pISSN 1229-1153 / eISSN 2465-9223 *J. Food Hyg. Saf.*
Vol. 36, No. 2, pp. 154~162 (2021)
https://doi.org/10.13103/JFHS.2021.36.2.154

Journal of Food Hygiene and Safety
Available online at http://www.foodhygiene.or.kr

2020년 유통 임산물 중 엽경채류, 한약재류, 열매류 10종의 잔류농약 및 중금속 잔류 실태

김준헌[1]* · 이승규[2] · 박정규[3] · 장신애[3] · 신지혜[4]
[1]국립산림과학원 산림병해충연구과, [2](사)한국수목보호협회,
[3]경상대학교 농업생명과학연구원(BK21$^+$ Program), [4]전주대학교 농생명 EM환경연구센터

Monitoring Pesticide and Heavy Metal Residue in 10 Kinds of Agroforest Products in 2020

Junheon Kim[1]*, Seung Kyu Lee[2], Chung Gyoo Park[3], Sin Ae Jang[3], Jihye Shin[4]
[1]*Insect Pests and Diseases Division, National Institute of Forest Science, Seoul, Korea*
[2]*Korea Tree Health Association, Seoul, Korea*
[3]*Institute of Agriculture and Life Science (BK21$^+$ Program), Gyeongsang National University, Jinju, Korea*
[4]*Research Center for Agro-Bio-EM & Environmental Resource, Jeonju University, Jeonju, Korea*

(Received December 22, 2020/Revised February 8, 2021/Accepted March 7, 2021)

ABSTRACT - In according with the implementation of the Positive List System (PLS), the proper usage of pesticides is being emphasized. It is expected that unregistered pesticides are used for agroforest products, because limited numbers of pesticide were registered for these items. In this study, the pesticide residues and heavy metals (Pd, Cd) were investigated in 10 kinds of forest products to comprehend the usage status of pesticides on agroforest products. The detection rate of pesticides (%) detected in Korean angelica-tree, Chinese cedar, tree aralia, Eucommia bark, Siberian ginseng, Japanese pepper and mastic-leaf prickly ash were 6.7, 13.3, 11.8, 13.3, 10.0, 46.7 and 73.3%, respectively, while those in varnish tree, ginkgo, and acorn were zero. None of the detected pesticide residues have been registered in connection with these agroforest products. Heavy metals were not detected at all. The pesticide usage and registration data on agroforestry products obtained in the study will be useful for ensuring the safety of these items for Korean consumers.

Key words: PLS, Pesticide, Agroforest product, Pesticide residue, Heavy metal residue

농약은 병해충으로부터 농산물을 보호하고, 작물의 수확량을 높이기 위해 널리 사용되고 있는 작물생산성 향상을 위해 필수불가결한 요소이다. 그러나 지나친 농약의 사용은 사용자와 소비자 및 환경에 많은 부작용들을 유발할 수 있는 가능성을 내포하고 있다. 이에, 소비자 보호와 농작물의 관리 촉진, 경제적 손실을 줄이기 위해 세계 각국은 농산물의 농약 분석을 통하여 잔류농약에 대한 지속적인 모니터링과 위해평가를 실시하여, 식품의 안전성을 확보하고 있다[1-6].

우리나라에서의 농약의 사용면에서의 규제로는 농촌진흥청에서의 등록농약에 대한 안전사용기준과 식품의약품안전처에서의 작물과 농약별 잔류허용기준을 설정되어 있어, 생산된 농산물의 안전성을 관리하고 있다. 이에 생산자는 등록된 농약의 안전사용기준을 따라 사용하여야 하지만, 일부 생산자는 농약 사용에 있어 미등록 농약 사용, 사용량 미준수 등 안전사용기준을 준수하지 않아 그들의 생산물이 부적합 농·임산물로 적발되는 경우도 발생하고 있다. 최근 농산물에 대한 농약 등록 수의 증가로 미등록 농약의 사용 가능성은 낮아졌으나[7,8], 산림식용자원(임산물)의 경우, 소규모 재배로 인한 농약의 수요 부족,

*Correspondence to: Junheon Kim, Insect Pests and Diseases Division, National Institute of Forest Science, Seoul 02455, Korea
Tel: +82-2-961-2672, Fax: +82-2-961-2679
E-mail: junheonkim@korea.kr

Copyright © The Korean Society of Food Hygiene and Safety. All rights reserved. The Journal of Food Hygiene and Safety is an Open-Access journal distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution,and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

병해충 정보의 부족 등의 이유로 등록된 농약의 수가 농산물에 비하여 턱없이 적어, 안전사용기준을 위반할 가능성이 높을 것으로 예상된다. 이에 임산물에 대한 농약 사용 실태를 파악하고자 positive list system (PLS), 2019년 시중에 유통 중인 산림식용자원 산나물류, 약초류, 과실류의 16종에 대하여 농약 잔류 실태를 조사한 결과, 미등록

