

# 세종지역 유통 식육의 플루오로퀴놀론계 항생제 잔류 연구

정윤경\* · 이태호 · 이종훈 · 김문배

세종특별자치시 보건환경연구원

## Monitoring for fluoroquinolones residues in raw meat in Sejong

Yoon-Kyung Jeong\*, Taeho Lee, Jong Hoon Lee, Mun-Bae Kim

Sejong Institute of Health and Environment, Sejong 30015, Korea

Received June 23, 2022  
Revised August 26, 2022  
Accepted August 29, 2022

Corresponding author:

Yoon-Kyung Jeong

E-mail: likeu82@korea.kr

https://orcid.org/0000-0003-0287-2542

This study describes an analytical method based on LC-MS/MS for the quantitation of 5 fluoroquinolones (Enrofloxacin, Ciprofloxacin, Marbofloxacin, Norfloxacin and Danofloxacin) in meat, and was applied to 230 meat samples for validation. Quantitation was performed based on a matrix-matched calibration to compensate for the matrix effect on the electrospray ionization. Good linear calibrations ( $R^2 \geq 0.998$ ) were obtained for all fluoroquinolones at 6 concentrations of 1~50 µg/kg. Satisfied recoveries of all fluoroquinolones were demonstrated in spiked meat at three levels from 10 to 50 µg/kg. The recoveries ranged between 75.8~99.2% in beef, 80.1~99.6% in pork and 72.2~99.8% in chicken, respectively. The limits of quantitation (LOQs) for fluoroquinolones ranged from 0.7 to 3.2 µg/kg. We also monitored fluoroquinolones residue in the sample (beef 107, pork 71, chicken 52) using LC-MS/MS. Residues of fluoroquinolones which exceeded maximum residue limits (MRL) were not exceed in any of the 230 samples.

**Key Words:** Fluoroquinolones, Residue, LC-MS/MS, Law meat, Sejong

### 서론

우리나라의 축산물 소비는 국민소득 증가와 식생활의 서구화로 지속적인 증가세를 보이고 있으며(통계청, 2020), 육류 소비량이 크게 증가하면서 가축의 대량 생산을 위해 동물용의약품 사용량 또한 꾸준히 증가하고 있다(Shin, 2005). 가축의 질병 예방과 치료를 위한 동물용의약품의 사용 및 관리는 반드시 필요하다. 하지만 무분별한 약물 오남용은 가축 체내 축적된 약물이 잔류하여 최종 소비자인 사람에게 독성 및 항생제 내성 균주 증가와 같은 문제를 야기한다(Shin과 Park, 2006).

따라서 올바른 동물용의약품 사용을 위하여 미국, 유럽연합을 비롯한 세계 주요 국가는 물론 국제식품규격위원회(CODEX) 등에서 잔류허용기준을 설정하여 규제하고 있으며, 우리나라에서도 현재까지 동물용의약품 214종에 대해서 잔류허용기준

을 설정하고, 안전성에 문제가 있어 사용을 금지하고 있는 물질 25종에 대해서는 불검출로 관리하고 있다(식품의약품안전처, 2021).

농림축산검역본부에서 실시하고 있는 국내산 식육 잔류물질 검사 결과 보고에 따르면, 2021년 우리나라 주요 위반 항생제는 페니실린계, 플루오로퀴놀론계, 설파제 등이었다(농림축산검역본부, 2022). 이 중 퀴놀론계 항생제는 세계보건기구(WHO)에서 지정한 critically important antimicrobials로, 사람에게서 중요한 감염성 질병 치료에 사용되고 대체 항생제가 없어 우선으로 관리가 필요하다고 강조한 항생제이다(WHO, 2011). 우리나라에서 플루오로퀴놀론계 항생제 중 엔로플록사신의 판매량이 약 70~80%를 차지하였고, 특히 2014년 이후에는 제3세대 플루오로퀴놀론계 항생제인 마보플록사신이 2톤 이상 지속적으로 판매되고 있으며(농림축산검역본부, 2020), 우리나라

는 OECD 국가 중 플루오로퀴놀론계 항생제의 사용량 및 내성률이 높은 나라에 속하고 있다(Cho, 2006). 축산분야에서는 엔로플록사신, 시프로플록사신이 주로 사용되고 있으며(Lim 등, 2014), 최근 돼지에서 3세대 퀴놀론계 항생제 마보플록사신이 호흡기 질병 치료에 많이 사용되고 있다(Im과 Lee, 2021).

선행 연구에서 국내 축산물 관련 퀴놀론계 항생제의 잔류 위해성은 크게 우려되는 수준은 아니지만, 미량으로도 향후 오용 및 노출로 인한 위해 가능성이 나타날 수 있으므로 축산물 안전 관리를 위한 지속적인 잔류모니터링 및 제도적 관리가 필요하다(Choi 등, 2009; Kim 등, 2009).

