



ORIGINAL ARTICLES

서울지역 유통 다소비 식·약공용 농산물의 잔류농약 모니터링

김진경* · 장미라 · 윤용태 · 조성애 · 김은희 · 신재민 · 박영혜 · 홍미선 · 이성득 · 신기영 · 신용승

서울시보건환경연구원 강북농수산물검사소

Monitoring of Pesticide Residues in Commonly Consumed Medicinal Agricultural Products Distributed in Seoul

Jinkyong Kim*, Mira Jang, Yongtae Yoon, Sungae Jo, Eunhee Kim, Jaemin Shin, Younghye Park, Misun Hong, Sungdeuk Lee, Giyoung Shin, Yongseung Shin

Kanbuk Agro-Fishery Products Inspection Center,

Seoul Metropolitan Government Research Institute of Public Health and Environment

(Received on February 10, 2021. Revised on March 15, 2021. Accepted on March 19, 2021)

Abstract In this study, pesticide residues were monitored and the degree of risk was assessed for commonly consumed items subject to PLS among medicinal agricultural products. As for the analysis sample, 101 samples of 11 items among distributed agricultural products and medicinal herbs were collected, processed according to the multi class pesticide multiresidue methods, and analyzed for 102 pesticides capable of simultaneous analysis in LC-MS/MS. As a verification of the analysis method, it was confirmed that quantitative analysis was possible at a level of 0.01 mg/kg or less, which is the level of non-detection. As a result of monitoring, residue pesticides were detected in 32 samples (31.6%), of which 2 samples (1.9%) were detected above MRL. All of them were fruit products, and pyraclostrobin and azoxystrobin, which are strobilurin fungicides, were the most detected. As a result of conducting a risk assessment for the detected pesticide, the hazard index was calculated as 0.0000001~0.0040836%, which is considered safe at a very low level.

Key words medicinal agricultural products, pesticides, LC-MS/MS, PLS

서 론

농약은 농산물 재배과정 중 품질향상과 생산증가를 목적으로 병해충을 방제하기 위해 사용되는 의도적 화학물질로, 환경에서 분해되지 않고 토양 및 농산물 중에 잔류할 가능성이 있어 안전성이 평가되어야 한다. 또한, 장기저장 및 유통을 위하여 건조를 거치면서 수분이 감소함에 따라 농약의 잔류성분이 농축될 우려가 있어 건강에 위해를 초래할 수 있으므로 농산물의 안전관리를 위해서는 지속적인 연구와 모니터링이 필요하다(Ahn et al., 2013; Kim et al., 2016).

식·약공용 농산물은 식품 이외의 다른 용도로 사용이 가능한 농·임산물로 생리활성을 제외하고 건조한 것에 한한다.

「식품의 기준 및 규격」 제2. 식품일반에 대한 공통기준 및 규격 2) 식품원료 판단기준에서 식품에 사용할 수 있는 식물성 원료 68품목, 동물성 원료 1품목과 식품에 제한적으로 사용할 수 있는 식물성 원료 44품목, 동물성 원료 2품목으로 총 115품목으로 고시되어 있다(MFDS, 2019a, 2020). 이 품목들은 「대한민국 약전」 및 「대한민국약전외한약(생약) 규격집」의 잔류농약 고시 기준을 따른다. 다만, 이 중 식품으로 많이 소비되는 품목에 대해서는 농산물에 대한 농약의 최대잔류허용기준(MRL, maximum residue limit)이 적용된다. 식품이나 한약재로 사용될 때의 혼돈을 방지하기 위해 검사기준과 고시 적용 범위를 일치시켰다. 생강, 구기자 등 26개 품목은 2005년부터 따르고 있으며 2008년부터 미삼, 복분자, 산약 등 5개 품목을 추가하였다. 현재 건조 구기자 등 31개 품목의 경우 「식품의 기준 및 규격」의 농약 MRL을 따르고 있다(MFDS, 2020). 해당 품목들은 질병을 예방

*Corresponding author

E-mail: wlsrud1021@seoul.go.kr

하고 건강을 증진시키기 위해 식재료로 넣어 보양식품으로 먹거나 수정과, 과실차 등 음료로 달여 마시기도하고 술과 함께 발효시켜 전통주를 만드는 등 우리의 식생활 속에 다양하게 이용되어왔다. 다소비 식·약공용 농산물은 시장 약재상이나 마트 등에서 유통되어 소비자들이 직접 구매할 수 있고 건강기능식품, 한방차 등 다양한 산업에서 식품원료로 활용되어 수요가 증대되고 있다(Kim, 2019).

농약은 성분의 독성, 잔류성, 노출량을 고려하여 작물별로 MRL을 설정하여 관리하고 있다. 국내 농작물에서 미설정된 농약과 수입 농산물에서 위해성이 검증되지 않은 농약에 대한 규제 어려움이 있어 이를 엄격히 관리하기 위해 허용물질목록관리제도(PLS, Positive List System)를 도입하였다. PLS는 국내 생산 농산물뿐만 아니라 수입 농산물에서 기준이 미설정된 농약에 대하여 불검출 수준인 0.01 mg/kg을 일률적으로 적용하는 것이다(RDA, 2020a). 이에 농약의 잔류물질 기준이 강화되어 체계적이고 지속적인 관리를 위해 미량의 정량한계 수준을 만족하는 공정시험법을 적용하여 잔류농약 분석 및 검사를 시행해야 한다.

다소비 식·약공용 농산물에 해당하는 품목들의 잔류농약 모니터링은 한약재, 약용식물, 식품 원료, 임산물로 다양하게 수행되고 있다. 생약에서 DDT, BHC 등 유기염소계 5종 농약에 대한 기준 설정을 기반으로 분석법이 발전되어 주로 ECD, NPD를 이용한 기체크로마토그래피로 분석하였고 드물게 FLD, DAD를 이용한 액체크로마토그래피로 분석하였다(Choi et al., 2011; Lee et al., 2011; Park et al., 2004; Yu et al., 2012; Na et al., 2020; Kim et al., 2020). 열에 약하거나 극성 물질로 기체화하기 어려운 수십 종의 농약들은 액체크로마토그래피를 이용하여 분석하고 있으며, 최근 분석대상 성분의 분자량과 분자 구조를 이용하여 정성분석에 탁월하고 감도 및 분리능이 10-1000배 이상 뛰어난 MS/MS (tandem mass spectrometry) 분석이 보편화 되고 있다(Kim

et al., 2015). 현재 LC-MS/MS (liquid chromatography tandem mass spectrometry)를 이용하여 유통 농산물 대상으로 많은 연구가 이루어지고 있으나, 본 연구의 대상 농산물에 대한 잔류농약 모니터링 보고는 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 식·약공용 농산물 중 PLS가 적용되는 일부 다소비 품목을 대상으로 LC-MS/MS를 이용하여 102종 농약을 동시 분석하여 잔류농약 모니터링을 진행함으로써 잔류농약 실태를 조사하고 안전성을 평가하고자 하였다.

재료 및 방법

시료

2020년 1월부터 11월까지 서울지역에서 유통 중인 식·약공용 농산물 및 한약재 중 다소비 품목을 대상으로 실험하였다. 사용부위별 분류 및 시료 수거현황은 Table 1과 같다. 시료는 잘 혼합하여 대형분쇄기로 표준체 420 µm를 통과하도록 분쇄하여 분석하고, 남은 분말시료는 polyethylene bag에 밀봉하고 냉동 보관하여 사용하였다.

분석대상 농약 및 시약

본 연구에서는 LC-MS/MS로 동시분석이 가능한 102종을 대상으로 하였다. 분석대상 농약은 AccuStandard에서 구입한 표준물질 혼합액을 사용하였다. 각 그룹의 표준물질을 acetonitrile로 희석하여 10 mg/mL의 농도로 제조하여 표준원액으로 사용하였다. 각각의 표준원액을 혼합하여 검량선 작성을 위한 적정 농도에 맞춰 methanol로 희석하여 혼합표준용액을 제조하였다. 표준원액과 표준용액은 모두 갈색병에 담아 4°C에 보관하여 실험 시 희석하여 사용하였다. 분석에 사용된 시약 및 용매는 acetonitrile (Fisher, Korea), dichloromethane (Kanto, Japan), methanol (Kanto, Japan)

Table 1. Classification and number of samples collected for the monitoring of pesticides residues

| Part used | English name | Scientific name | No. of samples | No. of domestic | No. of imported |
|-----------|--------------|---------------------|----------------|-----------------|-----------------|
| Fruit | Gojiberry | Lycii Fructus | 25 | 9 | 16 |
| | Jujube | Zizyphi Fructus | 6 | 6 | |
| | Bokbunja | Rubi Fructus | 9 | 3 | 6 |
| | Omija | Schisandrae Fructus | 17 | 10 | 7 |
| | Quince | Chaenomelis Fructus | 5 | 4 | 1 |
| Root | Yam | Dioscoreae Rhizoma | 16 | 7 | 9 |
| | Ginger | Zingiberis Rhizoma | 9 | 4 | 5 |
| Seed | Coix | Coicis Semen | 9 | 6 | 3 |
| | Castanea | Castaneae Semen | 3 | 3 | |
| | Ginkgo nut | Ginkgonis Semen | 1 | | 1 |
| | Black beans | Glycine Semen Nigra | 1 | 1 | |
| | | | 101 | 53 | 48 |

등 모두 잔류농약 분석용 및 GR (guaranteed reagent)급을 사용하였다. 시료의 정제과정에서 SPE (solid phase extraction)는 NH₂ cartridge (1 g, 6 mL, Agilent, USA)를 사용하였다.

분석방법

시료는 식품공전의 잔류농약 분석법 중 다중농약다성분 분석법(Multi class pesticide multiresidue methods)-제2법을 응용한 Kim (2019)의 방법에 따라 분석하였다. 대형분쇄기 (Robot coupe, USA)로 분쇄한 시료를 혼합추출분쇄기 (Omni mixer)병에 약 20 g을 정밀하게 달아 물 40 mL를 가하여 1시간동안 방치하였다. Acetonitrile 100 mL를 가하여 분쇄기로 2분간 균질(OMNI, USA)하였다. 이를 여과한 여액은 sodium chloride 15 g이 담긴 분리병(milk bottle)에 넣어 강하게 흔들어 4°C 이하에서 30분 이상 정지시켜 층분리하였다. Acetonitrile층(상층)을 10 mL 취하여 50°C 이하 수욕상에서 농축하였다. 농축한 시료의 정제는 dichloromethane 5 mL로 활성화한 NH₂ SPE cartridge에 1% methanol/dichloromethane 4 mL에 녹인 시료액을 주입한 후 용출시켜 시험관에 받았다. 다시 cartridge에 1% methanol/dichloromethane 4 mL를 용출하여 같은 시험관에 받아 50°C에서 다시 농축하였다. 용매가 완전히 제거된 시험관에 methanol 2 mL로 용해하고 멤브레인 필터(PTFE, 0.22 µm)로 여과하였다. 최종적으로 methanol로 5배 희석한 시험용액을 LC-MS/MS로 성분을 확인하였다. 기기 분석조건은 Table 2, 3와 같다.

