pISSN 1229-1153 / eISSN 2465-9223 *J. Food Hyg. Saf.*
Vol. 38, No. 4, pp. 202~210 (2023)
https://doi.org/10.13103/JFHS.2023.38.4.202

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

한국에서 유통되는 화분식품의 잔류농약 함량 분석

김병태* · 김재관 · 손미희 · 조영선 · 한나은 · 최종철 · 이성남 · 박명기 · 박용배
경기도보건환경연구원 안산농수산물검사부

Investigation of Various Pesticide Residues in Commercial Bee Pollen Products Sold in South Korea

Byeong-Tae Kim*, Jae-Gwan Kim, Mi-Hui Son, Young-Sun Cho, Na-Eun Han, Jong-Cheol Choi, Seong-Nam Lee, Myoung-Ki Park, Yong-Bae Park
Ansan Agricultural and Fishey Products Inspection Center, Gyeonggi Province Institute of Health and Environment, Ansan, Korea

(Received February 7, 2023/Revised June 19, 2023/Accepted June 19, 2023)

ABSTRACT - To analyze the pesticide residues in commercial bee pollen products in South Korea, 61 samples were collected and screened for 339 pesticides. Results revealed that approximately 34% (>LOQ) of samples were contaminated with at least one pesticide. The pesticide residue detection rates of domestic and imported samples were 31% and 44%, respectively. Furthermore, the pesticide residue detection rate of online distribution (60%) was higher than that of offline distribution (27%). Fifteen pesticides were discovered in bee pollen, and pendimethalin, chlorfenvinphos, chlorpyrifos, and fluazinam were detected in 7, 6, 3, and 2 order of frequency, respectively. Even though its concentration was low, chlorfenvinphos which is banned in food crops in the United States, European Union, and Korea, was detected in bee pollen samples commonly. Therefore, continuous investigation of pesticide residues in bee pollen products and their acceptance criteria is required for safety.

Key words: Bee pollen, Pesticide residues, Food

꿀벌은 꽃가루 매개 곤충의 하나로 전세계적으로 농작물 재배에 중요한 역할을 하고 있다[1]. 유럽에서는 84%의 농작물이 꿀벌을 통한 화분매개가 필요하다고 보고하고 있고, 한국에서는 꿀벌 화분매개 가치를 약 6조원 정도로 평가하고 있다[2]. 그러나 1990년대부터 미국과 유럽에서 꿀벌 개체수가 감소하는 벌집군집붕괴현상(Colony Collapse Disorer; CCD)이 보고된 이후, 한국에서도 이러한 현상이 관찰되고 있다. CCD의 원인으로는 잔류농약 노출, 기생충 및 바이러스, 기후변화, 영양결핍 등 매우 다양하다[3].

최근까지 농약사용은 농작물의 생산성을 비약적으로 높여왔고, 인구증가와 더불어 인류의 생존에 중요한 역할을 해왔다[4]. 농약은 농작물에만 국한되지 않고, 공기, 토양, 물, 수분매개곤충 등에 부정적인 영향을 주었다[5]. 농약사용은 주요 수분매개곤충 중의 하나인 꿀벌의 생존에 악영향을 주어 그 개체수가 감소할 수 있다는 연구결과가 있고[6], 이는 꿀벌의 생존뿐만 아니라 꿀벌의 부산물인 화분식품(벌화분)을 섭취하는 사람에게까지 잔류농약에 노출될 가능성이 있음을 시사한다[7]. 실제로 유럽, 미국 및 아시아에서는 벌화분에서 잔류농약이 검출되었다고 보고된 사례가 있다[8-24]. 유럽의 12개국에서 수거한 107개 벌화분 샘플의 잔류농약 검사를 진행한 결과, 약 66% 의 샘플에서 1개 이상의 농약 성분이 검출되었다[25]. 태국의 경우, 155개 벌화분 샘플을 분석한 결과, 1개 이상의 농약 성분 검출률이 75% 로 나타났다[16].

벌화분 샘플에서 농약 검출률이 높은 결과를 바탕으로 아르헨티나, 브라질, 스웨덴, 불가리아, 폴란드 등은 벌화분에 대한 농약검출 기준을 규정하고 있다[26,27]. 한국의 경우, 벌화분 원료를 최초 수입시에만 69종의 잔류농약 검사를 시행하고 있고, 완제품으로 수입시에는 잔류농약 검

*Correspondence to: Byeong-Tae Kim, Ansan Agricultural and Fishery Products Inspection Center, Gyeonggi Province Institute of Health and Environment, Ansan 15507, Korea
Tel: +82-31-8008-9775, Fax: +82-31-438-5871
E-mail: vgcaptin@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.

사를 시행하고 있지 않다[28]. 현재 한국에서 생산된 화분식품의 경우, 원료 및 완제품 모두 잔류농약 검사를 의무적으로 시행하고 있지 않고 있다. 또한 화분식품의 잔류농약 검출에 대한 한국에서의 연구결과는 부족한 실정이다. 따라서, 본 연구는 한국에서 유통되는 한국산 및 수입산 화분식품의 잔류농약 함량을 분석하여, 화분식품의 안전성 확보에 기초자료를 제공하고자 하였다.

Materials and Methods

대상시료

2022년 2월부터 5월까지 한국에서 유통되는 한국산 및 수입산 화분가공품 총 61건을 수거하였다. 수거된 시료는 2020년 9월부터 2022년 4월까지 생산된 제품이었다. 수거 장소는 오프라인의 경우, 경기도내 대형마트 및 로컬푸드 직매장에서 26건을 수거하였고, 온라인의 경우, 대형 온라인 쇼핑몰을 통해 35건을 수거하였다.

