

LC-MS/MS를 이용한 수도권에 유통되는 친환경 농산물의 잔류농약 모니터링 및 안전성 평가

김종율^{1,2} · 정유민¹ · 오한슬¹ · 강성태^{1,*}
¹서울과학기술대학교 식품공학과, ²농협식품안전연구원

Monitoring and Risk Assessment of Pesticide Residues in Commercial Environment-Friendly Agricultural Products Distributed Using LC-MS/MS in Seoul Metropolitan Area

Jong-Yul Kim^{1,2}, Youmin Jung¹, Hanseul Oh¹, and Sung-Tae Kang^{1,*}

¹Department of Food Science and Technology, Seoul National University of Science and Technology

²Nonghyup Food Safety Research Institute

Abstract This survey was carried out in 2014 to estimate the pesticide residue levels in commercial environment-friendly agricultural products in Seoul metropolitan area. Pesticide residues in 27 commodities were examined and analyzed using LC-MS/MS, which can simultaneously detect up to 85 pesticides. A total of 441 samples were collected and analyzed. Among the detected samples, the residue levels in 1.2% of organic agricultural products and 2.2% of pesticide-free agricultural products exceeded the maximum residue limits (MRLs); hence, 1.8% of the total samples exceeded the MRLs. The safety of the detected pesticides was assessed by monitoring the acceptable daily intake level (ADI) and acceptable dietary exposure (ADE) to the pesticides via consumption of the commodities. ADI and ADE are found to be 0.07728-9.46530% and 0.00141-0.17210%, respectively, which means that the residual pesticides in the environmental-friendly agricultural products in Korea are below the safe limit and therefore, pose no potential public health risks.

Keywords: pesticide residue, environment-friendly agricultural product, monitoring, risk assessment, LC-MS/MS

서 론

농업에 있어 농약은 농산물의 생산성 증진과 농작물 재배의 편리성 등으로 인해 없어서는 안 될 중요한 약제로 사용되고 있다. 생산적인 측면에서 인력을 직접 투입하는 방법에 비해 저비용·고효율의 효과를 나타내고 있으나, 과다하게 잔류되지 않도록 정해진 살포용량과 살포시기를 지켜주어야 한다(1). 농약이 남용 또는 오용될 경우 농산물에 잔류하여 인체에 해를 끼칠 우려가 있다. 우리나라는 과거부터 증산위주의 고투입 농법을 실시하여 지속 가능한 농업 생산 및 환경이 점차 위협 받고 있으며, 과다한 농약의 사용으로 인해 농약의 잔류 문제와 토양 염류의 집적, 저항성 병해충의 출현과 같은 자연 생태계 파괴를 초래하는 문제들이 발생하였다(2). 따라서, 잔존하는 농약에 대한 철저한 사후관리와 감시체계가 반드시 필요하다.

본 연구에서 다룰 잔류농약 분석법은 전 세계적으로 보완 및 수정되어 왔다(3,4). 1960년대 초반에 미국 식품의약품국(U.S. Food

and Drug Administration, FDA)의 Mills 등에 의하여 유기 염소계 농약 분석법이 제안되었으며(3), Luke 등에 의해 액-액 추출·분배법이 고안되어 미국공인분석화학회(Association of Official Analytical Chemists, AOAC)의 공식 분석법으로 지정되었다(4). 우리나라에서도 모니터링 프로그램을 수립하여 잔류농약을 분석하고 그 실태를 조사하고 있다. 1968년 이후부터 농산물의 잔류농약에 대해서 모니터링이 꾸준히 실시되었고, 친환경 인증 농산물에 대해서는 1994년부터 사후 관리를 위한 친환경 인증 농산물의 농약잔류조사가 실시되었으며, 2009년부터는 생산·유통·판매단계로 세분화하여 안전성 조사가 이루어지고 있다. 실제로 국립농산물품질관리원의 2012년 안전성 조사 결과, 농산물을 대상으로 총 42,869건의 잔류농약 분석이 진행되었고, 생산·유통 과정에서 친환경농산물 15,782건에 대해 농산물의 잔류농약 분석을 실시하였다고 밝히고 있으나 아직도 친환경농산물에 대한 잔류농약 모니터링은 미비한 실정이다(2,5).

이렇게 농약이 지나치게 잔류된 농산물을 섭취하게 될 경우 인체 건강상의 문제를 유발할 수 있기 때문에 농작물 중 농약잔류 허용기준(Maximum Residue Limit, MRL, 단위 mg/kg)을 설정하여 국제적, 국가적으로도 관리 감독하고 있다(6). 농산물에 잔존하는 농약에 대한 철저한 사후관리와 감시체계가 반드시 필요하다.

농약 잔류허용기준을 초과한 농산물에 대해서는 출하연기, 용도전환, 현장계도 및 폐기처분 등의 조치가 취해지지만, 잔류허용기준을 초과한 부적합 농산물은 수확 후 신선도 유지의 어려움이 있어 실질적으로 출하연기가 불가능하고, 용도의 전환 및

*Corresponding author: Sung-Tae Kang, Department of Food Science and Technology, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 139-743, Korea

Tel: 82-2-970-6736

Fax: 82-2-970-6460

E-mail: kst@seoultech.ac.kr

Received February 5, 2015; revised March 25, 2015;

accepted March 25, 2015

재활용의 기회도 거의 없기 때문에 대부분의 부적합 농산물은 폐기처분되고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 출하 전에 농산물의 잔류농약에 대한 안전성 평가가 요구되며, 이를 효율적으로 운영하기 위해서는 농약의 생산단계에서의 잔류농약허용기준 및 출하지점의 잔류허용기준이 필요하다(7-9).

잔류농약은 주로 기체크로마토그래피로 분석되고 있으나 기체화하기 어려운 극성을 띤 물질이나 열에 약한 농약은 기체크로마토그래피로 분석이 어렵거나 불가능하다(10). 예를 들어, carbamate계 농약이나 phenylurea계 농약은 전통적으로 가스크로마토그래피로 분석이 어려워 액체크로마토그래피로 분석을 진행하고 있으나, 최근 분석기술의 진보로 가스크로마토그래피로 분석이 어려운 농약을 포함한 수십 종에서 수백 종 이상의 잔류농약을 액체크로마토그래피/질량분석기를 이용하여 분석하고 있다(11-13).

우리나라 잔류농약 분석 과정은 식품공전의 다중농약 다성분 분석법을 기반으로 하고 있으며, 분석하고자 하는 농약의 분자량, 분자 구조 및 극성, 열에 대한 안정성 등 물질 특성과 분석 기기의 선택적 감도를 고려하여 가스크로마토그래피(gas chromatography, GC)와 고성능액체크로마토그래피(high performance liquid chromatography, HPLC)에 ECD, NPD, UVD, FLD 등 다양한 검출기를 결합하여 사용하고 있다(14,15). 하지만 이런 방법들은 분석에 많은 시간과 노동력이 필요할 뿐만 아니라 단순히 머무름 시간(retention time, RT)에 의존하여 표준물질과의 비교를 통해 분석 대상 성분의 정성 분석을 진행한다는 단점이 있다. 따라서

최근에는 GC나 HPLC의 분리 기능은 그대로 이용하면서 분석 대상 성분의 분자량과 분자 구조에 대한 정보를 동시에 제공하여 화합물에 대한 탁월한 정성 분석이 가능한 MS/MS (tandem mass spectrometry)가 보편화 되고 있다. 특히 MS/MS는 불순물에 의한 방해와 분석 대상 시료에 의한 간섭이 상대적으로 적어 그 응용 범위가 넓으며, 감도 및 분리능이 10-1,000배 이상으로 개선되어 분석 결과에 대한 신뢰도 역시 매우 향상되었다.

이에 본 연구에서는 수도권에서 유통되고 있는 친환경농산물 중 수도권 일대에서 무작위로 수거된 유기·무농약농산물 전 품목을 대상으로, LC-MS/MS를 이용하여 동시분석 가능한 85종 농약에 대해 연구를 진행하였으며, 이를 통해 수도권에서 유통되고 있는 친환경농산물(유기·무농약농산물)의 잔류농약 실태를 조사함으로써 안전성을 평가하고자 하였다.

재료 및 방법

시료

본 연구에 사용된 농산물은 식품공전의 식품원재료 분류, 식품성 원료 분류에 의거하여 2014년 4-9월까지 수도권에서 유통되고 있는 국립농산물품질관리원의 친환경인증관리 정보시스템에서 인증정보검색을 통해 유효성을 확인한 친환경농산물 중 유기·무농약농산물 전 품목을 대상으로 하였으며(16), 수집된 농산물은 유기농산물 170건, 무농약농산물 271건으로 총 시료 수

Table 1. Major classification and the number of samples collected and analyzed

Major classification	No. of samples	Commodity	No. of organic agricultural products	No. of pesticide-free agricultural products
Vegetables	389	Leek	14	24
		Cabbage	15	16
		Radish	16	18
		Lettuce	25	32
		Winter grown cabbage	10	15
		Kale	15	25
		Soybean sprout	11	16
		Cherry tomato	18	28
		Broccoli	18	22
		Green pepper	10	14
		Red pepper	14	13
		Fruits	10	Plum
Grape	0			5
Blueberry	1			0
Citrus	0			1
Melon	0			1
Cereal grains	14	Glutinous rice	1	3
		Non glutinous rice	0	2
		Millet	0	1
		Rice	2	5
Beans	4	Black beans	0	2
		Soybean	0	2
Mushrooms	24	Winter mushroom	0	1
		Oyster mushroom	0	8
		Bottom mushroom	0	10
		Shiitake	0	5
Total	441		170	271

Table 2. Analytical conditions of the scheduled multiple reaction monitoring (sMRM) transition for 85 pesticides

