



생산단계에서 소비단계 생식 쑥갓의 azoxystrobin 잔류량에 따른 위해성 평가

반선우, 오아연, 장희라*

호서대학교 생명보건대학 제약공학과

Risk Assessment of Azoxystrobin Residues in Fresh Crown Daisy from Farm to Fork

Sun-Woo Ban, A-Yeon Oh and Hee-Ra Chang* (Department of Pharmaceutical Engineering, College of Life & Health Sciences, Graduate School of Hoseo University, Asan 31499, Korea)

Received: 15 June 2023/ Revised: 20 June 2023/ Accepted: 26 June 2023

Copyright © 2023 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

Sun-Woo Ban

<https://orcid.org/0000-0002-1423-5893>

A-Yeon Oh

<https://orcid.org/0009-0006-8677-7540>

Hee-Ra Chang

<http://orcid.org/0000-0002-0307-7703>

Abstract

The biological half-life and dissipation rate of azoxystrobin in crown daisy were calculated to establish the pre-harvest residue limits (PHRLs). The pesticide residues were calculated after washing with five different processes to propose an effective process in the household and conducted a risk assessment to confirm dietary safety. Azoxystrobin was sprayed according to the critical good agricultural practices (cGAP) in two different field trials, and the samples were harvested 7 times. The limit of quantitation was 0.02 mg/kg, and the mean recoveries of azoxystrobin were within the range of 70~120% with below 20% coefficient variation at the concentration of 0.02 and 0.2 mg/kg. The biological half-lives were 7.4 and 4.7 days, and the dissipation rate constants were 0.0872 and 0.1217 in fields 1 and 2, respectively. The average removal rates were 58.13~78.13% by the different washing processes, and there were significant differences between the washing processes (one-way ANOVA analysis and post-hoc Duncan test, p -value<0.05). The residues of azoxystrobin in crown daisy were safe levels from farm

to fork after application with the critical good agricultural practice (cGAP) registered in Korea.

Key words: Azoxystrobin, Crown daisy, Dissipation, Pesticide Residues, Risk Assessment

서 론

최근 소비자의 인식이 높아지면서 식품이 건강에 미치는 영향 등을 고려하여 다양한 생식채소류의 섭취가 증가하고 있으며, 생식채소류 생산량 증가와 질적향상을 위하여 사용되는 농약과 관련하여 안전성 확보에 대한 소비자의 관심도 증가하고 있다[1-3]. 식품의약품안전처는 국내에서 재배되는 농산물의 잔류농약 안전관리를 위하여, 농약의 인체 위해성 평가에 근거한 농산물 섭취에 따른 인체의 안전한 수준인 농산물별 잔류허용기준(Maximum Residue Limit, MRL)을 설정하고, 소비자에게 유통되는 농산물의 안전성을 확보하기 위하여 유통 농산물의 잔류농약 검사를 수행하여 MRL을 초과하는 부적합 농산물의 유통을 차단하고 있다[4,5]. 농촌진흥청에서는 생산단계에서 농산물이 MRL을 초과하지 않도록 농약의 사용횟수, 조제방법, 최종약제살포 후 수확일을 제시하는 농약안전사용기준을 설정하고, 식품의약품안전처는 농산물의 생산단계 농약잔류허용기준(Pre-Harvest Residue Limit, PHRL)을 설정하고 있으며, 출하 10일전까지 일자별 잔류허용기준을 제시함으로써 MRL을 초과하는 부적합 농산

* Corresponding author: Hee-Ra Chang
Phone: +82-41-540-9696; Fax: +82-41-540-9696;
E-mail: hrchang@hoseo.edu

물이 출하되어 유통되는 것을 사전에 예방하고 있다[6-9]. 현재, 농산물에 설정된 농약의 PHRL(138종 농약, 1,241개 농산물 품목)은 MRL과 비교하여 9.7% 수준으로 기준수가 낮아서, 유통단계 농산물의 안전성 확보를 위하여 잔류농약 안전성 검사에서 MRL을 초과하는 부적합 빈도가 높은 농산물 및 농약에 대한 PHRL 설정이 필요하다[10]. 2016~2021년 인천, 경기지역 유통 농산물에서 부적합 농산물은 시설재배 조건에서 연중 수확이 가능한 엽채류가 70% 이상으로 높았으며, 엽채류 중 쑥갓은 매년 지속적으로 부적합이 발생하여 잔류농약에 대한 안전성 확보를 위한 방안으로 쑥갓에 등록된 농약의 생산단계 잔류허용기준 설정을 위한 연구가 필요 하다[11]. 생산단계부터 유통단계까지 농산물 중 잔류농약이 MRL 이하의 안전한 수준으로 관리되어도, 소비자는 가정에서 농산물 섭취시 잔류농약에 대한 막연한 불안감이 있으며, 불안감 해소 방안으로 농산물의 세척방법에 따른 농약 잔류량 감소에 관한 연구들이 수행되었으나, 연구 방법에 있어 구입한 농산물에 농약을 침지 등의 방법으로 처리한 후 세척하는 방법으로[12-14], 실제 농산물의 생산단계에서 살포된 농약의 잔류량이 반영된 농산물의 세척방법에 따른 농약잔류량 감소에 관한 연구는 부족한 상황이다.

본 연구는 소비자의 수요가 증가하고 있는 생식 엽채류에서 잔류농약 부적합 빈도가 높은 쑥갓에 대하여 생산단계 잔류허용기준이 설정되어 있지 않고, 엽채류에서 부적합 빈도가 높은 살균제 azoxystrobin의 생산단계에서 잔류량 감소시험과 수확한 시료의 세척방법에 따른 농약잔류량 감소시험 결과로부터 생산단계에서 소비단계까지의 위해성 평가를 수행하여 농약의 안전관리를 위한 기초자료로 활용하고자 한다.