본 연구에서는 세종지역에서 유통되고 있는 식육을 대상으로 LC-MS/MS를 이용하여 엔로플록사신, 시프로플록사신, 마보플록사신, 노르플록사신, 다노플록사신 등 5종의 잔류실태를 조사함으로써 플루오로퀴놀론계 항생제 잔류 연구의 기초자료로 활용하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 공시 시료

2021년 1월부터 12월까지 세종지역에 위치한 대형마트, 재래시장 및 학교급식 납품 업체 등에서 소고기 107건, 돼지고기 71건, 닭고기 52건 등 총 230건을 공시하였다. 수거된 식육은 즉시 영하 70°C 이하의 냉동고에 보관하였고, 실험 시 해동하여 근육 부위를 시료로 사용하였다.

### 표준품 및 시약

엔로플록사신, 시프로플록사신, 마보플록사신, 노르플록사신, 다노플록사신 5종의 표준품은 Sigma-Aldrich (Saint Louis, MO, USA)에서 구입하였다. 아세트니트릴과 메탄올은 Burdick & Jackson (Muskegon, MI, USA)의 LC-MS급 고순도 용매를 사용하였고, 헥산은 Burdick & Jackson (Muskegon, MI, USA)의 HPLC급 용매를 사용하였다. 삼염화초산(trichloroacetic acid)은 Sigma-Aldrich (Saint Louis, MO, USA)에서 개미산(formic acid)은 Fluka (Seelze, Germany)에서 구입하여 사용하였다. 증류수는 Merck社의 Milli-Q Water Purification System (Darmstadt, Germany)을 이용하여 18.2 Ω 이상으로 사용하였다.

### 표준액의 제조

표준원액은 엔로플록사신, 시프로플록사신, 마보플록사신, 노르플록사신, 다노플록사신 5종의 표준품 각각을 10 mg씩 정확히 정량하여 100 mL 용량플라스크에 취하고 메탄올로 표지선까지 채워 100 µg/mL 농도로 제조하였다. 5종의 동시 분석을 위한 혼합표준용액은 표준원액을 0.1% formic acid in 10% ACN으로 희석하여 최종 농도가 1, 2.5, 5, 10, 25, 50 µg/L 되게 하였다. 또한 matrix matched-calibration을 위해 시료 전처리 과정을 거친 소, 돼지, 닭 근육의 음성 시료액으로 단계별 희석하여 각각의 최종 농도가 1, 2.5, 5, 10, 25, 50 µg/L가 되도록 표준용액을 제조하였다. 제조된 표준원액과 표준용액은 모두 냉동보관하여 실험에 사용하였다.

### 추출 및 정제

균질화된 검체 1 g 을 50 mL 원심분리관에 정확히 계량하여 넣고 2.5% 삼염화초산 1 mL를 가하여 10분간 진탕 혼합하였다. 원심분리관에 아세트니트릴 10 mL를 가하여 균질화한 후 5,600×g에서 15분간 원심분리한다. 상층액을 여분의 원심분리관에 옮기고 다시 위 과정을 반복하여 아세트니트릴 5 mL를 가하고 원심분리하여 최종 추출하였다. 추출한 상층액에 아세트니트릴 포화 헥산 15 mL를 가하여 1분간 격렬히 진탕 후 헥산층은 버린다. 아세트니트릴층은 50°C 이하에서 질소가스로 용매를 날려 보내고 0.1% formic acid in 10% ACN 1 mL를 가한 뒤 완전히 용해 후 상층액을 취하여 0.2 µm 막 여과지로 여과하여 시험용액으로 하였다.

### 분석기기 및 조건

전처리 시 진탕기로 SR-2W (TAITEC, Japan)을 사용하였고, 원심분리기는 Component R6 (Hanil, Kimpo, Korea), 질소 농축기는 HyperVap<sup>TM</sup> HV-300 (LaboGene, Denmark)을 사용하였다. 액체크로마토그래피는 ACQUITY UPLC I-Class PLUS (Waters, Massachusetts, USA)이며, 칼럼은 Waters CORTECS<sup>®</sup> C18+ (2.1×100 mm, 2.7 µm)을 사용하였다. 이동상은 0.1% 개미산(A)과 아세트니트릴(B)을 시간대 비율로 조절하여 적용하였고, 유속은 0.4 mL/분, 주입량은 2 µL이다 (Table 1).

