pISSN 1229-1153 / eISSN 2465-9223 *J. Food Hyg. Saf.*
Vol. 38, No. 3, pp. 131~139 (2023)
https://doi.org/10.13103/JFHS.2023.38.3.131

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

LC-MS/MS 및 GC-MS/MS를 이용한 국내 유통 농산물 중 잔류농약 실태조사

배지연[1†] · 윤다영[1†] · 강남숙[2] · 최원조[1*] · 정용현[1] · 장귀현[1] · 문귀임[1]
[1]식품의약품안전처 식품의약품안전평가원 식품위해평가부 잔류물질과
[2]식품의약품안전처 부산지방식품의약품안전청 시험분석센터

Investigation on Pesticide Residues in Agricultural Products in Domestic Markets Using LC-MS/MS and GC-MS/MS

Ji-Yeon Bae[1†], Da-Young Yun[1†], Nam Suk Kang[2], Won Jo Choe[1*], Yong-Hyeon Jeong[1], Gui Hyun Jang[1], Guiim Moon[1]
[1]*Pesticide and Veterinary Drug Residues Division, Food Safety Evaluation Department, National Institute of Food and Drug Safety Evaluation, Ministry of Food and Drug Safety, Cheongju, Korea*
[2]*Center for Food and Drug Analysis, Busan Regional Office of Food and Drug Safety, MFDS, Busan, Korea*

(Received March 24, 2023/Revised April 26, 2023/Accepted April 26, 2023)

ABSTRACT - In this study, we investigated pesticide residue levels in 535 domestically distributed agricultural products in South Korea using multi-residue analysis. Agricultural products from 13 regions, including Seoul, were pretreated using QuEChERS and d-SPE, and subsequently analyzed using LC-MS/MS and GC-MS/MS. Residual pesticides were detected in 288 (53.8%) out of the 535 samples, including 40 of apples, 40 of peppers, 33 of mandarins, 31 of peaches, and 144 other commodities. Furthermore, one sample of Korean cabbage exceeded the permitted maximum residue limit (MRL), diniconazole (0.18 mg/kg), detected at about twice the MRL. In total, 91 types of residual pesticides were detected, including fungicides (42), insecticides (48), and a nematicide. The most frequently detected pesticides were dinotefuran (91), carbendazim (75), tebuconazole (61), and pyraclostrobin (59). Our results showed that continuous monitoring of agricultural products is necessary.

Key words: Pesticide residue, Monitoring, Agricultural products, QuEChERS

현대 농업에서 농산물 재배 시 병해충과 잡초 방제, 식물 생장 조절을 위해 사용되는 농약은 농산물의 품질 및 생산량 증가, 노동력 감소와 같은 긍정적인 효과를 위해 필수적으로 사용되는 농업 자재이다. 농가에서의 농약 사용량은 점차 증가하고 있으나, 오남용에 따른 농약의 잠재적 위해성은 꾸준히 제기되고 있다[1,2].

농약 성분의 이화학적 특성, 제형, 작물의 형태, 재배 환경 등 다양한 요인으로 인해 살포된 농약이 간접 또는 직접적으로 작물에 흡수 이행되어 잔류하는 경우가 있다[3]. 안전사용기준 이상의 농약을 처리할 경우, 농작물에 처리한 농약이 농산물과 토양에 일부 잔류하게 되면서 환경오염을 일으킬 뿐 아니라 이를 섭취 시 인체에 위해를 일으킬 수 있기에 안전하고 적절한 사용이 필요하다[4]. 각국에서는 농산물 중 잔류농약에 대한 식품 안전사고와 농업환경 변화에 대응하기 위해 잔류허용기준(Maximum Residue Limits, MRLs)을 설정하여 관리하고 있다[5]. 우리나라는 식품의약품안전처에서 농산물의 농약 잔류허용기준을 설정하고, 기준이 설정되지 않은 농약이 검출될 경우 0.01 mg/kg 기준을 일률 적용하는 Positive List System (PLS) 제도를 전면 시행하여 국내 농산물 향상에 이바지하고 있다[4,6].

식품의약품안전처 및 시·도 보건환경연구원 등 정부 검사기관에서는 생산 및 유통 단계 농산물에 대해 지속적으

†These authors contributed equally to this work.
*Correspondence to: Won Jo Choe, Pesticide and Veterinary Drug Residues Division, Food Safety Evaluation Department, National Institute of Food and Drug Safety Evaluation, Ministry of Food and Drug Safety, Cheongju, Chungcheongbuk-do, 28159, Korea
Tel: +82-43-719-4206, Fax: +82-43-719-4200
E-mail: aragaya06@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.

로 잔류농약 모니터링을 실시함으로써 국내 농산물의 안전성 확보에 기여하고 있다[4]. 농산물의 안전한 공급을 위해 국내 잔류농약 모니터링 사업은 1968년부터 실시하고 있으며, 식품의약품안전처에서는 매년 농약 검출률 및 부적합률과 같은 연구 결과를 식품 위생 정책에 반영하고 있다[7]. 2006년 이후부터 질량 분석기를 적용한 기기의 감도 향상으로 인해 농약 검출률이 증가하고 있으며, 농가의 오남용 우려, 신규 농약에 대한 시험법 미비 등 사각지대에 놓여있는 안전성 문제에 대비하기 위한 지속적인 잔류실태조사의 필요성이 대두되고 있다[4,7].

