pISSN 1229-1153 / eISSN 2465-9223 *J. Food Hyg. Saf.*
Vol. 37, No. 1, pp. 1~8 (2022)
https://doi.org/10.13103/JFHS.2022.37.1.1

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

# 잡곡 농산물의 잔류농약 안전성 조사

**한나은* · 김재관 · 윤희정 · 강민성 · 조영선 · 송지원 · 김병태 · 이성남 · 최옥경**
경기도보건환경연구원 안산농수산물검사소

# A Study on the Safety of Residual Pesticides in Cereal Grains and Pulses Agricultural Products Excluding Rice

Na-Eun Han*, Jae-Gwan Kim, Hee-Jeong Yun, Min-Seong Kang, Young-Seon Cho, Ji-Won Song, Byeong-Tae Kim, Seong-Nam Lee, Ok-Kyung Choi
*Ansan Agricultural and Fishery Products Inspection Center*
*Gyeonggi Province Institute of Health and Environment, Suwon, Korea*

(Received December 27, 2021/Revised February 3, 2022/Accepted February 4, 2022)

**ABSTRACT -** In this study, the pesticide residues in 106 commercial cereal grains were monitored from February to July 2021. For the investigation, 40 domestic and 66 imported products from large, small-to-medium sized offline and online distribution channels, were collected and analyzed by using the multiresidue method for 341 pesticides on GC/ECD, GC/NPD, GC/MSMS, UPLC/PDA, HPLC/FLD, LC/MSMS. Pesticides were detected in total of 8 samples (7.5%), of which one was from big box retailers, two from small and medium-sized distribution stores, and five from online shopping mall. Five (4.7%) samples were found to have pesticide residues greater than the maximum residue limits (MRLs). The detected pesticides in kidney beans (1 case), mung beans (6 cases), and sorghum (1 case), were MGK-264, chlorpyrifos, thiamethoxam, malathion, piperonyl butoxide, and pirimiphos-methyl. Specifically, an excessive amount of thiamethoxam was found from the imported mung bean (5 cases).

**Key words:** Cereal grains, Pulses, Pesticide residues, Distribution channels

잡곡은 쌀을 제외한 보리, 수수, 조, 기장, 율무 및 콩 등의 식량 작물을 말하며 과거에는 구황작물로 여겨졌으나 최근 혈압강하, 당뇨병 및 고혈압 예방, 면역기능 개선 및 항산화 효과 등의 다양한 생리활성이 알려지면서 기능성 식품 원료로 주목 받고 있다[1].

최근 성인병의 원인 중 많은 부분이 식생활과 상호 밀접한 관련이 있는 것으로 밝혀져 식생활과 건강과의 관계에 대한 관심이 날로 늘어가고, 성인병 예방을 위해서는 식이요법이 중요하므로 자연 건강식의 개발과 질병 예방에 대한 기능성을 갖는 식품에 대한 수요가 증가하고 있다. 이에 따라 흰 쌀밥보다 잡곡에 대한 선호도가 증가하고 있고 가공식품에 있어서도 식품의 색깔과 향에 관한 관심이 높아지고 있다[2].

더욱이 잡곡은 쌀밥에 부족한 비타민, 미네랄 및 식이섬유 등의 영양성분 및 생리활성 물질을 보충해 줄 수 있는 것으로 잘 알려져 있으며 건강에 대한 관심과 영양 지식이 높아지면서 잡곡류의 중요성이 점차 증대되고 있다[3-5].

그러나 국내 잡곡은 경제 성장과 쌀의 생산 및 소비가 증가되면서 생산량이 점차 감소하였다. 특히 90년대 이후 자유무역협정(Free trade agreement, FTA) 등으로 인한 농산물 개방과 더불어 외국의 값싼 잡곡이 도입되면서 현재 옥수수 및 메밀을 제외하고는 국내 잡곡 생산량이 미미한 실정이다[6].

국내산 잡곡의 생산량 및 재배면적 감소의 가장 큰 원인은 수입 잡곡에 대한 가격경쟁력 약화이다. 국내 소비자의 성향은 수입 농산물의 안전성에 대한 불신과 기능성에 대한 토종 농산물의 우수성에 대한 인식으로 국내산 잡곡을 선호하고 있으나 잡곡은 주식(백미)에 대한 보조

*Correspondence to: Na-Eun Han, Ansan Agricultural and Fishery Products Inspection Center, Agricultural and Fishery Products Inspection Department, Gyeonggi Province Institute of Health and Environment, Ansan 15507, Korea
Tel: +82-31-290-6673, Fax: +82-31-438-5871
E-mail: naeun@gg.go.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.

적인 역할로 인식하여 높은 가격에 대한 거부감이 있다. 국내산 잡곡의 가격은 수입산에 비하여 현저히 높게 형성되어 있어 잡곡의 수용 증대가 현실적인 어려움에 처해 있다[7].

