

서울 북부지역 유통 농산물의 잔류농약 실태 및 위해성 평가 (2022-2023)

곽보람* · 조성애 · 이경아 · 김시정 · 김윤희 · 이혜진 · 김서영 · 김애경 · 윤은선

서울시보건환경연구원 강북농수산물검사소

A Survey on Pesticide Residues and Risk Assessment for Agricultural Products Marketed in the Northern Area of Seoul from 2022 to 2023

Boram Kwak*, Sung ae Jo, Kyeong Ah Lee, Sijung Kim, Yunhee Kim, HyeJin Yi, Seoyoung Kim, Ae Kyung Kim, Eun Sun Yun

*Gangbuk Agro-Fishery Products and Herbal Medicine Inspection Center,
Seoul Metropolitan Government Research Institute of Public Health and Environment*

(Received April 15, 2024/Revised June 3, 2024/Accepted June 3, 2024)

ABSTRACT - In this study, we investigated the concentrations of pesticide residues in agricultural products marketed in northern Seoul and assessed their potential health risks. A total of 1,737 samples were collected using the QuEChERS method, followed by LC-MS/MS and GC-MS/MS. Pesticide residues below the MRLs were detected in 560 samples of 72 items (32.2%), but 38 samples of 22 items had pesticide residues above the MRLs. Residual pesticides were detected in 53.8% of fruits, 33.0% of vegetables, 28.6% of herbs, 15.4% of beans, and 10.5% of rice samples. Most of the samples that exceeded the MRLs were vegetables, especially leafy, stalk, stem, and root vegetables; herbs and mushrooms also exceeded the permitted MRLs. Of the 105 pesticides investigated, dinotefuran, fluxametamide, chlorfenapyr, azoxystrobin, and carbendazim were the most frequently detected, whereas 23 pesticide residues, including terbufos, carbendazim, and fluxametamide, were detected above the MRL values. The hazard indices were calculated as 0.00003–1.31406%, which suggests that the investigated pesticide residues in the samples were within safe levels, but continuous monitoring of pesticides in agricultural products is needed to ensure the safety of consumers.

Key words: Pesticides, Agricultural products, MRLs, Monitoring

농산물의 품질과 안전성은 소비자들의 농산물 구매에 중요한 요소로 작용하고 있다. 농약은 품질과 안전성에 영향을 주는 필수적인 것으로 농작물 생산에 있어서 해충 방제와 잡초 제거, 작물의 품질을 높이는 역할을 하며, 농약을 사용하지 않을 경우 농산물의 생산량 및 품질 저하가 초래되어 사용이 불가피하다. 그러나 대부분의 농약은 토양이나 농산물에 잔류하여 환경 및 인체 독성을 야기하고 있어 식품의 안전사고 등 농산물의 안전성 문제로 연

결되는 양면성을 가지고 있다^{1,2)}.

자연환경 중에 존재하거나 식물 또는 식품의 원료에 남아있는 농약을 잔류농약이라고 한다. 농산물에 잔류되어 있는 미량의 농약을 지속적으로 섭취할 경우 만성독성 문제가 될 수 있는데 장기적으로 노출시에는 암이 발생하거나, 생식계 및 내분비계 질환에 이상이 발생할 수 있는 것으로 보고되고 있다. 세계 각국에서 재배되는 농산물은 재배환경이 다르기 때문에 그 환경에 따라 다양한 병충해가 발생하여 방제에 적용되는 농약이 다른 경우가 많이 있다^{2,3)}. 각 국가의 정부기관들은 농약 등록기관을 통해 등록 단계에서부터 농산물 중 잔류성, 환경 및 인체 독성, 생산자 노출안전 문제 등을 고려하여 등록·심사하고 있으며, 등록된 농약에 대해서는 농산물의 안전관리를 위해 농산물의 농약잔류허용기준을 설정하여 유통되는 농산물의 안전성 확보를 위해 모니터링 사업을 수행하고 있다^{4,6)}.

우리나라는 1968년부터 식품의약품안전처와 농산물품질

*Correspondence to: Boram Kwak, Gangbuk Agro-Fishery Products & Herbal Medicine Inspection Center, Seoul Metropolitan Government Research Institute of Public Health and Environment, Seoul 02569, Korea
Tel: +82-2-940-9835, Fax: +82-2-964-8175
E-mail: 2015012427@seoul.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.

관리원 및 각 시·도 보건환경연구원에서 지속적으로 농약의 사용 실태를 감시하여 농산물의 안전성을 확보하고 있다^{5,7)}. 2016년 12월에는 견과종실류 및 열대과일류, 2019년 1월부터는 모든 농산물에 대해 농약 허용물질목록 관리제도(positivie list system, PLS)를 시행하여 농산물 안전성에 대한 강도 높은 감시를 시행하고 있다. PLS는 잔류허용기준(maximum residue limits, MRLs)이 설정된 식품의 농약 성분은 그 기준에 따라 적용하고, 설정되지 않은 농약에 대해 불검출 수준(0.01 mg/kg)을 적용하여 일괄적으로 관리하는 제도로 수입 식품의 의존도가 증가하면서 등록되지 않은 농약이 사용된 농산물의 유입을 사전에 차단이 가능하다⁸⁾. 또한 PLS의 시행 직후에는 관계 부처에서 농약 등록 및 잔류허용기준 설정을 확대하고 농업 관계자를 대상으로 교육, 홍보를 실시한 결과로 크게 변화가 없는 것으로 나타났다⁹⁾.

농산물의 잔류농약 분석은 다양한 시료 내에 존재하는 극미량의 성분을 분석하기 위해 농약 성분 외의 불순물을 제거하는 복잡한 처리 과정이 필요하다. 현재 식품공전 상에서 0.01 mg/kg의 농도까지 분석이 요구되면서 질량분석기 분석법이 사용되고 있으며, 농약 시험법의 효율성 증대를 위해 잔류농약 시험법 다성분 시험법의 제 2법을 개정하여 2021년 10월부터 적용하였다^{10,11)}. 개정된 시험법은 기존의 시험법인 아세트니트릴 추출법과 비교했을 때 불순물 추출로 인하여 시료 내 다른 물질을 제거하기 위한 시간과 용매 사용을 감소시키며, 농약을 보다 적은 비용으로 쉽게 분석할 수 있다^{4,12)}.

본 연구에서는 개정된 잔류농약 다성분 시험법을 사용하여 서울 강북지역에서 유통 중인 농산물에 대한 잔류농약 실태를 조사하고 검출된 잔류농약에 대한 위해성 평가를 통해 유통 농산물의 안전성을 확보를 위한 기초자료로 활용하고자 한다.

Materials and Methods

시험재료 및 분석농약

2022년 1월부터 2023년 12월까지 서울 강북지역의 대형마트, 중소형 마트 및 전통시장 등 오프라인 유통매장에서 유통되고 있는 농산물 1,737건을 대상으로 식품공전의 검체 처리 방법에서 정한 품목별 사용 부위에 해당하는 부분을 혼합·분쇄하여 균질화한 후 사용하였으며, 다중 농약다성분 분석법 제2법에 따라 470종의 잔류농약을 분석하였다.

