pISSN 1229-1153 / eISSN 2465-9223 *J. Food Hyg. Saf.*
Vol. 37, No. 3, pp. 149~158 (2022)
https://doi.org/10.13103/JFHS.2022.37.3.149

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

경기 북부 지역 유통 엽경채류의 농약 잔류량 분석

유나영* · **김기유** · **김윤성** · **김상태** · **송서현** · **임정화** · **한유리** · **최희정** · **김윤호** · **서정화** · **최옥경**
경기도보건환경연구원 농수산물검사부 구리농수산물검사소

Analysis of Pesticide Residues in Stalk and Stem Vegetables Marketed in Northern Gyeonggi-do

Na-Young Yoo*, Ki-Yu Kim, Yun-Sung Kim, Sang-Tae Kim, Seo-Hyeon Song, Jeong-Hwa Lim, Yoo-Li Han, Hee-Jeong Choi, Youn-Ho Kim, Jeong-Hwa Seo, Ok-Kyung Choi
Guri Agricultural and Fishery Products Inspection Center, Agricultural and Fishery Products Inspection Division, Gyeonggi Province Institute of Health and Environment, Guri, Korea

(Received February 22, 2022/Revised May 3, 2022/Accepted May 16, 2022)

ABSTRACT - This study aimed to investigate pesticide residues in 160 stalk and stem vegetables marketed in Northern Gyeonggi-do. The QuEChERS method using GC-MS/MS and LC-MS/MS was employed to analyze the residues of 341 pesticides in the samples. The maximum or lower than the residue limit was recorded in 75 samples (46.9%), while 4 samples (2.5%) exceeded the maximum residue limit (MRL). Thirty-nine kinds of residual pesticides were detected including fungicides (14), insecticides (22), herbicides (2), and plant growth regulator (1). Carbendazim and pendimethalin were the most frequelntly detected pesticides. Fenitrothion, procymidone, and diazinon exceeded MRL in garlic chives, and Welsh onion. This indicated that these vegetables along with water celery should be constantly monitored.

Key words: Stalk and stem vegetables, Pesticide residues, Agricultural products, Gyeonggi-do

농약은 농산물의 안정적 공급에 필수적인 농업 자재로서 병해충으로부터 농작물을 보호하고 농산물의 품질과 생산량을 증가시키기 위하여 폭넓게 사용되고 있다. 또한 노동력 절감을 위해 필수불가결한 농자재라는 유익성을 갖고 있다[1,2]. 반면 사용되는 농약에 따라 다르기는 하지만 필연적으로 농산물과 토양에 일부 잔류하여 환경과 인간에게 위해를 끼치는 양면성을 갖고 있다[2].

잔류농약이란 식품에 살포된 농약이 일정 농도 잔류하는 것을 지칭하며[2], 농산물을 섭취하는 단계에서 인체에 흡수·축적될 가능성이 있다. 소비자의 식품 안전에 대한 관심이 증대되고 있고 농산물의 선택기준이 품질에서 안전성을 중요시하는 경향으로 변화하면서, 농약의 독성문제에 대한 인식 증가와 더불어 잔류농약에 대한 안전성 확보의 중요성이 대두되고 있다.

국내의 경우 1968년 잔류농약에 대한 모니터링을 실시한 이후 식품의약품안전처에서 농산물 등에 대한 잔류허용기준(maximum residue limit, MRL)을 설정하고 있으며, 농촌진흥청에서는 농약의 등록단계에서 농산물 중 사용 농약의 잔류량이 잔류허용기준 이하가 되도록 수확 전 살포 횟수와 최종 살포일을 정한 안전사용기준을 설정하고 있다[3]. 식품의약품안전처, 농촌진흥청, 국립농산물품질관리원, 시·도 보건환경연구원에서는 생산단계, 시장 출하 전 농산물과 유통 농산물의 잔류농약 모니터링을 실시하고 안전성을 평가하여 국내 생산 및 유통 농산물의 안전성을 확보하고 있다.

엽경채류 농산물은 고구마줄기, 고사리, 달래, 미나리, 부추, 파 등과 같이 잎과 줄기를 식용으로 섭취하는 채소류를 말한다[4]. 앞서 언급한 안전한 농약 사용을 위한 노력에도 불구하고 엽경채류는 채소류 중에서 엽채류와 더불어 잔류농약의 검출률이 높은 농산물로 일부의 경우 잔류허용기준을 초과하여 검출되어 섭취할 경우 인체에 위

*Correspondence to: Na-young Yoo, Guri Agricultural and Fishery Products Inspection Center, Agricultural and Fishery Products Inspection Division, Gyeonggi Province Institute of Health and Environment, Guri 11916, Korea
Tel: +82-31-8008-9753, Fax: +82-31-569-0212
E-mail: nyyoo@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.

해를 가할 가능성이 있다[5]. 2009년부터 2018년까지 10년간 부산지역 시중 유통 농산물의 잔류농약 실태를 조사한 결과에 따르면 엽경채류의 잔류농약 검출률은 17.3%로 장과류(17.5%)에 이어 두 번째로 높았으며, 부적합률은 1.7%로 제일 높았다[6]. 또한 2017년부터 2019년까지 잔류농약 부적합 농업인의 유형을 분석한 연구에 따르면 동기간 생산된 부적합 농산물중에서 엽경채류가 34.05%(521건)로 가장 많았다[7]. 때문에 엽경채류의 잔류농약에 대한 지속적인 연구와 모니터링을 통한 농산물의 안전관리가 필요하다고 판단된다.

