



## A safety survey on pesticide residues in green coffee beans

Ji-Hee Son\*, Moon-Seog Oh, Sun-Ae Moon, Han-Taek Kim, Chang-Hee Lee,  
 Ji-Eun Ryu, A-Ram Kim, Ji-Won Kim, Ok-Kyung Choi  
 Suwon Agricultural and Fishery Products Inspection Center,  
 Gyeonggi Province Institute of Health and Environment, Suwon 16561, Korea

### 커피원두의 잔류농약 안전성 조사

손지희\* · 오문석 · 문선애 · 김한택 · 이창희 · 류지은 · 김아람 · 김지원 · 최옥경  
 경기도보건환경연구원 수원농수산물검사소

#### Abstract

We investigated pesticide residues in green coffee beans. Toward this, we collected 80 samples of green coffee beans and analyzed the presence of 41 different pesticides using a combination of the QuEChERS method and GC-MS/MS and LC-MS/MS. In the validation study, the values of limit of detection and limit of quantitation were in the range of 0.0003-0.0031 mg/kg and 0.0009-0.0093 mg/kg, respectively. The coefficient of determination ( $R^2$ ) was > 0.99. The recovery rate was satisfied except for 2 pesticides at the concentration level of 0.01 mg/kg, and except for 5 pesticides at the concentration level of 0.1, 0.5 mg/kg. The pesticide residue detection rate in the green coffee beans was 18.8% (15 of 80 samples). Pesticide residues were detected in 11 samples from Brazil, 2 samples from Colombia, 1 sample from Kenya, and 1 sample from India, all of which were *Coffea arabica*. Five kinds of residual pesticides were detected. Chlorpyrifos is an organophosphorus insecticide, triadimenol is a triazol fungicide, imidacloprid, thiamethoxam, and clothianidin are neonicotinoid insecticides. All 15 green coffee beans in which detected pesticide residues were evaluated at a safe level below the Maximum Residual Limits (MRLs), but since coffee consumption is increasing day by day, the levels of pesticide residues in green coffee beans should be monitored continuously.

**Key words** : green coffee bean, pesticides residues, *Coffea arabica*

### 서론

커피는 독특한 맛과 향으로 전 세계에서 가장 인기 있는 음료 중 하나이다(Bresin 등, 2015). 식품의약품안전처 「식품의 기준 및 규격」(고시 제2020-128호)의 식품원료 분류에 따르면 커피원두는 견과종실류 중 음료 및 감미종실류에 속하는 식물성 원료이고, 이 커피원두를 볶은 것 또는 이를 분쇄한 것을 볶은커피라고 한다. 커피나무는 꼭두서니과 커피나

무속에 속하는 상록 쌍떡잎식물로 남·북회귀선 사이의 열대 및 아열대 기후 지역에서 주로 재배되는데, 이 지역을 커피 벨트(coffee belt) 혹은 커피 존(coffee zone)이라고 부른다(Consonni, 2012). 이 지역은 평균 기온이 약 20℃로 연간 큰 기온차가 없고 강우량은 평균 1,500 mm-1,600 mm이고, 토양에는 유기질이 풍부하여 커피 재배에 적당한 조건을 가지고 있다(KCA, 2019). 커피나무의 열매인 커피체리가 다 익고 나면 핸드피킹(hand picking), 스트리핑(stripping), 기계수확 등

\*Corresponding author. E-mail : sonjih83@gg.go.kr, Phone : +82-31-290-6607, Fax : +82-31-236-9521

Received 04 May 2021; Revised 18 May 2021; Accepted 19 May 2021.

Copyright © The Korean Society of Food Preservation.

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

의 방법으로 수확을 하게 되고, 과육 부분을 제거하기 위해 건식법, 습식법 등의 가공처리를 거치게 된다(KCA, 2019).

커피나무는 여러 해충과 곰팡이 및 질병에 다소 취약하여, 대량 생산을 위해서는 살균제 및 살충제 사용이 불가피한 것으로 알려져 있다(Avelino 등, 2015; Oliveira 등, 2016; Silva 등, 2006). 커피나무의 대표적인 질병에는 커피녹병(coffee leaf rust)과 커피열매병(coffee berry disease), 커피천공충(coffee berry borer) 등이 있는데, 커피녹병은 커피나무 잎에 곰팡이가 번식하는 병으로 감염된 잎이 가지에서 떨어지면서 수확량을 급격히 감소시킨다(Avelino 등, 2015). 커피열매병은 커피열매에 곰팡이가 발생하는 병으로 열매가 검게 변하며 괴사하게 되고(Silva 등, 2006), 커피천공충은 커피열매 내부에서 번식하는 작은 딱정벌레로 커피 농장에 가장 해로운 해충 중 하나이다(Damon, 2000). 이러한 질병에 대응하기 위해 커피 품종을 개발하거나 살균제 및 살충제를 살포하는 등의 노력을 하고 있다.

커피나무속에는 많은 종이 존재하나, 이 가운데 전 세계적 규모로 재배되는 종은 *Coffea arabica*(아라비카종)와 *C. canephora*(로부스타종)이다(Kim 등, 2016; Lee 등, 2013). 총 재배량의 75-80%를 차지하고 있는 아라비카종은 주로 고지대에서 재배되어 품질이 좋고 카페인 함량이 낮은 편이나, 기후나 토양 등의 환경에 매우 민감하고 병충해에 약하여 재배가 까다로운 편이다. 반면, 총 재배량의 약 20%를 차지하는 로부스타종은 상대적으로 저지대에서 재배되며, 카페인 함량이 높고 아라비카종에 비해 향기가 약하고 쓴맛이 강하나 재배환경 및 질병에는 강한 편이다(Bliss, 2017; Lee 등, 2013; Lee, 2020a; Lee, 2020b).

관세청 자료에 따르면 커피원두는 해마다 수입량이 꾸준히 늘어나고 있고, 2019년 한 해 커피원두(볶은커피 포함) 수입량은 약 16만 5천 톤으로 전년 대비 약 5.4% 증가했다(KCS, 2018a; KCS, 2019). 2018년 한 해 수입식품 중에서는 커피원두가 전체 수입량 20위를 차지하였다(MFDS, 2019). 현대경제연구원 조사에 따르면 2018년 기준 20세 이상 인구의 연간 1인당 커피 소비량은 약 353잔으로, 동일 기간 세계 인구 연간 1인당 커피 소비량(132잔)의 약 3배 수준이다(HRI, 2019). 커피 섭취가 당뇨병, 심혈관 질환 및 산화스트레스와 관련된 기타 질병의 예방과 관련이 있다는 연구들도 다수 보고됨에 따라(Bidel과 Tuomilehto, 2013; Ranheim과 Halvorsen, 2005), 향후 커피 시장의 규모 및 커피 소비는 지속적으로 증가할 전망이다.

