

동시 다성분 시험법을 이용한 전라남도 유통 수산물 중 동물용의약품 잔류량 조사

최수정* · 강효정 · 양은진 · 정다운 · 박윤지 · 양호철 · 신미영 · 안양준
전라남도보건환경연구원 약품화학과

Investigation of Residual Veterinary Drugs in Fishery Products Distributed from Jeollanam-do Province, South Korea, using Simultaneous Multi-Residues Screening Method

Su-Jeong Choi*, Hyo-Jeong Kang, Eon-Jin Yang, Da-Eun Jung, Hun-Ji Park, Ho-Chul Yang, Mi Yeong Shin, Yang Jun An

Jeollanam-do Institute of Health and Environment, Muan, Korea

(Received July 19, 2024/Revised October 16, 2024/Accepted October 30, 2024)

ABSTRACT - In this study, veterinary drugs were monitored among fishery products distributed in Jeollanam-do Province, South Korea, in 2023. Eleven major cultured fishery products with high violative frequencies were selected, and 124 samples were collected. A total of 136 residual veterinary drugs were monitored in the 124 samples using a simultaneous multiresidue screening method with liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). Veterinary drug residues were detected in 16 of the 124 samples (13%). Veterinary drugs were detected in four types of fishery products: flatfish, rockfish, sea bream, and loach. Enrofloxacin, oxytetracycline, trimethoprim, and amoxicillin were also detected as residual veterinary drugs. No fishery products exceeded the maximum residual limit of veterinary drugs; however, monitoring should be strengthened for safe fishery products.

Key words: Veterinary drugs, Fishery products, LC-MS/MS, Monitoring, Jeollanam-do

최근 생활 수준이 향상됨에 따라 건강에 대한 관심이 높아지고, 양질의 단백질 섭취를 선호하게 되면서 고단백질인 수산물의 소비량이 증가하고 있다¹⁾. 우리나라는 세계 주요국 중 1인당 가장 많은 수산물을 소비하는 국가로²⁾, 1인당 연간 수산물 소비량이 2000년 36.8 kg에서 2021년 68.4 kg으로 약 80% 이상 증가했다³⁾. 유엔식량농업기구(Food and Agriculture Organization, FAO)에 따르면 2030년까지 1인당 수산물 소비량은 소득수준 향상, 건강 식품에 대한 관심 등에 의해 15% 이상 증가할 것으로 보고되었다⁴⁾.

수산물 소비량이 증가함에 따라 양식 수산물 생산량이 늘어나고 있다. 전 세계적으로 수산물의 주 생산 방식이

어획보다 양식의 비중이 높아졌으며⁵⁾, 국내 양식 생산량은 2015년 170만톤에서 2023년 231만톤으로 약 35.9% 증가했다⁵⁾. 최근 이상 기후변화와 자연 환경 악화 등으로 인해 양식 수산물 생산 시 질병을 예방하고 치료하기 위한 동물용의약품 사용이 증가함에 따라 잔류동물용의약품이 수산물 내에서 꾸준히 검출되고 있다⁶⁾.

동물용의약품은 무분별하게 사용 시 식품에 잔류하여 독성 및 부작용, 항생제 내성으로 인한 약품 효율 감소 등 사람에게 유해 작용을 나타낼 우려가 있다⁷⁾. 세계적으로 항생제 생산량의 약 50%가 축산 및 수산물에 사용되고 있고, 국내에서는 약 1,500톤이 사용되고 있다⁸⁾.

국내 식품 중 잔류허용기준 설정 및 재평가는 식품의약품안전처에서 관리하고 있으며⁹⁾, 2023년 11월 기준 축·수산물 중 동물용의약품 잔류허용기준은 212종으로 꾸준히 확대되고 있다¹⁰⁾. 또한, 2024년 1월 1일부터는 수산물 중 어류에 한해서 기준이 미설정된 동물용의약품에 대해 일률기준(0.01 mg/kg)을 적용하는 허용물질목록 관리제도(positive list system, PLS)를 시행하여 안전관리를 더 강화했고, 동물용의약품 151종에 대해 동시에 분석할 수 있

*Correspondence to: Su-Jeong Choi, Jeollanam-do Institute of Health and Environment, Muan, Korea
Tel: +82-61-720-1663, Fax: +82-61-720-1669
E-mail: csj7863@korea.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.

는 시험법이 새롭게 고시됨에 따라 신속한 검사를 진행할 수 있게 되었다. 이에 본 연구는 전라남도 유통 수산물에 대한 동물용의약품 잔류실태 조사를 통해 어종별 동물용 의약품 사용 현황을 모니터링하고, 그 결과를 수산물 안전관리의 기초 자료로 사용하고자 하였다¹¹⁾.