따라서 본 연구에서는 신규 및 기존 농약을 포함하여 2021년 고시된 식품공전 다성분 시험법-제2법 중 정량 성분(465종)에 대한 잔류실태조사를 수행하였다. 전국에서 유통되는 농산물 중 섭취량이 높은 농산물(쌀, 대두, 사과, 감귤, 감, 복숭아, 바나나, 양파, 무, 토마토, 배추, 고추, 오이, 감자, 버섯)을 대상으로 잔류실태조사를 실시하여 농약 안전 사용 여부를 확인하였다. 연구 결과를 토대로 안전한 농산물 공급 체계를 확립하기 위한 기초자료를 마련하고자 하였다.

Materials and Methods

시약 및 재료

본 연구에 사용된 아세토니트릴(acetonitrile), 메탄올(methanol), 물(water)은 LC-MS 등급으로 Merck (Darmstadt, Germany)사에서 구입하여 사용하였다. 추출 과정에 사용된 EN kit (무수황산마그네슘 4 g과 염화나트륨 1 g, 구연산이나트륨·1.5수화물 0.5 g, 구연산삼나트륨·2수화물 1 g)와 정제 과정에 사용된 d-SPE (무수황산마그네슘 150 mg과 1차 2차 아민 25 mg)는 CHROMAtific (Heidenrod, Germany)사에서 구입하여 사용하였다. 0.2 μm PTFE 멤브레인 필터는 Thermo Fisher Scientific (Waltham, Massachusetts, USA)에서 구입하였다.

유효성 검증을 위해 무농약 감귤과 고추를 시중에서 구입하여 기기분석 후 대상 농약이 불검출되는지 확인한 후 사용하였으며, 잔류실태조사에 사용된 농산물은 2021년 행정안전부 주민등록 인구 및 세대 현황 조사를 근거로 하여 인구 십만 이상 거주 지역을 대상으로 서울 60건, 부산 57건, 인천 50건, 대구 47건, 수원 43건, 대전 40건, 창원 39건, 울산 38건, 전주 36건, 광주 33건, 원주 32건, 청주 30건, 제주 30건을 선정하여 농산물을 수거하였다. 해당 지역의 도매시장, 대형마트에서 유통되고 있는 다소비 농산물 15품목을 대상으로 하였으며 곡류(쌀 48건), 두류(대두 36건), 서류(감자 34건), 버섯류(버섯 28건), 채소류(고추 등 223건), 과일류(사과 등 166건)를 총 535건 수거하였다. 시료는 식품공전 일반시험법의 검체의 처리[8]에 따라 품목별 사용부위를 균질화하여 밀봉된 용기에 담아 -20°C에 보관하고 실험에 사용하였다.

표준원액 및 표준용액의 조제

LC-MS/MS 및 GC-MS/MS 분석대상 농약 465종은 식품공전 및 국제식품규격위원회(CODEX)의 잔류물의 정의에 따라 대사체와 이성질체를 포함한 Kemidas (Suwon, Korea), Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Germany), Chem Service (West Chester, PA, USA), HPC standards (Cunnersdorf, Deutschland), AccuStandard (New Haven, CT, USA), Wako (Osaka, Japan)에서 구입하여 사용하였다. 각각의 표준원액을 혼합하여 혼합 표준용액을 제조한 뒤, 일정한 농도가 되도록 아세토니트릴로 희석하였다. 표준원액과 표준용액은 모두 갈색병에 담아 -20°C에 보관하여 사용하였다.

추출 및 정제

시료의 전처리 방법은 식품공전 다성분 시험법-제2법에 따라[8] 시료 10 g을 정밀히 달아 50 mL 원심분리관에 넣고 (곡류 및 두류의 경우, 시료 5 g을 정밀히 달아 물 5 mL 넣은 후 30분간 방치) 아세토니트릴 10 mL를 넣은 뒤 1분간 강하게 흔들어 추출하였다. 추출물에 무수황산마그네슘 4 g과 염화나트륨 1 g, 구연산이나트륨·1.5수화물 0.5 g, 구연산삼나트륨·2수화물 1 g을 넣고 1분간 흔들고 4°C,

