

착색단고추 중 침투성농약 플로니카미드 및 대사물질의 생성 및 잔류양상

서은경 · 김택겸* · 홍수명 · 권혜영 · 권지형 · 조남준

농촌진흥청 국립농업과학원 농산물안전성부

Residual Characteristics of a Systemic Insecticide Flonicamid and Its Metabolites in Sweet Pepper

Eun-Kyung Seo, Taek-Kyum Kim*, Su-Myeong Hong, Hye-Young Kwon, Ji-Hyeong Gwon and Nam-Jun Cho

Department of Agro-food Safety, National Academy of Agriculture Science,
Rural Development Administration, Wanju, 560-500, Korea

(Received on November 4, 2014. Revised on November 9, 2014. Accepted on November 21, 2014)

Abstract The residue levels of flonicamid and its metabolites, 4-(trifluoromethyl)nicotinic acid (TFNA) and N-4-(trifluoromethyl)nicotinoyl glycine (TFNG) in sweet pepper were investigated to examine the residual characteristics of analytes for 87 days after pesticide application. The pesticide was applied once at recommended dosage and double dosage by foliar sprays and the samples of fruits and leaves of sweet pepper were collected for each treatment. The residues of flonicamid in all of fruits and leaves decreased gradually over time, while the residue levels of TFNG metabolite exhibited tendency that increased for long periods and thereafter decreased. Total flonicamid residual concentrations containing metabolites residues in fruit samples increased consistently until 30 days post-application and higher residue levels than residues at 1 day post-application were detected from 30 day to 87 day after treatment. The residue pattern observed in fruit could be explained by the movement of TFNG from leaves to fruits of plant. Such residual characteristic was similarly found in samples treated both recommended dosage and double dosage.

Key words Flonicamid, Metabolite, Pesticide residue, Sweet pepper

서 론

Flonicamid (*N*-cyanomethyl-4-trifluoromethylnicotinamide)는 피리딘 카르복실 아미드계 살충제로 진딧물류, 가루이류 등의 해충을 방제하는 약제로서 Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. (Japan)가 개발한 침투이행성 살충제이다. 해충의 신경계에 존재하는 nicotinic acetylcholine receptors와 결합하여 acetylcholine을 축적시켜 해충의 전신 마비를 유발시키는 작용기작을 가진 다른 neonicotinoid 계통의 침투성 농약과 달리 flonicamid는 선택적인 homopteran feeding blocker로 작용하여 약제 저항성 진딧물에 효과적이면서 천적이나 방

화곤충에 안전한 농약으로 보고되어있다(Morita 등, 2007; Choi 등, 2009; Jansen 등, 2011).

침투이행성 농약은 식물체 내부로 흡수, 이동되어 살충효과를 지속시키는 농약으로서 식물체내에서 여러 가지 형태로 분해, 대사되어 다양한 대사산물들이 생성될 수 있다. 이때 생성되는 대사산물이 잔류독성을 발생시킬 위험이 있고 식물체 중에서 상당량 검출되는 경우, 농산물의 안전성에 문제가 발생하므로 모화합물과 함께 분석 대상에 포함시키고 대사물질의 잔류량 변화를 파악할 필요가 있다(Kamel, 2010; Bae 등, 2013). Flonicamid도 농약성분은 모화합물인 flonicamid의 형태로 투여되어 시간이 경과할수록 잔류량이 감소되는 반면, 잠재독성을 가진 TFNG (N-(4-trifluoromethylnicotinoyl)glycine)와 TFNA (4-trifluoromethylnicotinic acid) 등을 포함한 대사산물들이 생성되어 총 flonicamid의 잔류

*Corresponding author

Tel: +82-63-238-3226, Fax: +82-63-238-3837
E-mail: ktkiii@korea.kr

량이 장기간 감소되지 않는 양상을 나타낸다(JFSC, 2008; Son 등, 2011; Ko 등, 2014). 2009년에 대일 수출 착색단고추 중 flonicamid가 일본의 잔류허용기준을 초과하는 문제가 발생하였고, 이는 모화합물의 잔류량만으로 잔류허용기준을 설정하는 한국과 flonicamid와 대사물질의 총량으로 기준을 설정하는 일본의 설정방식차이에 의한 것으로 알려졌다(Lee 등, 2011). European food safety authority (EFSA)는 2010년에 flonicamid의 잔류량을 모화합물과 대사산물 TFNG, TFNA의 총량으로 정하고 잔류허용기준을 상향조정하였으며, 한국의 Rural Development Administration도 동일한 방식을 채택하여 flonicamid의 잔류량을 조사하고 있다(EFSA, 2010; RDA, 2012). 착색단고추는 수출물량 및 국내소비량이 지속적으로 증가되고 있는 대표적인 고소득 작물로서 생산성 증대에 맞춘 안전한 농약사용 및 잔류성 저감 방안을 모색할 필요가 있으며, 특히 농산물 재배시의 농약안전사용기준에 모화합물과 더불어 대사물질에 대한 연구가 수행되어져야 하나 아직 미흡한 실정이다.