Table 1. Fishery products samples per group tested for the veterinary drugs

Groups	Commodity	No. of samples
Marine fishes	Flat fish	40
	Sea bass	4
	Starry flounder	4
	Sea breams	29
	Mullet	1
	Rock fish	16
	File fish	1
Freshwater fishes	Loach	1
	Eel	6
Shellfish	Abalone	14
Crustace	Shrimp	8

Table 2. Classification of 136 veterinary drugs

Classification	Veterinary drug
Antibacterial agents(74)	Nafcillin, Nalidixic acid, Norfloxacin, Danofloxacin, Doxycycline, Dicloxacillin, Difloxacin, Roxithromycin, Rifaximin, Lincomycin, Marbofloxacin, Benzylpenicillin, Sarafloxacin, Sulfaguanidine, Sulfadoxine, Sulfadimethoxine, Sulfadiazine, Sulfamerazine, Sulfamethazine, Sulfamethoxazole, Sulfamethoxypyridazine, Sulfamonomethoxine, Sulfaquinoxaline, Sulfachlorpyrazine, Sulfachlorpyridazine, Sulfathiazole, Sulfaphenazole, Sulfisoxazole, Cefadroxil, Cefalexin, Spiramycin, Ciprofloxacin, Amoxicillin, Ampicillin, Erythromycin, Enrofloxacin, Ormethoprim, Orbifloxacin, Ofloxacin, Oxacillin, Oxolinic acid, Oxytetracycline, Oleandomycin, Josamycin, Chloramphenicol, Chlortetracycline, Cloxacillin, Clindamycin, Kitasamycin, Tylosin, Tetracycline, Trimethoprim, Tiamulin, Thiamphenicol, Tilmicosin, Penicillin V, Pefloxacin, Flumequin, Novobiocin, Dapsone, Valnemulin, Virginiamycin, Succinyl-sulfathiazole, Sulfamoxol, Sulfameter, Sulfameter, Sulfacetamide, Sulfapyridine, Sulfisomidine, Cefazolin, Cefoperazone, Acriflavine, Olaquinox, Pirlimycin
Anthelmintics(24)	Albendazole, Oxfendazole, Oxibendazole, Triclabendazole, Febantel, Fenbendazole, Flubendazole, Mebendazole, Thiabendazole, Levamisole, Bithionol, Tetramisole, Praziquantel, Fenobucarb, Carbendazim, Clorsulon, Coumaphos, Derquantel, Fluazuron, Morantel, Oxyclozanide, Propoxur, Pyrimethamine, Tetrachlorvinphos
Antiprotozoal agents(19)	Diaveridine, Ethodpabate, m-phenetidine, Fumagillin, Nicarbazine, Diclazuril, Robenidine, Clopidol, Toltrazuril sulfone, Halofuginone, Emamectin benzoate, Dimetridazole, Ronidazole, Metronidazole, Metronidazole-OH, Iprnidazole, Iprnidazole-OH, Tinidazole, Closantel
Nonsteroidal anti-inflammatory drug(7)	Acetanilide, Antipyrine, Ketoprofen, Phenacetin, Meloxicam, Flunixin, Sulpyrine
Antidiarrheals(2)	Berberine, Loperamide
Sedatives(1)	Carazolol
Histamine antagonist(1)	Diphenhydramine
Growth hormones(1)	Nandrolone
Etc.(7)	Colchicine, Dehydrocholic acid, Naloxone, Metoclopramide, Scopolamine, DL-methylephedrine, Yohimbine

Materials and Methods

시료

2023년 1-12월까지 전라남도 내에서 유통되고 있는 수산물 124건을 대상으로 하였고, 주요 양식 품종 및 부적합 빈도가 높은 수산물 11종을 선정하였다(Table 1)^{12,13)}. 본 연구에 사용한 시료는 강진, 나주, 여수, 화순의 4개 지역 대형 마트에서 유통되고 있는 수산물을 수거하였다. 대상 수산물은 해수어(넙치, 농어, 도다리, 도미, 송어, 조피볼락, 쥐치), 담수어(미꾸라지, 장어)와 패류(전복), 갑각류(새우)를 수거하였다. 수거된 검체 중에서는 넙치(40건, 32.3%)와 도미(29건, 23.4%)가 가장 많았고, 조피볼락>전복>새우 등의 순으로 수거하였다.

표준품 및 시약

분석 항목은 기기검출한계 및 직선성을 고려하여 항생제 등 136종을 대상으로 분석하였다(Table 2). 동물용의약품 표준품(Chiron AS, Trondheim, Norway)은 식품의약품안전처에서 제공받았으며, -20°C에 냉동 보관하고, 분석시 50% 메탄올로 희석하여 혼합 표준용액으로 사용하였다. 정량이 필요한 동물용의약품은 해당 물질이 검출되지

많은 음성시료 2 g씩 준비한 후, 음성시료를 포함하여 5개 이상의 농도로 전처리하여 최종농도가 0.0125, 0.025, 0.050, 0.10, 0.20 mg/L이 되도록 표준용액을 제조하였다. 잔류동물용의약품 시험용액 추출 등을 위해 사용한 용매는 아세토니트릴, 헥산, 메탄올, 개미산(Merck, Darmstadt, Germany), C₁₈ 분말(P/N: 150CT-050, Chromatific, Darmstadt, Germany)을 사용하였다.

시료 전처리

시료는 식품공전 중 수산물 검체 전처리 방법¹⁴⁾에 따라 실험하였다. 균질화한 시료 2 g을 50 mL 원심분리관에 취하고 물:아세토나이트릴(1:4, v/v) 혼합용액 10 mL를 넣어 5분간 진탕한다. 진탕한 시료는 4,800 ×g, 4°C에서 10분간 원심분리(Supra R17, Haniil, Korea) 후 상층액을 모두 취하여 새로운 50 mL 원심분리관에 옮긴다. C₁₈ 분말 500 mg과 아세토니트릴 포화 헥산 10 mL를 넣고 1분간 진탕한 후 4,800 ×g, 4°C에서 5분간 원심분리한다. 하층액 중 5 mL를 취하여 40°C 이하에서 질소 농축한 후, 물:메탄올(1:1, v/v) 혼합액 1 mL를 넣고 재용해하여, 0.2 μm PTFE (Advantec, Tokyo, Japan) 필터로 여과하여 시험용액으로 하였다(Fig. 1).

