



ORIGINAL ARTICLES

파프리카 품종에 따른 fluopyram과 metrafenone의 잔류특성

신희정 · 김창조 · 노현호 · 김택겸 · 오민석 · 이은영 · 경기성¹ · 김단비*국립농업과학원 농산물안전성부 잔류화학평가과, ¹충북대학교 농업생명환경대학 환경생명화학과

Residual Characteristics of Fluopyram and Metrafenone in Sweet Pepper Caused by Cultivars

Hee Jeong Shin, Chang Jo Kim, Hyun Ho Noh, Taek-Kyum Kim, Min-seok Oh,
Eun Young Lee, and Kee Sung Kyung¹, Danbi Kim*Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Wanju 55365, Korea,
¹Department of Environmental and Biological Chemistry, College of Agriculture, Life and Environment Sciences,
Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea

(Received on December 1, 2021. Revised on December 15, 2021. Accepted on December 17, 2021)

Abstract Despite the differences of morphology and size among paprika (sweet pepper) cultivars, pre-harvest intervals (PHI) of regular paprika has been applied to other paprika cultivars with lack of residual safety research of pesticides in other paprika cultivars. Therefore, this study was carried out to compare residual characteristics of regular paprika (cultivar: scirocco) with mini paprika (cultivar: WLS 3455). Thus, residual characteristics of fluopyram and metrafenone in paprikas were investigated for dissipation tendency in time-dependent manner with Duncan's multiple range test and difference between two cultivars with independent sample t-test ($p < 0.05$). The each recovery of fluopyram and metrafenone in both paprikas was 83.88-105.84% (RSD 0.78-1.91%) and 83.54-104.62% (RSD 0.43-4.89%), respectively. The residues of fluopyram and metrafenone in paprikas didn't decrease over time without any significant differences ($p < 0.05$) except residue of metrafenone at 0 day after last application in mini paprika. In addition, the residues of fluopyram didn't show significant differences between regular and mini paprika ($p < 0.05$). In case of metrafenone, there were no significant differences between two cultivars except residue at 3 and 5 day after last application ($p < 0.05$). The time-dependent residue was below the maximum residue limit (MRL). Therefore, it is considered that PHI of fluopyram and metrafenone in regular paprika could be applied to mini paprika.

Key words Fluopyram, Metrafenone, Paprika, Pesticide residue, Pre-Harvest Interval

서 론

파프리카는 1994년 국내에서 처음 도입되어 1995년에 수출용으로 본격적으로 재배되고 있다(Kim et al., 2011). 2020년 국내 파프리카 재배면적은 734 ha로 77,880톤이 생산되었으며, 그 중 38.9%가 일본 등으로 수출되었다(Son et al., 2012; KATI, 2021). 파프리카의 국내 생산량과 수출량이 꾸준히 증가하고 있지만, 파프리카 종자는 대부분 로열

티를 지불해야 하는 수입에 의존하고 있어 국산 품종 개발의 필요성이 대두되었다(Song et al., 2009; Baek and Shin, 2020). 이에 우리나라에서는 열악한 시설환경에서 재배가 가능하도록 초세가 강하고 착과력이 우수한 미니 파프리카 품종인 라온을 개발하였으며(MAFRA, 2017), 이 품종은 일반 파프리카보다 항산화 성분이 더 많이 포함되어 있어 영양면에서 더 우수하다고 알려져 있다(Kim et al., 2011a; Kim et al., 2011b; Kim et al., 2014; Baek and Shin, 2020).

국내외로 유통하기 위한 고품질의 파프리카를 생산하기 위해서 병해충 방제를 위한 농약의 사용은 필수적이다(Jo et al., 2017, Park et al., 2012). 농약의 잔류량은 작물체의 형

*Corresponding author
E-mail: danbi6334@korea.kr

태, 성장속도, 재배방법, 농약의 작용특성 등 다양한 요인에 의해 결정되어진다(Jeong et al., 2000). 파프리카의 경우 비대생장을 마친 후 약 15일 동안 비대생장 없이 착색만 진행되므로 비대생장 후 살포한 농약이 출하일까지 소실되지 않고 지속 잔류할 수 있다(Lee et al., 2013). 실제 일본으로 수출한 파프리카에서 flonicamid가 잔류허용기준(maximum residue limit, MRL)을 초과하여 검출된 사례가 있었다(Cho et al., 2011; Kim et al., 2011).

피망 중 fluopyram의 반감기는 포장조건(노지 또는 시설), 토성 및 처리량에 따라 서로 다르다는 보고(Matadha et al., 2019)와 방울 토마토 중 metrafenone의 잔류량은 생육에 의한 희석효과로 경시적으로 감소한다는 보고(Hur et al., 2015)와 같이 농약의 잔류특성은 재배조건, 환경 및 작물 종류에 따라 동일한 농약을 살포했다라도 달라질 수 있다. 현재 국내에서 일반 사이즈의 파프리카와 미니 파프리카가 재배되고 있는데 과실의 형태가 달라 동일한 농약을 살포해도 잔류량이 달라질 수 있다는 우려에도 불구하고 일반 파프리카의 농약 안전사용기준과 잔류허용기준을 미니 파프리카에 동일하게 적용하고 있는 상황이다. 또한 작물에 살포된 농

약은 작물의 비표면적과 같은 형태적 특성 및 증체량, 작물 표면의 matrix 등에 의해 잔류량이 결정된다는 점에서(Kwon et al., 2004; Lee et al., 2004; Jin et al., 2018) 일반 파프리카의 안전사용기준을 형태와 크기가 다른 미니 파프리카에 동일하게 적용하였을시 잔류허용기준을 초과할 가능성이 있다고 판단되었다.

따라서 이 연구는 파프리카의 햇빛곰팡이병과 흰가루병을 방제하는데 많이 사용되고 있는 fluopyram과 metrafenone을 대상으로 일반 파프리카와 미니 파프리카 중 농약의 경시적 잔류량 변화를 조사하고 형태적 특성에 따른 잔류특성을 구명하여 안전한 농약 사용을 도모하기 위하여 수행되었다.