분석방법 검증

모니터링에 앞서 분석방법 검증을 위하여 농약 혼합표준 용액 1, 2, 5, 10, 20, 50 ng/mL의 농도에서 분석대상 농약

직선성 및 검출한계 등을 확인하였다. 농약성분의 회수율은 식품공전 잔류농약 분석법 실무해설서(MFDS, 2017)에 따라 실험하였다. 사용부위별 분류에 따라 열매, 뿌리, 씨의 대표 품목으로 구기자, 산약, 의이인을 선정하여 회수율을 구하였다. 잔류농약이 검출되지 않은 시료에 표준물질을 정량한계의 5~10배 및 50~100배 농도에서 각각 3반복 처리하여 측정하였다. 검출한계(limit of detection; LOD)와 정량한계(limit of quantification; LOQ)는 ICH (International Conference on Harmonization)에서 제시한 아래 산출 방법에 따라 구하였다.

$$\text{LOD} = 3.3 \times \text{standard deviation of the response/slope of the calibration curve}$$

$$\text{LOQ} = 10 \times \text{standard deviation of the response/slope of the calibration curve}$$

또한, 각 대표 품목에서 정량한계를 구하고 희석배수를 고려하여 분석법의 정량한계를 다음 식에 의하여 산출하였다.

$$\text{분석법의 정량한계 (mg/kg 또는 mg/L)} = (\text{분석기기의 정량한계 (ng)/검체 주입량 (µL)}) \times (\text{최종검체 용액의 부피 (mL)/분석검체량 (g)}) \times (\text{추출 용매량 (mL)/추출 용매 분취량 (mL)})$$

질량분석기로 농약을 분석할 시 발생하는 matrix effect (ME, %)는 각 대표품목을 이용하여 측정하였다. Matrix-matched calibration을 작성하고 산출된 직선회귀방정식의 기울기 값을 이용하여 아래 식에 따라 ME값을 산출하였다.

$$\text{ME (\%)} = [(\text{slope of matrix matched curve/slope of standard curve}) - 1] \times 100$$

Table 2. Analytical condition of LC-MS/MS

| Instrument | Thermo scientific TSQ Altis | | |
|------------------|---|-------|-------|
| Column | Accucore aQ C18 (2.1 × 100 mm, 2.6 µm) | | |
| Ionization | Electrospray ionization (H-ESI) | | |
| Mobile phase | A : 0.1% formic acid, 5 mM ammonium formate in water | | |
| | B : 0.1% formic acid, 5 mM ammonium formate in methanol | | |
| | Time (min) | A (%) | B (%) |
| | 0.0 | 90 | 10 |
| | 0.5 | 90 | 10 |
| | 5.0 | 45 | 55 |
| | 7.0 | 45 | 55 |
| | 9.0 | 5 | 95 |
| | 12.0 | 5 | 95 |
| | 12.1 | 90 | 10 |
| Flow rate | 0.3 mL/min | | |
| Injection volumn | 2 µl | | |

Table 3. Parameters for analysis of the pesticides in LC-MS/MS

| Compound | Polarity | RT ^(a) (min) | Precursor ion (m/z) | Quantitation ion (m/z) | CE ^(b) (V) | Confirmation ion (m/z) | CE (V) |
|---------------------------|----------|----------------------------|------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|-----------|
| 2,3,5-Trimethacarb | + | 7.19 | 194.11 | 137.00 | 12 | 122.00 | 30 |
| 3,4,5-Trimethacarb | + | 7.33 | 194.11 | 137.00 | 13 | 122.00 | 36 |
| Aldicarb | + | 5.23 | 207.91 | 115.92 | 10 | 70.00 | 13 |
| Amisulbrom | + | 9.86 | 465.96 | 226.80 | 21 | 147.93 | 48 |
| Azoxystrobin | + | 8.53 | 404.12 | 372.07 | 16 | 329.06 | 33 |
| Bendiocarb | + | 5.99 | 224.18 | 167.13 | 10 | 109.17 | 21 |
| Bensulide | + | 9.41 | 397.91 | 158.00 | 24 | 140.88 | 33 |
| Benthiavalicarb isopropyl | + | 8.95 | 382.00 | 180.00 | 39 | 116.10 | 29 |
| Bixafen | + | 9.41 | 414.13 | 394.00 | 15 | 266.00 | 30 |
| Boscalid | + | 8.80 | 343.04 | 272.09 | 34 | 271.12 | 21 |
| Buprofezin | + | 9.92 | 306.15 | 201.12 | 13 | 116.07 | 18 |
| Butocarboxim | + | 5.16 | 75.00 | 75.00 | 16 | 156.00 | 10 |
| Carbaryl | + | 6.39 | 202.17 | 145.11 | 11 | 127.15 | 31 |
| Carbetamide | + | 5.62 | 120.00 | 120.00 | 17 | 192.00 | 5 |
| Carbofuran | + | 6.00 | 222.19 | 165.13 | 15 | 123.16 | 25 |
| Carpropamide | + | 9.55 | 334.00 | 139.00 | 22 | 103.00 | 38 |
| Chlorantraniliprole | + | 7.71 | 483.99 | 453.00 | 15 | 286.00 | 35 |
| Chlorobenzuron | - | 9.52 | 306.79 | 153.88 | 10 | 125.95 | 26 |
| Chlorotoluron | + | 6.85 | 140.07 | 140.07 | 19 | 167.99 | 19 |
| Crufomate | + | 9.39 | 292.00 | 236.00 | 27 | 204.00 | 37 |
| Cyazofamid | + | 9.30 | 108.17 | 108.17 | 17 | 217.07 | 21 |
| Cycloprothrin | + | 10.10 | 181.00 | 181.00 | 36 | 228.88 | 22 |
| Cymoxanil | + | 4.66 | 199.05 | 128.02 | 10 | 111.02 | 20 |
| Daimuron | + | 8.97 | 269.15 | 151.15 | 15 | 91.10 | 41 |
| Diflubenzuron | + | 9.40 | 311.00 | 158.00 | 15 | 140.80 | 33 |
| Diuron | + | 6.63 | 72.00 | 72.00 | 20 | 160.10 | 35 |
| Ethaboxam | + | 6.57 | 183.06 | 183.06 | 23 | 200.04 | 26 |
| Ethiofencarb | + | 6.46 | 226.17 | 107.18 | 18 | 77.28 | 45 |
| Fenpyroximate | + | 10.20 | 422.24 | 366.13 | 16 | 214.14 | 32 |
| Ferimzone(E) | + | 6.79 | 255.10 | 132.10 | 21 | 124.10 | 21 |
| Ferimzone(Z) | + | 7.47 | 255.10 | 132.10 | 21 | 124.10 | 21 |
| Fluacrypyrim | + | 9.72 | 427.15 | 145.07 | 27 | 115.07 | 59 |
| Flubendiamide | - | 9.44 | 254.11 | 254.11 | 27 | 274.05 | 16 |
| Flufenacet | + | 9.22 | 124.11 | 124.11 | 32 | 152.04 | 10 |
| Flufenoxuron | + | 10.05 | 488.91 | 158.00 | 20 | 140.88 | 45 |
| Fluometuron | + | 6.63 | 232.91 | 160.00 | 27 | 145.00 | 34 |
| Fluopicolide | + | 8.89 | 383.00 | 173.00 | 35 | 109.00 | 59 |
| Flupyradifurone | + | 10.33 | 289.00 | 272.00 | 31 | 216.00 | 47 |
| Fluquinconazole | + | 9.14 | 376.00 | 349.08 | 19 | 307.00 | 30 |
| Fluridone | + | 8.21 | 330.12 | 310.00 | 27 | 115.00 | 35 |
| Fluxapyroxad | + | 8.94 | 382.18 | 362.15 | 14 | 342.05 | 22 |
| Hexaflumuron | - | 9.79 | 458.92 | 438.93 | 14 | 174.87 | 37 |
| Hexazinone | + | 6.13 | 253.15 | 171.05 | 18 | 71.20 | 34 |
| Hexythiazox | + | 10.06 | 353.00 | 228.00 | 16 | 168.00 | 25 |
| Imibenconazole | + | 9.97 | 125.13 | 125.13 | 30 | 342.03 | 18 |
| Imidacloprid | + | 4.10 | 256.00 | 209.00 | 18 | 175.00 | 20 |
| Ipconazole | + | 9.81 | 333.93 | 125.00 | 49 | 89.00 | 62 |
| Isoprocarb | + | 6.87 | 193.91 | 95.00 | 16 | 77.00 | 36 |
| Isoproturon | + | 7.19 | 72.31 | 72.31 | 21 | 134.18 | 26 |
| Isopyrazam | + | 9.74 | 244.06 | 244.06 | 24 | 320.19 | 22 |
| Isoxaben | + | 8.86 | 332.93 | 165.00 | 19 | 107.00 | 54 |

Table 3. Continued

| Compound | Polarity | RT ^{a)} (min) | Precursor ion (m/z) | Quantitation ion (m/z) | CE ^{b)} (V) | Confirmation ion (m/z) | CE (V) |
|--------------------|----------|---------------------------|------------------------|---------------------------|-------------------------|---------------------------|-----------|
| Lufenuron | - | 9.97 | 508.83 | 338.91 | 10 | 325.83 | 19 |
| Malaoxon | + | 6.11 | 314.89 | 127.00 | 12 | 99.00 | 23 |
| Mandipropamid | + | 8.88 | 412.00 | 328.00 | 21 | 125.00 | 47 |
| Mepanipyrim | + | 9.30 | 77.28 | 77.28 | 39 | 106.19 | 29 |
| Mephosfolan | + | 5.92 | 270.00 | 140.00 | 21 | 168.00 | 21 |
| Metalaxyl | + | 7.14 | 280.10 | 220.13 | 15 | 192.13 | 20 |
| Metamifop | + | 9.90 | 441.14 | 288.03 | 16 | 123.01 | 29 |
| Methabenzthiazuron | + | 7.33 | 222.08 | 165.00 | 19 | 150.00 | 36 |
| Methiocarb | + | 8.59 | 226.00 | 169.08 | 10 | 121.05 | 36 |
| Methomyl | + | 3.08 | 162.86 | 88.00 | 10 | 106.00 | 10 |
| Methoxyfenozide | + | 9.03 | 369.27 | 149.11 | 20 | 91.23 | 47 |
| Metominostrobin(E) | + | 7.45 | 196.00 | 196.00 | 17 | 238.00 | 12 |
| Neburon | + | 9.45 | 275.00 | 114.00 | 0 | 57.00 | 23 |
| Noruron | + | 8.59 | 223.00 | 93.00 | 35 | 72.00 | 39 |
| Novaluron | - | 9.79 | 490.99 | 470.97 | 14 | 304.96 | 19 |
| Oxaziclomefone | + | 9.88 | 376.08 | 190.10 | 16 | 161.06 | 28 |
| Pencycuron | + | 9.71 | 329.00 | 125.00 | 30 | 218.00 | 16 |
| Phenmedipham | + | 7.85 | 135.95 | 135.95 | 21 | 168.00 | 10 |
| Phosfolan | + | 5.29 | 256.00 | 228.00 | 5 | 140.00 | 5 |
| Promecarb | + | 8.78 | 208.00 | 151.20 | 9 | 109.25 | 16 |
| Propaquizafop | + | 9.95 | 443.90 | 371.00 | 17 | 299.00 | 25 |
| Propoxur | + | 5.92 | 210.19 | 111.18 | 17 | 93.22 | 27 |
| Proquinazid | + | 10.32 | 373.00 | 331.00 | 21 | 289.00 | 33 |
| Prosulfocarb | + | 9.87 | 91.00 | 91.00 | 30 | 128.00 | 11 |
| Pyraclonil | + | 6.82 | 169.00 | 169.00 | 30 | 241.00 | 24 |
| Pyraclostrobin | + | 9.65 | 149.09 | 149.09 | 31 | 163.11 | 35 |
| Pyraflufen-ethyl | + | 9.53 | 412.88 | 339.00 | 17 | 253.00 | 31 |
| Pyribenzoxim | + | 9.90 | 610.21 | 413.04 | 10 | 180.04 | 10 |
| Pyributicarb | + | 10.02 | 331.20 | 133.19 | 27 | 108.21 | 30 |
| Pyriftalid | + | 8.23 | 139.05 | 139.05 | 28 | 178.87 | 31 |
| Pyrimethanil | + | 8.11 | 168.10 | 168.10 | 33 | 181.14 | 40 |
| Pyriproxyfen | + | 10.05 | 96.24 | 96.24 | 19 | 185.10 | 25 |
| Pyroquilon | + | 6.16 | 117.17 | 117.17 | 26 | 132.16 | 36 |
| Quinoclamine | + | 5.95 | 208.03 | 105.00 | 25 | 77.00 | 48 |
| Quizalofop-ethyl | + | 9.91 | 373.10 | 299.00 | 20 | 271.00 | 27 |
| Simazine | + | 6.03 | 202.00 | 132.00 | 25 | 104.00 | 33 |
| Spinetoram(J) | + | 9.78 | 748.50 | 142.20 | 45 | 98.10 | 65 |
| Spinetoram(L) | + | 9.90 | 760.50 | 142.20 | 45 | 98.10 | 65 |
| Spinosyn(A) | + | 9.64 | 732.50 | 142.00 | 37 | 98.00 | 50 |
| Spinosyn(D) | + | 9.78 | 746.50 | 142.00 | 37 | 98.00 | 50 |
| Spirodiclofen | + | 10.16 | 411.03 | 312.89 | 10 | 71.33 | 15 |
| Tebufenozide | + | 9.42 | 105.18 | 105.18 | 38 | 133.11 | 10 |
| Tebuthiuron | + | 6.15 | 228.91 | 172.00 | 16 | 116.00 | 27 |
| Teflubenzuron | - | 10.00 | 378.86 | 339.00 | 15 | 196.00 | 21 |
| Thenylchlor | + | 9.24 | 324.07 | 127.11 | 10 | 99.18 | 31 |
| Thiodicarb | + | 6.78 | 88.07 | 88.07 | 19 | 108.07 | 17 |
| Tiadinil | - | 9.03 | 70.93 | 70.93 | 17 | 237.95 | 12 |
| Tricyclazole | + | 5.59 | 136.00 | 136.00 | 29 | 163.00 | 36 |
| Trifloxystrobin | + | 9.76 | 409.14 | 186.09 | 20 | 145.09 | 44 |
| Triticonazole | + | 9.19 | 70.00 | 70.00 | 32 | 125.00 | 31 |
| XMC | + | 6.53 | 179.92 | 123.00 | 9 | 108.00 | 28 |

