

Research Article



CrossMark

Open Access

피나물 중 boscalid 및 pyraclostrobin의 토양 처리시 잔류특성 및 안전성 평가

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

¹건국대학교 상허생명과학대학 식량자원과학과, ²한국건설생활환경시험연구원 바이오본부

Residue Characteristics and Risk Assessment of Pesticides (Boscalid and Pyraclostrobin) in *Hylomecon vernalis*

Ji-Woo Yu¹, Min-Ho Song¹, 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: 4 June 2022/ Revised: 14 June 2022/ Accepted: 16 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 aimed to determine characteristics of residues of the soil-treated boscalid and pyraclostrobin within *Hylomecon vernalis* and to evaluate the risks from intake of the residual pesticides in the crop.

METHODS AND RESULTS: The pesticides were treated to soils at two different concentrations, and the plant samples were collected 57 days after seeding. The samples were extracted using the QuEChERS extraction kit (MgSO₄ 4 g, NaCl 1 g). The quantitative methods for boscalid and pyraclostrobin were validated using linearity, recovery, and CV (coefficient of variation). Risk assessment of the pesticides was performed using Korea national nutrition statistics 2019.

CONCLUSION(S): The residual levels of boscalid were 0.02-0.05 mg/kg (for the treatment at 6 Kg/10a) and 0.05-0.08 mg/kg (for the treatment at 12 Kg/10a), respectively. The residual concentrations of pyraclostrobin were below the LOQ. The amounts of pesticides were less than Maximum Residue Limits specified by the

Korean Ministry of Food and Drug Safety. The maximum hazard indices of boscalid in chwinamul and amaranth for consumers were 0.0075% and 0.1525%, respectively, and it indicates that the risk of the pesticides from the crop is considered to be low.

Key words: Boscalid, *Hylomecon vernalis*, Pyraclostrobin, Residue, Risk assessment

서론

농약은 농산물 생산 중 발생하는 병해충이나 잡초로부터 작물을 보호하기 위해 필수적인 농자재이다[1]. 그러나 이와 같이 농업생산의 필요성에 의하여 살포된 농약의 환경 및 농산물 잔류분은 소비자의 건강 위해성을 유발하는 요인이 될 수 있다[2]. 따라서 농산물 중 잔류농약의 적절한 모니터링을 통하여 농약잔류허용기준(Maximum Residue Limit, MRL)을 기초로 한 적합성 여부를 판단하고, 부적합 농작물이 유통을 막아 소비자의 피해를 최소화하여야 한다[3-5]. 국내에서는 2019년부터 잔류허용기준이 설정되어있지 않은 농산물 중 농약은 일률적인 잔류허용기준인 0.01 mg/kg을 적용하여 관리하는 농약허용기준 강화제도(Positive List System, PLS)가 시행되어 농약을 사용한 농산물 생산 및 유통을 관리하고 있다[6, 7]. 생산 및 소비가 적은 소면적 재배작물의 경우 소면적

* Corresponding author: Jiho Lee

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

E-mail: micai1@naver.com

작물에 사용등록된 농약제품이 많지 않아 등록되지 않은 농약을 사용할 경우 부적합 판정을 받을 수 있는 가능성이 높다. 소면적 재배작물에 대한 일률적 잔류허용기준 적용으로 농약 사용이 제한되어 발생하는 생산자의 피해와 그에 따라 생산자가 잔류허용기준을 초과하거나 미등록 약제 사용으로 인한 잠정적인 소비자의 피해를 미연에 방지하기 위해 소면적 재배작물의 개별적 잔류허용기준 설정이 필요하다[8].

피나물은 양귀비과에 속하는 여러해살이풀로, 한국에서 자생하는 식물이며 주로 식물체 전체를 약용하거나 나물로 소비된다[9]. 피나물에는 항균, 항염증 등의 기능이 밝혀진 sanguinarine을 포함한 다양한 종류의 알칼로이드 성분이 함유되어 약용작물로 이용할 수 있다[10]. 그러나 피나물이 재배되는 면적이 소규모로 한정되어 있으며, 표준화된 생산 과정이 확립되어 있지 않아, 작물 보호와 관련하여 농약의 사용에 관한 정보 역시 제한되어 있다. 따라서 피나물 생산 시 사용되는 농약 사용에 관한 지침 설정을 위한 잔류 농약 연구의 필요성이 제기되고 있다.