재료 및 방법

시험농약 및 작물

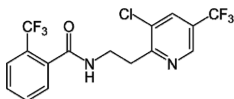
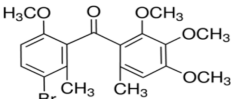
시험농약은 fluopyram 40% 액상수화제와 boscalid+metrafenone 30 (15+15)% 입상수화제이었으며, boscalid의 경우 무처리 시료에서 정량한계 이상으로 검출되어 시험농약에서 제외하였다. 시험작물은 일반 파프리카(품종: scirocco)

Table 1. Pre-harvest intervals (PHIs) of fluopyram and metrafenone and their MRLs for sweet pepper

Pesticide	A.I. ^{a)}	Formulation	Pre-harvest interval		Dilution rate	MRL ^{d)} (mg/kg)
			Spraying day before harvest	Frequency		
Fluopyram	40%	SC ^{b)}	3	3	4,000	3.0
Metrafenone	15%	WG ^{c)}	3	3	1,500	2.0

^{a)}Active ingredient, ^{b)}Suspension concentrate, ^{c)}Water dispersible granule, ^{d)}Maximum residue limit.

Table 2. Physicochemical properties of fluopyram and metrafenone

	Fluopyram	Metrafenone
Structure		
IUPAC name	N-[2-[3-chloro-5-(trifluoromethyl)pyridin-2-yl]ethyl]-2-(trifluoromethyl)benzamide	(3-bromo-6-methoxy-2-methylphenyl)-(2,3,4-trimethoxy-6-methylphenyl)methanone
log P	3.3 at 20°C (pH 6.5)	4.3 at 25°C (pH 4.0)
Vapor pressure	1.2×10 ⁻³ mPa at 20°C	1.53×10 ⁻¹ mPa at 20°C and 2.56×10 ⁻¹ mPa at 25°C
Molecular weight	396.7 g/mol	409.3 g/mol
Solubility	In water 16 (in mg/L, 20°C). In acetone 250, dichloromethane 250, n-heptane 0.66, toluene 62.2 (all in g/L, 20°C)	In water 0.552 at pH 5, 0.492 at pH 7, 0.457 at pH 9 (all in mg/L, 20°C). In acetone 403, acetonitrile 165, dichloromethane 1950, ethyl acetate 261, n-hexane 4.8, methanol 26.1, toluene 363 (all in g/L, 20°C)
Stability	Thermally stable; hydrolytically stable under acidic, neutral and alkaline condition.	Stable to aqueous hydrolysis in the dark after incubation for 5 d in pH 4, pH 7 and pH 9 buffer (50°C). Degraded extensively after irradiation by simulated sunlight for 15 d at pH 7 (22°C); DT ₅₀ 3.1 d.

와 미니 파프리카(품종: WLS 3455)이었으며, 시험농약의 안전사용기준과 물리화학적 특성은 각각 Table 1과 2에 제시하였다(MacBean, 2013).

처리구 배치 및 농약 살포

포장시험은 일반 파프리카와 미니 파프리카를 동시에 재배하고 있는 경남 진주의 시설하우스에서 수행되었다. 처리구는 일반 파프리카(1 m L. × 9 m W.)와 미니 파프리카(1 m L. × 10.5 m W.) 모두 3반복 배치하였으며, 처리구 간 교차 살포에 의한 오염을 방지하기 위하여 완충대(1 m L. × 3 m W.)를 배치하였다. Fluopyram과 metrafenone는 각각 4,000 및 1,500배 희석한 후 배부식 동력분무기(MS072H-T, Maruyama, 일본)를 이용하여 2021년 5월 4일에 1차 살포하였으며, 안전사용기준에 준하여 7일 간격으로 총 3회 살포하였다. Fluopyram과 metrafenone의 반복별 살포량은 Table 3에 제시하였다.

시료채취

일반 및 미니 파프리카 중 fluopyram과 metrafenone의 경시적 잔류량 변화를 조사하기 위하여 최종 약제 살포 후 0, 1, 3, 5, 7일차에 일반 및 미니 파프리카 시료가 각각 1 kg 이상이 되도록 무작위로 채취하였다. 채취한 시료는 즉시 실험실로 옮겨 드라이아이스와 함께 마쇄하여 균질화 시킨 후 -20°C 냉동고에 분석 전까지 보관하였다.

비표면적 측정

일반 및 미니 파프리카의 형태가 다른 파프리카 품종 간 농약 잔류량 차이를 구명하기 위하여 크기와 모양이 일정한 일반 파프리카 12개와 미니 파프리카 24개를 선별하고 3D 스캐너(FARO EDGE ScanArm HD, FARO, 미국)를 사용하여 560,000 point/sec의 스캔 속도로 표면적을 측정된 후 각각의 표면적 값을 개체 무게로 나누어 비표면적을 측정하였다.

시약 및 기구

Fluopyram (순도 99.8%)과 metrafenone (순도 99.5%) 표준품은 Dr. Ehrenstofer GmbH사(Augsburg, 독일)에서 구입하여 사용하였다. Acetonitrile은 Merk사 (Damstadt, 독일)의 잔류농약 분석(pesticide residue, PR)등급을 사용하였으며, methanol은 Merk사 (Damstadt, 독일)의 HPLC (high performance liquid chromatography)등급을 사용하였다. Formic acid (순도 ≥98%)는 Simga-Aldrich사 (Massachusetts, 미국)의 제품을 사용하였다. QuEChERS EN packet와 dispersive-soild phase extract (d-SPE) tube는 Agilent Technologies사(California, 미국)의 제품을 사용하였다. 추출기는 SPEX SamplePrep사(Metuchen, 미국)의 2010 Geno/Grinder 제품을 사용하였으며, 원심분리기는 한일과학산업(주)사(Incheon, 한국)의 Combi-514R 제품을 사용하였다.

표준용액 조제

Fluopyram 표준품 20.04 mg과 metrafenone 20.10 mg을

Table 3. Pesticide spraying dose by treatment plot

Pesticide	Spraying day before harvest	Treatment	Spraying dose (L/ha)		
			Scirococo	WLS 3455	
Fluopyram	14	1	15,561	17,339	
		2	15,728	13,149	
		3	16,283	14,957	
	7	1	14,983	17,076	
		2	19,339	17,681	
		3	20,339	16,729	
	0	1	20,939	15,548	
		2	21,128	16,386	
		3	20,239	14,976	
	Metrafenone	14	1	17,444	17,143
			2	17,667	16,095
			3	17,222	14,952
7		1	17,622	16,629	
		2	17,956	16,343	
		3	20,656	15,733	
0		1	19,533	14,724	
		2	19,533	14,324	
		3	20,622	14,724	

정확히 칭량하여 20 mL의 methanol에 녹여 1,000 mg/L 농도의 stock solution을 조제하였다. Stock solution을 acetonitrile로 희석하여 0.002, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2 mg/L의 표준용액을 조제하였으며, 일반 및 미니 파프리카 무처리 시료를 이용하여 1, 5, 10, 25, 50, 100 µg/L 농도의 matrix-matched standard를 조제하였다.