지금까지 커피에 관한 연구는 카페인, 클로로젠산 등 각종 화학성분 및 로스팅(roasting), 브루잉(brewing) 등의 가공 과정에 따른 이화학적 변화에 관한 연구가 주를 이루고 있으며, 본 연구의 주제인 커피원두의 잔류농약 실태보고는 드문 실

정이다. 따라서 본 연구에서는 온라인에서 유통 중인 커피원두를 수거하여 잔류농약 실태를 조사함으로써 커피원두의 안전성을 확인하고자 한다.

## 재료 및 방법

### 시료

2019년 11월부터 2020년 7월까지 온라인에서 유통 중인 커피원두 총 80건을 수거하였다. 2018년 수입국가 순위(중량 기준)를 참고하여(KCS, 2018b) 브라질 등 총 10개국에서 수입된 커피원두를 수거하였으며, 품종별로는 아라비카종 65건, 로부스타종 15건이었다. 수거 목록은 Table 1에 표시하였다.

### 농약 표준품 및 시약

분석대상 농약은 식품의약품안전처 「식품의 기준 및 규격」(고시 제2019-89호)의 농산물 농약잔류허용기준에서 커피원두에 기준이 설정된 농약 중 동시 분석이 가능한 41종으로, ㈜태산(Anyang, Korea)의 stock solution 1,000 mg/L 및 100 mg/L를 사용하였다. 시료의 전처리 과정에서는 acetonitrile (Honeywell, Charlotte, NC, USA), acetic acid(99.9%)(Wako Pure Chemical, Osaka, Japan), QuEChERS(Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe) kit(Agilent, Santa Clara, CA, USA)를 사용하였다. 추출 단계에서는 QuEChERS Extraction kit(magnesium sulfate(MgSO<sub>4</sub>); 98.5-101.5%, sodium acetate(NaOAc); 99.8%)를 사용하였고, 정제 단계에

Table 1. The list of samples used in this study

Country of origin	No. of samples	Species of coffee plants
Brazil	11	Arabica <sup>1)</sup> (11)
Vietnam	8	Robusta <sup>2)</sup> (8)
Colombia	9	Arabica (9)
Ethiopia	9	Arabica (9)
Peru	5	Arabica (5)
Honduras	7	Arabica (7)
Guatemala	8	Arabica (7), Robusta (1)
Kenya	8	Arabica (8)
India	7	Arabica (4), Robusta (3)
Indonesia	8	Arabica (5), Robusta (3)
Total	80	Arabica (65), Robusta (15)

<sup>1)</sup>*Coffea arabica*.

<sup>2)</sup>*Coffea canephora*.

서는 QuEChERS dispersive solid phase extraction(dSPE) kit (MgSO<sub>4</sub>, primary secondary amine(PSA), octadecylsilane(C18), graphitized carbon black(GCB))를 사용하였다. Syringe filter 는 polytetrafluoroethylene(PTFE) 재질의 13 mm, 0.2 µm 규격(Whatman, Dassel, Germany)을 사용하였다. Liquid chromatography(LC) 이동상은 methanol(Wako Pure Chemical, Osaka, Japan), formic acid(98.0%)(Wako Pure Chemical, Osaka, Japan), Ammonium formate(99.995%)(Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany)를 사용하였고, 증류수는 초순수제조기 (Milli-Q Direct 8, Merck KGaA, Darmstadt, Germany)로 정제하여(비저항 18.2 MΩ) 사용하였다. 이동상은 0.2 µm nylon membrane filter(Whatman, Dassel, Germany)로 여과 후 탈기하여 사용하였다.

### 시료 전처리

시료의 추출 및 정제는 선행연구를 참고하여 QuEChERS 분석법을 선택하였다(Mekonen 등, 2015; Oliveira 등, 2016; Reichert 등, 2018). QuEChERS 분석법은 Anastassia 등(2003)에 의해 개발된 방법으로 미국 공인분석화학회(Association of Official Analytical Chemists, AOAC)에서는 2007년 1월 부터 농약다성분 분석법으로 인정한 방법이다(Lehotay 등, 2007). 기존 농약 잔류분석법과 달리 분석방법이 간단하고 다양한 매트릭스에 적용할 수 있다는 장점이 있다.

먼저 균질화된 시료 5 g을 50 mL centrifuge tube에 칭량한 후 증류수 10 mL를 넣어 30분간 습윤화시켰다. 여기에 1% acetic acid가 포함된 acetonitrile 용액 15 mL를 넣고 1-2 분간 진탕한 후, MgSO<sub>4</sub> 6.0 g과 NaOAc 1.5 g을 넣고 1분간 상하좌우로 강하게 흔들어 혼합하였다. 이 혼합액을 4,000 rpm에서 5분간 원심분리한 뒤 상등액 8 mL를 취했다.

이 상등액을 gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) 시험용액의 경우에는 PSA 400 mg, MgSO<sub>4</sub> 1,200 mg, C<sub>18</sub> 400 mg, GCB 400 mg이 담긴 15 mL centrifuge tube에 넣었고, liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) 시험용액의 경우에는 PSA 400 mg, MgSO<sub>4</sub> 1,200 mg, C<sub>18</sub> 400 mg이 담긴 15 mL centrifuge tube에 넣었다. 각각의 tube를 1분간 강하게 흔들어 준 후 4,000 rpm에서 5분간 원심분리하여 상등액 일부를 취해 40°C 이하 수욕 상에서 질소 농축하였다. 농축 건조물은 일정량의 acetonitrile로 재용해하고, PTFE syringe filter로 여과하여 시험용액으로 한 후, 각각 GC-MS/MS, LC-MS/MS로 분석하였다(Fig. 1).

### 기기분석

GC-MS/MS는 ThermoFisher scientific사(Waltham, MA, USA)의 TSQ 9000 GC-MS/MS 기기를 사용하였고, 컬럼은

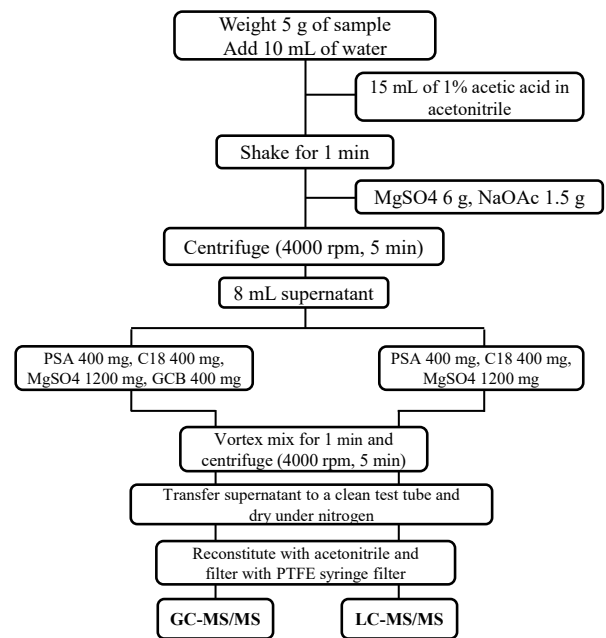


Fig. 1. Flow chart of QuEChERS method for pesticide residue analysis.

