

Research Article



CrossMark

Open Access

Metalaxyl-M 및 dinotefuran 입제의 쑥갓 중 잔류 특성 및 위해성 평가

송민호¹, 유지우¹, 김진찬², 이광현², 고락도², 금영수¹, 이지호^{1*}

¹건국대학교 상허생명과학대학 식량자원과학과, ²한국건설생활환경시험연구원 바이오본부

Residual Characteristics and Risk Assessments of Metalaxyl-M and Dinotefuran in Crown Daisy

Min-Ho Song¹, Ji-Woo Yu¹, Jinchan Kim², Kwanghun Lee², Rakdo Ko², Young-Soo Keum¹ and Jiho Lee^{1*}

(¹Department of Crop Science, College of Sang-Huh Life Science, Konkuk University, Seoul 05029, Korea, ²Bio Division, Korea Conformity Laboratories, Incheon 21999, Korea)

Received: 26 May 2022/ Revised: 15 June 2022/ Accepted: 20 June 2022

Copyright © 2022 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.

ORCID

Jiho Lee

<https://orcid.org/0000-0001-5745-3543>

Abstract

BACKGROUND: This study was performed to determine residual characteristics of soil-treated metalaxyl-M and dinotefuran in crown daisy and to evaluate the risks from intake of the residual pesticides in the crop.

METHODS AND RESULTS: The pesticide granules were treated in soil on two levels, and the plants samples were collected 51 days after seeding. The analytes were extracted and partitioned using the QuEChERS extraction packet (MgSO₄ 4 g, NaCl 1 g). The quantitative methods for metalaxyl-M and dinotefuran were validated in linearity, accuracy, and precision. Risk assessments of the pesticides were performed using Korea national nutrition statistics 2019.

CONCLUSION(S): The residual concentrations of metalaxyl-M in crown daisy were 0.09-0.10 mg/kg (for the treatment at 6 kg/10 a) and 0.17-0.19 mg/kg (12 kg/10 a), respectively. The residual concentrations of dinotefuran in the crop were 0.53-0.75 mg/kg (3 kg/10 a) and 1.17-1.26 mg/kg (6 kg/10 a). The amounts of pesticides were less than MRL (Maximum Residue Limits) according to the Korean MFDS (Ministry of Food and Drug

Safety). The HI (Hazard Index) of metalaxyl-M and dinotefuran for consumers was 0.0075% and 0.2250%, respectively. For females in the age between 50-64, the major consumer group, the HIs of the pesticides were <3%. Considering the consumption of crown daisy, they are not considered to be of toxicological concern.

Key words: Crown daisy, Dinotefuran, Metalaxyl-M, Residue, Risk assessment

서론

농약은 병해충 및 잡초 등으로부터 작물 손실을 최소화하여 품질 및 수확량을 유지하기 위해 필수적으로 사용되는 농업자재이다[1]. 그러나 환경 및 작물 중 잔류된 농약에 의한 농작업자 및 소비자의 비의도적 농약노출이 발생할 수 있으며[2] 이와 같은 잔류농약은 인체에 면역, 신경, 생식 시스템에 대한 부정적인 영향을 주는 것으로 알려져 있다[3-5]. 농약으로부터 소비자의 안전성 확보를 위해 정부는 잔류허용기준(Maximum Residue Limits, MRLs)이 설정되지 않은 농산물 중 농약의 경우 일률적으로 0.01 mg/kg으로 적용하는 농약잔류허용물질 목록관리 제도(Positive List System, PLS)를 시행하여 농산물의 안전성을 강화하고 있다[6, 7].

쑥갓(Crown daisy, *Glebionis coronaria*)은 국화과에 속하는 1년생 초본 작물로 한국 전역에서 시설 재배하는 작물이다. 봄, 가을 연 2회 재배할 수 있으며 봄 재배 시 3~5월

* Corresponding author: Jiho Lee

Phone: +82-2-450-3758; Fax: +82-2-450-3758;

