pISSN 1229-1153 / eISSN 2465-9223 *J. Food Hyg. Saf.*
Vol. 37, No. 4, pp. 260~270 (2022)
https://doi.org/10.13103/JFHS.2022.37.4.260

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

과일류의 부위별 잔류농약 함량 비교

문경은* · 박명기 · 배호정 · 이정희 · 이유나 · 김정선 · 강충원 · 이진희 · 최옥경
경기도보건환경연구원 농수산물검사부 안양농수산물검사소

Comparison of Pesticide Resideus in Fruits by Part

Kyeong-Eun Moon*, Myoung-Ki Park, Ho-Jeong Bae, Jung-Hee Lee, Yu-Na Lee, Jung-Sun Kim, Choong-Won Kang, Jin-Hee Lee, Ok-Kyung Choi
Anyang Agricultural and Fishery Products Inspection Center, Gyeonggi province Institute of Health and Environment, Suwon, Korea

(Received April 25, 2022/Revised August 09, 2022/Accepted August 10, 2022)

ABSTRACT - In this study, we tested for pesticide residues in 114 samples representing 20 different types of fruit circulating in Gyeonggido. A total of 341 pesticides were identified via a multi-residue method using GC-NPD, GC-ECD, GC-MSMS, and LC-MSMS. In whole fruit, pesticides were detected in 48 cases, with a concentration range of 0.0025-0.1663 mg/kg. In the peels, pesticides were detected in 85 cases, with a concentration range of 0.0026-4.7185 mg/kg and a higher average concentration than was found in whole fruit. In the pulp, pesticides were detected in 8 cases, with a concentration range of 0.0021-0.0993 mg/kg. In most of the peels, pesticides were detected below MRL. In the kiwi peel, deltamethrin (with an MRL of 0.05 mg/kg) was detected at 0.1020 mg/kg. Since MRLs are applied to whole fruit, these levels are not unsuitable for ingestion. However, washing is recommended before ingestion to promote healthier and safer inclusion of the peel in the diet. Continuous monitoring of the peel and pulp is indicated.

Key words: Pesticide residues, Fruits, Peel, Pulp

과일은 항산화능이 뛰어난 자원 중 하나로, 탄닌, 카테킨, 플라보노이드와 같은 폴리페놀 뿐 아니라 토코페롤, 비타민 C 등 비타민 성분이 풍부하다[1-4]. 페놀 화합물은 암, 당뇨 등과 같이 다양한 질병을 예방하는데 중요한 인자로 작용하고 있고[5], 플라보노이드계 화합물은 항균, 항암, 항염증작용 등 인체 내에서 질병의 원인이 되는 산화작용을 억제하는 효과를 가지고 있다[6]. 토코페롤, 비타민 C와 같은 비타민 성분 또한 대표적인 항산화 물질로, 산화를 감소시키고 예방하는 기능을 함으로써 생체의 기능을 방어하고 악화를 지연시키는 역할을 한다[7].

과일의 껍질은 전체 중량의 10-32%를 차지하지만 이러한 기능성 성분들이 많이 함유되어있어 항산화능이 두드러지는 부위로 보고되고 있다[3,4]. 여러 선행연구에 의하면 과일의 부위별 플라보노이드 함량은 과피 부위가 과육과 씨 부위보다 3배 이상 높았다[1-4]. 자두 등 11종의 과피에 대한 총 폴리페놀 함량이 전체적으로 높은 것으로 평가되었다[8]. 또한 유자, 탱자와 같은 감귤류, 백향과, 감, 복숭아, 사과 등 여러 과피의 항산화, 항염효과 등에 대한 연구가 활발히 이루어지며 과피 섭취의 중요성은 더욱 커져가고 있다[9-13]. 이에 따라 일상에서 섭취할 수 있는 방법 외에도 기능성 원료로써 식품개발에 활용되기도 한다[14-16].

농약은 농산물의 수확량을 증가시키고 병해충으로 인한 피해를 감소시키며 농산물의 품질향상 등 많은 장점이 있는 중요한 농업자재이다[17,18]. 작물에 살포된 농약은 환경조건이나 그 특성에 따라 감소하지만 일부는 자연에서 분해되지 않고 식품을 통해 체내에 축적될 가능성이 있기 때문에 안전한 사용을 위해 독성에 따라 관리되고 있다[17,19]. 농약이 농산물에 과다하게 잔류함을 방지하기 위해서 국가에서는 최대잔류허용기준과 농약안전사용 기준을 설정하여 출하일로부터 일정 기간 내에는 농약 살포를 금지하고 있다[20,21]. 국립농산물품질관리원에서 보고한 농산물의

*Correspondence to: Kyeong-Eun Moon, Anyang Agricultural and Fishery Products Inspection Center, Gyeonggi province Institute of Health and Environment, Suwon 16381, Korea
Tel: +82-31-8008-9765, Fax: +82-31-421-5452
E-mail: munke@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.

잔류농약 결과에 따르면 2015년부터 2019년까지 부적합률은 3.5-5.7% 수준이었으며, 전라남도 지역에서 유통중인 채소류의 잔류농약 모니터링 결과 38%의 검출률과 2.3%의 부적합률을 보였다[22,23]. 이러한 관리에도 불구하고 잔류농약에 관해 대부분의 소비자들은 농약은 잔류되어서는 안된다고 인식하고 있고, 기준량 이하의 잔류농약이라도 인체에 유해하다고 판단하고 있다. 그 이유는 잔류허용기준 이하라도 안전하지 않다고 생각하기 때문이라고 응답하여 개인적인 심리요인에 의해 판단하고 있다고 보고 되었다[24].