TG-5(30 m×0.25 mm, 0.25 µm, ThermoFisher scientific)를 사용하였다. LC-MS/MS는 ThermoFisher scientific사의 Q exactive focus LC-MS/MS 기기를 사용하였고, 컬럼은 CAPCELL CORE C18(2.1 mm×150 mm, 2.7 µm, OSAKA SODA, Osaka, Japan)를 사용하였다.

GC-MS/MS 분석대상 농약은 23종(25항목)이고, LC-MS/MS 분석대상 농약은 18종(18항목)으로 총 41종의 농약 모두 multiple reaction monitoring(MRM) method로 분석하였다. 데이터 처리는 Trace finder 소프트웨어(ThermoFisher scientific)를 사용하였고, 정량분석은 혼합표준용액(matrix matched standard)으로 작성한 표준 검량선을 이용하여 계산하였다. 각 기기의 분석 조건은 Table 2, 3에 나타내었고, 분석대상 농약 41종에 대한 MRM 조건은 각각 Table 4, 5에 나타내었다.

### 유효성 검증

분석 방법에 대한 유효성 검증은 식품의약품안전처 식품의약품안전평가원의 식품 등 시험법 마련 표준절차에 관한 가이드라인(NIFDS, 2016)에 따라 실시하였다.

농약 표준품을 농도가 0.01, 0.02, 0.04, 0.1, 0.2, 0.5 mg/L가 되도록 acetonitrile로 희석한 후 5회 반복하여 측정하였다. 검량선의 직선성은 결정계수(coefficient of determination, R<sup>2</sup>)로 확인하였고, 검출한계(limit of detection, LOD) 및 정량한계(limit of quantitation, LOQ)는 아래의 산출 방법에 따라 구하였다.

**Table 2. Analytical conditions of GC-MS/MS for pesticide residues**

Parameters		Conditions			
GC	Column	TG-5 (30 m×0.25 mm, 0.25 µm)			
	Flow rate	1.0 mL/min (Helium 99.999%)			
	Injection volume & mode	1 µL, splitless			
	Inlet temperature	280°C			
		Temperature (°C)	Rate (°C/min)	Hold (min)	Total (min)
Column oven		70		3	3
		160	15	0	9
		300	5	3	40
MS/MS	Ionization mode	Electron ionization (EI)			
	Transfer line temperature	280°C			
	Ion source temperature	280°C			

**Table 3. Analytical conditions of LC-MS/MS for pesticide residues**

Parameters		Conditions		
LC	Column	CAPCELL CORE C18 (2.1 mm×150 mm×2.7 µm)		
	Column oven	40°C		
	Injection volume	2 µL		
	Flow rate	0.3 mL/min		
	Mobile phase	A: 0.1% formic acid, 5 mM ammonium formate in water B: 0.1% formic acid, 5 mM ammonium formate in methanol		
Gradient program		Time (min)	A (%)	B (%)
		0	95	5
		1.0	95	5
		1.5	70	30
		12.0	2	98
		16.0	2	98
		16.1	95	5
	20.0	95	5	
MS/MS	Ionization mode	Electrospray ionization (ESI)		
	Ion source	HESI		
	Spray voltage	3.20 kV		
	Capillary temperature	320°C		
	Aux gas heater temperature	350°C		
	Sheath gas flow (N <sub>2</sub> )	40 L/min		
	Aux gas flow (N <sub>2</sub> )	15 L/min		
	Sweep gas flow (N <sub>2</sub> )	1 L/min		

Table 4. Parameters for pesticide residue analysis by GC-MS/MS

Compound	Classification	Retention time (min)	Molecular weight	Precursorion (m/z)	Fragmentation (m/z)	Collision energy (eV)
Captan	Fungicide	11.09	300.6	151.1	79.1	20
				151.1	80.1	10
				151.1	122	10
Chlorpyrifos	Insecticide	18.43	350.6	196.7	107	36
				196.7	168.9	12
				313.9	257.9	12
Cyhalothrin	Insecticide	28.09, 28.43	449.9	180.9	152	22
				197.1	141.1	10
				207.9	180.9	8
Cypermethrin	Insecticide	31.58, 31.80, 31.90, 31.99	416.3	163	65.1	26
				163	91.1	12
				163	127.1	6
Cyproconazole	Fungicide	22.63	291.8	222	82.1	10
				222	89.3	38
				222	125	20
Dicloran	Fungicide	14.37	207.0	160	124.1	8
				176	148	12
				206	176	10
Diphenylamine	Fungicide	12.91	169.2	168.1	139	38
				168.1	167.1	14
				169.2	167.1	22
Disulfoton	Insecticide	15.72	274.4	142	81	12
				142	109	6
				186	97	17
Endosulafan- $\alpha$	Insecticide	21.10	406.9	194.7	125	22
				194.7	159.4	8
				240.6	205.9	14
Endosulafan- $\beta$	Insecticide	23.12	406.9	158.9	123	12
				194.7	159	8
				240.6	205.8	12
Endosulafan-sulfate	Insecticide	24.47	422.9	238.7	203.9	12
				271.7	234.9	12
				271.7	236.8	12
Epoxiconazole	Fungicide	25.68	329.8	165	138	8
				192	111	22
				192	138	12

(continued)

Compound	Classification	Retention time (min)	Molecular weight	Precursorion (m/z)	Fragmention (m/z)	Collision energy (eV)
Fenamiphos	Insecticide	21.41	303.4	260.1	243	5
				303.1	195.2	5
				303.1	260.1	10
Fenpropathrin	Insecticide	27.32	349.4	141.1	95.1	10
				181.1	152.1	20
				265.1	210.1	10
Oxyfluorfen	Herbicide	22.17	316.7	252	146	30
				252	169.8	28
				252	224	10
Pirimicarb	Insecticide	16.11	238.3	166.1	55	18
				166.1	96	12
				238.1	166.1	10
Procymidone	Fungicide	20.23	284.1	95.9	53	16
				95.9	67.1	8
				283	96.1	8
Profenofos	Insecticide	21.75	373.6	296.7	268.9	10
				336.9	266.9	12
				336.9	308.9	8
Propiconazole	Fungicide	24.47, 24.68	342.2	173	145	15
				259	69	10
				259	191	8
Tebuconazole	Fungicide	25.22	307.8	125	89	16
				125	99	16
				250	125	20
Terbufos	Insecticide	15.15	288.4	231	128.9	20
				231	174.9	10
				231	203	10
Triadimefon	Fungicide	18.79	293.8	208	111	20
				208	126.7	12
				208	180.8	8
Triadimenol	Fungicide	20.24	295.8	112	57.6	8
				128	65	18
				168.2	70	10
Triazophos	Miticide	23.91	313.3	161	106.1	12
				161	134.1	8
				162.1	119.1	12