액체크로마토그래피에 연결된 질량분석기는 전자분무이온화(Electrospray, ESI)가 부착된 Xevo TQ-XS (Waters, Mas-

sachusetts, USA)를 사용하였다. MSMS 분석을 위한 최고의 감도를 얻기 위하여 각각 물질별로 0.1% formic acid in 10% ACN에 희석한 표준용액을 MS에 주입하여 full-mass scan을 통해 물질별 스펙트럼을 확인한 바, 모든 물질에서 ESI negative mode 보다는 positive mode에서 더 높은 감도를 나타내어  $[M+H]^+$  이온을 precursor ion으로 선발하였다. 분석의 선택성과 검출감도를 향상시키기 위하여 MRM (multiple reaction monitoring) mode로 분석하였고, MRM mode에서 가장 높은 감도를 보이는 product ion을 정량이온(quantitation ion)으로, 다음으로 높은 감도를 보이는 product ion을 정성

이온(qualification ion)으로 설정하여 최적화하였다. 각 물질별 precursor ion 및 product ion에 대한 MRM 분석조건은 Table 2와 같으며, 5종의 플루오로퀴놀론계 항생제의 각 물질별 MRM은 Fig. 1과 같다.

### 시험법의 검증

시험법의 검증은 'CODEX 가이드라인(CAC/GL 40)'과 식품의약품안전처 식품의약품안전평가원의 '의약품 등 시험방법 밸리데이션 가이드라인(2015)'을 적용하여 시험법의 직선성, 검출한계, 정량한계, 회수율 및 재현성에 대한 유효성을 검증하였다(CAC, 2003; 식품의약품안전평가원, 2015).

매질 효과를 고려한 직선성의 확인을 위하여 시료 전처리과정으로 정제한 음성 희석액이 90% 이상 함유하도록 표준용액을 희석하는 matrix matched 방법으로 분석하여 1~50 µg/L의 농도범위에 대한 각각의 peak 면적을 이용하여 검량선을 작성하였고, 검량선의 상관계수(coefficient of correlation,  $r^2$ )를 구하였다. 또 검출한계(Limit of Detection, LOD)와 정량한계(Limit of Quantitation, LOQ)는 반응의 표준편차와 검량선 기울기에 근거하는 방법에 따랐다. 검량선 y 절편의 표준편차와 기울기를 이용하여 검출한계(3  $\sigma/s$ )를 구하고 검출한계에 3.3배를 곱하여 정량한계(10  $\sigma/s$ )를 설정하였다. 또한 분석 방법의 정확성은 회수율로 평가하여 검증하였다. 플루오로퀴놀론계 항생제가 검출되지 않은 각각의 소고기, 돼지고기, 닭고기 시료 6개에 표준물질을 3가지 농도가 되도록 첨가하여 공시 시료와 동일한 방법으로 3회 반복 실험하여 검체 시료와 표준물질의 면적비로 나눈 값의 백분율(%)로 구하였다. 분석의 정밀성은 시료를 반복하였을 때 얻어진 분석값의 표준편차를 평균으로 나눈 값인 변이계수(CV, %)로 구하였다.

**Table 1.** Analytical condition of LC-MS/MS

Conditions	UPLC and MS			
Column	Waters CORTECS <sup>®</sup> C18+ (2.1×100 mm, 2.7 µm)			
Mobile solvent	A: 0.1% formic acid in water B: Acetonitrile			
Gradient	Time (min)	A (%)	B (%)	curve
	0.0	90.0	10.0	0
	0.5	90.0	10.0	6
	3.0	85.0	15.0	6
	7.0	10.0	90.0	6
	8.0	0.0	100.0	6
	10.0	90.0	10.0	1
Flow rate	0.4 mL/min			
Injection volume	2 µL			
Ionization mode	ESI positive			
Capillary voltage	1.0 kV			
Temperature	Desolvation temp. 450°C			
Nebulizer gas	Nitrogen			
Collision gas	Argon			
Operation mode	MRM mode			

**Table 2.** MRM parameter of fluoroquinolones in LC-MS/MS

Compounds	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	Dwell time (s)	Cone voltage (V)	Collision energy (eV)
Enrofloxacin	360.3	316.3	0.030	30	18
		245.2			28
Ciprofloxacin	332.25	288.3	0.030	30	17
		245.2			23
Marbofloxacin	363.25	72.2	0.030	40	21
		320.2			15
Norfloxacin	320.2	276.2	0.030	40	20
		233.2			23
Danofloxacin	358.3	314.3	0.030	40	16
		340.3			21

