LC-MS/MS를 이용한 한국에서 유통되는 농산물의 잔류 농약 평가

이화미 · 허수정 · 이현숙 · 박승영 · 김남선 · 신용우 · 최근화 · 김성일 · 남슬이 · 조대현*

경인지방식품의약품안전청 시험분석센터 유해물질분석팀

Evaluation of Residual Pesticides in Commercial Agricultural Products Using LC-MS/MS in Korea

Hwa-Mi Lee, Soo Jung Hu, Hyun-Sook Lee, Seung Young Park, Nam-Sun Kim, Yong Woo Shin,
Keun Hwa Choi, Sung Il Kim, Seul Yi Nam, and Dae Hyun Cho*

Center for Food & Drug Analysis, Hazardous Substances Analysis Team, Gyeongin Regional Food and Drug Administration

Abstract Pesticide residues in agricultural products in Korea were evaluated to create a data base to inform food policy. Pesticide residues were investigated in 17 commodities collected from 9 provinces in 2012. Our analytical method of multiresidue analysis, involved the analysis of individual recovery, linearity, limit of detection, and limit of quantitation of 60 pesticides in six matrices. The pesticides, including acetamiprid and forchlorofenuron, were evaluated in 358 agricultural samples by liquid chromatography/tandem mass spectrometry. Twenty three pesticides were detected from 67 samples. The results showed that the ratio of estimated daily intake to acceptable daily intake was 0.00009-0.0861% by the intake assessment, which means that residual pesticides in agricultural products in Korea are properly controlled.

Keywords: pesticide residue, agricultural products, monitoring, LC-MS/MS, intake assessment

서론

농산물의 생산성 증진과 농작물 재배의 편리성을 위하여 사용하는 농약은 전 세계적으로 약 800여종이 있고(1), 한국에서는 2012년 10월 현재 431종이 농산물의 잔류허용기준으로 등록되어 사용되고 있다(2). 이렇게 등록된 농약은 식량 증산 및 유통, 저장에 위하여 사용되고 있으나 농약의 오남용과 관리 소홀 등에 따라 환경오염에 의한 생태계 파괴, 환경 중 잔류, 특히 농산물 중 잔류 문제가 꾸준히 제기되고 있고 인체에 해를 미칠 수 있는 우려가 있다(3). 그러므로, 세계 각 국은 농산물 및 식품에 대한 잔류농약의 안전성을 평가하기 위하여 잔류허용기준을 설정하여 규제할 뿐만 아니라 자국 및 수입 농산물 중 모니터링 프로그램에 수립하여 잔류농약을 분석하고 그 실태를 조사하고 있으며(4-7), 한국도 식품 중 잔류농약 안전관리를 위하여 잔류허용기준을 설정하고 잔류농약 시험법을 매년 제개정하고 있으며, 특히, 수입농산물에 대한 안전관리를 위하여 매년 분기별 중점검사 항목을 지정하여 잔류농약의 실태를 조사하고 있으며, 한국산 농산물은 식품안전관리지침에 의거하여 잔류농약의 안전관리를 확보하고 있으며, 아울러 잔류농약 실태를 조사해오고 있다(8-10).

잔류농약은 주로 기체크로마토그래피로 분석되고 있으나 기체화하기 어려운 극성을 띤 물질이나 열에 약한 농약은 기체크로

마토그래피로 분석이 어렵거나 불가능하다(11). 예를 들어, 가스 크로마토그래피로 분석이 어려운 carbamate계 농약이나 phenylurea계 농약은 액체크로마토그래피로 분석을 전통적으로 진행하고 있으나, 최근 분석기술의 진보로 가스 크로마토그래피로 분석이 어려운 농약을 포함하여 수십종에서 수백종 이상의 잔류농약 분석에 액체크로마토그래피/질량분석기를 이용하고 있다(12-14).

본 연구는 식품 중 잔류농약의 실태조사를 매년 수행하고자, 한국 지역을 인구비례로 선정하여 대형마트, 백화점 등에서 유통되고 있는 수입 및 한국산 농산물의 실태를 파악하고자 수행하였다(8-10). 잔류농약 중 다성분 분석 농약에 대한 모니터링은 세계적으로 많이 실시되고 있으며, 이에 본 연구에서는 한국에서 검출이력이 높거나 잔류허용기준으로 등록 후 검사 이력이 없는 농약 중 액체크로마토그래피/질량분석기를 이용하여 분석 가능한 60종의 잔류농약 실태를 조사하여 과학적 근거를 통해 시중 유통 농산물의 농약으로부터의 안전성을 평가하였다(13,14).

재료 및 방법

시료

본 모니터링의 조사대상 농산물은 국민건강영양조사 제5기(2011) 영양조사에서 조사된 식품섭취량 자료(15)에 근거하여 100대 다소비 식품 중 식품소비량을 근거로 대분류를 고려하여 식품섭취량 순위로 선정되었다. 쌀, 사과, 배, 복숭아, 오렌지, 딸기, 바나나, 파인애플, 키위, 포도, 수박, 참외, 토마토, 오이, 호박, 깻잎, 상추 총 17품목이 2012년 잔류농약 평가 대상 농산물이며, 시료는 2010년도 통계청 자료에 근거하여 한국의 지역별 인구분포를 조사하였다. 인구 1,000,000명 이상 거주 지역인 서울, 부산, 인천, 대구, 대전, 광주, 울산, 수원, 창원의 9개 도시의 인구 분포를 고려한 확률비례추출법에 근거하여 모니터링 지역을 선정하였으며, 각 지역

*Corresponding author: Dae Hyun Cho, Center for Food and Drug Analysis, Hazardous Substances Analysis Team, Gyeongin Regional Korea Food and Drug Administration, Incheon 402-835, Korea
Tel: 82-32-450-3212
Fax: 82-32-429-3388
E-mail: lhm9904@korea.kr
Received February 1, 2013; revised April 16, 2013;
accepted May 29, 2013

Table 1. Commodity and number of samples collected and analyzed

Type	Commodity	No. of samples collected and analysed
Grains	Rice	22
Fruits	Apple	20
	Pear	20
	Orange	20
	Peach	23
	Strawberry	18
	Banana	20
	Pineapple	21
	Grape	21
	Kiwi	24
Vegetables	Watermelon	22
	Tomato	22
	Cucumber	21
	Pumkin	21
	Korean melon	21
	Leafy Vegetables	
	Perilla leaves	20
	Lettuce	22
	Total	358

에서 유통량과 소비량이 많은 대형 유통업체를 선정하여 생산지 이력 추적이 가능한 농산물을 선정하여 17종의 농산물을 4-10월에 걸쳐 구입하였으며, 각 품목별 유통시기를 고려하여 수거시기를 결정하였다. 수거된 시료는 총 358건의 농산물을 수거 후 2주 이내 분석하였으며, 시료별 수거 현황은 Table 1과 같다.

표준액

본 연구에서는 LC-MS/MS로 동시분석 가능한 acetamiprid 등 60종의 농약을 선정하여, 대상 농약은 Table 2에 나타내었다. 대상 농약 60종 중 57 품목은 Dr. Ehrenstofer GmbH (Auudburg, Germany)에서, Oxaziclonofone는 Wako Chemicals (Osaka, Japan)에서 구입한 표준품을 acetonitrile로 희석하여 1,000 mg/mL의 농도로 제조하여, 표준원액으로 사용하였으며, amisulbrom과 ethaboxam은 각각 100, 10 mg/mL의 표준품을 Dr. Ehrenstofer (Auudburg)에서 구입하여 표준원액으로 사용하였다. Liquid chromatograph/tandem mass spectrometer(LC-MS/MS) 분석 대상 농약 성분 60종은 각각의 표준원액을 혼합하여 10, 20, 50, 100, 500, 1,000 ng/mL의 농도가 되도록 acetonitrile로 희석하여 검량선 작성을 위한 혼합표준용액을 제조하였다. 표준원액과 표준용액은 모두 갈색병에 담아 4°C에 보관하여 실험 시 희석하여 사용하였다.