^{a)}RT: Retention Time, ^{b)}CE: Collision Energy

위해성평가

모니터링을 통해 검출된 농약의 위해성 평가는 인체적용 제품 위해성평가 공통지침서(MFDS,2019b)에 따라 수행하였다. 평균 잔류량에 일일식품섭취량을 곱하여 구한 일일섭취 추정량(estimated daily intake: EDI)과 농약의 일일섭취 허용량(acceptable daily intake: ADI)을 이용하여 %ADI (hazard index)을 산출하는 방법으로 하였다. 표준 체중은 지침서(MFDS,2019b)를 참고하여 전체 연령의 평균 체중인 55 kg을 적용하였고 식품섭취량은 국민건강영양조사를 근거로 산출한 식품섭취량 산출 및 오염도 모니터링 표준화 가이드라인(MFDS, 2019c) 자료를 이용하였다. ADI는 잔류농약 데이터베이스(MFDS,2021)의 값을 사용하였고 국내 ADI가 설정되지 않은 Chlorbenzuron은 Guobiao standards (NHFPC, 2016) 자료를 이용하였다.

결과 및 고찰

검출 및 정량한계

분석대상의 농약을 혼합한 표준물질을 0.001~0.050 mg/kg 농도로 조제 후 5회 반복 측정하여 직선성과 검출 및 정량한계를 구하였다(Table 4). 각 표준물질에 따라 직선성을 보이는 농도 범위에서 상관계수(r^2)를 구한 결과 모두 0.99 이상을 만족하였다. 검출한계는 0.00004~0.00157 mg/kg이며, 정량한계는 0.00012~0.00476 mg/kg이었다.

회수율

회수율은 사용부위별 분류에 따라 구기자, 의이인, 산약을 선정하고 미검출 시료에 혼합표준용액을 희석배수를 고려하여 최종농도가 0.01 mg/kg, 0.05 mg/kg 되도록 첨가하여 3회 반복 분석하였다. 또한, 분석방법으로 처리한 미검출 시료 용액으로 matrix-matched calibration을 작성하여 품목마다 분석법의 정량한계를 산출하였다(Table 5). 그 결과 구기자에서 amisulbrom, novaluron, quinoclamine, teflubenzuron 4종, 의이인에서 pyribenzoxim 1종, 산약에서 novaluron, teflubenzuron 2종을 제외하고 모두 PLS 불검출 수준인 0.01 mg/kg 이하로 정량분석이 가능할 것으로 판단되었다.

구기자의 경우 저농도(0.01 mg/kg)에서 회수율이 70~120%이고 상대표준편차(RSD)가 20% 이하인 농약은 99종, 고농도(0.05 mg/kg)에서 회수율이 70~120%이고 RSD가 20% 이하인 농약은 88종, 60% 이상인 농약은 7종, 그 이하인 농약은 4종이었다. 의이인의 경우 저농도에서 회수율이 70~120%이고 RSD가 20% 이하인 농약은 98종, 60% 이상인 농약은 2종, 그 이하인 농약은 1종, 고농도에서 회수율이 70~120%이고 RSD가 20% 이하인 농약은 100종이었다. 산약의 경우 저농도에서 회수율이 70~120%이고 RSD가 20% 이하인 농약은 81종, 60% 이상인 농약은 4종, 그 이하인 농

약은 15종, 고농도에서 회수율이 70~120%이고 RSD가 20% 이하인 농약은 88종, 60% 이상인 농약은 9종, 그 이하인 농약은 3종이었다.

분석한 회수율과 상대표준편차에 대한 적합성은 국내 기준인 회수율 70~120% 및 RSD 20% 이하, 국제 기준에서 처리 수준(>0.001 ~ ≤0.01 mg/kg)에 따라 60~120%, RSD 30% 이하를 허용하는 규정을 참고하였다(MFDS, 2017). 이에 적정 회수율 범위는 60~120%, RSD 30% 이하로 하였다. 공통적으로 prosulfocarb, pyrimethanil, 구기자에서 promecarb의 회수율은 120% 이상의 높은 회수율을 나타내었으나 RSD는 적정 수준이었다. 산약에서 imidacloprid, ethiofencarb, phosfolan 등과 같이 적정 회수율보다 낮은 회수율의 농약들은 전처리나 기기분석과정에서 농약이 분해되거나 분배 시 acetonitrile층으로 농약이 충분히 넘어오지 않거나 흡착정제 과정에서 흡착되는 경우 나타나는 것으로 알려져 있다(Kwon et al., 2011). 이와 같은 농약들은 개별시험법을 이용한 전처리 과정을 통해 개선된 회수율 결과를 얻을 수 있을 것으로 예상된다. 이에 따라 본 연구에서 적용한 다중농약다성분 분석법은 일부 농약을 제외하고 적정 회수율 기준을 만족하여 잔류농약을 분석하는데 적용할 수 있을 것으로 판단되었다.

Matrix effect

Matrix effect (ME)를 확인하기 위해 품목별로 matrix-matched calibration을 작성하여 기율기 값으로 ME를 산출하였다. ME는 soft matrix effect ($< \pm 20\%$), medium matrix effect ($\pm 20\% < ME < \pm 50\%$), strong matrix effect ($> \pm 50\%$)로 구분하여 판단하였다(Rutkowska et al., 2019). 최종 단계의 matrix 추출 원액과 5배 희석한 용액에서 ME를 비교한 결과 모든 matrix에서 분석 농약의 ME가 희석하여 감소하는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 1). 따라서 ME를 보정하기 위해 시료 전처리 최종 단계에서 5배 희석하여 시험용액

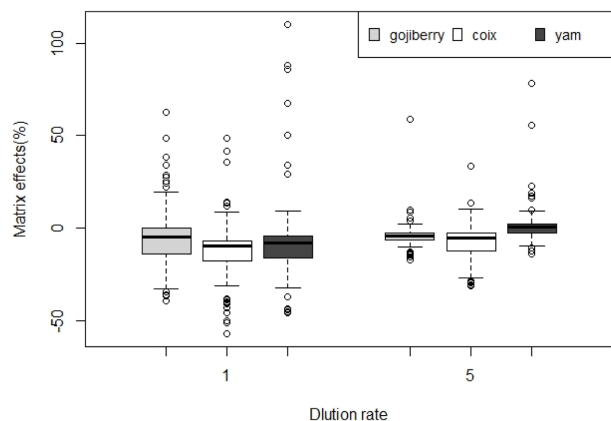


Fig. 1. Comparison of matrix effects according to dilution rate in 3 different samples.

Table 4. LOD, LOQ, linearity and matrix effect of the pesticides in the study by LC-MS/MS

