Korean Journal of Environmental Agriculture

Korean J Environ Agric. 2017;36(1):50-56. Korean
Published online 2017 January 26. https://doi.org/10.5338/KJEA.2017.36.1.08

Online ISSN: 2233-4173
Print ISSN: 1225-3537

Research Article

Open Access

수박 중 Pyridalyl 및 Fluopicolide의 잔류 특성 및 생물학적 반감기 산출

박지수†, 양승현†, 최 훈*

원광대학교 농식품융합대학 생물환경화학과

Residue Patterns and Biological Half-lives of Pyridalyl and Fluopicolide in Watermelon

Ji-Su Park, Seung-Hyun Yang and Hoon Choi* (Department of Bio-Environmental Chemistry, College of Agriculture and Food Sciences, Wonkwang University, Iksan 54538, Korea)

Received: 10 February 2017 / Revised: 1 March 2017 / Accepted: 24 March 2017

ORCID
Ji-Su Park
http://orcid.org/0000-0002-0960-4906

Hoon Choi
http://orcid.org/0000-0002-9115-9636

Abstract

BACKGROUND: The present study was carried out to identify the residue patterns of insecticide pyridalyl and fungicide fluopicolide in watermelon and calculate the biological half-lives for establishing the pre-harvest residue limits (PHRLs).

METHODS AND RESULTS: The watermelon samples for residue analysis were harvested 7 times during 0~10 days (Field 1) and 0~20 days (Field 2) after treatment of pesticides on watermelon in two different fields at the recommended dose, respectively. The residue analysis was conducted with HPLC/UVD. The method limit of quantitation (MLOQ) were set at 0.05 and 0.02 mg/kg, respectively, and overall mean recoveries were 81.2~90.5% for pyridalyl and fluopicolide. The residues in sample were stable for 43~47 days. The initial residue amount in field 1 and 2 were 0.12~0.16 mg/kg for pyridalyl and 0.23~0.24 mg/kg for fluopicolide, which were below maximum residue limit (MRL). The biological half-lives in field 1 and 2 were 26.9 and 17.9 days for pyridalyl and 16.6 and 94.2 days for fluopicolide, respectively.

CONCLUSION: The PHRL for watermelon were estimated as 0.21 and 1.03 mg/kg for pyridalyl and flopicolide at 10 days before harvesting. The residue patterns of pyridalyl and fluopicolide were characterized by a very slow decrease of residue levels in watermelon.

Key words: Biological half-life, Fluopicolide, Pyridalyl, Residue pattern, Watermelon

†These authors contributed equally to this work
*Corresponding author: Hoon Choi
Phone: +82-63-850-6678; Fax: +82-63-850-7308;
E-mail: hchoi0314@wku.ac.kr

서 론

농약은 식량증산, 농산물 품질향상 등 중요한 역할을 하고 있지만, 농약 자체가 갖고 있는 고유독성으로 인하여 유해성 및 건강위해성을 초래할 수 있다(Park *et al.*, 2009). 따라서, 농업에서 농약의 이로움을 높이고 농약의 위해성은 최소화하기 위해 농약제품 등록 및 허가 시 농약안전사용기준 및 농약잔류허용기준(Maximum Residue Limit, MRL)을 설정하고 있다(RDA, 2016; MFDS, 2016). 또한, 농산물 수확물을 출하 시 농약 잔류량을 예측하여 출하시기를 조절하게 함으로써 농약잔류허용기준에 위반되지 않도록 생산단계 잔류허용기준(Pre-Harvest Residue Limit, PHRL)을 설정하고 있다(MFDS, 2016). 생산단계 잔류허용기준은 재배기간 중 농약안전사용기준에 따라 살포된 농약의 잔류 감소경향을 조사하고 생물학적 반감기(Biological half-life)를 산출하여 출하

Table 1. Chemical structures and physico-chemical properties of pyridalyl and fluopicolide

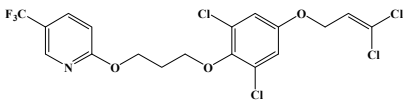
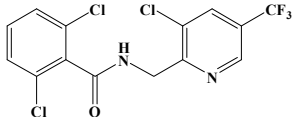
Pesticides	Pyridalyl	Fluopicolide
Chemical structure		
Mol. wt.	491.1	383.6
V.p. (mPa)	6.24×10^{-5} mPa (20℃)	3.03×10^{-4} mPa (20℃)
logP	8.1	3.26 (pH 7.8, 22℃)
Solubility in water	0.15 ppb (20℃)	2.8 mg/L (pH 7, 20℃)

Table 2. Safe use guidelines for pyridalyl and fluopicolide on watermelon

Pesticides	Formulation	a.i.[a] (%)	Safe use guidelines			MRL[d] (mg/kg)
			PHI[b] (days)	MAF[c] (time)	Dilution	
Pyridalyl	EW[e]	10	7	3	1,000	0.2
Fluopicolide+propamocarb hydrochloride	SC[f]	55 (**5**+50)	14	3	1,000	1.0

[a]Active ingredient, [b]Pre-harvest interval, [c]Maximum application frequency, [d]Maximum residue limit, [e]Emulsion in water, [f]Suspension concentrate

10일전까지 일자별로 설정한다(Hwang *et al.*, 2012; Kim *et al.*, 2014).