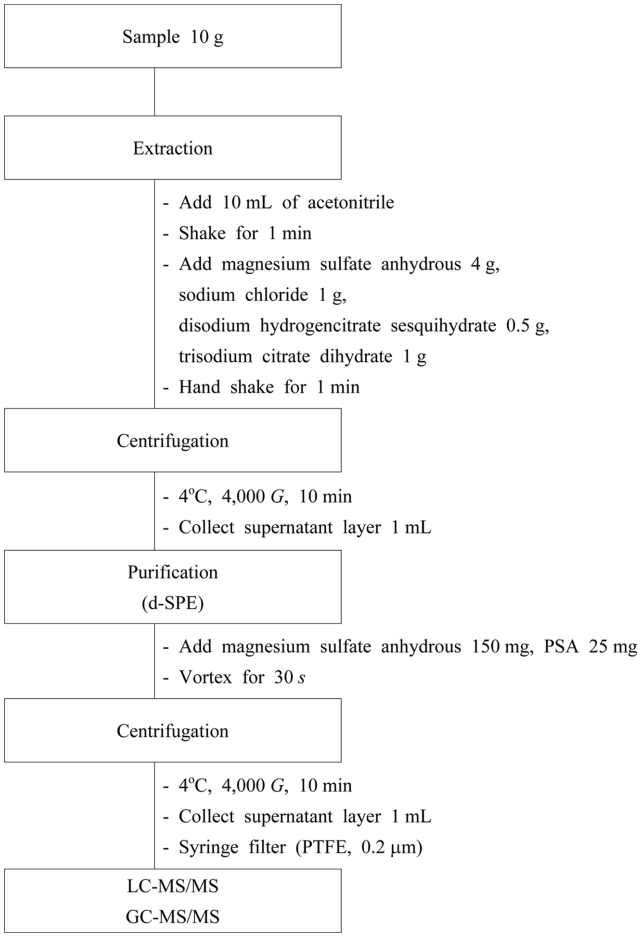

Fig. 1. Flow chart for 465 pesticides analysis.

4,000 *G*에서 10분간 원심분리하여 상층액 1 mL를 취하였다. 무수황산마그네슘 150 mg과 1차 2차 아민 25 mg이 미리 담겨져 있는 2 mL 원심분리관에 상층액 1 mL를 넣고 30초간 강하게 흔들어 섞은 다음 원심분리하여 층을 분리하여 상층액을 멤브레인 필터(PTFE, 0.2 μm)로 여과한 후 이를 시험용액으로 사용하였다(Fig. 1).

기기 분석조건

기기 분석에 사용한 LC-MS/MS는 Shiseido사의 Nanospace Nasca (Tokyo, Japan)와 AB Sciex (Framingham, MA, USA)사의 QTRAP® 4500 장비를 사용하였다. 분석용 컬럼은 OSAKA SODA (Osaka, Japan)사의 capcellcore C_{18} (2.1 mm × 100 mm, 2.7 μm)을 사용하였다(Table 1). GC-MS/MS는 Agilent (Santa Clara, CA, USA)사의 7890B GC system과 7010 GC/MS Triple Quad, DB-5MS UI 컬럼 (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm)을 사용하였다(Table 2).

시험법 유효성 검증

농산물 다성분 시험법은 'CODEX 가이드라인(CAC/GL 40)'과 식품의약품안전처 식품의약품안전평가원의 '식품등 시험법 마련표준절차에 관한 가이드라인(2016)'을 근거로 하여 시험법의 직선성(linearity), 검출한계(limit of detection, LOD), 정량한계(limit of quantification, LOQ), 정확도(accuracy) 및 정밀도(precision)에 대한 유효성을 검증하였다[10,11]. 혼합표준용액을 희석하여 matrix-matched 방법으로 0.005-0.2 mg/L의 농도 범위에 대한 검량선을 작성하였고, 검량선의 상관계수(coefficient of correlation, R^2)를 구하였다. LOD와 LOQ는 크로마토그램 상에서 신호 대 잡음비(S/N ratio)가 각각 3 및 10 이상으로 하였다. 시험법의 정확도 및 정밀도를 평가하기 위하여 무처리 시료에 분석대상 농약의 LOQ, 2 × LOQ, 10 × LOQ에 해당하는 농도로 5반복으로 수행하였으며, 평균 회수율과 변동계수(coefficient of variation, CV)를 계산하여 시험법의 정확도 및 정밀도를 확인하였다.

Table 1. Analytical condition of LC-MS/MS for 222 pesticides

Instrument			
LC	Shiseido Nanospace Nasca		
MS/MS	AB Sciex Triple Quad 4500		
LC condition			
Column	Capcellcore C_{18} (2.1 mm × 100 mm, 2.7 μm)		
Flow rate	0.2 mL/min		
Injection volume	2 μL		
Oven temp.	40°C		
Mobile phase	A : 5 mM ammonium acetate, 0.1 % formic acid in water		
	B : 5 mM ammonium acetate, 0.1 % formic acid in methanol		
Gradient	Time (min)	A (%)	B (%)
	0.0	95	5
	1.0	95	5
	3.0	40	60
	13.0	0	100
	18.0	0	100
	18.1	95	5
	25.0	95	5
MS/MS condition			
Collision gas	N_2		
Ionization mode	ESI(Positive or Negative mode)		
Electrospray Voltage	(+) 4500 V / (−) 4500 V		

Table 2. Analytical condition of GC-MS/MS for 243 pesticides

Instrument			
GC	7890B GC system		
MS/MS	GC/MS Triple Quad		
GC condition			
Column	DB-5MS (30 m×0.25 mm, 0.25 μm)		
Flow rate	1.2 mL/min (He)		
Injection volume	1 μL		
Injection mode	splitless		
Oven temp.	Rate (°C/min)	Temperature (°C)	Hold (min)
	Initial	60	0
	20	180	0
	5	300	5
MS/MS condition			
Ionization mode	Electron ionization (EI)		
Transfer line temp.	280°C		
Ion source temp.	280°C		