세계 각국은 자국의 재배환경에 알맞은 농산물을 재배하게 되는데 재배환경이 다르기 때문에 재배기간 동안 발생되는 병해충의 종류도 달라서 이들을 방제하는 농약도 다른 경우가 많다. 따라서 각 나라마다 사용되는 농약에 대하여 잔류허용기준(maximum residue limits, MRL)을 설정하기 때문에 각 나라마다 MRL이 다를 수도 있고 없는 경우도 있다[8].

식품의약품안전처는 농약 허용물질목록 관리제도(positive list system, PLS)를 도입하여 2019년 전면 시행함에 따라 모든 농산물에 대한 농약잔류허용기준이 강화되었다. PLS란 국산 또는 수입 식품에 대해 잔류허용기준이 설정된 농약 이외에는 원칙적으로 사용을 금지하고 일률기준인 0.01 mg/kg으로 관리하는 제도이다[9].

농산물 중 잔류 된 농약의 정확하고 신속한 검사는 사람들의 건강과 직결되는 문제로서 그 중요성이 크다고 할 수 있다. FTA 타결 등으로 농식품의 수출입이 늘어나고 있는 현재 수입식품에 대한 정확한 농약잔류분석은 자국민의 안전성 확보를 위해서 중요하다[10].

본 연구는 국내 및 수입 유통되고 있는 잡곡류의 잔류농약 모니터링을 실시하여 잡곡류의 안전성에 대한 막연한 불안감을 해소하고, 소비자가 안심하고 구입 후 섭취할 수 있도록 신뢰성을 확보하고자 안전성 조사를 실시하였다.

## Materials and Methods

### 대상시료

2021년 2월부터 7월까지 대형마트, 중소형 마트 및 온라인에서 유통 중인 제품 중 잡곡 15품목 106건(국산 40건, 수입산 66건)을 대상으로 하였다. 곡류 47건, 두류 59건으로 제품의 종류 및 원산지는 Table 1과 같다.

### 표준품 및 시약

분석대상 농약은 경기도보건환경연구원 분석항목인 341종을 대상으로 GC (gas chromatography) 251종, LC (liquid chromatography) 90종을 분석하였고, 341종의 농약 표준물질은 Kemidas (Suwon, Korea)사의 제품을 사용하였다. 잔류농약 분석에 사용된 시약은 acetonitrile (Burdick & Jacson, Charlotte, NC, USA), dichloromethane (Burdick & Jacson), acetone (Wako, Osaka, Japan), hexane (Wako), methanol (Wako), sodium chloride (Daejung, Siheung, Korea), sodium sulfate, unhydrous (Samchun, Pyeongtaek, Korea) 및 전기저항이 18.2 MΩ인 3차 증류수를 사용하였다. 정제용 고체상 추출(solid phase extraction, SPE) 카트리지는 florisil cartridge (1 g, 6 mL, Agilent, Santa Clara, CA, USA), aminopropyl cartridge (1 g, 6 mL, Agilent)를 사용하였다.

### 잔류농약 분석방법

시료는 식품공전(7.1.2.2)의 다종농약 다성분분석법(multiclass pesticide multiresidue methods) 제2법에 따라

**Table 1.** Classification and country of origin of samples used in this study

| Group | Name of samples | Total No. of samples | Domestic | Imported*(n) |
|---|---|---|---|---|
| Cereals | Barley | 7 | 4 | Canada (2), America (1) |
| | Foxtail millet | 6 | 3 | China (3) |
| | Job's tear | 7 | 4 | China (3) |
| | Kamut | 4 | - | Canada (4) |
| | Oat | 7 | 3 | Canada (4) |
| | Proso millet | 7 | 3 | America (1),China (2), Ukraine (1) |
| | Sorghum | 9 | 4 | China (4), Ukraine (1) |
| Pulses | Black soybean | 9 | 6 | China (3) |
| | Chickpea | 5 | - | America (4), Canada (1) |
| | Kidney bean | 10 | 2 | America (4), Canada (4) |
| | Lentil | 6 | - | America (3), Canada (3) |
| | Mung bean | 15 | 5 | America (2), China (2), Myanmar (6) |
| | Red bean | 7 | 3 | China (4) |
| | Soybean | 7 | 3 | China (4) |
| Total | | 106 | 40 | 66 |

* Imported products are shown as countries of origin

분석하였다[11]. 검체 1 kg을 대형분쇄기(Robot coupe, Ridgeland, MS, USA)로 분쇄하여 약 50 g을 취하고 acetonitrile 100 mL를 가한 뒤, 균질기(OMNI International, Kennesaw, GA, USA)를 사용하여 4,000 rpm으로 2분간 균질화하였다. 여과한 여액은 sodium chloride 15 g이 들어있는 분액깔때기에 넣어 1분간 심하게 흔든 후 정치하여 층을 분리하였다. Acetonitrile층(상층)을 anhydrous sodium sulfate에 통과시켜 탈수한 후 별도의 acetonitrile을 가하여 100 mL로 정용하였다. Acetonitrile층을 GC 및 LC 분석용으로 각각 20 mL 취하여 40°C 이하 수욕 상에서 감압 농축하였다.