Table 1. List of pesticides analyzed by LC-MS/MS and GC-MS/MS

Instrument	Classification	Pesticide
LC-MS/MS (207)	Insecticides (80)	Abamectin, Acephate, Acetamiprid, Aldicarb, Azinphos-methyl, Bendiocarb, Benzoximate, Buprofezin, Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Chlorpyrifos, Chromafenozide, Clofentezine, Clothianidin, Demeton-S-Methyl, Diazinon, Dichlorvos (DDVP), Diflubenzuron, Dinotefuran, Ethiofencarb, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole, Etrimfos, Fenamiphos, Fenazaquin, Fenobucarb, Fenoxycarb, Fenpyroximate, Flonicamid, Fluacrypyrim, Flubendiamide, Flufenoxuron, Fosthiazate, Furathiocarb, Hexaflumuron, Hexythiazox, Imicyafos, Imidacloprid, Isoprocarb, Lufenuron, Malathion, Methiocarb, Methomyl, Methoxyfenozide, Metolcarb, Mevinphos, Milbemectin, Monocrotophos, Novaluron, Omethoate, Oxamyl, Phenthoate, Phosphamidone, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos-methyl, Profenofos, Propoxur, Pyraclofos, Pyridaben, Pyridaphenthion, Pyrifluquinazon, Pyrimidifen, Pyriproxyfen, Quinalphos, Spinetoram, Spirodiclofen, Spirotetramat, Sulfoxaflor, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Teflubenzuron, Thiacloprid, Thiamethoxam, Thiodicarb, Triazophos, Triflumuron, Vamidothion
	Herbicides (59)	Azimsulfuron, Bensulfuron-methyl, Benzobicyclon, Bromacil, Cafenstrole, Carfentrazone-ethyl, Chlorsulfuron, Clethodim, Clomazone, Cyclosulfamuron, Cyhalofop-butyl, Dymron, Dimepiperate, Dimethametryn, Dimethenamid, Diphenamid, Dithiopyr, Diuron, Esprocarb, Ethoxysulfuron, Fenoxaprop-ethyl, Fentrazamide, Flucetosulfuron, Flufenacet, Halosulfuron-methyl, Haloxyfop, Hexazinone, Imazosulfuron, Linuron, Mefenacet, Metamifop, Metazosulfuron, Methabenzthiazuron, Metobromuron, Molinate, Napropamide, Nicosulfuron, Oxadiazon, Oxaziclomefone, Penoxsulam, Pentoxazone, Piperophos, Propanil, Propaquizafop, Pyrazolate, Pyribenzoxim, Pyributicarb, Pyriftalid, Pyriminobac-methyl, Pyrimisulfan, Quinoclamine, Quizalofop-ethyl, Saflufenacil, Sethoxydim, Terbuthylazine, Thenylchlor, Thiazopyr, Thifensulfuron-methyl, Thiobencarb
	Fungicides (61)	Amisulbrom, Azoxystrobin, Benthiavalicarb-isopropyl, Bitertanol, Boscalid, Carbendazim, Carboxin, Carpropamide, Cyazofamid, Cyflufenamid, Cymoxanil, Cyproconazole, Diethofencarb, Dimethomorph, Diniconazole, Edifenphos, Ethaboxam, Famoxadone, Fenarimol, Fenbuconazole, Fenhexamid, Ferimzone, Fludioxonil, Fluopicolide, Fluquinconazole, Flusilazole, Flutolanil, Fluxapyroxad, Hexaconazole, Imazalil, Iprobenfos, Iprovalicarb, Isoprothiolane, Isopyrazam, Kresoxim-methyl, Mandipropamid, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazole, Metrafenone, Myclobutanil, Nuarimol, Ofurace, Oxadixyl, Penconazole, Pencycuron, Propamocarb, Pyraclostrobin, Pyrazophos, Pyrimethanil, Pyroquilon, Tebuconazole, Tetraconazole, Thiabendazole, Tiadinil, Triadimefon, Tricyclazole, Trifloxystrobin, Triflumizole, Uniconazole
	Plant growth regulators (7)	Forchlorfenuron, Gibberellic acid, Inabenfide, Paclobutrazol, Probenazole, Quinmerac, Thidiazuron
GC-MS/MS (113)	Insecticides (60)	Acrinathrin, Aldrin, BHC, Bifenthrin, Bromopropylate, Carbophenothion, Chlorantraniliprole, Chlordane, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlorobenzilate, Chlorpyrifos-methyl, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Dicofol, Dieldrin, Dimethoate, Dimethylvinphos, Disulfoton, Endosulfan, Endrin, EPN, Ethion, Fenitrothion, Fenothiocarb, Fenpropathrin, Fenthion, Fenvalerate, Fipronil, Flucythrinate, Fonofos, Halfenprox, Heptachlor, Indoxacarb, Isazofos, Isofenphos, Lindane, Mecarbam, Methidathion, DDT, Parathion-ethyl, Parathion-methyl, Permethrin, Phenothrin, Phorate, Phosalone, Piperonyl butoxide, Pirimiphos-ethyl, Promecarb, Prothiofos, Pyridalyl, Silafluofen, Spiromesifen, Tebupirimfos, Tefluthrin, Terbufos, Tetradifon
	Herbicides (27)	Alachlor, Anilofos, Benfuresate, Bifenox, Bromobutide, Butachlor, Butafenacil, Diclofop-methyl, Ethalfluralin, Fenclorim, Flumioxazine, Indanofan, Metolachlor, Metribuzin, Oxyfluorfen, Pendimethalin, Pretilachlor, Prometryn, Propachlor, Propazine, Propisochlor, Propyzamide, Simazine, Simetryn, Terbutryn, Tri-allate, Trifluralin
	Fungicides (25)	Ametoctradin, Azaconazole, Cyprodinil, Dicloran, Difenoconazole, Diphenylamine, Epoxiconazole, Etridiazole, Fenoxanil, Fluopyram, Imibenconazole, Iprodione, Penthiopyrad, Picoxystrobin, Phthalide, Prochloraz, Procymidone, Propiconazole, Quintozene, Simeconazole, Thifluzamide, Tolclofos-methyl, Triadimenol, Vinclozolin, Zoxamide
	Plant growth regulator (1)	Chlorpropham

농약이 사용되고 있음이 파악되었다[9,10].

잔류농약의 모니터링은 생산·판매되고 있는 농·임산물의 안전성을 높이고, 소비자 건강이 잠재적인 위험을 줄이는데 많은 기여를 하고 있으며, 많은 국가에서는 잔류농약을 줄이기 위해 노력하고 있다. 미국의 경우, 무관용 원칙(zero tolerance system)을 적용하여 허용기준이 정해지지 않은 농약은 불검출을 원칙으로 적용하고 있고, 일본과 유럽은 PLS를 도입하여 잔류허용기준이 없는 농약에 대하여 0.01 ppm 아래로 기준을 적용하고 있다[11]. 우리나라에서는 2019년부터 허용물질목록 관리제도를 전면 도입하여 실행하고 있다.