한편 인천지역의 유통되는 과일의 모니터링 결과 검출률은 56.3%였고, 부적합은 없었으며 과피 제거 후 검사한 결과 최대 98.6%의 잔류농약 제거효율을 보였다[25]. 또한 참외의 껍질 제거에 따른 농약 잔류량 감소에 대한 연구에서는 최대 96.6%가 감소하였다고 보고하였고, 풋귤의 가공방법에 따른 잔류특성에 관한 연구에서는 과일 전체와 과육으로 구분하여 착즙 후 분석한 결과 과육을 착즙한 시료에서는 대부분 잔류농약이 검출되지 않았다고 보고하였다[26-27].

따라서 본 연구에서는 건강에 이점이 많지만 살포된 농약이 직접 닿는 과피의 안전성을 확인하고, 부위별 잔류농약 함량 차이를 파악하여 더욱 건강한 과일류의 섭취를 위한 방법을 제시하기 위해 과일류의 부위별 농약 잔류량을 비교 분석하였다.

Materials and Methods

대상시료

2021년 1월부터 8월까지 경기도 내 유통매장과 온라인에서 유통되고 있는 과일류 및 박과과채류 114건을 수거하였다. 대상시료는 사과, 배, 감 등 20품목이다. 인과류 36건, 감귤류 29건, 핵과류 9건, 장과류 5건, 열대과일류 26건, 박과과채류 9건을 수거하였다. 수거한 품목은 Table 1과 같다.

농약 표준품 및 시약

분석대상 농약은 총 341종을 대상으로 하였다. GC (Gas Chromatography) 251종, LC (Liquid Chromatography) 90종을 분석하였고, 농약 표준물질은 Kemidas (태산, Gunpo, Korea) 제품을 사용하였다. 분석에 사용한 시약은 acetonitrile (Burdick & Jacson), dichloromethane (Burdick & Jacson), acetone (Wako, Osaka, Japan), methanol (Wako, Oksaca, Japan) 등을 사용하였다. 그 외의 시약들은 모두 잔류농약 분석용 및 GR급을 사용하였고 시료의 정제과정에서 SPE (Solid Phase Extraction)는 florisil cartridge (1000 mg, 6 mL, Agilent, Santa clara, CA, USA), amino-propyl cartridge (1000 mg, 6 mL, Agilent)를 사용하였다.

잔류농약 분석방법

시료는 식품공전(7.1.2.2)의 다종농약 다성분분석법(Multi Class Pesticide Multiresidue Methods)-제2법에 따라 분석하였다[28]. 과피와 과육을 분리한 후 대형분쇄기(Robot coupe, Vincennes, France)로 분쇄하여 약 50 g을 취하였다. Acetonitrile 100 mL을 가하고 균질기(OMNI, Kennesaw, GA, USA)를 이용하여 3,000 rpm으로 3분간 고속마쇄한 후 여과하였다. 여과한 여액은 sodium chloride 15 g이 담긴 분액깔때기에 넣어 1분간 심하게 흔든 후 정체하여 층분리를 시켰다. Acetonitrile층은 anhydrous sodium sulfate에 통과시켜 탈수하고 acetonitrile을 첨가하여 100 mL로 정용하였다. Acetonitrile층을 GC 분석용과 LC 분석용으로 각각 20 mL을 취하여 40°C 이하 수욕상에서 감압 농축하였다.

정제는 GC 분석과 LC 분석을 나누어 처리하였다. GC 분석은 미리 hexane 5 mL과 20% acetone/hexane 5 mL 로 활성화 한 florisil cartridge에 농축된 시료액을 20% acetone/hexane 4 mL에 녹인 후 cartridge에 넣어 용출시켜 시험관에 받았다. 20% acetone/hexane 5 mL로 시료액을 재용해 한 후 cartridge에 넣어 같은 시험관에 받은 후 40°C 이하 수욕상에서 2차 농축하였다. 용매가 완전히 제거된 후 20% acetone/hexane 4 mL로 녹였고 0.2 μm PTFE filter

Table 1. The list of samples for the monitoring of pesticides residues

Type	Group	Commodity
Fruits	Pome fruits	Apple (23), Pear (11), Persimmon (2)
	Citrus fruits	Mandarin (13), Orange (13), Grapefruit (2), Lime (1)
	Stone fruits	Peach (6), Plum (2), Apricot (1)
	Berry fruits	Grape (5)
	Tropical fruits	Banana (12), Kiwi (7), Mango (2), Dragon fruit (2), Pineapple (1), Passion fruit (1), Avocado (1)
Vegetable	Fruiting vegetables	Oriental melon (6), Melon (3)
	Total	114

( ) Number of sample

(Whatman, Maidstone, England) 로 여과한 후 시험용액으로 사용하였다. LC 분석은 미리 dichloromethane 5 mL 로 활성화 한 amino-propyl cartridge에 농축된 시료액을 1% methanol/dichloromethane 4 mL에 녹인 후 cartridge에 넣어 용출시켜 시험관에 받았다. 1% methanol/dichloromethane 7 mL 로 시료액을 재용해 후 cartridge에 넣어 같은 시험관에 받은 후 40°C 이하 수욕상에서 2차 농축하였다. 용매가 완전히 제거된 후 methanol 2 mL 을 넣어 녹였고 0.2 μm PTFE filter로 여과한 후 시험용액으로 사용하였다.

기기 분석 조건

잔류농약 정량 및 정성분석을 위해 GC-MSMS (Thermo fisher scientific, TSQ9000, Waltham, MA, USA)과 LC-MSMS (AB sciex, US/QTRAP4500, Framingham, MA, USA)을 사용하였다. 분석 농약 중 유기염소계는 GC-ECD (Agilent, 7890A), 유기인계는 GC-NPD (Agilent, 7890A)를 사용하였다. 기기 분석조건은 Table 2와 Table 3에 나타내었다.