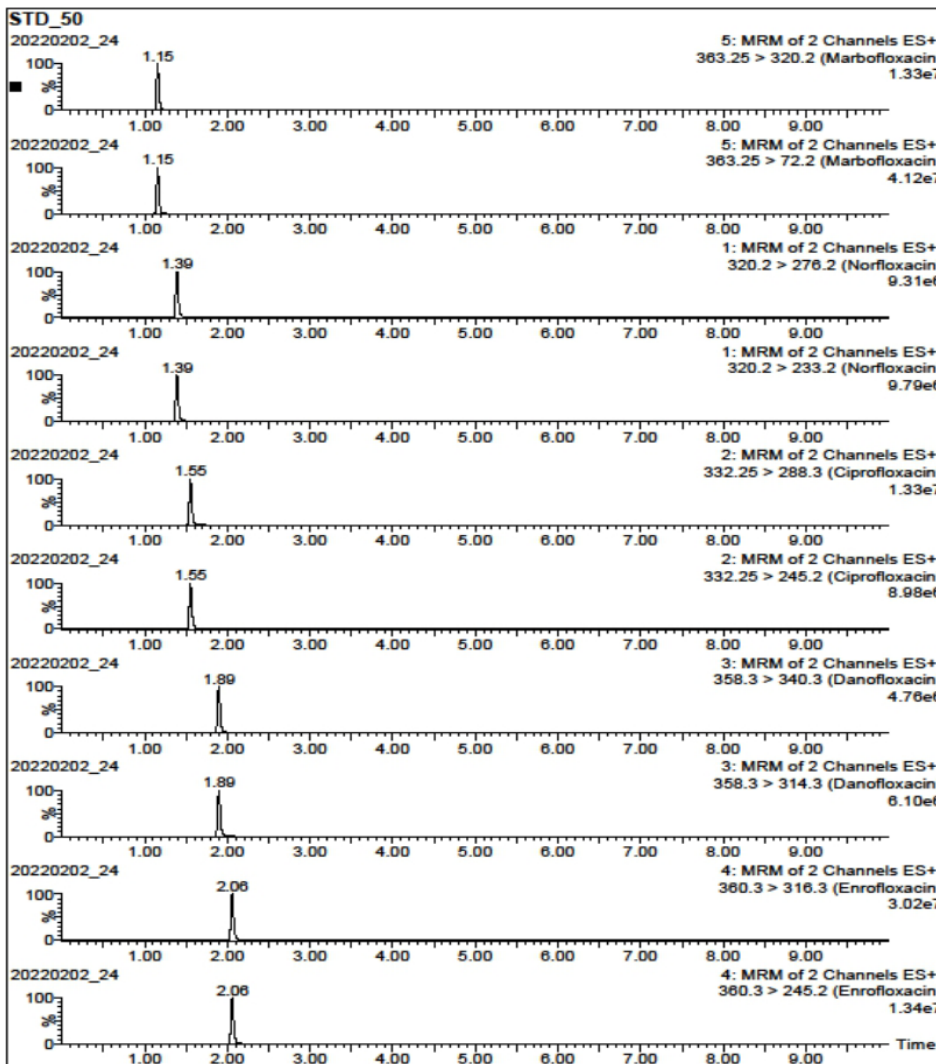


Fig. 1. Representative MRM chromatograms of fluoroquinolones.

## 결과 및 고찰

### Matrix effect

일반적인 추출과 정제 과정은 간섭물질과 같이 용출되어 분석하고자 하는 물질의 시그널 억제 또는 증가를 일으키는데 이를 matrix effect라 하며(Xie et al, 2015), 특히 매트릭스가 복잡한 근육, 간장, 신장 등 생체 시료에서 흔하게 발생하고 시료 매트릭스와 분석 물질에 따라 다양하게 나타나는 것으로 알려져 있다(Shao et al, 2007). 이는 분석 물질의 정량값과 결과의 신뢰도를 평가하는데 영향을 주기 때문에(Parinya et al, 2016) 정확한 분석과 유효성 검증을 위해서는 시료 전처리과정으로 정제한 음성 희석액으로 표준농도를 조제하여 matrix-matched standard curve를 작성하거나, 시료에 일정 농도를 첨가한

matrix fortified standard curve를 작성하여 정량할 필요가 있다(Lim 등, 2010).

본 연구에서도 matrix effect를 확인하기 위하여 5종의 혼합 표준용액을 0.1% formic acid in 10% ACN으로 조제한 solvent standard와 시료 전처리 과정을 거친 소, 돼지, 닭 근육의 음성 시료액으로 조제한 matrix-matched standard를 1, 2.5, 5, 10, 25, 50 µg/L로 만들어 각각 LC-MS/MS로 분석하고 농도별 피크 높이를 비교하였다. 이에 대한 matrix effect는 검량선 기울기를 이용한 아래 식에 의하여 계산하였다(Cappiello et al, 2010).

$$\% ME = (\text{slope of matrix-matched standard curve} / \text{slope of solvent standard curve}) \times 100$$