따라서 본 연구에서는 2021년 경기도 북부지역에서 유통되는 엽경채류 농산물을 대상으로 잔류농약 모니터링을 실시하였으며, 그 결과를 토대로 엽경채류 농산물의 잔류농약에 대한 안전성 확보에 기초자료를 제공하고자 하였다.

Materials and Methods

실험재료

본 연구에 사용된 농산물은 경기도 북부(가평군, 고양시, 구리시, 남양주시, 동두천시, 양주시, 연천군, 의정부시, 파주시, 포천시)지역 도매시장, 대형마트, 백화점 및 로컬푸드 매장에서 유통되고 있는 엽경채류 농산물 13품목 160건을 대상으로 하였으며 실험 대상은 Table 1과 같다. 실험에 사용된 엽경채류의 품목은 파 58건, 부추 49건 미나리 17건, 콜라비 11건, 세발나물 5건, 기타 품목 20건이었다.

농약 표준품 및 시약

분석대상 농약은 경기도보건환경연구원의 분석항목인 341종을 대상으로 gas chromatography (GC) 251종, liquid chromatography (LC) 90종으로 하였다. 농약 표준물질은 Kemidas (Suwon, Korea)의 stock solution 1,000 mg/L 및 100 mg/L를 사용하였다. 잔류농약 분석에 사용한 용매는 Honeywell (Charlotte, NC, USA)의 acetonitrile과 Wako (Osaka, Japan)의 methanol을 이용하였으며, formic acid는 Thermo Scientific (Waltham, MA, USA), ammonium formate는 Sigma Aldrich (St. Louis, MO, USA)에서 구입하여 사용하였다. 증류수 제조 장치는 Thermo Scientific (Waltham, MA, USA)의 Barnstead™ Nanopure Diamond system을 사용하였다. 이동상은 Whatman (Dassel, Germany)의 0.2 μm nylon membrane filter로 여과 후 탈기하여 사용하였다.

Table 1. The list of agricultural products tested in this study

Group	Commodity	No. of samples
Stalk and stem vegetables	Aralia sprout	4
	Asparagus	2
	Bracken	1
	Butterbur stalk	2
	Celery	3
	Garlic chives	49
	Garlic scapes	4
	Kohlrabi	11
	Salt sandspurry	5
	Sweet potato vines	1
	Water celery	17
	Welsh onion	58
	Wild chive	3

시료의 전처리는 CHROMAtific (Heidenrod, Germany)의 QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe) kit를 이용하였다. 추출 단계에서는 CHROMAtific QuEChERS Extract Kit ($MgSO_4$, NaCl, $Na_2HCit{\cdot}1.5H_2O$, $Na_3Cit{\cdot}2H_2O$)를 사용하였고, 정제 단계에서는 CHROMAtific QuEChERS dispersive solid phase extraction (dSPE) clean-up kit ($MgSO_4$, primary secondary amine (PSA))를 사용하였다. Syringe filter는 polytetrafluoroethylene (PTFE) 재질의 13 mm, 0.2 μm 규격인 Whatman (Dassel, Germany) 제품을 사용하였다.

시료 전처리

시료의 추출 및 정제는 QuEChERS (EN15662)법을 이용하였다(Fig. 1). 먼저 균질화한 시료 10 g을 정밀히 달아 50 mL 용량의 centrifuge tube에 넣는다. 여기에 acetonitrile 10 mL를 넣은 뒤 1분간 진탕한 후, $MgSO_4$

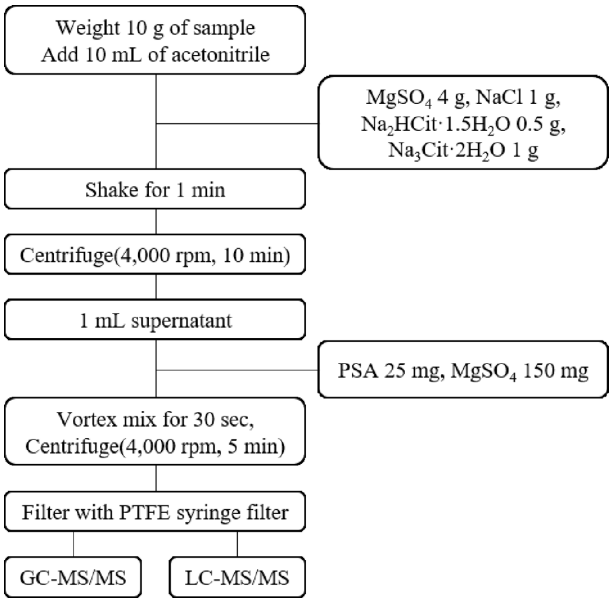

Fig. 1. Flow chart of QuEChERS method for pesticide residue analysis.

4 g, NaCl 1 g, $Na_2HCit \cdot 1.5H_2O$ 0.5 g, $Na_3Cit \cdot 2H_2O$ 1 g을 넣고 1분간 강하게 흔들어 혼합하였다. 이 혼합액을 4°C, 4,000 × g에서 10분간 원심분리한 뒤 상층액 1 mL를 취했다. 이 상층액을 PSA 25 mg, $MgSO_4$ 150 mg이 담긴 2 mL의 centrifuge tube에 넣고 30초간 강하게 흔들어 준 후 4,000 × g에서 5분간 원심 분리하여 상층액을 PTFE syringe filter로 여과한 후 시험용액으로 하였다.