표준물질 및 시약

잔류농약 분석 전처리용으로 Acetonitrile (Burdick & Jackson, Muskegon, MI, USA), Methanol (Thermo Fisher Scientific), 3rd distilled water (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA), QuEChERS Extraction Kit (BEKOlut®, Bruchmühlbach-Miesau, Germany), QuEChERS Purification Kit (BEKOlut®)를 사용하였다.

경기도 보건환경연구원에서 잔류농약 339종(Table 5) 분석시 사용하는 표준품으로 LC-MS/MS Mixture (AccuStandard, New Haven, CT, USA), GC-MS/MS Mixture (AccuStandard)가 사용되었다. 모든 표준용액은 –20°C에서 보관되었다.

분석법

시료의 추출은 식품공전 7.1.2.2 다성분 시험법-제2법에 따라 추출하였다[34]. 화분 시료 10 g을 정밀히 측정하여 50 mL polypropylene cenrifuge tube에 넣고, 3차 증류수 15 mL를 첨가하였다. Homogenizer (CAS, Seoul, Korea)를 사용하여 화분 검체를 균질(homogenization) 한 후 10분간 방치하였다. 용기(tube)에 10 mL Acetonitrile 및 QuEChERS Extraction Kit (4 g $MgSO_4$; 1 g NaCl; 1 g Na_3Citrate; 0.5 g Na_2HCitrate)를 첨가하여 1분간 강하게 흔들고, 4°C, 10분간 4000 rpm으로 원심분리하였다. 상층액(Acetonitrile층) 1 mL를 2 mL polypropylene cenrifuge tube에 옮기고, QuEChERS Purification Kit (25 mg PSA, 150 mg $MgSO_4$)를 첨가하여 혼합(vortexing)하였다. 원심분리한 후, 상층액을 0.2 μm syringe filter (Whatman, Maidstone, UK)로 여과후 GC-MS/MS (Gas Chromatography tandem mass spectrometry) 및 LC-MS/MS (Liquid Chromatography tandem mass spectrometry)의 시험용액으로 사용하였다.

Methomyl 분석의 경우, 식품공전 7.1.2.20 시험법에 따라 시료를 추출하였다[34]. 화분 시료 4 g을 정밀히 측정하여 3차 증류수 6 mL가 들어있는 50 mL polypropylene centrifuge tube에 넣었다. Homogenization 과정을 거친 후, 10분간 방치하고, Acetonitrile 20 mL 및 NaCl 2 g을 넣어 강하게 흔들고 3500 rpm에서 5 분간 원심분리하였다. 상층액(Acetonitrile층) 1.2 mL를 180 mg 및 1차 2차 아민 30 mg이 들어간 2 mL polypropylene centrifuge tube에 넣고 vortexing 하여 원심분리한 후 상층액을 시험용액으로

Table 1. Analytical condition of LC-MS/MS for screening pesticide residue in bee pollen samples

LC (Nanospace NASCA)	MS/MS (QTRAP4500)		
Column	CAPCELL CORE C18 (Length: 150 mm, Particle size: 2.7 μm, I.D.: 2.1 μm)		
Column Temp.	40°C		
Flow rate	0.3 mL/min, 2 μL inject		
Detecter	MSD (MRM)		
Mobile phase	Min.	A (%)	B (%)
	Initial	95	5
	1	95	5
	1.5	70	30
	12	2	98
	16	2	98
	16.1	95	5
	20	95	5
	A: 0.1% formic acid, 5 mM Ammonium formate in DW B: 0.1% formic acid, 5 mM Ammonium formate in MeOH		

Tabel 2. Analytical condition of GC-MS/MS for screening pesticide residue in bee pollen samples

GC (TRACE 1310)	MS/MS (TSQ9000)		
Column	TG-5SILMS (Length: 30 m, I.D.: 0.25 μm, Flilm: 0.25 μm)		
Carrier gas	Helium, 1 mL/min		
Injection mode	Splitless mode Volume: 1 μL		
Temperature	Injection Temp.: 280°C Transfer line Temp.: 280°C Ion source Temp.: 280°C		
Oven condition		Rate (°C/min)	Temp. (°C)	Hold (min)
	Initial		70	3
	1	15	160	0
	2	5	300	3

하여 LC-MS/MS 분석하였다.

전처리 과정을 거친 시험용액의 잔류농약 분석은 GC-MS/MS (TRACE1310-TSQ9000) 및 LC-MS/MS (QTRAP4500, AB Sciex, Framingham, MA, USA) 장비를 사용하여 식품공전 7.1.2.2 다성분 시험법-제2법에 따라 분석하였다. 잔류농약 분석항목은 GC-MS/MS 분석항목은 161종이고, LC-MS/MS 분석항목은 178종으로 총 339종을 분석하였다. 분석기기의 조건은 Table 1 및 Table 2와 같다.

분석법 검증

유효성 검증을 위해 직선성(Linearity), 검출한계(LOD, Limit of detection) 및 정량한계(LOQ, Limit of quantification), 정확도(accuracy)을 측정하였다(Table 3). 직선성(Linearty)는 예상되는 시료의 농도범위인 10-200 μg/kg의 표준용액 5개(10, 25, 50, 100, 200 μg/kg)를 제조하여 GC-MS/MS 및 LC-MS/MS 분석하여 얻어진 피크의 면적으로 검량선을 작성하였고, 각 시험물질의 검량선 결정계수(R^2)를 측정하였다. LOD 및 LOQ는 국제의약품규제조화위원회(International Council for Harmonization of Technical Requirements for Pharmaceuticals for Human Use, ICH)의 가이드라인에 따라 측정하였다.

$$LOD = 3.3 \times \frac{\text{The standard deviation of the response } (\delta)}{\text{The slope of the calibration curve (S)}}$$

$$LOD = 10 \times \frac{\text{The standard deviation of the response } (\delta)}{\text{The slope of the calibration curve (S)}}$$

정확도(Accuracy)는 회수율 시험으로 검증하였다. 잔류농약이 검출되지 않은 화분 시험용액에 잔류농약 표준용액을 첨가하여 100 μg/kg의 농도로 만들고 화분 잔류농약 분석법을 적용하여, 처리량 대비 분석결과를 비교하였다. 회수율은 3회 반복수행하여 분석오차를 산출 및 검증하였다.