No	Pesticide	RT ¹⁾ (min)	Precursor ion (<i>m/z</i>)	Product ion (<i>m/z</i>)	Fragmentor voltage			
					DP ²⁾	EP ³⁾	CE ⁴⁾	CXP ⁵⁾
1	Acetamiprid	4.8	223.1	126.0	86	10	29	7
				99.1	86	10	49	7
2	Acibenzolar-S-methyl	8.4	210.9	136.1	71	10	45	4
				108.0	71	10	43	10
3	Aldicarb	5.3	208.1	116.0	51	10	11	6
				88.9	51	10	20	6
4	Azoxystrobin	8.5	404.1	372.1	76	10	19	11
				344.1	76	10	31	9
5	Bendiocarb	5.8	224.2	167.2	71	10	13	7
				109.2	71	10	23	7
6	Benthiavalicarb-isopropyl	9.1	382.1	116.2	86	10	29	7
				180.1	86	10	39	7
7	Benzoximate	11.7	364.1	199.2	66	10	17	7
				105.2	66	10	31	7
8	Boscalid	8.7	343.0	307.0	111	10	27	13
				140.0	116	10	27	9
9	Cafenstrole	9.2	351.2	100.2	31	9	19	5
				72.1	31	9	39	5
10	Carbaryl	6.2	202.1	145.1	71	10	16	6
				127.1	71	10	39	6
11	Carbendazim	4.3	192.1	160.1	91	10	27	9
				132.0	91	10	41	7
12	Carbofuran	5.8	222.1	165.1	70	10	17	5
				123.0	70	10	29	5
13	Carfentrazone-ethyl	10.3	412.0	345.9	96	10	33	18
				365.9	96	10	25	8
14	Chlorantraniliprole	7.9	481.6	450.9	91	10	25	11
				283.9	91	10	23	11
15	Chlorpropham	9.0	214	171.9	61	10	13	16
				154	61	10	25	14
16	Chromafenozide	9.5	395.2	175.1	71	10	21	7
				147.2	71	10	61	7
17	Clethodim	11.6	360.1	164.0	76	10	27	9
				77.0	76	10	99	7
18	Clofentezine	10.9	303.0	138.1	71	10	19	7
				102.1	71	10	55	7
19	Clothianidin	4.6	250.1	169.1	66	10	17	17
				132.1	66	10	17	17
20	Cyazofamid	9.8	325.1	107.9	71	10	19	7
				261.0	71	10	15	9
21	Cyhalofop-butyl	11.4	358.2	256.1	81	10	17	7
				120.2	81	10	35	7
22	Cymoxanil	4.9	199.1	128.4	51	10	13	12
				127.9	56	10	13	10
23	Diflubenzuron	10.0	311.0	158.1	76	10	19	7
				141.1	76	10	45	7

Table 2. Continued

No	Pesticide	RT ¹⁾ (min)	Precursor ion (<i>m/z</i>)	Product ion (<i>m/z</i>)	Fragmentor voltage			
					DP ²⁾	EP ³⁾	CE ⁴⁾	CXP ⁵⁾
24	Dimethomorph (E)	8.5	388.2	301.1	101	10	25	7
				165.2	101	10	45	7
	Dimethomorph (Z)	9.0	388.1	301.1	101	10	25	7
				165.2	101	10	45	7
25	Diuron	7.5	233.1	72.1	86	10	35	7
				160.1	86	10	35	7
26	Ethiofencarb	6.5	226.1	106.9	61	10	21	5
				164.1	61	10	11	6
27	Etofenprox	14.0	394.3	177.2	71	10	21	7
				135.2	71	10	33	7
28	Famoxadone	10.8	392.2	331.1	66	10	15	9
				238.1	66	10	23	7
29	Fenoxaprop-ethyl	11.7	362.0	288.1	86	10	23	9
				121.0	86	10	37	7
30	Fenpyroximate	13.1	422.0	366.0	66	10	23	17
				135.0	56	10	41	9
31	Ferimzone (E)	6.9	255.2	132.1	81	10	29	6
				91.0	81	10	47	6
	Ferimzone (z)	7.6	255.2	132.0	86	10	27	13
				124.2	86	10	27	13
32	Fluacrypyrim	11.4	427.0	205.1	71	10	17	9
				145.1	71	10	33	7
33	Fluazifop-butyl	12.0	383.9	282.0	101	10	29	13
				328.0	101	10	23	9
34	Flubendiamide	10.5	682.9	407.8	91	10	13	10
				273.8	91	10	47	14
35	Flufenoxuron	12.9	489.0	158.1	91	10	27	7
				141.1	91	10	71	7
36	Flumioxazine	7.9	354.9	299.2	106	10	37	24
				326.8	106	10	23	20
37	Fluquinconazole	9.4	375.9	306.9	96	10	35	20
				348.9	96	10	29	22
38	Forchlorfenuron	7.5	248.1	129.0	81	10	21	7
				155.1	81	10	19	7
39	Hexaflumuron	11.7	461.0	158.2	91	10	25	7
				141.1	91	10	59	7
40	Hexythiazox	12.4	353.1	228.0	76	10	23	11
				168.1	76	10	37	9
41	Imibenconazole	12.1	411.0	125.0	88	10	50	6.5
				171.0	88	10	28	7
42	Imidacloprid	4.5	256.0	175.0	65	10	25	10
				209.0	65	10	21	10
43	Inabenfide	8.4	339.1	321.1	91	10	25	8
				80.0	91	10	47	6
44	Indoxacarb	11.5	528.1	218.0	101	10	31	8
				150.1	101	10	35	8

Table 2. Continued

No	Pesticide	RT ¹⁾ (min)	Precursor ion (<i>m/z</i>)	Product ion (<i>m/z</i>)	Fragmentor voltage			
					DP ²⁾	EP ³⁾	CE ⁴⁾	CXP ⁵⁾
45	Isoprocarb	7.0	194.2	95.2	71	10	19	7
				137.1	71	10	13	7
46	Lufenuron	12.6	510.8	158.0	101	10	29	14
				140.9	101	10	61	12
47	Mandipropamid	9.0	411.8	328.1	76	10	21	9
				125.0	76	10	47	7
48	Metamifop	11.9	441.1	288.0	101	10	23	9
				180.2	101	10	27	7
49	Methabenzthiazuron	6.9	222.1	165.2	76	10	23	7
				150.1	76	10	45	7
50	Methiocarb	8.5	226.2	169.2	71	10	13	7
				121.0	71	10	23	7
51	Methomyl	4.2	163.1	88.1	61	10	13	7
				106.2	61	10	13	7
52	Methoxyfenozide	9.2	369.3	149.2	66	10	21	7
				133.1	66	10	31	7
53	Metolcarb	5.5	166.2	109.2	66	10	15	7
				94.1	66	10	39	7
54	Novaluron	11.9	493.1	158.1	86	10	27	7
				141.1	86	10	69	7
55	Oxamyl	4.1	237.1	72.1	63	10	25	6
				90.1	63	10	11	6
56	Oxaziclomefone	11.8	376.0	190.0	76	10	19	18
				161.0	76	10	39	14
57	Pencycuron	11.1	329.0	124.9	86	10	33	12
				218.0	86	10	23	12
58	Pentoxazone	10.2	354.2	133.0	71	10	25	7
				134.1	76	10	25	7
59	Phoxim	10.9	299.1	129.0	71	10	17	7
				76.9	71	10	45	7
60	Piperonyl butoxide	12.2	356.2	177.1	46	10	17	16
				119.1	46	10	49	10
61	Propoxur	5.8	210.2	111.1	66	10	19	7
				93.1	66	10	33	7
62	Pyraclostrobin	10.9	388.0	194.0	46	10	19	10
				163.0	51	10	29	10
63	Pyribenzoxim	12.2	610.2	413.1	61	10	23	11
				180.2	61	10	47	7
64	Pyributicarb	12.3	331.1	181.1	70	10	21	6
				108.0	70	10	40	6
65	Pyrimethanil	7.8	200.2	107.2	96	10	31	7
				82.1	96	10	35	7
66	Pyriproxyfen	12.4	322.0	96.0	56	10	21	9
				185.0	51	10	29	10
67	Pyroquilon	5.7	174.1	132.0	101	10	31	7
				117.1	101	10	41	7

Table 2. Continued

No	Pesticide	RT ¹⁾ (min)	Precursor ion (<i>m/z</i>)	Product ion (<i>m/z</i>)	Fragmentor voltage			
					DP ²⁾	EP ³⁾	CE ⁴⁾	CXP ⁵⁾
68	Quinoclamine	5.7	208.1	105.1	101	10	33	7
				77.1	101	10	51	7
69	Quizalofop-ethyl	11.8	373.1	299.2	101	10	25	6
				163.1	101	10	59	6
70	Sethoxydim	12.0	328.2	178.1	81	10	25	9
				282.3	81	10	17	7
71	Silafloufen	14.7	426.2	168.2	51	10	53	6
				59.2	51	10	75	6
72	Spirodiclofen	13.1	410.8	71.1	86	10	35	7
				312.9	86	10	19	11
73	Tebufozide	10.2	353.1	133.1	71	10	25	7
				297.1	66	10	25	7
74	Teflubenzuron	12.2	380.9	158.2	86	10	23	9
				141.1	86	10	57	7
75	Thiabendazole	4.6	202.1	175.1	96	10	33	9
				131.1	96	10	43	7
76	Thiacloprid	4.9	253.1	126.1	81	10	27	13
				186.1	121	10	19	12
77	Thiamethoxam	4.2	292.0	211.2	66	10	17	7
				181.2	66	10	27	7
78	Thidiazuron	5.9	221.1	102.0	81	10	19	7
				128.0	81	10	25	7
79	Thiodicarb	6.6	355.1	88.1	71	10	23	7
				108.1	71	10	21	7
80	Thiophanate-methyl	5.8	343.1	151.1	81	10	25	7
				226.2	81	10	15	7
81	Tiadinil	9.1	267.9	100.9	71	10	27	9
				100.4	71	10	25	7
82	Tricyclazole	5.1	190.1	163.1	101	10	31	7
				136.0	101	10	37	7
83	Trifloxystrobin	11.5	409.0	186.0	51	10	23	10
				206.0	46	10	21	10
84	Triflumuron	11.0	359.1	156.1	91	10	23	9
				139.1	91	10	45	7
85	Uniconazole	9.9	292.1	70.0	46	4.5	41	4
				125.1	46	4.5	39	4

¹⁾RT: Retention time²⁾DP: Declustering potential³⁾EP: Entrance potential⁴⁾CE: Collision energy⁵⁾CXP: Collision cell exit potential

는 441건이었다. 이를 대분류로 구분하면 채소류 389건, 과실류 10건, 곡류 14건, 콩류 4건, 버섯류가 24건이었고, Table 1에 시료 수를 나타내었다. 대상 유기·무농약농산물은 수도권 일대의 대형마트에서 무작위로 수거하여 분석을 진행하였다.

