

Research Article



CrossMark

Open Access

## 방울토마토(*Lycopersicon esculentum* Mill.) 생산단계에서 Fluopicolide 및 Metrafenone의 잔류허용기준 설정

허경진<sup>1</sup>, 우민지<sup>1</sup>, 김지윤<sup>1</sup>, Manoharan Saravanan<sup>1</sup>, 권찬혁<sup>3</sup>, 손영욱<sup>3</sup>, 허장현<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>강원대학교 농업생명과학대학 바이오자원환경학과,

<sup>2</sup>강원대학교 친환경농산물안전성센터, <sup>3</sup>식품의약품안전처 식품안전정책국 식품기준과

### Establishment of Pre-Harvest Residue Limits (PHRLs) of Fluopicolide and Metrafenone in Cherry Tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.)

Kyung Jin Hur<sup>1</sup>, Min Ji Woo<sup>1</sup>, Ji Yoon Kim<sup>1</sup>, Manoharan Saravanan<sup>1</sup>, Chan-Hyeok Kwon<sup>3</sup>, Yong Wook Son<sup>3</sup> and Jang Hyun Hur<sup>1,2\*</sup> (<sup>1</sup>Department of Biological Environment, College of Agriculture and Life Sciences, Kangwon National University, Chuncheon 24341, Korea, <sup>2</sup>Environment Friendly Agricultural Products Safety Center, Chuncheon 24341, Korea, <sup>3</sup>Food Standard Division, Food Safety Policy Bureau, Ministry of Food and Drug Safety, Chungju 28159, Korea)

Received: 6 October 2015 / Revised: 19 October 2015 / Accepted: 23 October 2015

Copyright © 2015 The Korean Society of Environmental Agriculture

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

#### Abstract

**BACKGROUND:** The present investigation was aimed to predict the pre-harvest residue limits (PHRLs) of the fluopicolide and metrafenone on cherry tomato and to estimate their half-life and characteristics of the residues.

**METHODS AND RESULTS:** Pesticides were treated once on cherry tomato in field 1 and 2 under the standard application rate. The samples were collected 7 times at the end of 0(2 hours after pesticides spaying), 1, 2, 3, 5, 7 and 10 days before harvest. Residues of fluopicolide and metrafenone were analyzed by the LC-MS/MS. In this study, the method limit of quantification (MLOQ) for both fluopicolide and metrafenone in cherry tomato was found to be 0.005 mg kg<sup>-1</sup>. Their recovery levels were 92.7~94.8% and 82.6~88.0%, shown with coefficient of variation of less than 10%. Half-life of fluopicolide and metrafenone in field 1 and 2 were found to be 15.0 days and 12.8 days, 18.9

days and 21.5 days, respectively.

**CONCLUSION:** Based on the results, this study shows the level of PHRL on cherry tomato is 0.27 mg/kg for fluopicolide and 2.29 mg/kg for metrafenone at 10 days before harvesting. The present study indicates the residues of both pesticides on cherry tomato will be below maximum residue limit (MRL) at harvest.

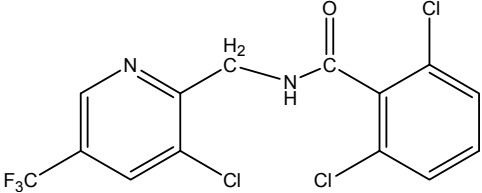
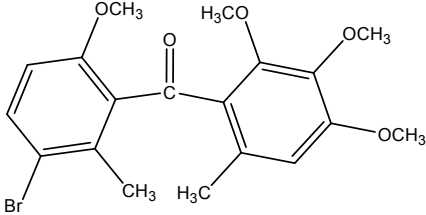
**Key words:** Cherry tomato, Fluopicolide, Metrafenone, Pre-harvest residue limits (PHRLs)

#### 서론

매년 국립농산물품질관리원에서는 소비자의 관심이 높고, 부적합 발생빈도가 높은 농산물에 대해 불시 또는 집중적으로 조사하여 출하연기 및 폐기, 용도전환 등 잔류농약을 관리하고 있다(National Agricultural Product Quality Management Service, 2014). 그러나 유통·판매단계 농산물에 대한 지속적인 잔류농약 검사에도 불구하고 국가잔류조사에 따르면 잔류허용기준을 초과한 농산물은 매년 꾸준히 발생하고 있다. 이에 소비자들에게 더욱 더 안전한 농산물을 공급하기 위한

\*Corresponding author: Jang Hyun Hur  
Phone: +82-33-257-6441; Fax: +82-33-241-6640;  
E-mail: [jhhur@kangwon.ac.kr](mailto:jhhur@kangwon.ac.kr)

Table 1. Physicochemical properties of fluopicolide and metrafenone

|                      | Fluopicolide  | Metrafenone  |
|----------------------|---|--|
| Structure            |  |  |
| IUPAC name           | 2,6-dichloro-N-[3-chloro-5-(trifluoromethyl)-2-pyridylmethyl]benzamide            | 3'-bromo-2,3,4,6'-tetramethoxy-2',6'-dimethylbenzophenone                          |
| Mol. wt.             | 383.6   | 409.3  |
| V.p. (mPa)           | 3.03×10 <sup>-4</sup> mPa (20°C)<br>8.04×10 <sup>-4</sup> mPa (25°C)              | 1.53×10 <sup>-1</sup> mPa (20°C)<br>2.56×10 <sup>-1</sup> mPa (25°C)               |
| K <sub>ow</sub> logP | 3.26 (pH 7.8, 22°C)   | 4.3 (pH 4.0, 25°C)   |
| Solubility in water  | 2.8 mg/L (20°C)   | 0.552 mg/L (20°C)  |

목적으로 국가에서는 생산단계 농산물에 대한 적절한 출하시기를 산정하는 생산단계 안전성 조사를 수행하고 있다. 생산단계 안전성 조사는 농산물의 품목별 및 농약별로 잔류량 감소추이를 이용하여 생물학적 반감기(biological half-life)를 산출하고, 식품의약품안전처 고시에 따라 출하 10일전부터 출하일까지의 잔류허용기준을 설정하여 농산물의 적절한 출하시기를 산정한다(Park *et al.*, 2012; Hwang *et al.*, 2012).