분석법 검증

Fluopyram과 metrafenone 표준용액(1-100 µg/L)을 LC-MS/MS로 분석하여 얻은 peak area를 기준으로 작성한 표준 검량선의 직선식에 대한 상관계수(r^2)로 직선성을 확인하였다. 검출한계(limit of detection, LOD)와 정량한계(limit of quantitation, LOQ)는 일반 및 미니 파프리카의 matrix-matched standard를 분석하여 시그널 대비 노이즈(S/N)의 비가 각각 3과 10 이상에 해당하는 농도로 설정하였다 (MOLEG, 2020). 확립한 분석법의 적합성 확인을 위한 회수율 시험은 일반 및 미니 파프리카의 무처리 시료에 fluopyram과 metrafenone의 표준용액을 LOQ, LOQ의 10배 및 50배 수준이 되도록 3반복 처리하여 시료 분석과 동일한 방법으로

수행되었으며, FAO(2016)에 제시된 유효 회수율 범위와 비교하는 방법으로 분석법을 검증하였다.

저장안정성

저장안정성 시험은 최종 약제 살포 후 0일차 일반 및 미니 파프리카 시료를 마쇄한 당일 무처리 시료에 LOQ의 10배 수준으로 3반복 처리한 후 시료 분석 전까지 -20°C에 냉동 보관하였으며, 시료와 동시에 분석하여 시료 보관 동안 시험농약의 안정성을 판단하였다.

잔류농약 분석

일반 및 미니 파프리카 시료 10 g에 acetonitrile 10 mL을 첨가한 후 1,300 rpm으로 5분간 진탕 추출하였다. 추출한 시료에 QuEChERS EN packet (4 g MgSO₄, 1 g NaCl, 1 g Na₂Cit·2H₂O, 0.5 g Na₂HCit·1.5H₂O)을 첨가하고 1,300 rpm으로 3분간 진탕한 후 4°C에서 3,500 rpm으로 5분간 원심 분리하였다. 파프리카 중 존재하는 수분을 포함한 극성 유기산, 지방 및 색소 등의 불순물을 제거하기 위해(Jeong et al., 2006) 추출 후 원심 분리한 상정액 1 mL를 MgSO₄ 150

Table 4. LC-MS/MS conditions for the pesticide residue analysis of fluopyram and metrafenone in sweet pepper

<LC condition>					
Instrument	API 3200, Applied Biosystem, AB SCIEX				
Column	Halo C18, 2.1 mm I.D. × 100 mm L. (2.7 µm particle size)				
Flow rate	0.3 mL/min				
Mobile phase	A: 0.1% formic acid in distilled water B: 0.1% formic acid in acetonitrile				
	Time (min)	A (%)	B (%)		
Mobile phase	0.0	40	60		
	5.0	40	60		
Injection volume	5 µL				
<Mass condition>					
Instrument	1200 series, Agilent Technologies				
Ionspray voltage	5500 V	Nebulizer gas	50 psi		
Curtain gas	20 psi	Drying gas	50 psi		
Collision gas	10 psi	Scan type	MRM mode		
Drying gas Temp.	500°C	Ion source	ESI+		
<MRM condition>		Ion transition			
Pesticide	Precursor ion (m/z)	Quantitation ion (m/z)	CE ^{a)} (eV)	Confirmation ion (m/z)	CE (eV)
Fluopyram	397.1	172.8	39.0	145.2	69.0
Metrafenone	411.1	208.9	21.0	228.8	21.0

^{a)}Collision energy

mg, PSA (primary secondary amine) 50 mg, C18 50 mg 및 GCB (graphitized carbon black) 7.5 mg가 들어있는 d-SPE tube에 첨가한 후 30초간 교반한 후 4°C에서 12,000 rpm으로 5분간 원심 분리하였다. 원심분리 후 상정액을 syringe filter (PTFE, 13 mm, 0.22 µm)로 여과하고 acetonitrile로 2배 희석하는 방법으로 matrix matching하였으며, Table 4에 제시한 LC-MS/MS 분석조건으로 잔류농약을 분석하였다.

통계분석

일반 및 미니 파프리카 중 수확 일자별 fluopyram과 metrafenone 잔류량의 유의적 차이를 검정하기 위해 SPSS (ver. 26, IBM Corporation, 미국) 소프트웨어를 사용하여 일원 분산분석(one-way analysis of variance, ANOVA)을 수행 후 Duncan의 다중검정(Duncan's multiple range test, DMTR)을 수행하였다. 또한 독립표본 t-검정($p < 0.05$) 통해 일반 및 미니 파프리카의 품종 간 잔류량 차이를 분석하였다.

희석효과 분석

수확 일자별 파프리카 생육에 의한 무게 변화를 고려한 희석에 의한 잔류량(dilution effect, A)은 식(1)을 이용하여 산출하였으며, dilution effect를 제외한 순수 fluopyram과 metrafenone의 잔류농도(B)는 식(2)를 이용하여 산출하였다 (Kim et al., 2009).

$$A = \frac{0\text{일차 잔류량(mg/kg)} \times 0\text{일차 파프리카 무게(g)}}{\text{수확 일자별 파프리카 무게(g)}} \quad (1)$$

$$B = \frac{0\text{일차 잔류량(mg/kg)} - (\text{수확 일자별 dilution effect (mg/kg)} - \text{수확 일자별 잔류량(mg/kg)})}{\text{수확 일자별 잔류량(mg/kg)}} \quad (2)$$

결과 및 고찰

분석법 검증

일반 및 미니 파프리카 matrix-matched standard의 peak 면적을 기준으로 검량선을 작성한 결과 일반 파프리카의 fluopyram과 metrafenone의 직선식은 각각 $y=2,098,830.4x+34,552.8$ 와 $y=1,051,562.6x+3,486.3$ 이었으며 r^2 은 모두 0.9997이었다. 그리고 미니 파프리카의 fluopyram과 metrafenone 직선식은 각각 $y=2,445,107.5x+64,162.1$ 와 $y=1,053,025.3x+3,504.3$ 이었으며 r^2 은 각각 0.9995와 0.9981로 모두 높은 직선성을 나타내었다.

일반 및 미니 파프리카의 matrix-matched standard를 분석하여 설정한 검출한계는 fluopyram과 metrafenone 모두 0.001 mg/kg이었으며, 정량한계는 fluopyram과 metrafenone 모두 0.005 mg/kg이었다.