Table 5. Parameters for pesticide residue analysis by LC-MS/MS

Compound	Classification	Retention time (min)	Molecular weight	Precursorion (m/z)	Fragmentation (m/z)	Collision energy (eV)
Aldicarb	Insecticide	5.15	190.3	191.0	89.0	10
					70.1	10
Azoxystrobin	Fungicide	7.74	403.4	404.1	372.1	25
					344.1	25
Benzovindiflupyr	Fungicide	9.79	398.2	398.1	342.0	20
					378.0	20
Boscalid	Fungicide	8.14	343.2	343.0	307.1	15
					140.0	15
Carbendazim	Fungicide	3.70	191.2	192.0	160	25
					132	40
Carbofuran	Insecticide	5.81	221.3	222.1	123.0	20
					165.1	20
Chlorantraniliprole	Insecticide	7.44	483.1	482.0	283.9	35
					194.0	35
Clothianidin	Insecticide	4.25	249.7	250.0	169.1	25
					132.1	19
Cyantraniliprole	Insecticide	6.21	473.7	473.0	112.0	20
					177.0	20
Hexythiazox	Miticide	11.96	352.9	353.1	228.0	21
					168.1	35
Imidacloprid	Insecticide	4.21	255.7	256.1	175.1	25
					209.1	25
Metaflumizone	Insecticide	11.00	506.4	524.2	178.1	20
					287.1	20
Pyraclostrobin	Fungicide	10.29	387.8	388.1	163.1	30
					149.0	30
Pyriproxyfen	Insecticide	12.15	321.4	322.1	96.0	10
					227.1	10
Saflufenacil	Herbicide	7.48	500.9	501.1	198.0	20
					349.0	20
Spirodiclofen	Miticide	12.57	411.3	411.1	71.1	10
					313.0	10
Thiamethoxam	Insecticide	3.94	291.7	292.0	132.0	25
					181.1	25
Trifloxystrobin	Fungicide	10.90	408.4	409.1	186.1	42
					145.0	42

$$\text{LOD} = 3.3 \times \delta / S$$

$$\text{LOQ} = 10 \times \delta / S$$

$\delta$ : The standard deviation of the response

S: The slope of the calibration curve

표준용액의 검량선과 불검출 시료에 표준물질을 첨가한 검량선의 기울기 차이를 이용해 matrix effect를 계산하였다. Matrix effect의 산출식은 다음과 같다(Reichert 등, 2018).

$$\text{Matrix effect(\%)} = [(a / b) - 1] \times 100$$

a: The slope of the calibration curve obtained from standard solutions in blank coffee extract

b: The slope of the calibration curve obtained from standard solutions in organic solvent

회수율 시험은 농약이 검출되지 않은 커피원두를 시료로 하여 표준용액을 각각 정량한계(0.01 mg/kg), 정량한계의 10배(0.1 mg/kg), 정량한계의 50배(0.5 mg/kg) 수준으로 처리 후 상기 전처리 방법에 따라 3회 반복 수행하였다.

## 결과 및 고찰

### 유효성 검증

직선성 및 검출한계, 정량한계, matrix effect 결과는 Table 6에 나타내었다. 검량선의 직선성은 0.01-0.5 mg/kg 범위에서 모두  $R^2 > 0.99$ 이었고, 검출한계는 0.0003-0.0031 mg/kg, 정량한계는 0.0009-0.0093 mg/kg으로 나타나 시료 중에 함유된 미량의 농약성분도 검출이 가능한 것으로 판단되었다.

Acetonitrile로 희석한 표준용액과 matrix-matched 표준용

**Table 6. Linearity, limit of detection (LOD), limit of quantitation (LOQ) and matrix effect of pesticide residues**

Pesticides	Linear range (mg/kg)	Correlation coefficient ( $R^2$ )	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)	Matrix effect (%)
Aldicarb	0.0100-0.5024	0.9997	0.0019	0.0058	-12
Azoxystrobin	0.0100-0.5008	0.9997	0.0007	0.0021	-11
Benzovindiflupyr	0.0100-0.5000	0.9998	0.0029	0.0087	-26
Boscalid	0.0100-0.5007	0.9989	0.0008	0.0024	1
Captan	0.0100-0.5020	0.9995	0.0028	0.0084	46
Carbendazim	0.0100-0.5020	0.9999	0.0011	0.0035	-15
Carbofuran	0.0100-0.5005	0.9984	0.0008	0.0023	1
Chlorantraniliprole	0.0100-0.5015	0.9999	0.0013	0.0040	8
Chlorpyrifos	0.0101-0.5030	0.9998	0.0014	0.0042	153
Clothianidin	0.0100-0.5001	0.9999	0.0024	0.0074	-60
Cyantraniliprole	0.0100-0.5001	0.9998	0.0017	0.0051	-11
Cyhalothrin	0.0200-1.0030	0.9989	0.0023	0.0069	518
Cypermethrin	0.0100-0.5010	0.9978	0.0014	0.0043	318
Cyproconazole	0.0100-0.5015	0.9996	0.0026	0.0078	227
Dicloran	0.0100-0.5020	0.9999	0.0016	0.0048	144
Diphenylamine	0.0101-0.5045	0.9999	0.0013	0.0040	25
Disulfoton	0.0100-0.5001	0.9998	0.0013	0.0040	83
Endosulfan-sulfate	0.0100-0.5005	0.9978	0.0031	0.0093	-40
Endosulfan- $\alpha$	0.0100-0.5010	0.9991	0.0014	0.0041	-2
Endosulfan- $\beta$	0.0100-0.5007	0.9995	0.0022	0.0066	98
Epoxiconazole	0.0100-0.5010	0.9998	0.0012	0.0036	443
Fenamiphos	0.0100-0.5001	0.9966	0.0003	0.0009	507



(continued)