토마토는 국내 well-being으로 인한 소비 증가로 2004년부터 재배 면적이 증가하기 시작하여 2007년 7,353 ha로 최고치를 기록하였다(Park, 2013). 국내에서 재배되는 토마토는 일반토마토와 방울토마토가 있으며, 건강식품이라는 인식으로 인해 2002년부터 소비량이 증가하여 2005년 1인당 토마토 소비량은 10.1 kg으로 2001년 대비 2배 증가하였으며, 현재 재까지도 많은 소비량을 보이고 있다(Korea Rural Economic Institute, 2006; Ministry of Food and Drug Safety, 2014). 그러나 토마토 및 방울토마토는 연속으로 수확되는 작물로 농약의 안전사용기준을 지키기 어렵고, 가공되어 파는 것이 아닌 생과로 공급되어 다른 작물들에 비해 농약잔류성 문제가 지속적으로 제기되고 있다(Choi, 2002; Ministry of Food and Drug Safety, 2014). 현재 생산단계 잔류허용기준(Pre-Harvest Residue Limit, PHRL)은 55개 품목, 144개 성분에 대하여 총 1011개 기준이 설정되어 있으나 토마토에는 45개 성분의 생산단계 잔류허용기준이 설정되어있는 실정이다(Ministry of Food and Drug Safety, 2014). 이는 토마토 생산단계 잔류허용기준 필요량의 27.6%에 불과하여 토마토에 적용 농약 품목의 지속적인 생산단계 잔류허용기준 설정의 확대가 필요한 실정이다.

따라서 본 연구는 생산단계 방울토마토 중 역병 및 흰가루병 방제에 사용되는 살균제 fluopicolide 및 metrafenone의 경시적 잔류변화를 조사하여 농약 잔류감소 회귀식을 산출하였으며, 이를 이용하여 생산단계 잔류허용기준 설정을 위한 자료로 활용하고자 수행하였다.

## 재료 및 방법

### 시험농약

본 연구에 사용된 fluopicolide (98.5%) 및 metrafenone (99.5%) 표준물질은 Dr. Ehrenstorfer GmbH (Germany)에서 구입하여 사용하였으며, 포장시험에 사용된 농약 제품 fluopicolide 5% 액상수화제(상표명: 인피니트, 바이엘 크롭사이언스(주)) 및 metrafenone 24.4% 액상수화제(상표명: 비반도, 동부팜한농(주))는 시중 농약상에서 구입하여 사용하였다. 두 약제의 화학구조식과 이화학적 성질은 Table 1과 같다(Clive Tomolin, 2009).

### 시약, 재료 및 기구

잔류농약의 분석을 위해 사용한 acetonitrile은 Merck (Germany)사로부터 구입하여 사용하였고, dichloromethane 및 ethyl acetate는 Junsei Chemical과 Kanto Chemical (Japan)사에서 GR급을 구입하여 사용하였으며, sodium sulfate anhydrous, sodium chloride는 DAE JUNG (Korea)사의 제품을 사용하였다. 정제를 위해 사용된 NH<sub>2</sub> SPE cartridge(1g)는 Phenomenex (USA)사의 제품을 구입하여 사용하였다. 또한 약제 살포 시 배터리 충전식의 배부식 분무기를 사용하였고, 잔류 농약 분석 시 Rotary vacuum evaporator (EYELA, Japan), homogenizer (Nissei, Japan)를 사용하였으며, HPLC (Shiseide nanospace SI-2, Japan)와 질량분석기인 TSQ Quantum ultra (Thermo scientific, USA)가 LC-MS/MS를 이용하여 잔류량을 분석하였다.

### 시험포장 및 농약살포

본 연구는 강원도 춘천시 동내면 거두리 포장(포장 1)과 춘천시 동면 지내리 포장(포장 2)의 시설재배지를 임차하여 연구를 수행하였다. 포장 1의 시험 구획은 42 m<sup>2</sup>, 포장 2의 시험구획은 40 m<sup>2</sup>으로 약제처리별 3반복 배치하였으며, 각

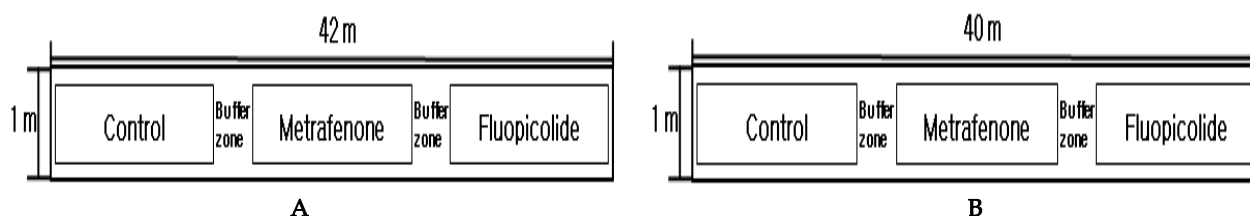


Fig. 1. Field design in the study area (A : Dongnae-myeon, B : Dong-myeon).