일반 및 미니 파프리카 중 fluopyram의 평균 회수율 범위는 각각 98.14-100.67% 및 83.88-105.84%이었으며, 상대표준편차 (relative standard deviation, RSD)는 모두 1.91%이하이었다. 또한 일반 및 미니 파프리카 중 metrafenone의 평균 회수율은 각각 94.95-104.62% 및 83.54-99.14%이었으며, RSD는 모두 4.89%이하로 FAO(2016)에 제시된 회수율 범위를 만족하여 확립된 분석법은 적합하였다고 판단되었다 (Table 5).

저장안정성

저장안정성 시험 결과는 Table 6에 제시한 바와 같이 일반 및 미니 파프리카 중 fluopyram의 평균 회수율은 각각 101.03와 108.61%이었으며, metrafenone의 평균 회수율은 각각 98.95와 102.98%로 저장기간 동안 일반 및 미니 파프리카 중 fluopyram과 metrafenone은 안정하다고 판단되었다.

Table 5. Recovery of the fluopyram and metrafenone in sweet pepper

Pesticide	Cultivar	Fortification (mg/kg)	Mean±SD ^{a)} (n=3, %)	RSD ^{b)} (%)
Fluopyram	Scirocco	0.005	98.14 ± 1.14	1.61
		0.05	100.67 ± 1.92	1.91
		0.25	100.16 ± 1.59	1.59
	WLS 3455	0.005	83.88 ± 1.18	1.41
		0.05	105.84 ± 1.80	1.7
		0.25	97.89 ± 0.76	0.78
Metrafenone	Scirocco	0.005	94.95 ± 4.64	4.89
		0.05	102.59 ± 0.44	0.43
		0.25	104.62 ± 1.32	1.26
	WLS 3455	0.005	83.54 ± 0.76	0.91
		0.05	97.87 ± 0.44	0.45
		0.25	99.14 ± 0.76	0.77

^{a)}Standard deviation, ^{b)}Relative standard deviation

Table 6. Stability of fluopyram and metrafenone in sweet pepper during storage period

Pesticide	Cultivar	Fortification (mg/kg)	Mean±SD ^{a)} (n=3, %)	RSD ^{b)} (%)
Fluopyram	Scirocco	0.05	101.03 ± 2.36	2.34
	WLS 3455	0.05	108.61 ± 2.38	1.15
Metrafenone	Scirocco	0.05	98.95 ± 1.13	2.19
	WLS 3455	0.05	102.98 ± 1.23	1.90

^{a)}Standard deviation, ^{b)}Relative standard deviation

비표면적 측정

일반 및 미니 파프리카의 중량 측정 결과 각각 176.32 ± 22.70 g 및 33.53 ± 3.30 g으로 일반 파프리카가 미니 파프리카에 비해 약 5배 더 무거웠고, 표면적의 경우 각각 271.78 ± 28.51 cm² 및 78.62 ± 5.78 cm²로 일반 파프리카가 미니 파프리카보다 약 3배 넓은 것으로 나타났다. 이를 근거로 산출한 일반 파프리카와 미니 파프리카의 비표면적은 각각 1.55 ± 0.10 및 2.35 ± 0.08 cm²/g로 미니 파프리카가 일반 파프리카보다 약 1.5배 큰 것으로 판단되었다.

잔류농약 분석

일반 및 미니 파프리카 중 fluopyram의 최종 약제 살포 당일 잔류량은 각각 2.04와 1.67 mg/kg이었으며, 7일차의 경우 각각 1.75와 1.64 mg/kg이었다. Metrafenone의 경우 0 일차의 잔류량은 각각 0.92와 1.03 mg/kg이었으며, 7일차에는 각각 0.93과 0.65 mg/kg이었다. 시료채취 일자별 잔류량을 통계분석한 결과 전체적으로 유의적인 감소를 보이지 않는 것으로 판단되었다($p < 0.05$) (Table 8).

작물 중 잔류량 소실에 영향을 미치는 주된 요인으로는 비대생장에 의한 희석효과가 있다(Noh et al., 2018; R.E. Jacobsen et al., 2015; R. Huo et al., 2007). 시설 하우스에

서 재배된 오이와 방울토마토 중 fluopicolide와 metrafenone의 잔류량을 비교해 볼 때, 오이의 경우 증량이 10일 만에 약 16배 증가하는 빠른 증체율을 보임에 따라 주로 희석효과에 의해 소실되는 경향을 보였다(Choi et al., 2018). 반면 상대적으로 증체율이 낮은 방울토마토의 경우 fluopicolide와 metrafenone의 잔류량은 작물의 비대생장에 따른 희석효과보다 시설 내의 온도와 습도, 농약의 이화학적 특성에 의해 소실된 것으로 보였다(Hur et al., 2015). 이와 유사한 결과로 시설하우스에서 재배된 들깻잎과 상추 중 metrafenone의 경시적 잔류 소실 경향을 비교했을 때 들깻잎의 경우 작물 표면의 습털로 인해 초기 부착량이 많지만 증체율이 작아 농약이 소실되는 요인이 적었다. 반대로 상추는 표면이 매끄러운 특징을 가지고 있어 초기 부착량이 적고 증체율이 크기 때문에 농약이 소실되는 양이 많았다. 따라서 증체량에 따른 희석효과와 들깻잎과 상추의 형태적 생육 특성에 따라 차이가 있는 것으로 나타났다(Noh et al., 2019). 파프리카는 착색이 진행되는 동안 비대생장이 없는 작물이며 본 연구에서도 농약 살포 후 파프리카의 증체가 없었으므로 (Fig. 1), 일반 및 미니 파프리카 중 fluopyram과 metrafenone의 잔류량은 희석효과에 의한 소실이 없다고 판단된다 (Table 7).