본 연구의 시험농약인 boscalid는 곰팡이의 미토콘드리아에서 ATP 생합성을 저해하여 작용하는 살균제이며 잔류분의 정의는 모화합물을 boscalid로 정의하고 있다[11]. 한편 Pyraclostrobin은 곰팡이의 에너지 대사 과정에서, 호흡전자 전달계의 전자전달과정을 차단하여 작용하는 살균제이며 잔류분의 정의는 BF500-3과 모화합물의 합을 pyraclostrobin으로 정의하고 있다[12]. 본 연구에서는 시설재배 중의 피나물에서 흰가루병이나 노균병을 방제하기 위해 사용하는 살균제 boscalid 및 pyraclostrobin을 토양처리 한 후 작물 중 농약 잔류 특성을 파악하여 피나물 중의 농약잔류허용기준 설정을 위해 기초자료로 활용하고자 하였다.

재료 및 방법

시험약제 및 시약

포장 시험 농약 품목은 보스칼리드·피라클로스트로빈 1.05 (0.8+2.25)% 입체(벨리스®플러스, 경농)를 선정하여 살포하였다. 검량선 표준용액 조제 및 회수율 실험에는 boscalid (1,000 µL/mL, Kemidas), Pyraclostrobin (99.9%, BASF) 및 BF 500-3(99.9%, BASF) 표준품을 구매하여 사용하였다. 전처리시 유기용매 acetonitrile (HPLC grade)는 Merck에서 구입하였고, 시약 formic acid 및 QuEChERS Extraction Kit는 각각 Fluka Co. 및 Chiral Technology Korea 제품을 사용하였다.

포장시험

시험포장은 시설재배로 충남 천안시 포장을 선정하여, 피나물(재래종)을 재배하였다. 포장시험시 보스칼리드·피라클로스트로빈 1.05 (0.8+0.25)% 입체 시험구는 기준량 및 배량 처리구 (3반복) 및 무처리구 (1반복)으로 반복 당 10 m²으로 구획을 나누었다. 약제 처리는 피나물 정식 전 기준량 6 kg/10 a 와 배량 12 kg/10 a로 나누어 토양에 고르게 뿌린

후 쇄스랑으로 긁어 섞이도록 하였다.

농약 잔류량 확인을 위한 시료 채취는 약제 처리 57일 후 각 처리구당 1 kg 이상 채취하였고 1회용 비닐장갑을 끼고 시료를 채취한 후 처리구별 시료가 섞이지 않도록 Polyethylene(P.E) film bag에 넣어 당일 실험실로 이동하였다.

시료 조제

실험실로 운반된 시료는 피나물 5개체를 한 묶음으로 하여 무게를 측정하고 뿌리와 변질 잎을 제거한 후 세절하였다. 세절한 시료는 드라이아이스를 첨가하여 homogenizer를 이용하여 균질화하고, 분석용 시료와 보관용 시료로 나누어 분석기간동안 -20℃ 이하에서 냉동보관하였다. 시험 농약의 저장안정성 시험을 위하여 boscalid, pyraclostrobin 및 BF 500-3의 표준 용액을 0.5 mg/kg 수준으로 무처리 시료 10 g에 3반복 처리하여 분석시료와 동일하게 냉동보관 하였다.

기기조건

Boscalid, pyraclostrobin 및 BF 500-3의 피나물에서 잔류량 분석을 위하여 사용한 분석기기로 HPLC-MS/MS (Shimadzu LCMS-9045 with Nexera X2, Japan)를 사용하였다. Boscalid, pyraclostrobin 및 BF 500-3의 분석에는 Phenomenex Kinetex C18 (2.1 × 100 mm, 2.6 µm)을 0.1%의 formic acid을 포함한 물과 아세트니트릴을 이동상으로 사용하였다. MS/MS는 ESI 이온화 방식으로 positive mode에서 분석하였으며 구체적인 분석조건은 Table 1과 같다.