분석기기

GC-MS/MS는 Themo scientific (Waltham, MA, USA)의 TSQ 9000 GC-MS/MS 장비를 사용하였고, 컬럼은 TG-5SilMS (30 m×0.25 mm, 0.25 μm, Themo scientific, Waltham, MA, USA)를 사용하였다(Table 2). LC-MS/MS는 AB Sciex (Framingham, MA, USA)의 QTRAP® 4500 LC-MS/MS장비를 사용하였고, 컬럼은 OSAKA SODA (Osaka, Japan)의 CAP-CELL CORE C18 (2.1 mm×150 mm, 2.7 μm)을 사용하

Table 2. Analytical condition of GC-MS/MS for pesticide residues

Parameters		Conditions		
GC	Column	TG-5SilMS (30 m×0.25 mm, 0.25 μm,)		
	Flow rate	1.0 mL/min (He 99.999%)		
	Injection volume & mode	1 μL, splitless		
	Inlet temperature	280°C		
	Oven temperature	Rate (°C/min)	Temperature (°C)	Hold (min)
		initial	70	3
		15	160	0
		5	300	3
MS/MS	Ionization mode	Electron ionization (EI)		
	Transfer line temperature	280°C		
	Ion source temperature	280°C		

Table 3. Analytical condition of LC-MS/MS for pesticide residues

Parameters		Conditions		
LC	Column	CAPCELL CORE C18 (2.1 mm×150 mm, 2.7 μm)		
	Column oven	35°C		
	Injection volume	2 μL		
	Flow rate	0.3 mL/min		
	Mobile phase	A: 0.1% formic acid, 5 mM ammonium formate in water B: 0.1% formic acid, 5 mM ammonium formate in MeOH		
	Gradient condition	Time	A (%)	B (%)
		0	95	5
		1	95	5
		1.5	70	30
		12	2	98
		16	2	98
		16.1	95	5
		20	95	5
MS/MS	Ionization mode	Electrospray ionization(ESI)		
	Spray voltage	5.50 kV		
	Capillary temperature	450°C		
	Curtain gas	25 psi		
	Nebulizer gas (gas 1)	50 psi		
	Heater gas (gas 2)	55 psi		

였다(Table 3).

농약잔류허용기준 적용방법

검출된 농약은 식품의약품안전처 고시「식품의 기준 및 규격」에 따라 잔류허용기준을 적용하고, 별도로 잔류허용기준을 정하지 않은 경우 0.01 mg/kg 이하를 적용하였다[8].

유효성 검증

분석 방법에 대한 유효성 검증은 식품등 시험법 마련 표준절차에 관한 가이드라인에 따라 실시하였다[9]. 농약 표준품을 농도가 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2 mg/L가 되도록 공시료에 첨가하여 5회 반복하여 측정하였다. 검량선의 직선성은 결정계수(Coefficient of determination, R^2)로 확인하였고, 검출한계(Limit of detection, LOD) 및 정량한계(Limit of quantification, LOQ)는 국제의약품규제조화위원회(International council for harmonization of technical requirements for pharmaceuticals for human use, ICH)에서 제시한 아래의 산출 방법에 따라 구하였다.

$$LOD = 3.3 \times \delta / S$$
$$LOQ = 10 \times \delta / S$$

δ: Standard deviation of the response

S: Slope of the calibration curve

Matrix effect (ME)는 6단계 농도의 solvent calibration과 matrix-matched calibration의 기울기를 이용하여 계산하였다. 산출식은 다음과 같다.

$$ME(\%) = \left(\frac{\text{Slope of calibration in matrix method blank}}{\text{Slope of calibration in solvent method blank}} - 1 \right) \times 100$$

회수율은 잔류농약이 검출되지 않은 시료에 표준용액을 0.05, 0.5 mg/kg 수준으로 처리한 후 상기 시험법과 동일하게 3회 반복 시험하여 측정하였다.

Results and Discussion

유효성 검증

직선성, 회수율, 검출한계, 정량한계 및 ME 결과는 Table 4와 같다. 검량선의 직선성 결정계수는 0.9981-1.0000, 검출한계는 0.001-0.006 mg/kg, 정량한계는 0.004-0.018 mg/kg으로 나타났다. 국내 잔류농약 분석법 기준에서는 식품의 경우 0.05 mg/kg 이하의 검출한계를 만족하면서 동시에 잔류허용기준의 1/2-1/10까지 검출하도록 규정하고 있

Table 4. Linearity, recovery rate, LOD, LOQ and ME of pesticides detected

Pesticides	Correlation coefficient (R^2)	Concentration (mg/kg)	Recovery ±RSD(%)	LOD[1] (mg/kg)	LOQ[2] (mg/kg)	ME[3] (%)
Azoxystrobin	0.9983	0.05	101.1±0.9	0.003	0.010	-18.08
		0.5	92.3±4.1			
Bifenthrin	1.0000	0.05	81.9±5.5	0.004	0.014	23.80
		0.5	83.6±3.0			
Boscalid	0.9981	0.05	92.7±7.2	0.003	0.009	-15.27
		0.5	82.5±1.1			
Carbendazim	0.9996	0.05	75.7±4.0	0.003	0.009	-27.56
		0.5	88.9±4.0			
Carbofuran	0.9991	0.05	93.9±2.8	0.003	0.008	-17.81
		0.5	76.9±3.2			
Cadusafos	1.0000	0.05	78.2±6.7	0.002	0.006	-18.49
		0.5	86.8±5.3			
Chlorantraniliprole	0.9993	0.05	87.7±4.8	0.003	0.008	-2.03
		0.5	73.2±4.8			
Chlorfenapyr	0.9999	0.05	87.4±4.3	0.003	0.008	4.45
		0.5	90.9±1.2			
Chlorpyrifos	0.9999	0.05	84.9±4.9	0.003	0.010	-2.72
		0.5	85.4±5.9			
Chlorpyrifos-methyl	0.9996	0.05	77.4±5.6	0.003	0.010	-2.36
		0.5	78.3±7.7			