Table 2. Guidelines for the safe use of pesticides and their MRLs

| Pesticide    | Formulation      | A.I. <sup>a)</sup> (%) | MRL <sup>b)</sup> (mg/kg) | Safe use guideline      |                          |          |
|--------------|------------------|------------------------|---------------------------|-------------------------|--------------------------|----------|
|              |                  |                        |                           | PHI <sup>c)</sup> (day) | MNA <sup>d)</sup> (time) | Dilution |
| Fluopicolide | SC <sup>e)</sup> | 5                      | 0.2                       | 3                       | 3                        | 2,000    |
| Metrafenone  | SC               | 24.4                   | 2.0                       | 3                       | 3                        | 2,000    |

<sup>a)</sup>A.I.: Active ingredient

<sup>b)</sup>MRL: Maximum residue limit, MFDS

<sup>c)</sup>PHI: Pre-harvest interval

<sup>d)</sup>MNA: Maximum number of application

<sup>e)</sup>SC: Suspension concentrate

Table 3. LC-MS/MS operating conditions for the analysis of fluopicolide and metrafenone in *Lycopersicon esculentum* Mill.

|                |  |   |       |
|----------------|--|---|-------|
| Instrument     | LC-MS/MS, Shiseide nanospace SI-2 (Japan)                        |   |       |
| Detector       | TSQ Quantum ultra, Thermo scientific (USA)                       |   |       |
| Column         | Intack Unison UK-C18 (100×2 mm, 3.0 μm)                          |   |       |
| Oven temp.     | 40°C [50°C]  |   |       |
| Flow rate      | 0.35 mL/min.   |   |       |
| Injection vol. | 2.0 μL   |   |       |
| Mobile phase   | A:B = 0.1% formic acid in Water:0.1% formic acid in Acetonitrile |   |       |
| Time (min.)    | Flow rate (mL/min.)  | A (%)                                   | B (%) |
| Init.          | 0.35   | 40.0                                    | 60.0  |
| 1.0            | 0.35   | 40.0                                    | 60.0  |
| 4.0            | 0.35   | 95.0                                    | 5.0   |
| 7.5            | 0.35   | 95.0                                    | 5.0   |
| 8.0            | 0.35   | 40.0                                    | 60.0  |
| MS/MS          | Ionization mode  | Electrospray ionization positive (ESI+) |       |
|                | Spray voltage  | 3,500 V                                 |       |
|                | Vaporizer temp.  | 350°C                                   |       |
|                | Ion sweep gas (N <sub>2</sub> )                                  | 0.0 units                               |       |
|                | Ion transfer tube temp.  | 350°C                                   |       |
|                | Sheath gas pressure (N <sub>2</sub> )                            | 40 units                                |       |
|                | Aux gas pressure (N <sub>2</sub> )                               | 10 units                                |       |
|                | Resolution   | 0.7 amu [FWHM] ON Q1 and Q3             |       |
|                | Collision pressure   | 1.2 mTorr                               |       |

처리구 사이에 1 m의 완충구를 두고 시험을 수행하였다(Fig. 1). 방울토마토에 대한 시험 농약의 살포는 농약사용지침서의 안전사용기준에 준하여 희석한 후, 포장 1 및 포장 2 지역에 배터리 충전식의 배부식 분무기를 사용하여 살포하였다(KCPA, 2014). Fluopicolide 및 metrafenone의 안전사용

기준 및 잔류허용기준(Maximum Residue Limits, MRL)은 Table 2와 같다.

#### 시료채취

농약 살포 2시간 후를 0일차로 하여 0, 1, 2, 3, 5, 7, 10일

Table 4. Selected reaction monitoring (SRM) condition of fluopicolide and metrafenone

| Pesticide    | Precursor ion | Product ion | CE | Q1 PW | Q3 PW |
|--------------|---------------|-------------|----|-------|-------|
| Fluopicolide | 383.01        | 144.95      | 47 | 0.7   | 0.7   |
|              |               | 172.94      | 23 | 0.7   | 0.7   |
|              |               | 365.01      | 17 | 0.7   | 0.7   |
| Metrafenone  | 409.00        | 209.00      | 14 | 0.7   | 0.7   |
|              |               | 227.00      | 16 | 0.7   | 0.7   |