E-mail: micai1@naver.com

에 과중하여 4~6월에 수확하고 가을 재배 시 9~10월에 과중하여 11~12월에 수확한다. 연작으로 재배되는 특성에 따라 재배할 때 해충, 잡초, 병에 의한 손실을 줄이고 생산량과 품질을 증가시키기 위해 다양한 농약을 사용하고 있다[8]. 그러나 썩갯을 포함한 소면적 재배작물은 재배면적과 농약 사용량이 적어 쌀과 같은 주요 재배작물에 비해 등록되어 활용 가능한 농약 수가 제한적이다[9]. 현재 우리나라는 PLS 제도를 시행하고 있어, 해당 작물에 등록되지 않은 농약이 검출되면 0.01 mg/kg의 잔류량 기준이 적용, 이를 초과하여 부적합으로 판정된 농산물은 전량 폐기되어 농민에게 경제적인 영향을 줄 수 있다[10]. 이러한 문제점을 해소하기 위하여, 농촌진흥청에서는 소면적 재배작물의 약효·약해 및 잔류성 시험을 통하여 해당 작물의 농약 등록을 확대하고 있으며 식품의약품안전처에서는 작물의 분류군 별 대표작물에 대한 연구 결과를 바탕으로 그룹 MRL을 설정하고 그 분류군에 포함된 작물에 대해서 상호 적용하고 있다[11-13].

Metalaxyl-M은 metalaxyl의 카이랄 탄소가 R-형태인 거울상 이성질체로 acylalanine계 살균제이다. RNA 중합효소 I 저해를 통해 핵산의 합성을 저해하며[14], 침투이행성이 높아 농약이 작물로 흡수 이행되어 노균병, 역병 등의 방제에 사용한다[15].

Dinotefuran은 neonicotinoid계 살충제 중 하나로 nicotinic acetylcholine receptor에 작용하여 신경전달물질인 acetylcholine을 저해하고 신경독성을 일으키며[16] 침투이행성이 높아 토양에 처리된 농약이 작물로 흡수 이행되어 총채벌레류, 진딧물류 등의 방제에 주로 사용한다[17]. 이전 연구에 따르면 dinotefuran의 대사체들 중 1-methyl-3-(tetrahydro-3-furylmethyl) guanidine (DN), 1-methyl-3-(tetrahydro-3-furylmethyl) urea (UF), 1-methyl-2-nitroguanidine (MNG)의 경우 쌀과 시금치에서 dinotefuran과 같은 독성값을 나타냈다[18-20]. 때문에, 썩갯 중 dinotefuran의 잔류량은 모화합물과 대사체 농도의 합으로 산출하였다.

본 연구는 소면적 재배작물인 썩갯에 대한 농약등록 확대를 위해 살균제 metalaxyl-M 및 살충제 dinotefuran의 잔류 특성을 구명하였으며, 농약 잔류량 및 식이섭취량을 고려하여 위해성을 평가하였다.

재료 및 방법

시험약제 및 시약

본 연구에서는 metalaxyl-M (1,000 µg/mL, Kemidas), dinotefuran (1,000 µg/mL, Kemidas), MNG (100%, Mitsui Chemicals Agro), UF (99.8%, Mitsui Chemicals Agro) 및 DN (99.5%, Mitsui Chemicals Agro)를 표준품으로 사용하였다. 포장시험에서는 metalaxyl-M 1% 입제(리도밀골드, (주)성보화학), dinotefuran 2% 입제(대포, (주)한국삼공)를 선정하여 토양혼화처리하였다. Acetonitrile ≥ 99.9%은 Merck & Co., Inc. (Kenilworth, NJ, USA), formic acid ≥ 98%는 Fluka Co. Ltd. (Steinheim,

Germany), QuEChERS extraction packet (MgSO₄ 4 g, NaCl 1 g)은 Chiral Technology Korea (Daejeon, Korea), QuEChERS ceramic homogenizer kit는 Agilent Technologies (Lake Forest, CA, USA)에서 구입하여 사용하였다.

포장시험

시험포장은 썩갯은 중엽썩갯(Asia Seed Co., Seoul, Korea) 품종을 사용하였고, 충청남도 천안시에 위치한 썩갯 전문재배 단지의 시설하우스에서 3월부터 5월까지 수행하였다. 각각의 시험농약별 시험구는 기준량 처리구 3 반복, 배량 처리구 3 반복 및 무처리구 1 반복으로, 반복당 10 m²의 면적으로 구획을 설정하였고, 각 반복구 당 1 m의 완충구를 두었다. Metalaxyl-M은 유효함량 1%의 입제를 6 kg/10 a (기준량), 및 12 kg/10 a(배량)의 약량으로 처리하였으며, dinotefuran의 경우 2% 입제를 3 kg/10 a(기준량), 및 6 kg/10 a(배량)의 약량이 되게 과중 전 토양에 혼화 처리하였다. 과중 후 51일간 멀칭하지 않은 시설에서 재배하였으며, 점적관수를 통해 관수하였다. “식품공전 잔류농약 분석법 실무 해설서”에 따라 시료는 상품성이 있는 썩갯을 시험구 당 1 kg 이상이 되도록 채취하였다. 채취한 시료는 P.E film bag에 넣어 24시간 이내에 실험실로 운반하였다.

