농약과학회지 (Korean J. Pestic. Sci.)
Vol. 22, No. 4, pp. 300-315 (2018)
Open Access https://doi.org/10.7585/kjps.2018.22.4.300
ORIGINAL ARTICLES

Online ISSN 2287-2051
Print ISSN 1226-6183

# 풋귤 농약잔류 실태조사 및 가공방법에 따른 잔류특성

김대운* · 진석희 · 이정민 · 김수미 · 김영림 · 박주태 · 고기협 · 하욱원 · 김동순[1]
국립농산물품질관리원 제주지원, [1]제주대학교 생명자원과학대학 생물산업학부

# Monitoring of Pesticide Residues in Immature Citrus Fruits and the Characteristics by Processing Methods

**Dae-Woon Kim*, Seok-Hee Jin, Jung-Min Lee, Su-Mi Kim, Yeong-Rim Kim, Ju-Tae Park, Ki-Hyeob Ko, Wook-Won Ha and Dong-Soon Kim[1]**

National Agricultural Products Quality Management Service, Jeju Provincial Office
[1]Faculty of Bioindustry, College of Applied Life Science, Jeju National University

(Received on July 25, 2018. Revised on November 9, 2018. Accepted on November 26, 2018)

**Abstract** The pesticide residues were monitored in 100 samples of 60 immature citrus fruits (putgyul) collected directly from orchards during cultivation and 40 putgyul products. A multi-residue method was applied for the analysis of 320 pesticides, and dithiocarbamates (mancozeb and propineb) were analyzed by patented Rapid Quantitation. 30 kinds of pesticides were detected in 100 putgyuls, but there were no samples exceeding the MRLs. The 20 samples with 30 pesticides were pre-treated to remove the residues using three washing and two juicing methods, and the reducing rate of residue was evaluated. Only 11 pesticides were reduced from at least 16.7% to 100% after washing, and from 16.0% to 94.0% in whole fruit juices, while the other 19 pesticides were not significantly different in the rate of decrease. However, all 30 pesticide residues were largely decreased in juices after removing citrus peel. Consequently, it was concluded that the residual pesticides in putgyuls were properly controlled. The monitoring yearly for the pesticide residue in immature citrus fruits may provide a basic safety information for the management of pesticides to producers and processing companies as well as the present results.

**Key words** Citrus peel, Immature citrus fruit, Pesticide residue, Putgyul, Washing method

## 서 론

최근 미성숙 온주밀감을 '풋귤'이라고 명명하여 부르고 있는데, 그 효능이 알려지면서 인터넷 및 직거래를 통한 풋귤의 판매가 증가하고 있는 추세이다. 한 때 영귤로 청 담그기가 인기를 끌자, 비교적 쉽게 구할 수 있는 온주밀감의 어린 과실을 풋귤로 이름 붙여 판매가 이뤄지게 되었고, 현재는 제주특별자치도에서 감귤유통 조례를 개정하여 유통을 허용하고 있다(JEJU, 2016, MOLEG, 2016). 참고로 영귤은 원산지가 일본 도꾸시마로 명칭은 '스다치'로 알려져 있으며, 10여 년 전부터 제주도에서 본격적으로 재배되기 시작하면서 감귤 대체작목으로 수확시기에 따른 성분특성이 연구되기도 했다(Jeong et al., 1999). 하지만 풋귤에도 헤스피리딘, 펙틴, 카로티노이드, 비타민C 등 건강에 좋은 다양한 성분이 들어있어(Rhyu et al., 2000; Song et al., 2002; Kim et al., 2009) 관련 식품시장이 성장하고 있다.

풋귤에 대한 소비자의 관심이 높아지자 친환경 재배농가뿐만 아니라 일반 재배농가에서도 풋귤의 판매가 이뤄지고 있어(JEJU, 2016) 안전성조사가 필요하며, 무엇보다 농약안전사용기준을 준수하고 있더라도 관행적으로 살포되고 있는 농약이 잔류할 가능성이 있다. 더군다나 주요 총채벌레 및 진딧물 등 병해충 방제가 집중되는 시기(Kim et al., 2015; Hwang et al., 2016)에 풋귤이 수확되고 있어 이에 대한 안전관리를 위한 기초자료가 필요한 실정이다. 또한 감귤 미숙과를 이용하여 착즙한 액으로 감귤음료를 제조하는 방법

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

이 특허를 획득하고(Song et al., 2002), 2015년 7월에는 풋귤 음료가 할랄인증을 받는 등 풋귤 가공 식품 시장이 활성화되고 있음에도 안전성조사 및 연구는 미비한 상태이다.

최근 국내 농식품의 잔류농약 분석에는 다성분 동시분석법이 개발되어 활용되고 있다. 특히, 2003년 Anastassiades에 의해 처음 소개된 QuEChERS 전처리 방법을 이용하면 신속하고 안전하게 전처리를 할 수 있기 때문에 LC-MS/MS와 GC-MS/MS 같은 질량분석장비를 이용한 다성분 동시분석에 효과적으로 활용되고 있다(Vidal J. L et al., 2004). 한편, 감귤에 가장 많이 사용되고 있는 Mancozeb는 다성분 동시분석법으로는 분석이 어려워서 개별분석법으로 분석하고 있는 실정인데, 최근 기존 분석법의 불편함을 해소하기 위하여 Mancozeb를 포함한 Dithiocarbamate계 성분을 신속하고 효율적으로 분석할 수 있는 방법이 개발되어 사용되고 있다(Jin and Kim, 2013).

따라서 본 연구는 제주 지역별 생산 및 유통되고 있는 풋귤의 잔류농약 분석에 다성분 동시분석법과 Dithiocarbamate계 성분 신속분석법 적용가능성을 검토함과 동시에 풋귤의 잔류농약 실태를 조사하여 안전문제에 대한 소비자의 불안감을 해소하고, 풋귤의 세척방법과 껍질의 제거 여부에 따른 잔류농약의 감소추이를 평가하여 풋귤의 가공 산업화에 안전관리를 위한 기초자료를 제공하고자 실시하였다.

## 재료 및 방법

### 농약잔류 분석용 시료 채취

풋귤 생산단계 시료 채취는 740 농가('14~'15년 안전성조사 실적이 있는 농가)를 대상으로 하여 60 농가를 무작위로 선정한 후 재배포장에서 수거했으며, 제주지역을 4개의 지역(제주시와 서귀포시 각각 동과 서쪽)으로 구분하여 선정된 농가는 Fig. 1과 같다. 시료 채취 시기는 풋귤 수확시기인 8월에 맞춰 30일 전인 7월 상순에 지역별로 3곳을 선정 12개의 시료를 수거하였고, 수확시기에는 8월 상순과 하순 두 차례 6곳을 각각 선정하여 48개의 시료를 수거하였다. 과원에서 시료채취 시 모집단의 대표성이 확보될 수 있도록 최소 6개소 이상의 지점을 무작위로 선정하여 재배지 형태를 감안 Z자형 또는 W자형으로 구분하여 수거하였고, 일정한 크기의 시료를 5 kg 이상 채취하였다.

풋귤 판매단계 시료 수거는 8월 중에 전자상거래 및 직거래로 판매가 이루어져 생산자가 정확히 파악되는 40 농가를 선정하여 5 kg 포장단위로 구입하였다.

이렇게 채취된 100점의 시료에는 채취일 등 표찰 내용을 붙이고 지퍼백에 담아 실험실로 옮겨 -40°C 이하의 초저온 냉동고에서 분석할 때까지 보관하였다.

### 분석시약 및 장비

다성분 동시분석에 사용한 표준품 320종은 ULTRA Scientific (Kingstown, USA)사에서 1,000 μg/mL 제품을 구입한 후 분석 장비에 따라 GC-MS/MS와 LC-MS/MS로 구분하여 acetone과 acetonitrile 각각으로 혼합표준용액(0.5, 5.0 μg/mL)을 조제하여 사용하였다. 다성분 동시분석을 위한 추출에는 Thermo (Rockwood, USA)사의 QuEChERS Extract Kit (4 g $MgSO_4$, 1 g NaCl, 1 g NaCitrate, 0.5 g disodium citrate sesquihydrate) 제품을 사용했으며, 정제에 사용한 Dispersive 2 mL Fruits and Veg (150 mg $MgSO_4$, 25 mg PSA)는 Agilent (San Francisco, USA) 제품을 이용하였다. 그 외 추출, 정제, 이동상 및 stock solution제조에 사용한 acetone, acetonitrile 및 methanol은 Merck (Darmstadt, Germany) 제품의 HPLC grade로 구입하여 사용하였고, 이동상에 첨가제로 사용한 ammonium formate와 formic acid

**Fig. 1.** Distribution of 60 test sites selected for immature citrus samples.

(>95% purity)는 Sigma Aldrich (St. Louis, USA) 제품을 사용하였다. 그리고 보호제로 사용한 3-ethoxy-1,2-propanediol, D-(-)-gluconic acid-δ-lactone 및 shikimic acid는 Sigma Aldrich (St. Louis, USA) 제품을 그리고 sorbitol은 USP (Rockville, USA)사의 제품을 사용하였다.

Dithiocarbamate계 성분 신속분석에 사용한 표준품, Mancozeb (76.9%)와 Propineb (65.3%)는 Dr.ehrenstorfer (Augsburg, Germany)사에서 구입하였으며, 0.25 M EDTA (0.45 M NaOH)용액과 0.1 g L-cysteine으로 각각 100 μg/mL 농도가 되도록 혼합액을 제조하였고, 0.1, 1, 5, 10 μg/mL으로 유도체화 후 사용하였다. Dithiocarbamate계 성분 추출 및 유도체 반응에 사용된 1,2-propanediol, ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt dihydrate, 및 tetrabuthylammonium bisulfate는 Sigma Aldrich (St. Louis, USA) 제품이었으며, dichloromethane, hydrochloric acid, L-cysteine, methyl iodide, n-hexane 및 sodium hydroxide는 Merck (Darmstadt, Germany) 제품이었다.