수박(*Citrullus vulgaris* Schrad.)은 쌍떡잎식품 박목 박과의 일년생 덩굴식물로써 수분함량이 높고 포도당 등 당함량이 높아 체내 흡수가 잘되어 피로회복에 도움을 주는 대표적인 여름 박과 채소류이다(Lee, 1983; Park and Kang, 2006; MAFRA, 2002). 과육내에 존재하는 citrullin과 arginine은 체내의 요소형성을 증가시키고 이뇨작용을 촉진시켜주며 부종, 신장염, 고열 등에도 효과가 있는 것으로 알려져 있다(Lee, 1983; Lee, 1994). 최근 들어 하우스재배가 일반화되고 있어 연중 판매가 되고 있으나 주로 여름철에 생식형태로 이용되고 있다(Hong *et al.*, 2008).

생산단계 잔류허용기준 설정을 위해 그 동안 많은 연구가 이루어져 왔으나(Hwang *et al.*, 2012; Lee *et al.*, 2013; Kim *et al.*, 2014), 수박에 대한 잔류농약 잔류특성 연구는 상대적으로 미비한 실정이다. 따라서, 본 연구에서는 수박 재배 중 파밤나방 방제를 위해 사용되는 살충제 pyridalyl과 역병 방제에 사용되는 살균제 fluopicolide의 일자별 잔류량 감소추이 및 잔류특성을 확인함으로서 생산단계 잔류허용기준 선정을 위한 기초자료로서 활용하고자 하였다.

재료 및 방법

시험농약 및 시약

시험 농약 제품으로서 pyridalyl 10% 유탁제(프레오, 동방아그로)와 fluopicolide+propamocarb hydrochloride 55(5+50)% 액상수화제(인피니트, 바이엘)를 시중 농약판매상에서 구매하여 사용하였으며, 분석을 위한 표준품 pyridalyl (99.0%) 및 fluopicolide (98.5%) 표준품은 Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Germany)로부터 구입하였다. 해당 농약의 화학구조 및 물리화학적 특성은 Table 1과 같다. 분석에 사용된 용매인 acetonitrile, acetone, *n*-hexane은 모두 HPLC급(J.T. Baker, Center Valley, USA)을 사용하였으며, sodium sulfate anhydrouse와 sodium chloride는 Jusei chemical (Tokyo, Japan)에서 구입하였다. 정제를 위해 사용된 Florisil cartridge (1 g, 6 mL)은 Waters (Milford, USA)에서, Florisil 충진제(0.15~0.25 mm)는 Merck (Darmstadt, Germany)로 구입하여 사용하였다. 회전감압농축기는 EYELA (Tokyo, Japane)의 N-1000를 사용하였으며, 질소농축기는 LapTecho (Seoul, Korea)의 LT-24를 사용하였다.

시험작물 및 포장시험

본 포장시험은 전라북도 익산시 용안면(포장 1)과 전라북도 고창군 대산면(포장 2)에 소재한 시설(하우스)에서 수행하였다. 포장 1의 경우 스피드꿀(농우바이오) 품종에 대목으로 겨울애를 사용한 수박작물이었으며, 포장 2에서는 우리꿀(농우바이오) 품종에 오작교를 대목으로 사용한 수박작물을 이용함으로써 시험장소, 시험시기 및 품종에 따른 농약잔류 및 소실패턴을 비교하였다. Pyridalyl 및 fluopicolide의 시험 구획은 포장 1에서 반복구별로 9.6~12.0 m×2.7 m, 포장 2에서 13.5~14.4 m×2.5 m 면적에 3 반복구를 배치하여 시험을 수행하였다. 농약의 약제 살포는 농약사용지침서에 제시된 안전사용기준에 따라 배부식 충전분무기(MSB20Li, Maruyama, Tokyo, Japan)를 이용하여 2.1 kgf/cm^2 압력하에 1회 경엽살포 하였다(KCPA, 2016). 두 약제의 안전사용기준은 Table 2와 같다. 시료 수확은 약제 살포 후 2시간 후 당일(0일), 그리고 약제 살포 후 1, 2, 3, 5, 7, 10일 후에 일자별로 실시하였으며, 한 반복구당 5개의 시료를 무작위로 수확하였다. 포