정제과정은 GC와 LC분석을 나누어 처리하였다. GC 분석정제는 florisil cartridge (SPE)를 hexane 5 mL과 acetone/hexane (20/80, v/v) 5 mL로 활성화시켜준 다음 농축된 시

**Table 2.** Analytical condition of GC/ECD, GC/NPD, and GC-MS/MS

| Instrument | GC/ECD | | | GC/NPD | | | GC-MS/MS | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Injection mode | split(1:2), Inj. Vol. : 1 μL<br>heater 270°C | | | splitless, Inj. Vol. : 1 μL<br>heater 300°C | | | splitless, Inj. Vol. : 1 μL<br>heater 280°C | | |
| Column | DB-5<br>(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm)<br>flow rate, 1.0 mL/min | | | DB-5<br>(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm)<br>flow rate, 1.0 mL/min | | | TG-5<br>(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm)<br>flow rate, 1.0 mL/min | | |
| Oven temp. | °C/min | next | hold | °C/min | next | hold | °C/min | next | hold |
| | initial | 160 | 1 | initial | 130 | 1 | initial | 70 | 3 |
| | 5 | 240 | 4 | 8 | 180 | 1 | 15 | 160 | 0 |
| | 15 | 280 | 20 | 4 | 210 | 3 | 5 | 300 | 3 |
| | | | | 10 | 300 | 5 | | | |
| Detector temp. | 300°C | | | 320°C | | | Transfer line : 280°C<br>Source temp. : 280°C | | |

**Table 3.** Analytical condition of UPLC/PDA, HPLC/FLD, and LC-MS/MS

| Instrument | UPLC/PDA | | | HPLC/FLD | | | LC-MS/MS | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Column | BEH $C_{18}$<br>(2.1 × 100 mm, 1.7 μm) | | | Carbamate<br>(3.9 × 150 mm, 5.0 μm) | | | CAPCELL Core<br>(2.1 × 150 mm, 2.7 μm) | | |
| Detector | 254 nm | | | Xλ : 340 nm, Eλ : 455 nm | | | MSD (MRM) | | |
| Flow rate | 0.4 mL/min | | | 1.0 mL/min | | | 0.3 mL/min | | |
| Injection vol. | 2 μL | | | 10 μL | | | 2 μL | | |
| Mobile phase | Time | A (%) | B (%) | Time | A (%) | B (%) | Time | A (%) | B (%) |
| | | 85 | 15 | | 20 | 80 | | 95 | 5 |
| | 1 | 80 | 20 | 2 | 50 | 50 | 1 | 50 | 50 |
| | 2 | 75 | 25 | 10 | 70 | 30 | 12 | 2 | 98 |
| | 4 | 60 | 40 | 12 | 70 | 30 | 16 | 2 | 98 |
| | 6 | 55 | 45 | 12.1 | 20 | 80 | 16.1 | 95 | 5 |
| | 8 | 40 | 60 | 13 | 20 | 80 | 20 | 95 | 5 |
| | 10 | 30 | 70 | | | | | | |
| | 10.5 | 10 | 90 | | | | | | |
| | 11 | - | 100 | | | | | | |
| | 11.5 | 85 | 15 | | | | | | |
| | 13 | 85 | 15 | | | | | | |
| | A = 15% ACN | | | A = Water : MeOH : ACN = 2 : 4 : 4 | | | A = 0.1% formic acid<br>5 mM Ammonium formate / Water | | |
| | B = 100% ACN | | | B = Water : MeOH = 88 : 12 | | | B = 0.1% formic acid<br>5 mM Ammonium formate / MeOH | | |

료액을 acetone/hexane (20/80, v/v) 4 mL에 녹여 florisil cartridge에 넣고 용출시켜 시험관에 받았다. 다시 florisil cartridge에 5 mL의 acetone/hexane (20/80, v/v)을 넣어 같은 시험관에 용출하고 40°C 이하 수욕상에서 2차 농축을 하였다. 용매가 완전히 제거된 시험관에 acetone/hexane (20/80, v/v) 4 mL로 재용해 후 0.2 μm PTFE filter (Whatman, Kent, UK)로 여과하여 시험 용액으로 사용하였다.

LC분석 정제는 aminopropyl cartridge를 dichloromethane 5 mL과 methanol/dichloromethane (1/99, v/v) 4 mL로 활성화시켜준 다음 농축된 시료액을 methanol/dichloromethane (1/99, v/v) 4 mL에 녹여 aminopropyl cartridge에 넣어 용출시켜 시험관에 받았다. 다시 aminopropyl cartridge에 methanol/dichloromethane (1/99, v/v) 7 mL을 넣어 용출하고 같은 시험관에 받아 40°C 수욕상에서 2차 농축을 하였다. 용매가 완전히 제거된 시험관에 methanol 4 mL을 넣어 용해 후 0.2 μm PTFE filter (Whatman, Kent, UK)로 여과하여 시험 용액으로 사용하였다.