| Pesticide | Range (mg/kg) | LOD ^{a)} (mg/kg) | LOQ ^{b)} (mg/kg) | Linearity (r ²) ^{c)} | Matrix Effect (%) | | |
|---------------------------|------------------|------------------------------|------------------------------|--|-------------------|-------|-------|
| | | | | | Gojiberry | Coix | Yam |
| 2,3,5-Trimethacarb | 0.001-0.050 | 0.0004 | 0.0013 | 0.9999 | -29.3 | 1.9 | 2.0 |
| 3,4,5-Trimethacarb | 0.001-0.050 | 0.0006 | 0.0017 | 0.9999 | -29.7 | -2.2 | -12.3 |
| Aldicarb | 0.001-0.050 | 0.0003 | 0.0010 | 0.9998 | -8.8 | 1.2 | 17.4 |
| Amisulbrom | 0.001-0.050 | 0.0003 | 0.0011 | 0.9986 | -16.5 | -17.4 | -6.5 |
| Azoxystrobin | 0.001-0.050 | 0.0003 | 0.0010 | 0.9998 | -1.3 | -2.9 | 0.5 |
| Bendiocarb | 0.001-0.050 | 0.0005 | 0.0015 | 0.9996 | -28.4 | -1.7 | -10.6 |
| Bensulide | 0.001-0.050 | 0.0006 | 0.0019 | 0.9986 | -2.7 | -1.1 | 2.6 |
| Benthiavalicarb isopropyl | 0.001-0.050 | 0.0003 | 0.0009 | 0.9996 | -1.3 | -2.9 | 1.8 |
| Bixafen | 0.001-0.050 | 0.0005 | 0.0014 | 0.9952 | 0.2 | -6.6 | -2.5 |
| Boscalid | 0.001-0.050 | 0.0004 | 0.0011 | 0.9997 | 13.5 | -8.1 | -4.3 |
| Buprofezin | 0.001-0.050 | 0.0004 | 0.0012 | 0.9995 | -16.2 | -3.3 | 0.6 |
| Butocarboxim | 0.001-0.050 | 0.0006 | 0.0018 | 0.9996 | -12.6 | 0.9 | 16.1 |
| Carbaryl | 0.001-0.050 | 0.0006 | 0.0019 | 0.9998 | -11.0 | -3.5 | 1.6 |
| Carbetamide | 0.001-0.050 | 0.0005 | 0.0014 | 0.9993 | -2.7 | -4.2 | -0.8 |
| Carbofuran | 0.001-0.050 | 0.0004 | 0.0012 | 0.9987 | -23.9 | -2.3 | -14.0 |
| Carpropamide | 0.001-0.050 | 0.0005 | 0.0016 | 0.9976 | -0.4 | -1.2 | 0.5 |
| Chlorantraniliprole | 0.001-0.050 | 0.0005 | 0.0015 | 0.9999 | -1.8 | -4.1 | -0.1 |
| Chlorobenzuron | 0.001-0.050 | 0.0007 | 0.0020 | 0.9985 | 0.5 | 5.5 | 5.5 |
| Chlorotoluron | 0.001-0.050 | 0.0004 | 0.0011 | 0.9996 | -7.5 | -2.6 | 0.0 |
| Crufomate | 0.001-0.050 | 0.0000 | 0.0001 | 0.9974 | -5.6 | -4.1 | 1.0 |
| Cyazofamid | 0.001-0.050 | 0.0005 | 0.0014 | 0.9994 | -5.2 | -2.2 | -9.3 |
| Cycloprothrin | 0.001-0.050 | 0.0006 | 0.0019 | 0.9973 | -6.0 | -14.4 | 5.0 |
| Cymoxanil | 0.001-0.050 | 0.0002 | 0.0006 | 0.9998 | -12.8 | 2.4 | 9.8 |
| Daimuron | 0.001-0.050 | 0.0003 | 0.0008 | 0.9994 | 1.6 | -3.1 | -1.7 |
| Diflubenzuron | 0.001-0.050 | 0.0003 | 0.0008 | 0.9969 | -5.6 | -7.1 | -3.0 |
| Diuron | 0.001-0.050 | 0.0003 | 0.0010 | 0.9999 | -20.5 | -1.6 | -14.1 |
| Ethaboxam | 0.001-0.050 | 0.0005 | 0.0016 | 0.9998 | -3.0 | -2.4 | 1.5 |
| Ethiofencarb | 0.001-0.050 | 0.0006 | 0.0018 | 0.9996 | -30.3 | -8.2 | 3.3 |
| Fenpyroximate | 0.001-0.050 | 0.0002 | 0.0006 | 0.9999 | -12.8 | -13.6 | -2.5 |
| Ferimzone(E) | 0.001-0.050 | 0.0002 | 0.0007 | 0.9998 | -2.3 | -4.6 | 0.0 |
| Ferimzone(Z) | 0.001-0.050 | 0.0003 | 0.0009 | 0.9999 | -4.6 | -5.0 | 1.1 |
| Fluacrypyrim | 0.001-0.050 | 0.0005 | 0.0016 | 0.9991 | -5.4 | -2.1 | -1.4 |
| Flubendiamide | 0.001-0.050 | 0.0001 | 0.0004 | 0.9992 | 4.4 | -3.5 | 1.7 |
| Flufenacet | 0.001-0.050 | 0.0006 | 0.0019 | 0.9988 | -15.3 | -3.7 | -1.5 |
| Flufenoxuron | 0.001-0.050 | 0.0004 | 0.0012 | 0.9995 | -28.7 | -14.7 | -6.6 |
| Fluometuron | 0.001-0.050 | 0.0005 | 0.0016 | 0.9998 | -22.0 | -5.6 | 4.1 |
| Fluopicolide | 0.001-0.050 | 0.0003 | 0.0010 | 0.9989 | 2.4 | -2.4 | 1.2 |
| Flupyradifurone | 0.001-0.050 | 0.0005 | 0.0016 | 0.9993 | -5.9 | -4.7 | -6.8 |
| Fluquinconazole | 0.001-0.050 | 0.0004 | 0.0013 | 0.9997 | -5.4 | -4.8 | -2.0 |
| Fluridone | 0.001-0.050 | 0.0005 | 0.0015 | 0.9993 | -2.4 | -4.9 | -0.7 |
| Fluxapyroxad | 0.001-0.050 | 0.0002 | 0.0007 | 0.9983 | -2.3 | -2.9 | 0.7 |
| Hexaflumuron | 0.001-0.050 | 0.0006 | 0.0017 | 0.9978 | 10.6 | 8.9 | 9.5 |
| Hexazinone | 0.001-0.050 | 0.0006 | 0.0018 | 0.9987 | -4.3 | -5.6 | -3.1 |
| Hexythiazox | 0.001-0.050 | 0.0006 | 0.0017 | 0.9993 | -22.6 | -12.9 | -7.2 |
| Imibenconazole | 0.001-0.050 | 0.0002 | 0.0005 | 0.9997 | -3.7 | -4.1 | 9.7 |
| Imidacloprid | 0.001-0.050 | 0.0002 | 0.0005 | 0.9999 | -2.3 | -4.3 | 0.0 |
| Ipconazole | 0.001-0.050 | 0.0006 | 0.0017 | 0.9996 | -7.5 | -4.4 | 1.1 |
| Isoprocarb | 0.001-0.050 | 0.0005 | 0.0016 | 0.9999 | 3.1 | 58.8 | 78.1 |
| Isoproturon | 0.001-0.050 | 0.0002 | 0.0008 | 0.9998 | -6.5 | -3.5 | 1.6 |
| Isopyrazam | 0.001-0.050 | 0.0002 | 0.0005 | 0.9975 | -3.1 | -6.1 | -5.9 |
| Isoxaben | 0.001-0.050 | 0.0002 | 0.0005 | 0.9998 | -2.4 | -4.7 | -2.6 |
| Lufenuron | 0.001-0.050 | 0.0003 | 0.0009 | 0.9977 | -4.1 | -4.9 | 2.9 |
| Malaoxon | 0.001-0.050 | 0.0005 | 0.0017 | 0.9990 | -12.0 | -3.0 | 7.2 |
| Mandipropamid | 0.001-0.050 | 0.0000 | 0.0001 | 0.9997 | -3.8 | -4.2 | -3.4 |

Table 4. Continued

| Pesticide | Range (mg/kg) | LOD ^{a)} (mg/kg) | LOQ ^{b)} (mg/kg) | Linearity (r ²) ^{c)} | Matrix Effect (%) | | |
|--------------------|------------------|------------------------------|------------------------------|--|-------------------|-------|-------|
| | | | | | Gojiberry | Coix | Yam |
| Mepanipyrin | 0.001-0.050 | 0.0003 | 0.0010 | 0.9996 | -5.2 | 0.0 | -1.3 |
| Mephosfolan | 0.001-0.050 | 0.0007 | 0.0020 | 0.9994 | -2.4 | -4.3 | 0.2 |
| Metalaxyl | 0.001-0.050 | 0.0003 | 0.0010 | 0.9991 | -11.7 | -1.6 | 7.8 |
| Metamifop | 0.001-0.050 | 0.0004 | 0.0011 | 0.9978 | -4.3 | -7.1 | -2.6 |
| Methabenzthiazuron | 0.001-0.050 | 0.0006 | 0.0019 | 0.9998 | -10.8 | -2.8 | 5.2 |
| Methiocarb | 0.001-0.050 | 0.0003 | 0.0009 | 0.9999 | -10.9 | -1.6 | 3.6 |
| Methomyl | 0.001-0.050 | 0.0000 | 0.0002 | 0.9998 | -8.3 | -3.8 | 8.0 |
| Methoxyfenozide | 0.001-0.050 | 0.0003 | 0.0008 | 0.9998 | 1.4 | -1.6 | -0.3 |
| Metominostrobin(E) | 0.001-0.050 | 0.0003 | 0.0008 | 1.0000 | -3.2 | -2.8 | 2.0 |
| Neburon | 0.001-0.050 | 0.0003 | 0.0010 | 0.9986 | -3.1 | -3.9 | -0.8 |
| Noruron | 0.001-0.050 | 0.0002 | 0.0006 | 0.9999 | -10.8 | -2.6 | 4.7 |
| Novaluron | 0.005-0.050 | 0.0016 | 0.0048 | 0.9982 | -2.9 | -1.0 | 1.7 |
| Oxaziclomefone | 0.001-0.050 | 0.0006 | 0.0019 | 0.9990 | -3.5 | -6.3 | 1.2 |
| Pencycuron | 0.001-0.050 | 0.0004 | 0.0013 | 0.9979 | -5.8 | -4.6 | -2.4 |
| Phenmedipham | 0.001-0.050 | 0.0005 | 0.0016 | 0.9997 | -3.8 | -5.1 | 0.7 |
| Phosfolan | 0.001-0.050 | 0.0002 | 0.0006 | 0.9999 | -4.8 | -5.5 | 1.0 |
| Promecarb | 0.001-0.050 | 0.0003 | 0.0010 | 0.9999 | -31.1 | -1.8 | 18.8 |
| Propaquizafop | 0.001-0.050 | 0.0004 | 0.0012 | 0.9996 | -18.2 | -10.3 | 2.2 |
| Propoxur | 0.001-0.050 | 0.0007 | 0.0020 | 0.9997 | -22.9 | 3.8 | 17.6 |
| Proquinazid | 0.001-0.050 | 0.0001 | 0.0003 | 0.9999 | -12.4 | -15.7 | -10.6 |
| Prosulfocarb | 0.001-0.050 | 0.0006 | 0.0020 | 0.9981 | 33.6 | -6.4 | 22.8 |
| Pyraclonil | 0.001-0.050 | 0.0006 | 0.0018 | 0.9995 | -2.4 | -5.1 | 0.4 |
| Pyraclostrobin | 0.001-0.050 | 0.0006 | 0.0017 | 0.9992 | -1.4 | -2.6 | -0.3 |
| Pyraflufen-ethyl | 0.001-0.050 | 0.0006 | 0.0017 | 0.9986 | -9.8 | -7.6 | -2.8 |
| Pyribenzoxim | 0.001-0.050 | 0.0006 | 0.0018 | 0.9971 | -7.3 | -14.4 | -1.5 |
| Pyributicarb | 0.001-0.050 | 0.0006 | 0.0017 | 0.9988 | -14.0 | -8.8 | -1.0 |
| Pyriftalid | 0.001-0.050 | 0.0004 | 0.0011 | 0.9999 | -1.2 | -3.5 | 0.1 |
| Pyrimethanil | 0.001-0.050 | 0.0004 | 0.0013 | 0.9999 | -31.2 | -2.1 | 19.1 |
| Pyriproxyfen | 0.001-0.050 | 0.0004 | 0.0012 | 0.9992 | -11.5 | -7.7 | -3.9 |
| Pyroquilon | 0.001-0.050 | 0.0005 | 0.0014 | 0.9997 | -25.6 | -9.0 | 1.6 |
| Quinoclamine | 0.001-0.050 | 0.0004 | 0.0013 | 0.9984 | -11.3 | -7.6 | 2.2 |
| Quizalofop-ethyl | 0.001-0.050 | 0.0001 | 0.0003 | 0.9956 | -7.0 | -7.5 | -2.7 |
| Simazine | 0.001-0.050 | 0.0005 | 0.0014 | 0.9988 | -23.8 | -1.4 | 7.5 |
| Spinetoram(J) | 0.001-0.050 | 0.0006 | 0.0020 | 0.9993 | -3.5 | -8.9 | -2.4 |
| Spinetoram(L) | 0.001-0.050 | 0.0006 | 0.0019 | 0.9995 | -6.9 | -3.9 | 0.2 |
| Spinosyn(A) | 0.001-0.050 | 0.0003 | 0.0009 | 0.9991 | -1.9 | -6.9 | 3.3 |
| Spinosyn(D) | 0.001-0.050 | 0.0006 | 0.0018 | 0.9991 | -7.1 | -7.9 | -2.6 |
| Spirodiclofen | 0.001-0.050 | 0.0004 | 0.0014 | 0.9986 | -26.6 | -8.8 | -6.2 |
| Tebufenozide | 0.001-0.050 | 0.0004 | 0.0013 | 0.9977 | 2.4 | -5.1 | 0.2 |
| Tebuthiuron | 0.001-0.050 | 0.0004 | 0.0011 | 0.9991 | -20.9 | -14.0 | -5.1 |
| Teflubenzuron | 0.002-0.050 | 0.0005 | 0.0015 | 0.9970 | -2.7 | 2.2 | -3.0 |
| Thenylchlor | 0.001-0.050 | 0.0004 | 0.0012 | 0.9995 | -7.0 | -3.6 | -0.3 |
| Thiodicarb | 0.001-0.050 | 0.0006 | 0.0018 | 0.9997 | -2.5 | -4.6 | -1.8 |
| Tiadinil | 0.001-0.050 | 0.0004 | 0.0011 | 0.9993 | -4.4 | -4.1 | 1.0 |
| Tricyclazole | 0.001-0.050 | 0.0003 | 0.0009 | 0.9996 | -1.5 | -3.6 | 0.9 |
| Trifloxystrobin | 0.001-0.050 | 0.0006 | 0.0018 | 0.9982 | -4.4 | -2.6 | -0.5 |
| Triticonazole | 0.001-0.050 | 0.0003 | 0.0010 | 0.9998 | -2.7 | -2.8 | 1.0 |
| XMC | 0.001-0.050 | 0.0004 | 0.0013 | 0.9997 | -13.2 | 9.7 | 55.6 |

^{a)}LOD: Limit of detection, ^{b)}LOQ: Limit of quantitaion, ^{c)}Linearity: Conelation coefficient