Table 3. HPLC conditions for residue analysis of pesticides in watermelon

Instrument	Agilent 1100 series (USA)
Column	Pyridalyl - Phenomenex Gemini-NX (150×4.6 mm, 3 μm, Torrance, USA) Fluopicolide - Phenomenex Luna C18(250×4.6 mm, 5 μm, Torrance, USA)
Column Temp.	25℃
Mobile phase	Pyridalyl-acetonitrile:water=85:15 (v/v) Fluopicolide-acetonitrile:water=65:35 (v/v)
Flow rate	Pyridalyl-0.8 mL/min Fluopicolide-1.0 mL/min
Detection	Pyridalyl 222 nm, Fluopicolide 220 nm
Injection volume	20 μL

장 2의 경우 약제 살포 후 14일 및 20일 후에 추가로 시료를 채취하였다. 수확한 시료는 꼭지를 제거하고 포장현장에서 개체별 무게를 측정한 후 개체(껍질을 포함한 열매)를 4등분하여 균질기로 균질화하고 냉장상태(4℃ 이하)를 유지하면서 신속히 실험실로 운반하였다(RDA, 2016). 실험실로 운반된 시료는 드라이아이스를 이용하여 재균질화 한 후 분석 전까지 -20℃에 냉동보관하였다. 포장시험 기간 중 각 시험포장별 기온 및 습도는 기상청의 자료를 참고하였다.

표준용액 조제 및 표준검량선 작성

표준품 pyridalyl (99.0%) 10.101 mg 및 fluopicolide (98.5%) 10.152 mg을 정밀히 달아 acetonitrile 100 mL에 녹여 100 mg/kg 농도의 stock solution을 조제하였다. Stock solution으로부터 acetonitrile을 이용하여 단계적으로 희석함으로써 pyridalyl 0.25, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 mg/kg의 working solutioin과 fluopicolide 0.05, 0.1, 0.5, 1, 2, 5 mg/kg의 working solution을 각각 조제하고 20 μL를 HPLC-DAD에 주입하여 나타난 chromatogram 상의 peak 면적을 이용하여 표준 검량선을 작성하였다. Stock solution은 냉장고 4℃에 보관하였으며 실험기간 동안 농약성분의 분해는 발생하지 않아 표준용액의 안정성을 확인하였다.

수박 중 잔류농약 분석

Pyridalyl 잔류농약 분석을 위해서 마쇄한 시료 20 g에 acetone 100 mL를 가하여 200 rpm으로 30분간 진탕추출한 후, 감압 여과하여 acetone 50 mL로 잔사를 씻어 여과 후 여과액을 합하였다. 여과액 농축 없이, 500 mL 분액여두에 옮긴 후 증류수 90 mL와 포화식염수 10 mL를 가하고 *n*-hexane 70 mL 씩 2회 분배하였다. 유기용매층을 sodium sulfate anhydrous를 통과시켜 수분을 제거하고 감압농축을 한 후에 *n*-hexane 4 mL에 재용해하였다. SPE-florisil (1 g, 6 mL)에 *n*-hexane 5 mL로 활성화 후에 위 재용해액 4 mL을 적하하고 *n*-hexane 6 mL로 씻어낸 후 acetone/*n*-hexane (5/95, v/v) 14 mL를 받아 질소농축 한 후, acetonitrile 4 mL로 재용해하고 HPLC-DAD에 주입하여 분석하였다.

Fluopicolide 잔류농약 분석을 위해서 마쇄한 시료 25 g에 methanol 100 mL를 가하여 15000 rpm으로 2분간 고속마쇄추출한 후, 감압여과하여 methanol 40 mL로 잔사를 씻어 여과 후 여과액을 합하였다. 여과액을 1000 mL 분액여두에 옮긴 후 증류수 300 mL, 포화식염수 50 mL를 가하고 dichloromethane/*n*-hexane (20/80, v/v) 100 mL로 1회 분배하였다. 유기용매층을 sodium sulfate anhydrous를 통과시키고 감압농축을 한 후에 *n*-hexane 10 mL로 재용해하였다. Glass column (40 cm, 18 mm I.D.)에 Florisil 10 g을 넣고 그 위에 sodium sulfate anhydrous 약 2 g을 충전한 후 *n*-hexane 50 mL로 활성화 시키고 위 재용해액 10 mL를 가한 후 약 3 mL/min의 유속으로 흘려보냈다. Ethyl actate/*n*-hexane (7/93, v/v) 100 mL로 씻어내고 ethyl acetate/*n*-hexane (7/93, v/v) 100 mL를 용출시킨 후, 감압농축하고 acetonitrile 10 mL로 재용해하였으며, HPLC-DAD에 주입하여 잔류분을 분석하였다. Pyridalyl 및 fluopicolide 잔류분 분석을 위한 기기 분석조건은 Table 3과 같다.