확인한 결과, matrix effect (ME)가 46.2~116.6% 범위로 나타났다(Table 3). 선행 연구에 따르면 ME 값이 50% 이하 혹은 150% 이상인 경우에는 강한 matrix effect가 있고, 50~80% 또는 120~150%인 경우에 중간 정도의 matrix effect가 있으며, 80~120%인 경우에는 matrix effect가 없는 것으로 판단하였다(Kmellar et al, 2008). 이에 따라 분석 물질에 따른 matrix effect를 비교해보면 닭에서 시프로플록사신, 돼지에서 노르플록사신은 비교적 강하게, 마보플록사신은 중간 정도로, 엔로플록사신, 다노플록사신은 matrix effect가 거의 없음을 확인했다. Lim 등(2010)은 퀴놀론계 약물의 돼지 근육에서의 ion suppression이 마보플록사신과 노르플록사신에서 강하게 나타났다고 보고한 바 있다. 본 연구에서도 돼지 근육에서 노르플록사신의 ion suppression이 가장 강하게 나타났다. 다른 매질에

서 같은 물질을 검출하더라도 각 시료의 간섭물질이 다르기 때문에 각기 다른 matrix effect가 관찰될 수 있다(Kim, 2020). 이번 연구에서도 같은 물질일지라도 축종별 ME 값이 차이가 있음을 확인할 수 있었다(Table 3). 이 결과는 solvent standard curve를 이용한 정량값에는 많은 오차가 있을 수 있음을 의미한다. 그러므로 matrix effect를 최소화하고 정량값의 오차를 줄이기 위하여 축종별로 matrix-matched standard curve를 산출하여 정량하였다.

### 분석법의 유효성 검증

LC-MS/MS를 이용한 플루오로퀴놀론계 5종에 대한 축종별 matrix-matched standard curve의 상관계수( $r^2$ )는 모두 0.998 이상으로 나타나 양호한 직선성을 보였다(Table 4~6). 이 결과는 Codex에서 권장하는  $r^2 \geq 0.98$ 와 비교하여도 만족할 만한 수준이었다. 또한 5종의 플루오로퀴놀론계 실험방법의 정량한계(LOQ)는 0.7~3.2  $\mu\text{g}/\text{kg}$  범위로 나타났다.

정확성과 정밀성을 확인하기 위하여 플루오로퀴놀론계 항균 물질이 잔류되지 않은 것으로 확인된 축종별 근육 시료를 이용하여 10, 20, 50  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 의 농도로 첨가하여 회수율을 측정하였다. 축종별 회수율은 소 75.8~99.2%, 돼지 80.1~99.6%, 닭 72.2~99.8%를 나타내었고, 물질별 회수율은 엔로플록사

**Table 3.** Matrix effect(ME) in raw meat

Compounds	Matrix effect (ME, %)		
	Beef	Pork	Chicken
Enrofloxacin	107.4	104.0	97.4
Ciprofloxacin	55.2	75.6	47.9
Marbofloxacin	87.4	79.6	72.3
Norfloxacin	72.8	46.2	75.0
Danofloxacin	116.6	99.2	96.9

**Table 4.** Recovery, coefficient of variation, and LOQ of 5 fluoroquinolones in spiked Beef (n=6)

Compounds	Matrix curve ( $r^2$ )	Recovery (%)			Coefficient of variation (CV, %)*			LOQ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
		10 $\mu\text{g}/\text{kg}$	20 $\mu\text{g}/\text{kg}$	50 $\mu\text{g}/\text{kg}$	10 $\mu\text{g}/\text{kg}$	20 $\mu\text{g}/\text{kg}$	50 $\mu\text{g}/\text{kg}$	
Enrofloxacin	0.999	87.2	88.4	84.4	7.0	4.9	1.9	0.9
Ciprofloxacin	0.999	89.9	91.2	99.2	2.8	4.2	5.1	1.4
Marbofloxacin	0.999	76.9	75.8	80.4	2.4	4.3	1.1	1.4
Norfloxacin	0.998	76.6	79.4	88.1	3.5	1.6	4.7	0.8
Danofloxacin	0.999	81.9	93.6	86.9	2.3	5.9	3.2	1.6

\*Within Repeatability.

**Table 5.** Recovery, coefficient of variation, and LOQ of 5 fluoroquinolones in spiked Pork (n=6)

Compounds	Matrix curve ( $r^2$ )	Recovery (%)			Coefficient of variation (CV, %)*			LOQ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
		10 $\mu\text{g}/\text{kg}$	20 $\mu\text{g}/\text{kg}$	50 $\mu\text{g}/\text{kg}$	10 $\mu\text{g}/\text{kg}$	20 $\mu\text{g}/\text{kg}$	50 $\mu\text{g}/\text{kg}$	
Enrofloxacin	0.999	97.3	97.9	89.0	1.9	7.2	5.7	1.2
Ciprofloxacin	0.999	80.1	94.5	92.8	5.9	2.5	7.1	0.7
Marbofloxacin	0.999	88.5	90.2	80.4	2.2	2.7	1.4	1.7
Norfloxacin	0.998	92.2	99.6	96.9	2.5	2.3	6.2	2.3
Danofloxacin	0.999	81.2	86.2	88.2	4.6	3.1	6.4	1.0

\*Within Repeatability.