시료 전처리

실험실로 운반된 채취시료는 변질 잎과 토양을 제거한 후 드라이아이스를 첨가하여 Food mixer FM-808 (Hanil Electric, Bucheon, Korea)로 균질화하였다. 균질화된 시료는 분석시료와 보관용 시료로 나누어 잔류분석 전까지 -20°C에서 냉동보존하였다.

세절한 썩갯 시료 10 g에 acetonitrile을 가한 후 Geno grinder 2010 (SPEX Sample Prep, Metuchen, NJ)로 1분간 격렬히 진탕 추출하였다. Ice bath 상에서 QuEChERS extraction packet (MgSO₄ 4 g, NaCl 1 g)을 첨가하여 3분간 격렬히 진탕한 후 4,000 rpm에서 5분간 원심분리하였다. 상등액액 500 µL와 acetonitrile 500 µL를 autosampler vial에 혼합하여 vortexing한 후 LC-MS/MS로 잔류농약을 분석하였다.

분석법의 확립

검량선 작성을 위해 metalaxyl-M, dinotefuran, MNG, UF, DN을 0.01, 0.02, 0.1, 0.2, 1, 5 µg/mL가 되도록 acetonitrile로 희석하여 working solution을 제조하였다. Working solution은 무처리 시료 추출액과 1:1로 혼합하여 matrix matched 표준용액을 조제하여 검량선 작성에 사용하였다. “식품공전 잔류농약 분석법 실무 해설서”에 따라 이성분들의 정량한계(Limit of quantitation, LOQ)는 Signal-to-noise ratio가 10 이상이 되는 농도로 설정하였다[21]. 회수율 실험은 각각 성분들이 0.1 mg/kg, 0.5 mg/kg이 되도록 무처리 시료에 처리하여 3반복 실시하였다. 또한 균질화된

무처리 시료 10 g에 각각의 분석성분들이 0.5 mg/kg가 되도록 표준물질을 처리한 후 분석시까지 냉동보존(-20°C)하고 시료 분석과 동일한 일자에 분석하여 회수율을 산출하는 방식으로 시료 보관 중 분석대상 농약의 저장안정성을 확인하였다.

기조건

본 연구에서는 metalaxyl-M, dinotefuran 및 대사체를 분석하기 위해 HPLC-MSMS (UHPLC Nexera X2/LC-MS-8045, Shimadzu, Kyoto, Japan)의 ESI (Electrospray ionization) positive ionization mode를 사용하였다. Metalaxyl-M은 Phenomenex Kinetex C18 (2.6 μ m, 2.1 \times 100 mm) column을 이용하여 분석하였으며 injection volume은 2 μ L, column oven 온도는 40°C이었다. 이동상은 0.1% formic acid 수용액(이동상 A)과 0.1% formic acid 함유 acetonitrile(이동상 B)을 사용하였으며, gradient 조건은 다음과 같다: flow 0.2 mL/min; 0-1 min, 20% B; 1-2 min, 20-100% B; 2-5 min, 100% B; 5-6.5 min, 100-20% B; 6.5-7 min, 20% B. Dinotefuran 및 대사체 MNG, UF, DN은 Phenomenex Kinetex HILIC (2.6 μ m, 2.1 \times 100 mm) column을 이용하여 분석하였으며 injection volume은 2 μ L, column oven 온도는 40°C으로 설정하였다. 이동상은 0.1% formic acid 수용액(이동상 A)과 0.1% formic acid 함유 acetonitrile(이동상 B)을 사용하였으며, gradient 조건은 다음과 같다: flow 0.2 mL/min; 0-0.5 min, 50% B; 0.5-2.5 min, 50-100% B; 2.5-5 min, 100% B; 5-6 min, 100-50% B; 6-7 min, 50% B. 각 화합물에 대한 MRM (multiple reaction monitoring) 조건은 Table 1과 같다.