본 연구에서는 산림식용자원 10종에 대하여 동시 다성분 분석이 가능한 잔류농약 320종과 카드뮴과 납을 대상으로 잔류농약 및 중금속의 잔류 실태를 조사하였다(Table 1). 대상 산림 식용자원 중 새순을 식용으로 하는 4종의 수목, 수피를 식용으로 하는 2종의 수목, 열매를 식용하는 4종의 수목에 대하여 농약 및 중금속 잔류 분석을 실시하였고, 그 결과를 통하여 추후 농약 등록을 위한 기초 자료로 활용함으로써 산림식용자원의 잔류농약에 대한 안전성 확보에 기여하고자 하였다.

Materials and Methods

산림식용자원 시료

분석을 위해 수집한 산림식용자원 및 부위는 다음과 같다. 새순 부위로 두릅(*Aralia elata*, Korean angelica-tree), 참죽나무(*Cedrela sinensis*, Chinese cedar), 음나무(*Kalopanax septemlobus*, tree aralia), 옻나무(*Rhus verniciflua*, varnish tree); 수피는 두충(*Eucommia ulmoides*, Eucommia bark), 가시오갈피(*Eleutheroco-ccus senticosus*, Siberian ginseng), 초피나무(*Zanthoxylum piperitum*, Japanese pepper), 산초나무(*Zanthoxylum schinifolium*, mastic-leaf prickly ash), 은행나무 (*Ginkgo biloba*, ginko), 참나무류(도토리)(*Quercus* spp., acorn)의 열매를 사용하였다.

2020년 4월부터 11월까지 국내에서 생산되는 각 임산물별의 생산지별 재래시장 또는 생산자로부터 직접 구매하였다. 세부적으로 각 경기, 강원, 충청, 경상, 전라 권역별로 각 지역에서 최소 1개 지역으로 선발하였으나, 옻나무, 초피, 산초와 같이 주 생산지가 일부 지역에 한정된 작물의 경우, 생산농가를 달리하여 구매하였다. 구매한 임산물의 생산 지역은 다음과 같다. 두릅: 강원(영월, 홍천, 횡성), 충청(금산, 보령, 부여), 전라(곡성, 구례, 순창, 순천, 임실, 정읍), 경남(함양, 남해, 통영); 참죽나무: 충청(부여, 논산, 서산, 괴산), 전라 (구례, 광양), 경상(하동, 함양, 거창, 경주, 고령, 경산, 청송, 남해, 사천); 음나무: 강원(원주, 장소불특정), 전라 (강진), 경상(하동, 합천 3지역, 거창 3지역, 군위, 산청 3지역 영천 3지역), 옻나무: 강원(원주), 경상(거창, 군위 6지역, 성주, 의성, 영천 3지역); 두충: 경기(가평, 화성), 강원(홍천, 삼척), 충청(청주, 단양, 제천), 전라(보성, 남원, 순창), 경상(거창, 김해, 산청, 함양); 가시오갈피: 대전, 강원(평창, 양구), 충청(금산, 제천, 서산), 전라(전주, 구례, 무주, 남원, 완주), 경상(안동, 거창 2지역, 영천 4지역); 초피: 경상(거창 4지역, 합천 6지역, 산청 5지역); 산초: 경상(거창, 합천 7지역, 진주 2지역, 산청 2지역, 의령 3지역); 은행 : 서울 4지역, 인천 2지역, 경기(가평, 파주, 용인), 충청(금산, 공주), 경상(안동, 구미, 함양, 영주); 도토리: 경기(고양, 수원, 의정부), 강원(강릉), 충청(공주, 논산, 청양, 영동, 단양, 제천), 경상(함양).

표준물질 및 시약

농약의 표준품은 개별 Stock solution 제품(AccuStandard, Inc., New Haven, CT, USA) 1,000 μg/mL (>95%)을 사용하였고, 중금속의 표준품은 ICP-multi-element standard solution IX (Merck, Darmstadt, Germany) 1,000 mg/kg을 사용하였다. 농약 추출을 위한 시료 전처리 과정 중 추출 및 정제 과정에서는 QuEChERS (Quick easy cheap effective rugged and safe) kits (BEKOlut, Hauptstuhl, Germany)를 사용하였다. HPLC 등급 acetonitrile (99.9%) 및 methanol (99.9%)과 water (J.T. Baker, Philipsburg, NJ, USA)를 구매하여 추출과 LC-MS/MS 분석에 사용하였다. Triphenylphosphate (TPP; ≥99%) (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) 제품을 구매하여 GC-MS/MS의 내부표준물질(internal standard, IS)로 사용하였다. 완충 용액과 분석 보호제 조제에는 ammonium formate (Junsei, Tokyo, Japan), formic acid (Daejung, Hwaseong, Korea) 99.0%와 3-ethoxy-1,2-propanediol (≥98%), D-(+)-gluconic acid-δ-lactone (≥99%), D-sorbitol (≥98%), shikimic acid (≥99%)는 Sigma-Aldrich에서 구입한 시약을 사용하였다. 질산(nitric acid; electronic grade, 69-71%)과 과산화수소(hydrogen peroxide; electronic grade, 30-32%) (Chemitop, Jincheon, Korea)를 구입하여 중금속 분석에 사용하였다.

잔류농약 분석

시료는 QuEChERS kit를 사용하여 준비하였다. 시료 10 g(건조시료 5 g)을 50 mL 원심분리용 튜브에 넣고(건조시료는 10 mL의 물을 넣고 1시간 후), 내부표준물질(0.1 mg/L, TPP)을 함유한 acetonitrile 10 mL를 추가하여 1분간 vortex mixer를 이용하여 섞은 후, extract kits (4 g anhydrous magnesium sulfate, 1 g sodium chloride, 1 g sodium citrate tribasic dehydrate와 0.5 g sodium citrate dibasic sesquihydrate)를 첨가하여 추출하고 원심분리하였다. 상등액을 NY syringe filter (0.22 μm, 17 mm)로 거른 후 일정량의 완충용액(ammonium formate 100 mM를 함유한 물로 formic acid solution을 이용하여 pH 4–4.5로 맞춤)을 첨가하고, liquid