Table 5. Recovery and LOQ of methods of the pesticides in the study by LC-MS/MS

| Pesticide | Gojiberry | | | Coix | | | Yam | | |
|-------------------------------|--------------------------------|------------|------------------------------|------------------|------------|----------------|------------------|------------|----------------|
| | Recovery±RSD (%) ^{a)} | | LOQ ^{b)} (mg/kg) | Recovery±RSD (%) | | LOQ (mg/kg) | Recovery±RSD (%) | | LOQ (mg/kg) |
| | 0.01 mg/kg | 0.05 mg/kg | | 0.01 mg/kg | 0.05 mg/kg | | 0.01 mg/kg | 0.05 mg/kg | |
| 2,3,5-Trimethacarb | 114.5±2.8 | 111.8±2.4 | 0.0030 | 104.2±3.1 | 102.0±3.8 | 0.0013 | 78.1±8.0 | 94.6±12.9 | 0.0001 |
| 3,4,5-Trimethacarb | 114.4±2.4 | 107.3±2.7 | 0.0022 | 101.58±1.3 | 100.6±3.3 | 0.0012 | 91.2±5.3 | 97.6±9.8 | 0.0014 |
| Aldicarb | 75.1±16.8 | 71.6±5.0 | 0.0038 | 85.96±3.8 | 74.8±8.0 | 0.0067 | 51.0±15.7 | 79.7±3.1 | 0.0084 |
| Amisulbrom | 119.7±3.5 | 99.6±8.1 | 0.0139 | 96.46±13.0 | 102.7±6.5 | 0.0058 | 105.3±1.8 | 106.6±8.0 | 0.0056 |
| Azoxystrobin | 99.5±2.8 | 91.3±1.9 | 0.0043 | 96.31±1.6 | 98.1±3.0 | 0.0025 | 85.2±4.3 | 89.0±7.1 | 0.0015 |
| Bendiocarb | 99.2±10.4 | 86.0±4.9 | 0.0070 | 88.49±2.5 | 89.1±3.9 | 0.0029 | 70.9±2.0 | 80.7±14.5 | 0.0009 |
| Bensulide | 97.5±3.4 | 98.3±3.6 | 0.0029 | 93.09±3.1 | 97.9±2.5 | 0.0084 | 98.8±1.6 | 98.7±5.2 | 0.0039 |
| Benthiavalicarb- isopropyl | 99.1±3.0 | 94.9±0.4 | 0.0030 | 97.7±3.2 | 98.6±3.3 | 0.0005 | 89.6±3.6 | 90.9±7.3 | 0.0050 |
| Bixafen | 96.9±3.4 | 88.5±4.8 | 0.0033 | 83.18±1.9 | 100.7±1.1 | 0.0019 | 85.2±3.4 | 85.3±7.2 | 0.0050 |
| Boscalid | 108.9±2.7 | 104.2±12.8 | 0.0072 | 94.41±12.6 | 98.3±2.5 | 0.0098 | 99.9±13.5 | 106.2±8.3 | 0.0065 |
| Buprofezin | 100.3±0.7 | 94.5±2.1 | 0.0071 | 89.01±1.9 | 98.1±2.0 | 0.0036 | 102.2±4.1 | 104.4±7.7 | 0.0076 |
| Butocarboxim | 70.4±19.6 | 67.3±3.1 | 0.0074 | 92.42±3.6 | 75.1±8.6 | 0.0046 | 52.1±4.1 | 71.3±6.1 | 0.0026 |
| Carbaryl | 96.7±3.2 | 89.7±3.7 | 0.0030 | 87.48±0.8 | 95.5±2.3 | 0.0072 | 83.0±4.2 | 87.7±10.5 | 0.0016 |
| Carbetamide | 72.8±19.6 | 58.5±2.6 | 0.0057 | 72.1±3.2 | 85.3±5.8 | 0.0005 | 44.4±1.1 | 62.0±1.4 | 0.0047 |
| Carbofuran | 92.9±11.2 | 81.4±3.8 | 0.0033 | 88.7±1.0 | 93.3±2.0 | 0.0026 | 68.3±1.7 | 80.1±13.1 | 0.0023 |
| Carpropamide | 95.2±2.2 | 97.4±3.2 | 0.0090 | 87.5±0.8 | 99.7±2.9 | 0.0099 | 90.8±2.9 | 99.1±5.3 | 0.0067 |
| Chlorantranilprople | 76.5±4.5 | 78.6±3.3 | 0.0034 | 83.5±2.6 | 87.6±4.8 | 0.0019 | 73.9±3.9 | 77.5±9.1 | 0.0020 |
| Chlorobenzuron | 110.3±2.4 | 96.9±4.4 | 0.0059 | 100.8±2.3 | 95.2±2.0 | 0.0090 | 100.4±10.3 | 93.1±5.2 | 0.0094 |
| Chlorotoluron | 90.3±5.2 | 84.4±4.0 | 0.0066 | 86.8±7.2 | 94.7±3.7 | 0.0040 | 79.8±5.3 | 85.3±12.0 | 0.0022 |
| Crufomate | 102.2±2.1 | 94.6±1.3 | 0.0074 | 88.4±1.2 | 97.8±3.1 | 0.0067 | 86.4±5.5 | 94.3±8.3 | 0.0019 |
| Cyazofamid | 105.2±3.4 | 103.2±2.7 | 0.0077 | 96.2±2.1 | 104.1±3.2 | 0.0029 | 86.0±6.05 | 93.6±11.4 | 0.0018 |
| Cycloprothrin | 106.0±5.9 | 96.5±9.1 | 0.0099 | 90.3±3.0 | 72.1±7.5 | 0.0093 | 111.9±9.8 | 95.9±4.8 | 0.0090 |
| Cymoxanil | 73.5±14.5 | 64.8±3.1 | 0.0094 | 74.7±2.9 | 83.5±0.8 | 0.0045 | 33.6±0.4 | 71.5±0.6 | 0.0025 |
| Daimuron | 96.3±2.0 | 95.3±3.4 | 0.0032 | 86.0±2.5 | 95.3±3.2 | 0.0041 | 89.3±1.7 | 94.8±7.7 | 0.0059 |
| Diflubenzuron | 93.9±2.1 | 95.2±5.1 | 0.0055 | 85.4±2.8 | 95.7±1.9 | 0.0060 | 91.4±3.5 | 94.6±5.1 | 0.0061 |
| Diuron | 101.3±5.8 | 90.9±2.4 | 0.0031 | 91.5±1.7 | 92.4±3.3 | 0.0030 | 78.8±6.7 | 85.6±10.1 | 0.0019 |
| Ethaboxam | 87.0±9.2 | 75.3±2.0 | 0.0086 | 83.6±2.9 | 85.0±13.1 | 0.0039 | 74.2±2.5 | 63.3±5.0 | 0.0007 |
| Ethiofencarb | 105.2±5.9 | 84.8±3.3 | 0.0051 | 71.6±4.8 | 58.2±4.1 | 0.0063 | 47.4±8.4 | 18.9±5.1 | 0.0074 |
| Fenpyroximate | 96.0±0.1 | 95.11±3.9 | 0.0090 | 86.26±2.63 | 95.88±1.24 | 0.0026 | 92.61±3.21 | 98.87±6.57 | 0.0020 |
| Ferimzone(E) | 90.2±4.9 | 80.97±2.39 | 0.0006 | 91.79±1.04 | 95.74±3.09 | 0.0028 | 70.41±3.13 | 76.78±9.7 | 0.0011 |
| Ferimzone(Z) | 87.4±8.4 | 74.7±2.59 | 0.0024 | 90.88±0.66 | 96.83±3.38 | 0.0019 | 70.73±1.31 | 75.16±9.16 | 0.0009 |
| Fluacrypyrim | 101.9±2.6 | 99.8±2.7 | 0.0071 | 93.7±3.2 | 102.7±2.4 | 0.0076 | 99.2±1.5 | 100.3±6.5 | 0.0080 |
| Flubendiamide | 103.5±3.7 | 96.4±1.6 | 0.0037 | 96.8±1.0 | 98.4±3.1 | 0.0087 | 98.4±3.9 | 95.2±11.4 | 0.0081 |
| Flufenacet | 107.1±2.8 | 107.6±0.9 | 0.0100 | 93.6±4.8 | 107.9±3.1 | 0.0053 | 103.7±4.5 | 112.6±8.1 | 0.0089 |
| Flufenoxuron | 95.8±0.9 | 94.8±2.1 | 0.0087 | 97.6±4.5 | 94.0±2.7 | 0.0083 | 106.2±1.9 | 100.0±4.6 | 0.0061 |
| Fluometuron | 103.9±7.8 | 91.8±3.3 | 0.0027 | 92.7±3.2 | 95.4±2.6 | 0.0030 | 78.6±7.2 | 84.8±11.6 | 0.0029 |
| Fluopicolide | 101.3±2.8 | 99.8±2.1 | 0.0073 | 91.8±0.5 | 104.6±3.3 | 0.0031 | 97.0±1.1 | 101.7±7.3 | 0.0021 |
| Flupyradifurone | 78.2±5.0 | 76.2±12.4 | 0.0027 | 58.2±2.6 | 77.7±7.3 | 0.0075 | 100.9±2.7 | 82.9±7.7 | 0.0035 |
| Fluquinconazole | 76.9±1.3 | 70.0±18.8 | 0.0077 | 60.1±4.9 | 70.6±1.8 | 0.0024 | 70.4±4.1 | 73.9±7.1 | 0.0090 |
| Fluridone | 97.9±2.8 | 90.9±4.4 | 0.0033 | 94.2±2.7 | 93.9±3.0 | 0.0018 | 85.1±4.0 | 83.9±8.0 | 0.0061 |
| Fluxapyroxad | 100.9±3.1 | 103.7±1.3 | 0.0040 | 91.2±1.9 | 107.4±3.7 | 0.0035 | 89.26±3.2 | 102.2±7.6 | 0.0026 |
| Hexaflumuron | 112.8±2.8 | 99.8±4.6 | 0.0071 | 77.9±5.5 | 98.7±4.4 | 0.0107 | 104.8±8.9 | 99.4±9.2 | 0.0025 |
| Hexazinone | 75.7±18.7 | 66.9±2.0 | 0.0044 | 85.9±2.3 | 95.9±3.8 | 0.0011 | 50.7±0.6 | 70.2±1.7 | 0.0014 |
| Hexythiazox | 90.8±1.2 | 94.1±2.9 | 0.0080 | 83.4±1.6 | 92.1±3.9 | 0.0063 | 95.7±2.7 | 101.5±4.7 | 0.0067 |
| Imibenconazole | 98.9±1.1 | 92.3±0.8 | 0.0092 | 82.4±6.2 | 94.8±1.5 | 0.0078 | 98.1±4.0 | 96.1±6.3 | 0.0056 |
| Imidacloprid | 80.4±0.2 | 46.8±3.8 | 0.0016 | 70.1±0.3 | 72.7±6.9 | 0.0014 | 27.7±14.9 | 44.3±2.2 | 0.0028 |
| Ipconazole | 108.9±1.3 | 106.9±3.7 | 0.0098 | 97.9±1.4 | 105.6±2.2 | 0.0080 | 101.1±4.2 | 104.2±11.1 | 0.0073 |
| Isoprocarb | 87.2±7.1 | 100.2±4.2 | 0.0049 | 101.2±7.1 | 83.4±7.9 | 0.0030 | 39.6±3.3 | 75.4±0.1 | 0.0020 |
| Isoproturon | 95.0±3.3 | 85.2±2.4 | 0.0090 | 83.8±2.5 | 94.1±4.0 | 0.0039 | 79.4±5.0 | 88.3±12.3 | 0.0010 |
| Isopyrazam | 104.3±2.5 | 104.1±1.7 | 0.0030 | 91.1±0.7 | 105.9±4.5 | 0.0028 | 95.2±0.8 | 100.3±6.4 | 0.0070 |
| Isoxaben | 100.3±2.5 | 94.8±1.0 | 0.0033 | 101.5±2.1 | 97.7±2.6 | 0.0022 | 91.7±1.6 | 91.5±5.7 | 0.0012 |