Pesticides	Linear range (mg/kg)	Correlation coefficient (R <sup>2</sup> )	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)	Matrix effect (%)
Fenpropathrin	0.0100-0.5005	0.9995	0.0003	0.0010	54
Hexythiazox	0.0100-0.5015	0.9999	0.0014	0.0042	-5
Imidacloprid	0.0100-0.5004	0.9998	0.0026	0.0079	-9
Metaflumizone	0.0100-0.5003	0.9999	0.0027	0.0082	10
Oxyfluorfen	0.0100-0.5005	0.9996	0.0023	0.0071	365
Phorate	0.0100-0.5002	0.9997	0.0003	0.0009	187
Pirimicarb	0.0100-0.5010	0.9998	0.0012	0.0036	44
Procymidone	0.0100-0.5015	0.9998	0.0019	0.0059	86
Profenofos	0.0100-0.5024	0.9995	0.0017	0.0051	613
Propiconazole	0.0100-0.5015	0.9981	0.0013	0.0038	98
Pyraclostrobin	0.0101-0.5025	0.9988	0.0019	0.0058	-4
Pyriproxyfen	0.0101-0.5040	0.9975	0.0003	0.0009	-11
Saflufenacil	0.0100-0.5001	0.9999	0.0024	0.0072	0
Spirodiclofen	0.0100-0.5015	0.9989	0.0031	0.0093	-5
Tebuconazole	0.0100-0.5015	0.9989	0.0004	0.0012	181
Terbufos	0.0101-0.5033	0.9999	0.0004	0.0012	78
Thiamethoxam	0.0100-0.5010	0.9980	0.0012	0.0037	30
Triadimefon	0.0100-0.5010	0.9998	0.0016	0.0049	96
Triadimenol	0.0100-0.5015	0.9997	0.0028	0.0084	216
Triazophos	0.0100-0.5020	0.9987	0.0022	0.0068	641
Trifloxystrobin	0.0100-0.5003	0.9995	0.0007	0.0022	-18

액의 검량선 기울기 차이를 통해 matrix effect를 분석하였다. Kmellár 등(2008)은 matrix effect를 0±20% mild, ±20-50% medium, ±50% 이상 strong으로 평가하였는데, 본 연구에서는 대부분의 농약이 ±50% 이상으로 matrix effect가 큰 것으로 나타나 matrix matched standard로 작성한 표준 검량선으로 정량분석하였다.

회수율 결과는 Table 7, 8과 같다. 식품 등 시험법 마련 표준절차에 관한 가이드라인(NIFDS, 2016)의 회수율 기준은 10 µg/kg 이하의 농도는 회수율 60-120%, 상대표준편차 (relative standard deviation, RSD) 32% 이하, 10 µg/kg 초과 100 µg/kg 이하의 농도는 회수율 70-120%, 상대표준편차 22% 이하, 100 µg/kg 초과 1,000 µg/kg 이하의 농도는 회수율 70-110%, 상대표준편차 18% 이하로 제시하고 있다. LC-MS/MS 분석대상 농약성분들의 경우는 회수율을 모두 만족하였다(Table 8). GC-MS/MS 분석대상 농약성분들은 0.01

mg/kg 농도 수준에서는 disulfoton, terbufos 등 2항목의 농약을 제외하고 회수율을 만족하였고, 0.1, 0.5 mg/kg 농도 수준에서는 disulfoton, terbufos, dicloran, diphenylamine, phorate 등 5항목의 농약을 제외하고 회수율을 만족하였다(Table 7). 회수율을 만족하지 않은 5항목의 경우 screening 용도로는 분석이 가능하다고 보아, 본 방법은 연구수행에 적합한 것으로 판단하였다.

커피원두는 일반적으로 분석하기 어려운 매트릭스를 가지고 있다(Pizzutti 등, 2012). 본 연구에서 LC-MS/MS 분석대상 농약성분들의 matrix effect는 대부분이 0±20%로 나타났고, GC-MS/MS 성분들의 matrix effect는 대부분이 50% 이상으로 나타났다. Matrix effect 보정을 위하여 matrix-matched standard로 정량을 하였으나, GC-MS/MS 분석시 내부표준물질 첨가나 analyte protectants(APs) 사용 등으로 matrix effect를 줄일 수 있는 추가적인 연구가 필요할 것으로 보인다.

**Table 7. Average recovery and RSD<sup>1)</sup> of pesticides spiked in green coffee bean at three different concentrations with GC-MS/MS**

Pesticides	Concentration (mg/kg)		
	0.01	0.1	0.5
Captan	115.7 (5.8) <sup>2)</sup>	106.9 (2.1)	93.7 (4.9)
Chlorpyrifos	86.3 (6.4)	71.7 (2.6)	72.0 (3.8)
Cyhalothrin	119.8 (4.1)	95.3 (1.8)	90.2 (4.0)
Cypermethrin	98.7 (4.1)	90.2 (2.4)	87.1 (3.7)
Cyproconazole	108.3 (0.5)	101.9 (1.2)	86.9 (4.9)
Dicloran	79.3 (5.2)	63.6 (0.3)	49.2 (5.5)
Diphenylamine	66.3 (9.1)	52.5 (8.1)	39.5 (9.8)
Disulfoton	44.0 (5.8)	48.2 (2.1)	55.9 (4.9)
Endosulfan-sulfate	74.3 (7.4)	78.5 (5.4)	74.3 (3.8)
Endosulfan- $\alpha$	118.7 (4.6)	80.3 (1.7)	70.1 (9.2)
Endosulfan- $\beta$	77.7 (13.5)	97.8 (2.8)	79.6 (4.9)
Epoxiconazole	105.3 (2.2)	107.2 (2.3)	87.1 (4.3)
Fenamiphos	60.3 (5.8)	103.0 (2.1)	91.2 (4.9)
Fenpropathrin	76.9 (3.0)	100.0 (2.5)	95.0 (4.2)
Oxyfluorfen	93.7 (2.2)	101.6 (4.8)	79.7 (3.8)
Phorate	60.7 (5.8)	46.9 (2.1)	50.2 (4.9)
Pirimicarb	90.3 (3.4)	78.7 (1.9)	82.4 (1.8)
Procymidone	110.0 (9.0)	97.3 (2.0)	78.5 (5.7)
Profenofos	82.3 (3.5)	82.5 (1.8)	87.4 (1.9)
Propiconazole	118.0 (5.8)	103.3 (2.1)	96.0 (4.9)
Tebuconazole	68.3 (5.8)	97.5 (2.1)	84.5 (4.9)
Terbufos	41.3 (5.8)	47.9 (2.1)	54.0 (4.9)
Triadimefon	114.0 (5.3)	103.4 (1.9)	82.7 (3.8)
Triadimenol	99.3 (2.9)	109.9 (1.8)	86.7 (5.2)
Triazophos	111.7 (5.8)	91.4 (2.1)	75.7 (4.9)

<sup>1)</sup>RSD, relative standard deviation.<sup>2)</sup>Recovery, % (RSD, %).