Results and Discussion

유효성 검증 결과

직선성(Linearity)의 경우, 5개의 농도의 표준용액을 사용하였을 때 검출된 15종의 성분 모두 결정계수(R^2)가 0.9826이상으로 분석방법을 신뢰할 수 있는 수준이었다. 민감도(Sensitivity)의 경우, LOD 및 LOQ를 측정하여 평가하였고, 분석기기에서 검출된 총 15종의 잔류농약을 Table 3에 표시하였다. LOD값의 범위는 0.003-0.006 mg/kg 였고, LOQ값의 범위는 0.009-0.018 mg/kg 로 한국 기준인 0.05 mg/kg 이하의 검출한계 기준에 적합하였다[39]. 정확도(Accuracy)의 경우, 분석법의 회수율을 측정하여 평가하였는데, 범위는 84.3±1.5-99.9±0.9% 로 한국기준인 회수율(70-120%) 및 상대표준편차(20% 이하)에 적법하였고[40], Diflubenzuron의 회수율이 가장 낮고, Boscalid의 회수율이 가장 높았다. Presicision의 경우, RSD (Relative Standard Deviation)을 측정하여 평가하였고, 분석한 15종 성분 모두 RSD값이 20% 이하로 나타나 국제식품규격위원회 가이드라인의 잔류농약 분석 기준(Codex Alimentarius Commission, CAC/GL40) 및 식품의약품안전평가원의 '식

Table 3. Parameters of Linearity, LOD, LOQ and recovery of detected pesticides

Pesticide	Class	Linearity	LOD[1)] (mg/kg)	LOQ[2)] (mg/kg)	Recovery (%)±RSD
Boscalid	Fungicide	0.9922	0.005	0.014	99.9±0.9
Diphenylamine	Fungicide	0.9991	0.005	0.015	96.6±5.5
Fluopyram	Fungicide	0.9941	0.004	0.013	96.6±5.6
Fluxapyroxad	Fungicide	0.9898	0.004	0.012	98.0±1.9
Kresoxim-methyl	Fungicide	0.9985	0.003	0.009	97.8±3.0
Pendimethalin	Herbicide	0.9929	0.005	0.014	93.7±5.6
Tebuconazole	Fungicide	0.9963	0.004	0.011	95.9±5.0
Chlorpyrifos	Insecticide	0.9964	0.004	0.011	95.6±4.9
Piperonyl butoxide	Pesticide synergist	0.9925	0.004	0.012	92.6±6.6
Carbaryl	Insecticide	0.9926	0.004	0.014	86.5±9.5
Chlorfenvinphos	Insecticide	0.9905	0.006	0.018	92.8±8.1
Diflubenzuron	Insecticide	0.9826	0.005	0.015	84.3±1.5
Methomyl	Insecticide	0.9960	0.003	0.009	93.3±12.9
Fluazinam	Fungicide	0.9984	0.005	0.016	87.1±18.7
Teflubenzuron	Insecticide	0.999	0.006	0.017	90.8±12.7

[1)] LOD: Limit of detection.
[2)] LOQ: Limit of quantification.

품등 시험법 마련 표준절차에 관한 가이드라인(2016)'에 적합한 수준이었다.

잔류농약 성분별 분석 결과

화분검체에서 잔류농약 성분별 분석결과를 보면, 총 15종의 잔류농약이 검출되었고, fungicide (7건), insecticide (6건), herbicide (1건), pesticide synergist (1건)이 검출되어 fungicide와 insecticide 계열의 농약이 주로 검출됨을 알 수 있었다. 세부적으로는 Pendimethalin (11.5%), Chlorfenvinphos (9.8%), Chlorpyrifos (4.9%), Fluazinam (3.3%), Fluxapyroxad (1.6%), Tebuconazole (1.6%), Fluopyram (1.6%), Pipronyl butoxide (1.6%), Carbaryl (1.6%), Diphenylamine (1.6%), Boscalid (1.6%), Methomyl (1.6%), Kresoxim-methyl (1.6%), Teflubenzuron (1.6%), Diflubenzuron (1.6%)이 각각 검출되었다(Table 4).

가장 많이 검출된 Pendimethalin의 경우, 한국산 화분검체에서만 검출되었다는 것을 알 수 있었다. Pendimethalin은 잡초 발아 전후를 모두 억제하는 디니트로아닐린계제초제로, Cell division 및 Cell elongation을 저해한다고 알려져 있고, 유럽, 북미, 아시아 등 여러 작물에서 사용되고 있다[29]. 따라서 한국에서도 Pendimethalin 사용이 왕성하고, 그에 따라 벌화분에서 잔류농약 검출률이 높은 것을 알 수 있었다. 이번 조사결과 벌화분 속 Pendimethalin의 농도는 19.6-28.3 μg/kg로(Table 4), 벌에 대한 독성수준(LD50>11 μg a.i./bee)은 Green (Relatively Non-toxic)으로 보고되고 있기 때문에, CCD의 원인으로서의 가능성은 한국에서 낮아 보였다[30].