이에 본 연구에서는 수확된 농산물 중 잔류되는 농약의 안전성을 확보하기 위하여 작물체 중 flonicamid 및 대사산물의 잔류농도를 확인하고 경시적인 잔류량 변화를 조사하여 착색단고추 중 flonicamid의 잔류특성을 구명하고자 하였으며, 과실 중의 잔류량과 더불어 잎에서의 잔류량 변화 양상도 밝히고자 하였다.

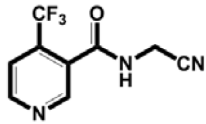
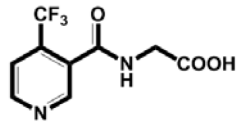
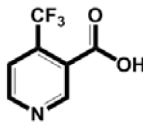
재료 및 방법

Flonicamid의 경시적 잔류량 조사

약제처리 및 시료채취

본 시험은 착색단고추 식물체를 대상으로 하였으며 전라북도 부안에 위치한 국립식량과학원 벼맥류부 계획도 시험장 온실에서 수행하였다. 시험약제는 flonicamid 10% 입상수화제(상표명: 세티스, 동부한농)로 착색단고추에 대한 추천 희석배수인 3,000배 및 그의 2배 농도인 1,500배로 희석하였다(KCPA, 2012). 시험농약의 살포는 배부식 동력분무기 MS597H (Honda Maruyama, Japan)를 이용하여 식물체 전반에 경엽처리하였다. 정확한 경시적 잔류량 변화를 조사하기 위하여 2013년 4월 8일에 1회 시험농약을 처리한 후, 1, 7, 15, 30, 50, 70, 87일 경과된 시점에 시료를 채취하여 약제 살포 후 87일간의 잔류량 변화를 조사하였다. 작물체 부위별 잔류량 변화양상을 비교하기 위하여 과실, 상단부 잎사귀 및 하단부 잎사귀를 각각 채취하였으며, 각 처리구별 시료는 과실의 경우, 씨, 받침, 꼭지 부분을 제거하였고 잎사귀는 줄기 부분을 제거한 후 mix homogenizer (Artlon Gold Mix DA338-G, Korea)를 이용하여 드라이아이스를 첨가한 후 분쇄하여 분석시까지 -20°C에서 냉동 보관하였다.

Table 1. Chemical structures and physico-chemical properties of flonicamid, TFNG and TFNA

Common name	Chemical structure and properties
Flonicamid	 <p><i>N</i>-cyanomethyl-4-trifluoromethylnicotinamide</p> <ul style="list-style-type: none"> • Class : pyridincarboxamide • Molecular weight : 229.2 • Melting point : 157.5°C • Water solubility : 5.2 g/l (20°C) • Form : white, odourless, crystalline powder • Toxicity (Acute oral LD₅₀): 884 mg/kg
TFNG	 <p><i>N</i>-(4-trifluoromethylnicotinoyl)glycine</p> <ul style="list-style-type: none"> • Molecular weight : 248.2 • Toxicity (Acute oral LD₅₀): > 2000 mg/kg
TFNA	 <p>4-Trifluoromethylnicotinic acid</p> <ul style="list-style-type: none"> • Molecular weight: 191.1 • Toxicity (Acute oral LD₅₀): > 2000 mg/kg

총 flonicamid의 잔류량 분석

총 flonicamid의 잔류량은 모화합물과 대사물질 TFNG, TFNA 잔류량의 총량으로 대사물질은 각각의 환산계수를 곱한 값으로 계산하여 구하였다. 계산식은 다음과 같다 (SANCO, 2009).

$$\text{Total flonicamid residue} = \text{Flonicamid} + 0.92 * \text{TFNG} + 1.2 * \text{TFNA}$$

$$\text{Correction factor of TFNG (0.92)} = \frac{\text{Flonicamid MW (229.2)}}{\text{TFNG MW (248.2)}}$$

$$\text{Correction factor of TFNA (1.2)} = \frac{\text{Flonicamid MW (229.2)}}{\text{TFNA MW (191.1)}}$$

Flonicamid 잔류농약 동시분석방법

농약표준용액 및 시약

본 연구의 대상농약은 flonicamid (99.7% purity) 및 대사물질인 TFNG (N-(4-trifluoromethylnicotinoyl)glycine, 97.3% purity)와 TFNA (4-trifluoromethylnicotinic acid, 100% purity) 등 3성분이었으며, flonicamid 및 대사물질의 표준품은 Ishihara Sangyo Kai-sha, Ltd. (Japan)로부터 분양받아 사용하였다(Table 1). 각각의 표준품은 acetonitrile을 이용하여

1,000 mg/L의 stock solution을 제조하였고, 단계별로 희석하여 0.005, 0.01, 0.025, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5 µg/mL의 농도가 되게 조제한 후 검량선용 표준용액으로 사용하였다.