Table 5. Continued

| Pesticide | Gojiberry | | | Coix | | | Yam | | |
|--------------------|--------------------------------|------------|------------------------------|------------------|------------|----------------|------------------|------------|----------------|
| | Recovery±RSD (%) ^{a)} | | LOQ ^{b)} (mg/kg) | Recovery±RSD (%) | | LOQ (mg/kg) | Recovery±RSD (%) | | LOQ (mg/kg) |
| | 0.01 mg/kg | 0.05 mg/kg | | 0.01 mg/kg | 0.05 mg/kg | | 0.01 mg/kg | 0.05 mg/kg | |
| Lufenuron | 100.6±6.9 | 98.2±3.7 | 0.0092 | 97.4±5.6 | 95.4±4.4 | 0.0098 | 96.8±3.4 | 89.9±5.0 | 0.0103 |
| Malaoxon | 76.1±14.6 | 66.3±3.0 | 0.0021 | 84.5±1.4 | 87.1±1.1 | 0.0017 | 57.1±0.3 | 72.4±3.6 | 0.0015 |
| Mandipropamid | 99.5±1.6 | 99.0±1.6 | 0.0031 | 99.2±1.6 | 100.1±2.8 | 0.0062 | 92.6±2.2 | 95.1±6.2 | 0.0026 |
| Mepanipyrim | 102.9±1.8 | 99.8±2.1 | 0.0084 | 85.7±1.9 | 98.5±3.4 | 0.0040 | 99.3±2.5 | 98.0±6.2 | 0.0077 |
| Mephosfolan | 74.9±18.7 | 63.3±2.3 | 0.0012 | 84.0±2.2 | 91.7±4.1 | 0.0033 | 56.5±1.3 | 68.8±0.1 | 0.0008 |
| Metalaxyl | 88.1±10.5 | 76.2±2.7 | 0.0017 | 89.1±2.0 | 94.7±2.9 | 0.0010 | 64.8±1.8 | 75.2±9.9 | 0.0015 |
| Metamifop | 91.5±7.7 | 92.9±2.6 | 0.0072 | 88.1±1.7 | 95.3±4.3 | 0.0023 | 83.5±3.5 | 90.0±6.2 | 0.0089 |
| Methabenzthiazuron | 98.2±4.3 | 88.0±2.6 | 0.0019 | 91.1±1.5 | 95.7±2.6 | 0.0021 | 84.4±3.7 | 88.8±7.7 | 0.0008 |
| Methiocarb | 103.9±1.4 | 101.4±2.7 | 0.0049 | 90.0±0.3 | 99.4±2.9 | 0.0029 | 97.4±1.9 | 99.2±7.9 | 0.0019 |
| Methomyl | 76.4±0.2 | 50.0±4.9 | 0.0056 | 70.2±1.4 | 72.1±5.7 | 0.0021 | 37.9±0.1 | 62.7±2.7 | 0.0043 |
| Methoxyfenozide | 97.9±3.7 | 91.8±3.4 | 0.0078 | 87.3±4.2 | 97.9±3.2 | 0.0099 | 89.5±3.9 | 96.9±8.9 | 0.0075 |
| Metominostrobin(E) | 97.7±3.1 | 89.5±2.0 | 0.0015 | 94.4±1.3 | 99.0±3.1 | 0.0007 | 82.7±4.0 | 86.8±7.4 | 0.0011 |
| Neburon | 74.8±5.5 | 82.1±7.0 | 0.0056 | 76.0±0.6 | 83.7±0.4 | 0.0087 | 76.5±1.9 | 87.0±4.5 | 0.0093 |
| Noruron | 100.7±3.7 | 93.1±2.3 | 0.0042 | 93.4±1.9 | 96.7±3.3 | 0.0028 | 84.2±4.0 | 90.2±7.6 | 0.0021 |
| Novaluron | 107.3±4.4 | 101.9±4.0 | 0.0216 | 76.0±2.7 | 99.3±3.8 | 0.0100 | 106.7±11.0 | 100.7±4.1 | 0.0186 |
| Oxaziclomefone | 99.9±1.4 | 100.5±2.1 | 0.0087 | 90.5±0.5 | 98.7±2.2 | 0.0089 | 102.2±2.7 | 103.9±8.3 | 0.0055 |
| Pencycuron | 99.7±1.1 | 99.1±1.9 | 0.0095 | 91.0±2.1 | 102.6±0.7 | 0.0031 | 97.8±2.5 | 88.3±6.6 | 0.0074 |
| Phenmedipham | 77.9±2.2 | 72.5±3.9 | 0.0090 | 76.1±2.8 | 76.0±3.2 | 0.0051 | 71.2±2.7 | 72.7±1.1 | 0.0005 |
| Phosfolan | 84.4±0.6 | 53.7±2.7 | 0.0079 | 83.6±4.6 | 83.0±5.4 | 0.0064 | 43.7±0.3 | 58.1±1.9 | 0.0064 |
| Promecarb | 120.6±3.7 | 121.4±1.4 | 0.0051 | 106.1±3.1 | 103.8±4.5 | 0.0041 | 95.4±5.0 | 103.7±11.2 | 0.0052 |
| Propaquizafop | 98.1±5.5 | 98.2±1.1 | 0.0032 | 110.9±3.0 | 97.9±1.5 | 0.0031 | 91.7±2.6 | 90.2±6.0 | 0.0016 |
| Propoxur | 90.2±14.0 | 86.5±5.5 | 0.0031 | 90.2±6.9 | 90.2±4.5 | 0.0030 | 57.2±7.0 | 78.7±16.8 | 0.0026 |
| Proquinazid | 75.3±2.5 | 73.9±8.0 | 0.0044 | 67.8±2.0 | 74.6±3.6 | 0.0053 | 98.8±7.5 | 90.9±7.4 | 0.0051 |
| Prosulfocarb | 149.1±3.3 | 142.9±2.7 | 0.0096 | 130.7±2.8 | 125.7±1.2 | 0.0066 | 132.1±3.8 | 126.0±7.4 | 0.0096 |
| Pyraclonil | 93.3±4.2 | 89.6±1.9 | 0.0036 | 92.9±1.2 | 99.7±3.4 | 0.0005 | 76.7±5.8 | 87.6±6.5 | 0.0025 |
| Pyraclostrobin | 108.5±4.9 | 104.0±3.6 | 0.0062 | 90.7±4.7 | 103.8±4.2 | 0.0100 | 98.5±3.7 | 102.2±5.8 | 0.0085 |
| Pyraflufen-ethyl | 80.2±1.3 | 81.3±12.7 | 0.0077 | 81.7±1.0 | 87.2±2.3 | 0.0072 | 72.8±4.1 | 83.3±5.0 | 0.0043 |
| Pyribenzoxim | 101.1±12.5 | 93.4±2.8 | 0.0091 | 105.9±10.8 | 103.5±4.5 | 0.0305 | 99.6±10.6 | 83.2±6.4 | 0.0033 |
| Pyributicarb | 99.0±4.2 | 93.5±2.7 | 0.0083 | 82.9±1.8 | 93.5±1.2 | 0.0056 | 98.0±0.6 | 100.3±6.9 | 0.0083 |
| Pyrifthalid | 97.4±2.8 | 91.5±2.6 | 0.0028 | 93.9±1.3 | 98.2±3.2 | 0.0020 | 80.0±3.6 | 88.9±6.7 | 0.0019 |
| Pyrimethanil | 129.2±1.1 | 127.1±2.8 | 0.0054 | 115.4±3.0 | 116.3±2.2 | 0.0040 | 129.7±4.5 | 132.7±11.8 | 0.0030 |
| Pyriproxyfen | 95.3±1.5 | 91.8±2.4 | 0.0072 | 84.0±1.9 | 89.8±3.8 | 0.0030 | 96.8±1.1 | 101.3±7.2 | 0.0088 |
| Pyroquilon | 103.7±8.8 | 101.6±5.1 | 0.0019 | 101.4±2.9 | 112.8±3.1 | 0.0023 | 72.0±8.8 | 100.9±12.7 | 0.0035 |
| Quinoclamine | 109.7±6.9 | 87.5±4.6 | 0.0341 | 83.0±2.4 | 90.1±2.8 | 0.0021 | 71.3±2.2 | 75.4±8.2 | 0.0027 |
| Quizalofop-ethyl | 104.9±2.5 | 104.8±1.5 | 0.0098 | 98.8±1.8 | 94.7±2.0 | 0.0051 | 106.0±3.4 | 94.2±6.2 | 0.0074 |
| Simazine | 108.9±2.2 | 102.3±2.0 | 0.0039 | 95.9±2.2 | 104.0±2.6 | 0.0016 | 94.3±4.3 | 101.0±10.7 | 0.0008 |
| Spinetoram(J) | 101.7±3.1 | 94.3±1.5 | 0.0085 | 102.9±4.7 | 89.5±8.7 | 0.0052 | 79.9±7.9 | 62.5±8.8 | 0.0097 |
| Spinetoram(L) | 105.6±4.5 | 97.8±1.7 | 0.0008 | 104.5±2.3 | 90.6±9.8 | 0.0011 | 82.2±11.3 | 64.7±9.2 | 0.0027 |
| Spinosyn(A) | 101.4±1.9 | 100.2±1.0 | 0.0036 | 107.9±4.5 | 98.8±9.4 | 0.0002 | 77.3±8.7 | 70.1±12.5 | 0.0039 |
| Spinosyn(D) | 103.5±3.8 | 94.0±3.0 | 0.0011 | 104.3±1.6 | 92.2±7.8 | 0.0011 | 77.2±9.8 | 63.4±9.9 | 0.0009 |
| Spirodiclofen | 107.8±2.3 | 93.5±5.9 | 0.0097 | 84.3±6.5 | 83.7±1.4 | 0.0067 | 98.9±3.6 | 93.0±7.1 | 0.0029 |
| Tebufenozide | 87.5±8.8 | 83.5±8.3 | 0.0098 | 90.4±2.0 | 84.6±0.9 | 0.0099 | 76.0±13.0 | 86.6±6.3 | 0.0066 |
| Tebuthiuron | 80.2±18.8 | 72.4±3.5 | 0.0018 | 86.3±3.5 | 96.0±4.7 | 0.0022 | 53.1±1.1 | 70.6±11.3 | 0.0014 |
| Teflubenzuron | 109.6±7.9 | 99.9±1.4 | 0.0161 | 73.8±13.5 | 96.8±6.3 | 0.0074 | 103.7±8.6 | 99.5±6.5 | 0.0130 |
| Thenylchlor | 99.8±0.2 | 98.6±2.2 | 0.0061 | 92.0±2.1 | 99.3±3.3 | 0.0051 | 101.6±1.8 | 97.5±7.4 | 0.0068 |
| Thiodicarb | 85.4±10.5 | 63.3±1.1 | 0.0024 | 80.2±1.4 | 70.1±0.7 | 0.0040 | 66.8±0.8 | 61.5±1.2 | 0.0033 |
| Tiadinil | 95.9±1.3 | 84.7±1.5 | 0.0079 | 89.0±3.6 | 89.3±3.8 | 0.0090 | 90.2±4.8 | 83.4±9.0 | 0.0082 |
| Tricyclazole | 76.3±13.1 | 62.5±1.5 | 0.0009 | 71.4±2.1 | 80.4±4.9 | 0.0035 | 50.6±0.5 | 62.1±2.4 | 0.0009 |
| Trifloxystrobin | 106.7±1.7 | 104.2±2.0 | 0.0045 | 99.4±1.0 | 103.2±1.8 | 0.0086 | 104.4±0.3 | 103.5±6.2 | 0.0078 |
| Triticonazole | 86.9±5.8 | 84.3±1.6 | 0.0055 | 81.5±5.1 | 85.7±6.2 | 0.0017 | 73.5±3.2 | 77.0±8.7 | 0.0046 |
| XMC | 100.3±5.3 | 105.3±4.3 | 0.0024 | 103.5±4.6 | 89.8±6.1 | 0.0029 | 67.3±1.3 | 81.7±15.9 | 0.0025 |

^{a)}RSD: Relative standard deviation, ^{b)}LOQ: Limit of quantitation of methods in matrix

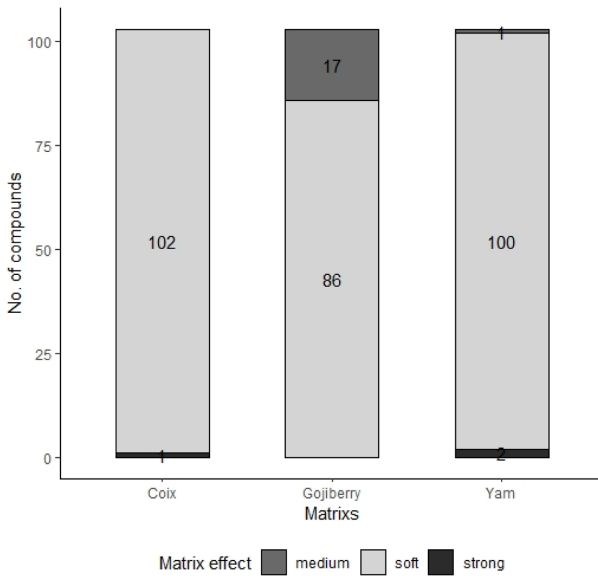


Fig. 2. Distribution of matrix effects in 3 different samples.