본 연구결과 Chlorfenvinphos 성분의 검출률이 두 번째(9.8%)로 높게 나타났는데(Table 4), 이는 Chlorfenvinphos 성분이 다빈도로 검출된다는 해외 연구결과와 일치하였다[31]. 검출농도는 24.9-75.3 μg/kg 으로 검출된 검체 중 약 83%가 수입산(스페인산) 검체였고(Table 4), 스페인에서 벌화분의 잔류농약 모니터링 연구결과에서도 Chlorfenvinphos의 검출률이 높았다[31]. Chlorfenvinphos는 Colinesterase inhbitor로 작용하여, 제초제 및 구충제로 사용되었지만[32], 스위스를 제외한 미국(1991)과 유럽(2006)에서 식용작물에 사용이 금지되어 있고[33], 한국의 경우도 2021년부터 농산물의 잔류농약 허용기준을 삭제하여[34], 식용작물에서는 Chlorfenvinphos 사용을 금지하고 있는데, 국내 유통 벌화분 검체의 9.8%에서 Chlorfenvinphos가 검출되었다. 그 원인으로는 벌이 화분을 채취할 때, 식용작물에만 국한되어 화분을 채취하지 않기 때문인 것으로 사료된다. 잔류농약은 식용작물 이외에도 건축, 주거 및 상업용으로 사용될 수 있기 때문에 식용작물에 Chlorfenvinphos의 사용을 금지한다고 해도 벌화분에서는 검출될 가능성이 있고, 유럽에서는 사용금지 이후 10년이 지난 후에도 여전히 벌화분에서 Chlorfenvinphos가 검출되고 있었다[31]. 현재 한국에서는 생산되는 벌화분의 잔류농약 검사를 시행하고 있지 않고, 기준도 설정되어 있지 않다. 수입산 벌화분의 경우, 최초 수입시 잔류농약 69종을 검사하도록 되어 있는데, 사용금지된 Chlorfenvinphos는 69종에 포함되어 있지 않아 이를 섭취하는 사람에게 유해물질이 노출될 가능성이 있다[28].

Table 4. Concentration and frequency of detection of pesticide residues

Pesticide	Class	Positive cases	Frequency of detection (%)	Concentration (μg/kg)	
				Mean	Max.
Pendimethalin	Herbicide	7	11.5	19.6	28.3
Chlorfenvinphos	Insecticide	6	9.8	24.9	75.3
Chlorpyrifos	Insecticide	3	4.9	16.4	40.8
Fluazinam	Fungicide	2	3.3	117.0	375.4
Fluxapyroxad	Fungicide	1	1.6	16.7	16.7
Tebuconazole	Fungicide	1	1.6	16.7	16.7
Fluopyram	Fungicide	1	1.6	21.4	21.4
Piperonylbutoxide	Synergist	1	1.6	20.9	20.9
Carbaryl	Insecticide	1	1.6	30.8	30.8
Diphenylamine	Fungicide	1	1.6	28.7	28.7
Boscalid	Fungicide	1	1.6	23.3	23.3
Methomyl	Insecticide	1	1.6	28.1	28.1
Kresoxim-methyl	Fungicide	1	1.6	20.2	20.2
Teflubenzuron	Insecticide	1	1.6	39.5	39.5
Diflubenzuron	Insecticide	1	1.6	16.2	16.2

이번 연구결과 세 번째로 검출률(4.9%)이 높았던 Chlorpyrifos는 검출농도가 16.4-40.8 μg/kg 로(Table 4), Chlorfenvinphos와 마찬가지로 Colinesterase inhibitor로 작용하여 살충제로 사용되고 있다[35]. 사람에게 독성영향은 Class II (moderately hazardous to humans)로 구분되어[36], 2020년부터 유럽연합에서는 Chlorpyrifos 사용을 금지하고 있고, 미국은 2021년부터 식용작물에 Chlorpyrifos 사용을 금지하고 있다[37]. 한국은 2024년부터 농산물의 Chlorpyrifos 잔류허용기준을 폐지하여 사용을 금지할 예정이다[34]. 현재 한국에서는 농산물에 Chlorpyrifos를 빈번히 사용하고 있지만, 2024년부터는 식용작물에 사용을 금지할 예정이라 농산물에 Chlorpyrifos가 검출되지 않을 것으로 예상하고 있다. 그러나 벌화분에서 Chlorfenvinphos가 꾸준히 검출되는것과 마찬가지로 사용금지된 10년 이후에도 검출될 가능성이 있기 때문에 지속적인 모니터링이 필요할 것으로 보인다.

네 번째로 검출률이 높은 Fluazinam의 경우, 3.3%의 검출률이지만 최소농도는 117.0 μg/kg 이고, 최고농도는 375.4 μg/kg으로 벌화분 잔류농약 성분 중 가장 높은 농도로 검출되었다(Table 4). 모두 한국산 검체에서 검출되었으며, 미토콘드리아에서 oxidative phosphorylation의 uncoupler로 작용하는 광범위 항곰팡이제로 농업에서 흔히 사용되는 농약으로 알려져 있다[38]. 벌에 대한 독성수준(LD50>2-11 μg a.i./bee)은 Yellow (Moderately Toxic)로 알려져 있어[30], 벌화분 섭취에 따른 잔류된 Fluazinam 성분에 대한 안전성 조사가 필요할 것으로 보인다.

대만 위생복리부에서는 그 지역에서 판매되는 벌화분의 잔류농약을 분석하여 다수 검출되는 농약에 대한 인체 안정성 조사 및 기준 설정을 통해 아족시스트로빈(Azoxystrobin) 등 9가지의 농약 잔류 허용치 기준을 설정하고 있다[41]. 한국도 마찬가리로 앞서 언급한 4개의 잔류농약 성분을 고려하여 잔류농약 허용 기준 설정이 필요할 것으로 보인다.

화분 검체 잔류농약 분석 결과

한국에서 유통되는 화분검체 총 61건을 339종 잔류농약 분석한 결과, 21건의 검체에서 농약성분이 검출되었고, LOQ 값 이상으로 잔류농약 검출률은 34% 였다.