Table 1. Analytical condition of HPLC-MSMS for quantitative analysis of boscalid and pyraclostrobin

Pesticides	Boscalid	Pyraclostrobin	BF500-3
Instrument	Shimadzu LCMS-8045 with UHPLC Nexera X2		
Column	Phenomenex Kinetex C18(2.1 × 100 mm, 2.6 µm)		
Flow rate	0.2 mL/min		
	A: 0.1% formic acid in water		
	B: 0.1% formic acid in acetonitrile		
	Time(min)	A(%)	B(%)
Mobile phase	0.0	80	20
	2.0	80	20
	3.0	10	90
	5.0	10	90
	6.0	80	20
	7.0	80	20
Retention time	4.5 min	4.8 min	4.8 min
Injection volume	2 µL		
Quantifier (CE ^{a)})	343.0/139.95 (-16)	388.1/194.05 (-12)	358.1/132.10 (-26)
Qualifier (CE ^{a)})	343.0/307.00 (-19)	388.1/116 (-23)	358.1/164.05 (-13)

^{a)} CE : Collision energy

분석법 정량한계 및 직선성

분석법 정량한계(Limit of Quantitation, LOQ)는 표준 용액을 이용하여, 기기분석 크로마토그램에서 Signal to noise ratio (S/N)가 10 이상을 최소 검출량으로 하여 시료무게 (g), 기기 주입량(μL), 분석용액의 최종부피(mL) 및 희석배수를 적용하여 산출하였다.

검량선 표준용액 조제를 위한 primary stock solution은 boscalid의 경우 1,000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 으로 조제되어 제품으로 판매되는 표준용액(Kemidas, Korea)을 구매하여 사용하였고, Pyraclostrobin 표준품(99.9%)과 BF 500-3 표준품(99.9%)을 각각 0.02 g을 칭량하여 volumetric flask에 넣고 아세트니트릴 20 mL에 용해하여 1,000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ stock solution을 조제하였다. Boscalid, pyraclostrobin 및 BF500-3의 표준용액은 각각 아세트니트릴로 희석하여 0.01, 0.02, 0.1, 1, 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 의 농도로 조제하였다. 이와 같이 제조한 표준용액은 피나물 무처리 샘플 500 μL 에 농도가 각각 0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 가 되도록 500 μL 씩 첨가하여 matrix matched 표준용액을 만들고 LC-MS/MS에 2 μL 를 주입하였을 때 chromatogram 상에 나타난 area를 기준으로 표준 검량선을 작성하였다. 표준 검량선의 직선성은 회귀식에 의한 결정계수(r^2) 값으로 확인하였다.

피나물 중 잔류농약 추출법

회수율 시험은 두 가지 수준으로 농도를 선정하여 무처리 피나물 시료 10 g에 각각 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 의 표준용액을 주입하여 최종농도 0.1 및 0.5 mg/kg 이 되도록 처리하여 3반복 실험을 수행하였다. 피나물 시료에서 농약성분의 저장안정성시험은 최종농도 0.5 mg/kg 수준으로 냉동보관조건(-20°C)에서 boscalid, pyraclostrobin 및 BF500-3은 160일 동안 보관한 후 회수율 시험과 동일한 방법으로 추출하여 시료 보관 조건에서 시험 농약의 안정성을 확인하였다.

회수율 시험, 저장안정성시험 및 일차별로 채취한 샘플의 시험성분 boscalid, pyraclostrobin 및 BF500-3의 추출은 QuEChERS 방법을 이용하였다[5]. Centrifuge tube (50 mL)

에 균질화한 피나물 시료 10 g (± 0.01 g)을 칭량하여 10 mL 아세트니트릴을 가한 후 1분 간 강하게 진탕 추출하였다. 얼음을 채워 넣은 아이스박스에 추출한 tube를 씻은 상태로 MgSO_4 4 g과 NaCl 1 g을 첨가하여 3분간 진탕 후, 4,000 rpm에서 5분간 원심 분리하였다. 상등액 0.5 mL을 아세트니트릴 0.5 mL과 섞어 이 용액을 2 μL 를 LC-MS/MS에 주입하여 농약 성분을 분석하였다. LC-MS/MS의 chromatogram상의 peak area를 위의 검량선을 이용하여 농약의 잔류 농도를 계산하였다. 농촌진흥청의 “농약 잔류분의 정의” 지침에 따라 대사체를 포함하는 pyraclostrobin의 총 환산 잔류량은 pyraclostrobin의 대사산물인 BF500-3 잔류량에 환산계수를 곱한 값을 더해 나타내었다.