분석에 사용된 용매인 acetonitrile은 Merck사(Merck KGaA, Germany)의 HPLC grade로 구입하여 사용하였으며, Formic acid (>98% purity)와 ammonium acetate (99% purity)는 Sigma Aldrich(St. Louis, USA)에서 각각 구입하여 사용하였다. 3차 증류수 제조장치는 Millipore사의 Milli-Q system (Bedford, USA)을 사용하였고 QuEChERS 전처리를 위한 시약은 Agilent Technologies사의 QuEChERS Extraction Kits와 QuEChERS Dispersive Kits를 구입하여 사용하였다.

시료정제 및 기기분석

Flonicamid 및 TFNG, TFNA의 분석을 위한 전처리 방법으로 개선된 QuEChERS 방법을 이용하여 시험을 수행하였다. 10 g의 균질화된 시료에 acetonitrile 10 mL를 가하고 진탕기(엔바이오텍, NB-101MTH, Korea)를 사용하여 250 rpm에서 1시간 진탕하여 추출한 후 QuEChERS Extraction Kits (4 g MgSO₄, 1 g NaCl, 1 g sodium citrate, 0.5 g disodium citrate sesquihydrate)를 첨가하여 250 rpm에서 5분간 진탕한 후 원심분리(3,000 rpm, 5 min)하여 상정액 1 mL를 취하였다. 추출한 상정액 1 mL를 QuEChERS Dispersive Kits

(150 mg MgSO₄, 25 mg C₁₈)에 옮겨 30초간 vortex mixer를 이용하여 진탕한 후 원심분리(12,000 rpm, 5 min)하였다. 분석용 시료 상정액 0.5 mL를 취하여 증류수로 희석한 후 0.2 µm의 PTFE syringe filter로 필터과정을 거쳐 시험 용액으로 하였다.

대사물질을 포함한 플로니카미드의 기기분석을 위해서 LC-MS/MS (AB SCIEX 3200 QTRAP mass spectrometer, Applied Biosystems, USA)를 사용하였고 Kinetex C18 column (100 mm × 2.1 mm, 2.6 µm particle size, Phenomenex)을 이용하여 분석하였다. 플로니카미드 및 그 대사물질의 정량 분석을 위해 LC-MS/MS의 ionization mode는 positive electrospray ionization mode (ESI)를 이용하였고 multiple reaction-monitoring mode (MRM)를 이용하여 분석하였다. 데이터 처리는 AB SCIEX사의 Analyst software version 1.5.1을 사용하였으며, 기기분석조건은 Table 2와 같다. 정량 분석은 착색단고추 무처리 추출물에 혼합표준용액(matrix matched standard)을 첨가하여 표준 검량선을 작성한 후 계산하였다.

회수율 시험

회수율 시험은 착색단고추 과실과 잎의 시료 10 g에 각각 5, 10, 50 mg/L의 flonicamid 및 대사물질 혼합표준용액을 100 µL씩 첨가하여 0.05, 0.1, 0.5 mg/kg이 되도록 처리하였

Table 2. LC-MS/MS conditions for the analysis of flonicamid and its metabolites, TFNG and TFNA

HPLC				
Instrument	Agilent 1200 (Agilent technology)			
Column	Kinetex 2.6u C18 (100 × 2.1 mm i.d., 2.6 µm)			
Mobile phase	A : 0.1% Formic acid in water			
	B : 0.1% Formic acid in MeCN			
Gradient table	Lap Time (min.)	A (%)	B (%)	Flow rate (µl/min.)
	0.0	95	5	200
	1.0	95	5	200
	1.5	45	55	200
	5.0	40	60	200
	10.0	5	95	200
	10.1	95	5	200
	15.0	95	5	200
Injection volume	10 µL			
Column temp.	25°C			
LC-MS/MS				
Mass Spectrometer	API 3200 (AB MDS Sciex Instruments)			
	MRM Pair	Q1	Q3	RT
	Flonicamid	230.12	203.1, 148.2	3.60
	TFNG	249.00	203.1, 148.1	3.46
	TFNA	192.09	148.1, 98.1	3.51
Ion mode	ESI positive			