산지별 분석 결과를 보면, 한국산 검체의 잔류농약 검출률은 31%(>LOQ)였고, 수입산 검체의 잔류농약 검출률은 44%(>LOQ)로, 수입산 검체에서 더 높은 비율로 잔류

Table 5. List of 339 pesticides analyzed by GC-MS/MS and LC-MS/MS

GC-MS/MS (161)			LC-MS/MS (178)		
Alachlor	Fenobucarb	Phenthoate	Acephate	Fluazinam	Phorate
Aldrin & Dieldrin	Fenothiocarb	Phosalone	Acetamiprid	Flubendiamide	Phoxim
Anilofos	Fenoxanil	Phosmet, PMP	Aldicarb	Fludioxonil	Picarbutrazox
Benfuresate	Fenpropimorph	Phosphamidon	Ametoctradin	Flufenacet	Piperophos
BHC	Fenpyrazamine	Picoxystrobin	Amisulbrom	Flufenoxuron	Probenazole
Bifenthrin	Fenthion : MPP	Piperonyl butoxide	Azinphos-methyl	Fluopicolide	Propamocarb
Boscalid	Fipronil	Pirimicarb	Azoxystrobin	Flupyradifurone	Propoxur
Bromobutide	Fluacrypyrim	Pirimiphos-ethyl	Benalaxyl	Flusulfamide	Prosulfocarb
Bromopropylate	Fluazifop-butyl	Pirimiphos-methyl	Bendiocarb	Fluthiacet-methyl	Pydiflumetofen
Buprofezin	Flucythrinate	Pretilachlor	Benthiavalicarb-iso-propyl	Flutolanil	Pyflubumide
Butachlor	Fluensulfone	Procymidone	Benzobicyclon	Flutriafol	Pyraclonil
Cadusafos	Flumioxazine	Profenofos	Benzoximate	Fluxametamide	Pyraclostrobin
Carbophenothion	Fluopyram	Prometryn	Benzyladenine, 6-Benzyl aminopurine	Fomesafen	Pyraziflumid
Carboxin	Fluquinconazole	Propanil	Bistrifluron	Forchlorfenuron	Pyrazolate
Chlordane	Flusilazole	Propiconazole	Bromacil	Fosthiazate	Pyrazoxyfen
Chlorfenapyr	Flutianil	Propisochlor	Cafenstrole	Hexaconazole	Pyribencarb
Chlorobenzilate	Fluxapyroxad	Propyzamide(Pronamide)	Carbaryl	Hexaflumuron	Pyribenzoxim
Chlorpropham	Formothion	Prothiofos	Carbendazim	Hexazinone	Pyributicarb
Chlorpyrifos	Fthalide, Phthalide	Pyraclofos	Carpropamide	Imazalil	Pyridaben
Chlorpyrifos-methyl	Heptachlor	Pyraflufen-ethyl	Chlorantraniliprole	Imibenconazole	Pyridaphenthion

Table 5. (Continued) List of 339 pesticides analyzed by GC-MS/MS and LC-MS/MS

GC-MS/MS (161)			LC-MS/MS (178)		
Clomazone	Hexythiazox	Pyrazophos	Chlorfenvinphos	Imicyafos	Pyrifluquinazon
Cyflufenamid	Indanofan	Pyriftalid	Chlorfluazuron	Imidacloprid	Pyrimidifen
Cyprodinil	Indoxacarb	Pyrimethanil	Chloridazon	Inabenfide	Pyrimisulfan
Deltamethrin (=Tralomethrin)	Ipconazole	Pyriminobac-methyl	Chromafenozide	Ipfencarbazone	Pyriofenone
Diazinon	Iprobenfos	Quinalphos	Clofentezine	Iprovalicarb	Pyroquilon
Dichlobenil	Isazofos	Quinoxyfen	Clothianidin	Isoxaben	Quinoclamine
Diclofop-methyl	Isofenphos	Quintozene	Cyantraniliprole	Linuron	Saflufenacil
Dicloran	Isoprocarb	Silafluofen	Cyazofamid	Lufenuron	Sedaxane
Dicofol	Isoprothiolane	Simeconazole	Cyclaniliprole	Malathion	Sethoxydim
Diethofencarb	Isopyrazam	Simetryn	Cycloprothrin	Mandestrobin	Simazine
Difenoconazole	Isotianil	Spiromesifen	Cyenopyrafen	Mandipropamid	Spinetoram
Dimepiperate	Kresoxim-methyl	Spiroxamine	Cyflumetofen	Mecarbam	Spinosad, spinosyn
Dimethametryn	Lindane, γ-BHC	Tebuconazole	Cymoxanil	Mefenacet	Spirodiclofen
Dimethenamid	Mepanipyrim	Tebufenpyrad	Cyproconazole	Mefentrifluconazole	Sulfentrazone
Dimethylvinphos	Mepronil	Tebupirimfos	Daimuron, Dymron	Metaflumizone	Sulfoxaflor
Diniconazole	Metalaxyl	Tecnazene	Dichlorvos	Metamifop	Tebufenozide
Diphenamid	Methidathion	Tefluthrin	Diclosulam	Metconazole	Tebufloquin
Diphenylamine	Methoxychlor	Terbacil	Diflubenzuron	Methabenzthiazuron	Teflubenzuron
Dithiopyr	Metolachlor	Terbutryn	Dimethoate	Methamidophos	Tepraloxydim
Endosulfan	Metribuzin	Tetraconazole	Dinotefuran	Methiocarb	Terbufos
Endrin	Myclobutanil	Tetradifon	Disulfoton	Methoxyfenozide	Terbuthylazine
EPN	Nitrapyrin	Thifluzamide	Diuron	Metobromuron	Tetraniliprole
Epoxiconazole	Nuarimol	Thiometon	Dodine	Metolcarb	Thenylchlor
Ethalfluralin	Oxadiazon	Tolclofos-methyl	Emamectin benzoate, B1a	Metrafenone	Thiabendazole
Ethion	Oxadixyl	Triadimefon	Esprocarb	Mevinphos	Thiacloprid
Ethoprophos (Ethoprop)	Oxyfluorfen	Triadimenol	Ethaboxam	Monocrotophos	Thiamethoxam
Ethychlozate	Paclobutrazol	Tri-allate	Ethiofencarb	Napropamide	Thiazopyr
Etoxazole	Parathion	Triazophos	Etofenprox	Norflurazon	Thidiazuron
Etridiazole	Parathion-Methyl	Trifloxystrobin	Etrimfos	Ofurace	Thiobencarb
Fenamidone	Penconazole	Triflumizole	Famoxadone	Omethoate	Tiadinil
Fenarimol	Pendimethalin	Trifluralin	Fenamiphos	Orysastrobin	Tolfenpyrad
Fenbuconazole	Penflufen	Vinclozolin	Fenazaquin	Oryzalin	Triafamone
Fenclorim	Penthiopyrad	Zoxamide	Fenhexamid	Oxadiargyl	Triazamate
Fenitrothion : MEP	Pentoxazone		Fenoxaprop-ethyl	Oxamyl	Tricyclazole
			Fenoxycarb	Oxathiapiprolin	Triflumuron
			Fenpyroximate	Oxaziclomefone	Triticonazole
			Fensulfothion	Oxydemeton-methyl	Valifenalate
			Fentrazamide	Pencycuron	Vamidothion
			Ferimzone	Penoxsulam	
			Flonicamid	Phenothrin	