재료 및 방법

시험약제 및 시약

포장시험에 사용한 농약제품은 쑥갓에 등록된 critical good agricultural practices(cGAP)에 해당되는 azoxystrobin 21.7% 액상수화제(탑앤팍, Hanearl science, Taebaek, Korea)제품을 사용하였다. 잔류분석을 위한 azoxystrobin 표준품은 순도 99.5%로 Dr. Ehrenstorfer GmbH (Augsbug, Germany), 유기용매는 HPLC grade의 acetone, dichloromethane, acetonitrile, n-hexane 및 water를 J.T.Baker (Radnor, PA, USA), 시약은 특급으로 sodium sulfate 및 sodium chloride를 Junsei chemical(Tokyo, Japan), solid phase extraction cartridge(florisil 1 g, 6 mL)는 Agilent Technologies (Santa Clara, CA, USA) 제품을 사용하였다. 생산단계에서 수확한 시료의 세척방법에 따른 농약잔류량

감소시험을 위한 세척제품은 과일채소용 세척제(살림백서 주방세제, Organic K, Chilgok, Korea), 베이킹 소다(한입 100%, LG Household & Health Care, Seoul, Korea), 칼슘파우더(리노베라, Eco biotech, Hwaseong, Korea) 및 식초(양조식초, Ottogi, Eumseong, Korea)를 구입하여 사용하였다.

포장시험, 시료처리 및 저장안정성

생산단계 농약잔류량 감소확인을 위한 시설재배 조건의 시험포장은 지리적인 차이를 반영하기 위하여 위도상으로 약 40 km의 차이가 있는 2개 포장을 선정하였고, 시험포장 1은 충북 청주시, 시험포장 2는 경기도 평택시에 위치하였다. 각 시험포장의 시험구는 처리구 3반복, 무처리구 1반복으로 구성하였다. 시험농약의 살포를 위한 조제는 농촌진흥청에서 고시한 안전사용기준에 따라 시험농약(azoxystrobin 21.7% 액상수화제) 5 mL을 취하여 10 L 물로 2,000배 희석하였다 (Table 1). 조제 시험농약의 살포는 소형 엔진 배부식 분무기 EL969-1(Perfect EL, Siheung, Korea)을 사용하였고, calibration을 수행하여 분무기가 일정하게 작동하는 것을 확인한 후, 약 1.2 L/min로 안전사용기준에 적합하게 7일 간격 2회 경엽처리하였다. 시험농약 살포부터 시료수확까지의 포장시험 기간은 2020년 4월 3일부터 4월 30일이었으며, 시험농약 2회 살포후, 시료의 수확은 0 (최종 살포 2시간 후), 1, 3, 5, 7, 10일 및 14일차에 1 kg 이상의 유통 가능한 상태의 시료를 polyethylene bag에 채취하고, 24시간 이내에 잔류분석 실험실로 운반하였다. 실험실로 운반한 시료는 변질된 일과 뿌리를 제거하고, deep freezer(-70°C)에 24시간 동안 급속 냉동한 시료를 마쇄하여 균질한 후, 보관시료와 분석시료로 분리하여 잔류분석 수행 전까지 냉동보관(-20°C 이하)하였다. 보관기간 동안 시료 중 azoxystrobin의 안정성 확인을 위하여 무처리 시료에 azoxystrobin 표준용액을 1.0 mg/kg 수준으로 3반복 처리하여 동일한 냉동조건(-20°C 이하)에서 잔류분석 완료일까지 보관하였다.

분석법 확립 및 농약 잔류량 분석

분석법 정량한계는 signal to noise ratio (S/N)가 10 이상인 최소검출량으로부터 시료 무게(g), 기기 주입량(μl), 분석용액의 최종부피(mL) 및 희석배수를 고려하여 산출하였다. 적선성은 azoxystrobin 1,000 mg/kg 저장표준용액 10 mL 조제 후, 검량선 표준용액 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2 및 5 mg/L을 조제하여 확인하였다. 회수율시험은 분석법 정량한계 및 정량한계 10배의 2개 농도수준, 3반복으로 수행하였고, 분석용 시료 20 g에 표준용액을 처리한 후, acetone 100 mL을 가하여

Table 1. The critical good agricultural practice(cGAP) of azoxystrobin on crown daisy in Korea

Formulation type	Active ingredient (%)	Dilution	Application No. (Interval between applications)	Pre-harvest interval (days)
Suspension concentrate	21.7	2,000	2 (7 days)	7

20분간 교반(250 rpm)으로 하여 추출하였다. 추출액은 buchner funnel를 이용하여 110 mm의 Whatman Grade 6 여과지(Amersham, UK)로 감압·여과한 후, 30 mL의 acetone을 이용하여 추출용기 및 추출 잔류물을 세척하면서 여과하였다. 500 mL 분액여두에 추출액, 포화식염수 20 mL 및 중류수 80 mL를 첨가한 후 dichloromethane 100 mL 및 50 mL로 2회 분배하였고, 유기용매층은 sodium sulfate에 통과시켜 수분을 제거하고, EYELA rotary evaporator N-1110 Series (Tokyo, Japan)를 이용하여 감압 농축하였다. 농축 건고물은 acetone/n-hexane (5/95, v/v) 2 mL로 재용해한 후 n-hexane 5 mL로 활성시킨 Florisil SPE cartridge (1 g, 6 mL)에 시료용액 2 mL을 넣고, acetone/n-hexane (5/95, v/v) 10 mL로 세척한 후, acetone/n-hexane (45/55, v/v) 10 mL로 용출하여 rotary vacuum evaporator로 농축하였다. 농축건고물은 2 mL의 acetonitrile로 재용해하고 0.2 μ m PTFE filter (Amersham, UK)로 여과한 분석용액(20 μ L)을 HPLC-DAD로 분석하였다. HPLC-DAD (Agilent 1260 Infinity Series, USA)의 기기조건은 Luna C₁₈ (250 x 4.6 mm, 5 μ m, Phenomenex)을 사용하여, 이동상의 조성을 water/acetonitrile (55/45, v/v)의 isocratic으로 설정하고, 유속 1.0 mL/min, 시료주입량 20 μ L, 검출파장 225 nm로 설정하였다. 생산단계 포장시험 시료, 저장안정성 시료 및 세척시료의 azoxystrobin의 잔류량 분석은 회수율시험과 동일한 방법으로 3반복 수행하였다.