Table 2. LC-MS/MS condition for the analysis of pesticide residues

Instrument	LC-8040 (Shimadzu, Kyoto, Japan)		
Column	Pursuit XRs Ultra 2.8 μL C18 (100 mm (L.) × 2.0 mm (I.D.), Varian Inc., Palo Alto, CA, USA)		
Detector	Triple quad mass spectrometer		
Mobile phase	A: 5 mM Ammonium formate + 0.1% Formic acid in water		
	B: 5 mM Ammonium formate + 0.1% Formic acid in methanol		
Gradient condition	Time (min.)	A (%)	B (%)
	0.0	90	10
	1.0	90	10
	1.5	40	60
	10.0	2	98
	15.0	2	98
	15.0	90	10
	20.0	90	10
Injection volume	20 μL		
Flow rate	0.3 mL/min		

Table 3. GC-MS/MS condition for the analysis of pesticide residues

Instrument	7000C triple Quadrupole GC-MS (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA)		
Column	Agilent DB-5MS UI (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)		
Detector	Triple quad mass spectrometer		
Inject temperature	250°C		
Oven temperature	Rate (°C/min)	Temperature (°C)	Hold (min)
	initial	90	3
	20	120	0
	8	300	3
Gas flow	Carrier gas (He), 1 mL/min		
Injection mode / volume	Splitless / 1.0 μL		

chromatography-tandem mass spectrometer (LC-MS/MS; Shimadzu LC-8040, Kyoto, Japan)를 이용하여 Table 2의 방법으로 분석하였다. 또한 상등액을 dispersive SPE kits (150 mg PSA (primary secondary amine; average particle size 40 μm), 900 mg magnesium sulfate)를 이용하여 정제한 후 원심분리하고, 상등액에 분석보호제를 첨가하여 gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS; GC/7000C triple quad mass spectrometer, Agilent, Santa Clara, CA, USA)를 이용하여 Table 3의 방법으로 분석하였다. 검량선은 LC-MS/MS는 농도 0.00063–0.02 (μg/mL)의 범위에서 5수준 이상으로 작성하였으며, GC-MS/MS는 농도 0.0063–0.2 (μg/mL)의 범위에서 5수준 이상으로 작성하여 정량 하였고, 잔류 허용 기준의 80% 이상이면 매질 보정 검량법을 이용하여 3반복 재분석을 진행하였다[12,13].

Table 4. ICP-OES condition for the analysis of heavy metals

Instrument	720-ES (Agilent, Santa Clara, CA, USA)
Nebulizer gas flow rate	0.8 mL/min
Auxiliary gas flow rate	1.50 mL/min
Plasma gas flow rate	15.0 mL/min
ICP RF power	1.20 – 1.50 kW
Analyte wavelength	Cd: 226.5 nm, Pb: 220.3 nm

중금속 분석

용기에 시료 2–4 g(건조 시료는 1–2 g)의 무게를 잰 후, 질산 10 mL (건조시료는 15 mL)를 첨가하고 2시간 방치 후, 과산화수소 1 mL를 첨가하고 흑연 블록을 이용하여 80°C에서 30분간 예열하였다. 상온으로 식힌 후 마이크로웨이브(MARS-6, CEM corporation, Charlotte, NC, USA)를 이용하여 분해하였다. 종료 후 다시 용기를 흑연 블록에 장착하여 일정시간 수분과 산을 제거한 후 일정량을 정용한 시험용액을 기기분석의 시료로 이용하였다. 중금속 분석은 Inductively coupled plasma-optical emission spectrometer (ICP-OES; Agilent 720-ES, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA)를 이용하여 납(Pb)과 카드뮴(Cd)을 분석하였다. 분석 파장은 납 220.35 nm, 카드뮴 226.50 nm를 사용하였고, 납은 0.01–1.0 mg/L, 카드뮴은 0.005–1.0 mg/L의 농도로 검량선을 작성하여 정량하였다[12,13].

회수율 시험

검출된 농약에 대한 유효성 검증을 위한 정밀도(precision)와 정확도(accuracy)를 평가하였다. 정밀도는 시료를 반복하여 분석하였을 때의 분석 값의 %상대표준편차(percent relative standard deviation, %RSD)로 확인하였으며, 정확도는 일정농도로 회수율(recovery) 실험을 반복하여 평가하였다. 검출한계(LOD), 정량 한계(LOQ)는 검출 한계의 두배 정도로 예측되는 농도의 표준 물질을 7반복 측정하여 3.14 × 표준편차(신뢰구간 99%)로 구하였으며, LC-MS/MS 분석 성분(207성분)의 LOD는 0.08–0.18 μg/kg이었으며, LOQ는 0.24–0.53 μg/kg, GC-MS/MS 분석 성분(113성분)의 LOD는 0.16–2.36 μg/kg, LOQ는 0.49–4.08 μg/kg 수

Table 5. LOD, LOQ, and the recovery and RSD of detected pesticides spiked in rice, cabbage and apple at three different concentrations