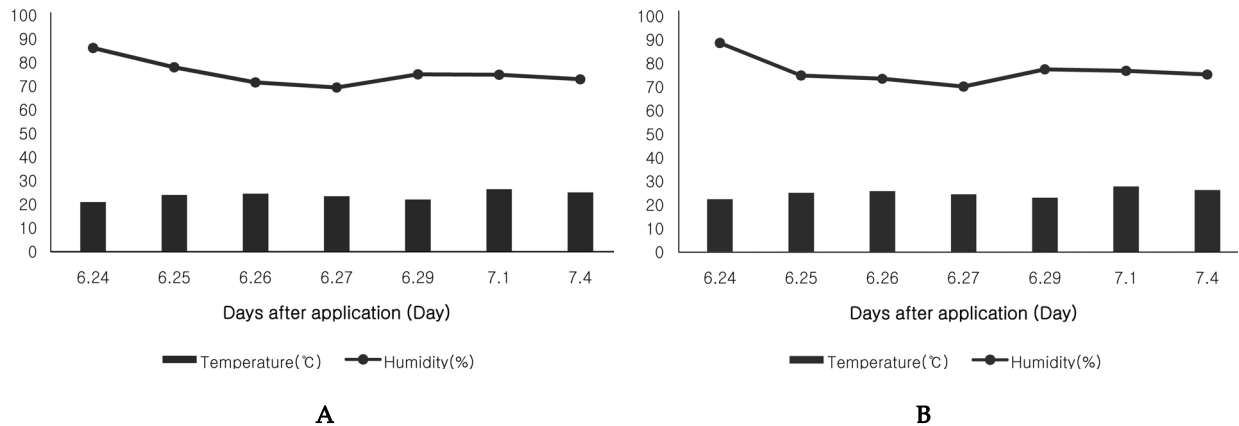


Fig. 2 Climatic condition during cultivation period (A: Dongnae-myeon, B: Dong-myeon).

차에 일정 크기의 시료를 채취하였다. 처리구당 1~2 kg 이상 채취된 시료는 각 처리구별로 밀봉한 후 즉시 분석 장소로 운반하였으며, 처리구별로 균질화하고, 혼합하여  $-20^{\circ}\text{C}$  이하의 냉동고에 보관 후 분석 시 사용하였다.

#### 방울토마토 중 잔류농약 분석

방울토마토 중 fluopicolide 및 metrafenone을 추출하기 위하여 식품공전을 참고해 확립한 분석방법은 다음과 같다. 균질화된 시료 20 g에 acetonitrile 100 mL을 가하여 homogenizer로 마쇄·추출(10,000 rpm, 3 min.)하였다. 추출액 중 acetonitrile을 여과하여 감압·농축한 후 여액을 1,000 mL 분액여두에 옮겨 증류수 100 mL, 포화식염수 50 mL를 첨가한 뒤 dichloromethane 80, 70 mL로 2회 분배하였다. 그 후 분배액을 15 g의 anhydrous sodium sulfate층을 통과시켜 탈수시킨 후 감압·농축하여 dichloromethane 5 mL로 재용해 하였다. 두 약제 모두 SPE-NH<sub>2</sub> 1 g cartridge를 이용하였으며, 정제 방법은 동일하였다. Dichloromethane 5 mL로 pre-washing한 SPE-NH<sub>2</sub> 1 g cartridge에 추출액 5 mL를 loading하고, 전개용매(dichloromethane:methanol = 95:5, v/v) 5 mL를 이용하여 약제를 용출시켰다. 이 용출액을 감압 농축하고 acetonitrile 2 mL로 재용해하여 필터링 여과(0.2  $\mu\text{m}$  membrane filter) 한 후, LC-MS/MS를 이용하여 최종 분석하였으며, 두 약제에 대한 기기 분석조건은 Table 3, 4와 같다.

#### 방울토마토 중 회수율 분석

분석과정의 적합성을 판단하기 위하여 무처리 방울토마토 시료 20 g에 metrafenone 및 fluopicolide 표준용액 1 mg/kg 1 mL, 5 mg/kg 1 mL를 각각 MLOQ 10배(0.05 mg/kg), 50배(0.25 mg/kg) 수준으로 정확히 가하고, 균일하게 혼합하여 30 분간 방치한 후, 상기의 분석과정을 수행하여 회수율을 산출하였다.

#### 시험농약의 생물학적 반감기 및 생산단계 잔류허용기준

방울토마토 생산단계 중 시험약제의 잔류량은 표준검량선 (Table 5)을 적용하여 산출하였으며, 생물학적 반감기 및 생산단계 잔류허용기준(PHRL)은 식품의약품안전처에서 제공하는 잔류성 시험성적 회귀분석 검정표를 이용하여 산출하였다.

### 결과 및 고찰

#### 시험기간 중 기상조건과 방울토마토의 중량

2014년 6월 24일부터 2014년 7월 4일까지의 시험기간 중 포장 1, 2 시설재배지의 평균기온은 포장 1의 경우 21.0~26.4 $^{\circ}\text{C}$ , 포장 2는 22.4~27.8 $^{\circ}\text{C}$ 이었으며, 평균습도 범위는 각각 69.4%~86.2%, 70.1%~88.6%이었다(Fig. 2). 두 포장간에 대한 기상조건은 크게 차이나지 않았으며, 포장 1, 2에서 시험약제 살포 후 수확한 방울토마토의 평균무게 범위는 각각 9.4~19.5 g, 14.1~25.0 g으로 포장 2의 개체중량이 포장 1에