생물학적 반감기 및 감소상수

생산단계 시설재배 포장시험에서 azoxystrobin 21.7% 액상수화제를 안전사용기준에 따라 조제하고, 2회 경엽 처리한 후 채취한 0(최종 살포 2시간 후), 1, 3, 5, 7, 10일 및 14일차의 쑥갓시료 중 azoxystrobin의 일자별 잔류량의 평균값을 시험포장별로 Excel (Microsoft Excel 2016)을 이용한 회귀분석을 실시하여 일차방정식(first order kinetics)으로 $C_t = C_0 e^{-kt}$ (C_t : 잔류량, C_0 : 초기농도, k : 감소상수, t : 시간)의 회귀식을 구하고(MFDS, 2014), F-test와 t-test에 의한 유의성을 확인한 후, 반감기와 95% 신뢰수준의 감소상수 최소값을 산출하였다(Table 2)[5,10].

세척방법에 따른 잔류농약 제거율

세척방법에 따른 잔류농약 제거를 위한 시료는 약제 살포

후 시험포장 1의 최종 약제 살포 후 3일차에 채취한 시료를 사용하였다. 세척 후 잔류량 확인을 위한 시료는 실험실로 운반하여 면질된 잎과 뿌리를 제거하고, 일반가정에서 잔류농약을 제거하기 위하여 사용하는 5가지 세척방법(수돗물, 과일채소용 세척제, 베이킹 소다, 칼슘파우더 및 식초)으로 세척하였고[12,13,15], 세척방법은 제품에 기재되어 있는 사용법에 따라 수돗물 6 L 기준 과일채소용 세척제는 9 g, 베이킹 소다는 60 g, 칼슘파우더는 3 g 및 식초는 300 mL을 사용하여 조제한 후, 쑥갓 시료 300 g을 세척방법별로 조제한 세척액(6 L)에 1분 동안 담근 후, 유속 6 L/min로 흐르는 물에 30초간 2회 세척하였다(MFDS, 2016). 세척 후 실온에서 물기를 제거한 시료는 deep freezer(-70°C)에 24시간 동안 급속 냉동한 후, 마쇄 및 균질화하여 잔류분석 수행 전까지 -20°C 이하에서 냉동 보관하였다. 세척시료의 azoxystrobin 잔류량 분석은 회수율시험과 동일한 방법으로 수행하였다.

시험포장 1의 최종약제 살포 후, 3일차 시료의 세척 전·후의 azoxystrobin의 잔류량으로부터 세척에 의한 잔류농약 제거율(%)을 산출하였다.

$$\text{농약 제거율(%)} = \left(1 - \frac{\text{세척 후 잔류량(mg/kg)}}{\text{3일차 시료의 잔류량(mg/kg)}} \right) \times 100$$

세척방법별 잔류농약 제거율의 유의성은 SPSS (Statistical Package for the Social Science, Ver. 18.0, SPSS Inc., Chicago, IL, USA) 일원분산분석(one-way Analysis of variation, ANOVA)과 사후분석(Duncan test)을 유의수준 0.05에서 확인하였다.

생식 쑥갓 섭취에 따른 azoxystrobin 위해성 평가

식품 중 잔류농약의 인체 위해성은 인체노출량인 일일섭취추정량(estimated daily intake, EDI)과 인체 안전기준으로 설정되어 있는 일일섭취허용량(acceptable daily intake, ADI)을 비교하여 평가하고 있으며, Codex 및 식약처에 설정되어 있는 azoxystrobin ADI는 0.2 mg/kg·bw/day이다(MFDS, 2008)[16]. 본 연구는 쑥갓의 생산단계에서 azoxystrobin 농약살포 직후(0일차), 안전사용기준의 수확일(7일차) 잔류량과 세척에 의한 제거율을 고려한 소비단계의 잔류량 노출평가를 수행하기 위하여 2020년 국민건강영양조사 제8기에서 제시하고 있는 한국인 연령별 쑥갓 일일섭취량과 평균체중을 적용하

Table 2. Dissipation regression analysis and biological half-life of azoxystrobin in crown daisy

Crops	Crown daisy		
Field No.	Field 1	Field 2	Average
Dissipation regression curve ^{a)}	$y = 19.5726e^{-0.0938x}$ ($R^2 = 0.9963$)	$y = 27.5774e^{-0.1489x}$ ($R^2 = 0.9754$)	$y = 23.5022e^{-0.1217x}$ ($R^2 = 0.9849$)
Biological half-life	7.4	4.7	5.7
Dissipation rate constant ^{b)}	0.0872 ~ 0.1004	0.1217 ~ 0.1761	0.1044 ~ 0.1390

^{a)} Significant at $p < 0.05$ by the F-test.

^{b)} Significant at $p < 0.05$ by the t-test.