위해성 평가

잔류 농약의 위해성을 평가하기 위해 한국보건산업진흥원의 “2019년 국민영양통계”를 참고하여 취나물과 비름나물의 섭취량을 조사하였다. 위해성 평가는 실제 섭취자를 대상으로 성별, 연령별 체중 Kg당 섭취량 데이터를 이용하였으며 일일 섭취 허용량(Acceptable Daily Intake, ADI)은 농촌진흥청 “농약안전정보시스템”을 참고하였고 일일 섭취 추정량(Estimated Daily Intake) 및 위해성 평가 지표인 hazard index는 아래의 식을 이용하여 산출하였다(1, 2).

$$EDI(\text{mg}/\text{Kgbw} \cdot \text{day}) =$$

$$\text{체중 Kg당 하루 취나물 및 비름나물 섭취량}(\text{g}/\text{Kgbw} \cdot \text{day}) \quad (1)$$

$$\times \text{농약의 잔류량}(\text{mg}/\text{Kg}) \div 1000$$

$$HI(\%) = \frac{EDI(\text{mg}/\text{Kgbw} \cdot \text{day})}{ADI(\text{mg}/\text{Kgbw} \cdot \text{day})} \times 100 \quad (2)$$

결과 및 고찰

분석법 검증

Matrix matched 표준용액 검량선 회귀식의 결정계수(r^2)는 0.99 이상으로 높은 직선성을 확인하였다. Boscalid,

Table 2. Method validation of the pesticides in forest poppy (linearity of calibration curves, recovery, storage stability)

Pesticide	Calibration equation ($y^a = ax^b + b$)	r^2	Fortification level (mg/Kg)	Recovery (%)			CV ^d (%)
				1	2	3	
Boscalid	$y = 7,826,754.9963x + 24,107.9710$	0.9998	0.1	92.6	90.5	87.5	2.8
			0.5	92.0	96.0	95.2	2.2
			0.5 ^c	89.2	97.3	89.7	4.9
Pyraclostrobin	$y = 32,142,851.2214x + 236,161.4751$	0.9998	0.1	94.9	93.9	92.9	1.1
			0.5	97.5	94.4	97.8	1.9
			0.5 ^c	92.5	92.2	93.5	0.7
BF500-3	$y = 23,676,207.7004x + 120,616.9517$	0.9997	0.1	95.6	97.7	94.3	1.8
			0.5	91.1	93.5	94.8	2.0
			0.5 ^c	90.5	93.5	90.8	1.8

^a) Peak area in MS/MS spectrum, ^b) Residue of pesticides in forest poppy (ng),

^c) Storage stability test (after 160 days), ^d) Coefficient of variation

pyraclostrobin 및 BF500-3의 나물 중 회수율은 0.1 mg/kg 및 0.5 mg/kg 수준에서 87.5~97.8%로 농촌진흥청 고시 제 2019-5호(2019. 3. 21) 중 '잔류성 시험의 기준 및 방법'의 분석법 검증 기준인 회수율 70~110% 및 변이계수 20% 이내였다. 시험물질의 저장안정성 실험결과는 -20°C 이하에서 160 일간 보관 후 회수율이 89.2~97.3으로, 보관 중 농약의 분해는 없었던 것으로 확인되었다(Table 2).