분석정량한계, 회수율 및 저장안정성 시험

수박 중 잔류농약 분석을 위한 기기분석 상의 최소검출량과 전처리 과정의 시료채취량, 최종 시험용액량, 분석조작에 따른 희석 또는 농축배수를 고려하여 전체 분석법의 분석정량한계(Method limit of quantitation, MLOQ)를 산출하였다(Lee *et al.*, 2009).

본 연구에서 사용된 분석법 검증을 위한 회수율 시험은 pyridalyl의 경우 0.2 mg/kg (4 MLOQ 또는 MRL)와 0.5 mg/kg (10 MLOQ) 처리수준에서 실시하였으며, fluopicolide는 0.2 mg/kg (10 MLOQ)와 1.0 mg/kg (50 MLOQ 또는 MRL) 처리수준에서 실시하였다. 채취한 시료를 분석하기 전 시험물질의 안정성을 판단하기 위한 저장안정성 시험은 pyridalyl 0.5 mg/kg (10 MLOQ), fluopicolide 1.0 mg/kg (50 MLOQ 또는 MRL) 수준에서 실시하였다. 회수율 및 저장안정성 시험은 3반복 실험하였다.

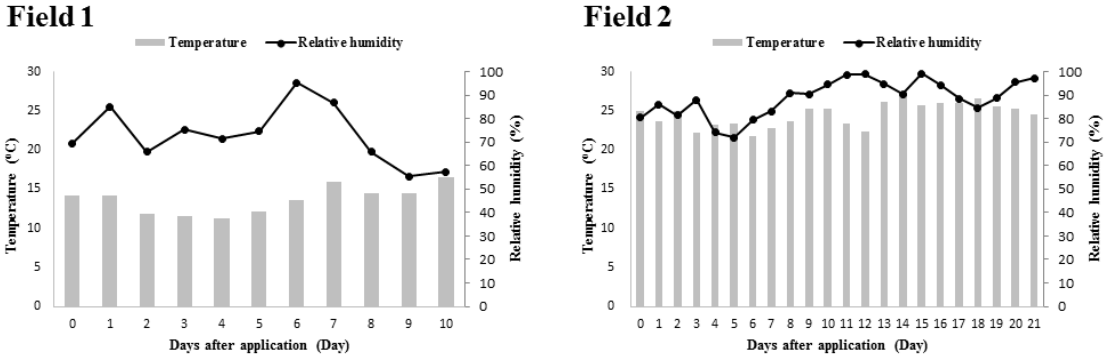


Fig. 1. Temperature and relative humidity during experimental period on field 1 and 2.

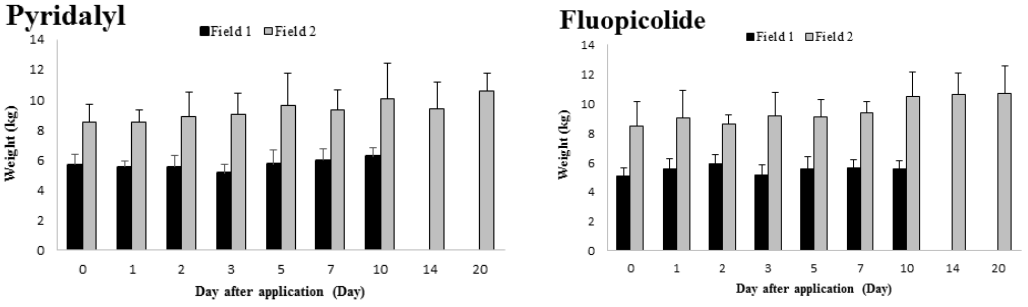


Fig. 2. Weight change of watermelon during experimental period in field 1 and 2.

시험농약의 생물학적 반감기 및 생산단계 잔류허용기준 산출

수박 중 pyridalyl 및 fluopicolide 생물학적 반감기는 시료 채취 일자별 잔류량을 잔류감소 회귀식 $C_t=C_o\times e^{-kt}$ (C_t 잔류량, C_o 초기농도, k 감소상수, t 시간)에 따라 계산하여 감소상수(k)와 생물학적 반감기를 산출하였다(Chang *et al.*, 2011). 생산단계 잔류허용기준은 앞서 산출된 감소상수(k)을 활용하여 식품의약품안전처에서 제공하는 잔류성 시험성적 회귀분석 검정표 PHRLs=MRL$\times e^{kt}$를 이용하여 산출하였다 (MFDS, 2016).