분석 장비 및 조건

수산물 중 동물용의약품 동시 다성분 분석을 위해 액체 크로마토그래프-질량분석기(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS, Triple Quad™ 5500+, SCIEX, Framingham, MA, USA)를 사용하여 분석하였다.

분석방법 및 동물용의약품의 정량이온, 정성이온 설정은 식품공전의 축·수산물 중 동물용의약품시험법¹⁵⁾에 따라 실험하였다. 기기의 분석조건은 Table 3 및 Table 4와 같다.

시험법 유효성 검증

매질별 효과를 확인하기 위해 검출된 4항목의 직선성, 검출한계, 정량한계, 회수율 비교 시험을 실시하였다. LC-MS/MS로 분석한 동물용의약품은 0.0125, 0.025, 0.050,

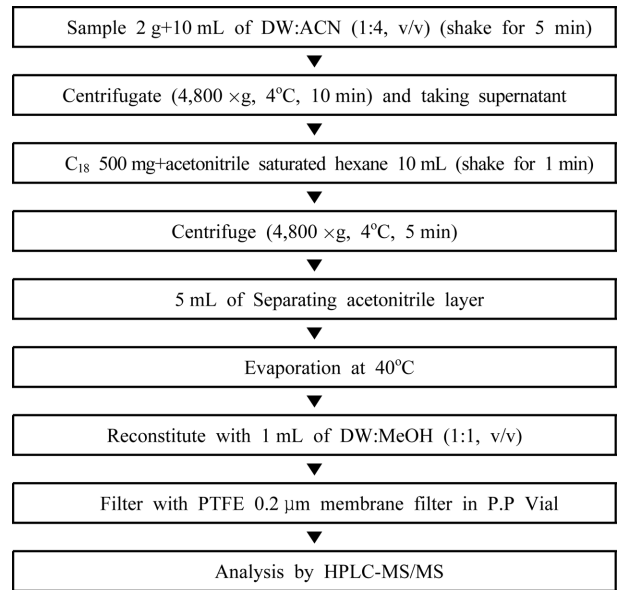


Fig. 1. Sample preparation procedure of veterinary drugs.

Table 3. Analytical conditions of LC-MS/MS

Instrument	LC-MS/MS			
Column	C18 (Cadenza, 2.0 mm×150 mm, 3.5 μm), 40°C			
Ionization mode	ESI (positive, negative)			
Capillary voltage	5.5 kV(positive), 4.5 kV(negative)			
Capillary temperature	600°C			
Collision gas	N ₂			
Mobile phase	A: 0.1% Formic acid in water B: 0.1% Formic acid in ACN			
	No	Time (min)	A (%)	B (%)
Gradient of mobile phases	1	0.0	95	5
	2	0.5	95	5
	3	5.5	40	60
	4	6.0	0	100
	5	10.0	0	100
	6	10.1	95	5
	7	13.5	95	5
Injection volume	5 μL			
Flow rate	0.3 mL/min			

Table 4. Multiple reaction monitoring (MRM) transitions for veterinary drugs

Veterinary drug	Ionization mode	Precursorion (m/z)	Production (m/z)	Collision energy (eV)
2-Amino albendazole sulfone	Positive	240	133, 198, 105.1	40
2-amino flubendazole	Positive	256	95, 75.1, 133	60
5-hydroxymebendazole	Positive	298.1	265.9, 79.1, 160	30
5-hydroxythiabendazole	Positive	218	191, 147, 81	35
Albendazole	Positive	266	191, 159, 131.1	45
Albendazole sulfone	Positive	298	266, 159, 224	30
Albendazole sulfoxide	Positive	282	208, 240, 159	35
Amoxicillin	Positive	366	349, 113.8, 133.9	13
Ampicillin	Positive	350.1	106, 113.9, 79	35
Benzylpenicillin	Positive	335.1	160, 176, 114	20
Cefadroxil	Positive	364	114, 208, 86	25
Cefalexin	Positive	348.1	158, 174, 106	15
Chlortetracycline	Positive	479.1	444, 154, 97.9	30
Ciprofloxacin	Positive	332	314.2, 231, 245.1	30
Clindamycin	Positive	425.1	126.1, 377.1, 82.8	35
Cloxacillin	Positive	436	160, 114, 178.1	20
Danofloxacin	Positive	358	340.1, 314.1, 96	35
Diaveridine	Positive	261.1	245, 123, 81	40
Dicloxacillin	Positive	469.8	310.9, 160, 114	20
Difloxacin	Positive	400.1	299, 279.1, 284.9	40
Doxycycline	Positive	445.1	428, 321.1, 154.3	25
Enrofloxacin	Positive	360.1	245.1, 286, 203	40
Erythromycin	Positive	734.4	576.4, 158, 116	30
Ethopabate	Positive	238.1	206, 135.9, 164	15
Febantel	Positive	447	383, 415, 280	30
Fenbendazole	Positive	300	268, 131, 104.1	30
Fenobucarb	Positive	208	95, 152.3, 77	20
Flubendazole	Positive	314	282.2, 123, 95	30
Flumequine	Positive	262.1	244, 202, 126	25
Flunixin	Positive	297.1	264.1, 236.1, 109.1	50
Fumagillin	Positive	459.1	177.1, 130.9, 103.2	20
Josamycin	Positive	828.5	174, 109, 83	45
Kitasamycin	Positive	772.5	174, 109, 83	45
Levamisole	Positive	205	178, 91.3, 123	30
Lincomycin	Positive	407.2	126.1, 359.1, 389.2	50
Marbofloxacin	Positive	363.2	345.2, 320.2, 72.1	30
Mebendazole	Positive	296	264, 77, 105	35
Mebendazole amine	Positive	238.1	105, 77.3, 132.9	35
Meloxicam	Positive	352	115.1, 141.1, 73	25
m-phenetidine	Positive	138.1	110, 65.1, 93	20
Nafcillin	Positive	415.1	199.2, 171.2, 115.2	20
Nalidixic_acid	Positive	233.1	104, 159, 131	55