농약 표준품 및 시약

GC-MS/MS 248종, LC-MS/MS 222종을 포함한 470종의 농약 표준품은 AccuStandard (New Haven, CT, USA)의 순도가 확인된 1000 mg/L 표준원액을 사용하였다. 농

약의 정량은 표준원액을 잔류농약이 검출되지 않은 시료를 사용하여 처리한 무처리 시료 첨가법으로 분석하였으며, 무처리 시료를 확보하기 어려운 경우에는 시험용액에 표준물질을 농도별로 넣어 표준물질 첨가법으로 검량선을 작성하였다. 실험에 사용된 분석 용매인 water (Merk, Darmstadt, Germany), methanol (Merck)는 HPLC grade로 사용하였으며, 분석 용매 제조에 사용된 시약은 formic acid (>98% purity, Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA)와 ammonium acetate (99% purity, Sigma Aldrich)이다. 농약 추출을 위한 용매로 acetonitrile (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA)은 잔류농약 분석 등급을 사용하였고, 전처리를 위하여 CHROMATIFIC (Heidenrod, Germany)사의 QuEChERS kit를 구입하여 사용하였다.

분석방법 및 기기

시료의 전처리 및 분석은 식품공전 식품 중 잔류농약 분석법 중 다성분 시험법 제2법에 따라 QuEChERS 전처리법으로 추출·정제하여 분석하였다¹¹⁾. 시료 중 잔류농약의 분석은 균질화한 시료 10 g을 50 mL centrifuge tube에 칭량하여 아세트니트릴 10 mL를 넣고 1분간 강렬하게 혼합한 후, 무수황산마그네슘 4 g, 염화나트륨 1 g, 구연산나트륨·1.5수화물 0.5 g, 구연산삼나트륨·2수화물 1 g를 가하여 1분간 강하게 혼합하였다. 그 후 4°C, 4,000 ×g에서 10분간 원심분리(Centrifuge 5910R, Eppendorf, Hamburg, Germany)하여 층 분리를 시켜 생성된 상층액 6 mL을 무수황산마그네슘 900 mg, 1차 2차 아민 150 mg이 첨가된 15 mL의 micro-centrifuge tube에 넣고 강하게 흔들여 준 후 원심분리를 하여 0.2 µm PTFE syringe filter (Whatman, Kent, UK)로 상층액을 여과하고 시험용액으로 하였다.

222종 농약성분은 LC-MS/MS (TSQ Altis, Thermo

Table 1. Analytical condition of LC-MS/MS

Instrument	Thermo Scientific TSQ Altis						
Column	Hypersil gold™ (100 mm × 2.1 mm, 1.9 µm)						
Ionization mode	Electrospray ionization (H-ESI)						
Mobile phase	A : 0.1% formic acid, 5 mM ammonium acetate in water						
	B : 0.1% formic acid, 5 mM ammonium acetate in methanol						
Gradient program	Time (min)	0.00	1.00	2.50	9.00	12.00	12.10
	A (%)	90	90	60	5	5	90
	B (%)	10	10	40	95	95	10
Flow rate	0.3 mL/min						
Injection volume	2 µL						
Runtime	15 min						

Table 2. Analytical condition of GC-MS/MS

Instrument	Tracer1310, TSQ Duo (Thermo Scientific)
Column	TG-5MS (30 m×0.25 mm, 0.25 μm)
Flow rate	Carrier gas He, 1.2 mL/min
Injection volume	1 μL
Splitmode	Splitless mode
Oven temp.	60°C (0 min, 20°C/min) → 180°C (0 min, 5°C/min) → 300°C (0 min, 20°C/min) → 310°C (4 min)
Runtime	35 min
Inlet temperature	300°C
MS Source temp.	260°C
MS transfer line temp.	260°C

Fisher Scientific Inc., San Jose, CA, USA)로, 248종 농약성분은 GC-MS/MS (TSQ Duo GC-MS/MS, Thermo Fisher Scientific)로 분석하였고 분석조건은 Table 1 및 2와 같다.

유효성 검증

유효성 검증은 시험방법의 유효성 확인 및 검증안내서¹³⁾와 식품공전 잔류농약 시험법 실무해설서¹⁴⁾에 따라 농산물 분류에서 채소류, 곡류, 과일류의 대표하는 품목으로 시금치, 쌀, 딸기를 선정하여 시험을 진행하였다. 혼합된 표준원액을 GC-MS/MS 분석 성분은 0.01-0.2 mg/kg, LC-MS/MS 분석 성분은 0.01-0.15 mg/kg의 농도가 되도록 무처리 시료로 희석하여 분석 후 검량선의 결정계수(correlation of coefficient, R²)로 직선성을 확인하였다. 회수율 시험은 정량한계(LOQ)의 2배(0.02 mg/kg), 10배(0.1 mg/kg) 농도로 무처리 시료에 표준용액을 첨가하여 3반복 시험 후 결과를 확인하였다. 검출한계(limit of detection, LOD) 및 정량한계(limit of quantification, LOQ)는 동일한 시험방법으로 2배 농도인 0.02 mg/kg으로 7반복 측정된 결과를 바탕으로 ICH (International Conference on Harmonization) 에서 제시한 아래 산출 방법에 따라서 구하였다.

$$LOD = 3.3 \times \frac{\text{Standard Deviation of Blank}}{\text{Slope of Calibration Curve}}$$

$$LOQ = 10 \times \frac{\text{Standard Deviation of Blank}}{\text{Slope of Calibration Curve}}$$

질량분석기를 사용하여 분석시 발생하는 matrix effect (ME, %)는 대표 품목을 이용하여 matrix-matched calibration 작성 시 산출된 기울기 값을 이용하여 아래 식에 적용하였다.

$$ME(\%) = 100 \times \frac{\text{peak area of slope (matrix)}}{\text{peak area or slope (solvent)}} - 1$$

위해성 평가

위해성 평가는 위해성 평가 공통지침서¹⁵⁾에 따라 수행하였다. 평균 잔류량과 일일 식품섭취량을 곱하여 산출된 일일섭취추정량(estimated daily intake, EDI)과 농약의 일일섭취허용량(acceptable daily intake, ADI)을 이용하여 %ADI (harard index)를 구하였다. 표준체중은 위해성 평가 지침서를 참고하여 전체 연령의 평균 체중인 60 kg을 적용하였고, 식품섭취량은 국민 건강영양조사, ADI는 잔류농약 데이터베이스³⁹⁾의 값을 참고하였다.