Table 3. Recoveries and relative standard deviations (RSDs) of flonicamid and its metabolites from fortified sweet pepper samples

A. Sweet pepper fruits						
Analyte	Fortified concentrations (mg/kg) (%)					
	0.05		0.1		0.5	
	Recovery \pm SD	RSD	Recovery \pm SD	RSD	Recovery \pm SD	RSD
Flonicamid	100.0 \pm 1.9	1.9	98.3 \pm 2.6	2.9	98.1 \pm 2.3	2.3
TFNG	112.7 \pm 1.2	1.0	104.9 \pm 5.1	4.9	95.8 \pm 2.7	2.8
TFNA	108.0 \pm 1.0	0.9	100.8 \pm 1.4	1.4	91.5 \pm 1.0	1.1
B. Sweet pepper leaves						
Analyte	Fortified concentrations (mg/kg) (%)					
	0.05		0.1		0.5	
	Recovery \pm SD	RSD	Recovery \pm SD	RSD	Recovery \pm SD	RSD
Flonicamid	95.9 \pm 4.5	4.7	96.7 \pm 1.1	1.1	98.4 \pm 1.6	1.6
TFNG	107.0 \pm 2.0	1.9	97.7 \pm 8.6	8.8	88.0 \pm 1.6	1.8
TFNA	103.3 \pm 3.2	3.1	100.2 \pm 4.1	4.1	83.7 \pm 1.6	1.9

다. 이후의 과정은 위에 기술한 방법으로 전처리와 기기분석을 수행하였다.

결과 및 고찰

분석법의 회수율 및 검출한계

최근 미국의 농업연구청(Agricultural Research Service)에서 개발된 QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged and safe) 분석법은 SPE 카트리지가 칼럼 대신 PSA (primary secondary amine), C₁₈ (octadecylsilane), GCB (graphite carbon black) 등의 흡착제를 첨가해서 정제하는 방법으로, 기존의 농약잔류분석법에 비해 간단하고 신속하게 전처리를 할 수 있어 시간, 노력, 비용 등의 사용을 감소시킬 수 있다는 장점을 가지고 있어 전 세계적으로 활발히 연구되고 있다 (Anastassiades 등, 2003; Lehotay, 2007; Lehotay 등, 2010). 이에 본 연구에서는 QuEChERS 분석법을 기본으로 모화합물과 더불어 대사물질들도 신속하고 간편하게 동시에 분석이 가능한 분석법을 확립하고, 이를 이용하여 시험농약의 표준용액을 무처리 추출시료로 희석하여 동일한 조건에서 기기분석하여 혼합표준검량선을 작성한 결과, 각 농약별 검량선의 상관계수(R²)는 모두 0.999 이상으로 양호한 직선성을 나타내었으며, 플로니카미드와 TFNG, TFNA의 검출한계는 5-10 ng/g이었다. 분석법의 회수율은 무처리 시료에 분석대상농약의 표준용액을 각각 0.05, 0.1, 0.5 mg kg⁻¹ 수준이 되도록 처리하여 분석하였으며 그 결과는 Table 3과 같다. 착색단고추 과실의 경우 각각의 회수율은 flonicamid 98.1~100.0%, TFNG 95.8~112.7%, TFNA 91.5~108.0%였으며, 착색단고추 잎의 경우 flonicamid 95.9~98.4%, TFNG 88.0~107.0%, TFNA 83.7~103.3%로 분석방법의 효율성이 입증되었다.

착색단고추 과실 중 flonicamid 및 대사물질의 경시적 잔류량 변화양상

착색단고추의 과실 중 flonicamid와 그 대사물질의 잔류특성을 파악하고자 추천희석배수와 그의 배량을 1회 살포한 후 농약 잔류량을 분석하고 경과시간에 따른 잔류량의 변화양상을 조사하였다. 약제 살포 후 87일 동안의 경시적 잔류량 변화를 확인한 결과, 모화합물인 flonicamid의 잔류량은 1일차에 기준량 처리구에서 0.027 mg kg⁻¹, 2배량 처리구에서 0.140 mg kg⁻¹으로 최고치를 나타낸 이후 지속적으로 감소되었고, 15일차 이후에는 잔류량이 급격히 감소하여 50일차 이후에는 모화합물의 형태로 잔류하지 않는 결과가 나타났다. 반면에 대사물질인 TFNG와 TFNA의 경우 시간이 경과할수록 잔류량이 증가하는 양상을 나타내었다. 특히 TFNG의 잔류량은 살포일로부터 15일 경과 후 급격히 증가되어 50일차에 기준량 처리구에서 0.055 mg kg⁻¹, 2배량 처리구에서 0.306 mg kg⁻¹으로 최고 잔류량을 나타낸 후, 살포 후 87일 경과시까지 지속적으로 1일차 농약의 잔류량보다 높은 농도로 잔류하였다 (Fig. 1).