### 커피원두의 잔류농약 분석 결과

온라인에서 유통 중인 커피원두의 잔류농약 분석 결과를 Table 9에 나타내었다. 총 80건 중 15건(18.8%)에서 농약이 검출되었다. 원산지별로 살펴보면 브라질 11건, 콜롬비아 2건, 케냐 1건, 인도 1건에서 잔류농약이 검출되었고, 품종별로 살펴보면 아라비카종 65건 중 15건에서 농약이 검출되었고, 로부스타종은 모두 불검출이었다. 브라질의 경우는 수거

**Table 8. Average recovery and RSD<sup>1)</sup> of pesticides spiked in green coffee bean at three different concentrations with LC-MS/MS**

Pesticides	Concentration (mg/kg)		
	0.01	0.1	0.5
Aldicarb	76.6 (4.1) <sup>2)</sup>	72.1 (1.2)	77.6 (1.6)
Azoxystrobin	103.8 (4.5)	102.5 (1.1)	88.6 (4.2)
Benzovindiflupyr	116.8 (6.1)	99.0 (7.9)	102.3 (12.0)
Boscalid	107.9 (5.5)	98.6 (1.9)	88.9 (1.7)
Carbendazim	119.9 (0.7)	91.1 (0.8)	84.0 (4.4)
Carbofuran	105.7 (1.3)	88.0 (0.7)	83.7 (3.0)
Chlorantraniliprole	99.0 (6.9)	96.3 (4.5)	86.4 (9.1)
Clothianidin	80.8 (11.9)	107.3 (3.4)	98.0 (3.7)
Cyantraniliprole	97.8 (8.2)	97.5 (6.4)	96.3 (1.5)
Hexythiazox	104.4 (3.3)	92.9 (0.8)	94.3 (0.3)
Imidacloprid	97.8 (2.7)	89.7 (2.0)	93.4 (2.4)
Metaflumizone	118.1 (14.4)	98.7 (3.1)	96.0 (1.7)
Pyraclostrobin	106.5 (6.2)	95.0 (0.8)	91.6 (3.1)
Pyriproxyfen	88.3 (0.2)	95.0 (3.5)	91.9 (2.2)
Saflufenacil	116.3 (1.9)	84.2 (2.1)	82.3 (1.7)
Spirodiclofen	104.6 (2.7)	94.9 (0.9)	75.3 (4.1)
Thiamethoxam	103.6 (5.9)	99.8 (1.4)	73.7 (2.7)
Trifloxystrobin	114.9 (2.6)	95.5 (6.3)	86.5 (4.6)

<sup>1)</sup>RSD, relative standard deviation.<sup>2)</sup>Recovery, % (RSD, %).

한 시료 11건 모두에서 농약이 검출되었다. 대부분의 나라가 소규모 커피농장에서 커피원두를 생산하는 반면, 브라질은 자본집약적인 대규모 농장을 갖추고 있고, 재배 고도가 낮아서 기계식 영농이 가능함에 따라 생산성을 늘리기 위한 비료나 농약 투입량이 많은 것으로 보고되고 있다(Chmielewska와 Souza, 2011; Lewin 등, 2004; Pignati 등, 2017). 따라서 다른 국가에 비해 브라질산 커피원두의 잔류농약 검출율이 높게 나타난 것으로 사료된다.

품종별로는 아라비카종에서만 검출되었는데, 이는 아라비카종이 로부스타종보다 카페인 함량이 낮고 질병에 취약한 품종이라 상대적으로 농약 사용량이 많았기 때문인 것으로 판단된다.

검출된 농약은 chlorpyrifos, triadimenol, thiamethoxam, imidacloprid, clothianidin 등 총 5종으로 triadimenol은 살균제이고, 나머지 4종은 살충제이다. 검출시료 중 브라질산을

Table 9. Detected pesticide residue in green coffee beans

Country of origin	No. of samples	No. of detected	Species of coffee plants	Pesticides	Concentration (mg/kg)	MRL <sup>1)</sup> (mg/kg)
Brazil	11	11	Arabica <sup>2)</sup>	Imidacloprid (10) <sup>3)</sup>	0.0053-0.0342 <sup>4)</sup>	0.7
				Thiamethoxam (6)	0.0065-0.0241	0.1
				Clothianidin (5)	0.0087-0.0215	0.05
				Triadimenol (4)	0.0051-0.0082	0.15
Colombia	9	2	Arabica	Chlorpyrifos	0.0066-0.0086	0.05
Kenya	8	1	Arabica	Chlorpyrifos	0.0079	0.05
India	7	1	Arabica	Chlorpyrifos	0.0063	0.05

<sup>1)</sup>MRL, maximum residue limit.

<sup>2)</sup>*Coffea arabica*.

<sup>3)</sup>Frequency of detection.

<sup>4)</sup>Minimum concentration-maximum concentration.

제외한 콜롬비아산 2건, 케냐산 1건, 인도산 1건에서는 모두 chlorpyrifos만 검출이 되었고, 검출농도는 0.0063-0.0086 mg/kg이었다. 브라질산 커피원두에서는 총 4종의 농약이 검출되었는데, imidacloprid(10), thiamethoxam(6), clothianidin(5), triadimenol(4) 순으로 검출빈도가 높았다. 식품의약품안전처 「식품의 기준 및 규격」(고시 제2019-89호)에서 제시된 잔류농약허용기준(maximum residues limits, MRLs)을 초과한 시료는 없었다.

커피원두에 대한 잔류농약 모니터링은 수입 통관 절차에서 이루어지는 경우가 대부분이다. 커피원두의 잔류농약에 대한 연구논문은 대부분 분석방법 등에 관한 내용으로 연구차원의 잔류농약 모니터링 연구는 드문 실정이다. 미국 Food and Drug Administration(FDA) 모니터링 원자료를 통해 커피원두의 잔류농약 검출이력을 살펴본 결과(FDA, 2020), 2017년에는 콜롬비아산에서 chlorpyrifos가 검출되었고, 2016년에는 브라질산에서 clothianidin, imidacloprid, thiamethoxam, flutriafol 등 4종, 페루산에서 piperonyl butoxide, 잠비아산에서 azoxystrobin이 검출되었다. 2015년에는 브라질산에서 clothianidin, thiamethoxam, triadimenol, chlorpyrifos, cyproconazole 등 5종이 검출되었고, 멕시코산에서 piperonyl butoxide, 케냐산에서 pyraclostrobin이 검출되었다. 일본은 후생노동성 홈페이지에서 잔류농약 부적합 자료를 공개하고 있는데, 수입식품의 경우 원산지 가 따로 표시되어 있지 않고 수입으로만 표시되어 있다. 2014년부터 2018년까지의 자료를 살펴본 결과, 2,4-D, endosulfan, chlorpyrifos, triadimenol, pyraclostrobin, flutriafol cyproconazole, deltamethrin & tralomethrin, propoxur 등의 부적합 이력이 있었다(MHLW, 2020). 미국과 일본에서 검출 및 부적합 이력이 있는 농약 성분 중 piperonyl butoxide, 2,4-D, flutriafol, deltamethrin &

tralomethrin, propoxur 등은 국내 잔류농약허용기준이 설정되어 있지 않으므로 향후 추가적인 기준 설정이 필요할 것으로 보인다.