유효성 확인

검출된 잔류농약을 대상으로 식품 등 시험법 마련 표준절차에 관한 가이드라인에 따라 직선성, 검출한계, 정량한계를 확인하였다[2,9]. 검량선의 직선성은 결정계수(coefficient of determination, R^2)로 확인하였고, 검출한계(Limit of detection, LOD) 및 정량한계(Limit of quantitation, LOQ)는 ICH (International Conference on Harmonization)에서 제시한 아래의 산출 방법에 따라 구하였다.

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

δ: The standard deviation of the response
S: The slope of the calibration curve

Table 2. Analytical condition of GC-ECD, GC-NPD and GC-MSMS

Instrument	GC-ECD			GC-NPD			GC-MSMS		
Inlets	Split, 270°C, 1 μL Injection			Splitless, 270°C, 1 μL Injection			Splitless, 270°C, 1 μL Injection		
Column	DB-5 (30 m×0.25 mm, 0.25 μm) Flow rate 1.0 mL/min			DB-5 (30 m×0.25 mm, 0.25 μm) Flow rate 1.0 mL/min			TG-5 (30 m×0.25 mm, 0.25 μm) Flow rate 1.0 mL/min		
	°C/min	next	hold	°C/min	next	hold	°C/min	next	hold
Oven temp.	initial	170	1	initial	130	1	initial	7	3
	4.7	240	4	8	180	1	15	160	
	13	279	1	4	210	3	5	300	3
	30	295	12	10	300	5			
Detector temp.	Temp.: 300°C N_2: 60 mL/min			Temp.: 320°C Air: 60 mL/min, N_2: 60 mL/min H_2: 3.0 mL/min			MRM mode Transfer line: 280°C Ion source: 280°C		

Table 3. Analytical condition of LC-MSMS

Instrument	LC-MSMS		
Inlets	2μL Injection A: 0.1% Formic acid, 5mM Ammonium formate in DW B: 0.1% Formic acid, 5mM Ammonium formate in MeOH		
Column	CAPCELL CORE C18 (2.1×150 mm, 2.7 μm)		
	min	A (%)	B (%)
Mobile phase	Initial	95	5
	1.5	50	50
	12.0	2	98
	16.0	2	98
	16.1	95	5
	20.0	95	5
Detector	MRM		

Results and Discussion

유효성 확인

시료의 과피 및 과육에서 검출된 농약 47성분에 대하여 직선성, 검출한계, 정량한계를 실시하였다. GC-MSMS로는 5성분, LC-MSMS로 23성분, GC-ECD로 14성분, GC-NPD로 5성분에 대해 수행하였으며 그 결과는 Table 4와 같다. 검량선의 직선성은 0.0125-2.0 mg/kg 범위에서 0.9898-1.0000으로 모두 R^2>0.98이었고, 검출한계는 0.0006-0.00032 mg/kg, 정량한계는 0.0019-0.0096 mg/kg으로 나타나 미량의 농약성분도 검출이 가능한 것으로 판단되었다.

Table 4. Limit of detection (LOD), limit of quantitation (LOQ) and linearity of detected pesticides

No.	Pesticide	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)	Coefficient of determination (R^2)
1	Azoxystrobin	0.0013	0.0039	0.9918
2	Bifenthrin	0.0006	0.0020	0.9997
3	Boscalid	0.0014	0.0043	0.9931
4	Carbaryl	0.0025	0.0075	0.9901
5	Chlorantraniliprole	0.0013	0.0039	0.9912
6	Chlorfenapyr	0.0023	0.0068	0.9999
7	Chlorothalonil	0.0008	0.0024	0.9998
8	Chlorpropham	0.0023	0.0070	0.9999
9	Chlorpyrifos	0.0013	0.0040	0.9997
10	Chromafenozide	0.0015	0.0044	0.9928
11	Cyazofamid	0.0006	0.0019	0.9954
12	Cyhalothrin	0.0021	0.0064	0.9994
13	Cypermethrin	0.0029	0.0088	0.9988
14	Deltamethrin	0.0029	0.0089	0.9989
15	Etofenprox	0.0020	0.0061	0.9998
16	Fenitrothion	0.0014	0.0041	0.9999
17	Fenpropathrin	0.0026	0.0079	0.9999
18	Fenpyroximate	0.0009	0.0026	0.9924
19	Fluazinam	0.0024	0.0073	0.9942
20	Flubendiamide	0.0024	0.0072	0.9941
21	Fludioxonil	0.0013	0.0038	0.9984
22	Flufenoxuron	0.0016	0.0048	0.9980
23	Flutriafol	0.0025	0.0076	0.9969
24	Hexaconazole	0.0021	0.0065	0.9991
25	Imidacloprid	0.0016	0.0047	0.9971
26	Indoxacarb	0.0017	0.0051	0.9996
27	Iprodione	0.0011	0.0034	0.9993
28	Lufenuron	0.0015	0.0046	0.9969
29	Malathion	0.0012	0.0035	0.9913
30	Metconazole	0.0031	0.0093	0.9999
31	Methomyl	0.0030	0.0092	0.9943
32	Methoxyfenozide	0.0018	0.0054	0.9898
33	Novaluron	0.0024	0.0072	0.9964
34	Phenthoate	0.0008	0.0025	0.9998
35	Prochloraz	0.0013	0.0040	0.9946
36	Procymidone	0.0021	0.0064	0.9972

Table 4. (Continued) Limit of detection (LOD), limit of quantitation (LOQ) and linearity of detected pesticides