Table 4. (Continued) MRM transitions for veterinary drugs

Veterinary drug	Ionization mode	Precursorion (m/z)	Production (m/z)	Collision energy (eV)
Norfloxacin	Positive	320.1	233, 205, 256.1	35
Ofloxacin	Positive	362.1	261, 205, 218.9	40
Oleandomycin	Positive	688.5	544.3, 158.1, 116.1	25
Orbifloxacin	Positive	396.1	352.1, 295.1, 254	30
Ormethoprim	Positive	275.2	259, 123, 81	35
Oxacillin	Positive	402	243, 160, 113.9	20
Oxfendazole	Positive	316	159, 191, 284	50
Oxfendazole sulfone	Positive	332	300, 159, 131.1	35
Oxolinic acid	Positive	262	243.9, 215.8, 160	25
Oxibendazole	Positive	250	218.1, 176.1, 148.1	30
Oxytetracycline	Positive	461.1	426, 337, 201	30
Pefloxacin	Positive	334.1	316, 290, 233.1	30
Praziquantel	Positive	313.2	203, 174, 83	25
Rifaximin	Positive	786.2	754.3, 151.2, 123.2	35
Roxithromycin	Positive	837.4	679.4, 158.1, 116.1	30
Sarafloxacin	Positive	386	299.1, 348.1, 322.1	40
Spiramycin	Positive	843.2	173.9, 101.2, 141.9	50
Sulfachlorpyrazine	Positive	285.1	92, 108, 130.1	45
Sulfachlorpyridazine	Positive	285.2	156, 92, 108	20
Sulfadiazine	Positive	251	156, 92.1, 108	20
Sulfadimethoxine	Positive	311	156, 92, 108	25
Sulfadoxine	Positive	311.1	156, 92, 108	30
Sulfaguandine	Positive	215.1	156, 92, 60	20
Sulfamerazine	Positive	265	156, 108, 92	25
Sulfamethazine	Positive	279	186, 92, 124	25
Sulfamethoxazole	Positive	254.1	156, 92, 108	25
Sulfamethoxypyridazine	Positive	281.1	156, 92, 108	25
Sulfamonomethoxine	Positive	281.1	156, 92, 108	25
Sulfaphenazole	Positive	315.1	158, 131.1, 92	40
Sulfaquinoxaline	Positive	301.1	156, 108, 208	25
Sulfathiazole	Positive	256.1	156, 92, 108	21
Sulfisoxazole	Positive	268.1	156, 113, 92	20
Tetracycline	Positive	445.1	410.1, 427.2, 154	30
Tetramisole	Positive	205	178, 91.1, 123	30
Thiabendazole	Positive	202	175, 131, 65	35
Tiamulin	Positive	494.2	192, 119, 73	30
Tilmicosin	Positive	869.4	696.4, 174.1, 88.2	60
Triclabendazole	Positive	359	344, 274, 171.1	30
Trimethoprim	Positive	291.2	230.2, 261.2, 123	35
Tylosin	Positive	916.4	772.5, 174.1, 101	45
Bithionol	Negative	354.8	160.9, 163, 191.9	-15
Chloramphenicol	Negative	321.1	152, 257, 120.9	-25