3차 증류수 제조장치는 Sartorius사의 arium 611UV (Germany)을 사용하였고, 다성분 동시분석 장비로는 Agilent사의 GC-TQ 7000C (USA)와 Shimadzu사의 LCMS-8050 (Japan)을, Dithiocarbamate계 성분 분석은 AB Sciex사의 LC-MS/MS API 3200 (USA)을 사용하였다.

### 풋귤 세척방법 및 껍질제거

잔류분석에 사용된 풋귤 시료 100점 중에서 잔류농약 모니터링 결과 검출된 농약이 모두 포함된 대표시료를 선정하여 풋귤 세척방법 및 껍질제거 여부에 따른 잔류농약 저감효과를 확인하였다. 처리구별로 풋귤 10개씩을 골라 사용하였고 여분의 시료는 냉동고에 보관하였다.

풋귤의 세척방법으로는 수돗물, 탄산수소나트륨 및 치아염소산나트륨 세척법 등 3가지 방법을 사용하였다. 수돗물 세척법은 일반주택(제주)에 제공되는 수돗물을 별도의 전처리 없이 3회 세척하였다. 탄산수소나트륨 세척법은 베이킹소다(100% 베이킹소다, LG생활건강) 제품을 이용하여 1% 용액에 5분간 침지 후 5% 식초액에 5분간 침지한 후 수돗물로 3회 세척하는 방법을 사용하였다. 치아염소산나트륨 세척법은 쎄니크로(유효염소량 4%, ㈜한손하이젠) 제품을 100 ppm에 5분간 침지한 후 수돗물로 3회 세척하는 방법을 사용하였다. 세척 시에는 4 L 지퍼백에 풋귤 시료와 세척액 및 수돗물은 1회당 500 mL씩을 같이 넣어서 실시하였다. 세척액 처리방법은 주로 가정에서 사용방법인 Kwon (2013) 등이 실험했던 방법과 보건환경연구원에서 권장 및 제품설명에 표기되어 있는 사용기준대로 처리했고 위 방법들로 준비된 풋귤을 시료로 잔류량을 분석하였다.

풋귤 음료의 원료로 사용하기 위해 Song (2002)등 이 사용했던 박피 후 착즙 과정이 있어 껍질의 제거 여부에 따른 착즙한 액 중 잔류특성을 알기위한 방법은 세척방법에 사용된 동일 시료 20점을 착즙기(HD-DBF09)를 이용하여 과실 전체 착즙한 액과 껍질을 제거한 과육부분으로 착즙한 액을 구분하여 이를 시료로 잔류량을 분석하였다.

### 잔류농약분석

시료의 잔류농약 분석은 2016년 12월 26일에 식품의약품안전처에서 고시한 320종 다성분 동시분석법을 기본적으로 이용하였으며, 개별분석으로 Dithiocarbamate계 성분 2종(Mancozeb, Propineb)은 Jin and Kim (2013)이 개발한 신속분석법을 이용하여 분석하였다.

다성분 동시분석을 위한 전처리는 시료의 균질화를 위해 Lee (2011)와 Kwon (2011)등이 사용했던 그리고 ISO 17025에서 규정하는 방법과 같이 드라이아이스를 이용하여 균질화 된 시료를 확보하여 다음과 같이 처리하였다. 시료를 드라이아이스와 함께 미세하게 균질화 하고 냉동 보관 후 50 mL 튜브에 10 g을 칭량하고 acetonitrile 10 mL를 주가하여 1분간 강하게 진탕하였다. 4 g $MgSO_4$, 1 g NaCl, 1 g trisodium citrate dihydrate, 0.5 g disodium hydrogen citrate sesquihydrate를 첨가하고 다시 1분간 강하게 진탕한 후 3,000 rpm으로 5분간 원심분리하였다. 상등액(acetonitrile 층)을 0.2 μm syringe filter로 여과하여 LC-MS/MS 시액으로 사용하고, GC-MS/MS의 경우 상등액 1 mL를 150 mg $MgSO_4$, 25 mg PSA가 들어있는 dispersive SPE tube에 넣고 1분간 진탕 후 10,000 rpm에서 2분간 원심분리하여 시액으로 사용하였다. 이때 보호제 혼합용액을 바이알에 첨가하였고, 정량 분석용 매질보정 검량법(matrix matched calibration)에 따라 농도별로 표준물질과 시료액을 만들어 분석했다(MFDS, 2016).

Dithiocarbamate계 농약 전처리 방법은 신속분석법을 개선하고자 시료 조제과정에서 드라이아이스를 이용하여 균질성을 높였으며 시험법은 다음과 같았다. 드라이아이스와 함께 미세하게 균질화된 시료를 냉동 보관 후 5 g을 50 mL 튜브에 칭량하고 0.1 g L-cysteine 첨가 후 0.25 M EDTA (0.45 M NaOH) 용액 20 mL를 넣고 강하게 1분간 진탕하였다. 여기에 0.41 M tetrabutyl ammonium bisulfate 용액 1.5 mL 및 3 g NaCl을 넣어 잘 흔들어 섞고 4 M HCl을 이용하여 pH를 7.0~8.0 수준으로 조절하였다. 위 추출액에 0.05 M methyl iodide가 함유되어 있는 dichloromethane:n-hexane (1:1) 혼합액 15 mL를 넣고 1분간 강하게 진탕 후 마개를 열고 10분 정도 방치하여 유도체화 하였고, 3,000 rpm으로 3분간 원심분리 후 용매층(위층) 6 mL를 추출한 후 dichloromethane에 녹인 20% 1,2-propanediol 0.2 mL 첨가하여 30°C에서 1,2-propanediol만 남을 때까지 농축 후 methanol 2 mL로 재용해하여 0.2 μm syringe filter로 여과하여 LC-MS/MS로 분석했다(Table 1).

**Table 1.** LC-MS/MS conditions for analysis of Dithiocarbamates

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Mode | Waters ACQUITY, API 3200 (USA) | | | | | | | | | |
| Column | Kinetex C18 (2.1 × 100 mm, particle size 2.6 μm, 100A) | | | | | | | | | |
| Injector | Injection volumn: 10 μL, Column temperature 35°C | | | | | | | | | |
| Mobile Phase | A : MeOH (2 mM ammonium formate, 0.1% formic acid)<br>B : $H_2O$ (2 mM ammonium formate, 0.1% formic acid) | | | | | | | | | |
| Gradient program | Time (min) | A (%) | B (%) | Flow rate | | | | | | |
| | 0 | 10 | 90 | 0.4 mL/min | | | | | | |
| | 3 | 90 | 10 | | | | | | | |
| | 3.1 | 10 | 90 | | | | | | | |
| | 5.0 | 10 | 90 | | | | | | | |
| Detector | Mode | Q1/Q3 | Dwell time (ms) | ID | DP/CE | CXP | CUR/ IS | TEM/ EP | CAD | GS1/ GS2 |
| | Negative | 238.9/190.9 | 50 | Mancozeb 1 | -40/-18 | -4 | 25/ -4500 | -450/ -10 | 6 | 50/ 50 |
| | | 238.9/57.9 | | Mancozeb 2 | -40/-28 | | | | | |
| | | 252.9/204.9 | | Propineb 1 | -32/-20 | | | | | |
| | | 252.9/57.9 | | Propineb 2 | -34/-28 | | | | | |
| Retention time | Mancozeb 2.60 min, Propineb 2.74 min | | | | | | | | | |

## 결과 및 고찰

### 다성분 동시분석법의 회수율 및 정량한계

다성분 동시분석법의 적정성을 확인하기 위하여 풋귤 시료에 10과 100 μg/kg 농도가 되도록 표준용액을 처리한 후 7반복 회수율 시험을 수행한 결과, 일부 성분을 제외하고는 Ahn (2015)과 Kim (2016) 등이 실험 결과와 유사하게 회수율은 70~130%, RSD 30% 이하의 식품공전상 가이드라인 수준을 대부분 충족하였다. 이성질체를 포함한 320성분 중에서 GC-MS/MS로 분석한 113성분(Table 2) 중 약 97.4% 이상의 성분과 LC-MS/MS로 분석한 207성분(Table 3) 중 약 97.1% 이상의 성분이 기준을 만족하는 것으로 나타났다.

다성분 동시분석을 통한 회수율 시험에서 기준에 미달된 성분들은 GC-MS/MS에서 Dicofol, Endosulfan (beta) 및 Fenclorim이었고, LC-MS/MS에서 Gibberellic acid, Methiocarb, Pentoxazone, Pyriproxyfen, Quinalphos 및 Spirotetramet으로 총 9성분 이었는데, 이러한 성분들은 풋귤 잔류농약을 정성적으로 확인할 수는 있지만 정량적으로 평가하기에는 부족한 점이 있었다. 하지만 풋귤에 검출된 농약에는 해당되지 않아 분석법으로 적용하여 활용할 수 있었다.

### Dithiocarbamate계 농약 신속분석법의 회수율 및 정량한계

감귤 중 가장 많이 사용되는 농약 Mancozeb와 Propineb는 Dithiocarbamate계열의 농약으로 시료조제과정에서 수반되는 환경(분쇄과정 중에 시료 고유 성분에 의해 분해)으로 전처리과정에서 회수율이 저하되기 때문에(Kim et al., 2010; Park, 2010) 이를 보완하고 시료의 균질성을 높이기 위해 드라이아이스를 이용하는 방법을 선택하여 분석하였다.