Results and Discussion

유효성 검증

시험법에 대한 유효성 검증은 분석대상 470종(GC-MSMS-MSMS 248종, LC-MSMS 222종)의 농약성분 중 다빈도 부적합 농약을 대상으로 식품의약품안전평가원의 식품공전 잔류농약 시험법 실무해설서¹⁴⁾와 시험방법의 유효성 확인 및 검증안내서¹³⁾에 따라서 대표 농산물로 시금치, 딸기, 쌀을 선정하여 직선성과 정량한계, 회수율, 상대표준편차(RSD%) 및 matrix effect를 구하였다. 각 표준물질에서 직선성을 확인한 결과 분석 성분에서 0.99이상인 것이 확인되었고, 검출한계(LOD)는 0.001-0.003 mg/kg, 정량한계(LOQ)는 0.004-0.010 mg/kg으로 분석되어 식품공전에서 규정되어 있는 정량한계 0.01 mg/kg을 만족하고 있는 것으로 나타났다. 회수율은 시금치, 딸기, 쌀 각 품목에서 최종농도가 0.02 mg/kg (2LOQ) 및 0.1 mg/kg (10LOQ)가 되도록 표준품을 첨가하여 3회 분석한 결과, 0.02 mg/kg에서 93.3-118.3%, 90.6-120.0%, 95.0-115.0%, 0.1 mg/kg에서 85.0-119.3%, 75.0-104.0%, 97.3-119.7% 범위로 측정되었으며, 상대표준편차(RSD%)는 0.0-8.8% 범위였다. Codex와 OECD/EC 규범에서는 농도 구간 10 ppb-100 ppb에서 회수율 검증 기준을 70-120%로 규정하고 있고, 정밀도는 20% 이하일 경우 허용하고 있어 상기 규정을 적용했을 때 회수율 기준을 만족하여 분석법 적용에 적합한 것으로 판단된다^{13,14)}.

Matrix effect는 분석 기기에 따라 상이한 결과가 나타났는데, LC-MS/MS 분석에서는 농산물 품목별로 시금치는 -28.72-88.35%, 딸기는 -16.99-32.87%, 쌀은 -19.03-18.98%로 fluazinam을 제외하고 비교적 적은 간섭으로 영향이 낮은 것으로 나타났으나, GC-MS/MS 분석은 각각 -47.68-270.34%, 7.16-158.82%, 4.40-179.85%으로 matrix의 영향을 많이 받는 것으로 분석되었다. 이는 LC-MS/MS와 GC-MS/MS의 matrix 유발 원인이 다른 것에 기인하는데, LC-MS/MS의 경우 ESI 소스에서 matrix 용매가 주입 시 액상 표면의 점도에 의한 영향 등으로 ion supression이 발생하는 반면, GC-MS/MS에서는 liner나 column의 극성 자리에서 matrix effect의 원인이 생성되는데, 표준물질이 용

Table 3. Parameters for analysis of the pesticides

Pesticide	Matrix	Recovery		LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)	Linearity (R ²)	Matix effect
		0.02 mg/kg	0.1 mg/kg				
Boscalid (GC)	Spinach	101.7±7.0	95.0±0.0	0.003	0.010	0.999	246.59
	Strawberry	118.3±4.9	86.7±6.4	0.002	0.008	0.992	158.82
	Rice	96.7±7.9	110.7±3.8	0.003	0.009	0.999	172.08
Diniconazole (GC)	Spinach	103.3±6.8	97.3±2.2	0.001	0.004	0.999	54.62
	Strawberry	90.6±4.5	91.5±1.7	0.003	0.010	0.997	29.73
	Rice	103.3±8.8	97.3±3.6	0.001	0.004	0.999	54.83
Difenoconazole (GC)	Spinach	106.7±3.3	100.3±0.7	0.001	0.005	0.999	270.34
	Strawberry	120.0±7.2	91.0±4.0	0.002	0.007	0.997	140.35
	Rice	95.0±5.3	114.3±6.1	0.003	0.008	0.999	179.85
Epoiconazole (GC)	Spinach	105.0±6.7	96.7±0.7	0.002	0.005	0.998	61.56
	Strawberry	116.7±6.5	93.0±5.7	0.003	0.009	0.996	33.88
	Rice	103.3±5.6	115.7±4.1	0.003	0.010	0.998	39.72
Fluquinconazole (GC)	Spinach	110.0±3.2	103.3±0.7	0.002	0.007	0.999	-47.68
	Strawberry	116.7±6.5	86.3±3.7	0.002	0.006	0.998	50.80
	Rice	93.3±6.2	117.3±4.3	0.003	0.009	0.999	12.20
Pendimethalin (GC)	Spinach	101.7±3.5	97.0±1.6	0.003	0.010	0.998	40.18
	Strawberry	105.0±9.5	88.0±5.7	0.002	0.006	0.991	42.15
	Rice	106.7±5.4	97.3±4.9	0.002	0.006	0.998	10.73
Procymidone (GC)	Spinach	112.3±1.9	93.0±2.9	0.003	0.008	0.999	22.39
	Strawberry	113.3±2.5	101.0±9.4	0.001	0.004	0.999	7.16
	Rice	98.3±2.9	112.3±1.9	0.002	0.007	0.999	4.40
Carbendazim (LC)	Spinach	107.5±2.7	103.3±1.5	0.003	0.009	0.999	-19.93
	Strawberry	105.0±3.9	99.3±1.7	0.002	0.008	0.999	-9.18
	Rice	98.8±2.5	97.8±0.5	0.001	0.004	0.999	-1.82
Cyantranilprole (LC)	Spinach	118.3±6.5	119.3±1.3	0.002	0.007	0.997	-16.55
	Strawberry	113.3±9.2	104.0±3.5	0.001	0.005	0.998	-10.31
	Rice	120.0±4.2	116.5±2.3	0.003	0.009	0.989	-16.27
Dinotefuran (LC)	Spinach	108.8±2.3	105.0±2.9	0.002	0.006	1.000	-4.62
	Strawberry	107.5±4.7	99.5±3.1	0.003	0.009	1.000	5.09
	Rice	106.3±4.5	102.3±2.2	0.003	0.009	0.999	-3.96
Fluazinam (LC)	Spinach	93.3±6.0	92.3±6.0	0.002	0.006	0.996	88.35
	Strawberry	91.7±3.1	76.0±9.2	0.003	0.009	0.995	32.87
	Rice	110.0±6.4	119.7±1.3	0.003	0.010	0.996	18.98
Flubendiamide (LC)	Spinach	118.3±2.4	115.3±2.6	0.002	0.007	0.995	16.05
	Strawberry	91.7±8.3	102.3±7.1	0.002	0.006	0.998	-14.26
	Rice	110.0±7.9	108.0±3.3	0.003	0.006	0.995	4.54
Fluxametamide (LC)	Spinach	103.3±7.4	85.0±3.5	0.003	0.009	0.991	-27.89
	Strawberry	100.0±8.7	93.0±1.1	0.003	0.010	0.996	-6.22
	Rice	113.3±6.7	103.0±6.3	0.002	0.008	0.999	-19.03
Linuron (LC)	Spinach	116.3±6.5	111.7±3.7	0.002	0.008	1.000	-4.79
	Strawberry	118.8±2.1	97.8±6.5	0.002	0.006	0.999	6.57
	Rice	115.0±4.3	104.5±2.3	0.003	0.008	0.999	-7.63
Phorate (LC)	Spinach	116.3±2.2	115.5±1.8	0.003	0.009	0.999	6.71
	Strawberry	103.3±5.6	91.8±5.5	0.002	0.006	0.999	22.18
	Rice	113.8±2.2	109.3±2.2	0.002	0.007	0.999	-2.81
Terbufos (LC)	Spinach	116.7±4.9	110.0±2.4	0.003	0.009	1.000	18.37
	Strawberry	106.3±2.4	99.0±4.3	0.001	0.005	0.998	-6.85
	Rice	115.0±3.5	104.0±1.8	0.002	0.005	0.999	-16.41
Thiacloprid (LC)	Spinach	118.3±2.4	118.0±0.0	0.002	0.008	0.998	-28.72
	Strawberry	108.8±2.3	100.5±2.4	0.002	0.008	0.999	-16.99
	Rice	107.5±2.7	104.8±1.6	0.003	0.009	0.997	-3.48