### 분석기기

전처리 과정을 거쳐 얻어진 시험 용액은 정성 및 정량분석을 하였고, 분석 기기 조건은 각각 Table 2, Table 3과 같다. GC-MS/MS (TSQ9000, Themo Fisher Scientific, Santa Clara, CA, USA), LC-MS/MS (US/QTRAP4500, AB Sciex, Framingham, MA, USA)로 분석하였고, 식품공전에 고시한 바에 따라 계열별 분석법 혹은 단성분 분석법으로 분석해야되는 농약의 경우 GC는 전자 포획 검출기(electron capture detector, ECD)와 질소인검출기(nitrogen phosphorus detector, NPD)로 분석하였고, LC는 초고성능액체크로마토그래피(ultra performance liquid chromatography with a photodiode array detector, UPLC/PDA)와 고속액체크로마토그래피(high performance liquid chromatography with flourescence detection, HPLC/FLD)을 사용하여 분석하였다.

### 농약잔류허용기준 적용방법

농산물의 농약잔류허용기준은 「식품의 기준 및 규격」에 따라 개별 기준과 공통기준을 적용하고 별도의 기준이 정해지지 않은 항목에 대해서는 PLS 기준인 0.01 mg/kg 이하를 적용하였다.

### 유효성 검증

유효성 검증은 잔류농약이 검출된 농약을 대상으로 식품공전 잔류농약 분석법 실무해설서[12]에 따라 실시하였다. 회수율(recovery)은 잔류농약이 검출되지 않은 시료에 표준용액을 0.01, 0.1 mg/kg 수준으로 처리하여 각 3 반복 시험하여 측정하였고, 검량선의 직선성은 결정계수(coefficient of determination, $R^2$)로 확인하였다. 검출한계(limit of detection, LOD)와 정량한계(limit of quantification, LOQ)는 국제의약품규제조화위원회(International Council for Harmonization of Technical Requirements for Pharmaceuticals for Human Use, ICH)에서 제시한 아래 산출 방법에 따라 구하였다[13].

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

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

## Results and Discussion

### 유효성 검증

검출된 농약을 중심으로 분석 결과의 유효성을 확인하기 위해 검출한계, 정량한계, 회수율을 구하였으며 결과는 Table 4와 같다. 검출한계는 0.002-0.006 mg/kg, 정량한계는 0.007-0.020 mg/kg으로 나타나 국내 기준인 0.05 mg/kg 이하의 검출한계 기준[12]에 적합하였다. 검량선의 직선성($R^2$)은 0.9961-0.9999으로 나타나 잔류물질 시험법의 기준범위[14]에 적합하였다. 검출 농약별 0.01 mg/kg 수준으로 처리한 경우 회수율은 93.6-99.8%, 상대표준편차(relative standard deviation, RSD%)는 ±0.9-6.7%였고, 0.1 mg/kg로 수준으로 처리한 경우 회수율은 92.2-104.7%, 상대표준편

**Table 4.** Validation parameters (recovery, LOD, LOD, and linearity) for determination of pesticides detected

| Sample | Pesticides | Recovery±RSD*(%) Concentration (mg/kg) | | LOD (mg/kg) | LOQ (mg/kg) | Linearity |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0.01 | 0.1 | | | |
| Black bean | MGK-264 | 93.6±6.7 | 92.2±3.1 | 0.006 | 0.020 | 0.9961 |
| Mung bean | Chlorpyrifos | 96.0±6.4 | 97.7±2.5 | 0.003 | 0.009 | 0.9995 |
| | Thiamethoxam | 98.5±1.5 | 98.2±1.4 | 0.006 | 0.009 | 0.9996 |
| Sorghum | Malathion | 97.2±3.9 | 101.3±2.0 | 0.002 | 0.007 | 0.9995 |
| | Piperonyl butoxide | 99.8±0.9 | 101.3±1.3 | 0.003 | 0.010 | 0.9998 |
| | Primiphos-methyl | 94.9±4.1 | 104.7±1.6 | 0.003 | 0.009 | 0.9999 |

* RSD: Relative standard deviation

차는 ±1.3-3.1%로 분석되었다. 유럽연합(European Union, EU)과 국제연합식량농업기구(Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAO)의 회수율은 70-120%, 상대표준편차는 20% 이내이고[15], 미국식품의약국(Food and Drug Administration, FDA)의 적합한 회수율 범위기준은 80-110%이다[16]. 우리나라는 회수율은 70-120%, 상대표준편차는 20% 이하이다[12]. 본 연구에서는 기준을 충족하여 유효한 분석법임을 확인하였다.