Table 4. (Continued) Linearity, recovery rate, LOD, LOQ and ME of pesticides detected

Pesticides	Correlation coefficient (R^2)	Concentration (mg/kg)	Recovery ±RSD(%)	LOD[1)] (mg/kg)	LOQ[2)] (mg/kg)	ME[3)] (%)
Cyhalothrin	0.9999	0.05	107.7±3.5	0.003	0.010	100.87
		0.5	98.1±4.6			
Cypermethrin	1.0000	0.05	106.9±0.8	0.003	0.010	113.74
		0.5	100.8±6.7			
Diazinon	1.0000	0.05	83.5±4.9	0.003	0.010	-15.28
		0.5	86.3±4.9			
Dimethoate	1.0000	0.05	74.5±3.1	0.002	0.007	85.88
		0.5	75.9±5.8			
Dimethomorph	0.9999	0.05	88.1±5.2	0.006	0.018	-10.08
		0.5	87.4±2.2			
Etofenprox	0.9998	0.05	83.2±3.8	0.003	0.009	61.18
		0.5	80.6±3.8			
Fenitrothion	0.9999	0.05	79.3±4.2	0.003	0.009	31.33
		0.5	86.0±5.6			
Fludioxonil	0.9998	0.05	83.0±4.3	0.003	0.009	57.06
		0.5	81.1±4.3			
Flufenoxuron	0.9993	0.05	99.6±5.5	0.004	0.013	-16.52
		0.5	105.5±1.3			
Fluquinconazole	0.9988	0.05	99.5±1.2	0.003	0.010	-22.99
		0.5	95.3±2.0			
Flutolanil	1.0000	0.05	80.2±5.4	0.004	0.011	31.00
		0.5	79.2±4.9			
Hexaconazole	0.9999	0.05	77.2±5.5	0.003	0.009	12.77
		0.5	79.4±5.3			
Imidacloprid	0.9994	0.05	98.9±3.5	0.001	0.004	14.38
		0.5	76.4±8.0			
Indoxacarb	0.9998	0.05	99.8±3.9	0.003	0.008	1.38
		0.5	87.4±6.5			
Iprodione	0.9999	0.05	93.7±7.1	0.002	0.006	48.09
		0.5	77.9±7.1			
Lufenuron	0.9993	0.05	97.0±5.2	0.004	0.011	-25.41
		0.5	105.2±3.4			
Metolachlor	1.0000	0.05	80.9±5.1	0.003	0.010	-11.98
		0.5	81.9±8.6			
Myclobutanil	0.9998	0.05	80.8±4.1	0.003	0.009	6.47
		0.5	83.8±4.4			
Paclobutrazol	0.9999	0.05	83.8±4.6	0.003	0.009	30.95
		0.5	77.2±6.7			
Pendimethalin	0.9997	0.05	91.5±5.5	0.003	0.009	-4.10
		0.5	89.8±4.8			
Procymidone	0.9999	0.05	77.3±7.1	0.002	0.007	-24.26
		0.5	74.8±5.7			

Table 4. (Continued) Linearity, recovery rate, LOD, LOQ and ME of pesticides detected

Pesticides	Correlation coefficient (R^2)	Concentration (mg/kg)	Recovery ±RSD(%)	LOD[1)] (mg/kg)	LOQ[2)] (mg/kg)	ME[3)] (%)
Pyraclostrobin	0.9999	0.05	98.6±2.7	0.002	0.006	-16.34
		0.5	97.8±5.6			
Pyridalyl	0.9998	0.05	84.3±3.6	0.003	0.009	141.63
		0.5	82.3±5.1			
Pyrimethanil	0.9999	0.05	99.9±3.8	0.003	0.010	-9.51
		0.5	90.3±3.4			
Tebufenpyrad	1.0000	0.05	88.9±6.5	0.003	0.008	12.82
		0.5	86.0±4.7			
Teflubenzuron	0.9997	0.05	92.1±1.6	0.003	0.009	-7.30
		0.5	100.2±4.4			
Tefluthrin	1.0000	0.05	85.3±4.3	0.003	0.009	-13.50
		0.5	88.1±5.3			
Thiamethoxam	0.9986	0.05	97.9±2.8	0.002	0.006	-5.56
		0.5	78.3±5.7			
Thifluzamide	1.0000	0.05	84.0±4.4	0.002	0.007	46.25
		0.5	84.5±3.2			

[1)] LOD: Limit of detection.
[2)] LOQ: Limit of quantification.
[3)] ME: Matrix effect.

으며[10)], 기준에 적합하였다.

각 농약에 대한 회수율은 0.05 mg/kg 농도에서 74.5-107.7% 범위이고 0.5 mg/kg 농도에서 73.2-105.5% 범위이며 상대표준편차(relative standard deviation, RSD%)는 0.8-8.6% 범위로 나타났다. 유럽연합(European union, EU)과 국제연합식량농업기구(Union national food and agriculture organization, FAO)의 회수율과 상대표준편차의 기준은 각각 70-120%와 20% 이내이며[11)], 미국 식품의약국(Food and drug administration, FDA)의 회수율 범위 기준은 80-110%이다[12)]. 우리나라의 경우 식품등 시험법 마련 표준절차에 관한 가이드라인에 따르면 0.01-0.1 mg/kg의 농도에서 회수율 70-120%, RSD 22% 이하, 0.1-1.0 mg/kg의 농도에서 회수율 70-110%, RSD 18% 이하로 제시하고 있다[9)]. 따라서 본 연구에 적용된 분석 방법은 연구수행에 적합한 것으로 판단되었다.