Table 4. Results of detected and violated pesticides in products by year

Type	Sub type	Classification	2022			2023			
			No. of violation (%)	No. of detection (%)	Total	No. of violation (%)	No. of detection (%)	Total	
Vegetables		Flowerhead brassicas	0(0.0)	12(14.8)	81	0(0.0)	4(10.5)	38	
	Root and tuber vegetables	Radish (root)	1(6.7)	5(33.3)	15	1(7.1)	6(42.9)	14	
		Others	0	5(7.9)	63	0	2(7.4)	27	
		Sub total	1(1.3)	10(12.8)	78	1(2.4)	8(19.5)	41	
			Fruiting vegetable, Cucurbits	0(0.0)	23(26.1)	88	0(0.0)	1(3.7)	27
			Fruiting vegetable (except Cucurbits)	0(0.0)	54(44.6)	121	0(0.0)	22(51.2)	43
	Stalk and stem vegetables		Leek	2(3.7)	17(31.5)	54	1(2.8)	12(34.3)	35
			Chinese chive	0(0.0)	20(62.5)	32	2(7.1)	18(64.3)	28
			Celery	1(10)	4(40)	10	1(8.3)	9(75.0)	12
			Waterdropwort	0(0.0)	0(0.0)	0	1(14.3)	6(85.7)	7
			Others	1	5	53	0	1	60
			Sub total	4(2.7)	46(30.9)	149	5(3.5)	46(32.4)	142
	Leafy vegetables		Spinach	2(5)	19(47.5)	40	0(0.0)	13(41.9)	31
			Ssam cabbage	0(0.0)	10(35.7)	28	1(3.2)	19(61.3)	31
			Radish (leaves)	2(9.1)	5(22.7)	22	2(8.7)	8(34.8)	23
			Chwinamul	0(0.0)	2(15.4)	13	2(6.5)	22(71.0)	31
			Chamnamul	0(0.0)	1(14.3)	7	1(3.2)	9(29.0)	31
			Chinese mallow	0(0.0)	0(0.0)	11	3(11.5)	10(38.5)	26
			Crown daisy	0(0.0)	1(25)	4	1(3.0)	13(49.4)	33
			Perilla leaves	1(10)	5(50)	10	0	14(66.7)	21
			Chicory	0(0.0)	2(33.3)	6	3(12.0)	12(48.0)	25
			Chard	1(16.7)	3(50)	6	2(8.7)	15(65.2)	23
			Danggwi	0(0.0)	1(50)	2	1(25.0)	3(75.0)	4
			Waterconvolvulus	0(0.0)	0(0.0)	0	1(33.3)	1(33.3)	3
			Mustard leaf	0(0.0)	1(100.0)	1	1(50.0)	2(100)	2
			Others	0	19	106	1	57	150
			Sub total	6(2.3)	69(27.0)	256	19(4.4)	199(45.9)	434
		Sub total	11(1.4)	214(27.7)	773	25(3.4)	280(38.6)	725	
Fruit		Citrus	Mandarin	0(0.0)	2(25.0)	8	0(0.0)	4(80.0)	5
	Orange		0(0.0)	0	0	0(0.0)	1(100.0)	1	
	Sub total		0(0.0)	2(25.0)	8	0(0.0)	5(83.3)	6	
			Assorted tropical fruit	0(0.0)	2(33.3)	6	0	1(20.0)	5
	Pome fruits	Apple	0(0.0)	3(75.0)	4	0(0.0)	6(85.7)	7	
		Others	0	3	8	0	1	2	
		Sub total	0(0.0)	6(50.0)	12	0	7(77.8)	9	
	Berries and other small fruits	Strawberry	0(0.0)	3(25.0)	12	0(0.0)	4(50.0)	8	
		Grape	0(0.0)	6(46.2)	13	0(0.0)	6(100.0)	6	
		Others	0	1	1	0	0	1	
		Sub total	0(0.0)	10(38.5)	26	0(0.0)	10(66.7)	15	
	Stone fruit	Jujube	0(0.0)	3(100.0)	3	0(0.0)	2(100.0)	2	
		Others	0	5(71.4)	7	0	3(60.0)	5	
		Sub total	0(0.0)	8(80.0)	10	0(0.0)	5(71.4)	7	
	Sub total	0(0.0)	28(45.2)	62	0(0.0)	28(66.7)	42		

Table 4. (Continued) Results of detected/violated pesticides in products by year

Type	Sub type	Classification	2022			2023		
			No. of violation (%)	No. of detection (%)	Total	No. of violation (%)	No. of detection (%)	Total
Herbs	Herbs	Coriander	0(0.0)	0(0.0)	1	1(16.7)	2(33.3)	6
	Mushrooms		1(5.3)	2(10.5)	19	0(0.0)	0(0.0)	14
	Tree nuts and Seeds		0(0.0)	0(0.0)	14	0(0.0)	0(0.0)	6
	Cereal grains		0(0.0)	1(11.1)	9	0(0.0)	3(10.3)	29
	Pulses		0(0.0)	1(20.0)	5	0(0.0)	1(12.5)	8
	Potatoes		0(0.0)	0(0.0)	15	0(0.0)	0(0.0)	6
	Soybean sprouts		0(0.0)	0(0.0)	0	0(0.0)	0(0.0)	3
	Total		12(1.3)	246(27.4)	898	26(3.1)	314(37.4)	839

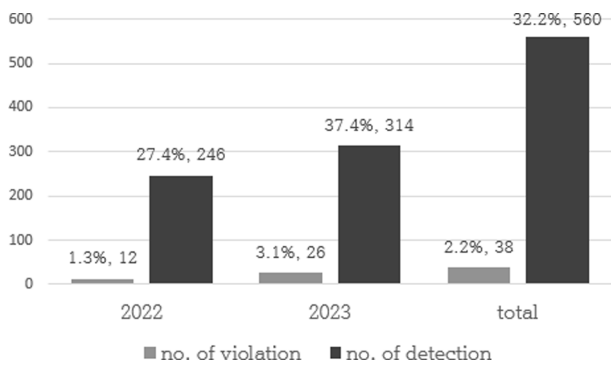


Fig. 1. Annual detection and violation rates.

매에 녹은 경우 liner나 column에서 흡수가 일어나지만 matrix 용매가 주입될 때 matrix 용매의 성분이 극성 자리에 채워지게 되어 분석 성분이 흡수되는 것을 막아주는 역할을 하면서 signal enhancement 작용이 일어나게 된다. SANTE 2020/12830 유효성 검증 가이드라인에 따르면 matrix effect가 ±20%를 초과하는 경우 무처리 시료로 표준물질을 용해하는 matrix-matched calibration법을 권고하고 있으며, 다른 방법으로는 IL-IS, standard addition 또는 procedural calibration법을 사용하도록 기재되어 있다. 따라서 본 연구에서는 검출 시 matrix-matched calibration로 작성한 표준 검량선으로 정량을 했고, 무처리 시료가 확보되지 않은 경우 standard addition법을 이용하여 분석을 진행하였다¹⁶⁻¹⁸.