Dinotefuran의 총 환산잔류량

농촌진흥청의 “농약의 잔류분 정의” 지침에 따라 대사체를 포함하는 dinotefuran의 총 환산잔류량은 다음 식에 따라 산출하였다 (1):

$$\text{Total dinotefuran} = \sum [\text{dinotefuran}, (\text{MNG} \times 1.71^a), (\text{UF} \times 1.28^b), (\text{DN} \times 1.29^c)] \quad (1)$$

$$^a) 1.71 = \frac{202.2 (\text{Molecular weight of dinotefuran})}{118.1 (\text{Molecular weight of MNG})}$$

$$^b) 1.28 = \frac{202.2 (\text{Molecular weight of dinotefuran})}{158.2 (\text{Molecular weight of UF})}$$

$$^c) 1.29 = \frac{202.2 (\text{Molecular weight of dinotefuran})}{157.2 (\text{Molecular weight of DN})}$$

위해성 평가

성별, 연령별 및 성별·연령별 썩갯의 체중 kg당 섭취량은 한국보건산업진흥원 “2019년 국민영양통계”를 참고하였다. 썩갯의 경우 섭취하는 절대적인 양과 인원은 적지만, 지역, 연령대 등에 따라 섭취인원과 비섭취인원의 섭취량 차이가 크다. 따라서 국내 총 인구 대비 썩갯 섭취량을 위해성 평가에 적용하면 위해성이 낮게 계산될 가능성이 있다. 이를 고려하여 전체 국내 인구가 아닌 실제 섭취자를 대상으로 위해성 평가를 진행했다. 일일 섭취 허용량(Acceptable Daily Intake, ADI)은 농촌진흥청 “농약안전정보시스템”을 참고하였고, 일일 섭취 추정량(Estimation daily intake, EDI)과 hazard index (HI)는 다음 식에 따라 산출하였다 (2, 3):

$$\begin{aligned} \text{EDI}(\text{mg}/\text{Kgbw} \cdot \text{day}) \\ = \text{체중 Kgbw 당 하루 썩갯 섭취량}(\text{g}/\text{Kgbw} \cdot \text{day}) \times \\ \text{농약의 잔류량}(\text{mg}/\text{Kg}) \div 1000 \end{aligned} \quad (2)$$

$$\text{HI}(\%) = \frac{\text{EDI}(\text{mg}/\text{Kgbw} \cdot \text{day})}{\text{ADI}(\text{mg}/\text{Kgbw} \cdot \text{day})} \times 100 \quad (3)$$

결과 및 고찰

분석법 검증

Metalaxyl-M, dinotefuran의 썩갯 중 잔류분석법은 직선성, 정확성 및 정밀성을 통해서 검증했다(Table 2). LOQ는 0.01 mg/kg으로 설정하였고, 표준용액 검량선의 회귀식은 결정계수(r^2)가 0.9903~0.9989로 직선성은 양호하였다. 썩갯 중 시험농약의 회수율은 74.9~117.9%였으며, 상대표준편차(Relative Standard Deviation, RSD)는 1.42~9.11% 범위로, 농촌진흥청(2018)에서 권고한 회수율 70~120%의 범위를 만족하였다. 또한 썩갯 중 시험농약의 저장안정성 시험 결

Table 1. Multiple reaction monitoring condition for quantitative analysis of the analytes

Analytes	Precursor ion (<i>m/z</i>)	Quantitative ion (<i>m/z</i>)	CE ^{a)} (V)	Qualitative ion (<i>m/z</i>)	CE (V)
Metalaxyl-M	280.20	220.10	14	192.15	19
Dinotefuran	202.90	129.10	13	113.20	11
MNG	118.90	73.10	10	44.10	22
UF	158.90	102.10	12	67.15	21
DN	158.00	102.05	15	57.15	24

^{a)} CE : Collision energy

Table 2. Method validation of the analytes in crown daisy (linearity of calibration curves, recovery, storage stability)

Analytes	Calibration curve ($y^a = ax^b + b$) / Linear range ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	r^2	Fortification level (mg/Kg)	Recovery (%) / RSD ^c (%)	Storage stability (%) / RSD ^c (%)
Metalaxyl-M	$y = 22,616,523.88x$ + 210,613.95 / 0.005 - 0.5	0.9989	0.1	111.4 - 114.6 / 1.42	-
			0.5	95.7 - 114.9 / 9.11	97.2 - 114.4 / 8.17
Dinotefuran	$y = 562,401.41x$ + 14,182.86 / 0.005 - 0.5	0.9962	0.1	101.2 - 116.8 / 7.17	-
			0.5	98.6 - 106.5 / 4.28	99.7 - 106.9 / 3.55
MNG	$y = 1,218,955.95x$ + 458.39 / 0.005 - 0.5	0.9972	0.1	100.3 - 117.9 / 8.06	-
			0.5	77.9 - 91.2 / 7.86	86.9 - 99.1 / 6.81
UF	$y = 826,555.39x$ + 28,474.77 / 0.005 - 0.5	0.9903	0.1	101.3 - 116.7 / 7.11	-
			0.5	110.8 - 113.9 / 1.55	90.0 - 97.1 / 3.80
DN	$y = 1,894,211.86x$ + 21,622.87 / 0.005 - 0.5	0.9976	0.1	74.9 - 86.6 / 8.09	-
			0.5	108.2 - 113.5 / 2.46	106.1 - 112.7 / 3.13