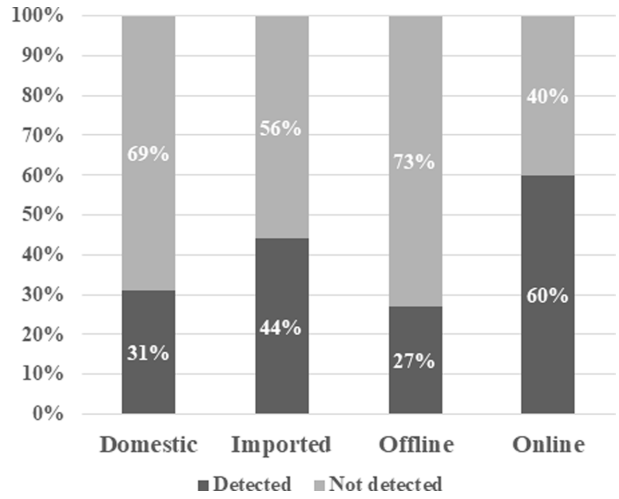

Fig. 1. Detection rate (>LOQ) of pesticide residues in bee pollen samples classified by origin and distribution channel

농약이 검출되는 것을 알 수 있었다. 한국산 검체의 경우 70% 정도가 잔류농약 오염이 되어 있지 않았고, 수입산의 경우 약 절반만(56%) 잔류농약 오염이 되지 않은 결과를 통해 한국에서 유통되는 화분 검체도 잔류농약 오염이 심각하다는 것을 알 수 있었다(Fig. 1).

유통 경로별 분석결과를 보면, 오프라인(현지 매장구매)으로 수거한 검체의 잔류농약 검출률은 27%(>LOQ)였고, 온라인으로 수거한 검체의 잔류농약 검출률은 60%(>LOQ)였다. 온라인 수거 검체의 잔류농약 검출률이 오프라인보다 2배 이상 높은 원인은 온라인으로 수입산 화분 검체를 수거하고, 오프라인으로 한국산 검체만 수거하여, 이러한 차이가 나타난 것으로 보인다 (Fig. 1).

화분 검체 잔류농약 분석 결과 3개 중 1개라는 상당히 높은 비율의 잔류농약 검출률이 나타났다. 수입산 화분에서 잔류농약 검출률이 높고, 그 잔류농약 성분 또한 식품에 사용이 금지된 농약이 검출된 것으로 보아 수입산 화분 잔류농약 검사 기준을 강화해 최초 수입시에만 잔류농약 검사를 일회성으로 하는 것이 아니라, 원산지별 사용금지 농약 검출 여부를 파악하여 특정 원산지 화분에 대한 검사 빈도를 증가시켜야 할 것으로 보인다.

국문요약

현재까지 한국 벌화분 잔류농약 함량 조사는 벌이 농약에 노출된 정도를 파악하기 위한 목적으로 분석되어 왔고, 식품의 관점에서 벌화분의 잔류농약 함량 연구는 보고된 바 없었다. 본 연구는 화분가공품으로서 식용으로 판매되는 벌화분 제품의 잔류농약 함량 모니터링을 통해 한국에서 유통되는 벌화분에서 잔류농약이 얼마나 검출되는지를 파악하였다. 조사 결과 다양한 농약 성분들이 벌화분에 잔류되어 있었고, 그 중에서 Chlorfenvinphos, Chlorpyrifos 같이 식용작물에서 사용금지된 농약들이 포함되어 있었다. 벌의 활동범위는 식용작물에 국한되어 있지 않기 때문에, 식용작물에만 제한적 농약사용 등의 인위적 관리만으로는 식용 벌화분의 유해물질로부터 안전성을 확보하는 것이 불가능하다는 것을 파악할 수 있었다. 따라서, 식용 벌화분의 잔류농약 안전성에 대한 연구 및 기준 설정이 필요할 것으로 보인다. 또한, 벌화분 원료와 완제품의 성상적 차이가 미미하고 주로 완제품 형태로 유통된다는 것을 고려하였을 때, 원료에만 기준을 두어 잔류농약 검사를 하는 것이 아니라 벌화분의 완제품에서도 잔류농약 검사가 필요할 것으로 보인다.

Conflict of interests

The authors declare no potential conflict of interest.