Chlorpyrifos는 유기인계 살충제로 신경전달물질인 아세틸콜린의 분해효소 활성을 저해함으로써 살충력을 발휘한다. 친유성이라 곤충의 체내에 쉽게 침투하고, 식물의 경엽으로부터 침투가 쉬워 주로 접촉독제, 침투성 살충제, 식독제로도 작용한다(Kim 등, 2014; Kim 등, 2020a). Triadimenol은 triazole계 살균제로 세포막 성분인 ergosterol의 생합성을 저해하여 살균 작용을 나타내며, 침투이행성이 높다(Chu 등, 2016; Kim 등, 2020b). Thiamethoxam, imidacloprid, clothianidine은 모두 neonicotinoid 계통의 살충제로 침투이행성이 높고, 해충의 니코틴성 아세틸콜린 수용체에 작용해 자극전달을 과다하게 함으로써 해충을 치사시키는 것으로 알려져 있다(Matsuda 등, 2001; Zhang 등, 2000). 기존에 많이 사용되고 있는 유기인계, 카바메이트계, 합성 pyrethroid계 살충제와는 그 기작이 상이하여 이들 살충제에 저항성을 나타내는 해충에 대하여 저약량으로도 높은 살충 활성을 보이는 특징이 있다(Jang 등, 1998; Kim 등, 2020c). 검출된 농약들은 모두 침투성이 높은 농약으로 작물체 내부로 흡수 이동되어 약제가 처리되지 않은 부분까지 유효성분이 이행함으로써 약효가 고르게 나타나고, 약효 지속 기간이 길게 나타나는 특징이 있다.

커피원두의 잔류농약 검출률 및 검출농도가 낮은 이유는 커피열매의 수확 후 이루어지는 가공 과정에서 세척 및 건조 등의 공정을 통해 외피, 과육, 내과피까지 제거되면서 잔류량이 감소하였기 때문이라 생각된다. 또한 커피원두는 음용을 위해 로스팅(roasting)이라는 가공 과정이 필요한데, Mekonen 등(2015)과 Sakamoto 등(2012)의 연구 결과에 따르면 로스팅 후 잔류농약 검출농도는 더욱 낮아질 것으로 예상된다.

본 연구를 통해 온라인에서 유통 중인 커피원두의 잔류농약 안전성을 확인하였다. 커피원두 15건에서 검출된 농약은 모두 잔류농약허용기준(MRLs) 이하의 안전한 수준이었으나, 커피 소비가 점점 늘어나고 시장 규모가 커짐에 따라 추가적인 기준 설정 및 지속적인 모니터링이 필요할 것으로 사료된다.

## 요 약

커피원두의 잔류농약 실태조사를 위해 온라인에서 유통 중인 커피원두 80건을 수거하여 QuEChERS 법으로 전처리한 후 GC-MS/MS, LC-MS/MS를 이용해 분석하였다. 유효성 검증 결과, 검출한계는 0.0003-0.0031 mg/kg, 정량한계는 0.0009-0.0093 mg/kg으로 나타났으며, 결정계수( $R^2$ )는 모두 0.99 이상이었다. 회수율은 0.01 mg/kg 농도 수준에서 농약 2종을 제외하고 만족하였고, 0.1, 0.5 mg/kg 농도 수준에서는 농약 5종을 제외하고 만족하였다. 총 41종의 잔류농약 성분에 대해 조사한 결과, 커피원두 80건 중 15건(18.8%)에서 5종의 잔류농약이 검출되었다. 원산지별로 살펴보면 브라질산 11건, 콜롬비아산 2건, 케냐산 1건, 인도산 1건이었고, 품종은 모두 아라비카종이었다. 검출농약은 살충제 4종, 살균제 1종으로 chlorpyrifos는 유기인계 살충제, triadimenol은 triazol계 살균제, imidacloprid, thiamethoxam, clothianidin은 모두 neonicotinoid계 살충제이다. 커피원두 15건에서 검출된 농약은 모두 잔류농약허용기준 이하의 안전한 수준이었으나, 커피 소비가 날로 증가함에 따라 지속적인 모니터링이 필요할 것으로 보인다.

## Conflict of interests

The authors declare no potential conflict of interest.

## ORCID

Ji-Hee Son <https://orcid.org/0000-0002-5348-5529>

## References

- Anastassiades M, Lehotay SJ, Stajnbaher D, Schenck FJ. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce. *J AOAC Int*, 86, 412-431 (2003)
- Avelino J, Cristancho M, Georgiou S, Imbach P, Aguilar L, Bornemann G, Laderach P, Anzueto F, Hruska AJ, Morales C. The coffee rust crises in Colombia and Central America (2008-2013): Impacts, plausible causes and proposed solutions. *Food Secur*, 7, 303-321 (2015)
- Bidel S, Tuomilehto J. The emerging health benefits of coffee with an emphasis on type 2 diabetes and cardiovascular disease. *Eur Endocrinol*, 9, 99-106 (2013)
- Bliss S. Coffee biomes. *Geogr Bull*, 49, 29 (2017)
- Bresin B, Piol M, Fabbro D, Mancini MA, Casetta B, Del Bianco C. Analysis of organo-chlorine pesticides residue in raw coffee with a modified “quick easy cheap effective rugged and safe” extraction/clean up procedure for reducing the impact of caffeine on the gas chromatography-mass spectrometry measurement. *J Chromatogr A*, 1376, 167-171 (2015)
- Chmielewska D, Souza D. The Food Security Policy Context in Brazil: Country Study, Brasilia, Brazil, 22, p 14-16 (2011)
- Chu SH, Liao PH, Chen PJ. Developmental exposures to an azole fungicide triadimenol at environmentally relevant concentrations cause reproductive dysfunction in females of medaka fish. *Chemosphere*, 152, 181-189 (2016)
- Consonni R, Cagliani LR, Cogliati C. NMR based geographical characterization of roasted coffee. *Talanta*, 88, 420-426 (2012)
- Damon A. A review of the biology and control of the coffee berry borer, *Hypothenemus hampei* (Coleoptera: Scolytidae). *Bull Entomol Res*, 90, 453-465 (2000)
- FDA. Pesticide Residue Monitoring Program Reports and Data. <https://www.fda.gov/food/pesticides/pesticide-residue-monitoring-program-reports-and-data> (2020) (accepted May 2021)
- HRI. Weekly Economic Review. Hyundai Research Institute, Jongno, Korea, 848, 19-25, p 4 (2019)
- KCS. Trend of Exports and Imports. Korea Customs Service, Daejeon, Korea, p 115 (2018a)
- KCS. Trade Statistics for Export/Import, Import performance by Item and Country. <https://unipass.customs.go.kr/ets/index.do> (2018b) (accepted Oct 2020)
- KCS. Trend of Exports and Imports. Korea Customs Service, Daejeon, Korea, p 115 (2019)
- KCA. Roast Matster. 2nd ed, Korea Coffee Association, Coffee Today, Seoul, Korea, p 52-53 (2019)