작물의 비대생장에 의한 희석효과 외에도 작물 중 살포된

Table 7. The residues of fluopyram and metrafenone applying dilution effect in sweet pepper

Day after last application	Cultivar	Residue applying dilution effect (mg/kg)				Residue excluding dilution effect (mg/kg)			
		Fluopyram		Metrafenone		Fluopyram		Metrafenone	
		Residue (mg/kg)	<i>p</i> -value	Residue (mg/kg)	<i>p</i> -value	Residue (mg/kg)	<i>p</i> -value	Residue (mg/kg)	<i>p</i> -value
0	Scirocco	2.050	0.025 ^{a)}	0.920	0.008	2.033	0.194	0.917	0.457
	WLS 3455	1.677		0.740		1.700		1.037	
1	Scirocco	2.013	0.153	0.920	0.086	2.047	0.029	0.880	0.194
	WLS 3455	1.710		0.750		1.647		0.720	
3	Scirocco	2.180	0.023	0.997	0.122	1.697	0.739	0.987	0.012
	WLS 3455	1.733		0.797		1.630		0.650	
5	Scirocco	2.007	0.480	0.897	0.098	1.897	0.195	0.860	0.029
	WLS 3455	1.860		0.750		1.747		0.630	
7	Scirocco	1.947	0.013	0.837	0.240	1.847	0.597	1.010	0.194
	WLS 3455	1.620		0.743		1.720		0.660	

^{a)} There are significant differences at the $p < 0.05$ level by t-test.

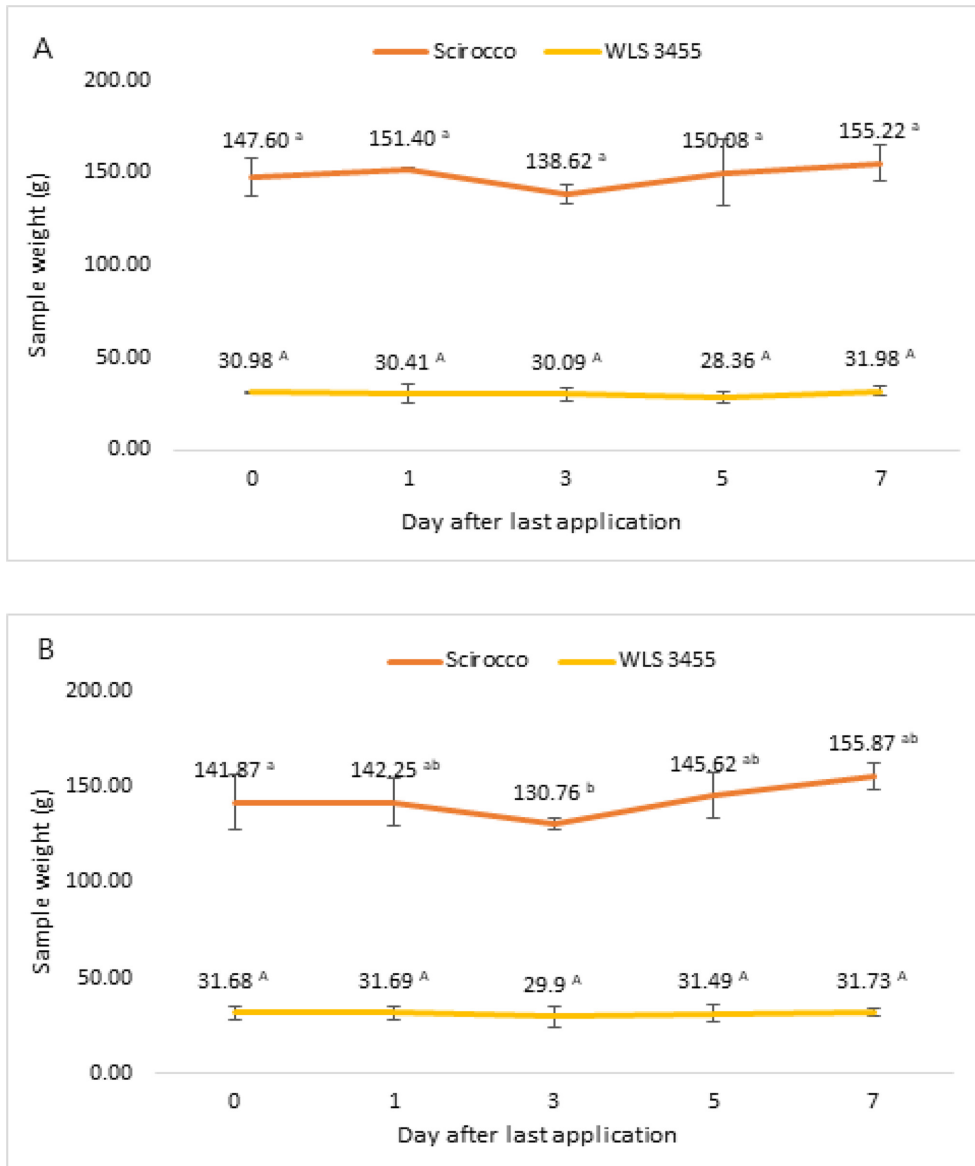


Fig. 1. Weight of sweet pepper collected at 0, 1, 3, 5, 7 days after last application (A; fluopyram, B; metrafenone, The same letter in the same column means no significant difference at the $p < 0.05$ level).

농약은 시험 농약의 물리화학적 특징(Brouwer et al., 1997) 과 강수 및 태양광 같은 환경요인에 의해 소실되거나(Lee et al., 2006; Bojacá et al., 2013) 작물 속으로 침투되어 작물 중 오랜기간 잔류하게 된다(Yang et al., 2016). Fluopyram 및 metrafenone을 처리한 일반 및 미니 파프리카의 증량은 경시적으로 증가하지 않았으므로($p < 0.05$) 회식효과에 의한 영향은 없다고 판단된다. 그리고 본 연구는 시설 하우스에서 진행되었기 때문에 잔류량 소실에 영향을 줄 수 있는 강우나 바람같은 요인의 영향은 적다고 판단된다(Brouwer et al., 1997). 또한 fluopyram은 온도에 있어서 안정하고, 작물 체내로 침투하는 물리화학적 특징을 가지고 있기 때문에(Heiken, 2017), 경시적으로 잔류량 소실이 없었다고 판단된다($p < 0.05$). Metrafenone의 경우도 작물 체내로 침투하지

만(Opalski et al., 2016), 광에 노출시 분해될 수 있는 물리화학적 특징을 가지고 있으므로(MacBean, 2013), 시설 하우스에서 재배되더라도 광에 의한 잔류량의 소실이 발생할 수 있다. 따라서 미니 파프리카 중 metrafenone은 작물 체내로 침투되기 전 최종약제 살포 후 1일 차의 높은 온도 및 일조량에 의해 초기에 잔류량의 소실이 발생했다고 판단된다(Fig. 2). 하지만 일반 파프리카 중 metrafenone의 잔류량은 경시적으로 잔류량이 소실되지 않았는데($p < 0.05$), 이는 일반 파프리카의 경우 잎이 무성하고, 성장하는 높이가 낮지만 상대적으로 미니 파프리카는 잎이 적고, 성장하는 높이가 높기 때문에 직접적으로 광에 노출될 수 있는 형태학적 차이에 의한 것으로 판단된다.