결과 및 고찰

기상조건 및 수박의 증체율

시험기간 중 포장 1 및 포장 2의 평균 온도는 각각 11~17℃, 21.8~27.4℃이었고 평균 습도는 66~95%, 71.8~99.1%이었다(Fig. 1). 포장 1에 비하여 포장 2의 평균온도는 약 10℃ 높았으며, 평균 습도 또한 15%가량 높았다. 이는 포장시험 시기에 의한 차이와 강우에 따른 영향으로 인한 차이이었다. 시료채취 일자별 수박의 무게변화를 살펴보면 시료채취 기간 동안 수박의 증체율에는 큰 변화가 없음을 확인하였다. 포장 1에서의 일자별 수박 평균무게는 5~6 kg인 반면, 포장 2에서의 평균무게는 8~11 kg으로 포장지 간의 수박 무게의 차이가 있었으며 이는 앞서 언급한 포장시험 수행 시기 간의 차이로 인한 것으로 사료된다.

분석정량한계, 회수율 및 저장안정성

수박 중 pyridalyl 및 fluopicolide의 잔류분 분석을 위한 표준검량선 작성 결과, 상관계수(R^2)가 모두 0.999 이상으로 우수한 직선성을 보였다.

HPLC-DAD 분석을 통한 pyridalyl과 fluopicolide의 머무름 시간은 각각 10.5 min, 8.0 min이었고 무처리 시료 분석결과 시험농약 분석을 방해하는 간섭물질은 없었다. 표준품 및 시료 중 잔류농약을 분석한 대표적 크로마토그램은 Fig. 3과 같다.

수박 중 pyridalyl 및 fluopicolide의 시험최소검출량은 각각 5.0 ng, 1.0 ng이었으며, 분석정량한계(MLOQ)는 각각 0.05 mg/kg, 0.02 mg/kg이었다. 본 연구에서 확립된 분석법에 따른 회수율 시험 결과, pyridalyl 85.0~97.0%, fluopicolide 76.6~98.5%로 두 약제 모두 잔류농약 분석 회수율 범위기준인 70~120% 이내를 만족하였다(Table 4). 또한, 저장안전성 시험 결과 pyridalyl 85.2~87.2%, fluopicolide 70.0~80.0%로 각각 43일, 47일간 시험물질의 안정성을 확인하였다(Table 5).

수박 중 시험농약의 잔류량 변화

재배기간 중 수박에 농약안전사용기준에 따라 표준 살포농도로 1회 살포에 따른 0일차 초기 시료잔류량은 pyridalyl의 경우 포장1에서 0.16 mg/kg, 포장 2에서 0.12 mg/kg인 반면, fluopicolide은 포장1에서 0.23 mg/kg, 포장 2에서 0.23 mg/kg이었다. 모든 포장시험에서 살포 후 초기 잔류량

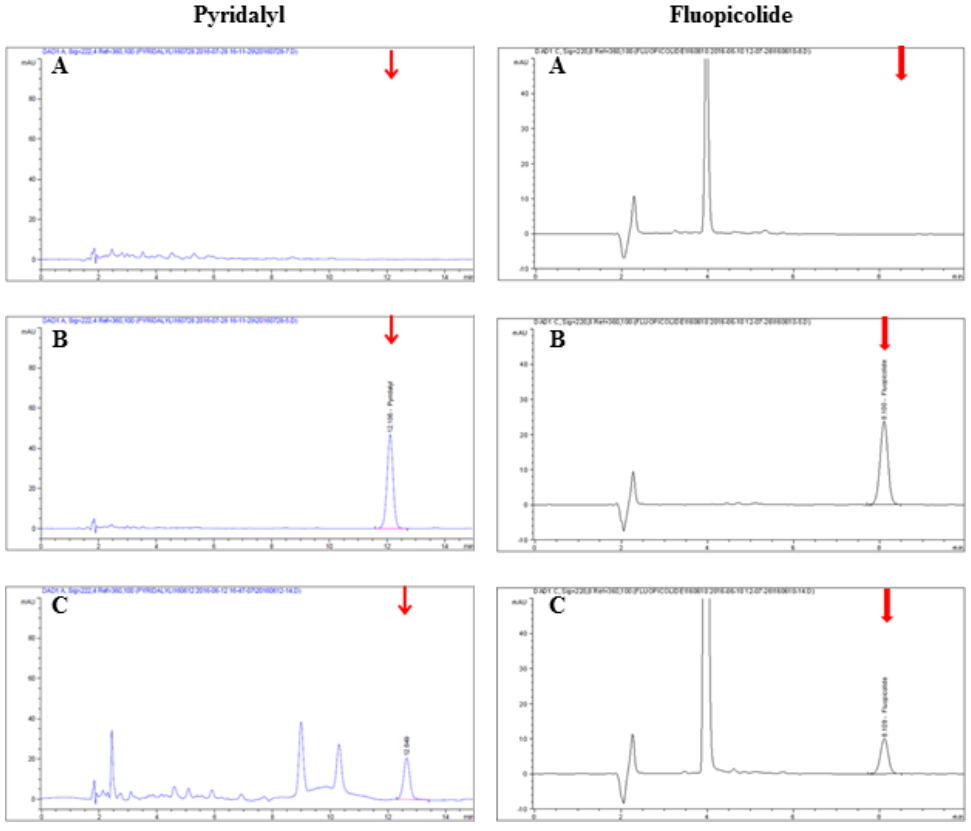


Fig. 3. HPLC chromatograms of pyridalyl and fluopicolide. (A) control, (B) standard solution at 5 ppm, (C) fortified at 0.5 and 1.0 mg/kg.