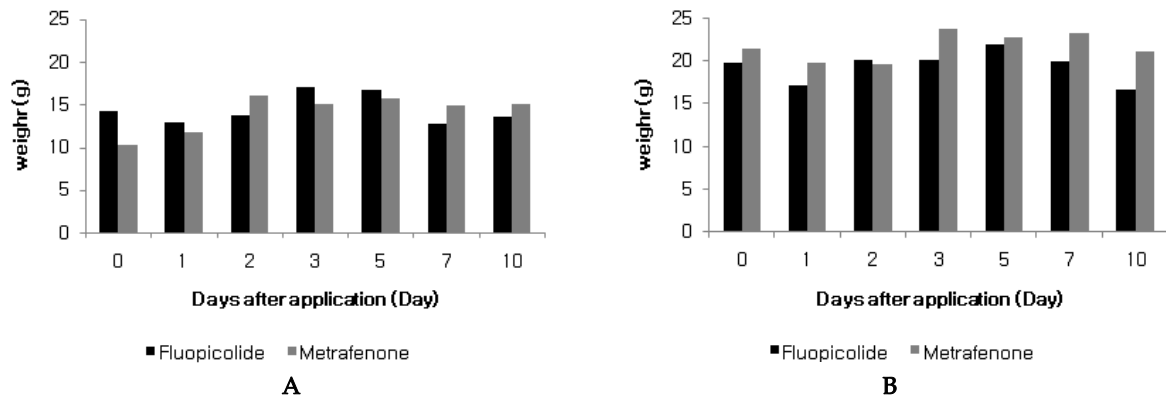


Fig. 3 Rate of gain of *Lycopersicon esculentum* Mill. during cultivation period (A: Dongnae-myeon, B: Dong-myeon).

Table 5. Linear equation of calibration curve for the quantification of the pesticide residues in *Lycopersicon esculentum* Mill.

| Pesticide    | Linear equation                   | R <sup>2</sup> |
|--------------|-----------------------------------|----------------|
| Fluopicolide | y=89,638,824.1790x+1,721,671,6249 | 0.9998         |
| Metrafenone  | y=82,210,198.3758x-1,160,404.6963 | 0.9923         |

Table 6. Recovery rate and MLOQ for fluopicolide and metrafenone in *Lycopersicon esculentum* Mill.

| Pesticide    | Fortification level (mg/kg) | Recovery±C.V. (% , average±C.V.) | MLOQ (mg/kg) |
|--------------|-----------------------------|----------------------------------|--------------|
| Fluopicolide | 0.05                        | 93.5±0.8                         | 0.005        |
|              | 0.25                        | 94.4±0.4                         |              |
| Metrafenone  | 0.05                        | 83.8±1.2                         | 0.005        |
|              | 0.25                        | 87.1±1.1                         |              |

비해 높은 것을 확인하였다.(Fig. 3).

#### Fluopicolide 및 metrafenone 표준검량선 작성

시험농약의 표준물질인 fluopicolide 표준품(98.5%) 101.5 mg 및 metrafenone 표준품(99.5%) 100.5 mg을 acetonitrile에 녹여 1,000 mg/kg stock solution을 조제하였다. 이 후 방울토마토의 matrix를 고려하여 두 표준품 모두 단계별로 희석하여 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 mg/kg의 working solution을 조제하였다. 단계별로 희석한 working solution을 완전 농축하여 분석방법과 동일한 방법으로 추출한 무처리 시료로 다시 재용해하여 matrix를 matched한 표준검량선을 작성하였다. 방울토마토 중 잔류농약 정량분석을 위한 표준검량선을 작성한 결과, 두 약제 모두 상관계수(r<sup>2</sup>)가 0.99 이상으로 높은 직선성을 보여 정량분석에 적합함을 확인하였으며, 표준검량선의 회귀식은 Table 5와 같다.

#### 분석검출한계 및 회수율

방울토마토 중 fluopicolide 및 metrafenone에 대한 분석검출한계는 분석기기상의 최소검출량, 시험액량, 기기주입량, 최소 시료량을 고려해 산출하였으며 식 (1)과 같이 산출하여 분석검출한계는 0.005 mg/kg이었으며, 두 약제에 대한

분석과정의 적합성을 판단하기 위해 MLOQ의 10배, 50배 수준으로 시험을 수행한 결과 모두 식품의약품안전처의 단성분 분석 회수율 범위인 70~120%를 만족하였으며(KFDA, 2013), 변이계수(Coefficient of variation, C.V.) 10%이하의 수준을 만족하였다(Table 6). 상기 분석 방법에 의한 fluopicolide 및 metrafenone의 머무름 시간은 각각 4.43 min., 5.26 min. 이었으며, LC-MS/MS로 분석한 시험약제의 무처리 및 회수율, 처리구의 대표적 크로마토그램은 Fig. 4과 같다.

- 산출식 (1) :

$$\text{최소 검출량}(\text{ng}) \times \frac{\text{시험액량}(\text{mL})}{\text{기기주입량}(\mu\text{L})} \times \frac{1}{\text{시료량}(\text{g})} = (\text{mg}/\text{kg})$$

- Fluopicolide 및 Metrafenone의 MLOQ

$$0.1 \text{ ng} \times \frac{2 \text{ mL}}{2.0 \mu\text{L}} \times \frac{1}{20 \text{ g}} = 0.005 \text{ mg}/\text{kg}$$