하지만 일반 및 미니 파프리카 중 fluopyram과 metrafenone

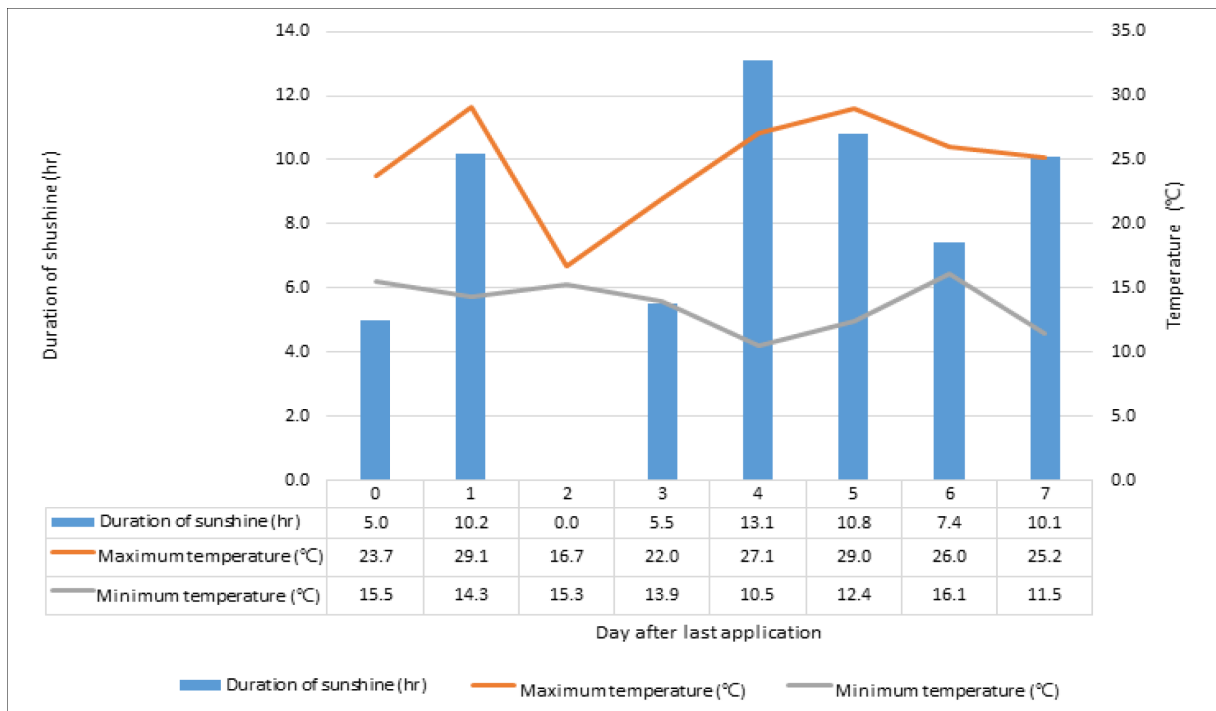


Fig. 2. Meteorological condition (duration of sunshine, temperature) from 0 to 7 day after last application.

Table 8. Comparison of residues of fluopyram and metrafenone between two sweet pepper cultivars in time-dependent manners

Day after last application	Cultivar	Pesticide			
		Fluopyram		Metrafenone	
		Residue (mg/kg)	<i>p</i> -value	Residue (mg/kg)	<i>p</i> -value
0	Scirocco	2.04 ± 0.20 ^{A1)}	0.102 ³⁾	0.92 ± 0.20 ^A	0.394
	WLS 3455	1.67 ± 0.23 ^{a2)}		1.03 ± 0.03 ^a	
1	Scirocco	2.01 ± 0.16 ^A	0.056	0.88 ± 0.08 ^A	0.150
	WLS 3455	1.66 ± 0.02 ^a		0.72 ± 0.14 ^b	
3	Scirocco	1.83 ± 0.08 ^A	0.346	1.06 ± 0.05 ^A	0.007
	WLS 3455	1.66 ± 0.27 ^a		0.70 ± 0.11 ^b	
5	Scirocco	1.86 ± 0.12 ^A	0.868	0.84 ± 0.10 ^A	0.028
	WLS 3455	1.90 ± 0.34 ^a		0.63 ± 0.04 ^b	
7	Scirocco	1.75 ± 0.17 ^A	0.525	0.93 ± 0.30 ^A	0.250
	WLS 3455	1.64 ± 0.22 ^a		0.65 ± 0.03 ^b	

¹⁾ The same capital letter in the same column means no significant difference within same cultivar of sweet pepper at the *p* < 0.05 level by Duncan's multiple range test.

²⁾ The same small letter in the same column means no significant difference within same cultivar of sweet pepper at the *p* < 0.05 level by Duncan's multiple range test.

³⁾ There are significant differences at the *p* < 0.05 level by t-test.

의 잔류특성을 보았을 때 최종 약제 살포 후 미니 파프리카 중 metrafenone의 0일차 잔류량을 제외하고는 경시적으로 유의적인 차이가 없었다(*p* < 0.05). 이처럼 파프리카의 경우 초기에 잔류한 농약이 수확시기의 안전성에 큰 영향을 미치기 때문에 정확한 안전사용기준 설정이 중요하다고 판단된다.

파프리카 품종별 잔류량

과수의 비표면적이 농약 부착 및 잔류에 큰 영향을 미친다는 보고(Lee et al., 2004)가 있으며, oxadixyl, chlorothalonil 및 thiophanate-methyl를 방울토마토와 완숙 토마토에 살포하였을 때, 완숙토마토보다 비표면적이 약 2배 큰 방울토마

토에서 농약 잔류량이 1.4-2.4배 높다는 연구 결과가 있다 (Kwon et al., 2004). 선행 연구 결과들을 보아 일반 파프리카보다 비표면적이 약 1.5배 큰 미니 파프리카에서 fluopyram 및 metrafenone의 잔류량이 높을 것으로 예상되었다. 하지만 Table 8에 제시한 바와 같이 시료 채취 일자별 파프리카 품종 간 fluopyram의 잔류량은 유의적인 차이를 보이지 않았고($p < 0.05$), metrafenone의 경우 3일차와 5일차를 제외하고는 잔류량에 차이가 없는 것으로 나타났다($p < 0.05$). 파프리카의 경우 등글고 꼭지부분이 많이 파여있어 농약이 고이기 쉬운 형태를 가진 반면 미니 파프리카는 길쭉하고 꼭지부분이 많이 파여있지 않아 농약이 고이는 정도가 적은 형태학적 특성을 가지고 있다. 분석시 꼭지부분까지 포함하여 잔류량을 분석했다는 점을 고려하면 일반 파프리카가 미니 파프리카에 비해 과육부분에서는 잔류량이 적게 검출될 가능성이 있지만 꼭지부분에서 더 많은 농약이 검출되어 일반 파프리카와 미니 파프리카의 품종 간 잔류량 차이가 나타나지 않은 것으로 보여진다.