분석방법의 유효성을 검증하기 위하여 Mancozeb와 Propineb를 각각 0.5와 5.0 mg/kg 농도가 되도록 표준용액을 처리한 후 회수율을 분석한 결과, 회수율은 93.8~98.8%, RSD는 7.8% 이하였다(Table 4). 기기재현성을 확인하기 위하여 6회 연속으로 반복 측정한 결과, 변이계수 1.7% 이하로 나타나 재현성이 좋은 것으로 평가되었다.

기존 개별분석법의 경우 Mancozeb와 Propineb의 회수율이 각각 84.0%과 63.7% 수준이었는데(Kim et al., 2010), 본 연구에 사용한 신속분석법의 회수율은 두 성분 모두 90% 이상 수준인 것으로 확인되어 기존 분석법 보다 정량분석에서도 효율적인 것으로 확인되었다.

### 풋귤 중 농약잔류 실태

제주도 일대에 재배되고 있는 노지감귤을 대표성 있게 선정한 장소를 바탕으로 풋귤 수확시기에 맞춰 생산단계 60점과 판매단계 40점의 시료를 수거하여 분석한 결과, Table 5에 나타낸 것과 같이 총 30종의 잔류농약 성분이 검출되었으며, 그 중에서 Mancozeb가 가장 많이 검출됐고, Acetamiprid, Diflubenzuron 등이 그 뒤를 이었다. 2016년에 감귤에서 사용할 수 있는 농약이 126성분인데 비해(RDA, 2016) 풋귤에서 검출된 농약은 30성분으로 예상보다 적은 수의 농약 성분이 검출된 것은 풋귤 생산시기까지는 감귤 주요 병해충방제를 위하여 특정 농약을 주로 사용하기 때문인 것으로 판단되었다.

검출된 농약 성분 중에서 14종은 제주지역 감귤 농가에 2015년도에 가장 많이 유통 및 판매 되었던 상위 20개 농약 성분과 일치하는 것으로 확인되어 풋귤로 출하 시 농약사용에 주의가 필요할 것으로 판단되었다. 시기별로는 8월(수확

**Table 2.** Mean recovery data of 113 pesticides in immature citrus sample by GC-MS/MS

| No. | Pesticides | GC-MS/MS recovery (%) | | | | LOQ (μg/kg) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 10 μg/kg | RSD (%) | 100 μg/kg | RSD (%) | |
| 1 | Acrinathrin | 89.3 | 8.6 | 90.8 | 7.8 | 6.9 |
| 2 | Alachlor | 70.1 | 12.5 | 97.1 | 4.7 | 7.9 |
| 3 | Aldrin | 73.1 | 11.4 | 95.3 | 12.1 | 7.5 |
| 4 | Ametoctradin | 105.4 | 16.4 | 103.4 | 9.8 | 15.6 |
| 5 | Anilofos | 85.6 | 9.3 | 88.1 | 8.0 | 7.2 |
| 6 | Azaconazole | 75.5 | 7.4 | 94.3 | 3.6 | 5.0 |
| 7 | Benfuresate | 70.4 | 9.9 | 95.5 | 4.4 | 6.3 |
| 8 | BHC(alpha) | 72.4 | 12.1 | 95.9 | 4.9 | 7.9 |
| 9 | BHC(beta) | 77.6 | 9.9 | 98.7 | 5.2 | 6.9 |
| 10 | BHC(delta) | 83.2 | 8.6 | 82.6 | 9.1 | 6.4 |
| 11 | BHC(gamma) | 76.6 | 11.0 | 98.3 | 4.9 | 7.6 |
| 12 | Bifenox | 105.2 | 17.9 | 91.9 | 8.8 | 16.9 |
| 13 | Bifenthrin | 89.6 | 10.2 | 100.0 | 5.9 | 9.6 |
| 14 | Bromobutide | 88.6 | 22.3 | 97.0 | 6.1 | 17.8 |
| 15 | Bromopropylate | 77.9 | 7.7 | 91.9 | 4.1 | 5.4 |
| 16 | Butachlor | 76.4 | 13.3 | 96.8 | 5.6 | 9.1 |
| 17 | Butafenacil | 85.1 | 8.1 | 91.5 | 6.6 | 6.2 |
| 18 | Carbophenothion | 85.1 | 10.5 | 93.7 | 5.1 | 8.1 |
| 19 | Chlorantraniliprole | 87.1 | 6.1 | 91.7 | 10.3 | 4.8 |
| 20 | Chlordane(cis) | 71.4 | 12.2 | 94.4 | 4.5 | 7.8 |
| 21 | Chlordane(trans) | 76.1 | 7.9 | 92.8 | 4.7 | 5.4 |
| 22 | Chlorfenapyr | 114.6 | 10.9 | 95.7 | 6.1 | 11.2 |
| 23 | Chlorfenvinphos | 76.4 | 11.5 | 101.5 | 4.3 | 7.9 |
| 24 | Chlorfluazuron | 122.4 | 18.1 | 117.1 | 23.5 | 20.0 |
| 25 | Chlorobenzilate | 75.3 | 9.0 | 93.2 | 4.7 | 6.1 |
| 26 | Chlorpropham | 72.0 | 8.3 | 96.1 | 4.7 | 5.4 |
| 27 | Chlorpyrifos-methyl | 72.7 | 12.2 | 93.4 | 4.0 | 8.0 |
| 28 | Cyfluthrin | 103.6 | 19.0 | 94.3 | 6.4 | 17.7 |
| 29 | Cyhalothrin | 86.0 | 12.6 | 89.8 | 8.2 | 9.7 |
| 30 | Cypermethrin | 128.6 | 26.3 | 93.9 | 6.2 | 30.5 |
| 31 | Cyprodinil | 80.3 | 8.9 | 93.9 | 5.2 | 6.4 |
| 32 | Deltamethrin | 102.7 | 16.3 | 95.2 | 11.4 | 15.0 |
| 33 | Diclofop-methyl | 76.7 | 8.6 | 92.7 | 4.6 | 6.0 |
| 34 | Dicloran | 74.0 | 12.3 | 93.5 | 4.9 | 8.2 |
| 35 | Dicofol | 62.8 | 8.7 | 95.0 | 5.0 | 4.9 |
| 36 | Dieldrin | 73.9 | 12.2 | 94.8 | 5.5 | 8.1 |
| 37 | Difenoconazole | 88.3 | 20.1 | 108.9 | 10.2 | 15.9 |
| 38 | Dimethoate | 87.9 | 14.4 | 98.3 | 6.5 | 11.4 |
| 39 | Dimethylvinphos | 76.3 | 12.6 | 104.8 | 4.9 | 8.6 |
| 40 | Diphenylamine | 70.5 | 21.2 | 97.3 | 7.8 | 13.4 |
| 41 | Disulfoton | 73.5 | 16.3 | 95.2 | 3.5 | 10.8 |
| 42 | Endosulfan(alpha) | 95.6 | 22.4 | 100.4 | 7.8 | 19.3 |
| 43 | Endosulfan(beta) | 67.4 | 15.0 | 92.5 | 4.9 | 9.1 |
| 44 | Endosulfan-sulfate | 87.7 | 6.2 | 86.8 | 7.9 | 4.9 |
| 45 | Endrin | 73.4 | 10.7 | 97.6 | 3.6 | 7.1 |