Results and Discussion

유효성 검증

대표 농산물 2종 (고추, 감귤)을 이용하여 시험법의 유효성 검증을 수행하였다. 분석 대상 농약 465종의 혼합표준용액을 아세토니트릴로 희석하고 무처리 추출물을 이용하여 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1 그리고 0.2 mg/L 농도의 검량선을 작성한 후 직선성을 확인하였다. 직선성의 상관계수는 0.99이상으로 고추와 감귤에서 높은 직선성을 보

였다. 465종 농약에 대한 LOD는 0.003 mg/kg, LOQ는 0.01 mg/kg으로 나타났다. 본 연구에서 모든 대상 농약의 LOD는 식품공전 실무해설서에서 규정하고 있는 수준인 0.05 mg/kg 이하로 잔류허용기준 준수여부를 판별하기에 문제가 없을 것으로 판단되었다[12].

본 시험법의 LOQ, 2 × LOQ, 10 × LOQ 농도로 고추와 감귤에서의 회수율 실험을 수행하였다. 농산물에서 각 농도별 평균 회수율은 60.3-119.8%와 61.7-119.9%이었고, 변동계수는 각각 19.6%와 24.8%이하로 확인되었다. 이 결과는 'CODEX 가이드라인(CAC/GL 40)'[10] 및 '식품등 시험법 마련표준절차에 관한 가이드라인(2016)'[11]에 따라 0.01 mg/kg에서 회수율 60-120%, 반복 간 변동계수 ≤30%, 0.02 및 0.1 mg/kg은 회수율 70-120%, 반복 간 변동계수 ≤20%에 만족하는 것을 확인하였다. 상기의 검증 결과를 통해 본 시험법이 모니터링 수행에 적합하다고 판단하였으며 농산물 15품목, 535건에 대한 모니터링을 수행하였다.

품목별 잔류농약 분석 결과

2021년 2월부터 10월까지 전국에서 유통되는 다소비 농산물 15품목을 대상으로 잔류실태조사를 하였다. 수거 농산물 535건 중 288건에서 91종(중복 검출 포함)의 잔류농약이 검출되어 53.8%의 검출률을 나타내었으며 검출된 농약은 식품의약품안전처에서 고시한 잔류허용기준에 따라 판정하였고, 잔류허용기준이 설정되어 있지 않은 품목은 PLS 기준인 0.01 mg/kg을 적용하였다. 분류별 검출현황을 보면 과일류 86.1%, 채소류 54.3%, 곡류 39.6% 순으로 높은 검출률을 보인 반면, 버섯류, 서류, 두류에서는 5% 미만으로 나타났다. 검출된 과일류 143건 중 사과에서 40건(100%), 복숭아 31건(96.7%), 감 25건(92.6%), 감귤 33건(91.7%), 바나나 14건(45.2%)이었고 채소류 121건 중 고추 40건(97.6%), 오이 25건(78.1%), 토마토 21건(61.8%), 배추 18건(46.2%), 무 17건(42.5%) 순으로 높은 검출률을 보였으며, 양파는 불검출이었다. 곡류에서는 쌀 19건(39.6%)이 검출되었고 서류와 두류에서는 감자 1건(2.9%), 대두 1건(2.8%)의 낮은 검출률을 보였다(Table 3). 이러한 결과는 Kang 등[13]과 Park 등[14], Jeong 등[15]에서 실시한 잔류실태조사 결과 중 양파, 감자, 대두에서 검출률이 0%인 것과 비슷한 결과로 나타났다.

사과, 복숭아, 감귤 등 과일류와 고추의 검출률이 특히 높은데, 사과는 재배 기간이 길고 병해충 제거를 위해 농약을 지속적으로 살포하고[16], 감귤은 수확 전·후로 농약이 광범위하게 사용되고 저장 과정에서 부패방지를 위해 농약을 사용하여[17] 검출률이 높게 나타난 것으로 보인다. 복숭아의 경우, 표면에 존재하는 털로 인하여 표면적과 부착량이 증가하여 털의 유무에 따라 농약 부착량이 약 2배 정도 차이가 생기며, 작물 표면의 상태와 표면을 구성하고 있는 matrix, 비표면적의 크기 등이 부착량 및 잔류량에 영향을 미친다고 알려져 있다[18]. 고추는 일정한 수확기

Table 3. Detailed results of pesticides detected in samples

Type	Commodity	No. of samples	No. of detected samples	Detection rate (%)
Fruits	Apple	40	40	100.0
	Banana	31	14	45.2
	Mandarin	36	33	91.7
	Peach	32	31	96.9
	Persimmon	27	25	92.6
	Sub total	166	143	86.1
Vegetables	Cucumber	32	25	78.1
	Korean cabbage	39	18	46.2
	Onion	37	0	0.0
	Pepper	41	40	97.6
	Radish	40	17	42.5
	Tomato	34	21	61.8
	Sub total	223	121	54.3
Cereals	Rice	48	19	39.6
Mushrooms	Mushroom	28	3	10.7
Potatoes	Potato	34	1	2.9
Pulses	Soybean	36	1	2.8
Total		535	288	53.8

동안 지속적으로 수확하는 연속수확 작물로서 여러 농약이 동시에 검출되어 검출률이 높을 수 있다[19].