Table 4. Recovery for pyridalyl and fluopicolide in watermelon

Pesticides	Fortification (mg/kg)	Recovery[a)] (%)	MLOQ[b)] (mg/kg)
Pyridalyl	0.2	90.5±6.7	0.05
	0.5	90.0±5.2	
Fluopicolide	0.2	88.1±10.3	0.02
	1.0	81.2±4.9	

[a)]Mean±C.V. (coefficient of variation), n=3, [b)]Method limit of quantitation

Table 5. Storage stability of pyridalyl and fluopicolide in watermelon

Pesticides	Fortification (mg/kg)	Storage period (days)	Recovery[a)] (%)
Pyridalyl	0.5	43	86.5±1.3
Fluopicolide	1.0	47	73.8±7.3

[a)]Mean±C.V. (coefficient of variation), n=3

이 MRL (pyridalyl 0.2 mg/kg, fluopicolide 1.0 mg/kg; Table 2)보다 낮은 수준이었으며, 수박 개체가 타 작물에 비해 크고 무겁기 때문에 1회 시료 채취 시 5개만을 채취하였고 개체별 크기 및 밀도 등이 상이하여 일자별 잔류량의 큰 편차를 보였다(Fig. 4). 작물에 처리된 농약은 이화학적 특성, 제제형태, 작물생육 상태 및 다양한 환경요인에 의해 분해되는 양상이 달라지며(Wang and Liu, 2007), 시설재배의 경우 시설 내의 높은 온도와 습도에 분해 및 휘발 가능성이 높아져 농약 잔류량이 감소하는 경향을 보인다(Lee *et al.*, 2009). 포장 1에서 살포 후 10일간의 잔류소실율은 pyridalyl 27%, fluopicolide 39%이었으나 잔류량이 단지 0.05, 0.09 mg/kg만이 감소하여 전체 포장시험 기간동안 잔류량이 거의 감소하지 않았다. 이에 따라 포장 2에서는 잔류소실 경향을 보다 면밀히 살펴보기 위해 살포 후 20일까지 잔류량을 확인하였으나 살포 후 20일의 잔류량은 초기 잔류량에 비해 pyridalyl 0.07 mg/kg, fluopicolide 0.04 mg/kg 만이 감

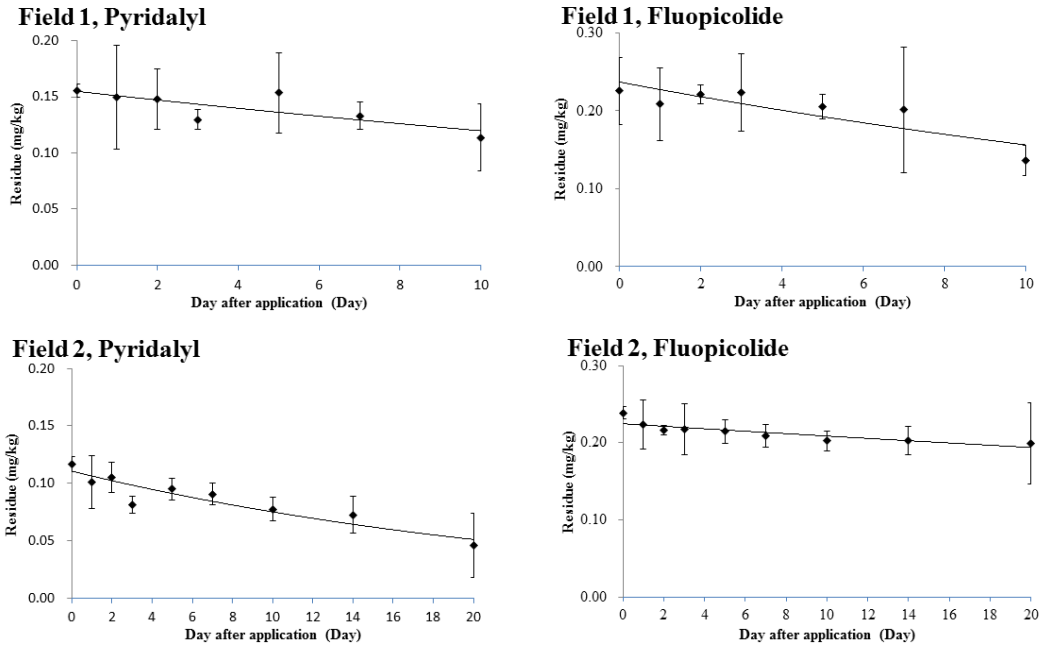


Fig. 4. Dissipation pattern of pyridalyl and fluopicolide during experimental period in field 1 and 2.