### 잡곡 농산물의 잔류농약 분석 결과

잡곡 농산물은 대형 유통매장 38건, 중소형 유통매장 38건, 온라인 매장 30건을 수거하였으며 잡곡 농산물의 수거 목록은 Table 5와 같다. 곡류의 경우 국산 21건과 수입산 26건, 두류의 경우 국산 19건과 수입산 40건을 수거하였다. 유통 매장별 수거 비중은 대형 유통매장의 경우 국산 18건, 수입산 20건, 중소형 유통매장은 국산 15건, 수입산 23건, 온라인 유통 국산 7건, 수입산 23건이었다.

Fig. 1과 같이 총 106건에 대하여 검사한 결과 98건의 제품에서는 잔류농약이 검출되지 않았으나 8건 제품에서 잔류농약이 검출되어 7.5%의 검출률을 보였으며, 검출된 제품 중 3건은 국내의 농약잔류허용기준을 적합하였으나 5건은 농약잔류허용기준을 초과하여 4.7%의 부적합률을 보였다. 이는 2020년 경기도 내 농산물 부적합률 1.2%, 식품의약품안전처에서 발표한 농산물 부적합률이 2018년 0.9%, 2019년 0.9%인 것에 비해 잡곡 농산물의 부적합률이 더 높은 것을 확인하였다[17,18].

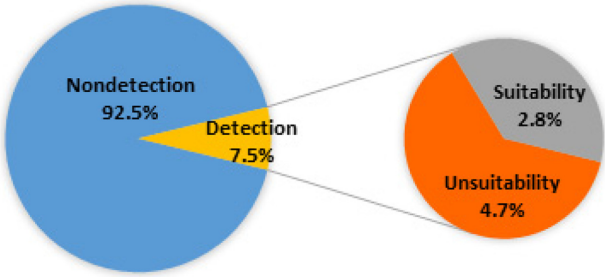


**Fig. 1.** Graphical presentation of cereal grains and pulses samples analysed and proportion of samples of exceeding the MRL.

### 잡곡 농산물의 잔류농약 분석 결과

잡곡 15품목 중 3개의 품목에서 농약 성분이 검출되었으며 Table 6과 같다. 잡곡 농산물 중 검출된 품목은 곡류 1건, 두류 7건이었다. 곡류에서는 수수 9건 중 대형유통매장에서 수거한 1건의 제품에서 잔류농약이 검출되어 해당 품목 대비 11%의 검출률을 보였고, 두류에서는 강낭콩의 경우 9건 중 온라인에서 수거한 제품 1건이 검출되어 11%의 검출률을 보였다. 녹두는 15건 중 중소형유통매장에서 수거한 제품 2건과 온라인에서 수거한 제품 4건이 검출되어 40%의 검출률을 나타냈다.

검출된 잡곡 농산물의 품목별 결과는 Table 7과 같다. 강낭콩은 1건 검출로 MGK-264의 경우 0.01 mg/kg (PLS기준 0.01 mg/kg)으로 적합하였고, 수수는 1건에서 malathion 0.03 mg/kg (기준 2.0 mg/kg), piperonyl butoxide 0.19 mg/kg (기준 20 mg/kg), pirimiphos-methyl 0.03 mg/kg (기준 5.0 mg/kg)로 모두 적합하였다. 녹두에서는 6건이 검출되었으며 이중 chlorpyrifos는 3건 모두 0.01 mg/kg (기준 0.05 mg/kg)로 적합하였고, thiamethoxam은 5건이 0.02-0.05 mg/kg (PLS기준 0.01 mg/kg)의 농도로 기준 대비 2-5배의 농약잔류허용기준을 초과하였다.

농약 성분별로는 6종이 검출되었고, 용도별로는 살충제는 chlorpyrifos, malathion, pirimphos-methyl, thiamethoxam 4종, 살충제 효력증강제는 MGK-264, piperonyl butoxide 2종이 검출되어 살충제가 더 많이 검출된 것을 확인할 수

**Table 5.** Classification of the samples by sales form

| Ratail formats | Number of cereal grains | | Number of pulses | |
|---|---|---|---|---|
| | Domestic | Imported | Domestic | Imported |
| Large | 9 | 7 | 9 | 13 |
| Small and medium-sized | 9 | 7 | 6 | 16 |
| Online | 3 | 12 | 4 | 11 |
| Total | 21 | 26 | 19 | 40 |

**Table 6.** Results of pesticides analysis by type of samples

| Type | Sample | Number of samples analysed | Number of samples positive for pesticide residues | Detection ratio (%) |
|---|---|---|---|---|
| Cereal grains | Sorghum | 9 | Large (1) | 11 |
| Pulses | Kidney bean | 9 | Small and medium-sized (1) | 11 |
| | Mung bean | 15 | Small and medium-sized (2), online (4) | 40 |