으로 하였다. 그 결과 구기자에서 농약 86종, 의이인에서 102종, 산약에서 100종이 soft matrix effect가 있는 것으로 나타났다(Fig. 2, Table 4). 유럽연합의 가이드라인(SANTE/11813/2017)에 따르면 ME가 20% 이상일 경우 matrix-matched calibration으로 이를 보정해야 한다고 제시하고 있다. 본 연구결과에서 ME가 대부분 농약에서 20% 이하로 나타나 매질에 의한 영향이 적어 따로 보정이 필요 없다고 판단하였다.

모니터링 결과

유통 식·약공용 농산물 및 한약재 중 11품목 101건에 대하여 잔류농약을 분석하였으며 품목별 검출현황과 결과는

Table 6, 7과 같다. 분석한 결과 32건의 시료에서 잔류농약이 검출되어 검출률은 전체 분석 시료의 31.6%였으며, 나머지 69건에서는 농약이 검출되지 않았다. 농약 잔류허용기준(MRLs)은 식품공전 농산물의 잔류허용기준을 적용하였으며 기준이 없는 경우 0.01 mg/kg을 적용하였다. 건조농산물의 경우 가공식품의 잔류허용기준 적용 향에 따라 수분함량을 고려한 가공계수를 적용하여 기준으로 하였다. MRLs을 초과한 품목은 열매에서 2건으로 전체 101건 중 1.9%의 초과율을 나타내었고 이 외 검출된 품목에서 안전한 수준인 허용기준 이하로 나타났다.

사용부위별 분류로 살펴보면 농약은 열매를 사용하는 품목들에서만 검출되었고 씨, 뿌리를 사용하는 품목들은 농약이 검출되지 않았다. 이는 농약이 씨, 뿌리와는 달리 열매에 직접 살포되는 것과 과피의 표면적이 넓다는 점 때문에 상대적으로 잔류할 가능성이 더 크고 대부분 수확에서부터 소비 기간이 짧기 때문인 것으로 판단된다.

품목별로는 대추 6건 중 5건(83.3%), 오미자 17건 중 10건(58.8%), 구기자 25건 중 12건(48%), 모과 5건 중 2건(40%), 복분자 9건 중 3건(33.3%)이 검출되었다. Yu et al. (2012)의 연구에서는 대추, 구기자, 오미자, 복분자의 농약 검출률이 58.7%로 높았으며, 이전 연구와 비교하여 특히 대추, 구기자 검출률은 매년 증가한다고 보고하였다. 본 연구에서는 5종 열매 품목의 농약 검출률은 51.6%로 비슷하게 나타났으며, 대추, 구기자의 검출률은 이전 연구결과에 비해 다소 적은 검출률을 보였는데 이는 분석대상 농약이 다른 점에서 기인한 차이라고 생각된다. Kim et al. (2012)의 연구에서도 유통 한방차 원료 중 과실류인 구기자와 대추에서 농약이 가장 많이 검출되었다고 보고하여 본 연구와 일치한 경향을 보였다.

농약성분별로는 32건에서 18종의 농약이 검출되었으며,

Table 6. Detection rate of pesticides residue in products

| Group | Sample | No. of samples | No. of samples with residues below or at MRL (%) | No. of samples with residues above at MRL (%) |
|-------|-------------|----------------|--|---|
| Fruit | Gojiberry | 25 | 10 (40) | 2 (8) |
| | Jujube | 6 | 5 (83.3) | - |
| | Bokbunja | 9 | 3 (33.3) | - |
| | Omija | 17 | 10 (58.8) | - |
| | Quince | 5 | 2 (40) | - |
| Root | Yam | 16 | - | - |
| | Ginger | 9 | - | - |
| Seed | Coix | 9 | - | - |
| | Castanea | 3 | - | - |
| | Ginkgo nut | 1 | - | - |
| | Black beans | 1 | - | - |
| Total | | 101 | 30 (29.7) | 2 (1.9) |

MRL: maximum residue limit

Table 7. Results of detected pesticides in products

| Commodity | Pesticides | No. of detection | Detected range (mg/kg) | Applied MRL (mg/kg) | Converted MRL* (mg/kg) |
|-----------|---------------------|------------------|------------------------|---------------------|------------------------|
| Gojiberry | Flubendiamide | 1 | 1.290 | - | 0.05 |
| | Pyraclostrobin | 5 | 0.030-0.220 | 5.0 | - |
| | Novaluron | 2 | 0.270-0.89 | 5.0 | - |
| | Azoxystrobin | 3 | 0.108-0.331 | 10 | - |
| | Trifloxystrobin | 2 | 0.029-0.035 | - | 0.05 |
| | Chlorobenzuron | 1 | 0.270 | - | 0.05 |
| | Imidacloprid | 5 | 0.026-0.120 | 5.0 | - |
| | Boscalid | 1 | 0.026 | - | 0.05 |
| | Flufenoxuron | 1 | 0.022 | - | 1.5 |
| | Carbofuran | 1 | 0.010 | 0.05 | - |
| Jujube | Flufenoxuron | 2 | 0.068-0.102 | 2.0 | - |
| | Chlorantraniliprole | 1 | 0.058 | 1.0 | - |
| | Pyraclostrobin | 4 | 0.010-0.556 | 5.0 | - |
| | Novaluron | 2 | 0.100-0.136 | 1.0 | - |
| | Boscalid | 1 | 0.331 | 5.0 | - |
| | Lufenuron | 3 | 0.041-0.200 | 2.0 | - |
| | Trifloxystrobin | 1 | 0.044 | 3.0 | - |
| Bokbunja | Spirodicfen | 3 | 0.031-0.099 | 1.0 | - |
| Omija | Pyraclostrobin | 8 | 0.033-0.230 | 5.0 | - |
| | Buprofezin | 2 | 0.024-0.051 | 3.0 | - |
| | Azoxystrobin | 4 | 0.024-0.098 | 2.0 | - |
| | Teflubenzuron | 1 | 0.067 | - | 0.23 |
| | Lufenuron | 1 | 0.037 | - | 0.05 |
| | Pyrimethanil | 1 | 0.06 | 3.0 | - |
| | Isopyrazam | 1 | 0.033 | 2.0 | - |
| | Trifloxystrobin | 2 | 0.047-0.091 | 7.0 | - |
| | Methoxyfenozide | 1 | 0.082 | 1.0 | - |
| Quince | Flufenoxuron | 1 | 0.024 | - | 0.04 |
| | Novaluron | 1 | 0.025 | 0.5 | - |

MRL: maximum residue limit

*MRL× Drying coefficient ([100-moisture content of dry matter] / [100-moisture content before drying])

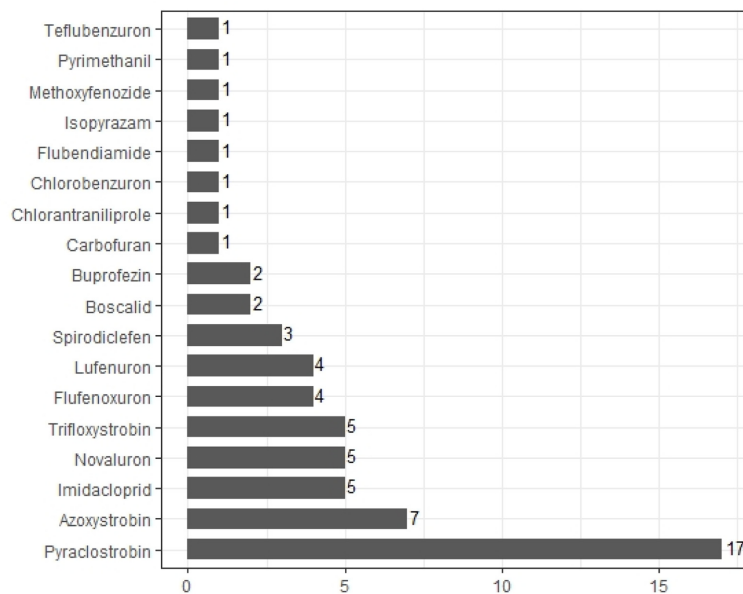


Fig. 3. Frequency of detected pesticides in products.

pyraclostrobin 17회, azoxystrobin 7회, novaluron, trifloxystrobin, imidacloprid 각 5회 순으로 검출되었다(Fig. 3). Pyraclostrobin은 azoxystrobin, trifloxystrobin과 같이 스트로빌루린계 살균제로 버섯류인 *Strobilurus tenacellus*에서 유래한 스트로빌루린 골격 또는 변형된 구조를 가지며, 병원균의 미토콘드리아에서 호흡기능을 저해하는 것으로 알려져 있다(RDA, 2020b). Pyraclostrobin은 저독성, 생태독성 I급이고 다른 스트로빌루린계 살균제에 비해 약해가 상당히 적은 것으로 알려져 있으며 대부분 과채류에 많이 사용된다.

Azoxystrobin은 저독성, 어독성급 II의 살균제로서 넓은 살균 범위를 가지고 저농도에서 뛰어난 살균력을 발휘하여 약제 살포 후에도 잎이나 과실에 약흔이 남지 않아 많이 사용되고 있는 농약이다(Gang et al., 2017). 적용 병해충 범위가 넓어 다양한 작물에 사용 등록되어 있어 스트로빌루린계 살균제가 구기자, 대추, 오미자에서 총 29회로 가장 많이 검출되었다. Lufenuron은 novaluron, flufenoxuron과 같이 벤조일요소계 살충제로 곤충 체벽의 중요 구성성분인 키틴 생합성을 저해하여 생장 조절에 관여해 살충작용을 한다(RDA,