농산물 품목별 잔류농약 분석 결과

2022년 1월부터 2023년 12월까지 서울 강북지역에서 유통된 1,737건의 농산물의 잔류농약 실태를 조사하였다. 조사 결과 72품목 560건(32.2%)에서 잔류농약이 검출되었으며, 이 중 22품목 38건(2.2%)에서 잔류농약이 허용치를 초과했다.

연도별로 살펴보면, 2022년 검출률 27.4%, 부적합률 1.3%에서 2023년 검출률 37.4%, 부적합률이 3.1%로 검출

Table 5. List of most detected pesticide residues by year

Rank	No. of Pesticide residues	
	2022	2023
1	Dinotefuran(36)	Fluxametamide(36)
2	Chlorfenapyr(24)	Azoxystrobin(33)
3	Carbendazim(21)	Chlorfenapyr(23)
4	Fluxametamide(20)	Metaflumizone(23)
5	Flonicamid(15)	Dinotefuran(22)
6	Metaflumizone(15)	Chlorantraniliprole(22)
7	Etofenprox(14)	Flufenoxuron(20)
8	Fludioxonil(14)	Paclobutrazole(20)
9	Azoxystrobin(13)	Etofenprox(18)
10	Pyraclostrobin(13)	Lufenuron(18)

률과 부적합률 모두 상승하였다. 2022과 비교했을 때 2023년 부적합률이 2배 이상 오른 이유는 엽채류의 수거 비중이 전체 28.5%에서 56.7%로 높아졌기 때문으로 사료된다. 과거 서울지역의 잔류농약 모니터링 결과와 비교했을 때, Park 등의 2017년-2018년 서울 강북지역 유통농산물 모니터링 결과에서 평균 검출률이 16.0%, 부적합률은 0.3%였으며, 2019년 서울 강남지역 지 등의 연구에서 검출률 17.0%, 부적합률은 0.6%, 권 등의 서울 강서지역는 2020년 검출률 4.5%, 부적합률 1.4%로 전반적으로 서울지역 유통농산물의 검출률과 부적합률은 모두 상승하고 있는 것으로 판단된다^{10,19}.

분류별 검출 현황을 살펴보면, 과일류가 53.8%(’22년 45.2%, ’23년 66.7%), 채소류가 33.0%(’22년 27.7%, ’23년 38.6%), 허브류가 28.6%(’22년 0%, ’23년 33.3%), 두류가 15.4%(’22년 20.0%, ’23년 12.5%), 곡류가 10.5%(’22년 11.1%, ’23년 10.3%), 버섯류가 6.1%(’22년 10.5%, ’23년 0%) 순으로 검출률이 높았고, 견과 종실류, 서류에서는 검출이

Table 6. List of pesticide residues violated by year

Year	No. of pesticide residues
2022	Carbendazim(2), Terbufos(2), Pendimethalin(2), Cyantraniliprole(1), Fluazinam(1), Dinotefuran(1), Fluquinconazole(1), Fluxametamide(1), Procymidone(1), Phorate(1),
2023	Terbufos(6), Carbendazim(3), Fluxametamide(2), Linuron(2), Alachlor(1), Boscalid(1), Buprofezin(1), Carbaryl(1), Etofenprox(1), Diazinon(1), Difenconazole(1), Dimethoate(1), Epoxiconazole(1), Flubendiamide(1), Flusulfide(1), Iprobenfos(1), Methidathion(1), Thiacloprid(1), Phorate(1), Pyridalyl(1)

Table 7. Number of various pesticide residues in agricultural products

No. of pesticide residues							
2	3	4	5	6	7	8	10
138(24.8%)	66(11.9%)	34(6.1%)	10(1.8%)	5(1.8%)	3(0.5%)	3(0.5%)	1(0.2%)

되지 않았다. 이는 2019년 Ji 등¹⁹⁾과 2021년 Bac 등²¹⁾의 결과에서 과일류, 채소류 순으로 검출률이 높게 나타난 결과와 유사했다. 본 연구에서 10건 이상 수거된 품목 중 검출은 과일류에서 사과(81.8%), 포도(63.2%) 등이 높았는데, 사과는 재배기간이 길고 병·해충 제거를 위해 지속적으로 농약을 사용하며, 포도는 비표면적이 상대적으로 크고 여러 개의 알이 모여 있어 머무름 시간이 증가해 잔류량이 높기 때문으로 생각된다^{22,23)}. 채소류에서는 부추(63.3%), 근대(62.1%), 들깻잎(61.3%)에서 검출률이 높았으며, 부추는 생육 특성상 줄기가 길고 표면이 넓어 약제의 상당 부분이 엽면에 부착되며, 근대는 병해충 발생률이 높아 약제 사용이 많고 넓은 표면적 때문으로, 들깻잎은 표면에 용모가 있어 농약 흡착이 용이하여 검출률에 영향을 미치는 것으로 보인다^{24,26)}.

잔류농약 허용기준을 초과한 농산물은 38건 중 36건은 채소류로 전체의 94.7%를 차지했다. 소분류별로는 엽채류가 25건(3.6%), 엽경채류가 9건(3.1%), 근채류가 2건(1.7%)인 것으로 확인되어 Park 등²⁰⁾, Ji 등¹⁹⁾ 2017-2019년 서울시의 모니터링 결과와 비슷한 양상을 보였다. 3건 이상의 부적합 품목은 무잎, 아욱, 근대, 치커리, 파 등이었고, 채소류 중 15품목 24건에서 PLS 기준을 위반한 것으로 나타났다. 엽채류 및 엽경채류 중 재배면적이 대략 1,000 ha 이하의 소규모 재배 작물들이 많은 비중을 차지하고 있어 토양잔류로 인해 검출 빈도가 높은 농약 성분군에 대해 그룹 잔류허용기준이 설정되어 있지만²⁷⁾, 그 외의 성분에서 부적합이 보고되고 있어 향후 농민들을 대상으로 농약사용 관련 교육 및 인식 개선이 필요할 것으로 판단된다. 채소류 외에 고수와 건조 목이버섯에서 부적합이 확인되었는데, 고수는 국내산으로 권 등의 결과에서도 지속적으로 부적합이 발생하는 것으로 보고되었고, 건조 목이버섯은 수입산으로 전국적으로 부적합이 빈번하게 발생되어 식약처에서 '22년 11월 이후 검사명령 대상 식품으로 선정되어 수입 시 특정 잔류농약 항목 검사 결과를 제시하도록 규제를 강화하고 있다^{10,28)}.

농약 성분별 분석 결과

470종의 검사 대상 성분 중 아세타미프리트 등 105종의 농약 성분이 1,043회가 검출되었으며, 잔류허용기준을 초과한 농약은 26종으로 42회가 초과되었다.