a) Area of peak in MS/MS spectrum

b) Residue of analytes in crown daisy

c) Relative standard deviation

Table 3. Residual concentrations of metalaxyl-M and dinotefuran in crown daisy

Analytes	Application amount ($\text{kg}/10 \text{ a}$)	Concentration (mg/kg)			
		Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3	Highest residue
Metalaxyl-M	6	0.09	0.10	0.10	0.10
	12	0.17	0.19	0.19	0.19
Dinotefuran	3	0.52	0.55	0.39	0.55
	6	0.88	0.93	0.96	0.96
MNG	3	0.10	0.07	0.06	0.10
	6	0.09	0.09	0.10	0.10
UF	3	0.04	0.04	0.03	0.04
	6	0.10	0.06	0.08	0.10
DN	3	0.01	0.01	<0.01	0.01
	6	0.01	0.02	0.02	0.02
Total dinotefuran	3	0.75	0.73	0.53	0.75
	6	1.17	1.19	1.26	1.26

과의 경우 metalaxyl-M 181일, dinotefuran 216일간 보관 후 시행되었으며 86.9~114.4%의 회수율을 보여 시료 보관 중 분석물질의 안정성은 확보되었다고 판단되었다.

썩갓 중 metalaxyl-M과 dinotefuran의 잔류특성

농촌진흥청의 “농약안전정보시스템”에 따르면 metalaxyl-M 1% 입제는 엽채류인 파와 결구 엽채류인 배추에 대해 노균병 방제의 목적으로 파종 전 6 $\text{kg}/10 \text{ a}$ 를 사용하도록 등록되어 있다. 이를 참고하여 본 실험에서는 썩갓을 파종하기 전 6 $\text{kg}/10 \text{ a}$ 와 2배량인 12 $\text{kg}/10 \text{ a}$ 가 되도록 혼화 처리하였고, 수확 후 잔류량을 확인하였다. 그 결과 6 $\text{kg}/10 \text{ a}$ 처리구에서 $0.10 \pm 0.01 \text{ mg}/\text{kg}$, 12 $\text{kg}/10 \text{ a}$ 처리구에서 $0.18 \pm 0.01 \text{ mg}/\text{kg}$ 의 metalaxyl-M이 검출되었다(Table 3). 현재 국내 농약잔류허용기준은 단일물질로 metalaxyl-M은 설정되어 있

지 않고, 이의 거울상 이성질체를 포함하는 metalaxyl이 설정되어 있다. 썩갓의 경우, metalaxyl의 잔류허용기준이 설정되어 있지 않아 썩갓이 속한 엽채류의 MRL과 위의 결과를 비교했을 때, 엽채류의 MRL 5.0 mg/kg 을 초과하지 않았다.

농촌진흥청의 “농약안전정보시스템”에 따르면 dinotefuran 2% 입제는 썩갓과 같은 엽채류인 갓, 겨자채, 청경채 등에 파종 전 3 $\text{kg}/10 \text{ a}$ 를 사용하도록 등록되어 있다. 이를 참고하여 본 실험에서는 썩갓을 파종하기 전 3 $\text{kg}/10 \text{ a}$ 와 이의 2배량인 6 $\text{kg}/10 \text{ a}$ 가 되도록 혼화 처리하였고, 수확 후 잔류량을 확인하였다. 그 결과 3 $\text{kg}/10 \text{ a}$ 처리구에서 dinotefuran $0.49 \pm 0.09 \text{ mg}/\text{kg}$, MNG $0.08 \pm 0.02 \text{ mg}/\text{kg}$, UF $0.04 \pm 0.01 \text{ mg}/\text{kg}$ 검출되었다. DN은 1개의 실험구에서 LOQ 미만이었으며 다른 2개의 실험구에서 $0.01 \pm 0.00 \text{ mg}/\text{kg}$ 이었다. 6 $\text{kg}/10 \text{ a}$ 처리구에서는 dinotefuran 0.92 ± 0.04