잔류허용기준 초과

농약 검출 시, 식품의약품안전처 고시 「식품의 기준 및 규격」의 잔류허용기준을 따르며 잔류허용기준이 없는 경우 0.01 mg/kg를 일률적으로 적용하였다[9]. 잔류허용기준을 초과한 농산물은 535건 중 1건(0.2%)으로 배추에서 diniconazole이 0.18 mg/kg이 검출되어 기준치의 약 2배를 초과하였다. Diniconazole은 triazole계 살균제로 배, 사과, 마늘 등에서 붉은별무늬병, 녹병 등을 방제하는데 사용되고 있으며 백합과 배추에서는 생장억제 목적으로 사용되고 있다[13]. Dinicoanzole은 쌈추, 깻잎 등 엽채류에서 지속적으로 부적합이 발생하고 있는데[20,21] 이는 상품의 크기가 상품성에 미치는 영향이 높기 때문에 살균용과 더불어 농산물에서 많이 사용되고 있는 것으로 사료된다[20].

농약 성분별 검출 결과

사용 목적에 따라 검출된 91종 농약을 분류하여 Table 4에 나타내었다. 살균제 42종, 살충제 48종, 살선충제 1종이 검출되었으며 개별 농약 중 검출 빈도가 높은 농약은 dinotefuran (91건), carbendazim (75건), tebuconazole (61건), pyraclostrobin (59건)으로 나타났다.

Dinotefuran는 neonicotinoid계 농약으로 광범위한 스펙트럼을 가지고 있어 널리 사용되고 있으며, nicotinic acetylcholine receptor (nAChR)의 시냅스 후막에 작용하여 정상적인 아세틸콜린의 결합을 차단하는 작용기작을 가지고 있다[22]. 또한 침투성 살충제로 접촉독과 섭식독을 통하여 살충효과를 나타내며, 감, 감귤, 고추, 무, 사과 등 다양한 농작물에서 깍지벌레류, 노린재류, 가루이류, 진딧물류, 총채벌레류 등을 방제하기 위해 사용하고 있다.

Carbendazim은 benomyl의 분해 산물이며, 곡류, 과일류 등 광범위하게 사용되는 benimidazole계 침투성 살균제로 microtubule의 생합성 과정 중 β-tubulin subunit에 결합하여 α,β-dimer 형성을 저해하는 작용기작을 가지고 있으며[23], 잿빛곰팡이병, 탄저병, 흰가루병을 방제하기 위해 사용되는 약제로 국내뿐만 아니라 수입과정 중 방역용으로 빈번하게 사용되는 수확 후 살균제로도 사용하고 있다[24,25].

침투성 살균제인 tebuconazole은 triazole계 농약으로 lanosterol-14α-demethylase (CYP51A1)의 기능을 저해함으

Table 4. The Frequency of pesticides residue in sample

Classification	Pesticide	Frequency of detection	Detection conc. (mg/kg)	Detection rate (%)
Fungicide	Amisulbrom	1	0.06	
	Azoxystrobin	19	0.01-0.53	
	Boscalid	31	0.01-0.09	
	Carbendazim	75	0.01-2.80	
	Cyazofamid	1	0.04	
	Cyprodinil	4	0.02-0.07	
	Diethofencarb	2	0.03-0.06	
	Difenoconazole	37	0.01-0.28	
	Diniconazole	3	0.01-0.18	
	Famoxadone	1	0.13	
	Fenoxanil	4	0.01-0.03	
	Ferimzone	9	0.01-0.06	
	Fluazinam	15	0.02-0.25	
	Fludioxonil	11	0.01-0.58	
	Fluopicolide	3	0.01-0.06	
	Fluopyram	7	0.01-0.06	
	Flutriafol	7	0.01-0.15	
	Fluxapyroxad	7	0.01-0.02	
	Hexaconazole	6	0.01-0.08	
	Imazalil	3	0.67-2.21	
	Isopyrazam	1	0.03	
	Kresoxim-methyl	2	0.01	
	Mandestrobin	1	0.01	
	Mefentrifluconazole	3	0.03-0.17	
	Metconazole	15	0.01-0.28	