착색단고추 과실 중 총 flonicamid의 잔류량도 살포 후 경과일에 따라 계속 증가되어 기준량 처리의 경우, 살포 87일 (0.054 mg kg⁻¹) 이후에도 초기 잔류량 (0.041 mg kg⁻¹)에 비해 초과된 양으로 잔류하는 결과를 나타내었다. 2배량 처리의 경우에도 살포 후 70일차에 0.293 mg kg⁻¹으로 1일차 0.168 mg kg⁻¹에 비해 높게 나타났다. 총 flonicamid는 모화합물과 대사물질의 잔류량을 환산하여 합산한 값으로, 대사물질 TFNG의 잔류량이 경시적 증가양상을 나타내어 결과적으로 총 flonicamid의 잔류량이 높은 농도로 유지되었고 보여진다(Fig. 1, Table 4). 총 flonicamid 중 flonicamid, TFNG 및 TFNA의 비율을 살펴보면, 살포 후 1일에 기준량 처리구 100:0:0, 배량 처리구 84:9:7이지만 flonicamid의 잔류비율은 시간이 경과함에 따라 감소한 반면, 대사물질 중

Table 4. Residual concentrations of total flonicamid in fruits and leaves of sweet peppers after application

Treatment	Days after application	Total flonicamid residues ^a (Mean ± SD) (mg kg ⁻¹)		
		Fruits	Leaves - Upper part	Leaves - Lower part
Recommended dosage	1	0.041 ± 0.002	2.243 ± 0.109	1.124 ± 0.041
	7	0.046 ± 0.002	1.724 ± 0.053	1.274 ± 0.031
	15	0.047 ± 0.001	1.013 ± 0.048	0.849 ± 0.022
	30	0.072 ± 0.005	0.233 ± 0.003	0.709 ± 0.025
	50	0.067 ± 0.003	0.108 ± 0.002	0.506 ± 0.011
	87	0.054 ± 0.002	0.073 ± 0.003	0.076 ± 0.001
	Double dosage	1	0.168 ± 0.004	6.369 ± 0.104
7		0.175 ± 0.004	5.758 ± 0.169	2.288 ± 0.009
15		0.202 ± 0.002	4.295 ± 0.187	2.628 ± 0.121
30		0.313 ± 0.008	2.256 ± 0.043	2.221 ± 0.058
50		0.324 ± 0.014	0.970 ± 0.016	1.184 ± 0.055
70		0.293 ± 0.010	0.256 ± 0.001	1.322 ± 0.040
87		0.153 ± 0.003	0.278 ± 0.010	NA ^b

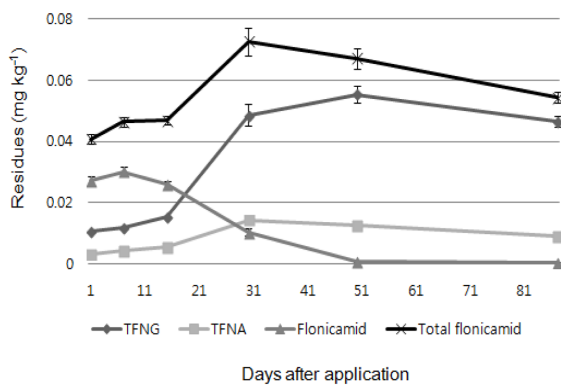
^a Total flonicamid residue = Residue of Flonicamid + 0.92 * Residue of TFNG + 1.2 * Residue of TFNA

: TFNG correction factor (0.92) = Flonicamid Molecular weight (229.2) / TFNG MW (248.2)

: TFNA correction factor (1.2) = Flonicamid Molecular weight (229.2) / TFNA MW (191.1)

^b NA : Not analyzed

A. Recommended dosage



B. Double dosage

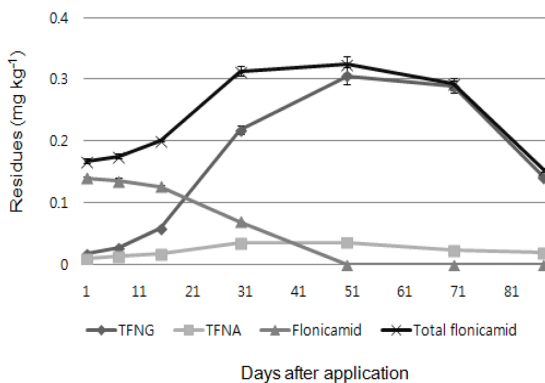


Fig. 1. Residue patterns of flonicamid and its metabolites in sweet pepper fruits after pesticide application.