**Table 6.** Recovery, coefficient of variation, and LOQ of 5 fluoroquinolones in spiked Chicken (n=6)

Compounds	Matrix curve ( $r^2$ )	Recovery (%)			Coefficient of variation (CV, %)*			LOQ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
		10 $\mu\text{g}/\text{kg}$	20 $\mu\text{g}/\text{kg}$	50 $\mu\text{g}/\text{kg}$	10 $\mu\text{g}/\text{kg}$	20 $\mu\text{g}/\text{kg}$	50 $\mu\text{g}/\text{kg}$	
Enrofloxacin	0.999	73.6	79.3	85.8	2.9	3.7	1.2	1.2
Ciprofloxacin	0.999	77.5	88.6	99.8	2.5	7.7	6.1	1.0
Marbofloxacin	0.998	72.2	73.9	78.2	3.7	1.4	1.3	3.2
Norfloxacin	0.999	80.2	83.8	94.6	3.3	2.9	3.2	2.2
Danofloxacin	0.998	83.6	80.2	87.2	3.0	4.9	3.4	1.2

\*Within Repeatability.

**Table 7.** Detection rate (%) of 5 fluoroquinolones in samples used in this study

Sample	Number of sample		Detection rate (%)				
	Tested	Detected	Enrofloxacin	Ciprofloxacin	Marbofloxacin	Norfloxacin	Danofloxacin
Beef	107	2	0.9	ND	ND	ND	0.9
Pork	71	1	ND	ND	1.4	ND	ND
Chicken	52	3	1.9	3.8	ND	ND	ND
Total	230	6	0.9	0.9	0.4	ND	0.4

ND, Not detected.

신 73.6~97.9%, 시프로플록사신 77.5~99.8%, 마보플록사신 73.9~90.2%, 노르플록사신 76.6~99.6%, 다노플록사신 80.2~93.6%를 나타내었다. 각각의 변이계수는 모두 10% 이내로 나타났다(Table 4~6). 이는 분석법 validation에 관한 Codex guidelines에서 제시하는 10~100  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 에서 회수율 70~120%, 변동계수 20% 임을 감안할 때 적합한 시험법임을 확인하였다.

**플루오로퀴놀론계의 함유량 조사**

식육 230건에 대해 엔로플록사신, 시프로플록사신, 마보플록사신, 노르플록사신, 다노플록사신 등 5종의 플루오로퀴놀론계 항생제의 잔류량을 조사한 결과 정량한계 이상으로 검출된 시료는 총 6건으로 2.6%의 검출률을 보였다. 축종별로 소 2건(1.9%), 돼지 1건(1.4%), 닭 3건(5.8%)이었지만 모두 잔류허용기준 이하였다(Table 7). 국내 축종별 플루오로퀴놀론계 항생제 사용현황(Shin과 Park, 2006)을 살펴보면 연간 사용량이 닭>수산물>돼지>소 순인 것으로 보고하고 있는 바 이는 닭에서의 높은 검출률을 뒷받침하는 것으로 사료된다. 검출 물질은 엔로플록사신 2건, 시프로플록사신이 2건, 마보플록사신 1건, 다노플록사신 1건이었다. 돼지에서는 마보플록사신 1건이 3.6  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 의 농도로 검출되었는데 이는 마보플록사신의 근육 내 잔류허용기준인 150  $\mu\text{g}/\text{kg}$  보다 훨씬 미치지 못하였지만, 최근 돼지 호흡기 질병 치료에 마보플록사신이 많이 쓰이는 현실을 반영한

다 볼 수 있다. 닭에서는 엔로플록사신과 시프로플록사신이 검출되었다. 닭에서 플루오로퀴놀론계 항생제는 질병의 예방과 치료 목적으로 널리 사용되며, 닭의 산란기에 주사 투여 후 휴약기간을 지키지 않을 경우 계란 내 이행되어 잔류될 가능성이 높다(Seo 등, 2002). 특히 닭에서 엔로플록사신의 사용량은 전체 엔로플록사신의 사용량에 약 83.8%(Cho, 2006)를 사용하고 있어 지속적인 모니터링 검사와 규제가 필요해 보인다.

시료의 다양성을 위하여 세종지역 내 대형마트에서 116건, 학교급식 납품 업체에서 64건, 재래시장에서 50건의 식육을 수거하였다. 업체별 검출률은 대형마트 3건(2.6%), 학교급식 2건(3.1%), 재래시장 1건(2.0%)이었다. 큰 차이는 없었으나 학교급식 납품 업체 시료에서 가장 높은 검출률을 보였다. 세종시 동물위생시험소에서는 학교급식 납품 축산물의 안전성 확보를 위하여 꾸준히 잔류물질 모니터링 검사를 실시하고 있다. 이와 더불어 향후 검사 사각지대인 재래시장의 수거검사를 강화하여 잔류실태 조사를 해볼 필요가 있다.