No.	Pesticide	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)	Coefficient of determination (R^2)
36	Procymidone	0.0021	0.0064	0.9972
37	Pyraclostribin	0.0008	0.0024	0.9915
38	Pyridaben	0.0023	0.0071	0.9991
39	Pyridalyl	0.0020	0.0060	0.9983
40	Pyrimethanil	0.0024	0.0071	0.9943
41	Spirodiclofen	0.0022	0.0067	0.9945
42	Tebufenozide	0.0010	0.0029	0.9967
43	Teflubenzuron	0.0019	0.0059	0.9909
44	Thiamethoxam	0.0022	0.0066	0.9977
45	Thiodicarb	0.0011	0.0033	0.9975
46	Trifloxystrobin	0.0017	0.0052	0.9912
47	Triflumuron	0.0032	0.0096	1.0000

Table 5. Number of residual pesticides from peel and pulp

Group	Commodity	No. of sample detected		
		Whole (peel+pulp)	Peel	Pulp
Pome fruits	Apple (23)	23	23	5
	Pear (11)	1	7	0
	Persimmon (2)	2	2	0
Citrus fruits	Mandarin (13)	13	13	1
	Orange (13)	13	7	1
	Grapefruit (2)	2	1	0
	Lime (1)	1	1	0
Stone fruits	Peach (6)	6	5	1
	Plum (2)	2	2	0
	Apricot (1)	1	1	0
Berry fruits	Grape (5)	1	3	0
Tropical fruits	Banana (12)	2	11	0
	Kiwi (7)	2	2	0
	Mango (2)	1	2	0
	Dragon fruit (2)	0	0	0
	Pineapple (1)	0	0	0
	Passion fruit (1)	0	0	0
	Avocado (1)	0	0	0
Fruiting vegetables	Oriental melon (6)	0	4	0
	Melon (3)	0	1	0
Total		48	85	8

( ) Number of sample

부위별 잔류농약 분석 결과

경기도 내 유통매장 및 온라인에서 유통중인 과일류 18품목과 박과과채류 2품목을 과피와 과육으로 분리하여 분석한 결과는 Table 5에 제시하였다. 총 114건 중 48건이 검출되어 42%의 검출률을 보였고 부적합은 없었다. 과피와 과육을 분리하여 분석한 결과, 과피에서는 85건이 검

출되어 75%의 검출률을 보였고, 과육에서는 8건이 검출되어 7%의 검출률을 보였다. 용과, 파인애플, 패션후르츠, 아보카도를 제외한 모든 품목의 과피에서 농약이 검출되었고, 사과, 감귤, 오렌지, 복숭아의 과육에서 농약이 검출되었다.

대부분의 품목에서 과일 전체(과피+과육)를 분석했을 때보다 분리실험을 진행한 과피에서의 잔류농약 검출률이 높았고, 이는 식품공전 검체 처리 방법에 의하여 과피와 과육을 구분짓지 않고 처리한 결과 과육에 의한 희석으로 과피에 잔류하던 농약이 검출한계 미만으로 떨어졌다고 보여진다. 선행연구에 의하면 복숭아 및 사과에 대해 부위별 잔류농약을 분석한 결과 과피에서는 농약이 검출되었으나 과일 전체에서는 불검출로 측정되어 본 연구과 비슷한 양상을 나타내었다[30].

품목별 잔류농약 분석 결과

소분류별로 과일전체(과피+과육), 과피, 과육의 검출내역을 Table 6-11에 나타내었다. 인과류는 총 36건에서 16종의 농약이 74회 검출되었고 검출범위는 0.0025-0.1188 mg/kg 이었다. 과피에서는 32종이 210회 검출되었고 검출범위는 0.0026-0.9822 mg/kg 이었으며 과육에서는 3종의 농약이 5회 검출되어 검출범위는 0.0021-0.0262 mg/kg 이었다. 인과류 과일 전체 검출량에 비해 과피에서는 1.1-85배가 검출되었다. 감귤류는 총 29건에서 9종이 19회 검출되었고 검출범위는 0.0079-0.1663 mg/kg 이었다. 과피에서는 21종이 62회 검출되었고 검출범위는 0.0072-4.7185 mg/kg 이었으며 과육에서는 2종의 농약이 2회 검출되어 검출범위는 0.0090-0.0993 mg/kg 로 나타났다. 감귤류 과일 전체 검출량에 비해 과피에서는 1.8-28배 수준의 양이 검출되

Table 6. Concentration of residual pesticides from peel and pulp of poem fruits

Commodity (No. of samples)	Pesticides	Detection range (mg/kg) (No. of detection)		
		Whole (peel+pulp)	Peel	Pulp
Apple (23)	Bifenthrin	0.0062-0.0126 (4)	0.0069-0.1661 (19)	-
	Boscalid	-	0.0103-0.0718 (4)	-
	Chlorantraniliprole	0.0117	0.0169-0.0689 (7)	-
	Chlorothalonil	0.0025-0.0778 (9)	0.0028-0.2635 (19)	0.0021-0.0058 (2)
	Chlorpyrifos	-	0.0026-0.0808 (3)	-
	Chromafenozide	-	0.0092	-
	Cyhalothrin	-	0.0153	-
	Deltamethrin	0.0041-0.0117 (2)	0.0164-0.0689 (3)	-
	Etofenprox	0.0101-0.1156 (22)	0.0261-0.9822 (23)	0.0145
	Fenitrothion	-	0.0176	-
	Fluazinam	-	0.0087-0.0384 (2)	-
	Flubendiamide	0.0367	0.0213-0.2775 (2)	-
	Flufenoxuron	-	0.0147-0.0740 (5)	-
	Flutriafol	0.0090-0.0100 (2)	0.0155-0.0167 (2)	-
	Hexaconazole	-	0.0322	-
	Iprodione	0.0071-0.0792 (7)	0.0178-0.3520 (13)	0.0187-0.0262 (2)
	Lufenuron	0.0134	0.0131-0.1673 (6)	-
	Metconazole	-	0.0497-0.1883 (3)	-
	Methomyl	0.0165-0.1188 (2)	0.0179-0.2311 (3)	-
	Methoxyfenozide	0.0292-0.0305 (2)	0.0119-0.4120 (8)	-
	Novaluron	0.0081-0.0382 (6)	0.0140-0.3361 (15)	-
	Pyraclostrobin	0.0092-0.0220 (6)	0.0152-0.1712 (18)	-
	Pyridalyl	-	0.0083	-
	Pyrimethanil	-	0.0193	-
	Spirodiclofen	0.0353-0.0632 (2)	0.0094-0.3277 (5)	-
	Tebufenozide	-	0.0330	-
	Teflubenzuron	-	0.0085-0.1271 (9)	-