**Table 2.** Continued

| No. | Pesticides | GC-MS/MS recovery (%) | | | | LOQ (μg/kg) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 10 μg/kg | RSD (%) | 100 μg/kg | RSD (%) | |
| 46 | EPN | 77.8 | 5.6 | 92.9 | 4.2 | 3.9 |
| 47 | Epoxiconazole | 86.4 | 7.0 | 101.4 | 2.6 | 5.4 |
| 48 | Ethalfluralin | 74.6 | 12.8 | 97.6 | 8.7 | 8.6 |
| 49 | Ethion | 73.7 | 12.2 | 94.6 | 4.5 | 8.1 |
| 50 | Etridiazole | 86.4 | 8.2 | 118.5 | 14.3 | 6.3 |
| 51 | Fenclorim | 66.6 | 15.7 | 93.0 | 4.2 | 9.4 |
| 52 | Fenitrothion | 86.6 | 13.5 | 90.3 | 7.0 | 10.5 |
| 53 | Fenothiocarb | 72.1 | 12.0 | 95.6 | 5.3 | 7.8 |
| 54 | Fenoxanil | 78.0 | 9.1 | 94.2 | 5.2 | 6.4 |
| 55 | Fenpropathrin | 84.5 | 11.3 | 90.2 | 2.4 | 8.6 |
| 56 | Fenthion | 71.9 | 13.8 | 95.9 | 4.5 | 8.9 |
| 57 | Fenvalerate | 100.6 | 16.0 | 99.6 | 8.7 | 14.5 |
| 58 | Fipronil | 84.3 | 7.5 | 93.2 | 4.4 | 5.7 |
| 59 | Flucythrinate | 95.2 | 9.2 | 94.4 | 6.7 | 7.8 |
| 60 | Flumioxazine | 102.3 | 17.4 | 96.7 | 11.7 | 16.0 |
| 61 | Fluopyram | 74.3 | 9.8 | 96.3 | 5.1 | 6.5 |
| 62 | Fonofos | 71.6 | 10.2 | 97.5 | 4.7 | 6.6 |
| 63 | Fthalide | 72.7 | 10.3 | 92.4 | 4.3 | 6.7 |
| 64 | Halfenprox | 90.4 | 7.2 | 93.1 | 5.7 | 5.8 |
| 65 | Heptachlor | 76.4 | 11.2 | 107.3 | 7.8 | 7.7 |
| 66 | Heptachlor-epoxide | 86.6 | 17.5 | 94.3 | 7.2 | 13.6 |
| 67 | Imibenconazole | 71.3 | 26.3 | 107.2 | 8.5 | 16.9 |
| 68 | Indanofan | 78.1 | 17.4 | 91.5 | 5.1 | 12.2 |
| 69 | Indoxacarb | 100.0 | 8.5 | 98.9 | 13.3 | 7.7 |
| 70 | Iprodione | 90.1 | 12.3 | 89.9 | 6.7 | 10.0 |
| 71 | Isazofos | 75.0 | 29.9 | 101.2 | 5.1 | 20.2 |
| 72 | Isofenphos | 72.6 | 14.8 | 97.6 | 4.9 | 9.7 |
| 73 | Mecarbam | 76.2 | 17.1 | 95.3 | 4.3 | 11.7 |
| 74 | Methidation | 75.4 | 11.7 | 89.4 | 5.7 | 7.9 |
| 75 | Metolachlor | 72.1 | 11.6 | 97.4 | 4.4 | 7.6 |
| 76 | Metribuzin | 72.0 | 11.0 | 89.0 | 5.4 | 7.1 |
| 77 | o,p-DDT | 94.7 | 8.9 | 123.3 | 22.2 | 7.6 |
| 78 | Oxyfluorfen | 93.8 | 13.4 | 97.8 | 5.1 | 11.3 |
| 79 | p,p-DDD | 71.3 | 11.8 | 93.8 | 4.8 | 7.6 |
| 80 | p,p'-DDE | 70.0 | 14.3 | 91.6 | 4.3 | 9.0 |
| 81 | p,p-DDT | 94.5 | 8.9 | 103.3 | 28.7 | 7.6 |
| 82 | Parathion-ethyl | 87.3 | 10.1 | 97.5 | 4.9 | 7.9 |
| 83 | Parathion-methyl | 77.7 | 10.3 | 92.6 | 4.8 | 7.2 |
| 84 | Pendimethalin | 75.9 | 13.3 | 97.7 | 4.4 | 9.1 |
| 85 | Penthiopyrad | 78.7 | 5.1 | 93.1 | 5.1 | 3.6 |
| 86 | Permethrin | 79.1 | 10.1 | 90.5 | 4.6 | 7.2 |
| 87 | Phenothrin | 85.6 | 14.0 | 94.0 | 3.8 | 10.8 |
| 88 | Phorate | 71.1 | 28.9 | 99.5 | 3.5 | 18.5 |
| 89 | Phosalone | 85.3 | 7.4 | 90.8 | 5.7 | 5.7 |
| 90 | Picoxystrobin | 76.1 | 10.6 | 94.8 | 4.5 | 7.3 |

**Table 2.** Continued

| No. | Pesticides | GC-MS/MS recovery (%) | | | | LOQ (μg/kg) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 10 μg/kg | RSD (%) | 100 μg/kg | RSD (%) | |
| 91 | Piperonyl bitoxide | 70.6 | 9.3 | 94.4 | 4.9 | 5.9 |
| 92 | Pirimiphos-ethyl | 72.3 | 12.4 | 98.0 | 5.5 | 8.0 |
| 93 | Pretilachlor | 73.0 | 9.4 | 95.9 | 4.9 | 6.2 |
| 94 | Prochloraz | 98.9 | 20.0 | 100.6 | 8.8 | 17.8 |
| 95 | Procymidone | 72.6 | 10.3 | 96.6 | 6.0 | 6.8 |
| 96 | Promecarb | 71.4 | 13.8 | 99.8 | 4.7 | 8.9 |
| 97 | Prometryn | 71.4 | 11.3 | 97.2 | 4.8 | 7.3 |
| 98 | Propachlor | 104.0 | 7.4 | 95.5 | 3.6 | 7.0 |
| 99 | Propazine | 70.4 | 9.5 | 97.0 | 4.9 | 6.0 |
| 100 | Propiconazole | 87.0 | 7.2 | 93.7 | 2.5 | 5.7 |
| 101 | Propisochlor | 76.9 | 14.1 | 97.8 | 4.7 | 9.7 |
| 102 | Propyzamide | 71.6 | 13.7 | 96.6 | 5.4 | 8.8 |
| 103 | Prothiofos | 71.4 | 12.2 | 94.1 | 6.1 | 7.8 |
| 104 | Pyridalyl | 79.4 | 6.0 | 90.4 | 5.4 | 4.3 |
| 105 | Quintozene | 70.8 | 12.7 | 96.8 | 3.3 | 8.1 |
| 106 | Silafluofen | 76.6 | 13.8 | 90.3 | 4.7 | 9.5 |
| 107 | Simazine | 80.1 | 20.0 | 96.7 | 10.1 | 14.4 |
| 108 | Simeconazole | 81.8 | 8.0 | 96.6 | 5.3 | 5.9 |
| 109 | Simetryn | 73.7 | 7.9 | 95.3 | 5.4 | 5.3 |
| 110 | Spiromesifen | 91.8 | 9.0 | 90.7 | 5.9 | 7.4 |
| 111 | Tebupirimfos | 80.3 | 18.5 | 98.0 | 5.7 | 13.4 |
| 112 | Tefluthrin | 70.7 | 15.4 | 98.8 | 4.8 | 9.8 |
| 113 | Terbufos | 75.0 | 14.6 | 98.8 | 4.7 | 9.8 |
| 114 | Terbutryn | 72.6 | 11.3 | 97.7 | 5.3 | 7.4 |
| 115 | Tetradifon | 89.0 | 15.8 | 89.8 | 4.5 | 12.7 |
| 116 | Thifluzamide | 77.1 | 6.3 | 94.3 | 4.6 | 4.4 |
| 117 | Tolclofos-methyl | 71.4 | 14.6 | 96.6 | 4.9 | 9.4 |
| 118 | Triadimenol | 90.4 | 9.2 | 97.2 | 5.8 | 7.5 |
| 119 | Tri-allate | 71.7 | 12.8 | 96.6 | 4.3 | 8.3 |
| 120 | Trifluralin | 85.5 | 13.5 | 104.2 | 8.0 | 10.4 |
| 121 | Vinclozolin | 84.0 | 13.1 | 96.3 | 5.7 | 9.9 |
| 122 | Zoxamide | 81.3 | 5.3 | 99.9 | 5.8 | 3.8 |

**Table 3.** Mean recovery data of 207 pesticides in immature citrus sample by LC-MS/MS

| No. | Pesticides | LC-MS/MS recovery (%) | | | | LOQ (μg/kg) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 10 μg/kg | RSD (%) | 100 μg/kg | RSD (%) | |
| 1 | Abamectin B1 | 110.9 | 11.5 | 115.6 | 5.9 | 11.4 |
| 2 | Acephate | 97.9 | 6.1 | 93.2 | 3.0 | 5.3 |
| 3 | Acetamiprid | 110.0 | 5.0 | 103.0 | 2.2 | 4.9 |
| 4 | Aldicarb | 116.4 | 9.0 | 90.0 | 6.2 | 9.4 |
| 5 | Amisulbrom | 107.0 | 6.8 | 90.7 | 5.3 | 6.6 |
| 6 | Azimsulfuron | 114.4 | 2.9 | 95.8 | 1.4 | 3.0 |
| 7 | Azinphos-methyl | 126.0 | 6.1 | 97.9 | 6.2 | 6.9 |
| 8 | Azoxystrobin | 114.9 | 2.9 | 96.1 | 1.6 | 3.0 |