시약 및 기구

실험에 사용된 용매 acetonitrile (ACN), methanol (MeOH)은

Table 2. Analytical condition of the multiple reaction monitoring (MRM) transition of LC-MS/MS

No	Pesticide	R.T.* (min)	ESI** Mode	Q1**** (m/z)	1st Q3**** (eV)	1st CE***** (eV)	2nd Q3 (m/z)	2nd CE (eV)	3rd Q3 (m/z)	3rd CE (eV)
1	Acetamiprid	6.36	+	223.1	90.1	33	99.0	36	126.0	20
2	Aldicarb	6.91	+	208.1	89.1	15	100.1	35	191.1	5
3	Amisulbrom	7.71	-	357.1	131.0	23	277.1	17		
4	Azafenidin	7.87	+	338.0	150.0	31	178.0	26	214.0	21
5	Azoxystrobin	8.61	+	404.1	172.0	52	183.0	39	372.1	14
6	Bendiocarb	7.50	+	224.0	81.0	33	109.0	19	167.0	10
7	Benzoximate	10.05	+	364.1	105.0	31	184.0	33	199.0	11
8	Boscalid	8.76	+	343.0	112.0	39	140.0	21	307.0	19
9	Butocarboxim	6.76	+	191.0	47.1	27	59.1	45	75.0	9
10	Carbaryl	7.69	+	202.1	117.1	24	127.1	29	145.1	11
11	Carbofuran	7.52	+	222.2	123.1	22	165.2	12		
12	Chlorantraniliprole	9.96	+	483.1	289.1	22	442.2	6		
13	Chromafenozide	9.04	+	395.3	147.1	40	119.1	45	339.3	5
14	Clothianidin	6.07	+	250.0	113.0	29	132.0	16	169.1	12
15	Cyazofamid	9.35	+	325.0	108.1	16	217.1	20	261.3	8
16	Cymoxanil	10.05	+	199.0	112.9	35	141.0	27	183.9	19
17	Dimethomorph	8.21	+	388.1	139.0	33	165.0	32	301	20
18	Ethaboxam	7.76	+	321.0	183.0	23	200.1	26	237.1	18
19	Ethiofencarb	7.81	+	226.1	51.1	65	77.1	43	107.1	16
20	Fenpyroximate	10.98	+	422.2	138.0	32	214.1	29	366.2	15
21	Ferimzone	7.87	+	255.2	117.1	29	124.1	21	132.1	20
22	Fluacrypyrim	9.97	+	426.9	115.0	53	117.0	42	145.0	29
23	Fluazinam	7.67	-	463.0	386.9	19	398.0	19	415.9	22
24	Flubendiamide	9.19	+	683.1	256.0	61	274.0	32	408.0	13
25	Flufenacet	9.12	+	364.0	109.0	34	124.0	32	152.0	20
26	Flufenoxuron	8.03	-	487.0	411.0	19	467.0	13		
27	Fluquinconazole	8.83	+	376.0	107.9	34	124.0	26	306.8	21

Table 2. Continued

No	Pesticide	R.T.* (min)	ESI** Mode	Q1**** (m/z)	1st Q3**** (eV)	1st CE***** (eV)	2nd Q3 (m/z)	2nd CE (eV)	3rd Q3 (m/z)	3rd CE (eV)
28	Forchlorfenuron	7.61	+	248.0	93.0	34	129.0	17	155.0	16
29	Hexaflumuron	7.32	-	459.0	174.8	39	275.8	22	438.8	15
30	Isoproc carb	8.01	+	194.1	77.1	33	95.0	15	152.1	5
31	Lufenuron	7.82	-	509.0	174.9	43	325.9	20	338.9	16
32	Mepanipyrim	9.10	+	224.1	104.0	27	106.1	26	131.0	23
33	Metamifop	9.96	+	441.2	103.0	42	123.2	32	288.1	19
34	Methabenzthiazuron	7.59	+	222.0	124.0	30	150.0	34	165.0	17
35	Methiocarb	7.84	+	226.0	77.0	42	91.0	33	121.0	19
36	Methomyl	5.48	+	163.1	58.1	20	73.0	30	106.0	10
37	Methoxyfenozone	8.92	+	369.2	105	43	149.0	18	313.1	5
38	Metolcarb	7.18	+	166.1	91.1	26	94.1	31	109.1	11
39	Oxamyl	5.23	+	237.1	72.1	18	90.0	5	220.1	5
40	Oxaziclonmefone	10.43	+	376.1	133.0	32	161.0	27	190.1	15
41	Propoxur	7.50	+	210.1	93.0	25	111.0	14	168.0	5
42	Pyraclostrobin	9.73	+	388.2	149.0	30	163.1	25	296.1	13
43	Pyrazolate	9.88	+	439.0	144.9	53	172.9	21	249.0	30
44	Pyribenzoxim	10.37	+	610.3	180.2	32	413.2	15		
45	Pyributicarb	10.69	+	331.1	91.1	25	105.1	37	108.0	31
46	Pyrimethanil	8.59	+	200.1	77.1	41	82.1	26	107.1	25
47	Pyriproxyfen	10.62	+	322.1	96.0	16	129.1	31	185.0	23
48	Pyroquilon	6.79	+	174.1	105.0	33	117.0	31	132.0	23
49	Quinoclamine	6.93	+	208.1	77.0	35	89.3	37	105.1	24
50	Tebufozone	9.25	+	353.2	105.1	38	133.1	19	297.2	5
51	Teflubenzuron	7.50	-	379.0	195.9	25	338.9	15	358.9	11
52	Thenylchlor	9.15	+	324.0	59.0	38	97.0	42	127.0	17
53	Thiacloprid	6.79	+	253.0	99.0	39	126.0	21	186.0	14
54	Thiamethoxam	5.68	+	292.0	108.1	40	181.0	23	211.0	13
55	Thiodicarb	7.27	+	355.0	73.0	56	78.9	31	88.0	16
56	Tiadinil	6.47	-	266.0	71.0	17	178.0	19	237.9	15
57	Tricyclazole	6.38	+	190.0	92.1	35	109.0	34	136.0	28
58	Trifloxystrobin	10.00	+	409.2	116.0	32	145.0	41	186.0	17
59	Trimethacarb-2,3,5	8.01	+	194.1	106.9	34	122.0	25	137.0	11
60	Trimethacarb-2,3,5	8.01	+	194.1	106.9	38	122.0	27	137.0	13

R.T*: retention time
 ESI*: electro spray ionization
 Q1****: precursor ion
 Q3****: fragment ion
 CE****: collision energy

(HPLC grade, Burdick&Jackson, Ulsan, Korea), dichloromethane (DCM, HPLC grade, Burdick&Jackson, Ulsan, Korea)를 사용하였다. 시약으로 사용되는 acetic acid (CH_3COOH), formic acid는 (HCOOH , reagent grade, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA), sodium acetate (CH_3COONa , reagent grade, Junsei, Tokyo, Japan)이며, 전처리에 사용되는 물 및 이동상은 초순수를 사용하였다. 시료의 정제 과정을 위해 Waters사 제품인 DisQuE™ Extraction Tube (magnesium sulphate 150 mg, PSA (primary-secondary amine) SPE sorbent 50 mg, Waters Co., Milford, MA, USA)를 사용하였다. 모든 실험기구는 분석기기 및 질량분석기에 영향을 받지 않도록 초자 실험기구를 사용하였으며, 초순수로 세척 후 사용하였다.

시료의 처리

본 실험을 수행하는데 사용한 시료 전처리는 식품공전의 다중 농약다성분 분석법을 적용하여 시험하였으며(10), 전처리 과정을 Fig. 1에 나타내었다. 시료 25 g에 (곡류 및 두류의 경우 물 30 mL를 넣고 2시간 방치) 1% acetic acid/acetonitrile 50 mL를 넣은 후 혼합추출 분쇄기로 2-3분간 균질화 하였다(10). 이를 여지가 깔려있는 부호너 깔때기로 감압여과하고 여액에 sodium chloride 10-15 g을 넣고 1분간 세게 흔들여 섞는다. 약 1시간 정치하여 acetonitrile과 물 층을 분리시킨 후, 상등액(acetonitrile층)을 acetonitrile을 첨가하여 50 mL로 정용하고 1/2을 취하여 40°C 이하의 수욕 중에서 감압농축 하여 용매를 날려버린다. 이 잔류물을 1% methanol/dichloromethane 4 mL에 녹여 준비한 후, 이를 미리 5

Fig. 1. Schematic sample preparation diagram for residual pesticide analysis.

mL의 dichloromethane으로 활성화시킨 primary/secondary amine 카트리지에 시료용액을 넣고, 초당 1-2 방울 정도의 속도로 용출시켜 받는다. 카트리지가 젖어있는 상태에서 1% methanol/dichloromethane 7mL로 용출시켜 농축한 후 acetonitrile 5 mL에 녹여 일정량으로 한 후 멤브레인 필터(PVDF, 0.22 μ m)로 여과하여 시료용액으로 하였다.

기기분석조건

본 실험을 수행하는데 사용한 LC-MS/MS는 Thermo TSQ Quantum Ultra (Thermo electron Co., Waltham, MA, USA), 칼럼은 Unison UK-C₁₈ (2.0 m $\times$ 100 mm, 3 μ m, Imtakt, Kyoto, Japan)을 사용하였고, 이동상은 A: 0.1% formic acid와 10 mM ammonium acetate를 포함한 수용액, B: 0.1% formic acid와 2 mM ammonium acetate가 포함된 99% ACN 용액으로서 이동상의 유속은 0.2 mL/min의 조건을 사용하였으며, 데이터 처리 및 기기운용 프로그램으로서 Xcaliber 2.0을 사용하였다. LC-MS/MS는 매 분석시 60종의 농약의 잔류된 양을 측정하기 위하여, electron spray ionization (ESI) positive와, negative로 나누어 분석하였으며, LC-MS/MS 기기분석 조건은 Table 3에 나타내었으며, multiple reaction monitoring (MRM)을 통해 각 농약 성분의 특이성을 구하였으며, 그 조건은 분자이온(Q1), 쪼개짐 이온(Q3) 및 충돌에너지(collision energy, CE) 등으로 나타내었다.