이전 Kim 등(2009)의 식품 중 플루오로퀴놀론계 항생제의 분석에 관한 연구에서 총 388건의 시료 중 검출 시료는 12건으로 3.8%의 검출률을 보였는데, 이는 모두 닭에서만 12건의 엔로플록사신, 5건의 시프로플록사신 및 1건의 노르플록사신이 검출(시프로플록사신과 노르플록사신 모두 엔로플록사신과 동일 검체)된 바 있다. 이 중 잔류허용기준치를 초과한 검체는 5건으로 부산 3건, 서울 2건이었다. 또한 국내 축산식품의 퀴놀론계 항생제의 잔류에 관한 선행 연구에 의하면 광주에서 수거한 닭

고기에서 1.7%로 엔로플록사신이 확인되었는데 이는 잔류허용 기준 2~3배를 초과하여 검출되었다(Cho, 2006).

이상의 결과를 종합해 볼 때 세종지역 유통 식육의 플루오로퀴놀론계 항생제는 모두 기준치 이하로 검출되어 비교적 안전한 것으로 나타났지만, 우리나라는 플루오로퀴놀론계 사용량이 많은 만큼 잔류에 대한 오용 및 노출 위해성은 충분히 고려되는 상황이다.

전 세계적으로 항생제 사용에 따른 내성균 출현 증가와 축산물을 통한 내성균 전달에 따른 질병 치료의 어려움은 공중보건학적으로 매우 중요하게 여겨지고 있다. O'Neill (2016)은 2050년에 이르면 항생제 내성균으로 인한 연간 사망자 수가 1천만 명으로 암이나 다른 주요 질병으로 인한 사망자 수를 넘어설 것으로 예측하였다. 우리나라의 경우 축·수산업 항생제 생산량은 연간 960여톤에 이르러, 유럽 등의 선진국과 비교해 보았을 때 그 사용량이 매우 많은 편이며(질병관리청, 2021), 그 중 국내 플루오로퀴놀론계 항생제의 사용량은 다른 항생제에 비해 꾸준히 증가 추세에 있고 내성률도 외국에 비해 높은 편이다(APQA, 2017).

올바른 동물용의약품 사용은 그 중요성이 점점 강조되고 있으며, 잔류물질의 관리는 예방에 그 의의가 있으므로 향후 축산물의 안전한 관리를 위하여 지속적이고 광범위한 동물용의약품 모니터링이 필요할 것으로 판단된다.

## 결론

세종지역 유통되는 식육 230건에 대하여 엔로플록사신, 시프로플록사신, 마보플록사신, 노르플록사신, 다노플록사신에 대한 잔류실태를 조사하기 위해 LC-MS/MS로 동시 정량 분석하였다. 분석법은 직선성, 정확성, 정밀성, 정량한계 등으로 유효성 검증을 하였다. 상관계수는 0.998 이상의 우수한 직선성을 보였고 회수율은 소 75.8~99.2%, 돼지 80.1~99.6%, 닭 72.2~99.8%를 나타내었다. 각각의 변이계수는 모두 10% 이내로 우수한 재현성을 나타냈다. 분석 결과 세종지역 유통 식육 230건 중에서 6건이 정량한계 이상으로 검출되었으나 모두 식품공전 잔류허용기준 이하로 안전한 것으로 나타났다.

## CONFLICT OF INTEREST

No potential conflict of interest relevant to this article was reported.