**Table 3.** Continued

| No. | Pesticides | LC-MS/MS recovery (%) | | | | LOQ (μg/kg) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 10 μg/kg | RSD (%) | 100 μg/kg | RSD (%) | |
| 9 | Bendiocarb | 111.7 | 5.4 | 100.1 | 4.2 | 5.4 |
| 10 | Bensulfuron-methyl | 91.0 | 3.3 | 97.1 | 5.8 | 2.7 |
| 11 | Benthiavalicarb-isopropyl | 81.0 | 4.4 | 101.3 | 7.6 | 3.2 |
| 12 | Benzobicyclon | 109.9 | 2.5 | 101.5 | 2.1 | 2.5 |
| 13 | Benzoximate | 117.9 | 10.1 | 104.5 | 5.1 | 10.7 |
| 14 | Bitertanol | 117.0 | 12.2 | 103.0 | 5.0 | 12.9 |
| 15 | Boscalid | 106.9 | 5.0 | 98.6 | 2.8 | 4.8 |
| 16 | Bromacil | 110.6 | 3.4 | 97.6 | 2.2 | 3.4 |
| 17 | Buprofezin | 112.7 | 3.6 | 97.2 | 2.9 | 3.7 |
| 18 | Cadusafos | 109.7 | 3.1 | 98.2 | 2.4 | 3.1 |
| 19 | Cafenstrole | 120.9 | 4.3 | 104.4 | 12.2 | 4.7 |
| 20 | Carbaryl | 109.6 | 2.5 | 103.8 | 2.9 | 2.5 |
| 21 | Carbendazim | 104.4 | 2.4 | 97.8 | 2.7 | 2.3 |
| 22 | Carbofuran | 110.0 | 3.6 | 99.2 | 1.6 | 3.6 |
| 23 | Carboxin | 111.4 | 3.5 | 96.8 | 0.9 | 3.6 |
| 24 | Carfentrazone-ethyl | 113.3 | 4.7 | 99.9 | 1.6 | 4.8 |
| 25 | Carpropamid | 112.4 | 2.3 | 99.6 | 1.2 | 2.3 |
| 26 | Chlorpyrifos | 112.0 | 5.7 | 104.1 | 2.2 | 5.7 |
| 27 | Chlorsulfuron | 111.9 | 2.7 | 96.5 | 1.0 | 2.7 |
| 28 | Chromafenozide | 106.6 | 5.0 | 108.8 | 1.6 | 4.8 |
| 29 | Clethodim | 112.9 | 1.3 | 94.7 | 2.0 | 1.3 |
| 30 | Clofentezine | 103.7 | 4.6 | 100.8 | 1.4 | 4.3 |
| 31 | Clomazone | 106.6 | 3.6 | 101.6 | 1.6 | 3.5 |
| 32 | Clothianidin | 105.9 | 6.4 | 100.1 | 3.4 | 6.1 |
| 33 | Cyazofamid | 111.9 | 2.3 | 99.5 | 1.4 | 2.3 |
| 34 | Cyclosulfamuron | 115.6 | 2.4 | 97.1 | 2.1 | 2.5 |
| 35 | Cyflufenamid | 114.1 | 4.2 | 99.9 | 0.9 | 4.3 |
| 36 | Cyhalofop-butyl | 118.4 | 12.3 | 98.2 | 10.6 | 13.2 |
| 37 | Cymoxanil | 106.7 | 5.3 | 102.2 | 7.3 | 5.1 |
| 38 | Cyproconazole | 107.0 | 6.5 | 105.8 | 2.5 | 6.2 |
| 39 | Daimuron | 117.7 | 3.1 | 99.0 | 3.0 | 3.3 |
| 40 | Demeton-S-Methyl | 114.7 | 9.5 | 103.7 | 9.7 | 9.8 |
| 41 | Diazinon | 111.1 | 3.7 | 98.4 | 2.8 | 3.7 |
| 42 | Dichlorvos | 107.1 | 7.2 | 101.8 | 3.4 | 6.9 |
| 43 | Diethofencarb | 110.6 | 2.9 | 98.6 | 4.0 | 2.9 |
| 44 | Diflubenzuron | 106.9 | 2.6 | 100.5 | 0.9 | 2.5 |
| 45 | Dimepiperate | 122.4 | 7.9 | 101.5 | 8.9 | 8.7 |
| 46 | Dimethametryn | 111.3 | 2.6 | 95.9 | 1.1 | 2.6 |
| 47 | Dimethenamid | 110.1 | 3.4 | 97.3 | 1.9 | 3.4 |
| 48 | Dimethomorph | 113.6 | 3.6 | 98.4 | 1.3 | 3.7 |
| 49 | Diniconazole | 106.4 | 3.9 | 103.2 | 3.7 | 3.7 |
| 50 | Dinotefuran | 102.7 | 12.4 | 98.5 | 7.0 | 11.4 |
| 51 | Diphenamid | 114.7 | 3.9 | 96.6 | 1.3 | 4.0 |
| 52 | Dithiopyr | 110.0 | 2.3 | 97.0 | 3.5 | 2.3 |
| 53 | Diuron | 109.7 | 3.0 | 99.2 | 1.7 | 3.0 |

**Table 3.** Continued

| No. | Pesticides | LC-MS/MS recovery (%) | | | | LOQ (μg/kg) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 10 μg/kg | RSD (%) | 100 μg/kg | RSD (%) | |
| 54 | Edifenphos | 112.4 | 2.2 | 98.4 | 1.6 | 2.3 |
| 55 | Esprocarb | 112.7 | 3.1 | 101.2 | 3.0 | 3.1 |
| 56 | Ethaboxam | 119.1 | 4.5 | 99.8 | 2.1 | 4.8 |
| 57 | Ethiofencarb | 111.6 | 4.7 | 99.5 | 3.5 | 4.7 |
| 58 | Ethoprophos | 111.9 | 2.3 | 104.3 | 2.0 | 2.3 |
| 59 | Ethoxysulfuron | 117.1 | 4.1 | 94.9 | 2.3 | 4.4 |
| 60 | Etofenprox | 121.7 | 7.2 | 98.2 | 1.4 | 7.9 |
| 61 | Etoxazole | 117.3 | 4.4 | 99.2 | 2.1 | 4.6 |
| 62 | Etrimfos | 98.3 | 4.2 | 94.7 | 6.2 | 3.7 |
| 63 | Famoxadone | 110.4 | 2.9 | 100.5 | 2.2 | 2.9 |
| 64 | Fenamiphos | 110.6 | 2.9 | 98.5 | 1.8 | 2.9 |
| 65 | Fenarimol | 116.3 | 4.6 | 99.2 | 4.4 | 4.8 |
| 66 | Fenazaquin | 107.9 | 3.5 | 103.8 | 2.9 | 3.4 |
| 67 | Fenbuconazole | 111.4 | 3.3 | 99.9 | 3.3 | 3.3 |
| 68 | Fenhexamid | 113.6 | 10.3 | 99.5 | 4.3 | 10.5 |
| 69 | Fenobucarb | 108.3 | 3.0 | 99.2 | 1.1 | 2.9 |
| 70 | Fenoxaprop-p-ethyl | 110.0 | 0.5 | 98.2 | 1.6 | 0.5 |
| 71 | Fenoxycarb | 113.3 | 3.6 | 99.3 | 1.4 | 3.6 |
| 72 | Fenpyroximate | 112.6 | 3.0 | 100.9 | 2.5 | 3.1 |
| 73 | Fentrazamide | 112.4 | 8.4 | 98.5 | 8.9 | 8.5 |
| 74 | Ferimzone | 111.1 | 3.0 | 94.9 | 1.8 | 3.0 |
| 75 | Flonicamid | 110.9 | 8.0 | 100.1 | 3.1 | 8.0 |
| 76 | Fluacrypyrim | 108.4 | 4.0 | 101.7 | 4.3 | 3.9 |
| 77 | Flubendiamide | 123.6 | 15.7 | 95.5 | 8.2 | 17.4 |
| 78 | Flucetosulfuron | 103.9 | 19.3 | 103.7 | 1.3 | 18.0 |
| 79 | Fludioxonil | 109.7 | 8.3 | 103.9 | 4.5 | 8.2 |
| 80 | Flufenacet | 106.9 | 1.6 | 100.6 | 2.3 | 1.5 |
| 81 | Flufenoxuron | 87.6 | 7.7 | 98.3 | 4.6 | 6.1 |
| 82 | Fluopicolide | 120.4 | 4.9 | 96.4 | 2.7 | 5.3 |
| 83 | Fluquinconazole | 107.4 | 5.3 | 100.7 | 3.9 | 5.1 |
| 84 | Flusilazole | 113.4 | 1.7 | 100.5 | 1.2 | 1.7 |
| 85 | Flutolanil | 111.7 | 4.7 | 98.6 | 3.0 | 4.7 |
| 86 | Fluxapyroxad | 111.3 | 5.1 | 93.7 | 4.3 | 5.1 |
| 87 | Forchlorfenuron | 108.3 | 3.8 | 95.5 | 1.4 | 3.7 |
| 88 | Fosthiazate | 113.7 | 3.9 | 99.6 | 1.4 | 4.0 |
| 89 | Furathiocarb | 113.4 | 2.6 | 100.2 | 2.6 | 2.7 |
| 90 | Gibberellic acid | 66.5 | 63.8 | 97.9 | 9.5 | 38.2 |
| 91 | Halosulfuron-methyl | 109.3 | 2.3 | 99.9 | 1.6 | 2.2 |
| 92 | Haloxyfop | 96.1 | 18.0 | 99.5 | 8.5 | 15.6 |
| 93 | Hexaconazole | 110.1 | 5.0 | 98.7 | 1.9 | 5.0 |
| 94 | Hexaflumuron | 112.0 | 4.1 | 99.9 | 4.5 | 4.1 |
| 95 | Hexazinone | 113.7 | 4.9 | 95.6 | 2.5 | 5.0 |
| 96 | Hexythiazox | 111.6 | 2.0 | 101.4 | 1.7 | 2.0 |
| 97 | Imazalil | 107.1 | 4.7 | 96.0 | 2.9 | 4.6 |
| 98 | Imazosulfuron | 112.6 | 9.7 | 98.7 | 3.8 | 9.8 |