Table 6. (Continued) Concentration of residual pesticides from peel and pulp of poem fruits

Commodity (No. of samples)	Pesticides	Detection range (mg/kg) (No. of detection)		
		Whole (peel+pulp)	Peel	Pulp
Apple (23)	Thiamethoxam	-	0.0144	-
	Trifloxystrobin	0.0089-0.0145 (6)	0.0103-0.2340 (16)	-
	Triflumuron	-	0.0222	-
Pear (11)	Boscalid	-	0.0149	-
	Carbaryl	0.016	0.1326	-
	Chlorpyrifos	-	0.0128-0.0393 (4)	-
	Etofenprox	-	0.0081-0.0112 (2)	-
	Fenitrothion	-	0.1114	-
	Hexaconazole	-	0.0117	-
	Novaluron	-	0.0088	-
	Phenthoate	-	0.0127	-
	Spirodiclofen	-	0.019	-
Persimmon (2)	Etofenprox	-	0.0083-0.0451 (2)	-
	Thiamethoxam	-	0.0099	-

Table 7. Concentration of residual pesticides from peel and pulp of citrus fruits

Commodity (No. of samples)	Pesticides	Detection range (mg/kg) (No. of detection)		
		Whole (peel+pulp)	Peel	Pulp
Mandarin (13)	Azoxystrobin	0.0351	0.3469	-
	Boscalid	0.0095	0.0080-0.0621 (3)	-
	Chlorfenapyr	-	0.1231-0.4467 (2)	-
	Chlorpyrifos	0.0234	0.0368-0.2499 (2)	-
	Etofenprox	-	0.0137	-
	Fludioxonil	-	0.6458	-
	Flufenoxuron	-	0.0259	-
	Imidacloprid	0.0079	0.0123-0.0334 (3)	-
	Iprodione	-	0.0549	-
	Lufenuron	0.0154-0.0459 (2)	0.0096-0.2137 (9)	-
	Malathion	-	0.0072	-
	Methoxyfenozide	0.0142	0.0135-0.0358 (2)	-
	Novaluron	0.0093-0.0294 (3)	0.0242-0.2362 (4)	-
	Prochloraz	-	0.0313-0.1646 (2)	-
	Pyraclostrobin	-	0.0133-0.0284 (2)	-
	Pyridaben	-	0.0097	-
	Spirodiclofen	0.0080-0.0740 (5)	0.0113-0.4533 (9)	0.009
	Tebufenozide	-	0.0165-0.1606 (2)	-
Orange (13)	Azoxystrobin	0.1663	4.7185	0.0993
	Chlorpropham	-	0.0336	-
	Fenpyroximate	-	0.0084-0.0184 (4)	-
	Fludioxonil	-	0.641	-
	Imidacloprid	-	0.0576	-
	Methoxyfenozide	0.0195	0.0359	-
	Thiamethoxam	-	0.0393	-
Grapefruit (2)	Pyraclostrobin	-	0.0222	-
Lime (1)	Azoxystrobin	0.0772	0.3928	-
	Fludioxonil	0.0948	0.4324	-

Table 8. Concentration of residual pesticides from peel and pulp of stone fruits

Commodity (No. of samples)	Pesticides	Detection range (mg/kg) (No. of detection)		
		Whole (peel+pulp)	Peel	Pulp
Peach (6)	Bifenthrin	0.0072	0.0091-0.0303 (2)	-
	Boscalid	0.0112-0.0349 (2)	0.0298-0.2233 (2)	-
	Chlorantraniliprole	0.0103	0.0113-0.0587 (3)	-
	Chlorothalonil	0.0099	0.0555	0.0063
	Cyhalothrin	0.0035-0.0118 (2)	0.0121-0.0411 (2)	-
	Cypermethrin	-	0.5395	-
	Deltamethrin	-	0.1083	-
	Etofenprox	0.0402	0.0264-0.1926 (2)	-
	Flubendiamide	0.0094	0.0217	-
	Hexaconazole	-	0.0084	-
	Indoxacarb	-	0.0914	-
	Lufenuron	0.0103	0.0091-0.0947 (2)	-
	Methomyl	0.0101	0.1064	-
	Methoxyfenozide	-	0.0091	-
	Novaluron	-	0.0464-0.0522 (2)	-
	Pyraclostrobin	0.0577	0.0129-0.3941 (4)	-
	Trifloxystrobin	0.0081	0.0125-0.0348 (2)	-
Plum (2)	Etofenprox	0.0209	0.0506-0.1043 (2)	-
	Pyraclostrobin	-	0.0099	-
Apricot (1)	Deltamethrin	-	0.0832	-
	Etofenprox	0.1065	0.8935	-
	Lufenuron	-	0.0221	-
	Methoxyfenozide	0.0131	0.0286	-
	Pyraclostrobin	0.0395	0.1065	-
	Trifloxystrobin	0.0186	0.0488	-