Pesticides	LOD (μg/kg)	LOQ (μg/kg)	Rice				Cabbage				Apple			
			Recovery, % (RSD, %)			Corr. Co.	Recovery, % (RSD, %)			Corr. Co.	Recovery, % (RSD, %)			Corr. Co.
			10[a]	50	100		10[a]	50	100		10[a]	50	100	
Acetamiprid	0.12	0.37	90.0(2.2)	103.9(1.9)	109.9(1.9)	0.9999	90.3(0.6)	92.5(2.4)	91.8(0.6)	0.9998	96.0(3.8)	93.7(3.6)	92.1(2.3)	0.9989
Carbofuran	0.10	0.31	96.3(2.2)	95.3(0.3)	89.8(1.2)	0.9987	93.0(3.9)	97.3(3.2)	95.4(0.7)	0.9999	91.3(2.3)	99.3(1.3)	95.0(2.4)	0.9996
Cypermethrin	0.75	2.25	93.2(2.2)	98.8(1.6)	98.4(0.4)	0.9989	94.6(3.4)	97.8(0.9)	101.1(0.7)	0.9979	116.7(2.2)	101.6(1.3)	105.0(0.8)	0.9968
Dinotefuran	0.13	0.40	90.7(2.5)	89.3(1.3)	88.1(1.0)	0.9983	88.7(2.3)	92.8(1.5)	92.7(1.5)	0.9997	92.3(4.5)	90.9(1.3)	90.0(1.8)	0.9999
Etofenprox	0.12	0.36	91.7(5.4)	93.6(0.9)	99.2(0.5)	0.9998	92.7(1.6)	96.4(0.4)	94.3(1.8)	0.9999	116.0(0.0)	106.5(0.5)	104.8(0.2)	0.9999
Fenitrothion	0.90	2.71	102.3(0.5)	95.5(1.9)	96.7(1.5)	0.9987	96.8(2.8)	97.0(2.1)	100.4(0.6)	0.9999	94.4(4.5)	83.7(0.1)	86.5(2.6)	0.9962
Flufenoxuron	0.12	0.36	87.3(0.7)	91.2(1.2)	92.8(1.2)	0.9998	91.7(2.7)	98.2(1.9)	94.6(1.3)	0.9993	109.0(1.8)	116.9(0.7)	115.0(2.2)	0.9998
Iprodione	0.88	2.64	94.8(1.6)	98.7(0.8)	100.7(0.8)	0.9991	86.5(4.0)	82.3(2.5)	85.3(0.6)	0.9983	115.0(2.2)	100.0(1.4)	99.8(2.5)	0.9997
Methoxyfenozide	0.13	0.40	111.3(3.4)	114.2(4.4)	114.9(1.5)	0.9999	92.3(5.4)	94.2(3.9)	100.0(0.4)	0.999	93.0(0.0)	95.5(4.4)	92.6(3.6)	0.9998
Pendimethalin	0.85	2.54	99.2(1.6)	90.8(0.6)	94.0(0.9)	0.9978	96.9(2.3)	97.7(1.7)	101.9(0.7)	0.9993	99.2(0.9)	86.1(1.6)	92.2(0.6)	0.9952
Phenthoate	0.10	0.31	83.7(2.8)	93.7(0.3)	94.6(0.6)	0.9993	92.3(5.3)	98.8(1.0)	97.9(1.2)	0.999	110.7(1.0)	109.3(0.2)	108.5(2.1)	0.9999
Thiamethoxam	0.10	0.29	82.3(0.7)	95.9(1.0)	105.4(2.8)	0.9995	97.0(3.1)	99.9(1.3)	98.7(1.4)	0.9998	83.7(1.8)	103.8(1.1)	99.2(0.5)	0.9987
Triflumizole	0.10	0.30	87.0(1.1)	89.2(1.6)	88.6(1.2)	0.9989	95.0(2.1)	96.9(2.6)	96.9(4.6)	0.9998	109.7(2.8)	100.1(2.1)	97.2(1.2)	0.9994

[a]μg/kg, Corr. Co.: Correlation coefficient.

Table 6. LOD, LOQ, and the recovery rate and relative standard deviation (RSD) of heavy metals spiked in rice and apple at two different concentrations

Heavy metals	LOD (μg/kg)	LOQ (μg/kg)	Rice			Apple		
			Recovery, % (RSD, %)		Correlation coefficient	Recovery, % (RSD, %)		Correlation coefficient
			0.5 mg/kg	1.0 mg/kg		0.5 mg/kg	1.0 mg/kg	
Cd	1.7	5.0	99.5 (0.5)	95.9 (0.8)	0.9999	89.3(0.2)	89.7(0.6)	0.9999
Pb	1.7	5.0	88.0 (5.4)	89.7 (0.8)	0.9999	89.4(5.8)	84.8(3.8)	0.9999

준으로 농약 성분의 검출 여부를 파악하고, 정량하는 데 유효할 것으로 판단된다. 같은 방법으로 측정한 ICP의 LOD는 1.7 μg/kg, LOQ는 5.0 μg/kg 수준이었다. 본 실험에서 검출된 농약과 중금속에 대한 LOD와 LOQ 결과는 Table 5에 나타내었다. 회수율 평가를 위해 잔류농약은 대표 품목으로 식품의 기준 및 규격의 식물성 원료 대분류에서 곡류, 채소류, 과일류의 현미, 배추, 사과를 각각 10, 50, 100 μg/kg 수준으로, 중금속은 백미, 사과를 0.5, 1.0 mg/kg 수준의 농도로 시료에 첨가하여 3반복 실험하였다. 본 실험에서 검출된 잔류농약의 회수율 결과는 Table 5에, 중금속의 결과는 Table 6에 나타내었다. 잔류농약과 중금속의 정밀도와 %RSD는 각각 0.3–2.5%와 0.2–5.8%, 정밀도와 회수율의 범위는 각각 82.3–114.9%와 84.8–99.5% (Table 5, 6)로 정량분석법 기준을 만족하였다[14].

Results and Discussion

농약 및 중금속 검출 내역

임산물 중 잔류농약 및 중금속 검출현황은 Table 7에 나타내었다. 옻나무 새순, 은행과 도토리를 제외한 7종의 임산물에서 농약이 검출되었고, 중금속은 모든 임산물에서 검출되지 않았다. 임산물 별로 조사된 시료 중 열매에서 산초 73.3%, 초피 46.7%, 새순에서 두충과 참죽나무 13.33%, 음나무 1.1.8%, 두릅 6.7%의 시료에서 농약이 검출되었다. 검출 임산물 당 사용 농약의 평균수(No. of pesticides detected/No. of detection)는 음나무 2.5농약이 사용되었고, 다음으로 산초 1.8농약, 초피 1.6농약, 두충과 가시오갈피 수피 각 1.5농약, 참죽나무와 두릅 새순 각 1 농약이 사용되었다(Table 7). 검출된 농약의 종류와 잔류량은 Table 7에 나타내었다. 검출된 농약은 살충제 13건, 살균제 2건, 제초제 1건이었으며, 해당 임산물에 대하여 모두 미등록 농약이었다(No. of violation) (Table 8).