Table 4. (Continued) MRM transitions for veterinary drugs

Veterinary drug	Ionization mode	Precursorion (m/z)	Production (m/z)	Collision energy (eV)
Dehydrocholic acid	Negative	401.1	331.3, 249.2, 215.2	-35
Keto Triclabendazole	Negative	327	182.2, 146.1, 118	-35
Penicillin V	Negative	349.1	208.1, 93.1, 114	-15
Thiamphenicol	Negative	354	185, 290, 240	-30
Acetanilide	Positive	136	77, 51, 43	40
Acriflavine	Positive	224.1	209, 154.1, 164.9	40
Antipyrine	Positive	189	56, 104.1, 58	50
Berberine	Positive	336	278, 262.8, 303.7	60
Carazolol	Positive	299.2	116.1, 222.1, 194.1	25
Carbendazim	Positive	192	160, 132.1, 105	25
Cefazolin	Positive	455	323, 156, 295	15
Cefoperazone	Positive	646.1	530.1, 143, 147.9	15
Colchicine	Positive	400.1	358.2, 310.2, 326.2	35
Coumaphos	Positive	362.9	227, 335, 306.9	35
Dapsone	Positive	249	156, 92, 108	25
Derquantel	Positive	480	462.2, 405.3, 148.3	35
Dimetridazole	Positive	142.1	96.1, 95.1, 81.1	25
Diphenhydramine	Positive	256.1	167, 152, 115	23
DL-methylephedrine	Positive	180.1	117.1, 57, 146.9	25
Emamectin	Positive	886.4	157.9, 81.8, 125.9	40
Fluazuron	Positive	506	349, 141, 158	35
Halofuginone	Positive	414	100.1, 120.1, 138.1	29
HMMNI	Positive	158	140.1, 55.1, 42.1	20
Ipronidazole	Positive	170.1	109.1, 124.1, 123.1	31
Ipronidazole-OH	Positive	186.1	168.2, 121.1, 122.2	20
Ketoprofen	Positive	255.1	209.1, 77.1, 105	25
Loperamide	Positive	477	266, 210, 72	45
Metoclopramide	Positive	300.1	227.1, 140.9, 183.9	16
Metronidazole	Positive	172	82, 110.9, 98.1	35
Metronidazole-OH	Positive	188.1	123.1, 125.9, 67.9	21
Monoacetyl Dapsone	Positive	291	155.9, 108.1, 92	23
Morantel	Positive	221.2	123, 111.1, 164	50
Olaquinox(MQCA)	Positive	189	145.1, 143, 101.9	21
Naloxone	Positive	328.1	212, 253.1, 268.3	55
Nandrolone	Positive	275.1	109, 257.2, 239.1	35
Novobiocin	Positive	613.1	189.1, 133.1, 218.1	41
Phenacetin	Positive	179.9	110, 65.1, 93	27
Pirlimycin	Positive	411.1	112.1, 363.1, 56.1	35
Propoxur	Positive	210.1	111, 168.1, 93	20
Pyrimethamine	Positive	249.1	233.1, 177, 198.1	40
Robenidine	Positive	333.9	111, 138, 155.1	65
Ronidazole	Positive	201	140, 55.1, 110.1	17

Table 4. (Continued) MRM transitions for veterinary drugs

Veterinary drug	Ionization mode	Precursorion (m/z)	Production (m/z)	Collision energy (eV)
Scopolamine	Positive	304.1	138.1, 156.1, 103	25
Succinyl sulfathiazole	Positive	356	256.1, 192.1, 108.1	22
Sulfabenzamide	Positive	277.1	156, 92.1, 108.1	20
Sulfacetamide	Positive	215.1	156, 92.1, 108.1	16
Sulfameter	Positive	281.1	156, 92.1, 108.1	25
Sulfamoxol	Positive	268.1	156, 92.1, 108.1	20
Sulfapyridine	Positive	250.1	156, 92.1, 108.1	25
Sulfisomidine	Positive	279.1	124.1, 186.1, 92.1	35
Sulpyrine	Positive	218.1	56.1, 97.1, 187.1	45
Tetrachlorvinphos	Positive	367	127.1, 205.9, 240.9	26
Tinidazole	Positive	248	121.1, 82.1, 128	21
Valnemulin	Positive	565.2	263.2, 147.1, 164.1	45
Virginiamycin M1	Positive	526.2	355.1, 109.1, 133	27
Yohimbine	Positive	355.2	144, 212.1, 117	35
Clorsulon	Negative	378	342.1, 242.2, 277.1	-17
Closantel	Negative	660.8	315.1, 344.7, 126.9	-35
Diclazuril	Negative	405	334, 335.1, 299	-24
Nicarbazin	Negative	301.1	107.1, 137.2, 46.1	-40
Oxyclozanide	Negative	399.9	363.9, 202.1, 381.9	-22
Toltrazuril sulfone	Negative	456	456, 42.2, 399.1	-5

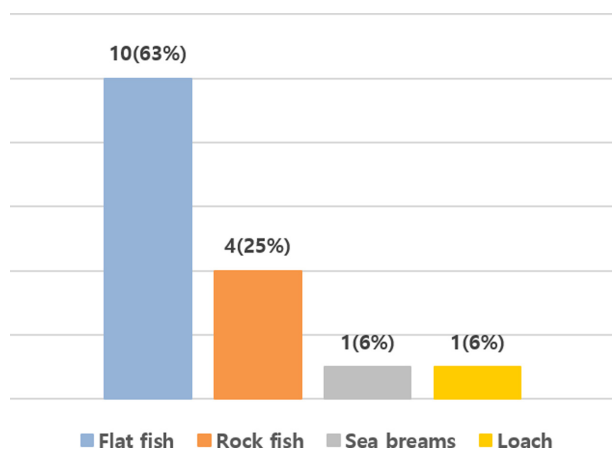


Fig. 2. Detection of veterinary drugs by fish species.

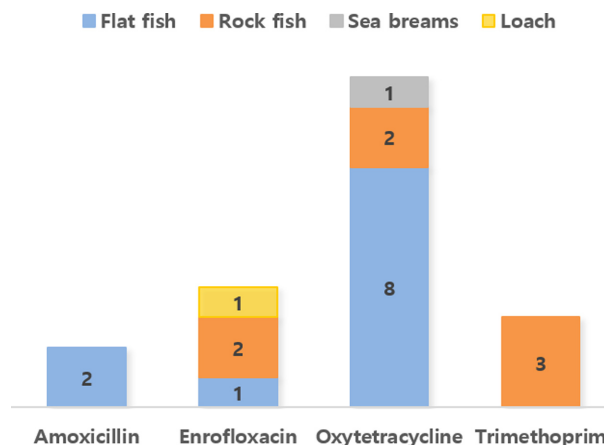


Fig. 3. Detection frequency of veterinary drugs in Fishery product samples.