또한, 얻어진 LC-MS/MS 기기분석 조건에서 시험법 검증을 위하여 농약 혼합표준용액 10, 20, 50, 100, 500, 1000 ng/mL의 농도에서 60종 농약의 농도에서 직선성 및 검출한계 등을 확인하였다.

시험법 검증

모니터링에 앞서 다중농약다성분 시험법의 검증을 하기 위하

Table 3. Analytical condition of LC-MS/MS

Column	Unison UK-C18 (2.0 $\times$ 100 mm, 3 μ m, Imtakt, Japan)		
Detector	Thermo TSQ Quantum Ultra (Thermo electron, USA)		
Mobile phase	A: water with 0.1% formic acid +10 mM ammonium acetate		
	B: 99% ACN with 0.1% formic acid +2 mM ammonium acetate		
	Time (min)	A (%)	B (%)
	0	90	10
	1	90	10
	8	0	100
	13	0	100
	17	90	10
	20	90	10
Flow rate	0.2 mL/min		
Ion source	API (ESI)		
Gas	Sheath Gas (Nitrogen, 40 Arb.)		
	Vaporization Temp.: (+)ve 150°C, (-)ve 50°C		
Spray voltage	(+ ve 4300 V		
Collision gas	Argon 1.5 mTorr		

여 곡류, 과채류, 과일류, 콩류, 서류, 버섯류의 대표 식품으로서, 쌀, 고추, 귤, 대두, 감자, 버섯에서의 회수율을 구하였다. 회수율 시험은 0.01, 0.05, 0.5 mg/kg의 세 농도에서 3 반복으로 수행하였으며, 적정 회수율 범위는 60-130%, 반복 회수율 수치간 변이계수 30% 이하로 하였다(8). 회수율 시험은 제조한 표준품 혼합용액을 시료에 첨가하여 본 연구에서 수행한 실험방법에 따라 수행하였으며, LC-MS/MS 분석 대상 농약 60종을 대상 농산물 6종 현미, 메주콩, 감귤, 고추, 감자, 느타리버섯에 각각 0.01, 0.05, 0.5 mg/kg이 되도록 첨가하여 3 반복 실험하였다.

결과 및 고찰

LC-MS/MS 조건 확립

LC-MS/MS 기기분석 조건은 농약 60종에 대한 검출한계 및 정량한계를 고려하여 tube lens 및 CE값을 최적화하는 조건을 확립하였으며, LC-MS/MS는 매 분석시 60종 농약의 잔류된 양을 측정하기 위하여, ESI positive와 negative로 나누어 분석하였다. LC-MS/MS 기기 조건은 Table 3에 나타내었고, MS/MS 조건은 분자이온(Q1), 쪼개짐 이온(Q3) 및 충돌에너지(CE)로 나타내었으며 그 결과는 Table 2, LC-MS/MS 분석 대상 농약 60종에 대한 TIC는 Fig. 2와 같다.

특이성

LC-MS/MS 분석대상 농약성분 60종은 각각의 표준원액을 혼합하여 10, 20, 50, 100, 500, 1,000 ng/mL의 농도가 되도록 acetonitrile로 희석하여 얻어진 LC-MS/MS의 전형적인 크로마토그램은 Fig. 2와 같았다. 농약 60종에 대한 머무름 시간은 Table 3에 서와 같이 5분에서 11분 이내에 나타났으며, 얻은 크로마토그램을 각 성분의 볼 때 확립한 LC-MS/MS 분석조건에서 60종 농약의 분리 상태가 양호함을 알 수 있었다. 또한, 각 시간대에 나오

Fig. 2. Total ion chromatogram of 60 pesticides by LC-MS/MS.

는 농약에 대한 크로마토그램은 쪼개짐 이온의 MS Spectrum 정보가 있으며 60종 농약에 대한 정성확인이 되며, 각 농도별 MS 세기를 통해 검량선을 작성하여 정량성을 확보하였다(16).

직선성

농약 혼합표준용액 10, 20, 50, 100, 500, 1,000 ng/mL의 농도에서 60종 농약의 농도에서 직선성을 확인하였다. 잔류농약 분석 시 내부표준물질 첨가하거나 매트릭스에 표준품을 가하여 직선성을 확인하는 연구가 진행되고 있으나(13), 본 연구에서는 현행 식품공전 방법에 따라 실험을 수행하였으며, 실험은 3회 반복을 실시하였다(2). 농약 60종의 직선성은 농도 범위 안에서 상관계수는 0.9639-1.0000로 양호한 직선성을 보였다.

정밀성, 정확성 및 감도(검출한계, 정량한계)

크로마토그램에서 얻어진 peak의 신호대 잡음비(S/N) 3.3과 10을 검출한계(limit of detection, LOD)와 정량한계(limit of quantitation, LOQ)로 나타내었으며, 그 결과는 Table 4와 같다.

회수율

시험법 검증을 위하여 대상농산물의 대분류별로 곡류에서는 현미, 두류는 메주콩, 과일류에서는 감귤, 채소류는 고추, 서류에서는 감자, 버섯류에서는 느타리버섯을 선정하여 회수율 실험을 수

행하였다. 회수율 시험은 0.01, 0.05, 0.5 mg/kg의 농도에서 3반복으로 수행하였으며, 허용 회수율 범위는 60-130%, 반복 회수율 수직간 변이계수 30% 이하로 하였다.

회수율 시험은 제조한 표준품 혼합용액을 시료에 첨가하여 본 연구에서 수행한 실험방법에 따라 수행하였으며 LC-MS/MS 분석 대상 농약 60종을 대상 농산물 6품목 현미, 메주콩, 감귤, 고추, 감자, 느타리버섯에 각각 0.01, 0.05, 0.5 mg/kg이 되도록 첨가하여 3반복 실험하였으며, 0.05, 0.5 mg/kg 농도의 회수율 결과는 Table 4에 나타내었고 대상 농약 60종 성분들의 회수율은 각 농산물 마다 상이한 경향을 나타내었다.

추출용매는 1% acetic acid를 가한 acetonitrile을 사용하고 정제 과정에 PSA를 사용한 결과, 6품목 농산물에서 회수되지 않은 농약은 발견되지 않았다. 이는 산의 보조적 역할로 인하여 회수율이 향상된 것으로 추정된다(17). 또한 0.01 mg/kg에서 0.05 mg/kg, 0.5 mg/kg으로 농도가 높아질수록 평균 회수율은 각각 84.8, 85.5, 90.4%로 향상 되는 것을 볼 수 있었으며, 이는 matrix의 방해효과가 상쇄되는 것으로서 사료된다. Butocarboxim은 쌀, 버섯, 고추에서 0.01, 0.05, 0.5 mg/kg의 농도에서 모두 낮은 회수율을 나타냈으며, 특히 느타리버섯의 경우 세 농도에서 각각 14.4, 58.7, 69.5%로 낮은 회수율을 나타내었다. Clothianidin은 0.5 mg/kg 농도에서 귤과 고추에서 각각 43.5, 55.1%의 낮은 회수율을 나타내었다. 또한 버섯과 고추에서 fluquinconazole은 0.01, 0.05 mg/kg의