mg/kg, MNG 0.09 ± 0.01 mg/kg, UF 0.08 ± 0.02 mg/kg, DN 0.02 ± 0.01 mg/kg 검출되었다. Dinotefuran의 대사체인 MNG의 경우 tetrahydro-3-furylmethyl기가 제거되면서 생성된다. UF와 DN의 경우 1-methyl-2-nitroso-3-(tetrahydro-3-furylmethyl) guanidine를 거쳐 DN이 생성되고 guanidine이 urea로 대사되면서 UF가 생성된다(Fig. 1) [19, 22]. 위 대사경로에서 중간대사산물인 DN은 LOQ 미만이거나 다른 대사체에 비해 적은 양이 검출되었다. 이는 토양에 혼화 처리 후 51일 동안 작물 내에서 최종대사산물인 UF까지 대사가 진행된 것으로 판단하였다. Dinotefuran의 총 환산잔류량은 3 kg/10 a 처리구 0.67 ± 0.12 mg/kg, 6 kg/10 a 처리구 1.21 ± 0.05 mg/kg이었으며(Table 3) 현재 식품의약품안전처에서 설정한 썩갓에 대한 dinotefuran의 MRL인 9.0 mg/kg을 초과하지 않았다. 하지만, 이는 metalaxyl-M과 비교하였을 때 10 a당 0.06 kg의 동일한 농약이 처리되었지만 기준량의 경우 약 6.93배, 배량의 경우 약 6.58배 높은 잔류량 차이를 보였다. 네오니코티노이드 계 살충제의 경우 침투이행성이 높아 뿌리를 통하여 작물 내로 침투하여 체관 및 물관을 따라 작물에 쉽게 이행될 수 있기 때문에 dinotefuran이 metalaxyl-M에 비해서 높은 잔류량을 보였다[23]. EPA (United States Environmental Protection Agency)에 따르면 metalaxyl-M의 호기성 토양에서의 반감

기는 약 40일이며 dinotefuran의 반감기는 약 81.5일이었다. 네오니코티노이드계 살충제인 dinotefuran의 경우 토양 입자와 결합력이 metalaxyl-M에 비해 상대적으로 높아 토양 잔류 농약에 따른 잔류량 차이가 난 것으로 판단된다[23, 24].

썩갓 중 metalaxyl-M과 dinotefuran에 대한 위해성 평가

썩갓에서 실제 섭취자에 대한 HI는 metalaxyl-M의 경우 0.0075%, dinotefuran의 경우 0.2250%로 확인하였다. 실제 섭취자 중, 체중 kg당 섭취량이 가장 높은 50~64세 여성의 위해성 평가 시, metalaxyl-M 0.0163%, dinotefuran 0.4875%로 낮은 HI 값을 확인하였다. 썩갓 섭취량이 극단적으로 많은 집단에 대해 위해성 평가 시, 남성의 연령대별 썩갓 섭취량 99분위 집단에 대해 metalaxyl-M 0.0138 ~ 0.0688%, dinotefuran 0.4125 ~ 2.0625%, 여성의 연령대별 썩갓 섭취량 99분위 집단에 대해서는 metalaxyl-M 0.0188 ~ 0.1350%, dinotefuran 0.5625 ~ 4.0500%로 낮은 HI 값을 확인하였다 (Table 4).

썩갓의 섭취량이 HI가 100%보다 클수록 위해하다고 할 수 있으며[25, 26], metalaxyl-M 1% 입제와 dinotefuran 2% 입제를 처리한 썩갓의 섭취를 통한 농약 노출 위해성은 극단적으로 많이 섭취하는 집단에 대해서도 매우 제한적인 것으로 판단되었다.

Note

The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgement

This research was supported by the Rural Development Administration, Republic of Korea (grant number: PJ014495).

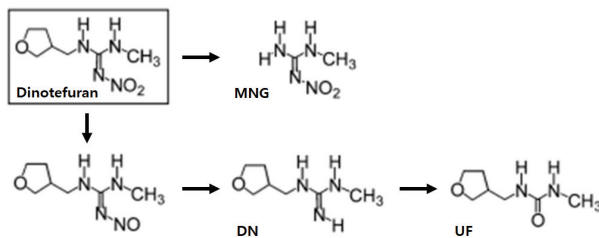


Fig. 1. Partial metabolic fates for dinotefuran in spinach.