0.10, 0.20 mg/kg의 농도로 표준용액으로 검량선을 작성하였다. 검출한계와 정량한계는 ICH guideline에 제시된 산출방법에 따라 5회 반복 분석 후 검량선을 이용하여 산출하였다. 동물용의약품이 검출되지 않은 넙치를 대상으로 0.0125 mg/kg 농도로 첨가하여 회수율과 상대표준편차 (relative standard deviation, RSD, %)를 측정하였다.

Results and Discussion

전라남도 내에서 유통 중인 수산물 124건에 대하여 동물용의약품 136종을 동시 다성분 분석법으로 분석하였으며, 검출된 잔류동물용의약품은 식품의 동물용의약품 잔류허용기준에 따라 판정하였다. 그 결과 허용기준치 이내로

Table 5. Monitoring on residues of veterinary drugs

No	Compounds	Commodity	No. of samples	No. of detection (%)	Detection range (mg/kg)	MRL ¹⁾ (mg/kg)
1	Amoxicillin	Flat fish	40	2(5.0)	0.008-0.024	0.05
		Flat fish	40	1(2.5)	0.045	
2	Enrofloxacin	Rock fish	16	2(12.5)	0.007-0.063	0.1
		Loach	1	1(100.0)	0.007	
3	Oxytetracycline	Flat fish	40	8(20.0)	0.004-0.048	0.2
		Sea breams	29	1(3.4)	0.008	
		Rock fish	16	2(12.5)	0.005-0.007	
4	Trimethoprim	Rock fish	16	3(18.8)	0.001-0.004	0.05

¹⁾ MRL: maximum residue limit.

검출된 시료는 16건(13%), 검출되지 않은 시료는 108건(87%)이었다. 2016년 인천지역 7.3%¹⁶⁾, 2018년 충청남도 7.8% 보다는 높게 나타났고¹⁷⁾, 2017년 서울지역 40.5%¹⁸⁾, 2019년 식품의약품안전처에서 발표한 전국지역에서 수거된 시료의 검출률인 24.7%⁹⁾보다는 낮은 검출률을 보였다.

동물용의약품이 검출된 수산물은 넙치, 도미, 미꾸라지, 조피볼락 4종이었고, 검출 빈도는 넙치 40건 중 10건(25%), 조피볼락 16건 중 4건(25%), 도미 29건 중 1건(3%), 미꾸라지 1건 중 1건(100%) 순으로 나타났다(Fig. 2). 136종 동물용의약품 중 엔로플록사신, 옥시테트라사이클린, 아목시실린, 트리메토프림 4항목이 검출되었다. 검출빈도가 가장 많은 동물용의약품은 옥시테트라사이클린 11회(55%), 엔로플록사신 4회(20%), 트리메토프림 3회(15%), 아목시실린 2회(10%) 순이었다(Fig. 3).

옥시테트라사이클린은 넙치, 도미, 조피볼락에서 검출되었으며, 엔로플록사신은 넙치, 조피볼락, 미꾸라지에서 검

출되었다. 트리메토프림은 조피볼락에서 검출되었으며, 아목시실린은 넙치에서 검출되었다(Table 5). 식품의약품안전처 모니터링 결과에 의하면 2020년 수산물에 잔류된 동물용의약품 중 옥시테트라사이클린, 엔로플록사신, 트리메토프림 등의 순으로 검출었다고 보고되었는데 본 연구에서도 유사한 경향을 보였다⁹⁾.

잔류 동물용의약품 중 가장 많이 검출된 테트라사이클린계 옥시테트라사이클린은 동물용의약품 중 수산물에 가장 많이 사용되는 항생제로 각종 감염증의 예방과 치료에 널리 사용되고 있다¹⁹⁾. 퀴놀론계인 엔로플록사신과 옥시테트라사이클린이 동시 검출되는 경우가 많았는데 수생 질병 예방 및 치료를 위해서 광범위하게 같이 사용하는 동물용의약품이기 때문으로 판단된다¹⁷⁾. 페니실린계 아목시실린은 넙치 양식에서 세균성 질병을 치료하기 위해 주사 및 경구 제제로 투약되고 있으며, 주사투여로 약효가 빠르게 발현될 수 있으므로 주사 제제의 아목시실린인 것으로 판단된다²⁰⁾.

Table 6. Results of recovery, LOD, LOQ, Linearity of veterinary drugs in samples

No	Compounds	Recovery ± RSD (%)	LOD ¹⁾ (mg/kg)	LOQ ²⁾ (mg/kg)	Correlation coefficient (r ²)
1	Amoxicillin	75.44 ± 3.75	0.0007	0.0022	0.9975
2	Enrofloxacin	92.42 ± 11.08	0.0025	0.0076	0.9994
3	Oxytetracycline	94.55 ± 7.08	0.0031	0.0093	0.9989
4	Trimethoprim	82.92 ± 7.11	0.0022	0.0066	0.9970

¹⁾ LOD: limit of detection.

²⁾ LOQ: limit of quantification.