Table 4. Recovery of pesticide residues by LC-MS/MS

No.	Pesticide	LOD* (mg/kg)	LOQ** (mg/kg)	Fortified Conc. (mg/kg)	Recovery (%)±SD (%)					
					Rice	Soybean	Pepper	Mandarin	Potato	Mushroom
1	Acetamiprid	0.00333	0.01100	0.05	99.5±1.3	99.6±2.7	89.7±0.7	75.4±1.1	90.2±0.7	65.1±2.9
				0.5	106.9±2.1	106.2±4.2	94.9±2.8	73.0±4.8	99.8±8.6	39.0±2.7
2	Aldicarb	0.00750	0.02475	0.05	93.5±4.6	96.4±2.1	101.6±2.5	65.9±1.0	98.6±0.6	68.0±4.5
				0.5	102.7±2.8	70.3±4.4	93.9±1.2	89.1±7.2	83.9±15.7	95.6±5.3
3	Amisulbrom	0.00020	0.00066	0.05	94.0±5.9	93.7±7.7	100.0±7.5	100.0±1.6	102.7±0.9	86.3±5.7
				0.5	104.6±2.8	100.7±1.3	82.1±4.3	69.5±1.3	110.0±6.4	96.1±2.7
4	Azafenidin	0.00273	0.00900	0.05	94.7±7.5	99.7±8.8	95.7±4.5	81.7±15.1	92.3±6.1	95.0±2.2
				0.5	105.7±3.0	104.6±1.8	57.4±2.1	55.7±0.4	106.9±2.5	71.2±1.6
5	Azoxystrobin	0.00041	0.00134	0.05	71.3±4.0	71.3±4.5	77.7±1.7	53.0±0.8	84.0±3.3	37.3±1.7
				0.5	109.6±3.0	103.9±2.0	64.7±1.0	87.1±2.7	97.9±6.0	79.0±1.8
6	Bendiocarb	0.00103	0.00341	0.05	101.7±2.4	96.0±1.6	94.3±2.9	90.3±4.5	89.3±3.3	94.7±1.2
				0.5	109.9±0.8	105.7±2.0	76.0±3.2	95.8±6.4	95.8±8.3	69.7±4.8
7	Benzoximate	0.00150	0.00495	0.05	88.7±6.3	94.3±6.6	97.3±3.4	97.7±1.7	91.0±3.7	87.7±9.0
				0.5	101.5±3.6	94.3±4.4	22.2±6.2	132.6±13.4	94.4±3.1	48.0±2.7
8	Boscalid	0.00231	0.00762	0.05	101.3±7.4	95.7±7.1	107.3±18.9	118.0±2.9	69.7±6.3	109.3±3.3
				0.5	108.1±2.5	99.4±2.3	46.2±3.8	60.4±7.3	106.4±2.2	27.4±5.0
9	Butocarboxim	0.01000	0.03300	0.05	53.0±9.2	85.2±2.7	46.4±2.0	65.7±1.7	88.0±8.7	58.7±7.4
				0.5	104.5±1.3	99.4±1.1	63.3±1.6	81.7±1.6	94.7±7.0	69.5±3.8
10	Carbaryl	0.01000	0.03300	0.05	76.3±8.6	95.0±3.6	95.3±6.2	96.0±4.9	59.7±5.4	93.0±5.0
				0.5	103.5±3.2	101.8±2.7	61.3±3.7	81.9±3.0	103.2±3.8	77.9±2.1
11	Cabofuran	0.00600	0.01980	0.05	99.3±5.8	116.7±13.3	98.7±10.9	97.0±7.1	97.0±9.2	92.0±3.7
				0.5	104.6±2.9	102.1±1.0	69.7±7.3	103.7±7.4	107.2±9.3	71.7±9.0
12	Chlorantranilip- role	0.00002	0.00005	0.05	95.0±9.2	73.3±9.0	91.7±15.3	79.7±13.9	70.0±24.1	117.7±10.1
				0.5	103.6±2.9	104.3±2.9	70.1±4.0	82.2±2.9	104.6±3.1	89.5±3.2
13	Chlorma- fenozone	0.00029	0.00097	0.05	65.0±2.2	69.7±5.2	63.0±3.6	50.0±2.2	80.3±4.6	40.7±0.9
				0.5	104.5±3.3	100.2±1.3	90.6±1.9	95.6±0.6	93.9±6.1	100.2±4.5
14	Clothianidin	0.00158	0.00521	0.05	91.0±2.8	99.7±1.2	96.3±2.1	95.0±4.5	91.0±2.9	94.3±2.4
				0.5	105.3±1.0	98.5±2.0	55.1±4.0	43.5±8.9	93.4±6.0	79.1±12.9
15	Cyazofamid	0.00031	0.00101	0.05	99.0±16.9	88.3±9.5	92.0±1.6	97.0±12.0	92.0±7.1	103.7±11.4
				0.5	110.0±3.1	109.9±0.5	75.1±1.8	90.4±4.3	109.4±5.3	76.1±12.7
16	Cymoxanil	0.00143	0.00471	0.05	89.7±4.0	97.0±5.0	90.7±1.7	97.7±3.1	97.0±1.6	97.3±7.8
				0.5	102.9±2.0	103.7±2.5	66.0±2.8	45.4±0.3	105.5±6.2	91.8±1.3
17	Dimethomorph	0.00150	0.00495	0.05	57.7±2.6	79.3±3.9	94.7±2.4	58.0±2.9	90.7±6.5	86.0±5.9
				0.5	104.3±1.9	103.8±1.1	141±2.4	92.8±3.5	110.6±6.7	147.4±5.5
18	Ethaboxam	0.00158	0.00521	0.05	86.7±4.5	97.3±2.9	89.3±2.9	68.3±0.9	98.3±16.9	86.0±4.1
				0.5	106.3±1.8	106±3.0	63.2±1.8	61.1±2.3	110.5±0.8	67.4±3.5
19	Ethiofencarb	0.00750	0.02475	0.05	97.7±6.6	103.3±2.1	72.0±0.8	83.0±6.4	95.3±4.0	95.3±6.5
				0.5	95.2±2.6	102.7±2.4	103.5±7.9	84.6±0.9	90.2±1.2	105.7±3.8
20	Fenpyroximate	0.00081	0.00268	0.05	93.3±8.2	96.3±3.7	78.0±3.6	82.0±4.5	90.3±2.4	60.7±4.5
				0.5	104.2±1.3	103.3±3.8	56.6±1.7	70.7±1.8	105.1±3.3	73.5±1.6
21	Ferimzone	0.00016	0.00052	0.05	101.7±8.7	82.3±3.7	82.0±3.3	72.7±0.5	96.7±4.7	50.3±0.5
				0.5	104.4±2.1	103.3±0.8	80.5±2.3	93.2±1.4	111.5±5.0	72.5±5.4
22	Fluacrypyrim	0.00081	0.00268	0.05	85.0±6.2	96.7±4.9	99.0±7.1	88.7±1.7	78.0±0.8	98.3±3.3
				0.5	107.1±0.8	107.1±2.4	91.3±1.4	95.0±2.4	104.8±5.4	98.5±2.7
23	Fluazinam	0.00015	0.00049	0.05	72.0±2.8	74.7±3.3	77.0±5.0	69.0±10.7	81.0±7.1	64.7±0.5
				0.5	108.5±1.2	95.1±5.8	83.6±0.5	82.5±1.1	110.4±10.7	97.9±2.7
24	Flubendiamide	0.00130	0.00430	0.05	72.3±1.7	94.7±8.7	59.0±8.5	68.0±2.9	92.3±9.6	56.0±2.2
				0.5	103.8±3.5	101.6±2.9	50.2±3.0	76.7±2.9	103.6±3.8	60.7±8.3
25	Flufenacet	0.00750	0.02475	0.05	80.3±4.7	83.0±6.5	78.1±3.6	48.8±4.1	84.0±1.4	89.0±5.0
				0.5	97.2±1.5	105.7±4.6	92.2±4.5	105.9±9.5	92.3±5.2	88.1±2.3
26	Flufenoxuron	0.00200	0.00660	0.05	98.0±1.4	66.0±1.6	86.7±10.7	83.5±18.5	84.0±13.1	77.8±10.5
				0.5	66.2±2.7	65.9±4.1	16.8±3.2	62.1±0.9	65.4±2.9	39.0±1.6