표준액

본 연구에서는 LC-MS/MS로 동시분석 가능한 acetamiprid 등

85종의 농약을 선정하여, 대상농약은 Table 2에 나타내었다. 대상 농약 85종은 Dr. Ehrenstofer GmbH (Augsburg, Germany)에서, Oxaziclomefone는 Wako Chemicals (Osaka, Japan)에서 구입한 표준품을 아세톤(acetone)과 아세토나이트릴(acetonitrile), 메탄올(methanol)로 희석하여 100, 200, 500, 1,000 mg/kg의 농도로 제조하여, 표준원액으로 사용하였다. 이 개별 표준원액을 혼합하여 제조한 5 mg/kg의 85종 농약혼합표준용액을 갈색병에 담아 -30°C 이하

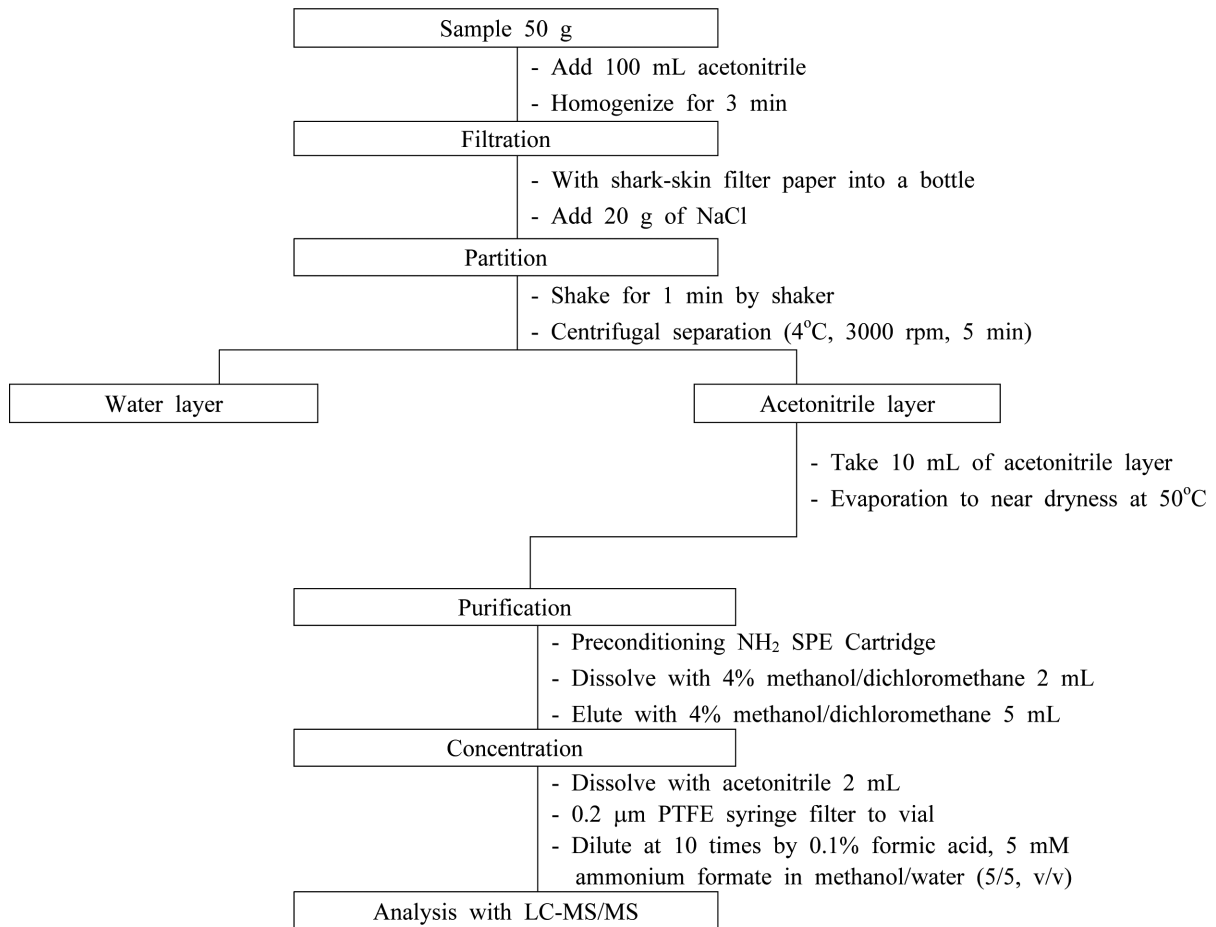


Fig. 1. Schematic sample preparation diagram for residual pesticide analysis

냉동고에서 보관 후, 0.1% formic acid, 5 mM ammonium formate in methanol/water (5/5, v/v) 혼합용매에 희석하여 보정선 작성용 혼합표준용액으로 사용하였다.

시약 및 기구

본 연구에 사용한 용매인 아세토나이트릴, 메탄올은 Sigma aldrich (St. Louis, MO, USA), dichloromethane은 J.T. Baker (Phillipsburg, NJ, USA)사의 HPLC grade 제품을 구입하여 사용하였고, water는 Merck-Millipore (Darmstadt, Darmstadt, Germany)사의 초순수 제조장치 Milli-Q를 이용·제조하여 사용하였다. Formic acid (≥95% purity)와 ammonium formate (≥99% purity)는 Sigma aldrich사의 제품을 구입하여 사용하였으며, 정제에 사용된 NH₂ SPE 카트리지(1,000 mg, 6 mL)는 phenomenex (Torrance, CA, USA)사의 제품을 사용하였다. 시료 마쇄 및 균질화, 용매 혼합에는 omni macro homogenizer (Omni, Kennesaw, GA, USA)와 vortex genie G 560 (Scientific Industries, Bohemia, NY, USA)를 각각 사용하였으며, 시료의 진탕을 위한 진탕기는 recipro shaker SR-2s (Taitec, Saitama, Japan), 시료의 층 분리를 위한 원심분리기는 SUPRA 30K (Hanil Science Industrial Co., Incheon, Korea), 농축용 다시료 농축기는 TurboVap LV 증발기(Zymark, Hopkinton, MA, USA)를 사용하였다. 또한, 분석에 사용한 실험 기구는 분석기 및 질량분석기에 영향을 미치지 않도록 하기 위해 초자 및 teflon, stainless steel 재질을 사용하였다.

시료의 전처리

시료의 전처리는 식품공전 다중농약다성분 분석법-제 2법에 준하며, 전처리 과정을 Fig. 1에 제시하였다. 농산물의 가식부위를 채취하여 시료분쇄기로 세절한 후 시료 50 g을(곡류의 경우 시료 무게의 1-2배 가량의 물을 가하여 1시간 습윤화) 취하였다. 이에 아세토나이트릴 100 mL를 가하고, 균질기를 이용하여 3분간 고속 마쇄하여 추출한 후 20 g의 sodium chloride가 들어 있는 분리병에 여과하였다. 이를 왕복 진탕기를 이용하여 1분간 강하게 진탕한 다음 원심분리기를 이용하여 층 분리를 시키고, 분리된 층에서 상층액(아세토나이트릴층) 10 mL를 100 mL 비커에 취하여 50°C 이하의 수욕조 상에서 에어기류 농축시켰다. 미리 4% methanol/dichloromethane 5 mL로 활성화시킨 NH₂ 카트리지를 준비하고, 농축시킨 잔류물을 4% methanol/dichloromethane 2 mL로 재용해하여 NH₂ SPE cartridge에 초당 1-2방울 정도의 속도로 용출시켰다. 비커의 벽면을 4% methanol/dichloromethane 5 mL로 다시 한 번 씻어내어 NH₂ SPE cartridge의 액이 마르기 전에 붓고, 동일한 방법으로 용출시켜 시험관에 포집하였다. 용출액을 50°C 이하의 다시료 농축기에서 미세 농축한 후 아세토나이트릴 2 mL에 재용해하고, 0.2 µm PTFE syringe filter로 여과시켜 이 액을 최종적으로 0.1% formic acid, 5 mM ammonium formate in methanol/water (5/5, v/v) 혼합용매에 10배 희석하여 시험용액으로 하였다.