Matrix effect는 식품의 잔류농약을 분석할 때 정확한 정량화를 방해하는 주요 원인으로 알려져 있다[13)]. GC-MS/MS와 LC-MS/MS에서 ME의 발생 원인은 다르다. GC에서는 검출 시스템 내 극성의 활성자리에서 분석성분의 반응이 일어날 때 matrix에 의한 signal enhancement 효과가 발생한다. 용매에 녹여진 농약 성분은 GC 시스템의 활성자리를 채우게 되고 이는 결국 농약 성분의 검출기로의 이동을 줄인다. 이와 달리 복잡한 matrix에 들어있는 농약 성분이 GC에 주입될 때 활성자리는 우선적으로 matrix 성분들로 채워지게 되어, 농약 성분은 활성자리에 반응하지 않고 GC 시스템을 통과하므로 검출기로 가는 분석성분이 더 증가한다. 또한 GC에서 표준용액과 시료에 masking agent나 analyte protectants (APs)를 첨가하면 ME를 줄이는데 도움이 된다고 하지만, 모든 GC 시스템이 동일한 정도의 활성자리를 갖는 것이 아니기 때문에 APs를 첨가하여도 ME가 발생할 수 있다[14)]. LC의 ME는 MS 검출기 내의 대기압 이온화(atmospheric pressure ionization, API)과정에서 유래한다. 전자분무 이온화(electrospray ionization, ESI)는 입자들의 성질과 분석성분의 이온화 효율(이온경쟁)에 영향을 줄 수 있기 때문에 ME가 발생하기 쉽다. Ion suppression 효과는 ESI positive mode에서 잘 나타나는데 대부분의 농약은 ESI positive mode에서 분석하기 때문에 LC-MS/MS를 이용한 잔류농약 분석에서 ME의 발생을 피하기는 어렵다[14)].

본 연구에서도 ME를 조사하기 위해 acetonitrile로 희석한 표준용액과 matrix-matched 표준용액의 검량선 기울기 차이를 통해 ME를 분석하였다. ME 판단 시 -20%<ME%<20%이면 soft, -50%<ME%<-20% 또는 20%<ME%<50%이면 medium, ME%<-50% 또는 ME%>50%인 경우 strong으로 평가 하는데[15)], LC-MS/MS 분석항목의 경우 –27.56-14.38%의 범위로 나타나 비교적 soft한 간섭으로 분석에 큰 영향

Table 5. Detailed results of pesticides detected in stalk and stem vegetables

Commodity	No. of samples	No. of detected samples	Detection rate(%)	No. of violated samples	Violation rate(%)
Garlic chives	49	35	71.4	3	6.1
Celery	3	2	66.7	-	-
Wild chive	3	2	66.7	-	-
Garlic scapes	4	2	50.0	-	-
Welsh onion	58	24	41.4	1	1.7
Water celery	17	7	41.2	-	-
Aralia sprout	4	1	25.0	-	-
Kohlrabi	11	2	18.2	-	-
Others	11	-	-	-	-
Total	160	75	46.9	4	2.5

을 미치지 않는 것으로 나타났으나 GC-MS/MS 분석항목의 경우 –24.26-141.63%의 범위로 ME가 큰 것으로 나타났다. ME를 효과적이고 간단하게 저감할 수 있는 방법으로 matrix-matched calibration과 standard addition method가 있다[16,17]. 1차 분석에서는 matrix-matched standard로 작성한 표준 검량선으로 정량분석하고, 결과값이 잔류허용기준에 근접하거나 초과할 경우 standard addition method를 이용한 2차 분석을 수행하였다.

엽경채류 품목별 잔류농약 분석 결과

2021년 1월부터 9월까지 경기도 북부지역에서 유통된 엽경채류 농산물을 검사하여 잔류농약 실태를 조사한 결과를 Table 5에 나타냈다. 13품목 160건 중 8품목 75건(46.9%)에서 잔류농약이 검출되었다. 이는 경기도 내 엽경채류 검출률(2018년 9.9%, 2019년 23.3%, 2020년 33.1%)보다 높았으며, 지난 3년간의 증가추세와 맥락을 같이 한다[18-20].

또한 2019년 인천광역시 유통 엽경채류 농산물의 잔류농약을 검사한 결과에 따르면, 엽경채류 총 320건에 대한 잔류농약 검출률은 11.3%였으며[5], 2019년 전라남도 유통 농산물의 잔류농약 검사를 실시한 결과 엽경채류 87건에 대한 검출률은 29.9%[21], 2013년 서울 북부지역 유통 농산물의 잔류농약을 모니터링한 결과 616건에 대한 엽경채류의 검출률은 23.4%[2]로 본 연구의 결과보다 다소 낮은 경향을 나타내었다.

엽경채류 품목별 잔류농약 검출률은 부추(71.4%), 셀러리(66.7%), 달래(66.7%), 마늘종(50.0%), 파(41.4%), 미나리(41.2%) 순으로 높았으며 85건의 시료에서는 잔류농약이 검출되지 않았다. 선행 연구 결과에 따르면 엽경채류 중 검출률이 높은 품목은 부추, 달래, 미나리, 셀러리, 파 등으로 본 연구의 품목과 비슷한 결과를 나타냈다[2,5,21,22].

잔류농약 검출률과 검출 빈도, 검사 건수를 종합적으로 고려해 볼 때 검사 건수가 적은 달래, 셀러리, 마늘종을 제외하면 부추, 파, 미나리에 대한 철저한 잔류농약 관리가 필요한 것으로 보인다.