두릅, 참죽나무와 음나무의 새순의 농약 잔류허용기준은 엽경채류의 기준이 적용된다. 두릅에서 검출된 phenthoate, 두충에서 검출된 fenitrothion, flufenoxuron, pendimethalin, 초피와 산초에 검출된 etofenprox, 산초에서 검출된 methoxyfenozide는 잔류허용기준이 설정되어 있지 않아, PLS기준인 0.01 mg/kg 농도가 적용되어 모두 잔류허용기준치를 초과하였다. 참죽나무와 음나무의 새순에서 검출된 모든 농약의 잔류량은 잔류허용기준치 이하였다. 초피와 산초는 허브 열매의 잔류허용기준이 적용되어, 초피에서 검출된 fenitrothion의 잔류량은 잔류허용기준치 미만이었다. 초피에서 검출된 carbofuran은 시료의 40%가 모두 잔류허용기준치를 초과하였다.

Table 7. Residual pesticides and heavy metals detection compounds from each product

Product	Plant parts sampled	No. of samples	No. of detection (%)	No. of pesticides detected	No. of violation (%)	Detection rate of heavy metals (%)	
						Pd	Cd
Korean angelica-tree	Bud	15	1 (6.7)	1	1 (100)	0	0
Chinese cedar	Bud	15	2 (13.3)	2	2 (100)	0	0
Tree aralia	Bud	17	2 (11.8)	5	5 (100)	0	0
Varnish tree	Bud	15	0 (0)	0	0(0)	0	0
Eucommia bark	Bark	15	2 (13.3)	3	3 (100)	0	0
Siberian ginseng	Bark	20	2 (10.0)	3	3 (100)	0	0
Japanese pepper	Seed	15	7 (46.7)	11	11 (100)	0	0
Mastic-leaf prickly ash	Seed	15	11 (73.3)	20	20 (100)	0	0
Ginkgo	Seed	15	0 (0)	0	0 (0)	0	0
Acorn	Seed	15	0 (0)	0	0 (0)	0	0

Table 8. Results of pesticide residue and heavy metals analyses of Korean angelica-tree, Chinese cedar, tree aralia, Eucommia bark, Siberian ginseng, Japanese pepper, and Chinese pepper

Product	Pesticide	Common name	Frequency of detection	Mean conc. of residue (Min.-Max.; ppm)	MRL (ppm)[a]	Above MRLs (%)
Korean angelica-tree	Insecticide	Phenthoate	1	0.295	0.01[b]	1 (100)
Chinese cedar	Fungicide	Triflumizole	1	0.023	3.0[d]	0 (0)
	Insecticide	Dinotefuran	1	0.011	0.05[c,d]	0 (0)
Tree aralia	Fungicide	Iprodione	2	0.343 (0.083-0.602)	20.0[d]	0 (0)
	Insecticide	Etofenprox	2	0.088 (0.022-0.153)	7.0[d]	0 (0)
		Thiamethoxam	1	0.045	0.5[d]	0 (0)
Eucommia bark	Insecticide	Fenitrothion	1	0.015	0.01[b]	1 (100)
		Flufenoxuron	1	0.020	0.01[b]	1 (100)
	Herbicide	Pendimethalin	1	0.016	0.01[b]	1 (100)
Siberian ginseng	Insecticide	Cypermethrin	3	0.768 (0.110-2.060)	0.01[b]	3 (100)
		Fenitrothion	2	0.024 (0.021-0.027)	0.01[b]	2 (100)
Japanese pepper	Insecticide	Carbofuran	5	0.059 (0.018-0.091)	0.05[c,e]	2 (40)
		Etofenprox	3	0.116 (0.058-0.151)	0.01[b]	3 (100)
		Fenitrothion	3	0.102 (0.123-0.132)	1.0[c,e]	0 (0)
Mastic-leaf prickly ash	Insecticide	Acetamiprid	2	0.014 (0.010-0.018)	0.1[c,e]	0 (0)
		Etofenprox	9	0.317 (0.055-0.594)	0.01[b]	9 (100)
		Methoxyfenozide	9	0.119 (0.026-0.267)	0.01[b]	9(100)

[a]MRL: maximum residue levels[22], [b]MRL sets as 0.01 mg/Kg by PLS[22], [c]Temporally registered[22], [d]MRL as stalk and vegetable group, [e]MRL as fruit spices.

본 연구에서 보고한 10종의 임산물 중, 두릅, 두충, 도토리에 대해서는 농약 잔류분석 보고 사례가 있다.[15-20]. 그러나, 참죽나무, 음나무, 옻나무, 가시오갈피, 초피, 산초, 은행에서의 농약 잔류분석 결과 보고 사례는 처음이다. 연구 결과, 잔류분석 대상인 임산물 10종 중 7종에서 농약 잔류가 확인되었고, 검출된 농약은 모두 해당 임산물에 대하여 미등록 농약이었다. 참죽나무와 음나무에서 검출된 농약에 대해서는 모두 잔류허용기준이 설정되어 있었으며, 잔류량은 잔류허용기준 이내였다. 초피와 산초에서 검출된 농약은 잔류허용기준이 잠정 설정된 농약이었고, 두릅, 두충, 가시오갈피에서 검출된 농약은 모두 잔류허용기준이 설정되지 않았다. 두릅의 잔류 분석에 대한 보고로, 인천광역시에서 유통되는 10개 시료 중 1개의 시료에서 2종의 농약 검출 보고[16], 그리고 경북에서 분석한 1개 시료에 미검출이 보고되어 있다[15]. 본 연구에서는 검출률이 6.67%로 인천광역시의 조사보다 다소 낮게 나타났다.