#### 방울토마토 생산단계 중 잔류량 변화에 따른 생물학적 반감기

방울토마토중 fluopicolide 및 metrafenone에 대하여 안전사용기준의 희석 배수에 준하여 1회 기준량 살포 후 일자

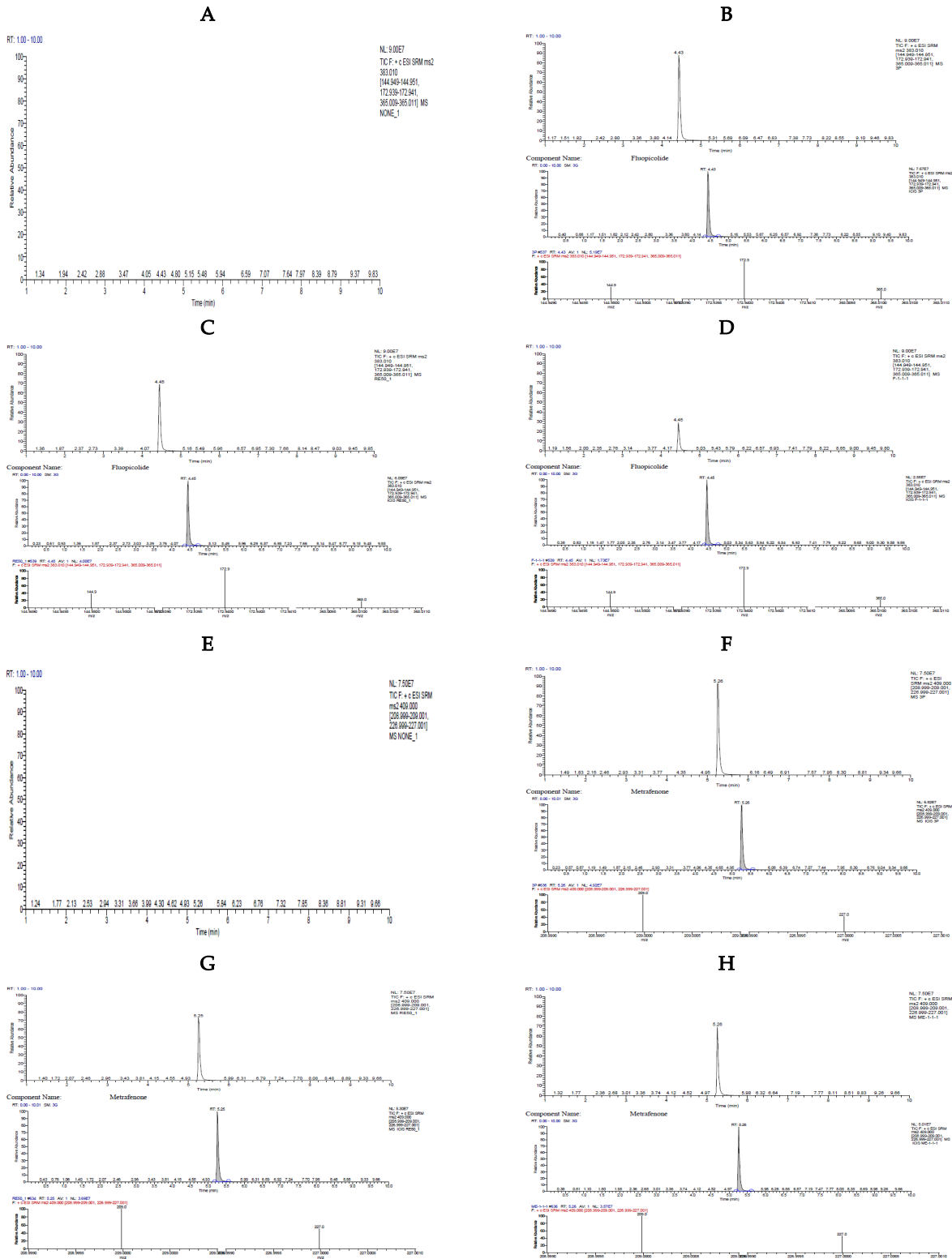


Fig. 4. LC-MS/MS chromatogram of fluopicolide (A: control, B: standard 3 mg, C: recovery 0.25 mg/kg, D: 1 day-sample) and metrafenone (E: control, F: standard 3 mg/kg, G: recovery 0.25 m/kg, H: 1 day-sample).

별 잔류량을 토대로 생물학적 반감기를 산출하였다. 0, 1, 2, 3, 5, 7, 10일을 간격으로 시료(1~2 kg/구)를 채취하여 상기 분석법을 통하여 총 잔류량을 측정하여 약제의 잔류양상을

산출한 결과, fluopicolide 기준량 처리 시 시험포장 1에서의 초기 농도는 0.10 mg/kg, 포장 2에서의 초기 농도는 0.11 mg/kg이었다. Metrafenone의 경우 시험포장 1에서 0.79

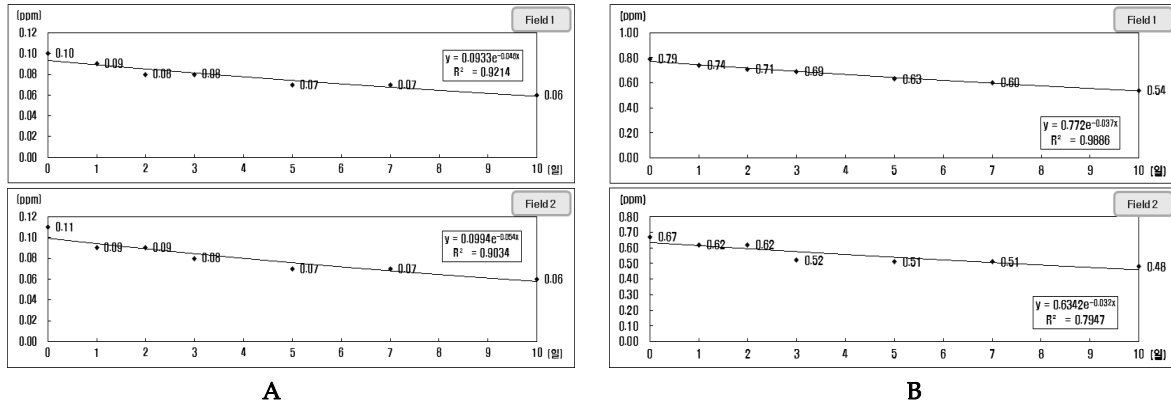


Fig. 5. Half life curve of fluopicolide (A) and metrafenone (B).