**Table 3.** Continued

| No. | Pesticides | LC-MS/MS recovery (%) | | | | LOQ (μg/kg) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 10 μg/kg | RSD (%) | 100 μg/kg | RSD (%) | |
| 99 | Imicyafos | 116.6 | 2.8 | 102.0 | 2.2 | 3.0 |
| 100 | Imidacloprid | 106.9 | 2.6 | 100.6 | 1.5 | 2.5 |
| 101 | Inabenfide | 111.6 | 3.3 | 95.0 | 3.4 | 3.3 |
| 102 | Iprobenfos | 90.0 | 3.9 | 95.5 | 1.6 | 3.2 |
| 103 | Iprovalicarb | 112.7 | 2.6 | 98.1 | 2.0 | 2.6 |
| 104 | Isoprocarb | 105.1 | 3.5 | 101.8 | 1.7 | 3.3 |
| 105 | Isoprothiolane | 116.3 | 3.0 | 102.1 | 1.8 | 3.1 |
| 106 | Isopyrazam | 111.6 | 2.7 | 98.4 | 1.6 | 2.7 |
| 107 | Kresoxim-methyl | 112.4 | 4.7 | 91.2 | 7.7 | 4.7 |
| 108 | Linuron | 109.1 | 5.6 | 99.4 | 2.0 | 5.5 |
| 109 | Lufenuron | 111.0 | 5.6 | 97.6 | 3.8 | 5.5 |
| 110 | Malathion | 118.7 | 3.9 | 97.9 | 4.7 | 4.2 |
| 111 | Mandipropamid | 115.1 | 4.1 | 102.7 | 3.8 | 4.2 |
| 112 | Mefenacet | 110.3 | 3.0 | 99.4 | 2.4 | 3.0 |
| 113 | Mepanipyrim | 110.1 | 4.4 | 101.1 | 1.3 | 4.4 |
| 114 | Mepronil | 112.9 | 2.2 | 96.9 | 3.0 | 2.2 |
| 115 | Metalaxyl | 112.3 | 2.9 | 96.8 | 1.2 | 2.9 |
| 116 | Metamifop | 110.1 | 3.7 | 98.4 | 3.2 | 3.7 |
| 117 | Metazosulfuron | 111.4 | 5.5 | 96.8 | 3.7 | 5.5 |
| 118 | Metconazole | 108.9 | 4.9 | 98.3 | 2.1 | 4.8 |
| 119 | Methabenzthiazuron | 109.1 | 3.3 | 98.9 | 1.2 | 3.3 |
| 120 | Methiocarb | 81.6 | 67.2 | 98.6 | 2.1 | 49.4 |
| 121 | Methomyl | 117.4 | 10.6 | 101.9 | 3.4 | 11.2 |
| 122 | Methoxyfenozide | 111.9 | 5.8 | 97.2 | 3.0 | 5.8 |
| 123 | Metobromuron | 109.9 | 4.7 | 98.5 | 1.8 | 4.6 |
| 124 | Metolcarb | 107.0 | 3.8 | 98.7 | 2.2 | 3.7 |
| 125 | Metrafenone | 112.1 | 4.7 | 98.5 | 1.6 | 4.8 |
| 126 | Mevinphos | 101.0 | 5.7 | 102.7 | 4.2 | 5.2 |
| 127 | Milbemectin A3 | 114.4 | 3.5 | 100.2 | 2.0 | 3.6 |
| 128 | Milbemectin A4 | 93.1 | 8.7 | 103.6 | 2.2 | 7.3 |
| 129 | Molinate | 106.9 | 4.5 | 103.7 | 1.7 | 4.4 |
| 130 | Monocrotophos | 108.9 | 3.0 | 95.8 | 2.5 | 3.0 |
| 131 | Myclobutanil | 106.0 | 6.5 | 98.6 | 3.0 | 6.2 |
| 132 | Napropamide | 112.0 | 1.4 | 99.1 | 1.6 | 1.4 |
| 133 | Nicosulfuron | 120.0 | 2.8 | 94.4 | 2.7 | 3.0 |
| 134 | Novaluron | 105.6 | 6.8 | 100.7 | 2.8 | 6.4 |
| 135 | Nuarimol | 112.9 | 4.8 | 98.2 | 3.7 | 4.9 |
| 136 | Ofurace | 114.0 | 3.7 | 99.1 | 3.2 | 3.8 |
| 137 | Omethoate | 100.9 | 4.3 | 92.0 | 1.9 | 3.9 |
| 138 | Oxadiazon | 115.4 | 1.5 | 101.3 | 3.6 | 1.5 |
| 139 | Oxadixyl | 112.0 | 3.3 | 102.1 | 2.5 | 3.4 |
| 140 | Oxamyl | 110.6 | 5.3 | 97.4 | 2.5 | 5.3 |
| 141 | Oxaziclomefone | 109.4 | 1.7 | 98.6 | 2.1 | 1.7 |
| 142 | Paclobutrazol | 113.6 | 6.4 | 97.4 | 3.2 | 6.6 |
| 143 | Penconazole | 110.6 | 2.3 | 101.6 | 1.8 | 2.3 |

**Table 3.** Continued

| No. | Pesticides | LC-MS/MS recovery (%) | | | | LOQ (μg/kg) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 10 μg/kg | RSD (%) | 100 μg/kg | RSD (%) | |
| 144 | Pencycuron | 113.7 | 3.9 | 99.3 | 3.3 | 4.0 |
| 145 | Penoxsulam | 114.6 | 5.2 | 98.3 | 2.1 | 5.3 |
| 146 | Pentoxazone | 132.1 | 42.0 | 96.3 | 42.0 | 49.9 |
| 147 | Phenthoate | 112.3 | 5.1 | 100.3 | 2.1 | 5.1 |
| 148 | Phosphamidone | 116.0 | 5.8 | 96.3 | 3.8 | 6.1 |
| 149 | Phoxim | 104.7 | 5.0 | 103.8 | 3.8 | 4.7 |
| 150 | Piperophos | 113.4 | 3.4 | 96.3 | 1.6 | 3.4 |
| 151 | Pirimicarb | 113.9 | 4.2 | 96.2 | 1.8 | 4.3 |
| 152 | Pirimiphos-methyl | 111.3 | 4.3 | 100.6 | 2.2 | 4.3 |
| 153 | Probenazole | 115.7 | 2.6 | 101.5 | 2.2 | 2.7 |
| 154 | Profenofos | 107.7 | 1.4 | 96.2 | 2.7 | 1.3 |
| 155 | Propamocarb | 102.3 | 4.0 | 96.7 | 0.9 | 3.7 |
| 156 | Propanil | 102.6 | 6.0 | 96.7 | 3.8 | 5.5 |
| 157 | Propaquizafop | 110.9 | 2.9 | 101.0 | 3.2 | 2.9 |
| 158 | Propoxur | 105.1 | 7.7 | 98.9 | 4.9 | 7.3 |
| 159 | Pyraclofos | 110.4 | 3.8 | 97.8 | 2.3 | 3.7 |
| 160 | Pyraclostrobin | 111.7 | 3.5 | 99.2 | 2.4 | 3.5 |
| 161 | Pyrazolate | 118.7 | 5.3 | 94.8 | 2.3 | 5.7 |
| 162 | Pyrazophos | 109.3 | 3.0 | 98.8 | 1.3 | 3.0 |
| 163 | Pyribenzoxim | 113.1 | 8.1 | 109.7 | 9.1 | 8.2 |
| 164 | Pyributicarb | 112.7 | 3.3 | 102.0 | 2.3 | 3.4 |
| 165 | Pyridaben | 111.9 | 4.8 | 99.1 | 2.4 | 4.8 |
| 166 | Pyridaphenthion | 108.1 | 3.1 | 102.9 | 2.9 | 3.0 |
| 167 | Pyrifluquinazon | 109.3 | 8.2 | 98.0 | 2.6 | 8.1 |
| 168 | Pyriftalid | 111.0 | 3.9 | 100.5 | 1.3 | 3.9 |
| 169 | Pyrimethanil | 109.1 | 3.1 | 102.4 | 2.7 | 3.0 |
| 170 | Pyrimidifen | 113.6 | 2.0 | 97.0 | 3.1 | 2.0 |
| 171 | Pyriminobac-methyl(E) | 115.6 | 4.9 | 98.0 | 1.5 | 5.1 |
| 172 | Pyriminobac-methyl(Z) | 115.7 | 2.0 | 92.9 | 2.0 | 2.1 |
| 173 | Pyrimisulfan | 114.4 | 3.2 | 97.3 | 1.9 | 3.3 |
| 174 | Pyriproxyfen | 88.3 | 2.4 | 37.6 | 1.8 | 1.9 |
| 175 | Pyroquilon | 106.1 | 2.3 | 98.2 | 2.2 | 2.2 |
| 176 | Quinalphos | 104.4 | 36.7 | 99.3 | 1.9 | 34.5 |
| 177 | Quinmerac | 114.3 | 2.8 | 102.1 | 0.9 | 2.8 |
| 178 | Quinoclamine | 110.1 | 6.8 | 99.3 | 3.0 | 6.8 |
| 179 | Quizalofop-ethyl | 108.0 | 2.5 | 97.9 | 3.6 | 2.4 |
| 180 | Saflufenacil | 114.9 | 5.6 | 95.3 | 4.9 | 5.8 |
| 181 | Sethoxydim | 125.7 | 2.4 | 111.3 | 3.0 | 2.7 |
| 182 | Spinetoram(J) | 105.4 | 7.2 | 99.4 | 6.0 | 6.9 |
| 183 | Spinetoram(L) | 109.1 | 3.8 | 100.0 | 2.8 | 3.7 |
| 184 | Spirodiclofen | 115.0 | 3.3 | 103.9 | 2.1 | 3.4 |
| 185 | Spirotetramet | 86.1 | 44.3 | 101.5 | 4.2 | 34.3 |
| 186 | Sulfoxaflor | 111.1 | 6.4 | 105.3 | 5.6 | 6.4 |
| 187 | Tebuconazole | 113.0 | 2.3 | 100.6 | 2.5 | 2.4 |
| 188 | Tebufenozide | 120.7 | 5.6 | 103.6 | 6.9 | 6.1 |