Table 6. Dissipation regression equation and biological half-lives of pyridalyl and fluopicolide in watermelon

Pesticides	Fields	Dissipation regression	Biological half-life
Pyridalyl	Field 1	$y=0.1549e^{-0.0257t}$	26.9
	Field 2	$y=0.1104e^{-0.0387t}$	17.9
Fluopicolide	Field 1	$y=0.2369e^{-0.0417t}$	16.6
	Field 2	$y=0.2244e^{-0.0074t}$	94.2

소하였다(Fig. 4). 한편, 일반적으로 엽채류 또는 과채류의 경우 작물의 비대생장에 의해 농약잔류량의 희석효과를 발생할 수 있으나(Marin *et al.*, 2003) 수박의 경우 전체 포장시험 기간 즉, 수확 또는 출하하기 1~2주 전은 수박이 외형적 생장이 끝나고 과육이 익어가는 시기이기 때문에 시험기간내에 무게변화가 거의 없었으며 생장에 의한 잔류소실은 무시할만한 수준이었다. 포장 1에 비해 포장 2에서는 포장시험 기간의 기온이 높아 개체당 무게가 높았으나, 초기 잔류량 및 감소경향은 큰 차이를 보이지 않았다. 또한, 포장시험 기간 중 경과시일에 따른 또는 생장에 의한 잔류소실 수준이 미비한 사실로 부터 포장시험 기간 말미에 수확된 시료는 상대적으로 개체 크기가 작고 과육의 밀도는 숙성에 의해 높아짐을 유추할 수 있다.

수박 중 시험농약의 생물학적 반감기

수박 재배기간 중 pyridalyl과 fluopicolide의 평균 잔류량을 토대로 감소상수를 산출하고 생물학적 반감기를 산출한 결과, pyridalyl의 생물학적 반감기는 포장 1과 2에서 각각 26.9일과 17.9일이었으며 fluopicolide의 생물학적 반감기는 포장 1과 2에서 각각 16.6일과 94.2일이었다. 앞서 언급하였듯이, 재배기간내에 잔류량이 거의 감소되지 않은 관계로 생물학적 반감기가 15일 이상 길게 산출되었으며 특히 fluopicolide의 포장 2에서는 포장 1에 비해 기온 및 습도가 높았음에도 불구하고 94.2일이라는 매우 긴 생물학적 반감기가 산출되었다. 따라서, 수박 중 pyridalyl과 fluopicolide의 감소경향은 기온 및 습도에 따른 영향이 미비하였으며 재배기간 잔류량이 거의 감소하지 않았다. 식품의약품안전처에서 제공하는 잔류성 시험성적 회귀분석 검정표(MFDS, 2016)를 이용하여 생산단계 잔류허용기준을 산출한 결과, 수박의 pyridalyl 및 fluopicolide의 수확 10일 전 생산단계 잔류허용기준은 각각 0.21 mg/kg, 1.03 mg/kg으로 MRL인 0.2 mg/kg, 1.0 mg/kg과 유사한 수준이었다.

수박 재배기간 중 시험농약의 잔류소실경향에 대해 보고된 사례가 미비하고 pyridalyl에 대한 잔류소실 연구가 부진하여 타 작물과의 비교를 통해 생물학적 반감기를 비교할 수 없었다. Fluopicolide의 경우, 엇갈이 배추에서 4.2~4.9일로 보고되었고(Lee *et al.*, 2015) 방울토마토에서 12.8~15.0일로 보고되었다(Hur *et al.*, 2015). 엇갈이 배추는 작물의 비대생장에 의한 증체율에 따른 희석효과가 주요한 요인으로 작용하여 짧은 생물학적 반감기를 보였으나, 수박처럼 증체량의

큰 변화가 없는 방울토마토는 유사한 생물학적 반감기를 보였다. 따라서, 수박 재배 시 pyridalyl와 fluopicolide를 농약안전사용기준에 따라 표준 살포농도로 살포할 경우 출하 시 MRL를 초과할 가능성은 매우 낮지만 재배기간 중 잔류량이 거의 감소하지 않기 때문에 농약안전사용기준을 준수하지 않을 경우 MRL을 초과할 수 있으니 농약안전사용기준 준수가 반드시 필요하겠다.