Table 3. Analytical conditions of LC-MS/MS

Instrument	Agilent Technologies 1260 Infinity HPLC AB SCIEX API 4000			
Ionization mode	Electrospray ionization (ESI, positive)			
Column	Kinetex C ₁₈ column (2.1 mm×100 mm, 2.6 μm)			
Column temp.	35°C			
Inj. volume	10 μL			
	A: 0.1% formic acid, 5 mM ammonium formate in water			
	B: 0.1% formic acid, 5 mM ammonium formate in methanol			
	Time (min)	Flow rate (mL/min)	A (%)	B (%)
Mobile phase	0.0	0.3	95	5
	1.0	0.3	95	5
	1.5	0.3	45	55
	5.0	0.3	40	60
	12.0	0.4	10	90
	12.1	0.4	2	98
	15.0	0.4	2	98
	15.1	0.3	95	5
	20.0	0.3	95	5
Source & Gas parameters	Gas		N ₂	
	Collision gas (CAD)		4	
	Curtain gas (CUR)		30	
	Ion source gas (GS1)		50	
	Ion source gas (GS2)		55	
	Temperature (TEM)		500°C	
	Ion spray voltage (IS)		5500	

기기분석조건

본 실험을 수행하는데 사용한 LC-MS/MS는 고성능액체크로마토그래피(high performance liquid chromatography, Agilent Technologies 1260 Infinity HPLC, Baden-Wrttemberg, Germany), 칼럼은 Kinetex C₁₈ column (2.1 mm×100 mm, 2.6 μm)을 사용하였고, 이동상은 A: 0.1% formic acid와 5 mM ammonium formate를 포함한 수용액, B: 0.1% formic acid와 5 mM ammonium formate를 포함한 메탄올 용액으로서 이동상의 유속은 0.3-0.4 mL/min의 조건을 사용하였다. 질량분석기로는 전기 분무 이온화(electrospray ionization, ESI) 방식을 이용하는 tandem MSD (API 4000, AB SCIEX, Framingham, MA, USA)를 사용하였고, 분석조건은 Table 3에 나타내었다.

본 연구에서는 정성 및 정량분석을 동시에 진행하기 위해 질량분석기를 통과한 모분자 이온(precursor ion)으로부터 생성되는 자분자 이온(product ion)을 개별 농약 당 각 2개씩 선정하였고, 농약 각각의 머무름 시간을 기기분석 조건에 미리 지정하였다. 이를 통해 가장 강도가 높은 이온을 정량분석이온으로 설정하고, 다음으로 강도가 높은 이온을 정성분석이온으로 설정하였으며, sMRM (scheduled multiple reaction monitoring)을 통해 양이온화 방법(positive mode)으로 분석을 실시하였다. 그 조건은 Table 3에 나타내었으며, 모분자 이온(precursor ion), 자분자 이온(product ion) 및 fragmentor voltage 등으로 나타내었다.

시험법 검정

모니터링에 앞서 다중농약다성분 시험법의 검증을 하기 위하여 채소류, 과일류, 곡류의 대표 식품으로서, 상추, 포도, 쌀에서의 회수율을 구하였다. 회수율 시험은 0.02, 0.2 mg/kg의 두 농도에서 3반복으로 수행하였으며, 적정 회수율 범위는 70-120%, 반복 회수율 수치간 변이계수 20% 이하로 하였다(17). 회수율 시험은 제조한 표준품 혼합용액을 시료에 첨가하여 본 연구에서 수행한 실험방법에 따라 수행하였다.

부적합 친환경농산물 판정

농림축산식품부 고시 「친환경농어업 육성 및 유기식품 등의 관리·지원에 관한 법률 시행규칙(농림축산식품부령 제 129호)」에 따라 유기·무농약농산물의 경우, 잔류농약은 검출되지 않아야 한다(18). 따라서 본 연구에서는 유기·무농약농산물의 잔류농약 적합 기준을 불검출로 설정하고, 정량한계 이상의 양이 검출되었을 경우 부적합 농산물로 분류하였다.

검출 농약의 안전성 평가

유기·무농약농산물에서 농약이 정량한계 이상으로 검출되었을 경우, 해당 검출농약을 1일 섭취 허용량(acceptable daily intake, ADI)에 의한 평가 방법으로 안전성을 평가하였다. 즉, 우리가 하루에 섭취한 전체 농산물 중에 잔류하는 농약의 총량(1일 추정 섭취량, estimated daily intake, EDI)이 1일 섭취 수준(%ADI)을 초과하는지 여부를 검토하여 그 이하로 되면 안전하다고 평가하는 것이다. 더불어 농약의 1인 1일 섭취 노출량(acceptable dietary exposure, ADE)을 산출하여 1인 1일 섭취 수준(%ADE)를 검토함으로써 안전성을 평가하였다. 여기에 사용된 농약의 ADI, 1일 식품 섭취량, 국민평균체중 등의 계수들은 국립농업과학원 농약안전정보서비스의 검색 값을 활용하였다(19).

$$\text{농약의 1일 추정 섭취량(EDI)} = \frac{\text{농약 검출량} \times \text{1일 식품 섭취량}}{\text{(mg/person/day)} \quad \text{(mg/kg)} \quad \text{(kg/person/day)}}$$

$$\begin{aligned} \text{농약의 1인 1일 섭취 노출량(ADE)} \\ = \text{1일 섭취 허용량} \times \text{국민 평균체중 } 55 \text{ (kg)} \end{aligned}$$

$$\text{농약의 1일 섭취 수준(%ADE)} = \frac{\text{1일 추정 섭취량}}{\text{1일 섭취 허용량}} \times 100$$

$$\text{농약의 1인 1일 섭취 수준(%ADE)} = \frac{\text{1일 추정 섭취량}}{\text{1인 1일 섭취 노출량}} \times 100$$

결과 및 고찰

분석법의 검출한계, 정량한계

분석한 85종 농약에 대한 분석법의 검출한계는 0.001-0.005 mg/kg의 수준으로 국내에서 식품의 경우 잔류농약 분석법의 검출한계로 규정하고 있는 0.05 mg/kg 이하를 만족하면서 동시에 잔류허용기준의 1/2-1/10까지 검출하도록 하는 규정을 만족하였다(15). 또한, 정량한계에 대해서는 국내에서 아직 구체적인 규정이 없어 대체로 유럽연합에서 규정하고 있는 국제기준을 적용하면(20), 본 분석법의 정량한계인 0.004-0.016 mg/kg 수준이 이러한 국제기준을 만족하였다. 이상과 같은 분석법의 검출한계, 정량한계는 다음의 식을 적용하여 계산하였으며, 이를 Table 4에 제시하였다(21).

Table 4. Recovery, LOQ, and LOD of the pesticide using the determination method in the study by LC-MS/MS

No.	Pesticide	LOQ ¹⁾ (mg/kg)	LOD ²⁾ (mg/kg)	R ^{2 3)}	Fortified conc. (mg/kg)	Recovery (%)±RSD ⁴⁾ (%) (n=3)		
						Lettuce	Grape	Rice
1	Acetamiprid	0.004	0.001	0.99870	0.02	97.2±3.5	101.4±5.3	94.8±5.5
					0.2	89.4±1.6	95.5±1.7	97.2±1.1
2	Acibenzolar-S-methyl	0.004	0.001	0.99798	0.02	102.0±8.1	103.4±2.3	102.6±1.9
					0.2	100.1±2.0	103.8±3.4	103.3±3.1
3	Aldicarb	0.008	0.002	0.99719	0.02	102.9±5.6	99.4±3.4	87.4±13.5
					0.2	77.5±6.4	86.5±9.2	88.5±4.5
4	Azoxystrobin	0.004	0.001	0.99986	0.02	102.5±3.8	103.9±1.9	98.6±2.6
					0.2	90.0±0.1	94.2±0.5	94.3±1.2
5	Bendiocarb	0.008	0.002	0.99843	0.02	98.4±9.8	92.2±1.6	94.7±4.2
					0.2	89.6±4.2	96.3±2.8	102.0±2.7
6	Benthiavalicarb- isopropyl	0.004	0.001	0.99857	0.02	102.0±4.0	102.7±0.6	99.4±3.1
					0.2	109.1±0.8	109.4±1.2	109.4±3.4
7	Benzoximate	0.004	0.001	0.99735	0.02	89.6±4.9	100.7±2.6	93.3±5.7
					0.2	96.5±0.8	100.7±4.9	110.5±1.4
8	Boscalid	0.008	0.002	0.99793	0.02	102.0±1.9	106.2±3.9	104.6±3.8
					0.2	92.7±3.8	99.3±6.1	99.4±2.0
9	Cafenstrole	0.004	0.001	0.99893	0.02	104.3±5.0	103.1±3.6	98.4±1.6
					0.2	99.6±2.8	101.0±1.9	102.9±2.4
10	Carbaryl	0.004	0.001	0.99507	0.02	103.3±5.5	100.5±0.8	95.1±1.4
					0.2	105.1±2.9	107.6±8.6	101.1±8.4
11	Carbendazim	0.004	0.001	0.99633	0.02	104.9±4.3	105.4±0.3	95.7±4.1
					0.2	92.8±2.3	103.9±1.3	95.1±1.7
12	Carbofuran	0.004	0.001	0.99638	0.02	103.2±3.5	101.7±1.0	98.5±1.4
					0.2	91.6±1.4	97.0±1.7	97.4±3.6
13	Carfentrazone-ethyl	0.004	0.001	0.99957	0.02	107.9±4.1	109.2±2.2	103.0±2.3
					0.2	95.5±4.0	97.0±3.6	90.5±1.4
14	Chlorantraniliprole	0.012	0.004	0.99758	0.02	109.3±7.2	110.4±0.4	113.4±5.5
					0.2	97.1±1.8	104.5±1.2	103.4±1.4
15	Chlorpropham	0.012	0.004	0.99089	0.02	109.6±4.1	107.4±1.2	102.6±2.2
					0.2	101.9±3.1	113.2±0.5	114.0±3.7
16	Chromafenozide	0.004	0.001	0.99821	0.02	100.8±1.7	96.0±3.6	88.4±1.2
					0.2	78.2±3.9	80.1±2.3	81.0±2.5
17	Clethodim	0.004	0.001	0.99867	0.02	75.0±2.4	81.9±0.8	76.1±1.6
					0.2	79.5±3.3	89.9±1.9	91.0±1.6
18	Clofentezine	0.008	0.002	0.99874	0.02	100.0±7.4	103.0±2.9	99.3±2.6
					0.2	87.7±3.5	98.4±2.7	94.4±2.1
19	Clothianidin	0.008	0.002	0.99926	0.02	98.4±3.9	102.6±2.1	95.0±4.2
					0.2	85.5±3.6	92.6±1.5	91.6±1.3
20	Cyazofamid	0.008	0.002	0.99962	0.02	87.0±6.2	90.1±1.0	85.7±1.9
					0.2	89.1±2.0	96.1±1.0	94.3±2.0
21	Cyhalofop-butyl	0.004	0.001	0.99789	0.02	98.6±7.2	93.9±5.3	86.3±9.1
					0.2	99.9±4.6	106.2±6.0	105.4±3.1
22	Cymoxanil	0.004	0.001	0.99744	0.02	99.5±4.7	104.0±5.6	99.8±2.1
					0.2	89.8±3.5	100.5±2.0	98.2±2.4
23	Diflubenzuron	0.004	0.001	0.99919	0.02	98.8±4.9	105.5±4.8	93.2±2.3
					0.2	72.7±2.0	82.7±1.2	65.6±4.7