였고, 노출평가 결과를 ADI와 비교하여 위험성을 평가하였다(KHIDI, 2020)[17,18].

$$\text{EDI}(\text{mg/kg} \cdot \text{bw/day}) = \frac{\text{농약 잔류량}(\text{mg/kg}) \times \text{일일 섭취량}(\text{kg/day})}{\text{연령별 평균 체중}(\text{kg})}$$

$$\% \text{ADI} = \frac{\text{EDI}(\text{mg/kg} \cdot \text{bw/day})}{\text{ADI}(\text{mg/kg} \cdot \text{bw/day})} \times 100$$

결과 및 고찰

분석법 확립

Azoxystrobin의 분석법 정량한계는 0.02 mg/kg로 식약처 생산단계 농약 잔류시험 매뉴얼(2014)에 제시된 0.05 mg/kg 이하에 적합하였다. 검량선 표준용액(0.1, 0.2, 0.5, 1, 2 및 5 mg/L)의 크로마토그램 피크 면적과 농도를 이용하여 산출된 회귀식은 $y=2.64215x+1.47726$ 이었고, 결정계수는 $r^2=0.999$ 로 직선성을 확인하였다. 분석법 정량한계 및 정량한계 10배 수준의 회수율 및 변이계수(Coefficient of Variation, CV)는 각각 73.9-101.6%, 2.3-11.7%로 회수율은 70-120% 및 CV는 20% 이하로 식약처의 분석법 허용기준에 적합하였고, 쑥갓 중 azoxystrobin은 분석이 완료되는 51일간 -20°C 이하의 냉동보관조건에서 회수율 73.9-80.4%, CV 4.1%로 안정하였다(MFDS, 2014).

생물학적 반감기 및 감소상수

시설재배 쑥갓에 Azoxystrobin 21.7% 액상수화제를 안전사용기준에 적합하게 처리한 후, 0일차의 쑥갓 중 azoxystrobin의 평균 잔류량은 시험포장 1, 2에서 각각 19.1 ± 2.6 mg/kg, 30.2 ± 2.0 mg/kg이었고, 최종약제 살포 후 수확일인 7일차의 시험포장 1, 2에서 평균 잔류량은 각각 9.8 ± 0.5 mg/kg, 8.8 ± 1.1 mg/kg이었다(Fig. 1). 쑥갓 중 azoxystrobin의 MRL은 30 mg/kg으로 설정되어 있으며, 시험포장 1 및 2에서 각각 농약 살포 후 0일차 및 1일차부터 잔류허용기준 이하였고, 수확일인 7일차는 시험포장 1, 2에서 각각 잔류허용기준의 32.58% 및 29.26% 수준이었다. 쑥갓 중 azoxystrobin의 일자별 잔류량으로 산출한 회귀식은 시험포장 1에서 $y=19.5726e^{-0.0938x}$ ($R^2=0.9963$), 시험포장 2에서 $y=27.5774e^{-0.1489x}$ ($R^2=0.9754$), 2개 시험포장 일자별 평균 잔류량의 회귀식은 $y=23.5022e^{-0.1217x}$ ($R^2=0.9849$)이었고, 회귀식의 감소상수에 대한 95% 신뢰구간은 시험포장 1, 2에서 각각 0.0938 ± 0.0066 , 0.1489 ± 0.0272 , 2개 시험포장 일자별 평균 잔류량의 감소상수에 대한 95% 신뢰구간은 0.1217 ± 0.0173 이었다(Table 2). 시험포장 1, 2의 감소상수 최소값은 각각 0.0872, 0.1217, 2개 시험포장 일자별 평균 잔류량에 의한 감소상수 최소값은 0.1044였고, 시험포장 1, 2의 생물학적 반감기는 각각 7.4일, 4.7일, 시험포장 1, 2의 평균 잔류량에 의한 생물학적 반감기는 5.7일이었다(Table 2). 엽채류에서 azoxystrobin의 생물학적 반감기는 갯기름나물 10.7일, 근대 5-8일, 시금치 7.9-13일, 엉갈이배추 6.3-7.4일, 치커리 4.9-5일, 상추 4.87-6.23일로 쑥갓 중 azoxystrobin의 반감기와 유사하였다(MFDS, 2019; MFDS, 2022)[19-21]. 생산단계