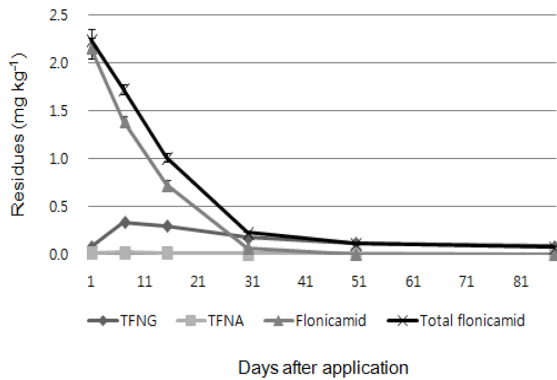
TFNG의 비율은 기준량 살포 후 15일 14%, 50일 77%, 87일 81%로 나타났으며, 배량 살포 후에는 15일차 27%, 50일차 87%, 87일차 85%로 경시적 증가양상을 나타내었다. 이와 같이 초기 부착된 모화합물에 비해 초과된 농도로 대사물질이 잔류하는 원인을 있으므로 과실로의 이행가능성에 있다고 추정하고 잎에서의 flonicamid 및 대사물질의 잔류량을 조사하고 경시적 잔류특성을 조사해보았다.

착색단고추 잎 중 flonicamid 및 대사물질의 경시적 잔류량 변화양상

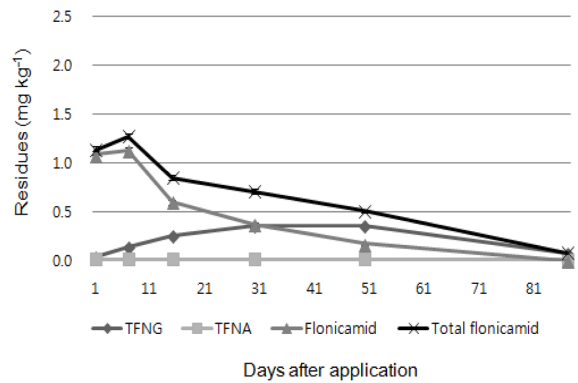
착색단고추 잎 중 flonicamid와 그 대사물질의 잔류특성을 파악하고자 착색단고추 식물체의 윗부분(상엽)과 아랫부분(하엽)을 구분하고 각각의 시료를 채취하여 시험을 진행하였다. 시간이 경과함에 따라 새로 생성되어 초기 살포된 농약이 부착되어 있지 않은 상엽과 초기살포농약이 부착되어 있는 하엽을 구분하여 농약 및 대사물질의 잔류특성을 비교, 분석해보고자 하였다.

상엽과 하엽의 모든 부분에서 모화합물 flonicamid의 잔류량은 시간 경과에 따라 큰 폭으로 감소되었고 대사물질 중 TFNA는 크게 변화되는 양상을 나타내지 않은 반면, TFNG의 잔류량은 경시적 증가패턴을 나타내었다(Fig. 2, Fig. 3). 상엽의 경우, 모화합물인 flonicamid의 잔류량은 1일차에 기준량 처리구에서 2.158 mg kg⁻¹, 2배량 처리구에서 6.125 mg kg⁻¹으로 최고치를 나타낸 이후 급격히 감소되었고, TFNG의 잔류량은 기준량과 배량 처리구에서 1일차에 0.075 mg kg⁻¹과 0.219 mg kg⁻¹이었고 이후 기준량은 7