Table 4. Recovery, LOQ, and LOD of the pesticide using the determination method in the study by LC-MS/MS

No.	Pesticide	LOQ ¹⁾ (mg/kg)	LOD ²⁾ (mg/kg)	R ^{2 3)}	Fortified conc. (mg/kg)	Recovery (%) \pm RSD ⁴⁾ (%) (<i>n</i> =3)		
						Lettuce	Grape	Rice
24	Dimethomorph	0.004	0.001	0.99811	0.02	107.7 \pm 3.2	107.4 \pm 1.6	105.4 \pm 1.5
					0.2	100.3 \pm 0.4	102.3 \pm 0.9	100.3 \pm 2.1
25	Diuron	0.008	0.002	0.99813	0.02	103.4 \pm 4.7	103.5 \pm 1.0	101.0 \pm 0.4
					0.2	92.2 \pm 0.7	96.9 \pm 1.1	98.2 \pm 2.1
26	Ethiofencarb	0.004	0.001	0.99817	0.02	100.6 \pm 5.7	101.8 \pm 1.9	97.4 \pm 3.5
					0.2	91.9 \pm 1.1	101.2 \pm 1.5	101.4 \pm 1.4
27	Etofenprox	0.004	0.001	0.99456	0.02	97.1 \pm 6.0	99.3 \pm 4.6	92.5 \pm 2.9
					0.2	81.4 \pm 2.4	91.5 \pm 9.4	79.3 \pm 1.7
28	Famoxadone	0.004	0.001	0.99942	0.02	105.0 \pm 4.2	103.7 \pm 0.9	104.8 \pm 2.2
					0.2	100.8 \pm 4.8	108.2 \pm 3.5	101.9 \pm 0.3
29	Fenoxaprop-ethyl	0.004	0.001	0.99742	0.02	74.5 \pm 4.2	75.0 \pm 1.8	70.0 \pm 3.7
					0.2	74.3 \pm 2.3	86.4 \pm 4.4	84.7 \pm 2.3
30	Fenpyroximate	0.004	0.001	0.99881	0.02	101.3 \pm 4.1	105.4 \pm 1.1	101.9 \pm 1.1
					0.2	81.5 \pm 0.3	100.5 \pm 0.5	99.8 \pm 1.1
31	Ferimzone	0.004	0.001	0.99860	0.02	86.0 \pm 0.5	85.6 \pm 0.4	81.0 \pm 0.2
					0.2	94.5 \pm 1.1	98.4 \pm 1.4	96.3 \pm 1.3
32	Fluacrypyrim	0.008	0.002	0.99626	0.02	100.5 \pm 4.1	102.6 \pm 2.0	97.7 \pm 3.4
					0.2	93.5 \pm 1.9	97.7 \pm 1.3	97.2 \pm 2.0
33	Fluazifop-butyl	0.004	0.001	0.99494	0.02	92.9 \pm 3.9	97.3 \pm 0.4	95.9 \pm 3.8
					0.2	73.2 \pm 1.5	83.9 \pm 3.3	86.8 \pm 0.2
34	Flubendiamide	0.016	0.005	0.99357	0.02	106.9 \pm 16.4	103.2 \pm 16.1	86.2 \pm 13.3
					0.2	79.2 \pm 7.0	79.0 \pm 7.0	98.2 \pm 13.8
35	Flufenoxuron	0.004	0.001	0.99841	0.02	105.4 \pm 5.4	111.6 \pm 1.8	104.8 \pm 1.0
					0.2	105.5 \pm 2.9	114.6 \pm 2.7	113.7 \pm 2.6
36	Flumioxazine	0.012	0.004	0.99570	0.02	98.2 \pm 3.5	94.5 \pm 4.2	94.3 \pm 4.0
					0.2	103.6 \pm 1.8	109.2 \pm 1.9	110.3 \pm 1.9
37	Fluquinconazole	0.004	0.001	0.99872	0.02	108.3 \pm 5.3	114.0 \pm 0.7	106.5 \pm 1.8
					0.2	107.6 \pm 2.7	114.6 \pm 6.7	120.0 \pm 2.4
38	Forchlorfenuron	0.008	0.002	0.99875	0.02	101.2 \pm 1.6	101.3 \pm 1.6	97.0 \pm 1.7
					0.2	98.9 \pm 0.9	103.9 \pm 1.7	102.4 \pm 1.8
39	Hexaflumuron	0.008	0.002	0.99345	0.02	112.7 \pm 6.1	106.5 \pm 5.1	101.8 \pm 8.8
					0.2	87.7 \pm 0.4	96.3 \pm 3.8	92.6 \pm 3.3
40	Hexythiazox	0.004	0.001	0.99843	0.02	111.1 \pm 7.4	110.7 \pm 3.0	106.0 \pm 1.5
					0.2	113.6 \pm 10.0	119.3 \pm 5.3	121.3 \pm 1.7
41	Imibenconazole	0.012	0.004	0.99840	0.02	89.1 \pm 15.1	83.4 \pm 16.6	84.1 \pm 2.4
					0.2	87.3 \pm 1.0	94.8 \pm 4.4	93.4 \pm 2.2
42	Imidacloprid	0.004	0.001	0.99812	0.02	104.9 \pm 2.7	106.4 \pm 2.3	99.7 \pm 3.9
					0.2	97.0 \pm 1.1	102.7 \pm 1.0	98.3 \pm 1.1
43	Inabenfide	0.004	0.001	0.99831	0.02	101.2 \pm 3.6	101.5 \pm 2.4	100.4 \pm 2.3
					0.2	99.5 \pm 0.6	103.9 \pm 1.4	102.3 \pm 2.4
44	Indoxacarb	0.008	0.002	0.99892	0.02	100.1 \pm 7.3	97.0 \pm 3.8	96.6 \pm 2.6
					0.2	78.5 \pm 3.3	82.1 \pm 2.5	79.4 \pm 3.4
45	Isoprocarb	0.008	0.002	0.99795	0.02	106.4 \pm 3.8	105.9 \pm 0.2	102.1 \pm 1.1
					0.2	93.5 \pm 0.5	96.4 \pm 0.2	98.7 \pm 1.1
46	Lufenuron	0.004	0.001	0.99820	0.02	100.8 \pm 2.8	107.5 \pm 3.5	97.5 \pm 4.7
					0.2	91.7 \pm 2.6	100.7 \pm 2.6	102.7 \pm 1.1

Table 4. Recovery, LOQ, and LOD of the pesticide using the determination method in the study by LC-MS/MS