농약 성분별 분석 결과

검출된 농약을 생물학적 작용에 따라 분류하면 Table 6과 같다. 총 39종의 농약이 126회 검출되었고, 그 중 살균제 14종이 58회(44.6%), 살충제 22종이 58회(44.6%), 제초제 2종이 13회(10.0%), 생장조정제 1종이 1회(0.8%) 검출되어 살균제와 살충제가 다수 검출된 것으로 파악되었다. 개별 농약 중에서 빈번하게 검출된 농약은 carbendazim (11회), pendimethalin (11회), procymidone (10회)로 나타났다.

Carbendazim은 침투이행 효과를 갖는 살균제로서 작물에 흡수 이행되어 약효를 내고, 과수와 작물 등에서 일으키는 다양한 식물병의 방제에 사용되는 농약이다[23]. 또한 carbendazim은 benzimidazole계 살균제로 benomyl의 대사산물 중 하나이며, benomyl은 자연에서 불안정하여 carbendazim으로 변환되기 때문에 살균제로서의 작용은 대부분 carbendazim에 의한 것으로 알려져 있다. 침투이행성 농약의 경우에는 작물체의 잎이나 뿌리로부터 흡수 이행되어 주로 작물체내 분해에 의해서 소실되므로 잔류기간이 길게 나타나는 경우가 많다[24]. Pendimethalin은 dinitroaniline 계열의 제초제로 잡초를 제거하기 위해 양배추, 당근, 고추, 감자, 옥수수, 마늘 등 다양한 농작물에 사용되고 있다[25]. 주로 검출된 시기인 3-4월은 월동 후 잡초가 발생하여 제초제를 주로 사용하는 봄철로, 사용량에 대한 주의가 요구된다. Procymidone은 dicarboxamide 계열의 보호 및 치료용 침투이행성 살균제로 삼투압 신호전달 효소를 저해함으로써 균핵병, 잿빛곰팡이병 방제에 탁월하기 때문에 다양한 농산물에 사용되고 있다[23,25]. 부추에 대해 1회 살포시 수화제의 경우 50% 함량의 제품을 1,000배 희석하여 사용하도록 등록되어 있어 유효성분이 상당

Table 6. Pesticides detected in stalk and stem vegetables

Classification	Pesticide	Frequency of detection	
		≤ MRL	> MRL
Fungicide	Azoxystrobin	3	-
	Boscalid	5	-
	Carbendazim	11	-
	Dimethomorph	1	-
	Fludioxonil	4	-
	Fluquinconazole	3	-
	Flutolanil	1	-
	Hexaconazole	2	-
	Iprodione	3	-
	Myclobutanil	2	-
	Procymidone	10	2
	Pyraclostrobin	5	-
	Pyrimethanil	1	-
	Thifluzamide	5	-
	Sub total	56	2
Herbicide	Metolachlor	2	-
	Pendimethalin	11	-
	Sub total	13	0
Insecticide	Bifenthrin	1	-
	Cadusafos	4	-
	Carbofuran	1	-
	Chlorantraniliprole	1	-
	Chlorfenapyr	9	-
	Chlorpyrifos	1	-
	Chlorpyrifos-methyl	1	-
	Cyhalothrin	1	-
	Cypermethrin	1	-
	Diazinon	-	1
	Dimethoate	3	-
	Etofenprox	5	-
	Fenitrothion	1	1
	Flufenoxuron	1	-
	Imidacloprid	8	-
	Indoxacarb	1	-
	Lufenuron	1	-
	Pyridalyl	2	-
	Tebufenpyrad	1	-
	Teflubenzuron	1	-
	Tefluthrin	3	-
	Thiamethoxam	9	-
	Sub total	56	2
Plant growth regulator	Paclobutrazol	1	-
	Total	126	4

Table 7. Agricultural products violated MRL for pesticides

Commodity	Pesticide	Conc. (mg/kg)	MRL (mg/kg)
Garlic chives	Fenitrothion	0.0615	0.05
Garlic chives	Procymidone	5.8299	5.0
Garlic chives	Procymidone	6.1473	5.0
Welsh onion	Diazinon	0.0266	0.01

히 높은 농도로 살포되고 있다[27]. Procymidone은 물리화학적으로 빛과 열, 습기에 안정하며, 토양환경에서 흡착량이 높고 살포된 환경 내에서 분해가 서서히 진행되어 약제의 소실 정도가 느린 특징이 있어 작물 중 잔류성이 높고 농산물에서 잦은 빈도로 검출되는 농약이다[23].

잔류허용기준 초과

국내 잔류허용기준을 초과한 농산물은 4건(2.5%)으로 부추 3건에서 fenitrothion이 1회, procymidone이 2회, 파 1건에서 diazinon이 1회 잔류농약 허용기준을 초과하여 검출되었다. 검출된 농산물과 검출 농약 및 검출량은 Table 7에 나타냈다.

부추에서 허용기준을 초과하여 검출된 fenitrothion은 유기인계 살충제로 적용 범위가 넓고 다양한 대상 작물에 등록되어 있을 뿐만 아니라 다른 유기인계 살충제에 비하여 비교적 안전하여 널리 사용되고 있으며, 침투이행성이 없고 잔류 가능성이 낮다는 보고에 의하면[28] 수확기에 인접하여 살포한 농약이 농산물에 노출되어 검출된 것으로 판단된다.

앞서 언급된 바와 같이 procymidone은 잔류성이 높기 때문에 procymidone을 반복 사용할 경우 환경 및 작물 잔류 문제가 일어날 우려가 있으며, 이로 인해 2018년 정부에서는 procymidone의 식용작물 중 추가 등록을 제외하였다[27]. 현재 우리나라에 설정된 부추의 procymidone 잔류허용기준은 5.0 mg/kg이며 엽경채류는 잠정 잔류허용기준 0.05 mg/kg을 적용하고 있다. 향후 엽경채류에 대한 잠정 그룹 잔류허용기준이 삭제될 경우 PLS 제도에 따라 0.01 mg/kg을 적용하게 되어 잔류허용기준을 초과하여 검출될 우려가 있다.