Table 9. Concentration of residual pesticides from peel and pulp of berry fruits

Commodity (No. of samples)	Pesticides	Detection range (mg/kg) (No. of detection)		
		Whole(peel+pulp)	Peel	Pulp
Grape (5)	Bifenthrin	-	0.0212	-
	Fludioxonil	0.0494	0.1478	-
	Procymidone	-	0.0144	-
	Pyraclostrobin	-	0.0120-0.0286 (2)	-
	Trifloxystrobin	0.0665	0.2212	-

Table 10. Concentration of residual pesticides from peel and pulp of tropical fruits

Commodity (No. of samples)	Pesticides	Detection range (mg/kg) (No. of detection)		
		Whole (peel+pulp)	Peel	Pulp
Banana (12)	Azoxystrobin	0.0244	0.0367	-
	Bifenthrin	-	0.0107-0.0251 (6)	-
	Chlorothalonil	-	0.0078	-
	Chlorpyrifos	0.0088	0.0213-0.0628 (6)	-
	Prochloraz	-	0.1145-0.4069 (3)	-
Kiwi (7)	Azoxystrobin	0.0227	0.0658	-
	Boscalid	0.0268	0.1293	-
	Chlorantraniliprole	0.0125	0.047	-
	Deltamethrin	0.0188	0.102	-
	Iprodione	0.1077	0.3147-0.4160 (2)	-
	Methomyl	0.069	0.2702	-
Mango (2)	Azoxystrobin	0.0176	0.0208-0.5394 (2)	-

Table 11. Concentration of residual pesticides from peel and pulp of fruiting vegetables

Commodity (No. of samples)	Pesticides	Detection range (mg/kg) (No. of detection)		
		Whole (peel+pulp)	Peel	Pulp
Oriental melon (6)	Bifenthrin	-	0.0073	-
	Fenpropathrin	-	0.006	-
	Pyridaben	-	0.0117-0.0331 (4)	-
Melon (3)	Cyazofamid	-	0.0276	-

Table 12. Concentration of residual pesticides from samples detected in the pulp

Commodity	Pesticides	Concentration (mg/kg)		
		Whole(peel+pulp)	Peel	Pulp
Apple	Etofenprox	0.0564	0.5690	0.0145
Apple	Chlorothalonil	0.0335	0.0366	0.0058
Apple	Chlorothalonil	0.0116	0.1440	0.0021
Apple	Iprodione	0.0690	0.1705	0.0187
Apple	Iprodione	0.0499	0.2739	0.0262
Peach	Chlorothalonil	0.0099	0.0555	0.0063
Mandarin	Spirodiclofen	0.0628	0.4533	0.0090
Orange	Azoxystrobin	0.1663	4.7185	0.0993

었다. 핵과류는 9건에서 12종이 18회 검출되었고 검출범위는 0.0035-0.1065 mg/kg 이었다. 과피에서는 17종의 농약이 38회 검출되었고 검출범위는 0.0084-0.8935 mg/kg 이었으며 과육에서는 1종의 농약이 1회 검출되었다. 과일전체의 검출량에 비해 과피에서 2-10배 수준의 양이 검출되었다. 장과류는 총 5건 중 2종이 2회 검출되어 검출범위는 0.0494-0.0665 mg/kg 이었고 과피에서는 5종이 6회 검출되어 검출범위는 0.0120-0.2212 mg/kg 이었으며 과육에서의 검출은 없었다. 과일 전체를 실험했을 때에 비해 과피에서 약 3배 수준의 양이 검출되었다. 열대과일류 26건에 대해서는 7종이 9회 검출되어 검출범위는 0.0088-0.1077 mg/kg 이었고 과피에서는 10종이 26회 검출되어 검출범위는 0.0078-0.5394 mg/kg 이었으며 과육에서의 검출은 없었다. 열대과일류의 과일전체에 비해 과피에서 1.5-30배 수준의 양이 검출되었다. 박과과채류는 9건을 검사하였고 과피에서만 4종의 농약이 7회 검출되었으며 검출범위는 0.0060-0.0331 mg/kg 으로 나타났다.

과육에서 농약 검출건수는 총 8건이었으며 Table 12에 제시하였다. 사과 5건, 복숭아, 감귤, 오렌지 각각 1건에서 검출되었고 성분은 chlorothalonil 3회, iprodione 2회, etofenprox 1회, azoxystrobin 1회, spirodiclofen 1회로 나타났다.

선행연구에 따르면 복숭아, 포도, 배에서는 과피에만 잔류농약이 검출되었고 과육은 검출한계 미만으로 농약이 검출되지 않았다고 보고하여 본 연구에서 과육에서의 잔류농약 검출과 다른 양상을 보였다[31]. 또한 수입과실류를 대상으로 과피와 과육을 분리실험 한 결과에 의하면 과피의 잔류농약은 분리실험 전과 비교해보았을 때 현저히 증가하였고, 과육에서는 오렌지에서 검출한계 미만으로 chlorpyrifos 2건이 있었으며 나머지 성분은 검출되지 않았다고 보고하였다[32]. 서울시 강북지역에서 유통되는 과일의 과피와 과육을 분리한 실험결과에서는 과일 전체 실험에 비해 과피에서 2-15배 많은 양으로 검출되었고, 그 중 키위의 과육에서 iprodione이 검출되었다고 보고하였다[33]. 본 연구에서는 과육을 분리한 과피의 잔류농약 검출범위가 0.0026-4.7185 mg/kg 으로 분리실험 전 검출범위인 0.0025-0.1663 mg/kg와 비교했을 때 농약 검출 증가가 확인되어 선행연구와 동일한 양상임을 알 수 있었다. 반면 본 연구에서는 오렌지의 과피와 과육에서 가장 높은 농도의 농약이 잔류했고, 키위의 과육에서는 농약이 검출되지 않아 선행연구와는 다른 양상을 보였다. 한 연구에서는 과일의 재배방법, 표면의 상태와 굴곡, 과일의 증체량 등 여러 추정인자가 농약 잔류량에 영향을 미치는 것으로 보고하였으며, 특히 사과의 경우 wax층의 제거율에 따라 농약 침투양상에 차이가 있다고 보고하였다[31,34]. 이를 통해 과육의 잔류농약 양상은 과피에 잔류하는 농약의 검출양 외에도 다양한 인자들에 영향을 받아 검출 양상이 상이하게 나타난 것으로 사료된다.