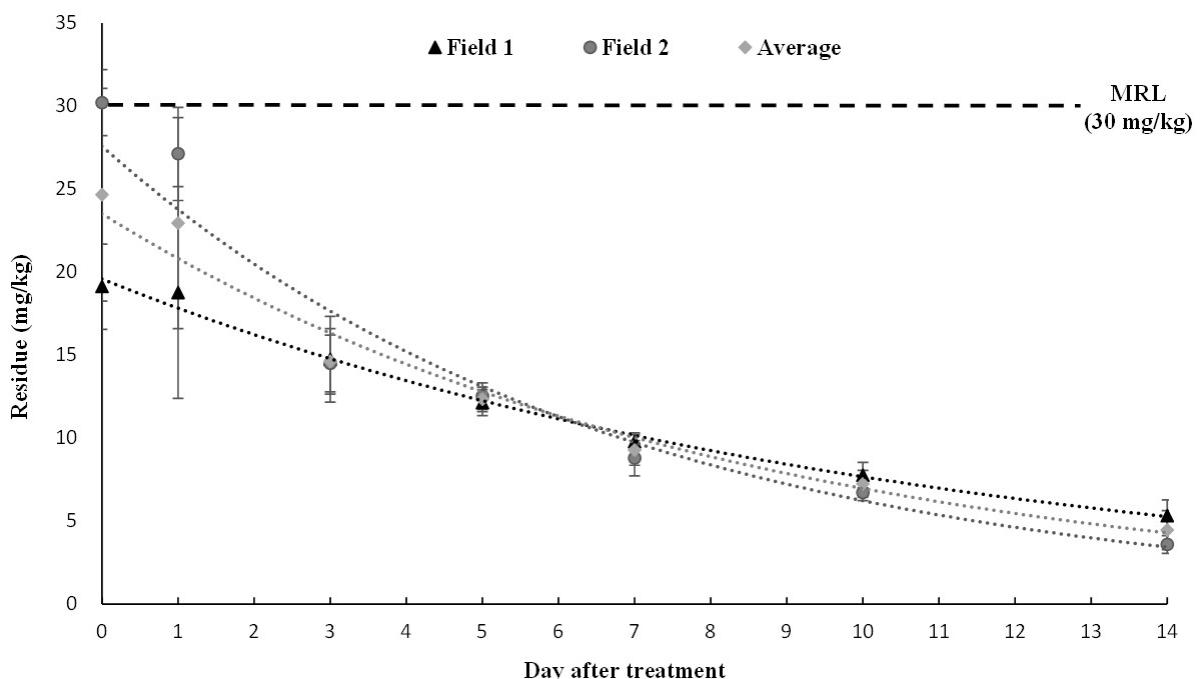


Fig. 1. Residual patterns of azoxystrobin in crown daisy under green-house condition trials reflecting critical good agricultural practice.

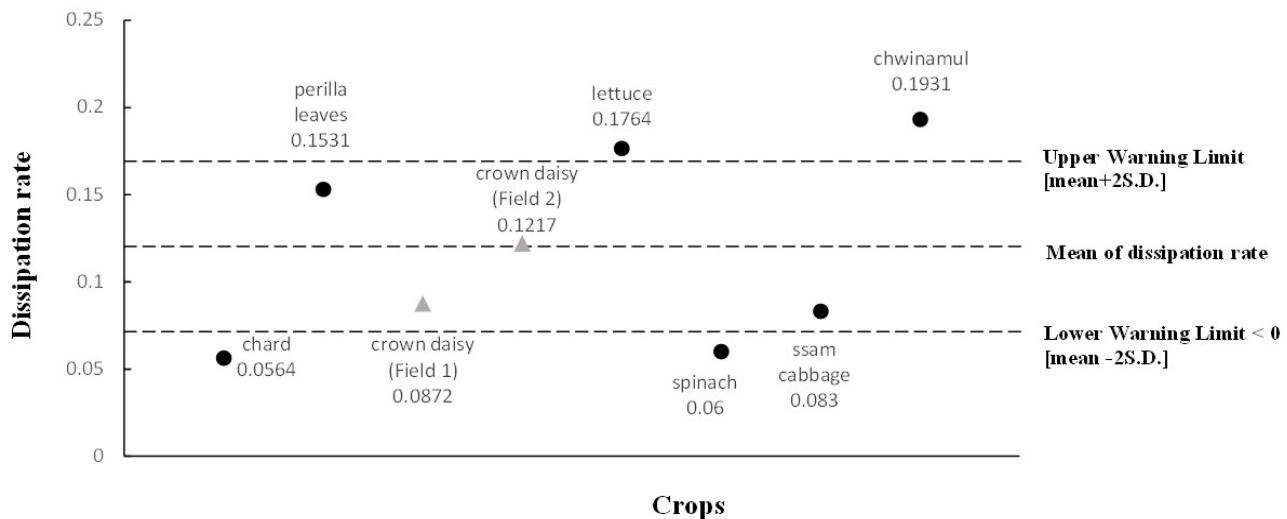


Fig. 2. Dissipation rate constants evaluation of azoxystrobin on crown daisy with leafy vegetables proposed by MFDS.

잔류허용기준에 고시되어있는 azoxystrobin의 엽채류(근대, 들깻잎, 상추, 시금치, 엇갈이배추, 취나물)에서 감소상수와의 유사성을 확인하고자 엽채류 감소상수의 평균값 \pm 2SD를 95% 신뢰범위로 설정하여 비교한 결과, 쑥갓 중 azoxystrobin 감소상수는 95% 신뢰범위에 포함되어 엽채류에서의 감소특성과 유사하였다(MFDS, 2022, Fig. 2)[22-24].

세척에 따른 잔류농약 제거효과 비교

쑥갓의 세척방법에 따른 azoxystrobin의 세척 전과 후의 잔류량으로부터 산출된 농약제거율은 수돗물, 과일채소용 세척제, 베이킹소다, 칼슘파우더 및 식초에서 각각 $58.13\pm11.69\%$, $78.13\pm7.87\%$, $70.29\pm3.65\%$, $62.76\pm8.40\%$ 및 $75.11\pm9.78\%$ 였으며, 쑥갓 중 azoxystrobin의 세척방법별 제거율은 SPSS

통계프로그램을 이용한 ANOVA분석의 사후분석(Duncan test) 결과, 세척방법(수돗물, 과일채소용 세척제, 베이킹 소다, 칼슘파우더, 식초)간 비교에서 과일채소용 세척제 및 식초를 이용한 세척방법의 잔류농약 제거율이 수돗물을 이용한 세척방법의 제거율보다 유의적으로 높았다(Table 3). Kim 등[25]은 포장시험에서 농약 살포 후 0일차 채취하여 상추의 물세척(수돗물에 1분 침지 후, 물교환 후 30초간 저어주면서 세척)에 의한 azoxystrobin 제거율이 75.3%였고, Yang 등[26]은 유통되는 참나물, 시금치 및 깻잎 중 azoxystrobin의 토양과 불순물을 제거하는 정도의 물세척에 따른 농약제거율이 64% 이상으로 본 연구의 물 세척에 따른 농약 제거율과 유사하였다[25,26]. 채소류 중 농약의 세척에 따른 제거율 연구들은 농약에 농산물을 침지한 후 일정시간 경과한 시료를 적용하고 있