파에서 허용기준을 초과하여 검출된 diazinon은 유기인계 살충제로서 비교적 독성이 낮고 농작물 해충의 방제 목적으로 광범위하게 사용된다. 일반적으로 비선택성 살충제로 사용되기 때문에 다양한 경로를 거쳐 자연계에 노출됨으로써 건강을 위협할 수 있다[29]. Diazinon은 엽경채류에 대한 기준이 없으며, 미등록 작물 사용에 대한 교육과 대체 농약 안내가 필요한 것으로 보인다.

본 연구결과 유통 엽경채류에서 다수의 잔류농약이 검출되고 이중 일부는 허용기준을 초과하여 검출되는 것을

확인하였다. 따라서 엽경채류 농산물에 대한 모니터링을 통한 지속적인 농약 잔류량 관찰이 필요하다고 판단되며, 농약안전사용기준에 대한 생산자 교육 및 홍보를 강화하여 보다 더 안전한 농산물이 유통될 수 있도록 관리가 필요할 것으로 생각된다.

국문요약

본 연구에서는 경기도 북부지역에서 유통되는 엽경채류 농산물의 잔류농약 실태를 조사하기 위해 160건을 대상으로 잔류농약을 분석하였다. 시료는 QuEChERS법으로 전처리한 후 GC-MS/MS와 LC-MS/MS를 이용하여 분석하였다. 엽경채류 농산물 총 13품목 160건 중 8품목 75건(46.9%)에서 잔류농약이 검출되었으며, 검출된 농산물은 부추 35건, 파 24건, 미나리 7건, 기타 품목 9건이었다. 그 중 부추 3건과 파 1건에서 잔류농약 허용기준을 초과하여 검출(2.5%)되었다. 검출 농약은 39종으로 살균제 14종, 살충제 22종, 제초제 2종, 생장조정제 1종이었으며, carbendazim과 pendimethalin이 각각 11회로 가장 빈번하게 검출되었다. 잔류농약 허용기준을 초과하여 검출된 농약은 fenitrothion, procymidone, diazinon이었다. 결론적으로 잔류농약 검출률과 검출 빈도, 검사 건수를 종합적으로 고려해 볼 때 부추, 파, 미나리에 대한 지속적인 잔류농약 관리가 필요한 것으로 보인다.

Conflict of interests

The authors declare no potential conflict of interest.

ORCID

Na-Young Yoo https://orcid.org/0000-0002-9810-4953
Ki-Yu Kim https://orcid.org/0000-0002-4512-7916
Yun-Sung Kim https://orcid.org/0000-0002-0337-8469
Sang-Tae Kim https://orcid.org/0000-0002-8366-9062
Seo-Hyeon Song https://orcid.org/0000-0003-2852-2778
Jeong-Hwa Lim https://orcid.org/0000-0003-3691-4042
Yoo-Li Han https://orcid.org/0000-0003-1235-7448
Hee-Jeong Choi https://orcid.org/0000-0002-8471-4718
Youn-Ho Kim https://orcid.org/0000-0002-8278-8406
Jeong-Hwa Seo https://orcid.org/0000-0001-7702-7509
Ok-Kyung Choi https://orcid.org/0000-0002-6954-8109

References

1. Kim, J. H., Kim, Y. J., Kwon, Y. S., and Seo, J.S., 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 (2016).
2. Kim, N. H., Lee, J. S., Kim, O. H., Choi, Y. H., Han, S. H., Kim, Y. H., Kim, H. S., Lee, S. R., Lee, J. M., Yu, I. S., and Jung, K., Monitoring of pesticide residues and risk assessment on agricultural products marketed in the northern area of Seoul in 2013, *J. Fd. Hyg. Safety.*, **29(3)**, 170-180 (2014).
3. Do, J. A., Lee, H. J., Shin, Y. W., Choe, W. J., Chae, K. R., Kang, C. S., and Kim, W. S., Monitoring of pesticide residues in domestic agricultural products, *J. Korean Soc. Food Sd. Nutr.*, **39(6)**, 902-908 (2010).
4. MFDS, 2021. Korea Food Code, Ministry of food and drug safety, pp. 14-18.
5. Park, B. K., Jung, S. H., Kwon, S. H., Ye, E. Y., Lee, H. J., Seo, S. J., Joo, K. S., and Heo, M. J., Monitoring and Risk Assessment of Pesticide Residues on Stalk and Stem Vegetables Marketed in Incheon Metropolitan Area, *J. fd Hyg. Saf.*, **35(4)**, 365-374 (2020).
6. Busan Metropolitan City Institute of Health & Environment, 2020. A Study on the Pesticide Residues of Circulating Agricultural Products in Busan Area(2009-2018). In: Annual Report of Busan Metropolitan City Institute of Health & Environment, Busan, Korea, pp. 1-2.
7. Kim, S. U., Park, E. S., Cho, H. J., Hong, S. H., Sohn, B. C., Hong, J. H., Pattern Analysis of Nonconforming Farmers in Residual Pesticides using Exploratory Data Analysis and Association Rule Analysis, *J. Korean Soc Qual Manag.*, **49(1)**, 81-95 (2021)
8. MFDS, 2021. Pesticides MRLs in agricultural commodities, Ministry of food and drug safety.
9. NIFDS, 2016. Guidelines on standard procedures for preparing analysis method, National institute of food and drug safety evaluation, pp. 15-16.
10. MFDS, 2017. Analytical practices manual for pesticide residues in foods. 5th edition, Ministry of food and drug safety, pp. 80-81.
11. Food and agricultural organization of the united nations, 2010. Joint FAO/WHO food standards programme CODEX alimentarius commission, Rome, pp. 53-54.
12. Lee, P., Barefoot, A., and Murphy, J., 2003. Handbook of residue analytical methods for agrochemicals. 1st edition, John Wiley & Sons, Hoboken, pp. 13-37.
13. Mastovska, K., Lehotay, S. J., and Anastassiades, M., Combination of analyte protectants to overcome matrix effects in routine GC analysis of pesticide residues in food matrixes, *Anal. Chem.*, **77(24)**, 8129-8137 (2005).
14. Kwon, H. Y., 2017. Reduction of matrix effect in QuEChERS-based pesticide residue Analytical methods, PhD. Dissertation. Department of agricultural chemistry, Chungbuk national university, Cheongju, Korea.
15. Niessen, W. M. A., Manini, P., and Andreoli, R., Matrix effects in quantitative pesticide analysis using liquid chromatographymass spectrometry, *Mass Spectrometry Reviews*, **25(6)**, 881-899 (2006).
16. Kittlaus, S., Schimanke, J., Kempe, G. and Speer, K., Assessment of sample cleanup and matrix effects in the pesticide