**Table 7.** List of pesticides detected in all samples

| No | Sample | Pesticide compound | MRL (mg/kg) | Concentration (mg/kg) | PLS* | Determination |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Kidney bean | MGK-264 | 0.01 | 0.01 | ○ | compliance |
| 2 | Mung bean | Thiamethoxam | 0.01 | 0.04 | ○ | violation |
| 3 | Mung bean | Chlorpyrifos | 0.05 | 0.01 | - | compliance |
| 4 | Mung bean | Thiamethoxam | 0.01 | 0.02 | ○ | violation |
| 5 | Mung bean | Thiamethoxam | 0.01 | 0.04 | ○ | violation |
| 6 | Mung bean | Chlorpyrifos<br>Thiamethoxam | 0.05<br>0.01 | 0.01<br>0.05 | -<br>○ | violation |
| 7 | Mung bean | Chlorpyrifos<br>Thiamethoxam | 0.05<br>0.01 | 0.01<br>0.03 | -<br>○ | violation |
| 8 | Sorghum | Malathion<br>Piperonyl butoxide<br>Pirimiphos-methyl | 2.0<br>20<br>5.0 | 0.03<br>0.19<br>0.03 | -<br>-<br>- | compliance |

* PLS (positive list system) : If MRL is not established, default MRL of 0.01 mg/kg will be adapted

있었다. 검출 횟수는 thiamethoxam이 5건, chlorpyrifos 3건, 그 외 농약은 각 1건 순으로 높았다.

강낭콩에서 검출된 MGK-264는 살충제의 효력증강제로 천연 피레스린 또는 인공 피레스로이드 살충제와 혼합되며 발암물질로 분류되어져 있고[19], 녹두에서 검출된 chlorpyrifos는 아세틸콜린을 콜린과 아세테이트로 전환을 촉진시키는 효소인 acethylcholinesterase 활성을 저해함으로써 살충 작용을 나타내는데, 급성독성 증상은 눈과 피부 접촉 시 따갑거나 간지러움 등이 유발되고 고농도 호흡기 노출시 호흡곤란과 두통, 구토가 동반되는 중추신경계이상, 맥박이상, 근육통증 등 중추신경계의 중독증상을 가진다[20]. 녹두에서 기준이 초과된 thiamethoxam은 치아니코티닐계 살충제로 신경 조직내의 nicotinic acetylcoline 수용체를 저해하고, 강한 소화중독 및 접촉에 의한 효과가 탁월할 뿐만 아니라 기존 약제에 대한 저항성이 생긴 해충에도 효과가 우수하고, 포유동물 및 유익충에 대한 독성이 낮다고 알려져 있지만, 꿀벌에게는 치명적인 독성을 지니고 있다[21,22]. Malathion은 1950년에 개발된 후 우리나라에서 1950년부터 50% 및 70% 유제로 생산되었으나 현재는 생산되지 않는 농약이다[23]. Pepironyl butoxide는 농약 첨가제로서 널리 사용되며, 대표적인 내분비장애물질인 노닐페놀(4-nonylphenol)과 유사한 동성을 유발하는 것으로 보고되고 있다[24]. Pirimiphos-methyl는 유기인계 농약으로 간에서 독성이 야기되며 protease의 저해 작용에 기인 될 뿐 아니라 유전독성 실험에서도 약한 유전독성물질로 보고되고 있다[25].

개별 기준이 설정되어있는 chlorpyrifos, malathion, pepironyl butoxide, pirimiphos-methyl과 달리 thiamethoxam 및 MGK-264은 개별 기준이 설정되어있지 않은 성분이었다. 국내 농약잔류허용기준이 설정되지 않은 농약 성분의 검출은 생산자의 농약 살포나 외부 비산에 의한 교차오염일 것이라고 추정되어 진다.

본 연구 결과로 인해 5건의 녹두에서 농약잔류허용기준이 초과 된 농약성분인 thiamethoxam은 기준이 정해지지 않았기 때문에 PLS (0.01 mg/kg) 기준으로 적용되었으나, 이후 식약처 고시 제2021-69호(2021. 8. 9.)로「식품의 기준 및 규격」이 개정되어 두류 0.04 mg/kg으로 잔류허용기준이 신설된 것을 확인하였다.

또한 5건의 미얀마산 녹두 부적합 판정으로 인한 식약처의 조치 결과 회신에 따르면 5건 모두 한국농수산식품유통공사에서 수입하였으며, 수입량은 모두 1000톤 가량으로 이 중 71톤 가량은 회수되어 폐기되었다. 수입산 농산물은 한번에 대량으로 수입되어 여러 업체로 소분·판매되므로 농약잔류허용기준 초과와 같은 문제 발생 시 회수에 한계가 있다. 대량으로 수입되는 만큼 안전성 관리에 대한 기존 대응책을 한층 더 강화해야 할 것으로 보여진다.