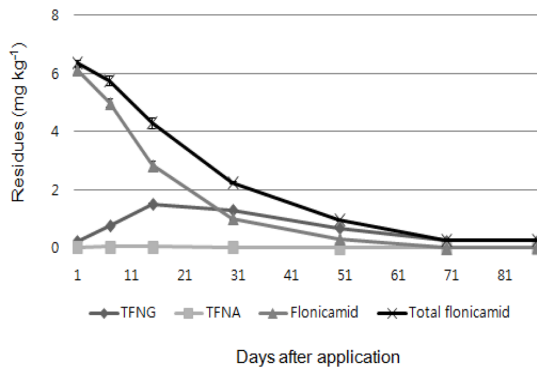
A. Recommended dosage



A. Recommended dosage



B. Double dosage



B. Double dosage

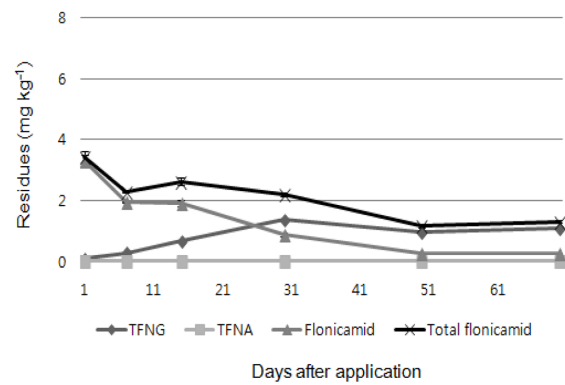


Fig. 2. Residue patterns of flonicamid and its metabolites in the upper part of sweet pepper leaves after pesticide application.

Fig. 3. Residue patterns of flonicamid and its metabolites in the lower part of sweet pepper leaves after pesticide application.

일차에 0.336 mg kg^{-1} , 배량은 15일차에 1.513 mg kg^{-1} 으로 최고 잔류량을 나타낸 후, 살포 후 87일 경과시까지 지속적으로 초기 농약의 부착량보다 높은 농도로 잔류하였다(Fig. 2). 하엽의 경우에도, 모화합물인 flonicamid의 잔류량은 1일차에 기준량 처리구에서 1.083 mg kg^{-1} , 2배량 처리구에서 3.319 mg kg^{-1} 으로 최고치를 나타낸 이후 급격히 감소되었고, TFNG의 잔류량은 기준량과 배량 처리구에서 1일차에 0.034 mg kg^{-1} 과 0.115 mg kg^{-1} 를 나타낸 이후 지속적으로 증가하여 30일차에 0.357 mg kg^{-1} 과 1.386 mg kg^{-1} 으로 최고 잔류량을 나타내었다(Fig. 3). 모화합물 flonicamid의 초기 부착량은 하엽에 비해 상엽에서 더 높게 나타났으나 대사산물 중 TFNG의 최고 잔류량은 상엽과 하엽 모두에서 기준량 $0.34\text{-}0.36 \text{ mg kg}^{-1}$, 배량 $1.51\text{-}1.39 \text{ mg kg}^{-1}$ 으로 비슷한 수치를 나타내었다.

착색단고추 잎 중 총 flonicamid의 잔류량은 약제 처리 후 지속적으로 감소하는 추세로 flonicamid의 잔류량 변화와 유사한 양상을 나타내었다. 하엽의 경우에는 살포 후 15일이 경과된 이후에도 대사물질 TFNG의 잔류량이 높게 유지되어 총 flonicamid의 잔류량이 서서히 감소되는 경향을 보

였으며 30일차 이후에는 상엽의 총 flonicamid 잔류량에 비해 높게 유지되었다(Table 4). 착색단고추 잎에서의 총 flonicamid 중 flonicamid, TFNG 및 TFNA의 비율은 과실의 경우와 유사한 경향을 보였다. 상엽과 하엽 모두에서 살포 후 1일에 기준량 처리구 97:2:1, 배량 처리구 96:3:1이지만 flonicamid의 잔류비율은 시간이 경과함에 따라 감소하고 대사물질 TFNG의 비율은 증가하여 15일-30일차 사이에는 flonicamid와 TFNG의 비율이 거의 50:50으로 잔류하였고 처리 후 87일까지 TFNG는 점차적으로 증가하였다.

Son 등(2013)은 7일 간격으로 3회 약제처리 후 49일이 경과된 시점에서 착색단고추의 열매 중 총 flonicamid의 잔류량이 초기 부착량보다 높게 검출되었고 경엽살포에 직접 노출되지 않은 새로 착과된 열매에도 TFNG의 이행가능성이 있다고 언급하였다. 본 연구에서도 착색단고추 과실 중 총 flonicamid의 잔류량은 지속적으로 증가하고 살포 후 87일 정도 경과된 후에 초기의 잔류량과 비슷한 농도로 감소되는 결과를 나타내었다. 이 결과는 처리 후 70일까지 착색단고추 잎 중에 TFNG가 높은 농도로 잔류하고 식물체내 이동성이 증가되어 잎 중에 잔류하는 대사물질이 과실로 이행,

축적되어 나타난 것으로 보이며, 앞에서 나타나는 대사물질의 잔류변화양상이 과실 중 농약의 잔류량 변화 패턴에 영향을 줄 수 있다는 것이 시사되었다.

감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 국립농업과학원 농업과학기술 연구개발사업(과제번호 : PJ009185)의 지원에 의해 수행되었음.