과피에서 검출된 농약은 대부분 농산물 잔류허용기준(MRL) 이내였으며, 이는 과일 전체(과피+과육)를 섭취하

는 만큼 과피만을 섭취해도 안전하다는 것을 의미한다. 한편, 키위의 과피에서 deltamethrin이 허용기준인 0.05 mg/kg보다 높은 0.1020 mg/kg 검출되었는데, 농산물의 잔류허용기준은 과피와 과육을 합친 과일 전체에 적용하는 것이기 때문에 섭취하기에 부적합하다고 할 수 없다. 하지만 과피에 잔류한 농약이 취급자의 손이나 조리도구로부터 이행될 가능성을 줄일 필요가 있다[35]. 선행연구 결과에 따르면 과일 세척시 잔류농약 저감효과가 있으므로 더욱 안전하고 건강에 이로운 과피 섭취를 위해 세척 후 과일 그대로 섭취할 것을 권장한다[36].

국문요약

본 연구에서는 경기도내 유통매장 및 온라인에서 유통중인 과일류 18품목과 박과과채류 2품목 114건의 시료를 구입하였다. 과피와 과육을 분리한 후 GC-NPD, GC-ECD, GC-MSMS, LC-MSMS를 이용하여 341종 잔류농약 분석을 진행했다. 과일 전체(과피+과육)를 분석했을 때 48건의 시료에서 검출이 되었고 부적합은 없었으며 0.0025-0.1663 mg/kg의 검출범위를 나타냈다. 과피에서는 85건에서 0.0026-4.7185 mg/kg의 검출범위를 보이며 분리 전과 비교했을 때 높은 검출량을 보였다. 과육에서는 8건의 검출이 있었으며 검출범위는 0.0021-0.0993 mg/kg 로 나타났다. 대부분의 과피에서 농산물의 잔류허용기준 이하의 농약이 검출되었고 키위 과피에서 기준 0.05 mg/kg인 deltamethrin이 0.1020 mg/kg의 검출량을 보였다. 잔류허용기준은 과일 전체에 대한 기준이기 때문에 섭취에 부적합한 것은 아니지만 더욱 안전하고 건강한 과피 섭취를 위해 세척 후 과일 그대로를 섭취할 것을 권장하며 과피와 과육에 대한 지속적인 모니터링이 필요한 것으로 보여진다.

Conflict of interests

The authors declare no potential conflict of interest.

ORCID

Kyeong-Eun Moon https://orcid.org/0000-0002-4134-9511
Myoung-Ki Park https://orcid.org/0000-0002-9056-5499
Ho-Jeong Bae https://orcid.org/0000-0003-0945-9654
Jung-Hee Lee https://orcid.org/0000-0001-6158-4095
Yu-Na Lee https://orcid.org/0000-0003-0319-1669
Jung-Sun Kim https://orcid.org/0000-0003-3905-5757
Choong-Won Kang https://orcid.org/0000-0002-8965-3395
Jin-Hee Lee https://orcid.org/0000-0003-0331-098X
Ok-Kyung Choi https://orcid.org/0000-0002-6954-8109

References

1. Sun, J., Chu, Y.F., Wu, X., Liu, R.H., Antioxidant and anti-proliferative activities of common fruits, *J. Agric. Food Chem.,* **50**, 7449-7454 (2002).
2. Lichtentha, R., Marx, F., Total oxidant scavenging capacities of common european fruit and vegetable juices, *J. Agric. Food Chem.,* **53**, 103-110 (2005).
3. Kubola, J., Siriamornpun, S., Phytochemicals and antioxidant activity of different fruit fractions (peel, pulp, aril, and seed) of Thai gac (*Momordica cochinchinensis* Spreng), *Food Chem.,* **127**, 1138-1145 (2011).
4. Contreras-Calderron, J., Calderon-James, L., Guerra-Hernandez, E., Garcia-Villanova, B., Antioxidant capacity, phenolic content, and vitamin C in pulp, peel, and seed from 24 exotic fruits from Colombia, *Food Res. Int.,* **44**, 2047-2053 (2011).
5. Sandra, C.R.V.L.S., Raquel, P.F.G., Ana, B., Effect of drying temperatures on the phenolic composition and antioxidant activity of pears of Rocha variety (*Pyrus communis* L.), *J. Food Meas. Charact.,* **8**, 105-112 (2014).
6. Cha, J.Y., Kim, S.Y., Jeong, S.J., Cho, Y.S., Effects of hesperetin and naringenin on lipid concentration in orotic acid treated mice, *J. Life Sci.,* **9**, 389-394 (1999).
7. Lim, D.K., Choi, U., Shin, D.H., Antioxidative activity of ethanol extract from Korean medicinal plants, *Korean J. Food Sci. Technol.,* **28**, 83-89 (1996).
8. Lee, M.Y., Yoo, M.S., Whang, Y.J., Jin, Y.J., Hong, M.H., Pyo, Y.H., Vitamin C, total polyphenol, flavonoid contents and antioxidant capacity of several fruit peels, *Korean J. Food Sci. Technol.,* **44**, 540-544 (2012).
9. Lee, M.H., Kang, S.M., The antioxidation effect of passiflora edulis f. edulis rind extract and its influence on cell bioactivity, *J. Invest Cosmetol.,* **14**, 429-439 (2018).
10. Lee, S.H., Lee, M.S., The study of antioxidant and antimicrobial effects on the skin extracts of citrus junos, poncirus trifoliata, Jeju citrus, *J. Kor. Soc. B&A,* **18**, 127-140 (2017).
11. Kim, Y.H., Anticancer, antioxidative and antiinflammatory activity of extraction from persimmon (*Diospyros kaki* Thunb cv. ojongsi) fresh pulp, Fresh and dried peel, MA thesis, Pusan National University, Korea (2012).
12. Kim, I.R., Anti-oxidant and anti-inflammatory activities of peach peel extract, *Korean J. Food Sci. Technol.,* **37**, 127-133 (2021).
13. Koh, D.Y., Choi, S.H., Ku, K.M., Effects of antioxidant and antiobesity activities through the additional consumption of peel from pre-washed apple, *Korean J. Hortic. Sci.,* **38**, 224-225 (2020).
14. Lee, H.J., Physicochemical quality characteristics of sprouted brown rice dasik added pear peel, MA thesis, Sejong University, Korea (2017).
15. Lim, H.S., Cha, G.H., Quality characteristics of cookies with persimmon peel powder, *Korean J. Food Sci. Technol.,* **30**, 620-630 (2014).
16. Zhang, Y.Y., Song, K.Y., O, H.B., Joung, K.Y., Shin, S.Y.,