Table 4. continued

No.	Pesticide	LOD* (mg/kg)	LOQ** (mg/kg)	Fortified Conc. (mg/kg)	Recovery (%)±SD (%)					
					Rice	Soybean	Pepper	Mandarin	Potato	Mushroom
27	Fluquinconazole	0.00016	0.00054	0.05	50.3±9.7	27.7±8.7	32.0±5.7	91.3±4.5	33.0±6.5	26.3±10.5
				0.5	105.0±2.3	105.4±1.0	91.4±1.9	94.2±2.2	93.2±8.1	104.5±5.8
28	Forchlorfenuron	0.00188	0.00619	0.05	102.7±4.5	99.3±1.2	91.0±0.8	98.0±5.4	88.0±4.3	93.0±2.8
				0.5	107.2±1.9	104.5±3.1	113.7±11.9	129.3±10.3	105.1±2.0	112.1±5.2
29	Hexaflumuron	0.00037	0.00122	0.05	98.7±3.1	100.3±2.1	98.3±2.1	100.7±0.9	98.0±2.2	100.0±1.4
				0.5	70.1±1.9	104.2±0.9	59.3±1.8	83.1±5.8	108±8.8	76.1±3.9
30	Isoprocab	0.02500	0.08250	0.05	99.0±16.9	88.3±9.5	92.0±1.6	97.0±12.0	92.0±7.1	103.7±11.4
				0.5	110.0±3.1	109.9±0.5	75.1±1.8	90.4±4.3	109.4±5.3	76.1±12.7
31	Lufenuron	0.00081	0.00268	0.05	98.7±5.6	104.7±5.2	100.7±2.6	95.0±3.7	100.3±1.7	93.7±6.3
				0.5	103.1±2.5	106.3±4.6	44.6±0.9	73.0±0.9	108.5±9.8	70.5±3.0
32	Mepanipyrim	0.00167	0.00550	0.05	93.0±0.8	96.3±4.7	97.3±1.2	94.0±2.9	95.7±1.2	92.3±4.5
				0.5	106.4±2.5	122.5±9.9	64.1±1.0	79.7±5.4	102.0±1.4	59.3±1.4
33	Metamifop	0.00081	0.00268	0.05	57.3±3.1	98.3±4.2	62.7±12.5	111.7±22.1	106.0±3.3	53.3±5.9
				0.5	102.9±1.5	107.7±2.9	67.8±0.5	82.3±1.5	108.6±7.9	81.2±0.3
34	Methabenzthiazuron	0.00214	0.00707	0.05	96.7±1.2	93.3±5.2	91.7±0.5	95.0±4.3	92.7±1.2	97.0±2.4
				0.5	104.9±4.2	103.4±1.1	63.5±2.8	66.1±6.4	105.0±8.2	64.6±6.3
35	Methiocarb	0.01250	0.04125	0.05	103.3±2.1	104.3±0.9	97.0±0.8	97.0±5.7	102.3±1.7	98.7±7.5
				0.5	101.1±4.9	99.7±6.5	46.2±3.0	45.4±3.7	32.6±7.8	56.4±2.2
36	Methomyl	0.00300	0.00990	0.05	77.7±3.7	52.0±2.8	50.0±0.8	43.0±2.2	47.3±1.7	40.0±3.6
				0.5	105.1±3.9	105.4±3.6	56.3±0.8	74.6±0.8	101.2±6.1	88.2±1.6
37	Methoxyfenozone	0.00043	0.00143	0.05	75.7±1.2	94.7±3.9	67.3±4.8	44.3±5.4	84.7±3.3	45.3±4.5
				0.5	106.3±3.2	103.2±2.8	80.3±1.4	93.9±4.4	106.8±3.0	83.8±8.2
38	Metolcarb	0.03750	0.12375	0.05	73.7±3.4	90.7±9.0	100.3±4.7	102.0±2.9	84.0±3.6	107.7±4.6
				0.5	109.4±2.7	107.3±1.0	79.6±2.0	80.3±4.8	73.2±3.9	99.0±0.8
39	Oxamyl	0.00073	0.00241	0.05	92.3±2.6	93.3±2.4	112.7±0.9	74.3±2.1	82.0±0.8	70.3±4.9
				0.5	104.0±1.8	105.3±2.2	65.0±6.1	84.1±4.9	101.0±0.7	71.1±3.9
40	Oxaziclomefone	0.00060	0.00198	0.05	28.0±2.9	40.7±4.2	78.3±5.7	80.3±9.0	78.7±3.3	81.7±5.4
				0.5	106.5±1.6	101.6±0.5	52.4±3.0	77.2±2.6	98.9±8.2	35.6±2.4
41	Propoxur	0.00500	0.01650	0.05	98.7±2.6	96.3±3.1	88.3±6.1	95.3±2.1	97.3±2.5	86.3±4.2
				0.5	109.2±4.7	106.4±2.1	70.6±2.7	83.7±2.5	104.8±3.6	69.9±2.7
42	Pyraclostrobin	0.00048	0.00160	0.05	87.3±1.9	96.7±9.0	63.3±3.7	83.3±11.6	94.7±4.5	54.3±5.9
				0.5	103.5±1.7	98.4±4.6	29.4±1.2	74.8±3.7	91.7±8.3	70.0±2.4
43	Pyrazolate	0.00143	0.00471	0.05	89.7±3.4	85.3±8.8	67.0±14.1	73.0±2.4	100.7±13.2	88.3±9.6
				0.5	98.6±0.6	103.3±1.9	67.8±4.3	79.2±5.2	91.9±14.0	73.6±1.7
44	Pyribenzoxim	0.0000	0.0000	0.05	49.7±5.3	68.3±12	108.7±6.6	106.7±14.2	100.7±13.9	54.0±2.9
				0.5	109.8±2.2	104.3±2.9	81.6±0.9	121.6±2.8	105.4±2.0	97.7±11.2
45	Pyributicarb	0.00150	0.00495	0.05	92.3±5.4	88.7±3.7	95.0±9.3	105.0±1.6	90.7±5.3	57.0±0.8
				0.5	106.2±2.6	104.4±2.0	57.0±0.7	43.7±0.5	102.8±7.1	71.6±1.2
46	Pyrimethanil	0.00167	0.00550	0.05	70.7±2.1	97.0±2.4	91.3±4.9	87.3±6.9	89.3±0.5	89.3±0.5
				0.5	106.8±2.2	96.5±2.2	77.7±4.7	105.3±4.2	113.2±10.9	99.8±1.4
47	Pyriproxyfen	0.00094	0.00309	0.05	86.3±3.3	92.3±3.4	101.3±7.7	93.7±2.6	94.7±8.3	56.7±2.6
				0.5	107.2±1.7	103.4±2.2	60.6±3.4	65.9±1.3	105.2±3.3	44.0±4.2
48	Pyroquilon	0.01250	0.04125	0.05	93.0±5.7	93.3±5.4	83.7±0.9	87.7±3.9	95.3±5.2	58.0±2.2
				0.5	104.3±2.9	103.6±4.1	51.4±3.6	73.0±4.9	100.2±8.9	38.9±2.6
49	Quinoclamine	0.00833	0.02750	0.05	93.0±5.1	89.7±3.9	87.7±9.8	88.3±5.4	72.0±5.9	98.7±2.9
				0.5	107.5±0.9	106.5±2.4	81.7±4.6	80.2±0.4	103.8±3.3	84.3±5.2
50	Tebufenozide	0.00103	0.00341	0.05	80.3±8.6	93.7±2.5	101.3±5.6	66.0±5.0	95.7±0.9	59.0±3.6
				0.5	104.1±3.8	104.2±1.5	112.7±22.2	103.0±2.7	102.9±1.7	107.0±0.9
51	Teflubenzuron	0.00107	0.00354	0.05	98.7±0.5	99.0±0.0	99.7±4.9	98.7±4.5	99.0±2.2	93.7±5.4
				0.5	101.1±2.8	97.5±1.4	55.1±2.1	67.6±1.0	106.4±1.6	61.8±0.3
52	Thenylchlor	0.00231	0.00762	0.05	88.0±5.7	96.7±1.9	94.0±4.9	93.7±2.9	90.0±7.5	84.0±3.7
				0.5	96.6±1.9	103.9±4.0	100.3±2.4	98.3±2.5	99.7±1.2	68.5±1.1

Table 4. continued

No.	Pesticide	LOD* (mg/kg)	LOQ** (mg/kg)	Fortified Conc. (mg/kg)	Recovery (%)±SD (%)					
					Rice	Soybean	Pepper	Mandarin	Potato	Mushroom
53	Thiacloprid	0.00120	0.00396	0.05	90.3±2.6	83.3±1.2	84.0±0.8	98.7±1.2	91.7±1.7	63.0±1.4
				0.5	101.6±1.3	86.0±3.3	75.7±1.2	61.1±1.0	83.1±2.8	75.0±4.2
54	Thiamethoxam	0.00176	0.00582	0.05	97.5±14.3	90.0±2.2	93.6±6.3	49.0±6.9	93.8±3.4	64.3±1.2
				0.5	106.3±1.5	103.7±2.5	98.2±2.0	86.1±4.9	104.3±4.4	95.5±0.5
55	Thiodicarb	0.00045	0.00148	0.05	90.7±2.1	72.3±0.5	96.7±1.9	82.7±1.7	97.3±3.7	97.7±2.9
				0.5	104.2±1.1	103.5±2.0	85.2±1.3	95.2±4.6	111.4±1.2	88.4±2.1
56	Tiadinil	0.00056	0.00183	0.05	72.0±2.9	94.7±2.6	73.7±1.7	96.0±2.9	100.0±0.8	48.3±0.5
				0.5	106.1±1.4	107.8±1.4	96.9±3.0	96.9±4.0	96.2±1.6	92.2±1.4
57	Tricyclazole	0.00136	0.00450	0.05	96.6±1.7	94.8±5.9	70.3±0.8	61.5±0.9	75.7±0.4	64.1±0.8
				0.5	107.6±6.0	105.2±1.3	82.6±1.5	97.9±2.9	102.5±9.6	79.5±3.3
58	Trifloxystrobin	0.00250	0.00825	0.05	90.7±6.8	80.7±6.2	89.3±4.6	86.7±8.6	79.7±5.6	89.3±1.2
				0.5	107.6±0.3	105.5±2.4	97.2±4.1	95.3±1.3	107.4±5.2	92.6±1.8
59	Trimethacarb- 2,3,5	0.00750	0.02475	0.05	95.3±3.3	96.7±3.3	88.3±1.2	82.3±5.0	79.7±10.1	83.3±5.2
				0.5	105.8±2.6	105.5±3.0	97.2±5.1	95.3±1.6	107.4±6.4	92.6±2.2
60	Trimethacarb- 3,4,5	0.00750	0.02475	0.05	97.3±4.2	103±7.9	101.3±4.9	101.3±4.9	100.7±9.5	83.7±8.0
				0.5	103.8±3.2	102.3±3.3	73.8±3.3	84.8±4.8	99.1±6.2	78.6±3.8
Overall average				0.05	85.5%±4.7%					
				0.5	90.4%±4.1%					

LOD*: limit of deection (signal to noise ratio=3.3)

LOQ*: limit of quantitation (signal to noise ratio=10)

농도에서 50%미만의 회수율을 나타내었으며, methomyl은 쌀, 콩을 제외하고 굴, 버섯, 고추, 감자에서 0.01, 0.05 mg/kg의 농도에서 모두 50% 미만의 회수율을 나타내었다. 0.01 mg/kg의 농도에서 butocarboxim, tebufenozide가 50% 미만의 회수율을 나타내었으나, 0.5 mg/kg의 농도에서는 모두 60% 이상의 회수율을 나타내었다. 나머지 acetamiprid 등 57개의 성분은 60-130%의 적정 회수율 범위를 나타내었다.