- Kim JY, Lee SM, Lee HJ, Chang MI, Kang NS, Kim NS, Rhee GS. Monitoring and risk assessment of pesticide residues for circulated agricultural commodities in Korea-2013. *J Appl Biol Chem*, 57, 235-242 (2014)
- Kim DH, Yeon SJ, Jang KI. Quality characteristics and antioxidant activity of espresso coffee prepared with green bean fermented by lactic acid bacteria. *J Korean Soc Food Sci Nutr*, 45, 1799-1807 (2016)
- Kim JE, Kim JH, Lee YD, Lim CH, Heo JH. The Latest Agrochemicals, 2nd ed, Sigma Press, Seoul, Korea, p 297-299 (2020a)
- Kim JE, Kim JH, Lee YD, Lim CH, Heo JH. The Latest Agrochemicals, 2nd ed, Sigma Press, Seoul, Korea, p 308-309 (2020b)
- Kim JE, Kim JH, Lee YD, Lim CH, Heo JH. The Latest Agrochemicals, 2nd ed, Sigma Press, Seoul, Korea, p 345-346 (2020c)
- Kmellar B, Fodor P, Pareja L, Ferrer C, Martínez-Uroz MA, Valverde A, Fernandez-Alba AR. Validation and uncertainty study of a comprehensive list of 160 pesticide residues in multi-class vegetables by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J Chromatogr A*, 1215, 37-50 (2008)
- Lee MJ, Kim SE, Kim JH, Lee SW, Yeum DM. A study of coffee bean characteristics and coffee flavors in relation to roasting. *J Korean Soc Food Sci Nutr*, 42, 255-261 (2013)
- Lee SH. All about Espresso. 2nd ed, Seoul Commune, Seoul, Korea, p 24-26 (2020a)
- Lee SH. All about Espresso. 2nd ed, Seoul Commune, Seoul, Korea, p 42-46 (2020b)
- Lehotay SJ. Determination of pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate: Collaborative study. *J AOAC Intl*, 90, 485-520 (2007)
- Lewin B, Giovannucci D, Varangis P. Coffee Markets: New Paradigms in Global Supply and Demand. World Bank Agriculture and Rural Development Discussion Paper, Washington DC, USA, 3, p 4-8 (2004)
- Matsuda K, Buckingham SD, Kleier D, Rauh JJ, Grauso M, Sattelle DB. Neonicotinoids: Insecticides acting on insect nicotinic acetylcholine receptors. *Trends Pharmacol Sci*, 22, 573-580 (2001)
- Mekonen S, Ambelu A, Spanoghe P. Effect of household coffee processing on pesticide residues as a means of ensuring consumers' safety. *J Agric Food Chem*, 63, 8568-8573 (2015)
- MFDS. Year Book of Imported Food Inspection. Ministry of Food and Drug Safety, Cheongju, Korea, p 41 (2019)
- MHLW. Test results for residual pesticides in food for 2014-2018. [https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/kenkou\\_iryuu/shokuhin/zanryu/index.html](https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/kenkou_iryuu/shokuhin/zanryu/index.html) (2020) (accepted May 2021).
- Moreira AS, Nunes FM, Domingues MR, Coimbra MA. Coffee melanoidins: Structures, mechanisms of formation and potential health impacts. *Food Funct*, 3, 903-915 (2012)
- NIFDS. Guidelines on Standard Procedures for Preparing Analysis Method. National Institute of Food and Drug Safety Evaluation, Cheongju, Korea, p 15-16 (2016)
- Oliveira LAB, Pacheco HP, Scherer R. Flutriafol and pyraclostrobin residues in Brazilian green coffees. *Food Chem*, 190, 60-63 (2016)
- Pignati WA, Lima FANDS, Lara SSD, Correa MLM, Barbosa JR, Leao LHDC, Pignatti MG. Spatial distribution of pesticide use in Brazil: A strategy for Health Surveillance. *Cien Saude Colet*, 22, 3281-3293 (2017)
- Pizzutti IR, de Kok A, Cardoso CD, Reichert B, de Kroon M, Wind W, Righi LW, da Silva RC. A multi-residue method for pesticides analysis in green coffee beans using gas chromatography - Negative chemical ionization mass spectrometry in selective ion monitoring mode. *J Chromatogr A*, 1251, 16-26 (2012)
- Ranheim T, Halvorsen B. Coffee consumption and human health - Beneficial or detrimental? Mechanisms for effects of coffee consumption on different risk factors for cardiovascular disease and type 2 diabetes mellitus. *Mol Nutr Food Res*, 49, 274-284 (2005)
- Reichert B, Kok A, Pizzutti IR, Scholten J, Cardoso CD, Spanjer M. Simultaneous determination of 117 pesticides and 30 mycotoxins in raw coffee, without clean-up, by LC-ESI-MS/MS analysis. *Anal Chim Acta*, 1004, 40-50 (2018)
- Sakamoto K, Nishizawa H, Manabe N. Behavior of pesticides in coffee beans during the roasting process. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi*, 53, 233-236 (2012)
- Silva MDC, Varzea V, Guerra-Guimaraes L, Azinheira HG, Fernandez D, Petitot AS, Nicole M. Coffee resistance to the main diseases: Leaf rust and coffee berry disease.

Braz J Plant Physiol, 18, 119-147 (2006)

Zhang A, Kaiser H, Maienfisch P, Casida JE. Insect nicotinic acetylcholine receptor: Conserved neonicotinoid

specificity of [<sup>3</sup>H] imidacloprid binding site: Conserved neonicotinoid specificity of [<sup>3</sup>H] imidacloprid binding site. J Neurochem, 75, 1294-1303 (2000)