Table 7. Results of Matrix effect (%) of veterinary drugs in samples

No	Compounds	Matrix effect (%)			
		Flat fish	Rock fish	Loach	Sea breams
1	Amoxicillin	-51.3	-53.4	-39.2	-43.8
2	Enrofloxacin	-26.4	-47.7	-38.7	-31.8
3	Oxytetracycline	-28.0	-14.4	-40.2	-18.9
4	Trimethoprim	-24.0	-37.0	-19.4	-23.7

시험법 유효성 검증

매질별 효과를 확인하기 위해 검출된 4항목의 직선성, 검출한계, 정량한계, 회수율 비교 시험을 실시하였다. 검량선에 대한 직선성 상관계수(R^2)는 모두 0.99 이상으로 나타났다. 검출한계와 정량한계를 분석한 결과는 Table 6에 나타내었다. 검출한계는 0.0007-0.0031 mg/kg 범위로 나타났고, 정량한계는 0.002-0.009 mg/kg 범위로 나타났다. 정량한계는 검출된 동물용의약품의 잔류허용기준의 절반 이하 수준까지 분석 가능한 수치로 나타났다. 회수율을 실험한 결과 75.44-94.55%로 나타났다. 식품의약품안전처 잔류동물용의약품 분석법 실무 해설서²¹⁾에 따르면 0.1 mg/kg 이하의 분석인 경우 회수율의 범위는 70-120%, 상대표준편차(RSD)는 20% 이내고, 직선성 상관계수는 0.95 이상을 제시하고 있다. 본 실험의 유효성 검증 실험 결과 식품의약품안전처가 제시하는 기준을 충족하는 수준으로 나타났다. 어종별 Matrix effect (%) 경향을 분석하기 위하여 동물용의약품 5개 농도를 조제하여, 용매표준용액 검량선과 매질표준용액 검량선을 비교하여 매질효과를 산출하였다. 검출된 어종에 대하여 Matrix effect (%)는 Table 7과 같이 suppression 경향을 보였고, 범위는 -14.4%~-53.4%로 나타났다.

식품의약품안전처의 국내 유통 수산물의 잔류동물용의약품 모니터링 결과 2014년에서 2018년 사이 검출률이 증가하는 경향을 보였지만, 지속적인 시험법 개발과 대상 동물용의약품 확대를 통한 안전관리 강화로 인해 검출 농도는 감소한 것으로 보고되었다²²⁾. 본 연구에서도 전라남도 유통 수산물의 동물용의약품 잔류실태를 조사한 결과 불검출 또는 잔류허용기준 이하로 검출되어 비교적 안전한 수준으로 유통된다고 판단되지만, 동물용의약품이 잔류된 수산물이 꾸준히 검출되고 있어 동물용의약품의 안전관리를 위해서는 모니터링을 강화하여야 할 것으로 생각된다.

Matrix effects (ME, %)

$$= \left(\frac{\text{slope of matrix-matched calibration curve}}{\text{slope of solvent-only calibration curve}} - 1 \right) \times 100$$

국문요약

본 연구에서는 2023년 전라남도 내 유통 수산물 중 동물용의약품 모니터링을 하였다. 수산물 124건에 대하여 동물용의약품 136종을 식품공전 수산물 중 동물용의약품 동시 다성분 시험법으로 모니터링 하였다. 검사결과 잔류허용기준 이하로 검출된 시료는 16건(13%), 검출되지 않은 시료는 108건(87%)으로 나타났다. 동물용의약품이 검출된 수산물은 광어, 조피볼락, 도미, 미꾸라지 4종으로, 검출된 잔류동물용의약품은 엔로플록사신, 옥시테트라사이클린, 트리메토프림, 아목시실린이 각각 검출되었다. 동물용의약품 잔류허용기준이 초과한 수산물은 없었으나 동물용의약

품이 잔류한 수산물이 꾸준히 검출되고 있어 안전한 수산물 유통을 위해서는 모니터링을 강화하여야 할 것으로 생각된다.

Conflict of interests

The authors declare no potential conflict of interest.

ORCID

Su-Jeong Choi	https://orcid.org/0009-0001-8367-3176
Hyo-Jeong Kang	https://orcid.org/0009-0004-0340-3662
Eon-Jin Yang	https://orcid.org/0009-0004-6864-781X
Da-Eun Jung	https://orcid.org/0009-0005-7070-9925
Hun-Ji Park	https://orcid.org/0009-0004-6851-083X
Ho-Chul Yang	https://orcid.org/0009-0002-9129-1423
Mi Yeong Shin	https://orcid.org/0000-0003-3754-6907
Yang Jun An	https://orcid.org/0009-0008-3501-8506

References

- Kim, H.Y., Jeong, S.Y., Choi, S.H., Lee, J.S., Choi, I.S., Joe, M.J., Sin, M.S., Song, J.S., Choi, J.C., Park, H.O., Ha, S.C., Sin, I.S., Seo, Y.C., Monitoring of veterinary drug residues in foods produced in Korea. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **42**, 653-663 (2010).
- Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2016. The state of world fisheries and aquaculture, Roma, Italy, pp. 1-102.
- Korea rural economic institute (KREI), (2024, March 11). Food balance sheet. Retrieved from <https://www.krei.re.kr/krei/researchReportView.do?key=67&biblioid=533809&page-Type=010101>.
- Korea FAO Association, (2024, March 5). The state of world fisheries and aquaculture (SOFIA). Retrieved from <https://www.fao.or.kr/html/storage/trend.php?sno=72&group=basic&code=B6&category=&&abmode=view&no=7644&bsort=desc&bfsort=ino>.
- Korean statistical information service (KOSIS), (2024, March 11). General table of fishery production trends. Retrieved from https://kosis.kr/statHtml/statHtml.do?orgId=101&tblId=DT_1EW0001.
- Jeong, A.R., Correlation analysis of the usage status and residues monitoring of veterinary drug in olive flounder *paralichthys olivaceus* from Jeju. Master's degree, Pukyong National University, Busan, Korea (2021).
- Oh, J.H., Kwon, C.H., Jeon, J.S., Choi, D.M., Management of veterinary drug residues in Food. *Korean J. Environ. Agric.*, **28**, 310-325 (2009).
- National Institute of Food and Drug Safety Evaluation (NIFDS), 2018. The determination of veterinary drug residues and development of analytical methods from domestic

fishery products in 2018, NIFDS, Cheongju, Korea.