Table 4. (Continued) The Frequency of pesticides residue in sample

Classification	Pesticide	Frequency of detection	Detection conc. (mg/kg)	Detection rate (%)
Fungicide	Metrafenone	1	0.01	
	Myclobutanil	2	0.03-0.09	
	Penthiopyrad	4	0.01-0.07	
	Procymidone	6	0.02-0.76	
	Propamocarb	9	0.01-0.69	
	Propiconazole	7	0.01-0.82	
	Pydiflumetofen	3	0.01	
	Pyraclostrobin	59	0.01-0.38	
	Pyraziflumid	1	0.01	
	Pyribencarb	3	0.02-0.08	
	Pyrimethanil	2	0.02-0.04	
	Tebuconazole	61	0.01-2.68	
	Tetraconazole	7	0.01-0.06	
	Thiabendazole	3	0.98-2.10	
	Tricyclazole	8	0.01-0.04	
	Trifloxystrobin	25	0.01-0.15	
	Triflumizole	2	0.01-0.02	
	Sub total	471		43.1
Insecticide	Acephate	2	0.01-0.06	
	Acetamiprid	43	0.01-0.17	
	Bifenthrin	24	0.01-0.08	
	Bistrifluron	2	0.02-0.05	
	Buprofezin	32	0.01-0.97	
	Chlorantraniliprole	15	0.01-0.06	
	Chlorfenapyr	45	0.01-0.75	
	Chlorfluazuron	1	0.01	
	Chlorpyrifos	18	0.01-0.89	
	Clothianidin	13	0.01-0.13	
	Cyantraniliprole	18	0.01-0.08	
	Cyclaniliprole	1	0.03	
	Cyenopyrafen	3	0.01-0.03	
	Cyflumetofen	4	0.02-0.23	
	Deltamethrin	7	0.01-0.05	
	Dichlorvos	1	0.02	
	Diflubenzuron	27	0.01-0.32	
	Dinotefuran	91	0.01-0.48	
	Emamectin_B1a	1	0.02	
	Etofenprox	26	0.01-1.56	
	Etoxazole	8	0.01-0.09	
	Fenazaquin	4	0.01-0.09	
	Fenpyroximate	1	0.02	
	Flonicamid	39	0.01-0.36	
	Flubendiamide	6	0.01-0.05	
	Flupyradifurone	4	0.02-0.55	
	Fluxametamide	19	0.01-0.47	
	Hexythiazox	5	0.02-0.13	
	Imidacloprid	8	0.01-0.15	
	Indoxacarb	7	0.01-0.47	
	Isoprothiolane	1	0.02	

Table 4. (Continued) The Frequency of pesticides residue in sample

Classification	Pesticide	Frequency of detection	Detection conc. (mg/kg)	Detection rate (%)
Insecticide	Lufenuron	15	0.01-0.13	
	Metaflumizone	13	0.01-0.47	
	Methoxyfenozide	8	0.01-0.10	
	Phenthoate	2	0.01-0.02	
	Phorate	2	0.02-0.03	
	Pyflubumide	6	0.01-0.17	
	Pyridaben	10	0.01-0.25	
	Spinetoram	2	0.01	
	Spirodiclofen	10	0.01-0.10	
	Spiromesifen	11	0.01-0.20	
	Sulfoxaflor	26	0.01-0.30	
	Tebufenozide	3	0.01-0.02	
	Tebufenpyrad	1	0.04	
	Teflubenzuron	3	0.01-0.02	
	Tetraniliprole	3	0.01-0.02	
	Thiacloprid	7	0.01-0.10	
	Thiamethoxam	20	0.01-0.11	
	Sub total	618		56.6
Nematicide	Imicyafos	3	0.01-0.03	0.3
	Total	1092	0.01-2.80	-

로써 세포막의 주성분인 ergosterol의 생합성을 저해하는 작용기작을 가지고 있으며[26,27] 고추, 사과, 양파, 토마토 등의 작물에서 탄저병, 잎마름병, 흰가루병 등을 방제하기 위해 사용하고 있다[28].

Pyraclostrobin은 methoxy carbamate계 농약으로 미토콘드리아의 내막의 복합체 III를 구성하는 cytochrome bc1(ubiquinol oxidase)의 기능을 저해하는 작용기작을 가지고 있으며[29] 감, 고추, 딸기, 복숭아, 사과 등의 작물에서 녹병, 흰가루병, 탄저병 등을 방제하기 위해 사용하고 있다[30].

검출 빈도가 높은 4개 성분 모두 침투성 농약으로 작물의 뿌리, 줄기, 잎으로부터 식물체내로 흡수 이행되기 때문에 외부 환경조건보다는 작물체내에서의 분해에 의해서 소실되므로 잔류기간이 일반적으로 길게 나타난 것으로 보인다. 2021년 실시한 잔류실태조사에서 검출된 농약은 하나의 성분만 검출되는 경우도 있으나 2종 이상의 농약이 동시에 검출되기도 하였다. 이는 혼합제 농약의 사용, 토양 내 잔류농약의 이행, 주변의 다른 농작물에 살포된 농약으로 인한 오염 등으로 인하여 다성분의 농약이 검출된 것으로 예상된다.