No.	Pesticide	LOQ ¹⁾ (mg/kg)	LOD ²⁾ (mg/kg)	R ^{2 3)}	Fortified conc. (mg/kg)	Recovery (%)±RSD ⁴⁾ (%) (n=3)		
						Lettuce	Grape	Rice
47	Mandipropamid	0.008	0.002	0.99998	0.02	109.0±3.4	108.5±2.1	103.5±1.7
					0.2	100.0±3.4	103.4±2.4	102.7±3.3
48	Metamifop	0.008	0.002	0.99479	0.02	74.4±15.2	76.6±10.7	75.7±1.6
					0.2	75.2±4.0	87.9±6.4	87.6±7.4
49	Methabenzthiazuron	0.008	0.002	0.99682	0.02	106.8±2.9	106.1±1.0	102.7±0.2
					0.2	93.0±0.2	98.1±1.0	97.6±2.2
50	Methiocarb	0.008	0.002	0.99664	0.02	100.4±2.8	99.0±1.7	99.2±2.9
					0.2	93.5±2.1	102.1±6.1	102.7±0.5
51	Methomyl	0.008	0.002	0.99949	0.02	111.1±4.5	111.5±1.6	104.2±3.1
					0.2	93.4±3.2	95.4±2.7	88.8±2.1
52	Methoxyfenozide	0.004	0.001	0.99303	0.02	104.5±4.5	104.6±2.1	105.4±3.7
					0.2	93.1±5.2	97.7±8.4	102.3±2.0
53	Metolcarb	0.008	0.002	0.99759	0.02	98.2±3.6	98.8±2.8	93.1±2.1
					0.2	98.0±1.8	101.8±3.6	100.2±4.2
54	Novaluron	0.008	0.002	0.99956	0.02	102.6±0.2	101.4±2.1	102.5±3.4
					0.2	91.8±3.6	99.9±1.4	101.7±2.2
55	Oxamyl	0.008	0.002	0.99914	0.02	97.7±4.7	98.4±3.6	93.7±3.0
					0.2	87.2±1.4	104.6±4.1	97.9±1.8
56	Oxaziclomefone	0.004	0.001	0.99722	0.02	103.4±5.1	104.8±0.7	103.1±4.2
					0.2	84.5±1.3	95.7±2.3	96.7±2.6
57	Pencycuron	0.004	0.001	0.99418	0.02	93.9±5.3	98.9±1.8	95.7±0.7
					0.2	82.6±2.1	89.4±1.8	88.6±1.4
58	Pentoxazone	0.008	0.002	0.99227	0.02	100.6±6.6	109.5±2.4	108.2±6.9
					0.2	76.9±8.4	90.1±4.2	88.4±1.5
59	Phoxim	0.004	0.001	0.99717	0.02	100.3±2.2	103.4±0.4	106.3±3.5
					0.2	97.1±5.0	101.9±2.4	102.9±3.9
60	Piperonyl butoxide	0.004	0.001	0.99655	0.02	105.2±4.6	108.0±1.7	104.0±2.2
					0.2	79.6±5.3	84.2±6.0	81.6±1.4
61	Propoxur	0.008	0.002	0.99516	0.02	87.8±12.1	83.5±5.0	81.3±2.9
					0.2	91.8±3.9	98.1±8.7	95.5±4.8
62	Pyraclostrobin	0.004	0.001	0.99518	0.02	100.0±3.7	100.6±0.3	95.3±2.2
					0.2	89.8±1.0	94.3±2.1	94.1±1.3
63	Pyribenzoxim	0.012	0.004	0.99599	0.02	95.0±10.1	96.8±11.4	95.6±8.5
					0.2	89.8±15.4	95.2±10.6	106.5±8.8
64	Pyributicarb	0.004	0.001	0.99729	0.02	104.8±2.5	107.5±0.8	104.5±1.2
					0.2	90.0±2.1	95.4±1.9	94.0±1.4
65	Pyrimethanil	0.004	0.001	0.99541	0.02	103.1±3.7	104.0±2.7	100.3±3.1
					0.2	99.5±0.2	103.5±0.9	103.3±2.8
66	Pyriproxyfen	0.004	0.001	0.99693	0.02	107.4±5.2	110.7±1.8	104.5±1.3
					0.2	87.0±1.6	94.2±1.2	93.6±0.4
67	Pyroquilon	0.004	0.001	0.99678	0.02	103.3±6.1	102.9±2.6	101.1±0.5
					0.2	91.5±1.2	99.2±1.1	100.8±1.4
68	Quinoclamine	0.004	0.001	0.99726	0.02	100.3±5.4	99.2±3.7	97.4±3.5
					0.2	83.9±1.5	97.6±1.0	98.9±3.0
69	Quizalofop-ethyl	0.004	0.001	0.99716	0.02	102.1±3.5	103.1±1.3	103.1±1.5
					0.2	72.5±1.4	82.2±1.9	80.6±1.6

Table 4. Recovery, LOQ, and LOD of the pesticide using the determination method in the study by LC-MS/MS

No.	Pesticide	LOQ ¹⁾ (mg/kg)	LOD ²⁾ (mg/kg)	R ^{2 3)}	Fortified conc. (mg/kg)	Recovery (%)±RSD ⁴⁾ (%) (n=3)		
						Lettuce	Grape	Rice
70	Sethoxydim	0.004	0.001	0.99796	0.02	74.3±3.3	76.9±5.3	77.6±4.8
					0.2	79.4±3.1	96.1±2.0	93.3±2.6
71	Silafluofen	0.004	0.001	0.99974	0.02	76.4±14.3	87.9±5.7	82.7±11.2
					0.2	71.1±7.2	81.2±12.8	77.5±7.7
72	Spirodiclofen	0.004	0.001	0.99659	0.02	100.7±3.7	106.5±1.5	102.3±0.7
					0.2	86.3±2.9	107.2±2.4	106.9±2.7
73	Tebufenozide	0.008	0.002	0.99651	0.02	100.3±4.9	98.8±4.4	98.2±10.2
					0.2	79.4±3.1	87.1±5.0	93.8±2.2
74	Teflubenzuron	0.016	0.005	0.99863	0.02	107.4±17.6	101.1±4.2	104.5±6.8
					0.2	94.4±1.5	101.4±3.6	98.2±5.2
75	Thiabendazole	0.004	0.001	0.99845	0.02	102.6±3.7	105.0±0.2	99.8±1.5
					0.2	80.6±0.4	93.5±2.1	93.3±1.3
76	Thiacloprid	0.004	0.001	0.99662	0.02	103.0±3.5	104.6±2.9	98.7±2.1
					0.2	88.3±1.6	95.0±0.7	92.5±1.1
77	Thiamethoxam	0.004	0.001	0.99752	0.02	103.3±3.7	105.3±3.6	99.2±2.4
					0.2	89.2±3.3	89.2±1.0	90.4±0.7
78	Thidiazuron	0.008	0.002	0.99658	0.02	107.0±6.1	104.6±4.5	101.0±2.7
					0.2	100.3±1.7	102.8±2.6	101.6±3.7
79	Thiodicarb	0.004	0.001	0.99855	0.02	109.5±3.7	108.5±0.6	107.6±1.1
					0.2	89.9±0.4	90.2±0.7	96.3±8.8
80	Thiophanate-methyl	0.004	0.001	0.99282	0.02	85.3±2.9	97.9±1.2	98.9±3.1
					0.2	86.5±1.8	92.9±2.5	95.3±4.2
81	Tiadinil	0.008	0.002	0.99777	0.02	99.2±4.6	103.1±1.0	98.5±3.5
					0.2	96.0±0.7	103.7±0.7	100.2±1.9
82	Tricyclazole	0.004	0.001	0.99595	0.02	100.6±4.4	100.6±1.4	96.2±3.2
					0.2	90.1±1.9	96.1±2.2	93.8±1.9
83	Trifloxystrobin	0.004	0.001	0.99509	0.02	105.0±4.5	106.9±0.6	107.7±2.8
					0.2	76.1±9.1	82.0±8.1	76.2±1.2
84	Triflumuron	0.004	0.001	0.99776	0.02	103.6±3.8	105.0±1.7	100.5±3.5
					0.2	90.3±2.0	96.5±1.6	94.1±1.5
85	Uniconazole	0.004	0.001	0.99864	0.02	97.9±3.0	100.8±2.7	94.5±2.0
					0.2	85.6±0.8	90.7±3.5	78.8±2.1

¹⁾LOD: Limit of detection (signal to noise ratio=3)²⁾LOQ: Limit of quantitation (signal to noise ratio=10)³⁾R²: Linearity coefficient (Correlation coefficient, R)⁴⁾RSD (%): Relative standard deviation

분석법의 검출 및 정량한계(mg/kg) = (A/B)×(C/D)×(E/F)

A: 최소검출량(ng)

=분석기기의 검출 및 정량한계(ng/μL)×시료주입량(μL)

B: 검체주입량(μL)

C: 최종검체 용액의 부피(mL)

D: 분석 검체량(g)

E: 추출 용매량(mL)

F: 추출 용매 분취량(mL)

보정선의 직선성

5 mg/kg의 85종 농약혼합표준용액을 0.001, 0.005, 0.01, 0.02,

0.03, 0.04 mg/kg의 농도로 희석하여 보정선의 직선성을 확인하였다. 농산물의 잔류농약 분석에 있어 분석 농산물 matrix에 표준용액을 직접 가하거나 내부표준물질을 첨가하여 직선성을 확인하는 다른 연구들이 진행되고 있으나(22), 본 연구에서는 최종희석용매인 0.1% formic acid, 5 mM ammonium formate in methanol/water (5/5, v/v) 혼합용매로 혼합표준용액을 희석하고, 보정선을 작성하여 연구를 수행하였으며, 85종 농약에 대한 직선성은 농도범위 안에서 상관계수는 0.99089-0.99998로 양호한 직선성을 보였다.

분석법의 회수율

시험법 검증을 위하여 친환경농산물을 대상으로 하여 식물성

Table 5. Maximum residue limits of pesticide residues in agricultural products

Major classification	No. of sample	Agricultural product		No. of detection	Pesticide	Amount (mg/kg)	MRL ¹⁾ (mg/kg)
Vegetables	389	Pesticide-free	Winter grown cabbage	1	Dimethomorph	0.024	2.0
			Red pepper	1	Etofenprox Imidacloprid	0.117 0.110	2.0 1.0
			Lettuce	1	Clothianidin	0.143	3.0
		Organic	Green pepper	1	Thiamethoxam	0.018	1.0
			Lettuce	1	Imidacloprid	0.096	7.0
		Mushrooms	24	Pesticide-free	Button mushroom	3	Methomyl
Carbendazim	0.274-0.534						1.0

¹⁾MRL: Maximum residue limit

원료 분류상 대분류별로 채소류는 상추, 과일류는 포도, 곡류는 쌀을 선정하여 최수를 실험을 수행하였다. 회수율 시험은 0.02, 0.2 mg/kg 농도에서 3반복으로 수행하였으며, 허용 회수율 범위는 70-120%, 분석오차인 상대표준편차(relative standard deviation, RSD)는 20% 이하로 하였다. 회수율 시험은 제조한 표준품 혼합 용액을 시료에 첨가하여 본 연구에서 수행한 실험방법에 따라 수행하였으며 LC-MS/MS 분석 대상 농약 85종을 대상 농산물 3품목 상추, 포도, 쌀에 각각 0.02, 0.2 mg/kg이 되도록 첨가하여 3반복 실험하였으며, 0.02, 0.2 mg/kg 농도의 회수율 결과는 Table 4에 나타내었고 대상 농약 85종 성분들의 회수율은 각 농산물마다 상이한 경향을 나타내었다. 3품목 농산물에서 회수되지 않은 농약은 발견되지 않았다.