메주콩의 경우 fluquinconazole, methomyl, oxaziclomefone은 0.05 mg/kg의 수준에서 60%미만의 회수율을 나타내었으나 0.01, 0.5 mg/kg 수준에서 60-130%의 적정 회수율을 나타내었다. Acetamiprid 등 57개의 성분은 60-130%의 적정 회수율을 나타내었으며 0.5 mg/kg의 농도에서는 60개 농약 모두 적절한 회수율이 관측되었다.

고추의 경우 6품목의 matrix 중 전체적으로 평가하였을 때, 회수율이 가장 저조하였으며 butocarboxim, fluquinconazole, methomyl은 0.01, 0.05 mg/kg의 농도에서 모두 50% 미만의 회수율의 회수율을 나타내었으며, 농도가 높은 0.5 mg/kg에서 flufenoxuron은 16.8%의 낮은 회수율을 나타내었다. 또한 0.05 mg/kg의 농도에서 flubendiamide, fluquinconazole, methomyl은 각각 59.0 32.0, 50.0%를 나타내었고, 0.5 mg/kg의 농도에서 boscalid, chlothianidin, fenpyroximate, flufenoxuron, lufenuron, oxaziclomefone, pyraclostrobin, pyributicarb, pyroquilon, teflubenzuron 모두 60% 이하의 회수율을 보였다. Acetamiprid등 나머지 46종 성분은 60-130%의 적정 회수율 범위를 나타내었다.

굴의 경우 azafenidin, azoxystrobin, chlorothianidin, chromafenozide, dimethomorph, flufenacet, methiocarb, methomyl, methoxyfenozide, pyributicarb, thiamethoxam 11종은 60% 미만의 회수율을 보였으며, methomyl의 경우는 0.01 mg/kg의 농도에서 30.9%로 가장 낮은 회수율을 보였으나, 회수율을 개선한다면 스크리닝하기에는 적합한 매트릭스인 것으로 판단된다. Acetamiprid 등 49

개의 성분은 60-130%의 적정 회수율 범위를 나타내었으며 benzoxyamate가 130% 이상의 회수율을 나타내었다.

느타리버섯의 경우 pyriproxyfen은 0.05, 0.5 mg/kg의 농도에서 모두 60%미만의 낮은 회수율을 보였으며, butocarboxim은 0.01 mg/kg 수준에서 14.4%의 회수율을 나타내었고 0.5 mg/kg의 수준에서 58.7%의 회수율을 나타내어 60종 농약 중 가장 낮은 결과를 보였다. Acetamiprid, benzoxyamate, boscalid, flufenoxuron, mepanipyrim, methiocarb, oxaziclomefone, pyroquilon은 0.5 mg/kg에서 모두 60% 이하의 회수율을 나타내었으나, acetamiprid 등 52개의 성분은 60-130%의 적정 회수율 범위를 나타내었다.

6품목 matrix에서 농약 60종의 회수율이 가장 좋은 결과를 보인 감자의 경우, fluquinconazole은 0.01 mg/kg의 농도에서 20%로 가장 낮은 회수율을 나타내었다. Methomyl은 0.01, 0.05 mg/kg의 농도에서 모두 60% 이하의 회수율을 나타내었으나, 0.5 mg/kg의 농도에서는 methomyl을 제외한 acetamiprid 등 59개의 성분은 모두 60-130%의 적정 회수율을 나타내었다.

굴, 버섯, 고추, 그리고 감자에서 공통적으로 회수율이 낮은 methomyl은 현재 식품공전상 개별 시험법이 존재하므로 개별시험법을 적용하면 회수율을 보완할 수 있다고 사료된다. 또한 fluquinconazole은 버섯, 고추, 감자, 쌀 그리고 콩에서 낮은 회수율을 보였으나, 식품공전상 개별 시험법이 존재하는 항목이므로 개별시험법인 식품공전 4.1.3.22을 이용한 전처리 과정을 통해 과실류, 채소류, 콩류에서 개선된 회수율 결과를 얻을 수 있을 것으로 예상된다. 또한 methomyl은 고추, 대두, 버섯 등 식품에 적용하는 식품공전 4.1.3.15의 개별 시험법을 통해 개선된 회수율 결과를 얻을 수 있을 것으로 예상된다(13).

버섯, 고추에서 공통적으로 60% 미만의 낮은 회수율을 나타내었던 butocarboxim은 현재 식품공전상 개별 시험법이 존재하지 않는 항목이므로 이에 대한 개별시험법을 개발하여 다중농약다 성분 시험법을 보완할 필요가 있다고 사료된다.

Fig. 3. Results of the monitoring program for pesticide residues.

모니터링 결과

한국 9개 지역에서 쌀 등 17품목 농산물을 수거하여 총 358건의 농산물을 대상으로 LC-MS/MS로 분석 가능한 농약 60종에 대해 잔류농약 모니터링을 실시하였다. 그 결과 총 358건의 농산물 중 291건, 81.3%에서 농약이 검출되지 않았으며, 67건, 18.7%에서 농약성분의 검출률을 나타내었다. 검출 결과를 분석하여 본 결과 곡류에서 27.3%, 과일류에서 23.5%, 과채류에서 5.6%, 엽채류에서 26.2%를 나타내었으나 잔류허용기준을 초과한 농산물은 나타나지 않았다(Fig. 3). 또한 생장조절제 forchlorfenuron은 수거한 농산물 358건에서 검출되지 않았으며, 358건의 유통 농산물 중 한국 생산농산물 275건, 수입농산물 83건 중 농약 검출은 각각 64건, 3건으로서 각각 96%, 4%의 검출률을 나타내었다.

본 연구 대상 농산물의 세부 품목별 모니터링 결과는 Table 5에 나타내었다. 대부분의 과채류의 농약 검출 정도는 매우 미비한 수준이었다. 과일류 중 사과가 다른 농산물에 비해 비교적 높은 75% 수준의 검출률을 나타내었으나 검출량이 허용기준 이하로 검출되었다(Table 5, Table 6). 깻잎 및 상추 등 엽채류의 경우 표면적이 넓어 농약 살포시 농약의 부착 및 검출이 비교적 높아 농약 잔존률이 비교적 높게 나타나는 편으로 그 결과는 지난 5년간의 모니터링 결과와도 일치하였다(8,9). 파인애플, 키위, 수박, 호박에서는 잔류농약이 전혀 검출되지 않았으며, 오렌지, 바나나, 토마토, 참외, 상추는 10% 이하의 낮은 검출률을 보였다. 국산 농산물 총 275건 중 211건이 농약이 검출되지 않았으며 수입농산물 총 83건 중 80건에서는 농약이 검출되지 않았다.

본 연구결과에서 쌀, 사과, 깻잎 등 총 13품목의 농산물에서 농약 성분이 검출되었으며, 검출 농약은 총 23종으로 농산물별 잔류하는 농약 성분 및 잔류 수준은 Table 5와 같다. 농약이 검출된 쌀, 깻잎, 사과, 포도 등은 하나의 시료에서 2종류 이상의 농약이 검출되었다. 배, 오렌지, 바나나, 토마토, 오이, 참외, 상추는 25% 이하의 검출률을 나타내었고, 사과와 깻잎은 각각 75, 45%의 검출률을 나타내었다. 검출된 농약의 잔류 수준은 대부분 허용 기준 대비 평균 8% 이하의 수준으로 잔존하였으며, 농약 잔류허용기준 이하의 수준으로 사용관리 되고 있는 것으로 판단되었다(Table 6). 총 23종의 농약이 67건의 농산물에서 2종이상의

Table 5. Overall detection results of pesticide residues from commodities

Commodity	Pesticide	Amount (mg/kg)	No. of detection	MRL* (mg/kg)
Apple	Acetamiprid	0.01	1	0.3
	Lufenuron	0.01-0.07	5	0.3
	Fluacrypyrim	0.01	1	1
	Flubendiamide	0.04, 0.13	2	1
	Methoxyfenozide	0.04	1	2
	Pyraclostrobin	0.01-0.09	9	0.2
	Tebufenozide	0.01, 0.04	2	1
	Teflubenzuron	0.02-0.09	9	1
	Thiodicarb	0.04	1	2
	Trifloxystrobin	0.09-0.4	3	0.7
Grape	Azoxystrobin	0.03, 0.03	2	2
	Boscalid	0.08	1	5
	Dimethomorph	0.03, 0.04	2	2
	Pyraclostrobin	0.01-0.04	5	3
	Pyrimethanil	0.03	1	5
	Trifloxystrobin	0.04 -0.32	4	1
Perilla leaves	Azoxystrobin	0.01-0.47	6	20
	Flubendiamide	1.23	1	15
	Fenpyroximate	0.02	1	7
	Pyrimethanil	0.01	1	10
Strawberry	Acetamiprid	0.01 ~ 0.03	4	1
	Pyrimethanil	0.07	1	2
	Teflubenzuron	0.07	1	1
Lettuce	Dimethomorph	0.08	1	20
	Tebufenozide	0.25	1	10
Orange	Acetamiprid	0.02	1	0.5
	Flufenoxuron	0.02	1	1
	Pyriproxyfen	0.01	1	0.5
Peach	Carbaryl	0.12	1	1
	Fluazinam	0.12	1	1
	Flubendiamide	0.11	1	0.7
	Lufenuron	0.03	1	0.5
	Methoxyfenozide	0.06, 0.11	2	2
	Pyraclostrobin	0.01-0.33	6	1
	Teflubenzuron	0.02	1	1
	Trifloxystrobin	0.04-0.27	5	2
Rice	Ferimzone	0.01-0.03	3	0.7
	Tricyclazole	0.01- 0.02	5	0.7
Cucumber	Ethaboxam	0.18	1	2
	Pyrimethanil	0.04	1	2
	Thiamethoxam	0.12, 0.23	2	0.5
Banana	Azoxystrobin	0.19	1	2
Pear	Pyrimethanil	0.05	1	3
	Teflubenzuron	0.01, 0.02	2	1
Tomato	Acetamiprid	0.02	1	2
Korean Melon	Teflubenzuron	0.02	1	0.2