Acknowledgement

본 연구는 2021년도 식품의약품안전평가원 “신규 시험법 대상 농약에 대한 농산물 중 잔류실태 조사(21161농축산363)”의 연구개발비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

국문요약

본 연구는 국내 유통 농산물 535건을 대상으로 잔류농약 실태조사를 수행하였다. 서울 등 13개 지역에서 수거한 농산물 시료를 QuEChERS법으로 추출한 후 d-SPE로 정제하여 LC-MS/MS 및 GC-MS/MS로 분석하였다. 농산물 15품목 535건 중 14품목 288건에서 잔류농약이 검출(53.8%)되었으며, 검출된 농산물은 사과 40건, 고추 40건, 감귤 33건, 복숭아 31건, 기타 품목 144건이었다. 이 중 잔류허용기준을 초과한 농산물은 배추 1건으로, diniconazole이 0.18 mg/kg으로 기준치의 약 2배 검출되었다. 총 검출된 농약은 91종으로 살균제 42종, 살충제 48종, 살선충제 1종이었으며, dinotefuran 91건, carbendazim 75건, tebuconazole 61건, pyraclostrobin 59건이 가장 빈번하게 검출되었다. 따라서 상기의 결과를 통해 과일류 및 채소류에 대한 지속적인 잔류실태조사가 필요할 것으로 사료된다.

Conflict of interests

The authors declare no potential conflict of interest.

ORCID

Ji-Yeon Bae https://orcid.org/0000-0003-4872-9143
Da-Young Yun https://orcid.org/0000-0003-1499-2584

Nam Suk Kang https://orcid.org/0009-0007-4373-7861
Won Jo Choe https://orcid.org/0000-0001-6545-7317
Yong-Hyeon Jeong https://orcid.org/0000-0002-7789-0836
Gui Hyun Jang https://orcid.org/0000-0002-4974-3097
Guiim Moon https://orcid.org/0000-0002-3726-6748

References

1. Yu, J.S., Lim, T.H., Lee, D.W., Status of registered fungicides and insecticides by toxicity, formulation and classification in Korea since 1980s. *Korean J. Pestic. Sci*., **24**, 19-33 (2020).
2. Yoo, N.Y., Kim, K.Y., Kim, Y.S., Kim, S.T., Song, S.H., Lim, J.H., Han, Y.L., Choi, H.J., Kim, Y.H., Seo, J.H., Choi, O.K., Analysis of pesticide residues in stalk and stem vegetables marketed in northern Gyeonggi-do. *J. Food Hyg. Saf.,* **37**, 149-158 (2022).
3. Bae, C.H., Cho, K.W., Kim, Y.S., Park, H.J., Shin, K.S., Park, Y.K., Lee, K.S., Honeybee toxicity by residues on tomato foliage of systemic insecticides applied to the soil. *Korean J. Pesti. Sci.*, **17**,178-184 (2013).
4. Kim, J.Y., Lee, S.M., Lee, H.J., Chang, M.I., Kang, N.S., Kim, N.S., Kim, H.J., Cho, Y.J., Jeong, J.Y., Kim, M.K., Rhee, G.S., Monitoring and risk assessment of pesticide residues for circulated agricultural commodities in Korea-2013. *J. Appl. Biol. Chem.*, **57**, 235-242 (2014).
5. 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).
6. Chung, S.J., Kim, H.Y., Kim, J.H., Yeom, M.S., Cho, J.H., Lee, S.Y., Monitoring of pesticide residues and risk assessment in some fruits on the market in Incheon. *Korean J. Environ. Agric.,* **33**, 111-120 (2014).
7. Do, J.A., Lee, H.J., Shin, Y.W., Choe, W.J., Chae, K.R., Kang, C.S., Kim, W.S., Monitoring of pesticide residues in domestic agricultural products. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.,* **39**, 902-908 (2010).
8. Ministry of Food and Drug Safety, (2023, March 20). Food Code. Retrieved from https://www.mfds.go.kr/brd/m_211/view.do?seq=14626&srchFr=&srchTo=&srchWord=&srchTp=&itm_seq_1=0&itm_seq_2=0&multi_itm_seq=0&company_cd=&company_nm=&page=1
9. Ministry of Food and Drug Safety, (2023, March 20). Pesticides MRLs in agricultural commodities. Retrieved from https://various.foodsafetykorea.go.kr/fsd/#/ext/Document/FC
10. Codex Alimentarius Commission, (2023, March 20) Guidelines on standard procedures for preparing analysis method. Retrieved from https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/sh-proxy/en/?lnk=1&url=https%253A%252F%252Fworkspace.fao.org%252Fsites%252Fcodex%252FStandards%252FCXG%2B40-1993%252Fcxg_040e.pdf
11. Ministry of Food and Drug Safety, (2023, March 20). Guidelines on standard procedures for preparing analysis method. Retrieved from https://www.mfds.go.kr/brd/m_1060/view.do?seq=12920&srchFr=&srchTo=&srchWord=&srchTp=&itm_seq_1=0&itm_seq_2=0&multi_itm_seq=0&company_cd=&company_nm=&page=69
12. Ministry of Food and Drug Safety, 2017. Analytical practices manual for pesticide residues in foods. 5th edition, Ministry of food and drug safety, Cheong ju, Korea, pp. 78-79.
13. Kang, N.S., Kim, S.C., Kang, Y.J., Kim, D.H., Jang, J.W., Won, S.R. Hyun, J.H., Kim, D.E., Jung, I.Y., Rhee, G.S., Shin, Y.M., Joung, D.Y., Kim, S.Y., Park, J.Y., Kwon, K.S., Ji, Y.A., Monitoring and exposure assessment of pesticide residues in domestic agricultural products. *Korean J. Pesti. Sci.*, **19**, 32-40 (2015).
14. Park, B.K., Kwon, S.H., Yeom, M.S., Han, S.Y., Kang, M.J., Seo, S.J., Joo, K.S., Heo, M.J., Monitoring and risk assessment of pesticide residues in school foodservice agricultural products in Incheon. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **53**, 470-478 (2021).
15. Jeong, J.Y., Sung, G.H., Cho, H.N., Jung, M.G., Lee, S.Y., Park, S.W., Kim, B.J., A survey on pesticide residues in agricultural products for Juice on the market in Busan. *The Annual Report of Busan Metropolitan City Institute of Health & Environment*, **31**, 329-338 (2022).
16. Lee, K.B., Kim, N.W., Song, N.S., Lee, J.H., Jung, S.M., Shin, M.H., Choi, S.S., Kim, J.H., Sung, S.Y., A safety survey of pesticide residues in fruit products circulated in Chungcheongnam-do Province. Korea. *J. Food Hyg. Saf.*, **34**, 421-430 (2019).
17. Choi, S.J., Kim, E.J., Lee, J.I., Cho, I.S., Park, W.H., Hwang, I.S., Kim, M.S., Kim, G.H., Determination of post-harvest fungicide in citrus fruits using LC-MS. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **45**, 409-415 (2013).
18. Lee, H.D., Kyung, K.S., Kwon, H.Y., Ihm, Y.B., Kim, J.B., Park, S.S., Kim, J.E. Residue characteristics of hexaconazole and chlorothalonil in several fruits. *Korean J. Pesti. Sci.*, **8**, 107-111 (2004).
19. Kim, H.J., Cho, H.C., Lee, J.H., Ku, P.T., Na, Y.R., Lee, I.S., Kim, K.A, Hwang, I.Y., Kim, C.H., A study on the pesticide residues of circulating pepper powder in Busan area (2010). *The Annual Report of Busan Metropolitan City Institute of Health & Environment*, **20**, 62-66 (2010).
20. Yang, Y.S., Gang, G.R., Lee, S.M., Kim, S.G., Lee, M.G., Choi, E.N., Seo, K.W., Kim, E.S., Kim, J.H., Survey on pesticide residues and risk assessment of agricultural products from wholesale market in Gwangju (2014-2016). *Korean J. Pesti. Sci*., **21**, 341-354 (2017).
21. Ryu, K.Y., Kim, J.P., Park, D.W., Lee, D.V., Song, N.J., Cho, B.S., Seo, K.W., Kim, S.H., A statistical analysis of pesticide residues on leafy vegetables selling at agricultural wholesale markets in Gwangju. *Korean J. Pesti. Sci*., **24**, 91-104 (2020).
22. Pang, S., Lin, Z., Zhang, W., Mishra, S., Bhatt, P., Chen, S., Insights into the microbial degradation and biochemical mechanisms of neonicotinoids. *Front. Microbiol.*, **11** (2020).