Table 3. Residue concentration and removal efficiency of azoxystrobin in crown daisy after washing

	Test plot number			Mean \pm Standard Deviation
	1	2	3	
3 Days of residue concentration (mg/kg)	17.68	12.83	13.69	14.73 ± 2.59
Residue Concentration after washing (mg/kg)				
Water	5.25	5.50	7.26	6.00 ± 1.09
Type 1 detergent ^{a)}	2.26	3.41	3.59	3.09 ± 0.72
Baking soda	4.53	3.96	4.47	4.32 ± 0.32
Calcium powder	4.87	5.46	5.70	5.34 ± 0.43
Vinegar	2.60	4.39	3.53	3.50 ± 0.90
Removal efficiency (%) ^{b)}				
Water	70.28	57.15	46.96	58.13 ± 11.69 a
Type 1 detergent	87.21	73.40	73.77	78.13 ± 7.87 b
Baking soda	74.37	69.17	67.33	70.29 ± 3.65 ab
Calcium powder	72.45	57.46	58.36	62.76 ± 8.40 ab
Vinegar	85.31	65.82	74.20	75.11 ± 9.78 b

^{a)} Type 1 detergent for fruits and vegetables wash.

^{b)} Removal efficiency (%) = (1 - Residue Concentration after washing / 3 days of residue concentration) \times 100.

Different letters are significantly difference between the groups as a result of one-way ANOVA analysis and post-hoc Duncan test ($p<0.05$).

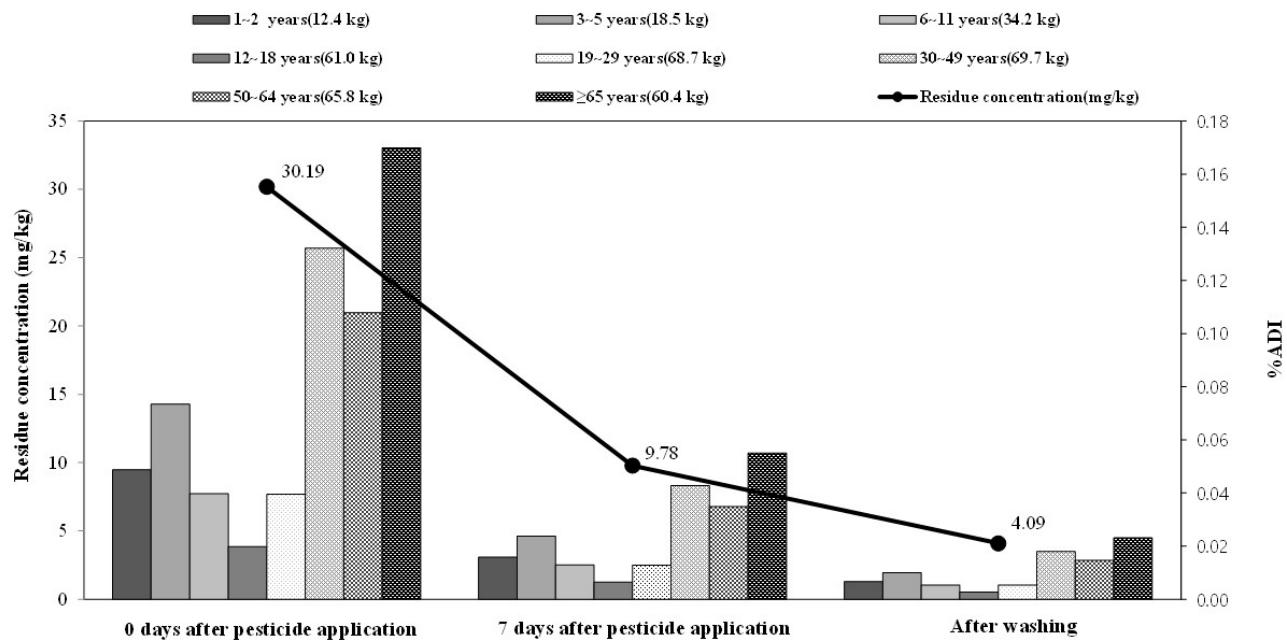


Fig. 3. Dietary risk assessment for azoxystrobin residues in crown daisy.

으며, 이는 농산물에 농약이 부착되는 재배환경이 반영되지 않은 시료를 기준으로 세척에 의한 잔류농약의 제거율이 산출된다[12-14,27]. 본 연구에서는 재배단계에서 농약 살포 후 시간의 경과에 따른 농산물의 epicuticular wax 및 cuticular membrane에 흡착되는 시간을 고려하고, 수확일은 낮은 잔류량으로 세척에 의한 제거율을 산출이 어려울 것을 판단되어, 농약 살포 후 3일이 경과한 쑥갓 시료를 채취하여 세척 연구를 수행하였다[26,27]. 쑥갓 중 azoxystrobin의 잔류농약은 식약처에서 제시하는 물세척(1분간 담근 후 30초간 2회 세척)으로 평균 60% 수준이 제거되고, 과일채소용 세척제 및 식초를 이용한 세척으로 평균 75% 이상이 제거되어, 가정에서 세척과정을 통하여 잔류농약 감소효과가 높아지는 것을 확인하였다.