결과적으로 일반 및 미니 파프리카 중 fluopyram과 metrafenone의 잔류량은 일자별 유의한 감소 경향을 보이지 않았지만($p < 0.05$), 두 농약의 안전사용기준인 최종약제 살포 후 3일 차를 포함하여 모든 수확 일자에서 잔류허용기준 미만으로 검출되었다. 또한 형태와 크기에서 차이가 있어 잔류량에 차이가 있을 수 있다는 예상과는 달리 대부분 수확 일자에서 품종별 잔류량의 유의한 차이가 없었다는 점으로 미루어보아 일반 파프리카의 안전사용기준을 미니 파프리카에 적용하여도 안전하다고 판단된다.

감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 국립농업과학원 농업과학기술 연구개발사업(과제번호: PJ0150962021)의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

Author Information and Contributions

Hee Jeong Shin, Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Researcher, <http://orcid.org/0000-0002-5315-2513>

Chang Jo Kim, Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Researcher

Hyun Ho Noh, Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Researcher

Taek-Gyum Kim, Agriculture Exports Division, Technology Cooperation Bureau, Rural Development Administration, Researcher

Min-Seok Oh, Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Researcher

Eun Young Lee, Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Researcher

Kee Sung Kyung, Department of Environmental and Biological Chemistry, College of Agriculture, Life and Environment Science, Chungbuk National University, Professor

Danbi Kim, Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Researcher, <http://orcid.org/0000-0002-8819-3235>

Conceptualization, Danbi Kim and Taek-Gyum Kim; consultation, Kee Sung Kyung; field trials, Danbi Kim and Hee Jeong Shin and Chang Jo Kim; formal analysis, Danbi Kim and Hee Jeong Shin and Chang Jo Kim; writing-original draft, Hee Jeong Shin; writing-review & editing, Hee Jeong Shin, Chang Jo Kim, Danbi Kim and Hyun Ho Noh; resources, Danbi Kim, Hyun Ho Noh, Min-Seok Oh and Eun Young Lee; project administration, Danbi Kim.

이해상충관계

저자는 이해상충관계가 없음을 선언합니다.

Literature cited

- Baek SJ, Shin YJ, 2020. Physicochemical qualities, antioxidant compounds, and activities of six mini paprika cultivars. *Korean J. Food Sci. Technol.* 52(4):377-384.
- Bojacá CR, Arias LA, Ahumada DA, Casilimas HA, Schrevens E, et al., 2013. Evaluation of pesticide residues in open field and greenhouse tomatoes from Colombia. *Food Control.* 30(2):400-403.
- Brouwer DH, De Haan M, Leenheers LH, De Vreede SAF, Van Hemmen JJ, 1997. Half-lives of pesticides on greenhouse crops. TNO Nutrition and Food Research Institute. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 58(6):976-984.
- Cho KS, Lee SJ, Lee DY, Kim YJ, Choe WJ, et al., 2011. Pre-