MRLs*: maximum residue limits

Table 6. Summary of the pesticide residue monitoring program

Commodity		No. of samples analyzed	No. of samples with residues below MRL	No. of samples without detectable residues	% samples without detectable residues	% samples with residues below MRL
Grains	Rice	22	6	16	72.7	27.3
	Apple	20	15	5	25	75
Fruits	Pear	20	3	17	85	15
	Orange	20	2	18	90	10
	Peach	23	9	14	60.9	39.1
	Strawberry	18	5	13	72.2	27.8
	Banana	20	1	19	95	5
	Pineapple	21	0	21	100	0
	Grape	21	9	12	57.1	42.9
	Kiwi	24	0	24	100	0
Fruit Vegetables	Watermelon	22	0	22	100	0
	Tomato	22	1	21	95.5	4.5
	Cucumber	21	4	17	81	19
	Pumkin	21	0	21	100	0
	Korean melon	21	1	20	95.2	4.8
Leafy Vegetables	Perilla leaves	20	9	11	55	45
	Lettuce	22	2	20	90.9	9.1

Fig. 4. Most frequently found pesticides in samples.

농약성분이 검출된 농산물을 포함하여 105회 검출되었고, acetamiprid, azoxystrobin, lufenuron, pyraclostrobin, pyrimethanil, teflubenzuron, tricyclazole, 그리고 trifloxystrobin은 5회 이상으로 높은 검출빈도를 보였으며, acetamiprid, azoxystrobin, pyraclostrobin, teflubenzuron, 그리고 trifloxystrobin은 7회 이상 검출되었다(Table 5 및 Fig. 4). 사과에서 5번이상 검출된 lufenuron, teflubenzuron은 살충제로서 감, 감귤, 사과, 배, 복숭아, 고추 그리고 대추 등에 적용되는 성분이다. Pyraclostrobin은 살균제로서 감, 고추, 사과, 딸기 그리고 포도 등 폭넓게 적용되는 성분이다. Azoxystrobin, trifloxystrobin, pyraclostrobin 그리고 tricyclazole은 살균제로서 깻잎, 버, 복숭아, 포도, 그리고 고추 등에 폭넓게 적용되는 농약이다. 토마토에서 검출된 acetamiprid는 살충제로서 사과, 딸기, 오렌지, 그리고 귤, 복숭아, 고추 등에 폭넓게 사용되는 살충제이나 오렌지에서는 현재 한국사용등록이 되어있지 않다. 포도, 상추에서 검출된 dimethomorph의 경우 cinnamic acid계열의 살균제로 병원균의 생합성 저해로 세포벽 형성을 저해하거나 세포벽 파괴로 약효를 발휘하는 농약성분으로 침투이행성이 우수하며, 예방 및 치료를 겸비한 성분으로 알려져 있다. 주로 고추, 감자, 오이 등의 역병, 노균병의 예방치료에 사용되는 성분이다(18).

본 연구에서 검출된 농약들은 한 농산물에서 단독으로 검출되

는 경우가 대부분이나 2종 이상의 농약이 동시에 검출되기도 하였다. 이는 혼합제의 농약이 사용되거나 토양으로부터 기인되었을 가능성, 주변의 다른 농작물에 살포된 농약에의 오염, 농작물 간 교차오염, 저장기간 중의 오염, 다른 농약에 오염된 농약이 사용되었을 가능성 등의 원인으로 다성분의 농약이 동시에 검출되는 것으로 예상된다. 안전한 농산물의 생산과 공급을 위해서는 농약안전사용기준에 따른 농민들의 올바른 농약 사용이 필수적이라고 할 수 있다. 일반적으로는 농약사용지침서에 따라 농산물별로 사용가능한 적정 농약을 선택하고 살포해야하는 것이 올바른 방법이다(19).

본 연구에서는 사용 등록이 되지 않은 농약 성분이 검출되었는데(Table 7), 오렌지에서 검출된 acetamiprid, flufenoxuron, pyriproxyfen 그리고 바나나에서 검출된 azoxystrobin은 미량 검출되었으나 사용등록이 되지 않은 농약으로서 현재 허용된 농산물이 지정되어 있지 않고 있다(13). 국산품목으로 상추에서 검출된 tefubenzuron, 참외에서 검출된 teflubenzuron은 사용등록이 되지 않은 농약으로서 낮은 수준에서 검출되었다. 대부분 해당 농산물에는 사용이 등록되지 않았으나 유사 농산물에는 사용이 가능하여 분류가 유사한 농산물에 잘못 사용된 것이기 때문에 미등록 농약이 검출되는 원인인 것으로 추측되며, 또한 수입농산물의 경우 한국에 등록되지 않은 성분이 검출되기도 한다. 2005년 이후 지속적인 모니터링 결과에서도 미적용 농약이 꾸준히 검출되고 있어 농민을 대상으로 농약의 안전한 사용을 위한 교육과 홍보가 보다 적극적으로 이루어져야 할 것으로 판단된다(8).

검출농약의 위해평가

본 연구의 모니터링 결과 농산물 67건에서 LC-MS/MS로 스크리닝한 60종의 농약 중 총 23종의 농약 성분이 105회 검출되었다. 이는, 앞서 기술하였듯이 한 농산물에서 2가지 이상의 농약 성분이 검출되거나 동일한 농약 성분이 여러 농산물에 검출된 결과임을 간접적으로 알 수 있었다. 검출된 농약 23종에 대한 위해성을 알아보기 위해 각 농약의 1일 섭취허용량(acceptable daily

Table 7. Detected unregistered pesticides by agricultural commodities

Pesticide	Purpose	Detected commodity	Applied commodity
Acetamiprid	Insecticide	Apple, Orange, Strawberry, Tomato	Apple, Cucumber, Mandarin, Peach, Pepper Potato, Strawberry, Tomato etc.
Azoxystrobin	Fungicide	Banana, Grape, Perilla leaves	Apple, Grape, Garlic, Lettuce, Perilla leaves Pepper, Tangerine etc.
Flufenoxuron	Insecticide	Orange	Strawberry, Mandarin, Apple, Pepper Persimmon, Pear, Watermelon etc.
Pyriproxyfen	Insecticide	Orange	Eggplant, Pepper, Cucumber, Tomato etc.
Tebufenozide	Insecticide	Apple, Lettuce	Mandarin, Persimmon, Rice, Apple Watermelon, Cucumber, Tomato etc.
Teflubenzuron	Insecticide	Apple, Peach, Pear Korean Melon, Strawberry	Apple, Cherry, Cucumber, Mandarin, Peach Pear, Pepper, Watermelon, Strawberry Tomato etc.

Table 8. Exposure assessment of pesticides in agricultural products

No.	Pesticide	ADI* (mg/person/day)	EDI** (mg/person/day)	EDI/ADI (%)
1	Acetamiprid	0.071	9.50E-07	0.001210
2	Azoxystrobin	0.200	2.21E-06	0.000952
3	Boscalid	0.040	3.64E-09	0.000009
4	Carbaryl	0.008	3.75E-09	0.004482
5	Dimethomorph	0.200	2.73E-07	0.000130
6	Ethaboxam	0.055	1.68E-06	0.002763
7	Fenpyroximate	0.010	4.71E-08	0.000400
8	Ferimzone	0.019	1.08E-05	0.051459
9	Fluacrypyrim	0.059	2.26E-07	0.000325
10	Fluazinam	0.010	3.70E-07	0.003586
11	Flufenoxuron	0.010	4.18E-06	0.035577
12	Flubendiamide	0.017	1.55E-05	0.001695
13	Lufenuron	0.014	3.93E-06	0.023921
14	Methoxyfenozide	0.100	1.43E-06	0.001275
15	Pyraclostrobin	0.030	8.57E-06	0.025079
16	Pyrimethanil	0.200	1.76E-06	0.000766
17	Pyriproxyfen	0.100	9.97E-08	0.000085
18	Tebufenozide	0.020	1.97E-06	0.008822
19	Teflubenzuron	0.010	1.01E-05	0.086122
20	Thiamethoxam	0.012	3.27E-06	0.024621
21	Thiodicarb	0.030	9.02E-07	0.002556
22	Tricyclazole	0.050	1.51E-05	0.027376
23	Trifloxystrobin	0.040	1.81E-05	0.039056

ADI*: acceptable daily intake

EDI**: estimated daily intake

intake: ADI)을 이용하여 위해평가를 실시하였다. 즉, 모니터링 결과 검출량을 바탕으로 각 농산물의 식품소비량을 고려하여 1일 섭취량을 구하고, 잔류량의 평균농도를 구하여 국민 평균 체중 55 kg을 고려하여 1일 추정섭취량(Estimated Daily Intake: EDI)과 1인 1일 추정섭취량의 합계를 구하였다. 이 합계를 가지고 ADI를 고려하여 ADI 대비 EDI 값(%)을 구하였다. 그 결과는 Table 8과 같다.