**Table 3.** Continued

| No. | Pesticides | LC-MS/MS recovery (%) | | | | LOQ (μg/kg) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 10 μg/kg | RSD (%) | 100 μg/kg | RSD (%) | |
| 189 | Tebufenpyrad | 112.1 | 3.4 | 98.7 | 2.3 | 3.4 |
| 190 | Teflubenzuron | 104.4 | 10.6 | 96.3 | 3.5 | 9.9 |
| 191 | Terbuthylazine | 111.7 | 3.0 | 97.9 | 1.6 | 3.0 |
| 192 | Tetraconazole | 100.3 | 4.1 | 98.7 | 4.0 | 3.7 |
| 193 | Thenylchlor | 117.6 | 4.0 | 101.5 | 1.9 | 4.2 |
| 194 | Thiabendazole | 104.9 | 2.5 | 93.1 | 1.8 | 2.3 |
| 195 | Thiacloprid | 109.6 | 3.1 | 101.3 | 1.7 | 3.1 |
| 196 | Thiamethoxam | 111.4 | 7.5 | 100.3 | 2.3 | 7.5 |
| 197 | Thiazopyr | 112.7 | 2.9 | 101.0 | 2.0 | 2.9 |
| 198 | Thidiazuron | 108.0 | 7.9 | 98.0 | 1.7 | 7.7 |
| 199 | Thifensulfuron-methyl | 113.7 | 3.2 | 98.3 | 1.0 | 3.3 |
| 200 | Thiobencarb | 111.0 | 3.9 | 102.3 | 2.8 | 3.9 |
| 201 | Tiadinil | 114.7 | 5.9 | 99.6 | 3.0 | 6.1 |
| 202 | Triadimefon | 104.1 | 4.5 | 100.1 | 2.5 | 4.2 |
| 203 | Triazophos | 109.4 | 2.9 | 100.7 | 1.1 | 2.8 |
| 204 | Tricyclazole | 106.6 | 3.7 | 97.1 | 1.8 | 3.6 |
| 205 | Trifloxystrobin | 115.7 | 3.2 | 95.9 | 3.7 | 3.4 |
| 206 | Triflumizole | 111.7 | 1.1 | 97.5 | 1.7 | 1.1 |
| 207 | Triflumuron | 114.0 | 3.5 | 100.9 | 1.7 | 3.6 |
| 208 | Uniconazole | 115.0 | 5.2 | 101.2 | 2.9 | 5.4 |
| 209 | Vamidothion | 114.4 | 3.9 | 98.7 | 2.2 | 4.0 |

**Table 4.** Mean recovery data of Dithiocarbamates in immature citrus sample

| Pesticides | LC-MS/MS recovery (%) | | | | LOQ (mg/kg) |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0.5 mg/kg | RSD (%) | 5 mg/kg | RSD (%) | |
| Mancozeb | 93.8 | 7.8 | 94.9 | 2.4 | 0.02 |
| Propineb | 99.3 | 6.0 | 98.8 | 3.2 | |

시기)에 수거된 시료가 7월(30일전)에 수거된 시료보다 다소 많은 종류의 농약이 검출되었는데, 이는 7~8월에 병해충 방제를 위한 농약 사용이 집중되었기 때문으로 사료되었다. 하지만 풋귤에서 검출된 30종의 농약 성분은 모두 잔류허용기준 미만인 것으로 확인되어 현재 농가에서 사용하는 수준으로 농약을 처리하는 것은 풋귤의 생산 및 판매에는 큰 문제가 없어 보였다(MFDS, 2016).

농산물의 농약 잔류량은 외부의 기상변화에 따라 많은 영향을 받는 다는 것을 감안하였을 때(Hwang and kim, 2013), 본 연구에 사용한 풋귤의 시료채취 시기(2016.7.1.~8.31.)의 평균 기온과 강우량은 각각 27.1℃ (평년 26.3℃)와 2.8 mm (평년 8.0 mm)으로 제주지방기상청 자료에 의하면 평년에 비해 상대적으로 기온은 높고 강우량이 적은 것을 알 수 있었다. 따라서 풋귤의 잔류농약은 지속적인 모니터링과 연차적인 연구가 필요하다고 생각되었다.

### 풋귤 세척 및 가공방법에 따른 농약잔류 양상

위 실험에서 사용된 풋귤 시료 100점 중에서 모니터링 결과 검출된 잔류농약 30종이 모두 분포되도록 20점을 선정하였고, 시료 20점을 대상으로 세척방법에 따른 잔류농약 감소율을 분석한 결과 Table 6과 같았다. 검출된 성분 중 감소율이 높은 성분은 11개 성분이었고, 평균 16.7~100%까지 감소되는 경향을 보였다. 물 세척만으로도 일부 농약이 상당량 제거되는 것을 알 수 있었다. 대체적으로 식품의약품

**Table 5.** Detection frequencies of pesticide residue in immature citrus fruits[a] in 2016, Jeju

| No. | Pesticide | Pre-harvest sampling time | | | Sampled after harvest | Total[b] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Early July | Early August | Late August | | |
| 1 | Mancozeb | 10 | 20 | 20 | 23 | 73 |
| 2 | Acetamiprid | 4 | 9 | 13 | | 26 |
| 3 | Diflubenzuron | 4 | 5 | 6 | 6 | 21 |
| 4 | Etofenprox | | 6 | 7 | 8 | 21 |
| 5 | Tebufenozide | | 6 | 5 | 3 | 14 |
| 6 | Buprofezin | 2 | 5 | 2 | 2 | 11 |
| 7 | Chlorpyrifos | 3 | 1 | 3 | 4 | 11 |
| 8 | Carbendazim | 1 | 3 | 4 | 2 | 10 |
| 9 | Pyridaben | | 3 | 3 | 4 | 10 |
| 10 | Chlorfenapyr | | 3 | 2 | 3 | 8 |
| 11 | Lufenuron | | | 4 | 4 | 8 |
| 12 | Propineb | 1 | | 4 | 1 | 6 |
| 13 | Imidacloprid | 1 | 3 | 1 | | 5 |
| 14 | Novaluron | 1 | 1 | 3 | | 5 |
| 15 | Sulfoxaflor | 1 | 1 | 1 | | 3 |
| 16 | Thiamethoxam | 1 | 2 | | | 3 |
| 17 | Bifenthrin | 2 | | | 1 | 3 |
| 18 | Fenpropathrin | | 1 | 1 | 1 | 3 |
| 19 | Chlorantraniliprole | | | 1 | 2 | 3 |
| 20 | Difenoconazole | | | | 3 | 3 |
| 21 | Spirodiclofen | | 1 | 1 | | 2 |
| 22 | Fenitrothion: MEP | | | | 2 | 2 |
| 23 | Iprodione | | | | 2 | 2 |
| 24 | Flufenoxuron | | 1 | | | 1 |
| 25 | Imibenconazole | | 1 | | | 1 |
| 26 | Methidathion | | | 1 | | 1 |
| 27 | Phenthoate | | | 1 | | 1 |
| 28 | Prochloraz | | 1 | | | 1 |
| 29 | Pyraclostrobin | 1 | | | | 1 |
| 30 | Spiromesifen | | 1 | | | 1 |
| | **Subtotal** | **32** | **74** | **83** | **71** | **260** |

[a]Total 60 samples were collected including 12, 24 and 24 samples in early July, early August and late August, respectively. After harvest, 40 samples were purchased from online markets.
[b]No cases were found exceeding legal MRLs in citrus.

안전처에서 권장하는 농산물 중 잔류농약 제거방법과 유사한 결과로 나타났다(MFDS, 2016). 하지만 나머지 19개 성분에서는 세척과정이 잔류농약 성분을 감소시키는데 별다른 영향을 주지는 못했다. 본 세척 실험에서는 냉동 중인 풋귤을 해동시켜 세척하고 잔류분석을 실시하였으므로 생과실을 직접 수확하여 세척한 잔류실험결과와는 다를 수 있다. 다만, 간접적으로나마 세척방법에 따른 잔류정도를 비교하는 데는 유용할 것이다.

풋귤 시료를 과실 전체와 과육(과피 제거)을 구분하여 착즙 후 분석한 결과 Table 6과 같이 과실 전체를 착즙한 시료에서는 잔류농약이 그대로 검출된 반면 과피를 제거하여 착즙한 시료에서는 잔류농약이 대부분 검출되지 않았다. 비록 농약잔류량이 법정 MRL 훨씬 이하이기는 하지만 신체적으로 민감한 소비자의 경우 착즙하여 음용할 때 과피를 제거하여 착즙하는 것이 우발적 부작용을 줄일 수 있을 것으로 보인다.

**Table 6.** Reduction rate (%) of pesticide residue according to washing and processing methods of putgyul samples

| NO. | Pesticides | Residue (mg/kg) before treatment | Reduction rate (%) | | | | | No. cases detected |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Washing method | | | Processing method[c)] | | |
| | | | Tap water | baking soda[a)] | Sodium hypochlorite[b)] | Whole fruit | Peeled fruit | |
| 1 | Mancozeb | 1.62 | 61.0 | 70.5 | 62.7 | 0.0 | 79.1 | 20 |
| 2 | Acetamiprid | 0.10 | 85.6 | 84.2 | 83.8 | 84.6 | 90.3 | 11 |
| 3 | Diflubenzuron | 0.05 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 83.9 | 4 |
| 4 | Etofenprox | 1.63 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 99.8 | 7 |
| 5 | Tebufenozide | 0.17 | 66.3 | 47.7 | 72.2 | 0.0 | 68.3 | 6 |
| 6 | Buprofezin | 0.04 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 100 | 6 |
| 7 | Chlorpyrifos | 0.10 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 98.8 | 4 |
| 8 | Carbendazim | 0.05 | 55.8 | 50.8 | 90.2 | 47.2 | 63.8 | 5 |
| 9 | Pyridaben | 0.05 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 85.7 | 2 |
| 10 | Chlorfenapyr | 0.04 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 19.3 | 100 | 2 |
| 11 | Lufenuron | 0.04 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 55.0 | 1 |
| 12 | Propineb | 0.66 | 69.5 | 69.2 | 68.6 | 0.0 | 78.2 | 2 |
| 13 | Imidacloprid | 0.21 | 55.3 | 47.1 | 71.9 | 82.9 | 87.6 | 3 |
| 14 | Novaluron | 0.14 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 86.7 | 3 |
| 15 | Sulfoxaflor | 0.05 | 78.0 | 80.0 | 84.0 | 94.0 | 100 | 1 |
| 16 | Thiamethoxam | 0.04 | 100 | 100 | 100 | 35.0 | 57.5 | 1 |
| 17 | Bifenthrin | 0.02 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 100 | 1 |
| 18 | Fenpropathrin | 0.03 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 100 | 1 |
| 19 | Chlorantraniliprole | 0.05 | 80.0 | 90.0 | 84.0 | 16.0 | 88.0 | 1 |
| 20 | Difenoconazole | 0.02 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 43.8 | 100 | 1 |
| 21 | Spirodiclofen | 0.28 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 93.5 | 2 |
| 22 | Fenitrothion: MEP | 0.16 | 17.2 | 28.2 | 36.8 | 44.2 | 100 | 1 |
| 23 | Iprodione | 0.20 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 100 | 1 |
| 24 | Flufenoxuron | 0.10 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 86.0 | 1 |
| 25 | Imibenconazole | 0.04 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 100 | 1 |
| 26 | Methidathion | 0.01 | 16.7 | 41.7 | 33.3 | 25.0 | 100 | 1 |
| 27 | Phenthoate | 0.35 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 9.1 | 100 | 1 |
| 28 | Prochloraz | 0.04 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 90.2 | 1 |
| 29 | Pyraclostrobin | 0.01 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 100 | 1 |
| 30 | Spiromesifen | 0.04 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 93.2 | 1 |