Table 4. Hazard index (%) of pesticides via the dietary intake of crown daisy

Pesticide	Gender		Age						
			Total	6~11	12~18	19~29	30~49	50~64	≥ 65
Metalaxyl-M	Both	Average	0.0075	0.0100	0.0075	0.0050	0.0050	0.0125	
		Extreme ^{b)}	0.0850	0.0863	0.0275	0.0363	0.0450	0.0875	
	Male	Average	0.0063	0.0050	- ^{a)}	0.0063	0.0038	0.0088	0.0113
		Extreme ^{b)}	0.0413	0.0138	- ^{a)}	0.0375	0.0300	0.0688	0.0413
	Female	Average	0.0100	0.0113	0.0050	0.0038	0.0063	0.0163	0.0125
		Extreme ^{b)}	0.1325	0.0875	0.0300	0.0188	0.0713	0.1350	0.1063
Dinotefuran	Both	Average	0.2250	0.2250	0.1500	0.1500	0.1500	0.3750	0.3375
		Extreme ^{b)}	2.5500	2.5875	0.8250	1.0875	1.3500	3.8625	2.6250
	Male	Average	0.1875	0.1500	- ^{a)}	0.1875	0.1125	0.2625	0.3375
		Extreme ^{b)}	1.2375	0.4125	- ^{a)}	1.1250	0.9000	2.0625	1.2375
	Female	Average	0.3000	0.3375	0.1500	0.1125	0.1875	0.4875	0.3750
		Extreme ^{b)}	3.9750	2.6250	0.9000	0.5625	2.1375	4.0500	3.1875

^{a)} No data

^{b)} Group of extremely consumed people

References

1. Bhandari G, Zomer P, Atreya K, Mol HG, Yang X, Geissen V (2019) Pesticide residues in Nepalese vegetables and potential health risks. *Environmental Research*, 172, 511-521. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.03.002>.
2. Park DW, Yang YS, Lee YU, Han SJ, Kim HJ, Kim SH, Kim JP, Jho SJ, Lee D et al. (2021) Pesticide residues and risk assessment from monitoring programs in the largest production area of leafy vegetables in South Korea: a 15-year study. *Foods*, 10(2), 425. <https://doi.org/10.3390/foods10020425>.
3. Park JH, Park JS, Abd El-Aty A, Rahman MM, Na TW, Shim JH (2013) Analysis of imidacloprid and pyrimethanil in shallot (*Allium ascalonicum*) grown under greenhouse conditions using tandem mass spectrometry: establishment of pre-harvest residue limits. *Biomedical Chromatography*, 27(4), 451-457. <https://doi.org/10.1002/bmc.2812>.
4. Basnet N, Chidi CL (2019) Impact of pesticide and fertilizer on human health: a case study in Godawari Area, Lalitpur, Nepal. *The Geographic Base*, 6, 65-76. <https://doi.org/10.3126/tgb.v6i0.26168>.
5. Reeves WR, McGuire MK, Stokes M, Vicini JL (2019) Assessing the safety of pesticides in food: How current regulations protect human health. *Advances in Nutrition*, 10(1), 80-88. <https://doi.org/10.1093/advances/nmy061>.
6. Woo N, Ko SH, Park YJ (2013) Monitoring of pesticide residues in vegetables collected in Chungbuk, Korea. *The Korean Journal of Food and Nutrition*, 26(4), 865-878. <https://doi.org/10.9799/ksfan.2013.26>.
7. Kang HR, Park YB, Do YS, Jeong JA, Lee SB, Cho SH, Lee HK, Son JH, Lee MK et al. (2018) A safety survey on pesticide residues in tropical fruits depending on implementation of positive list system. *Journal of Food Hygiene and Safety*, 33(4), 310-315. <https://doi.org/10.13103/JFHS.2018.33.4.310>.
8. Kang MS, Park PH, Kim KY, Lim BG, Ryu KS, Lee YJ, Lim JH, Kang CW, Kim YH et al. (2019) Dissipation of bifenthrin and chlorothalonil in crown daisy during cultivation and their biological half-lives. *Journal of Food Hygiene and Safety*, 34(2), 191-198. <https://doi.org/10.13103/JFHS.2019.34.2.191>.
9. Jeon SO, Hwang JI, Kim TH, Kwon CH, Son YU, Kim DS, Kim JE (2015) Residual patterns of insecticides bifenthrin and chlorfenapyr in perilla leaf as a minor crop. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 34(3), 223-229. <https://doi.org/10.5338/KJEA.2015.34.3.29>.
10. Chung HW, Ha YG, Im MH, Shin JE, Do JA, Oh JH, Cho JH, Kwon KS, Park SH (2011) Establishment of 22 pesticide MRLs in agricultural products based on risk assessment. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 30(2), 166-172. <https://doi.org/10.5338/KJEA.2011.30.2.166>.
11. Lee JK, Woo HD (2010) Current status for management of pesticide maximum residue limits in foods. *Food Science and Industry*, 43(2), 2-23. <https://doi.org/10.23093/FSI.2010.43.2.2>.
12. Shimshoni JA, Sperling R, Massarwa M, Chen Y, Bommuraj V, Borisover M, Barel S (2019) Pesticide distribution and depletion kinetic determination in honey and beeswax: Model for pesticide occurrence and distribution in beehive products. *PLoS One*, 14(2), e0212631. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0212631>.
13. Lee KB, Kim N.W, Song NS, Lee JH, Jung SM, Shin MH, Choi SS, Kim JH, Sung SY (2019) A safety survey of pesticide residues in fruit products circulated in chungcheongnam-do province, Korea. *Journal of Food Hygiene and Safety*, 34, 421-430. <https://doi.org/10.13103/JFHS.2019.34.5.421>.
14. Svartz G, Acquaroni M, Pérez Coll C (2018) Differential sensitivity of developmental stages of the South American toad to a fungicide based on fludioxonil and metalaxyl-M. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(24), 23857-23863. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2445-9>.
15. Pavelková J, Lebeda A, Sedláková B (2014) Efficacy of fosetyl-Al, propamocarb, dimethomorph, cymoxanil, metalaxyl and metalaxyl-M in Czech *Pseudoperonospora cubensis* populations during the years 2005 through 2010. *Crop Protection*, 60, 9-19. <https://doi.org/10.1016/j.cropro.2014.02.006>.
16. Kim A, Kim BS, Chon KM, Lee H, Park YK, You AS, Park HH, Yun H J (2020) Assessment of contact and oral toxicity of four neonicotinoid insecticides to bumblebees (*Bombus terrestris*). *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 39(2), 106-113. <https://doi.org/10.5338/KJEA.2020.39.2.14>.
17. Boo KH (2018) Residual characteristics of insecticide dinotefuran in asparagus under greenhouse condition. *Journal of the Korea Academia-Industrial Cooperation Society*, 19(6), 375-381. <https://doi.org/10.5762/KAIS.2018.19.6.375>.