두충의 농약 잔류 분석은 주로 건조 한약재를 대상으로 수행된다. 2000년 조사에서 농약 검출은 되지 않았으나, 시료에 대한 명확한 정보(원산지, 분석 수량)등이 제시되지 않았다[19]. 이후, 2010년 서울에서 유통되는 국내산 건조 두충 13개 시료 중 1개의 시료에서 검출되어 7.1%의 검출률을 나타내었고[18], 2011년에는 분석한 8개 시료 모두에서 검출되지 않았다[17]. 본 연구에서 두충의 농약 검출률은 13.3%로 이전 결과보다 다소 높은 수치를 나타냈다. 이러한 차이는 건조된 한약재와 당해 박피한 두충의 수피 간 시료의 채취 시기의 차이에 의해 기인된 것으로 판단된다. Kim 등[20]은 경기, 강원, 충북에서 구매한 도토리의 잔류농약을 분석한 결과, 4개 시료에서 모두 농약 잔류가 없음을 보고하였고, 이는 본 연구의 결과와 일치하였다.

본 연구의 대상이 된 임산물 10종은 해충 및 병해에 대한 정보가 거의 없어 검출된 농약을 통한 해충 또는 병해의 유추가 가능할 것으로 기대하였으나, 검출된 농약의 대상 해충이 광범위한 농약으로 확인되어, 병해충 정보의 유추가 어려웠다. 음나무, 초피, 산초에서 모두 검출된 etofenprox는 합성피레스로이드계이며, 산초, 음나무, 참죽나무에서 각각 검출된 acetamiprid, thiamethoxam, dinotefuran은 네오니코티노이드계로, 이들 농약은 주로 진딧물, 가루이 등 흡즙성 해충을 대상으로 광범위하게 등록되어 있는 농약이다. 두충, 가시오갈피, 초피에서 검출된 fenitrothion은 유기인계 농약으로 acetylcholinesterase (AChE) 활성을 저해하여 살충력을 발휘하는데, 국내에서는 19작물 28해충에 사용되는 적용범위가 매우 넓은 농약이다. 한편 산초에서 검출된 methoxyfenozide는 곤충 성장조절제(insect growth regulator, IGR)로 탈피호르몬 수용체 작용제

(ecdysone receptor agonists)로 작용하여, 여러 작물에서 나비목 해충(주로 나방) 방제 목적으로 사용되고 있으며, 국내에서는 27종의 나방을 대상으로 등록되어 있다[8,21]. 그러나 산초에 관한 해충 나방에 대한 보고는 없었다.

분석한 산초나무 열매 시료의 73%에서 살충제가 검출되었다. 이러한 높은 검출률은 일반적으로 밤 과수원 주변에 산초가 재배되는 환경에 영향을 받은 것으로 추측된다. 산초에서 검출된 3농약 모두 밤나무에 등록된 농약으로, 밤 과수원에서 밤 해충 방제를 목적으로 살포한 농약이 산초로 비산되어 잔류했을 가능성이 있다고 생각되지만, 보다 정확한 잔류의 원인을 밝히기 위해서는 산초나무 재배지에서의 농약 사용에 대한 전면적인 조사가 필요할 것으로 생각된다.

Kim 등[9,10]은 16종의 임산물에서의 농약 잔류 분석을 보고하였는데, 16종의 임산물 중 13종의 임산물에서 농약이 잔류되었고, 잔류된 농약의 상당수가 미등록 농약이었다. 이번 조사에서도 7종의 임산물에서 미등록 농약이 잔류가 확인되었다. 이와 같은 미등록 농약의 사용을 줄이기 위해서는 재배농가에 대한 등록된 농약 사용과 안전사용기준에 대한 교육 및 안내가 이루어져야 할 것이며, 정확한 병해충 조사를 통하여 해당 병해충에 대한 농약 등록 및 해당 농약에 대한 잔류허용기준치의 설정이 이루어져야 할 것이다.

Acknowledgments

본 연구는 국립산림과학원 일반연구사업(과제번호: FP0802-2019-02-2019)의 지원에 의해 이루어진 것입니다. 수집 자료의 정리를 도와 주신 국립산림과학원 조은재님께 감사드립니다.

국문요약

농약허용물질목록관리제도의 시행에 따라, 농약의 안전사용이 더욱 중시되었다. 산림식용자원(임산물)은 소규모 재배 등의 이유로 등록된 농약의 수가 적어, 등록되지 않은 농약이 많이 사용되고 있다. 이에 임산물에 대한 농약 사용 실태를 파악하고자, 산림식용자원 10종에 대한 잔류농약 및 중금속 잔류 실태 조사를 하였다. 엽경채류인 두릅, 참죽나무, 음나무, 옻나무의 새순, 한약재인 두충, 가시오갈피의 수피, 열매류인 초피나무, 산초나무, 은행나무의 열매와 도토리를 대상으로 잔류농약과 중금속 잔류를 분석하였다. 검출 빈도는 두릅, 참죽나무, 음나무, 두충, 가시오갈피, 초피, 산초에서 각각 6.7, 13.3, 11.8, 13.3, 10.0, 46.768 및73.3%였으며, 옻나무, 은행, 도토리에서는 검출되지 않았다. 검출된 잔류농약은 모두 미등록 농약 이였다. 중금속은 모든 시료에서 검출되지 않았다. 본 연구에서 얻은 임산물별 사용농약에 대한 정보는 병해충 방제를 위한 농약 사용현황을 확인하여, 추후 농약등록을 위한 정보를 제공하므로 국내 임산물의 안전성 확인을 위한 자료로 활용할 가치가 있을 것이다.

Conflict of interests

The authors declare no potential conflict of interest.