### 원산지에 따른 잔류농약 함량

원산지별 잔류농약이 검출된 품목 수는 Table 8과 같다. 국내 잡곡 40건에서는 잔류농약이 검출되지 않았으나 수입 66건 중 8건에서는 잔류농약이 검출됨을 확인할 수 있었다. 검출된 잡곡 원산지는 Table 9와 같다. 검출된 잡곡 8건 중 캐나다산 강낭콩 1건과 미얀마산 녹두 1건, 중국

**Table 8.** Pesticide results in domestic and imported samples

| Country of origin | No. of samples | No. of detected | No. of violated |
|---|---|---|---|
| Domestic | 40 | 0 | 0 |
| Imported | 66 | 8 | 5 |

**Table 9.** Country of origin of pesticides detected samples

| No. | Sample | Country of origin | Determination |
|---|---|---|---|
| 1 | Kidney bean | Canada | compliance |
| 2 | Mung bean | Myanmar | violation |
| 3 | Mung bean | Myanmar | compliance |
| 4 | Mung bean | Myanmar | violation |
| 5 | Mung bean | Myanmar | violation |
| 6 | Mung bean | Myanmar | violation |
| 7 | Mung bean | Myanmar | violation |
| 8 | Sorghum | China | compliance |

산 수수 1건은 농약잔류허용기준에 적합하였으나 미얀마산 녹두 5건은 농약잔류허용기준을 초과하였다. 농약잔류허용기준을 초과한 미얀마산 녹두 5건을 유통 추적한 결과, 4건은 동일 수입 신고된 1건이 여러 유통업체로 소분·판매 되어진 제품임을 확인할 수 있었다.

## 국문요약

본 연구는 2021년 2월부터 7월까지 잡곡 106건을 수거하여 잔류농약 실태조사를 하였다. 대형, 중소형 및 온라인 유통매장을 중심으로 국내 잡곡 40건과 수입 잡곡 66건을 수거하였고, GC/MSMS, GC/ECD, GC/NPD, LC/MSMS, UPLC/PDA, HPLC/FLD를 이용하여 다종농약 다성분분석법으로 잔류농약 341종을 분석하였다. 잔류농약이 검출된 잡곡은 대형유통매장 1건, 중소형 유통매장 2건, 온라인 유통매장 5건으로 총 8건(7.5%)이었고, 5건(4.7%)에서는 농약잔류허용기준을 초과하였다. 이들 잡곡에서는 MGK-264, chlorpyrifos, thiamethoxam, malathion, piperonyl butoxide, pirimiphos-methyl 등 6종의 농약 성분이 검출되었다. 검출된 잡곡은 강낭콩(1건), 녹두(6건), 수수(1건)이다. 검출된 잡곡 중 농약잔류허용기준을 초과한 품목은 수입 녹두(5건)로 미얀마산이었고, 초과한 농약 성분은 thiamethoxam이었다.

## Conflict of interests

The authors declare no potential conflict of interest.

## ORCID

Na-Eun Han https://orcid.org/0000000176932769
Jae-Gwan Kim https://orcid.org/0000000199678214
Hee-Jeong Yun https://orcid.org/0000000219721145
Min-Seong Kang https://orcid.org/0000000327133826
Young-Seon Cho https://orcid.org/0000000341921335
Ji-Won Song https://orcid.org/0000000260697773
Byeong-Tae Kim https://orcid.org/0000000228122240
Seong-Nam Lee https://orcid.org/0000000342429932
Ok-Kyung Choi https://orcid.org/0000000269548109