## ORCID

Yoon-Kyung Jeong, <https://orcid.org/0000-0003-0287-2542>

Taeho Lee, <https://orcid.org/0000-0002-2576-1952>

Jong Hoon Lee, <https://orcid.org/0000-0002-9417-0902>

Mun-Bae Kim, <https://orcid.org/0000-0002-8555-8534>

## REFERENCES

- 농림축산검역본부. 2020. 2019년도 국가 항생제 사용 및 내성 모니터링. pp. 9.
- 농림축산검역본부. 2022. 2021년 국내산 식육 잔류물질 검사 결과 보고. pp. 2.
- 식품의약품안전처. 2021. 식품의 기준 및 규격. 식약처 고시 제 2021-114호(21.12.29).
- 식품의약품안전평가원. 2015. 의약품 등 시험방법 밸리데이션 가이드라인.
- 질병관리청 국립보건연구원. 2021. 2020년 One Health 항생제 내성균 다부처 공동대응사업 연보. pp. 2.
- 통계청. 2020. 통계로 본 축산업 구조 변화. pp. 2-5.
- A. Cappiello, G. Famiglini, P. Palma, and H. Truffelli. 2010. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies* 33(1): 1067-1081.
- Animal and Plant Quarantine Agency. 2017. The evaluation of human health impact of fluoroquinolone resistant bacteria attributed to the consumption of chicken through the antimicrobial resistance risk analysis. pp. 1-7.
- B. Kmellar, P. Fodor, L. Pareja, C. Ferrer, M. A. Martinez-Uroz, A. Valverde, and A. R. Fernandez-Alba. 2008. *Journal of Chromatography A* 1215(1): 37-50.
- CAC (Codex Alimentarius Commission). 2003. Guidelines on good laboratory practice in residue analysis. CAC/GL 40-1993, Rev.1-2003.
- Chae-mi Lim, Hyun-Jeong Kwon, Byung-hoon Cho, Su-jeong Park, Gap-su Chung, Seong-wan Son. 2010. Multi-residues determination of 13 quinolones in pork by liquid chromatograph with tandem mass spectrometry. *Korean Journal of Veterinary Public Health* 34(4): 337.
- Cho, Hee-Jung. 2006. The Study on Residues of Qui-

- nolones The Study on Residues of Quinolones in Food Producing Animals. Thesis for the Degree of Master Science in Veterinary Medicine of Konkuk university. 2-22.
- Hee-Yun Kim, Min-Su Shin, Hee-Ju Choi, Se-Jong Park, Jae-Sang Song, So-Young Cheong, Sun-Hee Choi, Hwa-Jeong Lee, Young-Seon Kim, and Jae-Chun Choi. 2009. Analysis of Fluoroquinolone Antibiotics in Foods. *KOREAN J. FOOD SCI. TECHNOL* 41(6): 636-643.
- Im Chang-Won, Lee Wan-Kyu. 2021. Effects of marbofloxacin injection for granuloma formation in fattening pigs. *Korean J Vet Serv* 44(3): 158-160.
- Kim Min Kyoung. 2020. Simultaneous multi-residue analysis of veterinary drugs in livestock products by LC-MS/MS. Department of Veterinary Medicine Graduate School, Chonnam National University. 1-63.
- Lim SK, Lee JE, Lee HS, Nam HM, Moon DC, Jang GC, Park YJ, Jung YG, Jung SC and Wee SH. 2014. Trends in antimicrobial sales for livestock and fisheries in Korea during 2003-2012. *Korean J Vet Res* 54(2): 81-86.
- O'Neill, J. 2016. Tackling Drug-Resistant Infections Globally: Final Report and Recommendations. The Review on Antimicrobial Resistance, Wellcome Trust, HM Government, London, U.K.
- Parinya Panuwet, Ronald E Hunter Jr, Priya ED'Souza, Xianyu Chen, Samantha A Radford, Jordan R Cohen, M Elizabeth Marder, Kostya Kartavenka, P Barry Ryan and Dana Boyd Barr. 2016. Biological Matrix Effects in Quantitative Tandem Mass Spectrometry-Based Analytical Methods: Advancing Biomonitoring. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 46(2): 93-105.
- Seo KW, Lee JI, Lee CY, Kim ES, Lee JC. 2002. Elimination of fluoroquinolones in eggs after intramuscular injection treatment of laying hens. *Korean J. Vet. Public Health* 26: 249-259.
- Seo KW, Lee JI, Lee CY, Kim ES, Lee JC. 2002. Matrix Solid-Phase Dispersion (MSPD) for the isolation and LC determination of fluoroquinolones in eggs. *Kor J Vet Publ Hlth* 26(4): 269-281.
- Shao B, Jia X, Wu Y, Hu J, Tu X, Zhang J. 2007. Multi-class confirmatory method for analyzing tracelevels of tetracycline and quinolone antibiotics in pig tissues by ultra-performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry. *Rapid Commun Mass Spectrom* 21: 3487-3496.
- Shin HC, Park KH. 2006. Veterinary drugs residue monitoring. *Ann Rep KFDA Korea* 10: 530-531.
- Shin HC. 2005. Survey of veterinary drugs. *Ann. Rep KFDA Korea* 9: 438-439.
- World Health Organization(WHO). 2011. Critically Important Antimicrobials for Human Medicine 3: 10-14.
- Xie J, Peng T, Zhu A, He J, Chang Q, Hu X, Chen H, Fan C, Jiang W, Chen M, Li J, Ding S, Jiang H. 2015. Multi-residue analysis of veterinary drugs, pesticides and mycotoxins in dairy products by liquid chromatography-tandem mass spectrometry using low-temperature cleanup and solid phase extraction. *J Chromatogr. B* 1002: 19-29.
- Yoon-Hwa Choi, Yeon-Ju Kim, Kyung-Hye Lee, Young-Il Kang, Jung-Hark Lee. 2009. Determination and survey of fluoroquinolones in meats and eggs (II). *Korean J Vet Serve* 32(3): 281-286.