Boscalid 및 pyraclostrobin의 토양 처리시 잔류 특성

피나물 포장시험은 시설재배조건에서 3월~5월에 수행하였으며 시설 내부 온도와 시설 외부 평균 기온은 7.0~36.1°C 이었고 최고 습도 및 최저 습도는 45.1~78.4%였다. 위의 기상조건에서 채취한 피나물 5개체의 평균 무게는 91.5±10.6 g 이었다. 시설재배조건에서 피나물에 시험약제를 토양처리한 후 채취한 시료에서 boscalid의 잔류량은 기준량에서 최대 0.05 mg/kg, 배양에서 최대 0.08 mg/kg이었고, pyraclostrobin의 경우 정량한계 이하(0.01 mg/kg)으로 잔류하였다(Table 4). 국내에서 피나물 중 boscalid와 pyraclostrobin의 잔류 허용 기준은 설정되어있지 않았고, boscalid의 잔류허용기준 (MRLs)은 갖, 당근 등에서 0.05 mg/kg, 엽경채류에서 30 mg/kg로 설정되어있고, pyraclostrobin의 잔류허용기준은 옥수수, 바나나 등에서 0.02 mg/kg, 호박잎에서 30 mg/kg 으로 설정되어있다. 농산물에 잔류 된 농약은 일반적으로 섭취 전 세척하거나 껍질을 제거하는 등의 조리과정 중 크게 감소하나, 인삼, 도라지 등과 같은 약용작물은 장기저장 및 유통을 위해 건조 과정을 거치며 잔류농약성분이 농축될 우려

Table 3. Residual characteristics of boscalid and pyraclostrobin

Pesticide	Boscalid			Pyraclostrobin ^{a)}		
	1	2	3	1	2	3
Replicate						
Control	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
Standard treat (6 kg/a)	0.05	0.02	0.02	<0.02	<0.02	<0.02
Double treat (12 kg/a)	0.05	0.08	0.06	<0.02	<0.02	<0.02

a) Total amount of pyraclostrobin = amount of pyraclostrobin + (BF500-3×1.08^{b)})

b) Molecular weight of pyraclostrobin(387.8)/molecular weight of BF500-3(357.8)

Table 4. Hazard index (%) of boscalid via the dietary intake

Crops	Gender	Age						
		Total	6~11	12~18	19~29	30~49	50~64	≥ 65
Chwinamul (<i>Aster scaber</i>)	Both	0.14	0.0045	0.0030	0.003	0.003	0.0075	0.0068
	Male	0.17	0.005	ND ^{a)}	0.006	0.004	0.009	0.011
	Female	0.10	0.011	0.005	0.004	0.006	0.016	0.016
Amaranth (<i>Amaranthus tricolor</i>)	Both	0.05	0.015	0.0015	ND ^{a)}	0.0105	0.0405	ND ^{a)}
	Male	0.025	0.0025	ND ^{a)}	0.0175	0.0675	0.275	ND ^{a)}
	Female	0.075	0.035	ND ^{a)}	0.0125	0.0150	0.1425	ND ^{a)}

a) No data

가 있다[13, 14].

Zhang과 Chen는 딸기와 토양에서 boscalid의 잔류 특성과 반감기를 중국 베이징과 지난 두 지역의 포장에서 연구하였다[11]. 그 결과 boscalid의 반감기는 딸기에서 각각 4.9 일과 6.4일, 토양에서 각각 6.1일과 8.0일로 확인되었다. 또한, 시설 재배한 딜(*Anethum graveolens* L.)에서 boscalid와 pyraclostrobin를 경엽 살포한 후 토양과 작물에서의 잔류 특성을 연구한 실험에 따르면, boscalid의 토양 반감기는 1.91-2.01일, pyraclostrobin의 토양 반감기는 1.62-1.73일이었다[15]. 본 시험에서는 선행연구에서 밝혀진 두 화합물의 반감기보다 더 긴 기간인 57일 후 수확하여 분석하였으므로, 대부분의 농약 성분이 분해되어 피나물에서의 잔류량이 낮은 것으로 추론할 수 있다. 또한 농약 성분의 반감기는 식물의 유형, 재배 환경 및 미생물 조성을 포함한 다양한 환경조건에 의해 변화되며, 살균제 지속성에 영향을 준다. 포장 실험시 사용한 농약제품은 boscalid와 pyraclostrobin이 각각 0.8%와 2.25%로 혼합되어있는 입제를 사용하여 pyraclostrobin의 실제 살포량이 boscalid보다 약 3배 이상 높다. 그럼에도 boscalid의 잔류량이 pyraclostrobin보다 높은 결과는 두 화합물의 구조 및 화학적 특성의 차이로 작물체 내 분해속도가 달라 잔류량의 차이를 보인 것으로 해석할 수 있다.