9. National Institute of Food and Drug Safety Evaluation (NIFDS), 2020. Development of analytical methods and monitoring for veterinary drug residue in fishery products, NIFDS, Cheongju, Korea.
10. Ministry of food and drug safety (MFDS), (2024, March 11). Food standards and specifications notice. Retrieved from https://www.mfds.go.kr/brd/m_211/view.do?seq=14817&srchFr=&srchTo=&srchWord=%EC%8B%9D%ED%92%88&srchTp=0&itm_seq_1=0&itm_seq_2=0&multi_itm_seq=0&company_cd=&company_nm=&Data_stts_gubun=C9999&page=2
11. Ministry of food and drug safety (MFDS), (2024, March 4). Data sharing for PLS briefing session (2024.2.16) on residual material of livestock and fishery products. Retrieved from https://www.mfds.go.kr/brd/m_220/view.do?seq=32890&srchFr=&srchTo=&srchWord=&srchTp=&itm_seq_1=0&itm_seq_2=0&multi_itm_seq=0&company_cd=&company_nm=&page=1
12. Korean statistical information service (KOSIS), (2024, March 11), Fish farming trends survey. Retrieved from https://kosis.kr/statHtml/statHtml.do?orgId=101&tblId=DT_1EZ0013&vw_cd=MT_ZTITLE&list_id=K2_4&scrId=&seqNo=&lang_mode=ko&obj_var_id=&itm_id=&conn_path=MT_ZTITLE&path=%252FstatisticsList%252FstatisticsListIndex.do
13. Fisheries Information Portal, (2024, March 11). Fisheries statistics. Retrieved from <https://www.fips.go.kr/p/S020303/#>
14. Ministry of food and drug safety (MFDS), (2024, March 11). Guidelines on food safety. Retrieved from <https://various.foodsafetykorea.go.kr/fsd/#/ext/Document/FC?searchNm=%EB%8F%99%EB%AC%BC%EC%9A%A9%EC%9D%98%EC%95%BD%ED%92%88&itemCode=FC0A567003004A805>
15. Ministry of food and drug safety (MFDS), (2024, March 11). Guidelines on food safety. Retrieved from <https://various.foodsafetykorea.go.kr/fsd/#/ext/Document/FC?searchNm=%EB%8F%99%EB%AC%BC%EC%9A%A9%EC%9D%98%EC%95%BD%ED%92%88&itemCode=FC0A567003004A805>
16. Jang, J.S., Heo, M.H., Kim, M.H., Han, Y.S., Kwon, S.H., Yeo, E.Y., Hong, S.H., Kim, J.S., Lee, S.R., Monitoring of residual veterinary drugs in Incheon fishery products distribution. *J. Environ. Health Sci.*, **44**, 444-451 (2018).
17. Lee, K.B., Kim, N.W., Kim, K.U., Sin, M.H., Lee, M.Y., Monitoring of veterinary drug residues in cultured fishery products in Chungcheongnam-do province. *J. Food Hyg. Saf.*, **35**, 447-451 (2020).
18. Lee, I.S., Han, C.H., Chang, M.S., Kim, J.M., Yi, H.J., Park, S.K., Kim, M.S., Jung, K., Monitoring veterinary drug residues using LC-MS/MS in commercial fish from Seoul (II). *Report of S.I.H.E.*, **53**, 80-93 (2017).
19. Kim, H.J., (2024, March 11). 2022 National antibiotic use and resistance monitoring - animals, livestock, fishery products. Retrieved from https://www.mfds.go.kr/brd/m_231/view.do?seq=33058&srchFr=&srchTo=&srchWord=%ED%95%AD%EC%83%9D%EC%A0%9C&srchTp=0&itm_seq_1=0&itm_seq_2=0&multi_itm_seq=0&company_cd=&company_nm=&Data_stts_gubun=C9999&page=1
20. Kim, J.S., Lee, J.H, Lee, S.J., Park, K.H., Pharmacokinetics of amoxicillin after intramuscular injection at different temperatures to cultured olive flounder, *Paralichthys olivaceus*. *J. Fish Pathol.*, **28**, 43-51 (2015).
21. Ministry of food and drug safety (MFDS), (2024, March 11). Publication of a practical guide to the analysis of residual veterinary drugs. Retrieved from https://www.mfds.go.kr/brd/m_218/view.do?seq=18492&srchFr=&srchTo=&srchWord=%EB%8F%99%EB%AC%BC%EC%9A%A9%EC%9D%98%EC%95%BD%ED%92%88&srchTp=0&itm_seq_1=0&itm_seq_2=0&multi_itm_seq=0&company_cd=&company_nm=&Data_stts_gubun=C9999&page=1
22. National Institute of Food and Drug Safety Evaluation (NIFDS), 2020. Development of analytical methods and monitoring for veterinary drug residue in fishery products, NIFDS, Cheongju, Korea.