쑥갓에서 azoxystrobin 잔류에 따른 위해성 평가

쑥갓 재배시 azoxystrobin의 살포 직후(0일차), 수확일(7일차)의 노출평가를 위한 잔류량은 시험포장 1과 2의 평균 잔류량 중 높은 잔류량인 0일차는 30.19 mg/kg(시험포장 2), 7일차는 9.78 mg/kg(시험포장 1)을 적용하였고, 수확일 후 세척에 의한 잔류량은 4.09 mg/kg으로 worst case(물세척, 58.13%)의 제거율을 반영하여 산출하였다. 노출평가는 국민건강영양조사 국내 연령별 평균체중(kg) 및 연령별 쑥갓 일일 섭취량(kg)을 적용하여 수행하였고, 노출평가 결과를 azoxystrobin ADI와 비교하여 위해성 평가를 수행하였다(KHIDI, 2020)[1,2,28-30]. 국민건강영양 조사에 근거한 쑥갓 일일 섭취량은 1-2세 0.04 g, 3-11세 0.09 g, 12-18세 0.08 g, 19-29세 0.18 g, 30-49세 0.61 g, 50-64세 0.47 g 및 65세 이상 0.68 g으로, 연령대별 평균 체중과 쑥갓의 azoxystrobin 잔류량을 고려한 노출평가 결과를 ADI와 비교하여 %ADI를 산출한 결과, 평균 체중(60.4 kg) 대비 쑥갓 일일

섭취량이 많은 65세 이상의 %ADI가 가장 높았으나, 농약 살포 직후(0일차) 및 수확일(7일차)의 azoxystrobin 잔류량에 근거한 %ADI가 각각 0.17% 및 0.06%로 위해성이 매우 낮은 것을 확인하였고, 소비단계에서 세척 후에 잔류량에 의한 노출평가 결과를 적용하여 산출한 %ADI가 65세 이상에서 0.03%로 산출되어, 쑥갓의 생산단계부터 소비단계까지 azoxystrobin의 잔류량은 인체 위해성이 매우 낮은 것을 확인하였다(Fig. 3). 생식 채소류의 생산단계부터 소비단계에 잔류할 수 있는 농약의 위해성에 대한 연구는 생식 채소류 섭취에 따른 농약에 대한 소비자의 안전성을 평가하는 기초자료로 활용될 수 있다.

Note

The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgement

This research was supported by the Ministry of Food and Drug Safety, Republic of Korea (grant number: 20162MFDS602).

References

1. Kim JY, Lee SM, Lee HJ, Chang MI, Kang NS, Kim NS, Kim H, Cho YJ, Jeong J et al. (2014) Monitoring and risk assessment of pesticide residues for circulated agricultural commodities in Korea-2013. The Korean Society for Applied Biological Chemistry, 57

- (3), 235-242. <https://doi.org/10.3839/jabc.2014.037>.
2. Ryu KS, Park PH, Kim KY, Lim BG, Kang MS, Lee YJ, Kang CW, Kim YH, Lee SY et al. (2018) Monitoring and risk assessment of pesticide residues in agricultural products for raw juice in Gyeonggi-Do, Korea. *Journal of Food Hygiene and Safety*, 33(5), 339-346. <https://doi.org/10.13103/JFHS.2018.33.5.339>.
3. Seo J, Ha D, Lee H, Oh M, Park J, Shin H, Kim E (2010) The degradation patterns of two pesticides in spinach by cultivation, storage and washing. *Journal of Food Hygiene and Safety*, 25(2), 91-99.
4. Kim HJ, Hwang KW, Sun JH, Lee TH, Jeong KS, Moon JK (2022) Residual characteristics of insecticide flu-bendiamide in kale. *Journal of Applied Biological Chemistry*, 65(3), 173-181. <https://doi.org/10.3839/jabc.2022.023>.
5. Park JS, Yang SH, Choi H (2017) Residue patterns and biological half-lives of pyridalyl and fluopicolide in watermelon. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 36(1), 50-56. <https://doi.org/10.5338/KJEA.2017.36.1.08>.
6. Yang SH, Lee JI, Choi H (2020) Residue dissipation patterns of indoxacarb and pymetrozine in broccoli under greenhouse conditions. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 39(1), 75-82. <https://doi.org/10.5338/KJEA.2020.39.1.10>.
7. Kang MS, Park PH, Kim KY, Lim BG, Ryu KS, Lee YJ, Lim JH, Kang CW, Kim YH (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>.
8. Park JH, Lim JS, Yoon JY, Moon HR, Han YH, Lee YJ, Lee KS (2012) Establishment of pre-harvest residue limits (PHRLs) of insecticide clothianidin and fungicide fluquinconazole on peaches during cultivation period. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 31(3), 271-276. <https://doi.org/10.5338/KJEA.2012.31.3.271>.
9. Moon HR, Park JH, Yoon JY, Na ES, Lee KS (2013) Establishment of pre-harvest residue limits (PHRLs) of fungicide fenarimol and insecticide flufenoxuron in peaches during cultivation period. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 32(2), 136-141. <https://doi.org/10.5338/KJEA.2013.32.2.136>
10. Oh AY, Ban SW, Chang HR (2023) Residual characteristics of lufenuron in crown daisy and chamnamul for establishing pre-harvest residue limit. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 42(1), 21-27. <https://doi.org/10.5338/KJEA.2023.42.1.04>.
11. Park JE, Lee MY, Kim SH, Song SM, Park BK, Seo SJ, Song JY, Hur MJ (2019) A survey on the residual pesticides on agricultural products on the markets in Incheon from 2016 to 2018. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 38(3), 205-212. <https://doi.org/10.5338/KJEA.2019.38.3.20>.
12. Ahn S, Kim KD, Lee JN, Im JS, Nam CW, Jung JC, Lee EH (2008) Removal efficiency of pesticide residues in Chinese cabbage produced in highland by washing. *Korean Journal of Horticultural Science & Technology*, 26(4), 400-405.
13. Kawk SY, Lee SH, Jeong HR, Nam AJ, Sarker A, Kim HY, Lim UK, Cho HJ, Kim JH (2019) Variation of pesticide residues in strawberries by washing and boiling processes. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 38(4), 281-290. <https://doi.org/10.5338/KJEA.2019.38.4.38>.
14. Lee JM, Lee HR, Nam SM (2003) Removal rate of residual pesticides in perilla leaves with various washing methods. *Korean Journal of Food Science and Technology*, 35(4), 586-590.
15. Ku PT, Jin SH, Kang JM, Kwon HD, Park SH, Lee JY (2005) A study on the removal efficiency of pesticide residues in fruits and vegetables treated by additional materials. *Journal of Applied Biological Chemistry*, 48(4), 388-393.
16. Lee MG, Shim JH, Ko S, Chung HR (2010) Research trends on the development of scientific evidence on the domestic maximum residue limits of pesticides. *Korean Society of Food Science and Technology*, 43(2), 41-66. <https://doi.org/10.23093/FSI.2010.43.2.41>.
17. Nakken W, hongsibsong S, Xu ZL, Kosashunhanan N, Kerdnoi T, Prapamontol T, Patarasiriwong V (2023) Health risk assessment from organophosphate insecticides residues in commonly consumed vegetables of local markets, Northern Thailand. *Journal of Health Research*, 37(3), 153-162. <https://doi.org/10.56808/2586-940X.1009>.
18. Song MH, Yu JW, Kim J, Lee K, Ko R, Keum YS, Lee J (2022) Residual characteristics and risk assessments of metalaxyl-m and dinotefuran in crown daisy. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 41(2), 108-114. <https://doi.org/10.5338/KJEA.2022.41.2.14>.
19. Farha W, Abd El-Aty AM, Musfiqur Rahman MD, Humayun Kabir MD, Chung HS, Lee HS, Jeon JS, Wang J, Chang BJ, Shin HC, Shim JH (2017) Dynamic residual pattern of azoxystrobin in Swiss chard with contribution to safety evaluation. *Biomedical Chromatography*, 31(12), 1833-1840. <https://doi.org/10.1002/bmc.4250>.