이러한 선행연구와 더불어, Boscalid와 pyraclostrobin의 토양 중 동태에 관한 특성은 토양 유기물과 화합물의 흡착 정도를 나타내는 Koc (Soil organic carbon absorption coefficient)를 측정하여 해석할 수 있다[16]. Boscalid의 경우 선행연구에서 670 정도로 토양 중에서 약간의 이동성 (slightly mobile)을 갖는 반면, pyraclostrobin의 Koc는 9304로 토양 중 이동성이 없다(non-mobile)[11, 15]. 즉, pyraclostrobin은 토양 처리 시 상대적으로 토양 입자와 강하게 흡착하여 토양 중 이동성이 낮아 작물로의 흡수 이행된 양이 극히 적었을 것으로 예상된다.

피나물 중 boscalid 및 pyraclostrobin의 위해성 평가

Boscalid와 pyraclostrobin의 일일섭취허용량(acceptable daily intake, ADI)는 각각 0.04 mg/kg·b.w./day, 0.03 mg/kg·b.w./day로 설정되어있다[17]. Pyraclostrobin을 기준량(6 kg/10 a)과 기준량의 배양(12 kg/10 a) 농도로 토양 처리하였을 때 농약 잔류량은 정량한계 이하(0.01 mg/kg)

수준이나, boscalid의 경우 기준량 및 배량 처리구에서 잔류량이 각각 0.02 mg/kg- 0.05 mg/kg 및 0.05 mg/kg- 0.08 mg/kg로 소량의 잔류 농약이 검출된 것이 확인되었다 (Table 3). 피나물은 국내 섭취량 통계가 없어 피나물과 유사한 형태적 특성을 가진 취나물(chwinamul)과 비름나물(amaranth)의 섭취량 데이터를 바탕으로 예상섭취허용량(estimated daily intake, EDI)를 계산하여 식품에 잔류한 boscalid의 위해성을 HI로 나타내었다. 취나물과 비름나물의 섭취량 통계가 확보된 성별과 연령대에서 boscalid의 HI는 섭취량이 가장 높은 집단에서도 0.1% 이하로 피나물 섭취 시 boscalid 노출 위해성 위해성이 매우 낮을 것으로 판단할 수 있다[17].

상기의 연구 결과를 종합하면, 피나물 재배 시 살균제로 사용 가능한 boscalid 및 pyraclostrobin의 토양 처리시 피나물 내 농약 잔류 특성 검토한 결과, boscalid의 최대잔류량이 0.08 mg/kg인 것에 비해 pyraclostrobin의 잔류량은 정량한계 미만이었다. 이와 같은 차이점은 두 화합물의 토양 중 반감기와 Koc의 차이에서 기인한 것으로 유추된다. 더불어, 잔류량이 확인된 boscalid의 경우에도 형태학적 특성이 유사한 취나물 및 비름나물의 예상 섭취량을 조사하여 위해성을 연구하여 피나물 섭취 시 농약에 의한 위해성이 낮음을 확인하였다. 위 연구 결과는 피나물 재배 시 안전한 농약 사용을 위한 지침 확립과 잔류허용기준 설정을 위한 기초자료로 활용될 수 있다.