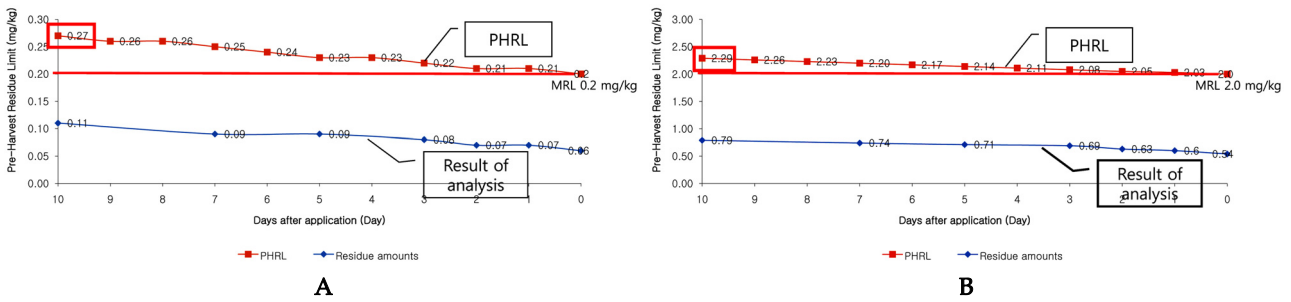


Fig. 6. Recommended PHRL of flopicolide (A) and metrafenone (B) in *Lycopersicon esculentum* Mill. cultivation period.

mg/kg, 포장 2에서 0.67 mg/kg로 시험포장간의 초기 잔류량 차이가 있는 것을 확인 할 수 있었다(Fig. 5). 또한 fluopicolide 포장 1, 2 기준량 1회 처리 10일 후 잔류량은 각각 0.06 mg/kg이었으며, metrafenone의 경우 기준량 1회 처리 10일 후 포장 1, 2의 잔류량은 0.54 mg/kg, 0.48 mg/kg로 방울토마토 중 두 약제의 잔류량은 경과가 지남에 따라 감소하는 경향을 보였다. 방울토마토 중 fluopicolide 및 metrafenone의 포장 1과 포장 2 간의 초기 농도는 국내에 설정된 방울토마토에 대한 두 약제의 MRL (fluopicolide: 0.2 mg/kg, metrafenone: 2.0 mg/kg) 이하의 잔류량을 보였다. 이는 시설 재배지에서 살포된 농약은 시설내의 온도와 습도에 의해 분해 및 휘발 되고, 작물의 생육에 필요한 관수처리 등에 의해 농약의 잔류량이 감소된 것으로 판단되었다(Lee et al., 2009). 또한 농약의 이화학적 특성, 작물의 형태적 특성 및 표면적이나 표면의 성상에 따라 살포된 농약이 작물체에 부착되는 정도의 직접적인 차이가 초기 잔류량 및 잔류경향에 영향을 미친 것으로 사료된다(Son et al., 2009).

본 연구를 통해 산출된 잔류량을 식품의약품안전처에서 제공한 회귀분석 검정표에 대입하여 각각 시험포장의 잔류량에 따른 잔류감소 회귀식을 산출한 결과, fluopicolide의 경우 포장 1에서  $y=0.0933e^{-0.0461x}$  ( $R^2 = 0.9214$ ), 포장 2에서는  $y=0.0994e^{-0.0542x}$  ( $R^2 = 0.9034$ )이었으며, 이 식에 의해 일자별 잔류량을 통하여 반감기를 산출한 결과 포장 1에서 15.0일, 포장 2에서 12.8일로 나타났다. Metrafenone의 경우 포장

1에서  $y=0.772e^{-0.03x}$  ( $R^2 = 0.988$ ) 포장 2에서  $y=0.634e^{-0.03x}$  ( $R^2 = 0.794$ )이었으며, 포장 1은 18.9일 포장 2는 21.5일의 반감기가 나타났다. 애호박이나 오이와 같은 박과채소류는 매끄러운 형태 특성상 살포된 농약에 대해 낮은 부착력을 가지고 있어 짧은 반감기를 보였다(Hwang et al., 2012). 그러나 본 연구의 시험 작물인 방울토마토의 경우 매끄러운 형태 특성을 가지고 있지만 다른 박과채소류 보다 반감기가 긴 것을 확인할 수 있었다. 이는 애호박이나 오이와 같은 박과채소류는 생육속도가 빠르며, 작물의 생장에 따라 살포된 농약이 희석되어 작물의 증체량에 따른 희석효과와 비표면적의 차이가 잔류농도에 영향을 미치기 때문에 상대적으로 증체량이 적고, 비표면적이 큰 방울토마토의 반감기는 길게 나타난 것으로 판단되었다(Kim et al., 1997; Lee et al., 2008; Lee et al., 2009; Park et al., 2009).