residue analysis of foods using postcolumn infusion in liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *J. Chromatog. A.* **1218(46)**, 8399-8410 (2011).
17. Gergov, M., Nenonen, T., Ojanpera, I., and Ketola, R. A., Compensation of matrix effects in a standard addition method for metformin in postmortem blood using liquid Chromatography-Electrospray-Tandem mass spectrometry. *J. Anal. Toxicol.* **39(5)**, 359-364 (2015).
18. Gyeonggi Province Institute of Health and Environment, 2019. 2018 Statistical yearbook of agricultural residual pesticides in Gyeonggi province. Gyeonggi Province Institute of Health and Environment, Suwon, Korea, pp. 8.
19. Gyeonggi Province Institute of Health and Environment, 2020. 2019 Statistical yearbook of agricultural residual pesticides in Gyeonggi province. Gyeonggi Province Institute of Health and Environment, Suwon, Korea, pp. 24.
20. Gyeonggi Province Institute of Health and Environment, 2021. 2020 Statistical yearbook of agricultural residual pesticides in Gyeonggi province. Gyeonggi Province Institute of Health and Environment, Suwon, Korea, pp. 34.
21. Na, H. S., An, Y. J., Ha, T. M., Kang, H. J., and Choi, S. J., 2020. Risk assessment of pesticide residues in vegetables collected from wholesale and market in Jeollanam-do. In: Annual report of Jeollanam-do institute of health and environment. Jeollanam-do institute of health and environment, Muan, Korea, pp. 253-276.
22. Jang, M., Moon, H. K., Kim, T. R., Yuk, D. H., Kim, J. H., and Park, S. G., Dietary risk assessment for pesticide residues of vegetables in Seoul, Korea. *Korean J. Nutr.*, **43(4)**, 404-412 (2010).
23. Di, S., Wang, Y., Xu, H., Wang, X., Yang, G., Chen, C., Yang, X., and Qian, Y., Comparison the dissipation behaviors and exposure risk of carbendazim and procymidone in greenhouse strawberries under different application method: Individual and joint applications. *Food Chemistry*, **354**, 129502 (2021).
24. Jeong, H. R., Noh, H. H., Lee, J. Y., Park, H. K., Jin, M. J., Kim, J. C., Hong, S. M., and Kyung, K. S., Residual characteristics and safety assessments of bifenthrin, carbendazim and metconazole in Angelica gigas Nakai. *Korean J. Pestic. Sci.*, **21(1)**, 97-105 (2017).
25. Ryu, K. S., Park, P. H., Kim, K. Y., Lim, B. G., Kang, M. S., Lee, Y. J., Kang, C. W., Kim, Y. H., Lee, S. Y., Seo, J. H., Park, Y. B., and Yoon, M. H., Monitoring and risk assessment of pesticide residues on agricultural products for raw juice in gyeonggi-do, Korea. *J. Food Hyg. Saf.*, **33(5)**, 339-346 (2018).
26. Lin, S., Han, Y., Jiangyuan, C., Luo, Y., Xu, W., Luo, H., and Pang, G., Revealing the biodiversity and the response of pathogen to a combined use of procymidone and thiamethoxam in tomatoes. *Food Chemistry*, **284**, 73-79 (2019).
27. Kwak, S. Y., Lee, S. H., Aniruddha, S., Kim, H. Y., Shin, B. G., and Kim J. E., Uptake and carry-over of procymidone residues to non-target succeeding crop from applied on preceding crop. *Korean J. Environ. Agric.*, **40(3)**, 203-210 (2021).
28. Noh, H. H., Lee, J. Y., Park, H. K., Jeong, H. R., Lee, J. W., Jin, M. J., Choi, H., Yun, S. S., and Kyung, K. S., Monitoring and safety assessment of pesticide residues in ginseng(Panax ginseng C.A. Meyer) from traditional markets. *Korean J. Pestic. Sci.*, **20(1)**, 23-29 (2016).
29. Oh, J. Y., Kim, M. K., Son, H. S., and Zoh, K. D., A study on the degradation mechanism of diazinon and the acute toxicity assessment in photolysis and photocatalysis, *J. Korean soc. Environ. Eng.*, **30(11)**, 1087-1094 (2008).