ORCID

Junheon Kim https://orcid.org/0000-0001-5204-3369
Seung Kyu Lee https://orcid.org/0000-0003-4946-3922
Chung Gyoo Park https://orcid.org/0000-0003-3027-3520
Sin Ae Jang https://orcid.org/0000-0002-4543-0421
Jihye Shin https://orcid.org/0000-0002-9666-990X

References

1. Kim, J., Lee, D., Lee, M., Ryu, K., Kim, T., Gang, G., Seo, K., Kim, J.B., Monitoring and risk assessment of pesticide residues in school foodservice agricultural products in Gwangju metropolitan area. *J. Food Hyg. Saf.*, **34**, 283-289 (2019).
2. Akoto, O., Andoh, H., Darko, G., Eshun, K., Osei-Fosu, P., Health risk assessment of pesticides residue in maize and cowpea from Ejura, Ghana. *Chemosphere*, **92**, 67-73 (2013).
3. Kumari, D., John, S., Health risk assessment of pesticide residues in fruits and vegetables from farms and markets of Western Indian Himalayan region. *Chemosphere*, **224**, 162-167 (2019).
4. Liu, Y., Shen, D., Li, S., Ni, Z., Ding, M., Ye, C., Tang, F., Residue levels and risk assessment of pesticides in nuts of China. *Chemosphere*, **144**, 645-651 (2016).
5. Mac Loughlin, T.M., Peluso, M.L., Etchegoyen, M.A., Alonso, L.L., de Castro, M.C., Percudani, M.C., Marino, D.J.G., Pesticide residues in fruits and vegetables of the argentine domestic market: Occurrence and quality. *Food Control*, **93**, 129-138 (2018).
6. Suntudrob, J., Jongmevasna, W., Payanan, T., Srikote, R., Wittayana, W., Monitoring of pesticide residues in domestic vegetables in Thailand during 2015. *Asia-Pac. J. Sci. Technol.*, **23**, APST-23-04-03 (2018).
7. Ministry of Food and Drug Safety, (2020, December 18). Enforcement of PLS from 1 January 2019. Retrieved from https://mfds.go.kr/brd/m_580/view.do?seq=15&srchFr=&srchTo=&srchWord=&srchTp=&itm_seq_1=0&itm_seq_2=0&multi_itm_seq=0&company_cd=&company_nm=&page=1
8. National Institute of Agricultural Sciences (2020, December 18). Pesticide safety information service. Retrieved from http://psis.rda.go.kr
9. Kim, J., Shin, J., Park, C.G., Lee, S.H., Monitoring residues levels and risk assessment of pesticide in herbal medicine, *Schisandra chinensis*, *Lycium chinense*, and *Cornus officina-*

lis in Korea. *Food Sci. Biotechnol.*, **30**, 137-147 (2021).
10. Kim, J., Oh, J.Y., Shin, J., Pesticide and heavy metal residue monitoring in 13 types of agroforestry products in 2019. *J. Food Hyg. Saf.*, **35**, 341-353 (2020).
11. Racker, K.D., 2007. Pesticide residues in food and international trade: Regulation and safety considerations. In: Ohkawa, H., Miyagawa, H., Lee, P.W. (Eds), Pesticide Chemistry: Crop Protection, Public Health, Environmental Safety. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, pp 29-41.
12. Ministry of Food and Drug Safety, 2016. Analysis of harmful substances such as agricultural products. MFDS Notification No. 2016-148 (2016. 12. 26.). Partial amendment. Cheongju, Korea. Retrieved from https://law.go.kr/admRulSc.do?menuId=5&subMenuId=41&tabMenuId=183#liBgcolor21
13. Ministry of Food and Drug Safety, 2019. Food standards and specifications. MFDS Notification No. 2019-89. Partial amendment. Cheongju, Korea. Retrieved from https://law.go.kr/admRulSc.do?menuId=5&subMenuId=41&tabMenuId=183&query=%EC%8B%9D%ED%92%88%EC%9D%98%20%EA%B8%B0%EC%A4%80#liBgcolor24
14. Ministry of Food and Drug Safety, 2019. Korean food standards codex.Cheongju, Korea. Retrieved from http://www.foodsafetykorea.go.kr/foodcode/01_01.jsp
15. Kim, M.H., Park, J.M, Park, S.H., Moon, S.I., 2019. Monitoring of pesticide residue from vegetables distributed in the province. In: Lee, K.H. (Ed), The Annual Reports of Gyeongsangbuk-do Institute of Health and Environment. Yeongchun, Korea, pp. 199-204.
16. Park, B.-K., Jung, S.-H., Kwon, S.-H., Ye, E.-Y., Lee, H.-J., Seo, S.-J., Joo, K.-S., Heo, M.-J., Monitoring and risk assessment of pesticide residues on stalk and stem vegetables marketed in Incheon metropolitan area. *J. Food Hyg. Saf.*, **35**, 365-374 (2020).
17. Yu, I.-S., Park, S.-K., Choi, Y.-H., Seoung, H.-J., Jung, H.-J., Han, S.-H., Lee, Y.-J., Kim, Y.-H., Kim, K.-S., Han, K.-Y., Chae, Y.-Z., Monitoring of pesticide residues in dried medicinal plants used for food materials. *J. Food Hyg. Saf.*, **27**, 224-232 (2012).
18. Choi, Y.H., Park, S.K., Kim, O.H., Seoung, H.J., Han, S.H., Lee, Y.J., Jeong, H.J., Kim, Y.H., Jo, H.B., Yu, I.S., Han, K.Y., Chae, Y.Z., Pesticide residues monitoring of medicinal herbs in Seoul. *Korean J. Pestic. Sci.*, **15**, 335-349 (2011).
19. Cho, J.H., Kim, D.H., Kim, H.S., Oh, M.H., Kang, I.H., Shim, Y.H., Hwang, W.K., Myung, S.W., Choi, B.K., Monitoring research for residual pesticides as endocrine disruptors in natural medicines (I). *Kor. J. Pharmacogn.*, **31**, 455-458 (2000).
20. Kim, H.-Y., Yoon, S.-H., Park, H.-J., Lee, J.-H., Gwak, I.-S., Moon, H.-S., Song, M.-H., Jang, Y.-M., Lee, M.-S., Park, J.-S., Lee, K.H., Monitoring of residual pesticides in commercial agricultural products in Korea. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **39**, 237-245 (2007).
21. Dhadialla, T.S., Carlson, G.R., Le, D.P., New insecticides with ecdysteroidal and juvenile hormone activity. *Annu. Rev. Entomol.*, **43**, 545-569 (1998).
22. Ministry of Food and Drug Safety, (2020, December 17). Pesticides and veterinary drug information. Retrieved from https://www.foodsafetykorea.go.kr/residue/main.do