[a)] Dipping in baking soda (1%) solution for 5 min and in vinegar (5%) solution for 5 min, and then washing with tap water.
[b)] Dipping in washing solution (sodium hypochlorite, 500 times dilution) for 5 min, and then washing with tap water.
[c)] The pesticide residue in juices were analysed, which were prepared by using a juice extractor.

## 감사의 글

본 연구는 2016년도 국립농산물품질관리원 농산물 안전성 분야 연구사업에 의해 이루어졌음.

## Literature Cited

Ahn, J. S., C. U. Lim, E.O. Kim, Y. G. Kim, H. Y. Kim, H. Y. Park and J. h. Lee (2015) Quantitative determination of 320 pesticide residue in fruits and vegetables with NAQS multi-residue method. Korean J. Pestic. Sci. pp.72.

Kwon, H. Y., C. S. Kim, B. J. Park, Y. D. Jin, K. A. Son, S. M. Hong, J. B. Lee and G. J. Im (2011) Multiresidue analysis of 240 pesticides in apple and lettuce by OuEChERS sample preparation and HPLC-MS/MS analysis. Korean J. Pestic. Sci. 15(4):417-433.

Kwon, H. Y., T. K. Kim, S. M. Hong, C. S. Kim, M. Y. Baeck, D. H. Kim and K. A. Son (2013) Removal of pesticide residues in field-sprayed leafy vegetables by different

washing method. Korean J. Pestic. Sci. 17(4):237-243.
Hwang, R. Y., D. S. Kim and J. W. Hyun (2016) Occurrence pattern and damage of *Scirtothrips dorsalis* (Thysanoptera: Thripidae) in primary host and citrus orchards on Jeju island. Korean J. Appl. Entomol. 55(4):483-487.
Hwang, J. I. and J. E. Kim (2013) Residue patterns of fungicides, flusilazole and myclobutanil in apples. Curr. Res. Agric. Life. Sci. 31(4):272-279.
JEJU (Jeju Special Self-Governing Province) (2016) Plan to purchase immature citrus fruit(putgyul). http://www.jeju.go.kr. Accessed 28 July 2016.
Jeong, S. W., K. M. Lee, J. W. Jeong, Y. C. Lee, M. S. Lee and S. S. Um (1999) Physicochemical properties of Korean citrus sudachi fruit by harvesting time and region. Korean J. Food Sci. Technol. 31(6):1503-1510.
JIFSAN (Joint Institute Food Safety Applied nutrition) and IFSTL (International Food Safety Training Laboratory Network) (2015) Methods for the determination of pesticide residues and introduction to ISO 17025. Maryland, USA. pp 9-10.
Jin, S. H. and D. W. Kim (2013) Fast and efficient dithiocarbamate pesticide analytical methods for citrus (Patent NO. : 10-1278631). KIPO, Korea.
Kim, H. Y., H. J. Choi, J. Y. Eom, E. C. Seo, S. H. Choi, S. Y. Cheong, S. H. Choi, H. J. Lee and J. C. Choi (2010) Determination of dithiocarbamates in agricultural products circulated in Korea. Korean J. Food Sci. Technol. 42(1):1-7.
Kim, J. H., Y. J. Kim, Y. S. Kwon and J. S. Seo (2016) Development of multi-residue analysis of 320 pesticides in apple and rice using LC-MS/MS and GC-MS/MS. Korean J. Pestic. Sci. 20(2):104-127.
Kim, T. O., S. H. Kwon, J. H. Park, S. O. Oh, S. Y. Hyun and D. S. Kim (2015) The colonizing routes of *Aphis gossypii* (Hemiptera: Aphididae) to Mandarine citrus trees grown in a non-heating plastic-film house during the early season. Korean J. Appl. Entomol. 54(3):247-255.
Kim, Y. D., W. J. Ko, K. S. Koh, Y. J. Jeon and S. H. Kim (2009) Composition of flavonoids and antioxidative activity from juice of Jeju native citrus fruits during maturation. Korean J. Nutr. 42(3):278-290.
Lee, S. W., J. H. Choi, S. K. Cho, H. Yu, A. M. Abd El-Aty and J. H. Shim (2011) Development of a new QuEChERS method based on dry ice for the determination of 168pesticides in Paprika using tandem mass spectrometry. Journal of Chromatography A. 1218(28):4366-4377.
MFDS (Ministry of Food and Drug Safety) (2016) MFDS Notification No. 2016-148. http://www.mfds.go.kr. Accessed 26 December 2016.
MFDS (Ministry of Food and Drug Safety) (2016) MRLs for pesticides in foods, in Korean food code. MFDS, Korea.
MFDS (Ministry of Food and Drug Safety) (2016) Pesticide residues in fruit and vegetables and effective cleaning method. http://blog.naver.com/kfdazzang/220601105453. Accessed 22 January 2016.
MOLEG (Ministry of Government Legislation) (2016) Ordinance on citrus production and distribution(No. 1660). http://www.moleg.go.kr. Accessed 8 July 2016.
NAQS (National Agricultural Products Quality Management Service) (2015) Results of the Agricultural Product Safety Survey released in 2015. http://www.naqs.go.kr. Accessed 28 november 2016.
Park, E. S. (2010) The improvement and application of HPLC analysis method for determination of dithiocarbamates. Ph D. dissertation, Konkuk University, Korea.
RDA (Rural Development Administration) (2016) Pesticide information service. http://pis.rda.go.kr. Accessed 8 July 2016.
Rhyu, M. R., E. Y. Kim, I. Y. Bae and Y. K. Park (2000) Contents of naringin, hesperidin and neohesperidin in premature Korean citrus fruits. Korean J. Food Sci. Technol. 34(1):132-135.
Song, E. Y., Y. H. Choi, S. B. Jeong, S. G. Jeon and D. Y. Mun (2002) Citrus mandarin beverage manufacturing method for unripened citrus mandarin (Patent NO. : 10-0344570). KIPO, Korea.
Vidal J. L., F. J. Arrebola, A. G. Frenich, J. M. Femandez and M. M. Sanchez (2004) Validation of a gas chromatographic-tandem mass spectrometric method for analysis of pesticide residues in six food commodities. Selection of a reference matrix for calibration. Chromatographia, 59(5-6):321-327.

# 풋귤 농약잔류 실태조사 및 가공방법에 따른 잔류특성

**김대운*・진석희・이정민・김수미・김영림・박주태・고기협・하욱원・김동순[1]**

국립농산물품질관리원 제주지원, [1]제주대학교 생명자원과학대학 생물산업학부

**요 약** 본 연구는 안전관리를 위한 기초자료로 활용하고자 풋귤 100개 시료에 대한 농약 잔류실태를 조사하였다. 풋귤 시료 선정은 감귤의 재배시기와 지역분포를 감안하여 생산단계 60곳과 판매단계 40점을 구입하여 잔류농약을 분석하였다. 잔류농약 분석으로 320성분은 신속 다성분 동시분석법으로, 감귤에서 제일 많이 사용되는 만코제브와 프로피네브는 개선된 dithiocarbamates 신속분석법(특허)으로 분석하였다. 그 결과 풋귤 시료 중에 잔류농약은 30종류의 성분이 검출되었으나 허용기준을 초과한 부적합 농산물은 없었다. 또한 30개 농약이 검출된 풋귤 시료 20점을 세척 3방법, 착즙 2방법별로 처리하여 잔류농약을 분석한 결과, 세척에서는 11개 성분에서 16.7~100% 정도 감소되는 경향을 보였고, 과실전체로 착즙한 액에서는 16.0~94.0% 정도 감소되는 경향을 보였으나 나머지 19개 농약에서는 감소율에 유의성은 없었다. 하지만 과육착즙(과피를 제거하여 착즙)에서는 모든 잔류농약이 상당량 감소되는 경향을 보였다. 따라서 안전성 사각지대인 풋귤에 대한 잔류농약은 안전한 수준인 것으로 판단되나 충분히 세척하여 섭취하는 것이 바람직하겠으며, 이 연구결과를 바탕으로 풋귤에서 잔류농약 실태를 연차적으로 모니터링을 한다면 생산자와 가공관련 업체에 안전관리 자료를 제공할 수 있을 것으로 사료된다.

**색인어** 감귤껍질, 미숙감귤, 잔류농약, 풋귤, 세척방법