Note

The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgement

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

References

- 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>.
- Debnath M, Khan MS (2017) Health concerns of pesticides. *Pesticide Residue in Foods*, 103-118. https://doi.org/10.1007/978-3-319-52683-6_6.
- Abdourahime H, Anastassiadou M, Brancato A, Brocca D, Carrasco Cabrera L, De Lentdecker C, Ferreira L, Greco L, Jarrah S et al. (2019) Evaluation of confirmatory data following the Article 12 MRL review for flutolanil. *EFSA Journal*, 17(2), e05593. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2019.5593>.
- Brancato A, Brocca D, Carrasco Cabrera L, De Lentdecker C, Erdos Z, Ferreira L, Luna Greco, Jarrah S, Kardassi D et al. (2018) Evaluation of confirmatory data following the Article 12 MRL review for pyraclostrobin. *EFSA Journal*, 16(11), e05472. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2018.5472>.
- Srivastava, AK, Trivedi P, Srivastava MK, Lohani M, Srivastava LP (2011) Monitoring of pesticide residues in market basket samples of vegetable from Lucknow City, India: QuEChERS method. *Environmental Monitoring and Assessment*, 176(1), 465-472. <https://doi.org/10.1007/s10661-010-1597-y>.
- Nandi R, Kwak SY, Lee SH, Sarker A, Kim HJ, Lee DJ, Heo YJ, Kyung KS, Kim JE (2022) Dissipation characteristics of spirotetramat and its metabolites in two phenotypically different Korean vegetables under greenhouse conditions. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 39(5), 964-976. <https://doi.org/10.1080/19440049.2022.2046293>.
- Sarker A, Lee SH, Kwak SY, Nam AJ, Kim HJ, Kim JE (2020) Residue monitoring and risk assessment of cyazofamid and its metabolite in Korean cabbage under greenhouse conditions. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 105(4), 595-601. <https://doi.org/10.1080/19440049.2019.1626999>.
- Walorczyk S, Drożdżyński D, Kierzek R (2015) Determination of pesticide residues in samples of green minor crops by gas chromatography and ultra performance liquid chromatography coupled to tandem quadrupole mass spectrometry. *Talanta*, 132, 197-204. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.08.073>.
- Kim SW, In DS, Kim TJ, Liu JR (2003) High frequency somatic embryogenesis and plant regeneration in petiole and leaf explant cultures and petiole-derived embryogenic cell suspension cultures of *Hylomecon vernalis*. *Plant cell, Tissue and Organ Culture*, 74(2), 163-167. <https://doi.org/10.1023/A:1023997627578>.
- Kang JS, Long PH, Lim HM, Kim YH (2003) Achiral and chiral determination of benzophenanthridine alkaloids from methanol extracts of *Hylomecon* Species by high performance liquid chromatography. *Archives of Pharmacal Research*, 26(2), 114-119.
- Chen L, Zhang S (2010) Dissipation and residues of boscalid in strawberries and soils. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 84(3), 301-304. <https://doi.org/10.1007/s00128-010-9934-y>.
- Guo, X, Wu W, Song N, Li J, Kong D, Kong X, He J, Chen K, Shan, Z. (2017). Residue dynamics and

- risk assessment of pyraclostrobin in rice, plants, hulls, field soil, and paddy water. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 23(1), 67-81. <https://doi.org/10.1080/10807039.2016.1222579>.
13. Opuni KF, Asare-Nkansah S, Osei-Fosu P, Akonnor A, Bekoe SO, Doodoo AN (2021) Monitoring and risk assessment of pesticide residues in selected herbal medicinal products in Ghana. *Environmental Monitoring and Assessment*, 193(8), 1-14. <https://doi.org/10.1007/s10661-021-09261-1>.
 14. Ahn JW, Kim JE, Jeon YH, Hwang JI, Kim JM, Seok DR, Lee EH, Lee SE, Chung DH (2013) Monitoring of Pesticide Residues and Risk Assessment for Medicinal Plants, *Journal of Food Hygiene*, 28(1), 13-18. <https://doi.org/10.13103/JFHS.2013.28.1.013>
 15. Jankowska M, Kaczyński P, Łozowicka B (2021) Dissipation kinetics and processing behavior of boscalid and pyraclostrobin in greenhouse dill plant (*Anethum graveolens* L.) and soil. *Pest Management Science*, 77(7), 3349-3357. <https://doi.org/10.1002/ps.6379>.
 16. Reddy SN, Gupta S, Gajbhiye VT (2013) Adsorption-desorption and leaching of pyraclostrobin in Indian soils. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 48(11), 948-959. <https://doi.org/10.1080/03601234.2013.816600>.
 17. Lin S, Yang L, Zheng Q, Wang Y, Cheng D, Zhang Z (2020) Dissipation and distribution of pyraclostrobin in bananas at different temperature and a risk assessment of dietary intake. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1-13. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1803850>.