생산단계 잔류허용기준 설정

생산단계 잔류허용기준(Pre-Harvest Residue Limit, PHRL)은 생산단계부터 출하단계까지 잔류농약의 변화정도를 파악하여 수확시점에서 MRL을 초과하지 않도록 설정하는 기준이며, 출하시점에서 농산물의 잔류농약에 대한 안전성 확보를 할 수 있게 설정하는 기준이다(Park et al., 2009). 생산단계방울토마토 중 일자별 잔류량을 이용하여 fluopicolide 및 metrafenone의 생산단계 잔류허용기준을 산출하였다. 방울토마토 중 fluopicolide의 MRL은 0.2 mg/kg이었으며,

metrafenone의 경우 2.0 mg/kg으로 fluopicolide의 수확 10일 전 생산단계 잔류허용기준은 포장 1에서 0.27 mg/kg, 포장 2에서 0.28 mg/kg이었다. Metrafenone의 수확 10일 전 생산단계 잔류허용기준은 포장 1에서 2.76 mg/kg, 포장 2에서 2.29 mg/kg로 나타났다. Fluopicolide 및 metrafenone의 수확 10일 전 잔류량이 각각 0.27 mg/kg, 2.29 mg/kg 이하로 나타난다면 방울토마토 수확 시 잔류량은 fluopicolide의 MRL인 0.2 mg/kg, metrafenone의 MRL인 2.0 mg/kg 수준 이하로 잔류할 것으로 사료된다(Fig. 6).

## 요약

본 연구는 생산단계 방울토마토 중 fluopicolide 및 metrafenone의 경시적 잔류변화를 조사하여 반감기를 산출함으로써 생산단계 잔류허용기준을 설정하고자 수행하였다. Fluopicolide 및 metrafenone 농약을 안전사용기준에 준하여 각각 포장 1, 포장 2 지역으로 나누어 기준량 처리하였으며, 약제처리 2시간 후를 0일차로하여 0, 1, 2, 3, 5, 7, 10일 차에 시료를 채취하여 분석하였다. 두 약제 모두 LC-MS/MS를 이용하여 분석하였으며, MLOQ(Method Limit of quantitation)는 0.005 mg/kg이었다. 분석결과, fluopicolide 회수율은 92.7~94.8%이었고, metrafenone의 회수율은 82.6~88.0%이었으며, 두 약제 모두 표준편차는 10% 미만이었다. 방울토마토 중 각각의 농약에 대한 반감기는 fluopicolide의 경우 15.0일(포장 1)과 12.8일(포장 2)로 나타났으며, metrafenone의 경우 18.9일(포장 1), 21.5일(포장 2)로 나타났다. fluopicolide 및 metrafenone에 대하여 방울토마토 수확 10일 전 잔류량이 각각 0.27 mg/kg, 2.29 mg/kg이하로 나타난다면 수확 시 잔류량은 MRL 수준 이하일 것으로 판단된다.

## Acknowledgment

This study was carried out with the support of "Establishment of Pre-Harvest Residue limit of Pesticides for Agricultural Products in 2014", Ministry of Food and Drug Safety, Republic of Korea.

## References

Choi, K. I., Seong, K. Y., Jeong, T. G., Lee, J. H., Hur, J. H., Ko, K. Y., & Lee, K. S. (2002). Dissipation and removal rate of dichlofluanid and iprodione residues on greenhouse cherry tomato. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 21(4), 231-236.

Clive, Tomlin. (2009). *The Pesticide Manual: A World Compendium*. (pp.533-534), British Crop Protection Council, UK

Clive, Tomlin. (2009). *The Pesticide Manual: A World Compendium*. (pp.786-787), British Crop Protection Council, UK

Hwang, K. W., Kim, T. W., Yoo, J. H., Park, B. S., & Moon, J. K. (2012). Dissipation pattern of amisulbrom in cucumber under greenhouse condition for establishing pre-harvest residue limit. *Korean Journal of Pesticide Science*, 16(4), 288-293.

Kim, J. B., Song, B. H., Chun, J. C., Im, G. J., & Im, Y. B. (1997). Effect of sprayable formulations on pesticide adhesion and persistence in several crops. *The Korean Journal of Pesticide Science*, 1(1), 35-40.

Lee, J. H., Park, H. W., Keum, Y. S., Kwon, C. H., Lee, Y. D., & Kim, J. H. (2008). Dissipation pattern of boscalid in cucumber under greenhouse condition. *The Korean Journal of Pesticide Science*, 12(1), 67-73.

Lee, J. H., Jeon, Y. H., Shin, K. S., Kim, H. Y., Park, E. J., Kim, T. H., & Kim, J. E. (2009). Biological half-lives of fungicides in Korean melon under greenhouse condition. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 28(4), 419-426.

Park, E. J., Lee, J. H., Kim, T. H., & Kim, J. E. (2009). Residual patterns of strobilurin fungicides in Korean melon under plastic film house condition. *Korean Journal of Pesticide Science*, 28(3), 281-288.

ParK, J. H., Lim, J. S., Yoon, J. Y., Moon, H. R., Han, Y. H., Lee, Y. J. & Lee, K. S. (2012). Establishment of pre-harvest residue limit (PHRLs) of insecticide clothianidin and fungicide fluquinconazole on peaches during cultivation period. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 31(3), 271-276.

Son, K., Im, G. J., Hong, S. M., Kim, J. B., Ihm, Y. B., Ko, H. S., & Kim, J. E. (2012). Comparison of Pesticide Residues in Perilla Leaf, Lettuce and Kale by Morphological Characteristics of Plant. *The Korean Journal of Pesticide Science*, 16(4), 336-342.