## References

1. Kim, Y.S., Lee, M.S., Song, D.J., Oh, Y.J., A survey on the consumption and satisfaction degree of the cooked rice mixed with multi-grain in Seoul·Kyeonggi and Kangwon area. *J. Korean Sco. Food Cult.,* **21**, 661-669 (2006).
2. Kang, M.S., Nutritional composition and cooking characteristics of mixed cereals. MA thesis, Jeju National University, Jeju, Korea (2002).
3. Lim, S.B., Kang, M.S., Jwa, M.K., Song, D.J., Oh, Y.J., Characteristics of cooked rice by adding grains and legumes. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.,* **32**, 52-57 (2003).
4. Kwak, C.S, Lim, S.J., Kim, S.A., Park, S.C., Lee, M.S., Antioxidative and antimutagenic effects of Korean buckwheat, sorghum, millet and Job's tears. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.,* **33**, 921-929 (2004).
5. Jung, S.K., 1998. Perspectives and strategies. Proceedings KSCS and KBS Symposium For 50th Anniverary GSNU, Cheong-ju, Korea, pp. 266 - 287.
6. Park, K.S., Im, M.H., Choi, D.M., Jeong, J.Y., Chang, M.I., Kwon, K.I., Hong, M.K., Lee, C.W., Establishment of Korean maximum residue limits for pesticides in foods. *Korean J. Pestic. Sci.,* **9,** 51-59 (2005).
7. Jung, Y.J., Cho, Y.J., Kim, K.W., Yoon, K.Y., Current Status and development plan of the Korean mixed grains industry. *Food Preserv Processing Indust,* **12**, 31-39 (2013).
8. Jeon, Y.H., Kim, H.Y., Hwang, J.I., Kim, J.H., Do, J.A., Im, M.H., Oh, J.H. Kwon, K.S., Lee, J.K., Lee, Y.D., Kim, J.E., Application of multiresidue analysis method of unregistered pesticides in Korea for imported food. *Korean J. Environ. Agric.,* **30**, 339-345 (2011).
9. Ministry of Food an Drug Safety, (2022, January 27). New System for Management of Pesticide Residues in Food(PLS). Retrieved from https://mfds.go.kr/brd/m_74/view.do?seq=36124&srchFr=&srchTo=&srchWord=&srchTp=&itm_seq_1=0&itm_seq_2=0&multi_itm_seq=0&company_cd=&company_nm=&page=69
10. Park, J.H., Kim, T.K., Oh, C.H., Kim, J.H., Lee, Y.D., Kim, J.E., Analysis of multiple pesticide residues in apples and pears using gas-liquid chromatography. *Korean J. Environ. Agric.,* **23**, 148-157 (2004).
11. Ministry of Food and Drug Safety, (2022, January 27). Korean Food Code. Retrieved from https://www.mfds.go.kr/brd/m_211/view.do?seq=14583&srchFr=&srchTo=&srchWord=%EC%8B%9D%ED 92%88&srchTp=0&itm_seq_1=0&itm_seq_2=0&multi_itm_seq=0&company_cd=&company_nm=&Data_stts_gubun=C9999&page=3
12. Ministry of Food and Drug Safety, (2022, January 27). Analytical practices manual for pesticide residues in foods. 5th

Ed. 3. Retrieved from https://www.foodsafetykorea.go.kr/residue/article/view.do?articleKey=18&searchTitleFlag=1&boardKey=0&menuKey=4&subMenuKey=5&currentPageNo=1
13. The International council for harmonisation of technical requirements for pharmaceuticals for human use (ICH), Quality Guidelines, Validation of Analytical Procedures, (2022, January 27). Retrieved from https://database.ich.org/sites/default/files/Q2_R1__Guideline.pdf
14. Ministry of Food and Drug Safety, Guidelines on standard procedures for preparing analysis method, 15-16 (2016).
15. CODEX ALIMENTARIUS., (2022, January 27). Joint FAO/WHO Food Standards Programme CODEX Alimentarius Commission. Retrieved from https://silbrico.com/wp-content/uploads/2018/10/Codex-Alimentarius.pdf
16. Lee, P., Barefoot A., Murphy J., Aizawa, H., 2003. Handbook of residue analytical methods for agrochemicals. John-Wiley and Sons, New York, NY, USA, pp. 13-37.
17. Gyeonggi Province Institute of Health and Environment., (2021 May 24). 2020 Statistical Yearbook of Agricultural Residual Pesticides in Gyeonggi Province. Retrieved from https://www.gg.go.kr/gg_health/gg_health_lib-science-bogun?v_mode=detail&ggd_p_id=4163244
18. Korean Statistical Information Service, (2022, January 27). Retrieved from https://kosis.kr/statHtml/statHtml.do?orgId=145&tblId=DT_14505_2018&conn_path=I2
19. National Pesticide Information Center, (2021, Agust 19). MGK-264. Retrieved from http://npic.orst.edu/ingred/mgk264.html
20. Jung, K.M., Lee, H.M., Lee, E.H., Lee, S.H., Kim, J.H., Sim, Y.Y., Hong, J.T., Lee, Y.W., Human dermal risk assessment on chlorpyrifos of Korea farmers. *Environment Mutagens & Carcinogens,* **22**, 187-198 (2002).
21. Korea Crop Protection Association, 2009. Instructions for use of pesticide, pp. 570.
22. Ahn, K.S., Yoon, C., Kim, K.H., Nam, S.Y., Oh, M.G., Kim, G.H., Evaluation of acute and residual toxicity of insecticides registered on strawberry against honeybee (Apis mellifera). *Korean J. Pestic. Sci.*, **17**, 185-192 (2013).
23. Yu, J.H., Park, C.K., Decomposition characteristics of DDVP, malathion and diazinon emusifiable concentrates. *Korea J. Environ. Agric.*, **11**, 146-154 (1992).
24. Choi, S.H., Trans-generational toxicity of piperonyl butoxide in *Daphnia magna*. MA thesis, University of Seoul, Seoul, Korea (2017).
25. Seo, J.S., Chang, H.R., Hamer, M., Kim, K., Bioconcentration of pirimiphos-methyl in killifish (*Oryzias latipes*). *Korean J. Environ. Agric.*, **28**, 453-461 (2009).