Literature cited

- Anastassiades, M., S. J. Lehotay, D. Stajnbaher, and F. J. Schenck (2003) Fast and Easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce. *J AOAC Int.* 86:412-431.
- Bae, C. H., K. W. Cho, Y. S. Kim, H. J. Park, K. S. Shin, Y. K. Park and K. S. Lee (2013) Honeybee toxicity by residues on tomato foliage of systemic insecticides applied to the soil. *Korean J Pestic Sci.* 17(3):178-183.
- 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 summer. *Korean J Appl Entomol* 48(4):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.
- 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 valuation report. (second edition) <<http://www.fsc.go.jp/senmon/nouyaku/nou-kanjikai-index.html>>
- Kamel, A. (2010) Refined methodology for the determination of neonicotinoid pesticides and their metabolites in Honey Bees and Bee products by liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). *J Agric Food Chem.* 58(10):5926-5931.
- Ko, A. Y., A. M. Abd El-Aty, M. d. Musfiqur Rahman, J. Jang, S. W. Kim, J. H. Choi, and J. H. Shim (2014) A modified QuEChERS method for simultaneous determination of flonicamid and its metabolites in paprika using tandem mass spectrometry. *Food Chem.* 157:413-420.
- Korea crop protection association (2012) Pesticide use manual. p 741.
- Lee, S. W., J. H. Choi, S. K. Cho, H. A. Yu, A. M. Abd El-Aty and J. H. Shim (2011) Development of a new QuEChERS method based on dry ice for the determination of 168 pesticides in paprika using tandem mass spectrometry. *J Chromatogr A.* 1218:4366-4377.
- Lehotay, S. J. (2007) Determination of pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate: collaborative study. *J AOAC Int.* 90(2): 485-520.
- Lehotay, S. J., K. A. Son, H. Y. Kwon, U. Koesukwiwat, W. Fu, K. Mastovska, E. Hoh and N. Leepipatpiboon (2010) Comparison of QuEChERS sample preparation methods for the analysis of pesticide residues in fruits and vegetables. *J Chromatogr A.* 1217:2548-2560.
- Morita, M., T. Ueda, T. Yoneda, T. Koyanagi and T. Haga (2007) Flonicamid, a novel insecticide with a rapid inhibitory effect on aphid feeding. *Pest Manag Sci* 63:969-973.
- Rural Development Administration (2012) Safe Pesticide Application Manual for Exporting Agricultural Products. p 22.
- SANCO (2009) Method validation and quality control procedures for pesticide residues analysis in food and feed. <http://ec.europa.eu/food/plant/protection/resources/qualcontrol_en.pdf>
- Son, K. A., H. Y. Kwon, Y. D. Jin, B. J. Park, J. B. Kim, J. H. Park, T. K. Kim, G. J. Im and K. W. Lee (2013) The Behaviour of Residues of Flonicamid and Metabolites in Sweet peppers. *Korean J Pestic Sci.* 17(3):145-154.

착색단고추 중 침투성농약 플로니카미드 및 대사물질의 생성 및 잔류양상

서은경 · 김택겸* · 홍수명 · 권혜영 · 권지형 · 조남준

농촌진흥청 국립농업과학원 농산물안전성부

요 약 착색단고추 중 침투성농약 flonicamid의 잔류특성을 구명하기 위하여 flonicamid 및 그 대사물질의 잔류농도를 분석하고 경시적인 잔류량 변화양상을 조사하였다. 플로니카미드 10% 입상수화제를 추천사용농도 및 그의 2배 농도로 경엽처리하고, 살포 후 1, 7, 15, 30, 50, 70, 87일의 총 7회에 걸쳐 과실, 상엽, 하엽을 구분하여 시료를 채취하여 잔류농도를 분석하였고 살포 후 87일간의 잔류량 변화를 조사하였다. 과실, 상엽, 하엽 모두에서 모화합물인 flonicamid의 잔류량은 1일차에 최고치를 나타낸 이후 급격히 감소되는 경향을 보인 반면, 대사물질 TFNG의 잔류량은 지속적으로 증가하여 15-30일차에 최고 잔류량을 나타내었고 살포 후 87일 이후에도 초기 잔류량 보다 높은 농도를 유지하였다. 과실 중 총 flonicamid의 잔류량이 시간 경과에 따라 점차적으로 증가하여 살포 후 87일까지 높은 농도를 유지하는 잔류양상은 착색단고추 잎 중에 높은 농도로 잔류하는 대사물질 TFNG의 이동에 의한 결과로 보이며, 이러한 잔류량 변화는 기준량 및 2배량 처리구에서 유사한 양상을 나타내었다.

색인어 플로니카미드, 대사물질, 농약잔류, 착색단고추