ORCID

Byeong-Tae Kim https://orcid.org/0000-0002-2812-2240
Jae-Gwan Kim https://orcid.org/0000-0001-9967-8214
Mi-Hui Son https://orcid.org/0000-0002-3841-4861
Young-Sun Cho https://orcid.org/0000-0003-4192-1335
Na-Eun Han https://orcid.org/0000-0001-7693-2769
Seong-Nam Lee https://orcid.org/0000-0003-4242-9932
Myoung-Ki Park https://orcid.org/0000-0002-9056-5499
Yong-Bae Park https://orcid.org/0000-0002-7095-4614

References

1. Jung, C.E., Integrated Pollinator-Pest Management (IPPM) Strategy as Future Apple IPM. *Korean J. Appl. Entomol.*, **60**, 145-154 (2021).
2. Jung, S.M., Relation between the honey bee mortality and the pesticide residue detected during the pear and apple blooming season. PhD thesis, Andong National University, Andong, Korea (2017).
3. Vanengelsdorp, D., Evans, J.D., Saegerman, C., Mullin, C., Haubruge, E., Nguyen, B.K., Frazier, M., Frazier, J., Cox-Foster, D., Chen, Y., Underwood, R., Tarpy, D.R., Pettis, J.S. Colony Collapse Disorder: A Descriptive Study. *PLoS One.*, **4**, e6481 (2009).
4. Lee, K.Y., Lee, S.G., Lee, Y.B., Kim, N.J., Kim, J.H., Choi, Y.S., Kang, P.D., Yoon, H.J., Current status of honeybee production for pollination service in 2013. *Korean J. Apic.,* **29**, 245-256 (2014).
5. Böhme, F., Bischoff, G., Zebitz, C.P.W., Rosenkranz, P., Wallner, K., Pesticide residue survey of pollen loads collected by honeybees (Apis mellifera) in daily intervals at three agricultural sites in South Germany. *PLoS One*, **13**, e0199995 (2018).

6. Brittain, C., Potts, S.G., The potential impacts of insecticides on the life-history traits of bees and the consequences for pollination. *Basic Appl. Ecol.*, **12**, 321-331 (2011).
7. Végh, R., Csóka, M., Sörös, C., Sipos, L., Food safety hazards of bee pollen – A review. *Trends Food Sci. Technol.*, **114**, 490-509 (2021).
8. Muli, E., Kilonzo, J., Dogley, N., Monthy, G., Kurgat, J., Irungu, J., Raina, S., Detection of pesticide residues in selected bee products of honeybees (Apis melllifera L.) colonies in a preliminary study from seychelles archipelago. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.,* **101**, 451-457 (2018).
9. Niell S, Jesús F, Pérez C, Mendoza Y, Díaz R, Franco J, Cesio V, Heinzen H., QuEChERS adaptability for the analysis of pesticide residues in beehive products seeking the development of an agroecosystems sustainability monitor. *J. Agric. Food Chem.*, **63**, 4484-4492 (2015).
10. de Oliveira, R.C., Queiroz, S.C.D.N., da Luz, C.F.P., Porto, R.S., Rath, S., Bee pollen as a bioindicator of environmental pesticide contamination. *Chemosphere,* **163**, 525-534 (2016).
11. Fulton, C.A., Huff Hartz, K.E., Fell, R.D., Brewster, C.C., Reeve, J.D., Lydy, M.J., An assessment of pesticide exposures and land use of honey bees in Virginia. *Chemosphere*, **222**, 489-493 (2019).
12. Mullin, C.A., Frazier, M., Frazier, J.L., Ashcraft, S., Simonds, R., Vanengelsdorp, D., Pettis, J.S., High levels of miticides and agrochemicals in north American apiaries: Implications for honey bee health. *PLoS One*, **5**, e9754 (2010).
13. Stoner, K.A., Eitzer, B.D., Using a hazard quotient to evaluate pesticide residues detected in pollen trapped from honey bees (Apis mellifera) in Connecticut. *PLoS One*, **8**, e77550 (2013).
14. Drummond, F.A., Ballman, E.S., Eitzer, B.D., Du Clos, B., Dill, J., James, D., Exposure of honey bee (Apis mellifera L.) colonies to pesticides in pollen. *Environ. Entomol*., **47**, 378-387 (2018).
15. Nai, Y.S., Chen, T.Y., Chen, Y.C., Chen, C.T., Chen, B.Y., Chen, Y.W., Revealing pesticide residues under high pesticide stressin Taiwan's agricultural environment probed by fresh honey Bee (Hymenoptera: Apidae) pollen. *J. Econ. Entomol.*, **110**, 1947-1958 (2017).
16. Chaimanee, V., Chantawannakul, P., Khongphinitbunjong, K., Kamyo, T,. Pettis, J.S., Comparative pesticide exposure to Apis mellifera via honey bee-collected pollen in agricultural and non-agricultural areas of Northern Thailand. *J. Apic. Res.,* **58**, 720-729 (2019).
17. Tong, Z., Duan, J., Wu, Y., Liu, Q., He, Q., Shi, Y., Yu, L., Cao, H., A survey of multiple pesticide residues in pollen and beebread collected in China. *Sci. Total Environ.,* **640-641**, 1578-1586 (2018).
18. Lambert, O., Piroux, M., Puyo, S., Thorin, C., L'Hostis, M., Wiest, L., Buleté, A., Delbac, F., Pouliquen, H., Widespread occurrence of chemical residues in beehive matrices from apiaries located in different landscapes of western France. *PLoS One.*, **8**, e67007 (2013).
19. Calatayud-Vernich, P., Calatayud, F., Simó, E., Picó, Y., Pesticide residues in honey bees, pollen and beeswax: Assessing beehive exposure. *Environ. Pollut.*, **241**, 106-114 (2018).
20. Tosi, S., Costa, C., Vesco, U., Quaglia, G., Guido, G., A 3-year survey of Italian honey bee-collected pollen reveals widespread contamination by agricultural pesticides. *Sci. Total Environ.*, **615**, 208-218 (2018).
21. Beyer, M., Lenouvel, A., Guignard, C., Eickermann, M., Clermont, A., Kraus, F., Hoffmann, L., Pesticide residue profiles in bee bread and pollen samples and the survival of honeybee colonies—a case study from Luxembourg. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.,* **25**, 32163-32177 (2018).
22. Friedle, C., Wallner, K., Rosenkranz, P., Martens, D., Vetter, W., Pesticide residues in daily bee pollen samples (April–July) from an intensive agricultural region in Southern Germany. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.,* **28**, 22789-22803 (2021).
23. Pohorecka, K., Skubida, P., Miszczak, A., Semkiw, P., Sikorski, P., Zagibajło, K., Teper, D., Kołtowski, Z., Skubida, M., Zdańska, D., Bober, A., Residues of neonicotinoid insecticides in bee collected plant materials from oilseed rape crops and their effect on bee colonies. *J. Apic. Sci.,* **56**, 115-134 (2013).
24. Roszko, M.Ł., Kamińska, M., Szymczyk, K., Jędrzejczak, R., Levels of selected persistent organic pollutants (PCB, PBDE) and pesticides in honey bee pollen sample in poland. *PLoS One,* **11**, e0167487 (2016),
25. Greenpeace, (2023, June 19). The bee's burden: an analysis of pesticide residues in comb pollen (beebread) and trapped pollen from honey bees (Apis mellifera) in 12 uropean countries. Retrieved from https://www.greenpeace.org/static/planet4-international-stateless/2014/04/8318d052-469-the-bees-burden-2.pdf
26. Shahali, Y., Allergy after ingestion of bee-gathered pollen: influence of botanical origins. *Ann. Allergy Asthma Immunol.*, **114**, 250-251 (2015).
27. Thakur, M., Nanda, V., Composition and functionality of bee pollen: A review. *Trends Food Sci. Technol.*, **98**, 82-106 (2020).
28. Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), (2023, June 19). Regulations for Inspection of Imported Food. Retrieved from https://www.mfds.go.kr/brd/m_211/view.do?seq=14609&srchFr=&srchTo=&srchWord=&srchTp=&itm_seq_1=0&itm_seq_2=0&multi_itm_seq=0&company_cd=&company_nm=&page=6
29. Powles, S.B., Yu, Q., Evolution in Action: Plants Resistant to Herbicides. *Annu. Rev. Plant Biol.,* **61**, 317-347 (2010).
30. Nc State University College of Agriculture and Life Sciences, (2023, June 19). Pesticide Toxicity to Bees "Traffic Light". Retrieved from https://www.ncagr.gov/pollinators/documents/Bee%20Pesticide%20Risk%20Traffic%20Light%203-2-17.pdf
31. Bernal, J., Garrido-Bailón, E., Del, M.J., González, A.V., Martín, R., Diego, J.C., Jiménez, J.J., Bernal, J.L., Higes, M., Overview of pesticide residues in stored pollen and their