- atography, 32, e4092. <https://doi.org/10.1002/bmc.4092>.
20. Fenoll J, Hellen P, Camacho MM, Lopez J, Gonzalez A, Lacasa A, Flores P (2008) Dissipation rates of procymidone and azoxystrobin in greenhouse grown lettuce and under cold storage conditions. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 88 (10), 737-746. <https://doi.org/10.1080/03067310801975118>.
21. Kim YJ, Song JW, Choi SG, Kim JH (2021) Residual characteristics of fungicides azoxystrobin, fluxapyroxad, and penthiopyrad on *peucedanum japonicum* thunb. *The Korean Journal of Pesticide Science*, 25(4), 415-424. <https://doi.org/10.7585/kjps.2021.25.4.415>.
22. Buchenau T, Amkreutz M, Bruening H, Mayer B (2023) Influence of contour scan variation on surface, bulk and mechanical properties of LPBF-Processed AlSi7Mg0.6. *Materials*, 16(8), 3169. <https://doi.org/10.3390/ma16083169>.
23. Dunstan DA, Scott N (2019) Clarification of the cut-off score for Zung's self-rating depression scale. *BMC Psychiatry*, 19, 177. <https://doi.org/10.1186/s12888-019-2161-0>.
24. Hwang EJ, Park JE, Do JA, Chung HW, Chang HR (2017) Residual dissipation based on crop commodities classification of boscalid and spinetoram on crown daisy and sweet pepper under green houses. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 36(3), 184-192. <https://doi.org/10.5338/KJEA.2017.36.3.29>.
25. Kim JA, Seo JA, Lee HS, Im MH (2020) Residual characteristics and processing factors of azoxystrobin during eggplant and lettuce processing. *Journal of Applied Biological Chemistry*, 63(1), 51-60. <https://doi.org/10.3839/jabc.2020.007>.
26. Yang A, Park JH, El-Aty AM Abd, Choi JH, Oh JH, Do JA, Kwon K, Shim KH, Choi OJ, Chim JH (2012) Synergistic effect of washing and cooking on the removal of multi-classes of pesticides from various food samples. *Food Control*, 28, 99-105. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2012.04.018>.
27. Guardia-Rubio M, Ayora-Cañada MJ, Ruiz-Medina A (2007) Effect of washing on pesticide residues in olives. *Journal of Food Science*, 72(2), C139-C143. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2006.00252.x>.
28. Park BK, Kwon SH, Yeom MS, Joo KS, Heo MJ (2022) Detection of pesticide residues and risk assessment from the local fruits and vegetables in Incheon, Korea. *Scientific Reports*, 12(1), 9613. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-13576-5>.
29. Saini RK, Shin Y, Ko R, Kim J, Lee K, An D, Chang HR, Lee JH (2023) Dissipation kinetics and risk assessment of spirodiclofen and tebufenpyrad in *Aster scaber* Thunb. *Foods*, 12(2), 242. <https://doi.org/10.3390/foods12020242>.
30. Seo YH, Cho TH, Hong CK, Kim MS, Cho SJ, Park WH, Hwang IS, Kim MS (2013) Monitoring and risk assessment of pesticide residues in commercially dried vegetables. *Preventive Nutrition and Food Science*, 18(2), 145. <https://doi.org/10.3746/pnf.2013.18.2.145>.