18. Watanabe E, Baba K, Miyake S (2011) Analytical evaluation of enzyme-linked immunosorbent assay for neonicotinoid dinotefuran for potential application to quick and simple screening method in rice samples. *Talanta*, 84(4), 1107-1111. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.03.019>.
19. Ford KA, Casida JE (2008) Comparative metabolism and pharmacokinetics of seven neonicotinoid insecticides in spinach. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(21), 10168-10175. <https://doi.org/10.1021/jf8020909>.
20. Chen X, Liu X, Dong B, Hu J (2018) Simultaneous determination of pyridaben, dinotefuran, DN and UF in eggplant ecosystem under open-field conditions: Dissipation behaviour and residue distribution. *Chemosphere*, 195, 245-251. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.011>.
21. Oh CH (2009) Monitoring of residual pesticides in herbal drug materials of Korea and China. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 82(5), 639-643. <https://doi.org/10.1007/s00128-009-9649-0>.
22. Pandey G, Dorrian SJ, Russell RJ, Oakeshott JG (2009) Biotransformation of the neonicotinoid insecticides imidacloprid and thiamethoxam by *Pseudomonas* sp. 1G. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 380(3), 710-714. <https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2009.01.156>.
23. Yao W, Zhang Z, Song S, Hao X, Xu Y, Han L (2019) Multi-residue analysis of 34 pesticides in black pepper by QuEChERS with d-SPE vs. d-SLE cleanup. *Food Analytical Methods*, 12(1), 176-189. <https://doi.org/10.1007/s12161-018-1350-7>.
24. Bonmatin JM, Giorio C, Girolami V, Goulson D, Kreuzweiser DP, Krupke C, Liess M, Long E, Marzaro M et al. (2015) Environmental fate and exposure; neonicotinoids and fipronil. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(1), 35-67. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3332-7>.
25. Lee YJ, Park MK, Kim KY, Park EM, Kang HG, Lim JH, Cho WH, Kim YH, Lee SY et al. (2017). Monitoring and safety assessment of pesticide residues and sulfur dioxide on functional rice products. *Journal of Food Hygiene and Safety*, 32(6), 493-499. <https://doi.org/10.13103/JFHS.2017.32.6.493>.
26. Jeon JS, Kwon MJ, O SH, Nam HJ, Kim HY, Go JM, Kim YH (2006) A survey on the pesticide residues on agricultural products on the markets in Incheon area from 2003 to 2005. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 25(2), 180-189. <https://doi.org/10.5338/KJEA.2006.25.2.180>.