검출 빈도는 '22년 dinotefuran 36건, chlorfenapyr 24건, carbendazim 21건, '23년 fluxametamide 36건, azoxystrobin 33건, chlorfenapyr 23건 순으로 나타났다. chlorfenapyr와 azoxystrobin은 2018년 강북지역 잔류농약 모니터링 결과에서도 지속적으로 검출 빈도가 높은 농약이었으며, dinotefuran과 fluxametamide 등은 잔류농약 항목을 확대하면서 편입된 성분으로 배 등의 연구에서도 검출률이 높았다^{21,22)}.

다빈도 검출 성분인 dinotefuran은 네오니코티노이드계 침투성 살충제로 진딧물, 벌레, 벼멸구, 총채벌레 및 기타 해충 방제에 사용되는 약제이다. 네오니코티노이드계 살충제는 유기인계, 카바메이트계, 합성피레스로이드계 등에 저항성이 생긴 해충에 살충효과가 있으며 저독성 농약이기 때문에 90년대 이후 전 세계적으로 널리 사용되고 있다²⁹⁾.

부적합 이력이 높은 성분은 '22년 carbendazim 2건, terbufos 2건, pendimethalin 2건, '23년 terbufos 6건, carbendazim 3건, fluxametamide 2건 순이었다. 부적합 성분 중 fluxametamide와 더불어 terbufos, phorate 등도 잔류농약 분석 대상이 확대된 성분으로, 특히 terbufos, fluxametamide와 carbendazim은 2021년-2022년 경기도 농산물 잔류농약 통계연보 및 박 등의 인천지역 유통농산물의 검사결과에서도 다빈도 부적합 항목인 것을 확인할 수 있었다³⁰⁻³²⁾.

가장 많은 부적합이 발생한 terbufos는 거세미나방, 고자리파리, 벼룩잎벌레 등 토양 해충방제 용도로 사용하는 유기인계 침투성 살충제로 경구, 피부, 흡입 경로를 통해서 투여되었을 때 매우 높은 급성독성을 나타낸다. 농촌진흥청에서 안내하는 terbufos의 부적합 사례에서 미등록 농산물에 사용하거나 사용 시기가 파종 전이 아닌 후에 사용하는 등의 남용이 이루어지고 있는 것으로 나타나 주의를

Table 8. Risk assessment of pesticides detected in agricultural products

Classified	Pesticides	MRL	Average conc ^{a)} (mg/kg)	Food daily intake (g/day)	ADI ^{b)}	EDI ^{c)}	%ADI ^{d)}
					(mg/kgbw/day)		
Mushroom (dry)	Carbendazim	0.13	0.691	0.31	0.03	3.5715E-06	0.01190
Radish (root)	Terbufos	0.05	0.021	22.42	0.0006	7.8844E-06	1.31406
Salt sandspurry	Fluquinconazole	0.01	0.031	0.02	0.002	1.025E-08	0.00051
Water dropwort	Iprobenfos	0.01	0.006	1.04	0.035	1.0754E-07	0.00031
Chives	Dimethoate	0.05	0.008	2.76	0.002	3.5447E-07	0.01772
	Terbufos	0.05	0.017		0.0006	7.7253E-07	0.12875
Celery	Dinotefuran	0.01	0.038	0.28	0.02	1.759E-07	0.00088
	Etofenprox	0.05	0.022		0.03	1.0285E-07	0.00034
Welsh Onion	Pendimethalin	0.05	0.006	10.77	0.13	1.1274E-06	0.00087
	Phorate	0.05	0.016		0.0007	2.8801E-06	0.41144
	Procymidone	0.15	0.012		0.1	2.0733E-06	0.00207
Mustard green	Flusulfide	0.01	0.068	0.06	0.001	6.8E-08	0.00680
Kangkung	Flubendiamide	0.01	0.460	0.01	0.017	7.6611E-08	0.00045
Chard	Epoxiconazole	0.01	0.010	0.17	0.007	2.7649E-08	0.00039
	Fluxametamide	0.01	0.007		0.0085	1.8466E-08	0.00022
	Terbufos	0.01	0.024		0.0006	6.927E-08	0.01155
Korean angelica	Linuron	0.01	0.060	0.01	0.0077	9.9444E-09	0.00013
Perilla leaves	Pendimethalin	0.01	0.006	2.31	0.13	2.4839E-07	0.00019
Radish (leaves)	Cyantraniliprole	2.0	0.079	1.79	0.057	2.3449E-06	0.00411
	Terbufos	0.05	0.014		0.0006	4.079E-07	0.06798
	Thiacloprid	0.2	0.016		0.01	4.7679E-07	0.00477
Spinach	Carbendazim	0.01	0.006	6.23	0.03	5.996E-07	0.00200
	Fluazinam	0.01	0.006		0.01	6.1276E-07	0.00613
	Phorate	0.01	0.021		0.0007	2.1586E-06	0.30837
Crown daisy	Diazinon	0.01	0.013	0.48	0.002	1.0724E-07	0.00536
Marsh mallow	Fluxametamide	0.01	0.016	0.34	0.0085	9.3423E-08	0.00110
	Terbufos	0.01	0.015		0.0006	8.4081E-08	0.01401
Ssam cabbage	Diniconazole	0.3	0.031	0.02	0.0023	1.0295E-08	0.00045
Chamnamul	Methidathion	0.01	0.011	0.25	0.001	4.5175E-08	0.00452
Chwinamul	Alachlor	0.01	0.007	0.88	0.01	1.04E-07	0.00104
	Carbaryl	0.01	0.021		0.0075	3.09E-07	0.00412
Chicory	Carbendazim	0.01	0.031	0.11	0.03	5.5946E-08	0.00019
	Terbufos	0.01	0.007		0.0006	1.2833E-08	0.00214
Castor Beanleaves (dry)	Boscalid	0.03	0.122	0.005	0.04	1.0125E-08	0.00003
	Buprofezin	0.03	0.256		0.009	2.1333E-08	0.00024
	Carbendazim	0.03	0.099		0.03	8.25E-09	0.00003
	Difenoconazole	0.03	0.051		0.01	4.2083E-09	0.00004
Coriander (leaves)	Linuron	0.01	0.072	0.005	0.0077	6.0357E-09	0.00008

a) Average conc. (mg/kg)={((number of sample below LOD×1/2 LOD)+∑ (detected concentration))/number of total sample.

b) ADI: acceptable daily intake.

c) EDI: estimated daily intake=average concentration (mg/kg)×daily dose of food (kg/day)/60 (kg).

d) %ADI=(EDI/ADI)×100.

요구하고 있는데, 향후 모니터링을 통해 지속적으로 살펴 보아야 할 것으로 판단된다^{33,34}).

Carbendazim은 벤지미다졸계 침투성 살균제로 국내·외에서 곡류 및 과실 재배에 광범위하게 사용이 되고 있으며, 잣빛곰팡이병, 탄저병, 흰가루병 등을 방제하기 위해 사용된다. Fluxametamide는 이소옥사졸린계 열의 살충제로 나비목, 총채벌레목, 파리목, 딱정벌레목 등의 광범위한 해충종에 대해 효과를 보이고 있다. 두 성분은 다양한 과채류에 광범위하게 사용되어 검출 및 부적합이 높은 것으로 확인되었는데, 최근 23년 8월 식약처 잔류농약 기준 개정 고시에서 carbendazim은 부추, 시금치, 들깨잎 등의 기준을 신설 또는 상향 조정하였으며, fluxametamide는 엽채류 및 엽경채류의 기준이 신설되는 등 안전성 평가를 통해 과학적 규제가 이루어지고 있는 것으로 보인다³⁵⁻³⁷).

