.152, 0.108 mg kg⁻¹이었으며, 포장간 잔류량의 차이가 있었다. 초기 잔류량 보다 10일 이후 상대적으로 더 높은 잔류량을 유지하였으나 전반적인 잔류수준은 국내 잔류허용기준인 2.0 mg kg⁻¹, 2009년 기준 초과시 일본의 잔류허용기준인 0.4 mg kg⁻¹보다 낮음을 알 수 있었다. 살포 농도가 잔류량에 미치는 영향을 확인하기 위하여 추천 희석배수의 배량(1,500배)을 7일 간격 3회 살포한 후 total flonicamid의 잔류량을 조사하였는데 배량 살포구에서 21일차에 0.429 mg kg⁻¹이 검출되어 0.4 mg kg⁻¹을 초과하였다. 작색단고추 중 모화합물과 대사산물의 변화를 확인하기 위하여 약제 살포 후 1~49일 동안의 경시적 변화를 확인한 결과 모화합물은 1일차에 0.06 mg kg⁻¹으로 최고치를 보였으며 이후 지속적으로 감소되어 49일차에는 0.01 mg kg⁻¹ 미만이 검출된 반면 대사산물 TFNG와 TFNA는 1일차 각각 0.012, 0.007 mg kg⁻¹이 검출되었고 그 양은 점차 증가되어 49일차에 각각 0.163, 0.047 mg kg⁻¹이 검출되어 최고치를 보였다. 이는 glycine 구조를 가진 대사물 TFNG가 지속적으로 늘어나 최종 살포 후 49일 동안 열매 중 total flonicamid 잔류량이 크게 감소하지 않는 경향을 나타내었기 때문이다. 따라서 작색단고추의 flonicamid 잔류량 시험은 장기간 조사가 필요하였다.

색인어 작색단고추, 플로니카미드, 농약잔류량