23. Vela-Corcía, D., Romero, D., de Vicente, A., Pérez-García, A., Analysis of β-tubulin-carbendazim interaction reveals that binding site for MBC fungicides does not include residues involved in fungicide resistance. *Sci. Rep.*, **8** (2018).
24. Bhattacherjee, A.K., Pandey, B.K., Dissipation of carbendazim in mango after pre- and post-harvest treatments. *J. Plant Protect. Sci.*, **2**, 65-70 (2010).
25. Medina, A., Mateo, R., Valle-Algarra, F.M., Mateo, E.M., Jiménez, M., Effect of carbendazim and physicochemical factors on the growth and ochratoxin A production of Aspergillus carbonarius isolated from grapes. *Int. J. Food Microbiol.*, **119**, 230-235 (2007).
26. Sehnem, Nicole T., Souza-Cruz, P., Peralba, Maria Do Carmo R., Ayub, Marco A. Záchia, Biodegradation of tebuconazole by bacteria isolated from contaminated soils. *J. Environ. Sci. Health B*, **45**, 67-72 (2010).
27. Dubey, J.K., Patyal, S.K., Katna, S., Shandil, D., Devi, N., Singh, G., Singh, G., Persistence and dissipation kinetics of tebuconazole in apple, tomato, chilli and onion crops of Himachal Pradesh, India. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, **27**, 11290-11302 (2020).
28. Wijntjes, C., Weber, Y., Höger, S., Nguyen, K.T., Hollert, H., Schäffer, A., Decelerated degradation of a sulfonylurea herbicide in four fungicide-treated soils. *Environ. Sci.: Adv.*, **1**, 70-82 (2022).
29. Yin, Y.N., Kim, Y.K., Xiao, C.L., Molecular characterization of pyraclostrobin resistance and structural diversity of the cytochrome b Gene in botrytis cinerea from apple. *Phytopathology*, **102**, 315-322 (2012).
30. Gao, Y., Yang, S., Li, X., He, L., Zhu, J., Mu, W., Liu, F., Residue determination of pyraclostrobin, picoxystrobin and its metabolite in pepper fruit via UPLC-MS/MS under open field conditions. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **182**, 109445 (2019).