한편, 다중 농약성분 검출에 대한 보고는 선행연구에서도 조사되었는데, 본 연구에서는 2종 이상 중복 검출된 건은 전체 검출 558건 중 260건(46.6%)이었다. 2종이 검출된 건은 138건(24.8%), 3종이 66건(1.9%), 4종이 34건(6.1%), 5종 이상 10종 이하 검출된 건이 22건(4.8%)인 것으로 나타났다. 이는 서울 강남지역의 농산물을 검사한 지 등의 연구에서 중복 검출된 건이 33.0%인 것과 비교했을 때 다중 농약 검출률이 다소 증가하였다. 또한 농산물 중 시금치 2종, 아주까리잎 4종의 농약 성분이 중복으로 잔류농약 허용 기준이 초과된 것으로 조사되어 혼합 농약 사용 및 토양 오염, 다중 농작물 경작지에서 서로 다른 농약을 사용하는 것에 있어서 주의가 요구된다¹⁹).

위해성 평가

잔류허용기준을 초과한 농산물을 대상으로 일일섭취허용량(ADI)과 일일추정섭취량(EDI)을 비교하여 위해지수(HI, %ADI)를 구하였다. 시료에서 위해요소의 불검출 데이터가 “0”을 의미할 수도 있지만 실제로 오염도값이 존재하더라도 분석법의 한계로 결과가 불검출로 얻어질 수 있어 노출량의 과소, 과대 평가를 보정하고자 불검출 데이터는 1/2 LOD값을 적용하여 평균 잔류량을 산출하였다¹⁵). 본 연구에서의 농산물의 위해 지수는 0.00003-1.31406%로 나타났다. 농산물 중 농약 성분의 %ADI는 무의 terbufos, 파의 phorate, 시금치의 phorate, 부추의 terbufos 순으로 높게 나왔는데, terbufos와 phorate는 유기인계 화합물로서 경구, 피부, 흡입 경로를 통해 투여되었을 때 매우 높은 급성독성을 나타내어 일일섭취허용량이 다른 성분보다 낮게 설정이 되어 있기 때문인 것으로 나타났다. 그러나 일반적으로 %ADI가 100%를 초과할 때 위험하다고 판단됨으로 성분별 위해 지수는 매우 낮은 것으로 판단된다. 또한, 농산물을 세척하여 섭취할 경우 잔류농약이 제거될 확률이 높다는 보고가 선행연구를 통해

알려져 있어 실제 섭취를 통한 노출량은 보다 낮을 것으로 예상된다^{38,39}).

국문요약

본 연구에서는 서울 북부지역에서 유통된 1,737건의 농산물을 대상으로 잔류농약 실태 조사 및 위해성 평가를 하였다. 분석 시료는 QuEChERS 법으로 전처리한 후 GC-MS/MS 및 LC-MS/MS를 이용하여 분석하였으며, 다빈도 부적합 성분을 대상으로 직선성과 정량한계, 회수율, 상대 표준편차(RSD%) 구한 결과 OECD 및 Codex의 기준에 적합하였다. 또한 모니터링 결과 72품목 560건(32.2%)에서 잔류농약이 검출되었으며 22품목 38건(2.2%)이 잔류농약 허용치를 초과하였다. 잔류농약이 많이 검출된 품목은 과일류 53.8%, 채소류 33.0%, 허브류 28.6%, 두류 15.4%, 곡류가 10.5% 순이었으며, 잔류농약 허용치를 초과한 품목은 채소류 중 엽채류, 엽경채류, 근채류, 향신료 및 버섯 등이었다. 검출된 농약은 105종으로 그 중, dinotefuran, fluxametamide, chlorfenapyr, azoxystrobin, carbendazim이 가장 많이 검출되었으며, terbufos, carbendazim, fluxametamide 등 23종의 성분에서 잔류 허용기준이 초과되었다. 잔류허용기준을 초과한 농약에 대해 위해 평가를 수행한 결과 위해 지수가 0.00003-1.31406%로 매우 낮은 수준으로 산출되어 안전한 것으로 평가되었다.

Conflict of interests

The authors declare no potential conflict of interest.

ORCID

Boram Kwak	https://orcid.org/0000-0003-3825-771X
Sung ae Jo	https://orcid.org/0009-0001-4392-5260
Kyeong Ah Lee	https://orcid.org/0000-0001-9552-4453
Sijung Kim	https://orcid.org/0009-0005-0447-6393
Yunhee Kim	https://orcid.org/0009-0005-2362-9252
HyeJin Yi	https://orcid.org/0009-0009-2380-5147
Seoyoung Kim	https://orcid.org/0009-0007-2202-3157
Ae Kyung Kim	https://orcid.org/0000-0001-7119-4648
Eun Sun Yun	https://orcid.org/0009-0008-1297-5223

References

- Christos A.D, Ilias G.E, Pesticide exposure, safety issues, and risk assessment indicators. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, **8**, 1402-1419 (2011).
- Park, S.Y., Kim, J.S., Kang, N.S., Bae, J.Y., Lee, J.W., Kim, J.H., Review of the crop classification groups for pesticide