Table 8. Risk assessment of the pesticides detected from products

| Pesticide | Average conc. ^{a)} (mg/kg) | ADI ^{b)} | EDI ^{c)} | %ADI ^{d)} |
|---------------------|--|-------------------|-------------------|--------------------|
| | | (mg/kgbw/day) | | |
| Gojiberry | | | | |
| Flubendiamide | 0.0517 | 0.017 | 4.69E-09 | 0.0000276 |
| Pyraclostrobin | 0.0210 | 0.03 | 1.91E-09 | 0.0000064 |
| Novaluron | 0.0471 | 0.01 | 4.28E-09 | 0.0000428 |
| Azoxystrobin | 0.0298 | 0.2 | 2.71E-09 | 0.0000014 |
| Trifloxystrobin | 0.0028 | 0.04 | 2.58E-10 | 0.0000006 |
| Chlorobenzuron | 0.0111 | 1.25 | 1.01E-09 | 0.0000001 |
| Imidacloprid | 0.0114 | 0.06 | 1.03E-09 | 0.0000017 |
| Boscalid | 0.0012 | 0.04 | 1.09E-10 | 0.0000003 |
| Flufenoxuron | 0.0011 | 0.037 | 9.71E-11 | 0.0000003 |
| Carbofuran | 0.0006 | 0.001 | 5.40E-11 | 0.0000054 |
| Jujube | | | | |
| Flufenoxuron | 0.0285 | 0.037 | 2.17E-07 | 0.0005875 |
| Chlorantraniliprole | 0.0099 | 2 | 7.54E-08 | 0.0000038 |
| Pyraclostrobin | 0.1604 | 0.03 | 1.22E-06 | 0.0040836 |
| Novaluron | 0.0399 | 0.01 | 3.04E-07 | 0.0030437 |
| Boscalid | 0.0553 | 0.04 | 4.22E-07 | 0.0010560 |
| Lufenuron | 0.0677 | 0.015 | 5.17E-07 | 0.0034485 |
| Trifloxystrobin | 0.0076 | 0.04 | 5.79E-08 | 0.0001448 |
| Bokbunja | | | | |
| Spirodicofen | 0.0221 | 0.01 | 1.20E-08 | 0.0001208 |
| Omija | | | | |
| Pyraclostrobin | 0.0613 | 0.03 | 1.11E-08 | 0.0000372 |
| Buprofezin | 0.0046 | 0.009 | 8.33E-10 | 0.0000093 |
| Azoxystrobin | 0.0142 | 0.2 | 2.59E-09 | 0.0000013 |
| Teflubenzuron | 0.0042 | 0.01 | 7.59E-10 | 0.0000076 |
| Lufenuron | 0.0023 | 0.015 | 4.19E-10 | 0.0000028 |
| Pyrimethanil | 0.0037 | 0.2 | 6.77E-10 | 0.0000003 |
| Isopyrazam | 0.0020 | 0.055 | 3.68E-10 | 0.0000007 |
| Trifloxystrobin | 0.0084 | 0.04 | 1.52E-09 | 0.0000038 |
| Methoxyfenozide | 0.0050 | 0.1 | 9.00E-10 | 0.0000009 |
| Quince | | | | |
| Flufenoxuron | 0.0050 | 0.037 | 4.50E-10 | 0.0000012 |
| Novaluron | 0.0056 | 0.01 | 5.11E-10 | 0.0000051 |

^{a)}verage concentration (mg/kg) = {(Number of sample below LOD × 1/2 LOD) + ∑ (detected concentration)} / number of total sample.

^{b)}ADI: Acceptable daily intake

^{c)}EDI: Estimated daily intake = average concentration (mg/kg) × daily dose of food (kg/day) / 55 (kg).

^{d)}%ADI = (EDI/ADI) × 100

2020b). 벤조일요소계 살충제는 구기자, 대추, 오미자, 모과에서 총 13회 검출되었다. 시료에서 농약은 단독으로 검출되기도 하지만 대부분 동일시료에서 2종 이상의 농약이 동시에 검출되었다. 이러한 농약 성분들은 사용 등록이 되지 않은 것도 포함되어 검출되었다. 이는 수입 농산물의 경우 아직 국내 사용 등록 농약으로 등재되지 않았거나 혼합제 농약의 사용, 토양으로부터 기인 되었을 가능성, 주변의 다른 농작물에 살포된 농약에 의한 오염, 농작물 간의 교차오염, 저장기간 중에서 오염 등의 다양한 원인이 있을 것으로 예상된다(Lee et al., 2011). 농산물별로 농약을 사용할 때 혼합제 농약에 사용이 등록되지 않은 성분이 들어있어 검출되면 PLS로 인해 잔류량이 초과할 우려가 있기 때문에 이를 방지하기 위해 농민들의 올바른 농약 사용이 필요하다고 생각된다. 따라서, 안전허용기준이 설정되지 않은 미등록 농약이 검출되므로 안전한 농산물을 공급하기 위해서 지속적인 모니터링이 이루어져야 할 것으로 판단된다.

위해성 평가

검출된 농약의 위해여부를 판단하기 위해 EDI와 ADI을 비교하여 위해지수를 결정하였다(Table 8). 분석기기 검출한 계보다 낮은 수준의 농도로 존재하는 물질의 농도를 “0”으로 적용할 경우 노출량을 과소평가할 우려가 있고, 검출한 계 이하의 농도를 정량한계로 적용할 경우에는 노출량을 과대평가할 우려가 있어 불검출 데이터는 검출한계의 1/2 값을 적용하여 평균 잔류량을 구하였다(MFDS, 2019b). 구기자 와 모과의 식품섭취량은 응답자가 없어서 섭취량 확보가 불가하거나, 섭취량 수준이 미미한 품목에 속해 섭취량 표준화 도출 시 제외 수준인 0.005 g을 적용하였다(MFDS, 2019c). 농약 성분별 ADI 대비 EDI %비로 산출된 위해지수는 100% 이하이면 안전하다고 판단하였다.

본 연구에서 검출된 농약 18종의 %ADI는 0.0000001%에서 0.0040836%로 위해도가 매우 낮게 나타나 안전한 것으로 판단된다. 대추에서 pyraclostrobin이 가장 높았으며, novaluron, lufenuron, boscalid 순으로 높았다. 이는 EDI의 순위와 대체로 일치하였다. 이와 관련하여 위해성 평가과정에서 노출되는 상황에 대한 충분한 과학적 정보가 부족하여 불확실성은 존재한다. 연구대상 품목들은 식품과 생약으로 다양하게 섭취되어 적용된 섭취량과 실제 섭취량은 상이할 것으로 예상되고, 섭취 형태에 따른 가공계수를 섭취량에 적용하지 않아 실제 위해성을 판단하기엔 한계가 있다. 이를 보완하기 위해 식품섭취량 산출시 원재료, 가공식품, 건강기능식품 원료 등 섭취 경로에 대한 다양성을 고려하여 실제와 가장 근접한 값을 산출하여 구축된 식품섭취량 DB가 제공되어야 할 것이다.

Author Information and Contributions

Jin-kyoung Kim, Seoul Metropolitan Government Research Institute of Public Health and Environment, Researcher, ORCID <https://orcid.org/0000-0001-6487-141X>.

Mi-ra Jang, Seoul Metropolitan Government Research Institute of Public Health and Environment, Researcher,

Yong-tae Yoon, Seoul Metropolitan Government Research Institute of Public Health and Environment, Researcher,

Sung-ae Jo, Seoul Metropolitan Government Research Institute of Public Health and Environment, Researcher,

Eun-hee Kim, Seoul Metropolitan Government Research Institute of Public Health and Environment, Researcher,

Jae-min Shin, Seoul Metropolitan Government Research Institute of Public Health and Environment, Researcher,

Young-hye Park, Seoul Metropolitan Government Research Institute of Public Health and Environment, Researcher,

Mi-sum Hong, Seoul Metropolitan Government Research Institute of Public Health and Environment, Researcher,

Sung-deuk Lee, Seoul Metropolitan Government Research Institute of Public Health and Environment, Researcher,

Gi-young Shin, Seoul Metropolitan Government Research Institute of Public Health and Environment, Researcher,

Yong-seung Shin, Seoul Metropolitan Government Research Institute of Public Health and Environment, Researcher,.

Research design; Hong M, Jang M, Kim J, Investigation; Hong M, Jang M, Kim J, Data analysis; Yoon Y, Jo S, Kim E, Shin J, Park Y, Kim J, Writing – original draft preparation; Lee S, Kim J, Writing – review & editing; Shin G, Shin Y, Kim J.

이해상충관계

저자는 이해상충관계가 없음을 선언합니다.

Literature Cited

- Ahn JW, Jeon YH, Hwang JI, Kim JM, Seok DR, et al., 2013. Monitoring of pesticide residues and risk assessment for medicinal plants. *J. Fd Hyg. Safety.* 28(1):13-18.
- Choi YH, Park SK, Kim OH, Seoung HJ, Han SH et al., 2011. Pesticide residues monitoring of medicinal herbs in seoul. *Korean J. Pestic. Sci.* 15(4):335-349.
- European Commission, 2018. Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues and analysis in food and feed. SANTE/11813/2017.

- Gang GR, Mun SJ, Yang YS, Lee SM, Choi EA, et al., 2017. Monitoring of pesticide residues on dried agricultural products. Korean J. Pestic. Sci. 21(1):49-61.
- Kim NY, Kim YS, Kim MG, Jung HR, Kim YS, et al., 2012. Survey of multi residual pesticides in materials of Korean traditional herbal tea. Korean J. Pestic. Sci. 16(1):28-34.
- Kim JY, Jung YM, Oh HS, Kang ST, 2015. Monitoring and risk assessment of pesticide residues in commercial environment-friendly agricultural products distributed using LC-MS/MS in Seoul metropolitan area. Korean J. Food Sci. Technol. 47(3):306-320.
- Kim JH, Kim YJ, Kwon YS, Seo JS, 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 YH, 2019. Research on pesticide residue of medicinal agricultural products and liquid tea, etc. MEng., Seoultech Univ., Seoul, Korea
- Kim JH, Oh JY, Shin JH, 2020. Pesticide and heavy metal residue monitoring in 13 types of agroforestry products in 2019. J. Food Hyg. Saf. 35(4):341-353.
- Kwon HY, Kim CS, Park BJ, Jin YD, Son KA, et al., 2011. Multiresidue analysis of 240 pesticides in apple and lettuce by QuEChERS sample preparation and HPLC-MS/MS analysis. Korean J. Pestic. Sci. 15(4):417-433.
- Lee MJ, Kim MG, Jeong HR, Yun HJ, Kim NY, et al., 2011. Residual pesticides in dried agricultural products collected from Gyeonggi province. Korean J. Pestic. Sci. 15(3):238-245.
- Ministry of Food and Drug Safety, 2017. Handbook for the pesticide residue analytical methods of Food Code Index. Cheongju, Korea.
- Ministry of Food and Drug Safety, 2019a. Special Act On Imported Food Safety Control No.2019-120. Cheongju, Korea.
- Ministry of Food and Drug Safety, 2019b. Common Guidelines for Risk Assessment of Human Products. Cheongju, Korea.
- Ministry of Food and Drug Safety, 2019c. Standard guidelines for calculating food intake for risk assessment of harmful pollutants in food. Cheongju, Korea.
- Ministry of Food and Drug Safety, 2020. Food Code No.2020-98. Cheongju, Korea.
- Ministry of Food and Drug Safety, 2021. Pesticides and veterinary drugs information, <http://psis.rda.go.kr/psis/contentMain.ps?menuId=PS00313> (Accessed Feb. 6. 2021).
- Rutkowska E, Lozowicka B, Kaczynski P, 2019. Three approaches to minimize matrix effects in residue analysis of multiclass pesticides in dried complex matrices using gas chromatography tandem mass spectrometry. Food chemistry. 279:20-29.
- Yu IS, Park SK, Choi YH, Seoung HJ, Jung HJ et al., 2012. Monitoring of pesticide residues in dried medicinal plants used for food materials. J. Food Hyg. Safety. 27(3):224-232.

서울지역 유통 다소비 식·약공용 농산물의 잔류농약 모니터링

김진경* · 장미라 · 윤용태 · 조성애 · 김은희 · 신재민 · 박영혜 · 홍미선 · 이성득 · 신기영 · 신용승

서울시보건환경연구원 강북농수산물검사소

요약 본 연구에서는 식·약공용 농산물 중 PLS를 적용 받는 다소비 품목에 대하여 잔류농약 모니터링을 실시하고 위해 정도를 평가하였다. 분석 시료는 유통 농산물 및 한약재 중 11품목 101건을 수거하여 다중농약다성분 분석법에 따라 처리한 후 LC-MS/MS에서 동시분석이 가능한 102종의 농약을 대상으로 분석하였다. 분석방법에 대한 검증으로 불검출 수준인 0.01 mg/kg 이하로 정량분석이 가능한 것을 확인하였고, 대부분 농약에서 적정 회수율 범위를 만족하는 것을 확인하였다. 모니터링 결과 32건(31.6%)에서 잔류농약이 검출되었고 이 중 2건(1.9%)은 잔류허용기준을 초과하였다. 잔류농약이 검출된 모든 품목은 열매였으며, 스트로빌루린계 살균제인 pyraclostrobin, azoxystrobin이 가장 많이 검출되었다. 검출 농약에 대해 위해평가를 수행한 결과 위해지수가 0.0000001~0.0040836%로 산출되어 매우 낮은 수준으로 안전한 것으로 판단되었다.

색인어 식·약공용농산물, 잔류농약, LC-MS/MS, PLS