- harvest residual characteristics of boscalid and pyraclostrobin in Paprika at different seasons and plant parts. Korean J. Pestic. Sci. 15(3):269-277.
- Choi JW, Kim JY, Kim HG, Leem SB, Do JA, et al., 2018. Residual Properties of Fluopicolide and Metrafenone During Cultivation of Cucumber (*Cucumis sativus L.*). Korean J. Pestic. Sci. 22(2):91-98.
- Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), 2016. Submission and evaluation of pesticide residues data for the estimation of maximum residue levels in food and feed. Pesticide Residues. FAO. pp.27-32.
- Heiken JA, 2017. The Effects of Fluopyram on Nematodes. degree of Master., North Carolina State University., Raleigh. USA.
- Hur KJ, Woo MJ, Kim JY, Saravanan M, Kwon CH, et al., 2015. Establishment of Pre-Harvest Residue Limits (PHRLs) of Fluopicolide and Metrafenone in Cherry Tomato (*Lycopersicon esculentum Mill.*). Korean J. Environ. Agric. 34(4):328-335.
- Jeong CH, Ko WH, Cho JR, Ahn CG, Shim KH, 2006. Chemical components of korean paprika according to cultivars. Korean J. Food Preserv. 13(1):43-49.
- Jin MJ, Park HK, Jeong HR, Lee JW, Jo SH, et al., 2018. Residual Characteristics and Safety Assessments of the Fungicide Fenhexamid in Some Minor Crops. Korean J. Pestic. Sci. 22(4):363-369.
- Jo HW, Sohn SH, Kim KJ, Hwang GJ, Jo BH, et al., 2017. Dissipation Pattern of Fungicides Boscalid and Pyraclostrobin in Jujube. Korean J. Pestic. Sci. 21(1):17-25.
- KATI, 2021, <https://www.kati.net>.
- Kim JS, Ahn J, Ha TY, Rhee HC, Kim S, 2011a. Comparison of phytochemical and antioxidant activities in different color stages and varieties of paprika harvested in Korea. Korean J. Food Sci. Technol. 43(5):564-569.
- Kim JS, Ahn J, Lee SJ, Moon B, Ha TY, et al., 2011b. Phytochemicals and antioxidant activity of fruits and leaves of paprika (*Capsicum Annuum L., var. special*) cultivated in Korea. Korean J. Food Sci. Technol. 76(2):C193-C198.
- Kim NK, Lee SH, Nam YJ, Moon KM, Park MH, et al., 2011b. Monitoring of neonicotinoid pesticide residues in paprika using UPLC-MS/MS from Gyeongnam region. Korean J. Pestic. Sci. 15(1):15-21.
- Kim SW, Kim JG, Kim SK, Choi SY, Youn UY, et al., 2014. Antioxidant and Tyrosinase Inhibitory Activities of Different Parts from Different Cultivar Paprika. J. Basic Sci. 31(0):33-43.
- Kim SW, Lee EM, Lin Y, Park HW, Lee HR, et al., 2009. Establishment of Pre-Harvest Residue Limit (PHRL) of Insecticide Bifenthrin during Cultivation of Grape. Korean J. Pestic. Sci. 13(4):241-248.
- Kwon HY, Kim JB, Lee HD, Ihm YB, Kyung KS, et al., 2004. Estimate of pesticide residues in tomato varieties using ratio of surface area to weight. Korean J. Pestic. Sci. 8(1): 30-37.
- Lee DY, Kim YJ, Kim SG, Kang KY, 2013. Residual Characteristic of Insecticides Uesd for Oriental Tobacco Budworm Control of Paprika. Korean J. Environ Agric. 32(1):84-93.
- Lee HD, Kyung KS, Kwon HY, Ihm YB, Kim JB, et al., 2004. Residue characteristics of hexaconazole and chlorothalonil in several fruits. Korean J. Pestic. Sci. 8(2):107-111.
- Lee HD, You OH, 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, Han KS, Kwon YS, Kim DK, Kim HK, 2008. Control of paprika powdery mildew using cooking oil and yolk mixture, Res. Plant Dis. 14(2):112-116.
- MacBean C, 2012. The pesticide manual: a world compendium. BCPC. pp.528-529, 779-780.
- Matadha NY, Mohapatra S, Siddamallaiiah L, Udipi VR, Gadigeppa S, et al., 2019. Uptake and distribution of fluopyram and tebuconazole residues in tomato and bell pepper plant tissues. Environ. Sci. Pollut. Res. 26(6), 6077-6086.
- Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs(MAFRA), 2017, Development of minipaprika cultivar.
- Ministry of Government Legislation (MOLEG), 2020. <https://www.law.go.kr>.
- Noh HH, Jo SH, Lee JW, Shin ES, Shin HW, 2019. Residual Characteristics of Fungicide Metrafenone in Perilla Leave, Lettuce and Ponytail Radish and Estimation of Reducing Residual Concentration. Korean J. Pestic. Sci. 23(1):51-59.
- Noh HH, Lee JY, Park HK, Jeong HR, Lee JW, et al., 2018. Dissipation of Carbendazim and Tetraconazole Residues in Water Melon Under Green House Condition. Korean J. Pestic. Sci. 22(3):199-204.
- Opalski KS, Tresch S, Kogel KH, Grossmann K, Köhle H, et al., 2006. Metrafenone: studies on the mode of action of a novel cereal powdery mildew fungicide. Pest Manag. Sci. 62(5), 393-401.
- Park JW, Son KA, Kim TH, Chae S, Sim JR, et al., 2012. Comparison of the residue property of insecticide bifenthrin and chlorfenapyr in green onion and scallion under greenhouse condition. Korean J. Pestic. Sci. 16(4):294-301.
- Huo R, Salazar, JD, Hyder K, Xu XM, 2007. Modelling non-systemic pesticide residues in fruits with initial deposit variability and weather effects. Food Addit. Contam. 24(11):1257-1267.
- Jacobsen RE, Fantke P, Trapp S, 2015. Analysing half-lives for pesticide dissipation in plants. SAR QSAR Environ. Res. 26(4):325-342.
- Son KA, Kwon HY, Kim JB, Jin YD, Kim TK, et al., 2012. The residue characteristics of chlorpyrifos in chilli and sweet peppers. Korean J. Pestic. Sci. 16(3):236-241.
- Son KA, Im GJ, Hong SM, Kim JB, Ihm YB, et al., 2012.

- Comparison of Pesticide Residues in Perilla Leaf, Lettuce and Kale by Morphological Characteristics of Plant. Korean J. Pestic. Sci. 16(4):336-342.
- Song JY, Sivanesan I, An CG, Jeong BR, 2009. Micropropagation of Paprika (*Capsicum annuum*) and Its Subsequent Performance in Greenhouse Cultivation. Korean J. Hortic. Sci. Technol. 27(2):293-298.
- Yang T, Zhang Z, Zhao B, Hou R, Kinchla A, et al., 2016. Real-time and in situ monitoring of pesticide penetration in edible leaves by surface-enhanced Raman scattering mapping. Anal. Chem. 88(10):5243-5250.
- Jeong YH, Kim JE, Kim JH, Lee YD, Lim, CH, et al., 2000. New Pesticides. Sigma press. Korea. pp272-276.

파프리카 품종에 따른 fluopyram과 metrafenone의 잔류특성

신희정 · 김창조 · 노현호 · 김택겸 · 오민석 · 이은영 · 경기성¹ · 김단비*

국립농업과학원 농산물안전성부 잔류화학평가과, ¹충북대학교 농업생명환경대학 환경생명화학과

요약 파프리카는 품종에 따라 형태와 크기가 다름에도 불구하고 아직 품종별 농약의 잔류특성에 대한 연구가 부족하여 일반 파프리카의 안전사용기준을 모든 파프리카에 적용하고 있다. 따라서 이 연구는 일반 파프리카(품종: scirocco)와 미니 파프리카(품종: WLS 3455) 중 농약의 잔류특성을 비교함으로써 안전한 농약사용을 도모하기 위하여 수행하였다. 일반 및 미니 파프리카의 fluopyram과 metrafenone의 경시적 잔류 특성은 일반 분산분석 후 Duncan의 다중검정과 독립표본 t-검정을 이용하여 유의성을 검정하였다($p < 0.05$). 일반 및 미니 파프리카 중 fluopyram과 metrafenone의 회수율은 각각 83.88-105.84%(RSD 0.78-1.91%)와 83.54-104.62%(RSD 0.43-4.89%)이었다. 일반 및 미니 파프리카 중 fluopyram과 metrafenone의 경과일수별 잔류량은 fluopyram의 경우 일반 및 미니 파프리카 모두 경시적으로 유의한 감소 경향을 보이지 않았으며, metrafenone은 미니 파프리카에서 0일차 잔류량을 제외하고 경시적으로 유의한 감소 경향을 보이지 않았다($p < 0.05$). 파프리카 품종별 잔류량은 fluopyram의 경우 품종 간의 유의한 차이를 보이지 않았고($p < 0.05$), metrafenone은 3일차와 5일차를 제외하고 품종 간의 잔류량 차이가 없는 것으로 나타났다($p < 0.05$). Fluopyram과 metrafenone의 경과일수별 잔류량은 모두 잔류허용기준 미만이었으므로 일반 파프리카의 안전사용기준을 미니 파프리카에 적용하여도 안전하다고 판단되었다.

색인어 Fluopyram, Metrafenone, 파프리카, 잔류농약, 안전사용기준