- residue analysis in raw agricultural commodities on international organizations and the Korean national regulations. *Korean J. Pestic. Sci.*, **26**, 247-257 (2022).
3. Kim, N.H., Lee, J.S., Kim, O.H., Choi, Y.H., Han, S.H., Kim, Y.H., Kim, H.S., Lee, S.R., Lee, J.M., Yu, I.S., Jung, K., Monitoring of pesticide residues and risk assessment on agricultural products marketed in the North-ern area of Seoul in 2013. *Korean J. Pestic.*, **29**, 170-180 (2014).
 4. Kim, J.H., Kim, Y.J., Kwon, Y.S., Seo, J.S., Development of multi-residue analysis of 320 pesticides in apple and rice using LC-MS/MS and GC-MS/MS. *Korean J. Pestic. Sci.*, **20**, 104-127 (2016).
 5. Lee, M.G., Present status on the pesticide residue monitoring program of South Korea and its improvement. *J. Food Hyg. Saf.*, **34**, 219-226 (2019).
 6. Bhanti, M.,Taneja, A., Contamination of vegetables of different seasons with organophosphorous pesticides and related health risk assessment in northern India. *Chemosphere*, **69**, 63-68 (2007).
 7. Kwak, J.E., Lee, M.S., Kim, T.R., Yoon, Y.T., Choi, B.C., Jeong, H.J., Kim, N.Y., Kim, Y.N., Kwak, B.R., Kim, J.H., Shin, K.Y., Kim, M.S., Pesticide residue monitoring and risk assessment of agricultural products collected from the southern Seoul in 2017. *Report of S.I.H.E.*, **53**, 66-79 (2017).
 8. Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), 2020. Guidelines for food safety management, Cheongju, Korea, pp. 460-490.
 9. Kwon, E.Y., Jung, B.K., Kim, D.G., Lee, J.K., Kim, C.K., Choi, S.S., Oh, S.A., Kim, Y.E., Yuk, D.H., Yun, E.S., A survey on pesticide for agricultural products in the western area of Seoul(2016-2020). *Report of S.I.H.E.*, **57**, 46-70 (2021).
 10. Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), 2021. Multiresidues method. No. 2021-26, Cheongju, Korea.
 11. Kwon, H.Y., Reduction of matrix effect in QuEChERS-based pesticide residue analytical methods. PhD thesis, Chungbuk National University, Cheongju, Korea (2017).
 12. Kim, Y.H., Hong, S.M., Son, K.A., Lee, J.Y., Min, Z.W., Kwon, H.Y., Kim, T.K., Kyung, K.S., The analysis of pesticide residue in leafy vegetables using the modified QuEChERS pre-treatment methods. *Korean J. Pestic. Sci.*, **16**, 121-130 (2012).
 13. Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), 2021. Guideline for method verification and validation, Cheongju, Korea, pp. 7-17.
 14. Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), 2023. Analytical practices manual for pesticide residues in foods, 6th ed, Cheongju, Korea, pp. 213-226.
 15. Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), 2023. Common guidelines for risk assessment of human products, Cheongju, Korea, pp.39-42.
 16. Hernández-Mesa, M., Moreno-González, D., Current role of mass spectrometry in the determination of pesticide residues in Food. *Separations*, **9**, 148 (2022).
 17. Tran-Lam, T.-T., Bui, M.Q., Nguyen, H.Q., Dao, Y.H., Le, G.T., A combination of chromatography with tandem mass spectrometry systems (UPLC-MS/MS and GC-MS/MS), modified QuEChERS extraction and mixed-mode SPE clean-up method for the Analysis of 656 pesticide residues in rice. *Foods*, **10**, 2455 (2021).
 18. Health and Safety Executive (HSE), 2021. Guidance document on pesticide analytical methods for risk assessment and post-approval control and monitoring purposes. SANTE/2020/12830, Bootle, England, pp. 6-13.
 19. Ji, J.Y., Kim, T.R., Son, Y.J., Hwang, K.H., Kim, M.S., Kwak, J.E., Han, E.J., Jeong, H.J., Kim, R.R., Shin, Y.J., Yun, E.S., Kim, I.Y., A survey on the pesticide residues and risk assessment for agricultural products sold in the Kangnam area of Seoul in 2019. *Report of S.I.H.E.*, **55**, 39-55 (2019).
 20. Park, J.H., Jang, M.R., Kim, E.H., Shin, J.M., Shin, Y., Park, Y.H., Park, H.W., Kim, J.K., Hong, M.S., Yu, I.S., Monitoring and risk assessment of pesticide residues present in agricultural products marketed in the northern area of Seoul in 2017 and 2018. *Report of S.I.H.E.*, **55**, 86-104 (2019).
 21. Bae, J.Y., Yun, D.Y., Kang, N.S., Choe, W.J., Jeong, Y.H., Jang, G.H., Moon, J.I., Investigation on pesticide residues in agricultural products in domestic markets using LC-MS/MS and GC-MS/MS. *J. Food Hyg. Saf.*, **38**, 131-139 (2023).
 22. Lee, K.B., Kim, N.W., Song, N.S., Lee, J.H., Jung, S.M., Shin, M.H., Choi, S.S., Kim, J.H., Sung, S.Y., A safety survey of pesticide residues in fruit products circulated in Chungcheongnam-do province. *J. Food Hyg. Saf.*, **34**, 421-430 (2019).
 23. Lee, H.D., Kyung, K.S., Kwon, H.Y., Ihm, Y.B., Kim, J.B., Park, S.S., Kim, J.G., Residue characteristics of hexaconazole and chlorothalonil in several fruits. *Korean J. Pestic. Sci.*, **8**, 107-111 (2004).
 24. Oh, Y.J., Hwang, I.S., Park, S.W., Choi,G.H., Ryu, S. H., Kwon, H.Y., Hwang, E.S., Kim, J.H., Lee, H.S., Effects of chlorine dioxide solution on reduction of pesticide residues in the apple and perilla leaf. *Korean J. Pestic. Sci.*, **23**, 135-145 (2019).
 25. Woo, N., Ko, S.H., Park, Y.J., Monitoring of pesticide residues in vegetables collected in Chungbuk, Korea. *Korean J. Food & Nut.*, **26**, 865-878 (2013).
 26. Han, H.C., Residual characteristics and risk assessment of alpha-cypermethrin in four minor crops, MsD thesis, Kangwon National University, Chunchun, Korea (2020).
 27. Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), 2017. Principles for setting standards for food, 3rd ed, Cheongju, Korea, pp. 23-33.
 28. Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), 2022. Inspection orders of imported food. No. 2022-16, Cheongju, Korea.
 29. Hwang, L.H., Yang, H.R., Lee, J.K., Kim, C.K., Kim, M.J., Determination of neonicotinoid pesticides in commercial agricultural products by LC-MS/MS. *J. Food Hyg. Saf.*, **35**, 312-318 (2020).
 30. Gyeonggido Institute of Health and Environment, 2021. annual report of the pesticide residues in agricultural products, Suwon, Korea, pp. 18-21 (2022).

31. Gyeonggido Institute of Health and Environment, 2022. annual report of the pesticide residues in agricultural products, Suwon, Korea, pp. 20-23 (2023).
32. Park, B.K., Kwon, S.H., Yeom, M.S., Han, S.Y., Kang, M.J., Joo, K.S., Heo, M.J., Kwon, M.J., A safety survey of pesticide residues on agricultural products marketed in Incheon from 2019 to 2021. *J. Food Hyg. Saf.*, **37**, 249-259 (2022).
33. Rahman M.M., Choi J.H., Abd El-Aty A.M., Abid M.D., Park J.H., Na T.W., Kim Y.D., Shim J.H., Pepper leaf matrix as a promising analyte protectant prior to the analysis of thermolabile terbufos and its metabolites in pepper using GC-FPD. *J. Food Chem.*, **133**, 604-610 (2012).
34. Rural Development Administration (RDA), (2024, June 3). Retrieved from <https://psis.rda.go.kr/psis/share/bbs/noticeDtl.ps?menuId=PS00282&bbsId=3&nttSn=62&sNoticeRelmSpchcknCode=GNotice>
35. Huang, T., Ding, T., Liu, D., Li, J., Degradation of carbendazim in soil: effect of sewage sludge-derived biochars. *J. Agric. Food Chem.*, **68**, 3703-3710 (2020).
36. Gope, A., Chakraborty, G., Ghosh, S.M., Sau, S., Mondal, K., Biswas, A., Sarkar, S., Sarkar, P.K., Roy, D., Toxicity and sublethal effects of fluxametamide on the key biological parameters and life history traits of diamondback moth *Plutella xylostella* (L.). *Agronomy*, **12**, 1656 (2022).
37. Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), 2023. Food code. No.2023-56, Cheongju, Korea.
38. Al-Taher, F., Chen, Y., Wylie, P., Cappozzo, J., Reduction of pesticide residues in tomatoes and other produce. *J. Food Prot.*, **76**, 510-515 (2013).
39. Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), 2023. Pesticide MRLs in food, Cheongju, Korea, pp. 45-211.