Kim, Y.S., Effect of pomegranate (*Punica granatum* L.) peel powder on the quality characteristics, retrogradation and antioxidant activities of sponge cake, *Korean J. Food & Nutr.,* **30**, 578-590 (2017).
17. Fenik, J., Tankiewicz, M., Biziuk, M., Properties and determination of pesticides in fruits and vegetables, *Trends Anal. Chem.,* **30**, 814-826 (2011).
18. Lee, J.Y., Choe, W.J., Lee, H.J., Shin, Y.W., Do, J.A., Kim, W.S., Choi, D.M., Chae. K.R., Kang, C.S., Research on pesticides residue in commercial agricultural products in 2009, *J. Food Hyg. Saf.,* **25**, 192-202 (2010).
19. Kim, J.B., Song, B.H., Chun, J.C., Im, G.J., Im, Y.B., Effect of sprayable formulations on pesticide adhesion and persistence in several crops, *Korean. J. Pestic. Sci.,* **1**, 35-40 (1997).
20. Yang, Y.S., Seo, J.M., Kim, J.P., Oh, M.S., Chung, J.K., Kim, E.S., A survey on pesticide residues of imported agricultural products circulated in Gwangju, *J. Food Hyg. Saf.,* **21**, 52-59 (2006).
21. Elena, D., Assunta, Z., Alessandra, T.Z., Caterina, L.R., Maurizio, B., Lc/Esi/Ms/Ms determination of postharvest fungicide residues in citrus juices, *LWT-Food Sci. Technol.,* **43**, 1301-1306 (2010).
22. Annual report national agricultural products quality management service 2019 (2020).
23. Choi, S.J., Monitoring and risk assessment of pesticide residues in vegetables in jeonam province of Korea, ma thesis, The Graduate School Sunchon National University, Korea (2021).
24. Woo, H.D., Lee, J.K., Han, G.D., Consumer awareness survey on safety management of pesticide residue, *Food Sci. Nutr.,* **43**, 24-40 (2010).
25. 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, Korea, *Korean J. Environ. Agric.,* **33**, 111-120 (2014).
26. An, J.M., Chang, S.Y., Lim, H.J., Park, J.O., Kim, I.S., Hwang, H.R., Park, D.H., Kim, I.R., Kang, M.G., Reduction of pesticide residues in Korean melon after washing and peeling, *Korean J. Pestic. Sci.,* **24**, 51-62 (2020)
27. Kim, D.W., Jin, S.H., Lee, J.M., Kim, S.M., Kim, Y.R., Park, J.T., Ko, K.H., Ha, W.W., Kim, D.S., Monitoring of pesticide residues in immature citrus fruits and the characteristics by processing methods, *Korean J. Pestic. Sci.*, **22**, 300-315 (2018).
28. Ministry of food and drug safety (2021) Food Code.
29. National institute of food and drug safety evaluation (NIFDS) (2016). Guidelines on standard procedures for preparing analysis method.
30. Report of geonggi province institute of health and envionment, 2003. Removal efficiencies of residual pesticides by different washing in agriculture products, Suwon, Korea.
31. 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. Pestic. Sci.,* **8**, 107-111 (2004).
32. Cho, Y.S., Kang, J.B., Kim, Y.H., Jeong, J.A., Huh, J.W., Lee, S.H., Lim, Y.S., Bae, H.J., Kang, H.G., Lee, J.H., Jung, E.S., Lee, B.H., Park, Y.B., Lee, J.B., A survey on pesticide residues of imported fruits circulated in Gyeonggido, *Korean. J. Pestic. Sci.,* **16**, 195-201 (2012).
33. Report of Seoul Institute of Health and Envionment, 2015. Monitoring of pesticide residues in peel, fruit and pulp of tropical, citrus, and pome fruits, Seoul, Korea.
34. Seok, D.R., Residue and penetration patterns of the fungicides, azoxystrobin and chlorothalonil in apples, MA thesis, Kyungpook National University, Korea (2014).
35. Li, Y., Jiao, B., Zhao, Q., Wang, C., Gong, Y., Zhang, Y., Chen, W., Effect of commercial processing on pesticide residues in orange products, *Eur. Food Res. Technol*., **234**, 449-456 (2012).
36. Report of busan institute of health and environment, 2004. Study on the removal efficiency of pesticide residues in fruits and vegetables at home, Busan, Korea.