potential effect on bee colony (Apis mellifera) losses in Spain. *J. Econ. Entomol.*, **103**, 1964-1971 (2010).
32. Rickwood, C.J., Galloway, T.S., Acetylcholinesterase inhibition as a biomarker of adverse effect: A study of Mytilus edulis exposed to the priority pollutant chlorfenvinphos. *Aquat. Toxicol.*, **67**, 45-56 (2004).
33. Wexler, P., 2014. Encyclopedia of Toxicology, 3rd edition, Elsvier Inc., Alpharetta, GA, USA, pp. 851-854.
34. Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), Food code, MFDS, Cheongju, Korea (2022).
35. Sparks, T.C., Crossthwaite, A.J., Nauen, R., Banba, S., Cordova, D., Earley, F., Ebbinghaus-Kintscher, U., Fujioka, S., Hirao, A., Karmon, D., Kennedy, R., Nakao, T., Popham, H.J.R., Salgado, V., Watson, G.B., Wedel, B.J., Wessels, F.J., Insecticides, biologics and nematicides: Updates to IRAC's mode of action classification - a tool for resistance management. *Pestic. Biochem. Physiol.*, **167**, 104587 (2020).
36. WHO, 2019, The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification 2019, 2019 edition, WHO, Geneva, Switzerland, pp. 29
37. Eurofins Scientific, (2022, August 1). Ban of Chlorpyrifos and Chlorpyrifos-methyl in the EU and the USA. Retrieved from https://www.eurofins.de/food-analysis/food-news/food-testing-news/ban-of-chlorpyrifos-and-chlorpyrifos-methyl/
38. Guo, Z.J., Miyoshi, H., Komyoji, T., Haga, T., Fujita, T., Uncoupling activity of a newly developed fungicide, fluazinam [3-chloro-N-(3-chloro-2,6-dinitro-4-trifluoromethylphenyl)-5-trifluoromethyl-2-pyridinamine]. *BBA Bioenerg.*, **1056**, 89-92 (1991).
39. Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), Guidelines on standard procedures for preparing analysis method, MFDS, Cheongju, Korea, 15-16 (2016).
40. Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), (2022, January 27). Analytical practices manual for pesticide residues in foods(5th ed). Retrieved from https://www.foodsafetykorea.go.kr/residue/article/view.do?articleKey=18&searchTitleFlag=1&boardKey=0&menuKey=4&subMenuKey=5&currentPageNo=1
41. Taiwan Food and Drug Administration, "Standards for pesticide limits in foods", (2019, November 6). Retrieved from https://www.kati.net/file/down.do?path=/board/2019/11/&fileName=%5BKATI%5D+%EB%B9%84%EA%B4%80%EC%84%B8%EC%9E%A5%EB%B2%BD%EC%9D%B4%EC%8A%88_%EB%8C%80%EB%A7%8C%2C%EB%86%8D%EC%95%BD+%EC%9E%94%EB%A5%98+%ED%97%88%EC%9A%A9%EC%B9%98+%EC%88%98%EC%A0%95%EC%95%88+%EB%B0%9C%ED%91%9C.pdf.pdf