모니터링 결과 ADI를 고려할 경우 가장 많은 양을 섭취하는 것으로 나타난 농약 trifloxystrobin의 경우 예상 섭취량을 계산한 결과, 1인 1일 섭취허용량 2,200 mg/person/day 대비 1인 1일 추정섭취량이 8.59×10^{-4} mg/person/day로 미미한 수준임을 알 수 있었다. 여러 품목에 검출빈도가 가장 높은 농약 중 하나인 pyraclostrobin의 경우 예상 섭취량을 계산한 결과, 1인 1일 섭취허용

량 1.65 mg/person/day 대비 1인 1일 추정섭취량이 4.14×10^{-4} mg/person/day로 아주 미미한 수준임을 알 수 있었다. 검출횟수가 높은 teflubenzuron, pyraclostrobin, trifloxystrobin의 경우, 1인 1일 섭취허용량 대비 1인 1일 추정섭취량은 각각 0.08612, 0.02508, 0.03906%로 미미한 수준임을 확인 할 수 있었다.

본 연구에서 검출된 농약 23종 모두 ADI 대비 EDI는 0.000009%에서 0.0861%로 위해도가 아주 낮은 것으로 조사되었으며, 이는 세척 및 조리 등의 가공 과정으로 거치는 경우 그 위해도는 더욱 낮아질 것으로 예상된다. 따라서 본 연구에서 검출된 농약 23종의 위해도는 매우 낮은 수준인 것으로 판단된다.

요 약

본 연구에서 한국 유통 농산물 17품목(쌀, 사과, 배, 오렌지, 복숭아, 딸기, 바나나, 파인애플, 포도, 키위, 수박, 토마토, 오이, 호박, 참외, 깻잎, 상추 등)을 대상으로 다성분 분석농약 60종을 분석하기 위하여 대상농산물의 대분류별로 곡류에서는 현미, 두류는 메주콩, 과실류에서는 감귤, 채소류는 고추, 서류에서는 감자, 버섯류에서는 느타리버섯을 선정하여 회수율 실험을 수행하였다. 60% 이상의 낮은 회수율을 나타내는 성분 중 fluquinconazole, methomyl은 4가지 이상의 농산물에서 공통적으로 낮은 회수율을 나타내었다. fluquinconazole은 식품에 적용하는 식품공전 4.1.3.22의 개별 시험법을 이용한 전처리 과정을 통해 과일류, 과채류, 콩류에서 개선된 회수율 결과를 얻을 수 있을 것으로 예상되며 methomyl은 고추, 대두, 버섯 등 식품에 적용하는 식품공전 4.1.3.15의 개별 시험법을 통해 개선된 회수율 결과를 얻을 수 있을 것으로 예상된다.

버섯, 고추에서 공통적으로 60% 미만의 낮은 회수율을 나타내었던 butocarboxim은 현재 식품공전상 개별 시험법이 존재하지 않는 항목이므로 이에 대한 개별시험법을 개발하여 다중농약다성분 시험법을 보완할 필요가 있다고 사료된다.

한국 유통 농산물 17품목(쌀, 사과, 배, 오렌지, 복숭아, 딸기, 바나나, 파인애플, 포도, 키위, 수박, 토마토, 오이, 호박, 깻잎, 상추)을 대상으로 다성분 분석농약 60종을 분석하여 농약 잔류실태를 조사하였다. 조사대상 농산물 358건 중 대부분의 농산물인 291건(81.3%)의 농산물은 농약이 검출되지 않았으며, 67건(18.7%)의 농산물에서 농약이 검출되었으나, 잔류허용기준 미만으로 검출되었다. 쌀 등 17품목에의 다소비 농산물의 농약 잔류실태를 조사한 결과 농약의 잔류량은 잔류허용기준 미만으로 ADI 대비 EDI는 0.000009%에서 0.0861%로 위해도가 아주 낮은 것으로 조사되었으며 비교적 안전한 수준으로 농산물에 대한 농약관리가 이루어지는 것으로 판단되었다.

감사의 글

본 연구는 2012년도 식품의약품안전청 연구개발과제의 연구개발비 지원(12161식품안022)에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs. MRLs & Current Status for Pesticides in Foods. Available from: http://ebook.affis.net/src/viewer/main.php?host=main&site=20080417_171839&category=0&page=0. Accessed Apr. 09, 2013.
2. Korea Food and Drug Administration. Food Code. Korea Food and Drug Administration, Cheongwon, Korea. pp. 2-1-13 (2012)
3. Kim MO, Hwang HS, Lim MS, Hong JE, Kim SS, Do JA, Choi DM, Cho DH. Monitoring of Residual Pesticides in Agricultural Products by LC/MS/MS. Korean J. Food Sci. Technol. 42: 664-675 (2010)
4. U.S. Food and Drug Administration (FDA). Food and Drug Administration Pesticide Program, Residue Monitoring 2000-2008. Available from: <http://www.fda.gov/Food/FoodSafety/Food-ContaminantsAdulteration/Pesticides/ResidueMonitoringReports/default.htm>. Accessed Jun. 05, 2013.
5. European Commission. Monitoring of Pesticide Residues in Products of Plant Origin in the European Union, Norway and Iceland and Liechtenstein 2000-2006 Report. Available from: http://ec.europa.eu/food/fvo/specialreports/overview_search_en.cfm. Accessed Jun. 05, 2013.
6. Ministry of health, labour and welfare. Pesticide residue in food. Available from: <http://www.n-shokuei.jp/>. Accessed Jun. 05, 2013.
7. Lee MG. Studies to improve the tolerance setting system of pesticide residues in foods. Ann. Rep. KFDA 8-2: 2256 (2004)
8. Korea Food and Drug Administration. Research Report 2011. Korea Food and Drug Administration, Cheongwon, Korea (2011)
9. Korea Food and Drug Administration. Food Safety Management Guidelines 2012. Korea Food and Drug Administration, Cheongwon, Korea (2012)
10. Korea Food and Drug Administration. Working Book for Pesticide Residues Methodology in Food Code. Korea Food and Drug Administration, Cheongwon, Korea. (2012)
11. Kornilova TA, Ukolov AI, Kostikov RR, Zenkevich IG. A simple criterion for gas chromatography/mass spectrometric analysis of thermally unstable compounds, and reassessment of the by-products of alkyl diazoacetate synthesis. Rapid Commun. Mass Sp. 23: 461-466 (2013)
12. Hatik S, Tekel J. Extraction methodology and chromatography for the determination of residual pesticides in water. J. Chromatogr. A 733: 217-233 (1996)
13. European Commission. Quick Method for the Analysis of Residues of numerous Highly Polar Pesticides in Foods of Plant Origin involving Simultaneous Extraction with Methanol and LC-MS/MS Determination (QuPpe-Method) European Union, EU Reference Laboratory for Residue of Pesticides Version 7 2012 Report. Available from: http://www.crl-pesticides.eu/library/docs/srm/meth_quppe.pdf. Accessed Jun. 05, 2013.
14. Pico Y, Font G, Molto JC, Manes J. Pesticide residue determination in fruit and vegetables by liquid chromatography-mass spectrometry. J. Chromatogr. A 882: 153-173 (2000)
15. Ministry of Health & Welfare. National Health and Nutrition Examination Survey, 2011. Ministry of Health & Welfare, Seoul, Korea (2011)
16. Lee HM, Lee BJ. A novel approach to simultaneous screening and confirmation of regulated pharmaceutical compounds in dietary supplements by LC/MS/MS with an information-dependent acquisition method. Food Addit. Contam. A 28: 396-407 (2011)
17. Mastovska K, Lehotay SJ, Anastassiades M. Combination of analyte protectants to overcome matrix effects in routine GC analysis of pesticide residue in food matrix. Anal. Chem. 77: 8129-8137 (2005)
18. Korea Rural Development Administration Pesticide list 2012. Available from: http://epmsa.rda.go.kr/homepage/hp_pumok_item_list.asp Accessed Jun. 05, 2013.
19. Korea Crop Protection Association. Agrochemicals Use Guide Book 2011. Korea Crop Protection Association, Seoul, Korea. (2011) Available from: <http://www.koreacpa.org/new/sub.html?sub=2>. Accessed Jun. 05, 2013.