요 약

본 연구는 수박 중 pyridalyl 및 fluopicolide의 경시적 잔류양상을 살펴보고 생산단계 잔류허용기준 설정을 위한 생물학적 반감기를 산출하고자 수행되었다. 두 시험약제를 안전사용기준에 따라 두 포장지역에서 각각 살포한 후 포장 1에서는 10일간 포장 2에서는 20일간 일자별 수박 시료를 채취하여 각각의 잔류분을 HPLC/UVD로 분석하였다. 두 시험농약의 분석정량한계는 각각 0.05 mg/kg, 0.02 mg/kg이었으며, 회수율은 81.2~90.5% 수준이었고 시료 중 시험농약은 43~47일간 안정하였다. 수박 중 초기 잔류량은 pyridalyl이 0.12~0.16 mg/kg, fluopicolide은 0.23~0.24 mg/kg이었으며, 모든 포장내에서 농약잔류허용기준보다 낮은 수준이었다. 수박 중 pyridalyl의 생물학적 반감기는 포장 1에서 26.9일, 포장 2에서 17.9일 이었으며, fluopicolide의 생물학적 반감기는 포장 1에서 16.6일, 포장 2에서 94.2일이었다. 수박의 pyridalyl 및 fluopicolide의 수확 10일 전 생산단계 잔류허용기준은 각각 0.21 mg/kg, 1.03 mg/kg이었으며 재배기간 중 두 시험약제 모두 매우 낮은 잔류소실 경향을 보였다.

Acknowledgment

This research was supported by a grant from Ministry of Food and Drug Safety in 2016.

References

Chang, H. S., Bae, H. R., Son, Y. B., Song, I. H., Lee, C. H., Choi, N. G., Cho, K. K. & Lee, Y. G. (2011) Developing a webbased system for computing pre-harvest residue limits (PHRLs). Agribusiness and Information Management. 3(1), 11-37.

Hong, S. P., Lim, J. Y., Jeong, E. J. & Shin, D. W. (2008). Physicochemical properties of watermelon according to cultivars. The Korean Journal of Food Preservation, 15(5), 706-710.

Hur, K. J., Woo, M. J., Kim, J. Y., Saravanan, M., Kwon, C. H., Son, Y. W. & Hur, J. H. (2015). Establishment of pre-harvest residue limits (PHRLs) of fluopicolide and metrafenone in cherry tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.). Korean Journal of Environmental Agriculture, 34(4), 328-335.

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. The Korean Journal of Pesticide Sciences, 16(4), 288-293.

Kim, D. S., Kim, K. J., Kim, H. N, Kim, J. Y. & Hur, J. H. (2014). Determination of pre-harvest residue limits of pesticides metalaxyl-M and flusilazole in oriental melon. The Korean Journal of Pesticide Sciences, 18(1), 1-7.

Lee, B. H. (1983). *Cultivation of vegetable in a green house*, pp. 223-239, Sunjinmunhwasa, Seoul, Korea.

Lee, D. Y., Jeong, D. K., Choi, G. H., Lee, D. Y., Kang, K. Y. & Kim, J. H. (2015). Residual characteristics of bistrifluron and fluopicolide in Korean cabbage for establishing pre-harvest residue limit. The Korean Journal of Pesticide Sciences, 19(4), 361-369.

Lee, H. R., Riu, M. J., Park, H. W., Na, Y. L., Song, H. H., Keum, Y. S., Zhu, Y. & Kim, J. H. (2009). Establishment of analytical method for fenhexamid residue in Korean cabbage, apple, mandarin and green pepper. The Korean Journal of Pesticide Sciences, 13(4), 223-231.

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.

Lee, W. S. (1994). *Vegetable of Korea*, pp. 189-202, Kyungbuk National University Press, Daegu, Korea.

Lee, Y. L., Kim, Y. J., Kim, S. G. & Kang, K. Y. (2013). Residual characteristics of insecticide used for oriental tobacco budworm control of paprika. Korean Journal of Environmental Agriculture, 32(1), 84-93.

Park, S. & Kang, S. C. (2005). Evaluation of physiological changes in watermelon stalk during storage under various condition of treatments after harvesting. Korean Journal of Environmental Agriculture, 24(1), 56-60.

Park, S. & Kang, S. C. (2006). Studies on wilting of watermelon stalk during storage at low temperature. The Korean Journal of Food Preservation, 13(3), 299-303.

Park, S. Y., Park, K. S., Im, M. H., Choi, H., Chang, M. I., Kwon, C. H., Kim, S. G., Lee, H. K., Hong, M. K., Shin, J. H. & Kim, J. H. (2009). Studies for the processing factors of pesticides during the milling of wheat grain. The Korean Journal of Pesticide Sciences, 13(2), 70-78.

Wang, C. J. & Liu, Z. Q. (2007). Foliar uptake of pesticides-present status and future challenge. Pesticide Biochemistry and Physiology, 87(1), 1-8.