상추의 경우 3반복 평균회수율값의 범위가 0.02 mg/kg 수준에서는 74.3-112.7%, RSD는 0.2-17.6%의 범위를 나타내었는데, sethoxydim의 평균회수율(74.3%)이 가장 낮게 나타났고, hexaflumuron의 평균회수율(101.2%)이 가장 높게 나타났으며, teflubenzuron의 RSD (17.6)가 가장 높게 나타났다. 또한 0.2 mg/kg 수준에서는 평균회수율의 범위가 71.1-113.6%, RSD는 0.1-15.4%의 범위를 나타내었으며, silafluofen의 평균회수율(71.1%)이 가장 낮게, hexythiazox의 평균회수율(113.6%)이 가장 높게 나타났고, pyribenzoxim의 RSD (15.4)가 가장 높게 나타났다. Acetamiprid 등 85개의 성분은 70-120%의 적정 회수율 범위를 나타내었다.

포도의 경우 3반복 평균회수율의 범위 0.02 mg/kg 수준에서 75.0-114.0%, RSD는 0.2-16.6이었고, fenoxaprop-ethyl의 평균회수율(75.0%)이 가장 낮게, fluquinconazole의 평균회수율(114.0%)이 가장 높게 나타났으며, imibenconazole의 RSD (16.6)가 가장 높게 나타났다. 0.2 mg/kg 수준에서는 평균회수율의 범위가 79.0-119.3%, RSD는 0.2-12.8를 나타내었으며, flubendiamide의 평균회수율(79.0%)이 가장 낮게, hexythiazox의 평균회수율(119.3%)이 가장 높게 나타났으며, silafluofen의 RSD (12.8)가 가장 높게 나타났다. Acetamiprid 등 85개의 성분은 70-120%의 적정 회수율 범위를 나타내었다.

쌀의 경우는 3반복 평균회수율의 범위가 0.02 mg/kg 수준에서는 70.0-113.4%, RSD는 0.2-13.5를 나타내었고, fenoxapropethyl의 평균회수율(70.0%)이 가장 낮게 나타났고, chlorantraniliprole의 평균회수율(113.4%)이 가장 높게 나타났으며, aldicarb의 RSD (13.5)가 가장 높게 나타났다. 0.2 mg/kg 수준에서는 평균회수율의 범위가 65.6-121.3%, RSD는 0.2-13.8를 나타내었으며, diflubenzuron은 70% 미만의 회수율을 보였으며, hexythiazox가 120% 이상의 평균회수율을 나타내었다. Acetamiprid 등 83개의 성분은 70-120%

의 적정 회수율 범위를 나타내었다. 이와 같은 결과의 원인으로 분석 대상 농산물 matrix의 종류와 양이 농약 성분의 이온화 단계에 영향을 미침으로써 분석하고자 하는 성분의 이온화 증가(ionization enhancement) 현상 및 이온화 감소(ionization suppression) 현상이 부분적으로 발생되었기 때문이라 생각된다(22). 회수율이 감소한 성분의 경우, 이온화 정도의 영향도 있겠지만 회수율 자체가 떨어지는 영향도 있으리라 판단된다.

친환경농산물 잔류농약 모니터링

총 441건의 유기·무농약농산물을 수도권 일대의 대형마트에서 무작위로 수거하여 LC-MS/MS로 분석 가능한 농약 85종에 대해 잔류농약 모니터링을 실시하였다. 그 결과 유기농산물은 170건 중 2건에서 정량한계 이상의 잔류농약이 검출되어 1.2%의 부적합률을 나타내었고, 무농약농산물은 271건 중 6건에서 정량한계 이상의 잔류농약이 검출되어 2.2%의 부적합률을 나타내었다. 이를 종합하면 유기·무농약농산물 총 441건 중 8건에서 정량한계 이상의 잔류농약이 검출되어 1.8%의 부적합률을 나타내었다.

채소류와 버섯류에서 검출된 농약 성분은 85종 중 7종이었고, 검출량은 0.018-0.534 mg/kg 수준을 나타내었으며, Table 5에 그 결과를 나타내었다. 이를 친환경농산물이 아닌 일반농산물로 보고 잔류허용기준을 비교하여 볼 경우, 모두 기준 이내의 검출량을 나타내어 적합으로 판정되나 친환경농산물의 경우 해당 검출 농약이 정량한계 이상 검출될 경우 부적합임으로 최종 부적합 판정되었다.

대분류별로는 채소류 중 유기농 상추에서 imidacloprid, 유기농 풋고추에서 thiamethoxam, 무농약 얼갈이배추에서 dimethomorph, 무농약 홍고추에서 etofenprox와 imidacloprid, 무농약 상추에서 clothianidin이 검출되어 총 389건 중 5건, 1.3%의 부적합률을 나타내었다. 또한 버섯류에서는 24건 중 무농약 양송이 3건에서 methomyl과 carbendazim이 검출되어 11.1%의 부적합률을 나타내었고, 나머지 과일류, 곡류, 콩류 총 28건에서는 잔류농약이 검출되지 않았다(Fig. 2). 양송이 버섯의 경우 저독성 농약의 재배 중 처리의 가능성도 있으나, 재배 전 단계에서 병해충이 발생하였을 때 그 피해 정도를 줄이기 위한 목적으로 재배사에 검출 성분을 함유한 농약을 처리하였기 때문인 것으로 판단된다. 최근 친환경농산물에서의 농약의 무분별한 사용을 억제하기 위해서는 인증 절차 및 인증 취득 후 사후관리, 그리고 친환경 농산물을 재배하는 농업인의 법 준수와 의식 개혁도 필요할 것으로 여겨진다.

한편, Lee(23)는 2010년부터 2012년까지 수집된 친환경농산물을 GC-ECD/NPD와 HPLC-DAD/FLD를 이용하여 다성분 동시 분

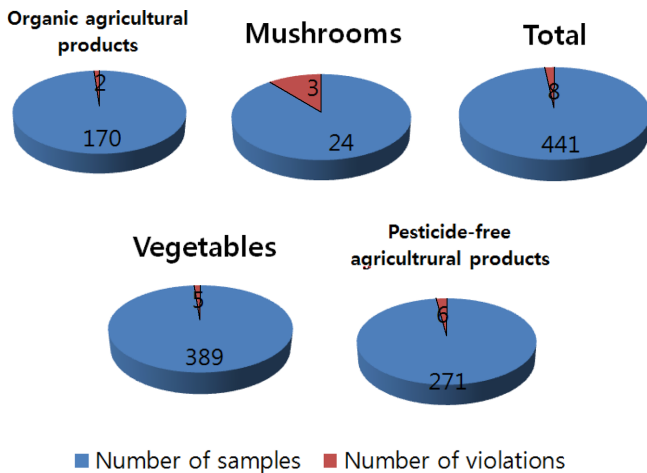


Fig. 2. Monitoring results of pesticide residues.

석범으로 245종의 농약을 분석한 결과, 유기농산물에서 1,011건 중 5건, 0.5%의 검출율을 보였고, 무농약농산물에서 776건 중 4건의 시료에서 농약이 검출되어 0.5%의 검출률을 보였으며, 본 결과와 차이가 있음을 알 수 있었다.

검출된 7종의 농약 성분 중 dimethomorph와 carbendazim은 살균제이고, 나머지 5종의 성분은 모두 살충제로 나타났는데, 이는 고온 다습한 여름철의 특성상 생산 및 저장 중에 빈번하게 발생하는 병해충을 방제하기 위해 친환경농산물에 살균제와 살충제를 사용한 것으로 판단된다.

특히 본 연구에서 검출된 농약들은 친환경농산물에서 농약 성분이 1개만 검출된 경우와 2개의 성분이 함께 검출된 경우가 각각 50%씩의 비중을 나타내었는데, 이는 살균 및 살충의 목적으로 농약을 사용할 경우 단일제를 반복해서 사용하면 병해충이 그 약제에 대해 내성이 생겨 약효가 떨어지기 때문에 작용특성이 서로 다른 농약을 번갈아 가며 사용하였거나 혼합제를 사용함으로써 방제효과를 높이려 했던 것으로 판단된다.

검출농약의 안전성 평가

본 연구의 모니터링 결과 농산물 441건에서 LC-MS/MS로 스크리닝한 85종의 농약 중 총 7종의 농약 성분이 8회 검출되었다.

이는 앞서 기술하였듯이 한 농산물에서 2가지 이상의 농약 성분이 검출되거나 동일한 농약 성분이 여러 농산물에 검출된 결과임을 간접적으로 알 수 있었다. 검출된 농약 7종에 대한 위해성을 알아보기 위해 각 농약의 1일 섭취허용량(acceptable daily 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(EDI)과 1인 1일 추정섭취량의 합계를 구하였다. 이 합계를 가지고 ADI를 고려하여 ADI 대비 EDA 값(%)을 구하였다. 그 결과는 Table 6과 같다. 잔류농약 모니터링 결과, 정량한계 이상으로 농약이 검출된 친환경농산물을 섭취하였을 경우를 가정하여 검출농약의 안전성을 평가한 결과를 Table 6에 나타내었다.

모니터링 결과 ADI를 고려할 경우 가장 많은 양을 섭취하는 것으로 나타난 농약 Dimethomorph의 경우 예상 섭취량을 계산한 결과, 2.0×10⁻¹ mg/kg로 미미한 수준임을 알 수 있었다.

얼갈이배추, 홍고추, 풋고추, 상추, 양송이에서 검출된 dimethomorph, etofenprox, imidacloprid, clothianidin, thiamethoxam, methomyl, carbendazim의 1일섭취수준인 %ADI는 0.07728-9.46530% 수준을 나타내었는데, 특히 홍고추에서 검출된 etofenprox의 %ADI가 가장 높게 나타났다. 이는 상대적으로 낮게 설정되어 있는 etofenprox의 ADI와 우리나라 식문화의 특성상 김치나 양념류의 제조에 홍고추와 건고추의 사용량이 많아 그 섭취량도 함께 증가한 것에 기인한 것으로 판단된다. 다음으로 부적합 친환경농산물에서 검출된 7종의 농약에 대한 1인 1일 섭취 수준인 %ADE를 확인하여 보면 0.00141-0.17210% 수준으로 나타났는데, 이는 모두 1% 이내 수준으로 섭취를 통한 위해도는 아주 낮음을 알 수 있었다. 특히, 양송이에서 검출된 carbendazim의 경우 검출량이 0.274-0.534 mg/kg으로 모니터링 결과상 가장 높게 나타났는데, 이를 %ADE로 환산하였을 경우에는 0.00933%로 위해도가 극히 낮음을 확인할 수 있었다. 또한 농약이 검출된 농산물을 직접 섭취하는 경우라도 대부분 세척의 과정을 거치고, 조리 및 발효 등과 같은 추가적인 가공 과정을 거치게 되므로 실제로 섭취를 통한 위해도는 더욱 낮아질 것으로 판단되어 본 연구를 통해 검출된 농약 7종의 위해도는 매우 낮은 수준인 것으로 판단된다.

Table 6. Risk assessment of the pesticides detected from environment-friendly agricultural products

Pesticide	Agricultural product	Food daily intake (kg/day)	ADI ¹⁾ (mg/kg/day)	EDI ²⁾ (mg/person/day)	ADE ³⁾ (mg/person/day)	%ADI ⁴⁾	%ADE ⁵⁾
Dimethomorph	Pesticide-free winter grown cabbage	0.00644	0.2	0.00015456	11.00	0.07728	0.00141
Etofenprox	Red pepper	0.02427	0.03	0.00283959	1.65	9.48530	0.17210
Imidacloprid	Organic lettuce	0.00390	0.06	0.00266970	3.30	4.44950	0.08090
Imidacloprid	Pesticide-free lettuce	0.00390	0.06	0.00037440	3.30	0.62400	0.01135
Clothianidin	Pesticide-free lettuce	0.00390	0.08	0.00055770	4.40	0.69713	0.01268
Thiamethoxam	Green pepper	0.02427	0.08	0.00043686	4.40	0.5460	0.00993
Methomyl	Botton mushroom	0.00035	0.02	0.00007735	1.10	0.38675	0.00703
Carbendazim	Botton mushroom	0.00035	0.03	0.0001554	1.65	0.518	0.00933

¹⁾ADI: Acceptable daily intake

²⁾EDI: Estimated daily intake

³⁾ADE=ADI×55 (kg)

⁴⁾ADI%=[EDI/ADI]×100

⁵⁾ADE%=[EDI/ADE]×100

요 약

LC-MS/MS를 이용하여 동시분석 가능한 85종 농약을 대상으로 2014년 4-9월까지 수도권에서 유통되고 있는 친환경농산물의 잔류농약실태를 조사함으로써 그 안전성을 평가하고자 하였다. 수집된 농산물은 유기농산물 170건, 무농약농산물 271건으로 총 441건이었고, 이를 대분류별로 구분하면 채소류 389건, 과실류 10건, 곡류 14건, 콩류 4건, 버섯류가 24건이었다.

잔류농약 모니터링 결과 채소류와 버섯류에서 유기농산물은 170건 중 2건, 1.2%의 부적합률을, 무농약농산물은 271건 중 6건, 2.2%의 부적합률을 나타내어 총 441건의 시료 중 8건에서 정량한계 이상의 잔류농약이 검출되어 1.8%의 부적합률을 나타내었다. 대분류별로는 채소류에서 389건 중 5건, 1.3%의 부적합률을 나타내었고, 버섯류에서 24건 중 3건, 11.1%의 부적합률을 나타내었으며, 품목별로는 얼갈이배추, 홍고추, 풋고추 각 1건, 상추 2건, 양송이 3건으로 나타났고, 나머지 과실류, 곡류, 콩류 총 28건에서는 잔류농약이 검출되지 않았다. 검출된 농약 성분은 dimethomorph, etofenprox, imidacloprid, clothianidin, thiamethoxam, methomyl, carbendazim 등 7종으로 검출량은 0.018-0.534 mg/kg 수준이었다.

검출된 농약은 1일 섭취 허용량에 의한 평가 방법을 이용하여 농약의 1일 섭취 수준(%ADI)과 1인 1일 섭취 수준(%ADE)을 확인하여 그 안전성을 평가하였다. 그 결과 %ADI는 0.07728-9.46530%, %ADE는 0.00141-0.17210% 수준으로 확인되어 농약이 검출된 농산물을 섭취하더라도 위해도는 매우 낮음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2014년도 서울과학기술대학교 교내 학술연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

- Tu OK, Jung BK, Kim GS, Jeong EG, Kim JG, Kim MH. Efficiency of eluting solvents for solid-phase extraction during multi-residue analysis of 16 pesticides in cucumber. *Korean J. Environ. Agric.* 21: 90-95 (2002)
- NAQS. *Annals of Agricultural Products Quality Management*. National Agricultural Products Quality Management Service, Gimcheon, Korea. p. 273 (2012)
- Mills PA, Onley J, Gaither RA. Rapid method for chlorinated pesticide residues in nonfatty foods. *J. AOAC. Int.* 46: 186-191 (1963)
- Luke MA, Froberg JE, Masumoto HT. Extraction and cleanup of organochlorine, organophosphate, organonitrogen, and hydrocarbon pesticides in produce for determination by gas-liquid chromatography. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 58: 1020-1026 (1975)
- Woo N, Ko SH, Park YJ. Monitoring of pesticide residues in vegetables collected in Chungbuk, Korea. *Korean J. Food Nutr.* 26: 865-878 (2013)
- Lim, JS, Hong, JH, Lee, CR, Han, KT, Lee, YR, Lee, K.S. Establishment of pre-harvest residue limit (PHRL) of insecticide chlorfenapyr and fungicide fenarimol during cultivation of chwinamul (*Aster scaber*), *Korean J. Environ. Agric.* 30: 52-59 (2011)
- Lee EY, Noh HH, Park YS, Kang KW, Lee KH, Lee JY, Park HK, Yun SS, Jin CW, Han SK, Kyung KS. Residual characteristics of bifenthrin and imidacloprid in squash. *Korean J. Pestic. Sci.* 13: 79-86 (2009)
- Kim YS, Park JH, Park JW, Lee YD, Lee KS, Kim JE. Persistence and dislodgeable residues of chlorpyrifos and procymidone in lettuce leaves under greenhouse condition. *Korean J. Environ. Agric.* 21: 149-155 (2002)
- Ko KY, Kim KH, Lee KS. Residual pattern of procymidone and chlorothalonil in grape during the period of cultivation and storage. *Korean J. Environ. Agric.* 23: 47-51 (2004)
- Lee HM, Hu SJ, Lee HS, Park SY, Kim NS, Shin YW, Choi KH, Kim SI, Nam SY, Cho DH. Evaluation of residual pesticides in commercial agricultural products using LC-MS/MS in Korea. *Korean J. Food Sci. Technol.* 45: 391-402 (2013)
- Hatrik S, Tekel J. Extraction methodology and chromatography for the determination of residual pesticides in water. *J. Chromatogr. A* 733: 217-233 (1996)
- European Commission. Quick method for the analysis of numerous highly polar pesticides in foods of plant origin via LC-MS/MS involving simultaneous extraction with methanol (QuPPE-Method). Available from: http://www.crl-pesticides.eu/library/docs/srm/meth_quppe.pdf. Accessed Jun. 05, 2013.
- PicY, Font G, Molt JC, Manes J. Pesticide residue determination in fruit and vegetables by liquid chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 882: 153-173 (2000)
- Lee HS. Matrix effects on simultaneous analysis of residual pesticides of leek in LC-MS/MC. MS thesis, Ajou University, Suwon, Korea (2013)
- MFDS. *Practical Handbook of Pesticide Residues Analysis in Korea Food Code*. 4th ed. Ministry of Food and Drug Safety, Cheongju, Korea (2013)
- National Agricultural Products Quality Management Service. Environment-friendly agricultural products certification information systems. Available from: [Http://www.Enviagro.Go.kr/portal/main/main.do](http://www.Enviagro.Go.kr/portal/main/main.do). Accessed Aug. 30, 2014.
- MFDS. *Research Report 2011*. Ministry of Food and Drug Safety, Cheongju, Korea (2011)
- MAFRA. Act on the Fostering of Environment-friendly Agriculture and Fisheries and the Management and Support of Organic Foods. Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs, Sejong, Korea. pp. 156-198 (2013)
- National Academy of Agricultural Science. Pesticide Safety Information Service. Available from: [Http://www.Naas.Go.kr/pesticide/index.do#](http://www.Naas.Go.kr/pesticide/index.do#). Accessed Aug. 03, 2014.
- European Commission. Guidance document on pesticide residue analytical methods. Available from: http://ec.europa.eu/food/plant/protection/resources/guide_doc_825-00_rev7_en.pdf. Accessed Aug. 23, 2014.
- Kwon JE, Do JA, Park HJ, Lee JY, Cho YJ, Oh JH, Rhee GS, Lee SJ, Chang MI. Development and validation of an analytical method for flutianil residue identification using gas chromatography-electron capture detection. *Korean J. Food Sci. Technol.* 46: 7-12 (2014)
- 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 LCMS/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
- Lee JY. Monitoring of pesticide residues in commercial environment friendly agricultural products and risk assessment. MS thesis, Chungbuk National University, Cheongju, Korea (2013)