

## 군납 농산물 중 카바메이트계 농약의 모니터링

박종고\* · 나익주

제3식품검사대

요약 : 본 연구는 2005년 1월부터 12월까지 경기도와 인천지역에 납품된 14종 농산물 356점 중 카바메이트계 농약 10종 (aldicarb, bendiocarb, carbaryl, carbofuran, ethiofencarb, fenobucarb, methiocarb, mehtomyl, isoprocarb, propoxur)을 분석하였다. 대상 농산물 356점중 카바메이트계 농약이 12건 검출율(2.53%)이 검출되었으며, 그 중 2종류의 농약이 검출된 농산물은 1건으로 0.27% 이었다. 군납 농산물중 methomyl(0.84%)로 가장 많이 검출되었으며, carbofuran(0.56%), ethiofencarb(0.56%), carbaryl(0.28%) 순으로 나타났다. Aldicarb, bendiocarb, fenobucarb, methioarb, isoprocarb, propoxur 은 시료에서 검출되지 않았다. 검출된 농약은 상추에서 ethiofencarb(0.29 ppm), 고추에서 carbofuran(0.24 ppm), 시금치에서 methomyl(0.23 ppm), carbaryl(0.01 ppm), 배추에서 carbofuran(0.20 ppm), 오이에서 methomyl(0.12 ppm), 쑥갓에서 ethiofencarb(0.01 ppm), 파에서 methomyl(0.01 ppm) 이었으나 모두 MRL 미만으로 안전하였다. (2006년 11월 23일 접수, 2006년 12월 23일 수리)

색인어 : 농약 잔류량, 카바메이트계농약, 농산물

### 서 론

1980년대 후반부터 농업 생산기술이 발달함에 따라 먹거리의 풍요시대에 접어들면서 먹거리의 안전성에 대한 욕구가 증대되었다. 농약으로 병해충에 대한 방제효과로 식량 증산이 중요하였으나 농약의 안전성과 농약을 사용하여 생산한 농산물의 안전성을 확보하기 위한 노력이 필요하게 되었다(정, 1996). 때로는 농약은 우리들의 생활환경을 오염시키고 생태계에 영향을 미칠뿐만 아니라 식품을 오염, 잔류된다는 점에서 식품위생, 즉 국민 보건상 문제가 되기도 한다. 농약의 이러한 양면성 때문에 최근에는 그 개발 과정에서부터 병해충이나 잡초에 대한 효능뿐만 아니라 인간에 대한 위해성 및 안전성을 중시하고 있다(김 등, 1997). 식품의 안전성에 대한 우려는 소비자 인식조사에서 잘 나타나고 있는데, 식품오염 물질 중 가장 문제시 되는 오염물질 가운데 잔류농약, 식품첨가물, 중금속이 전체 88%에 이르고 농약 오염도에 대한 인식은 75%이상 심각한 것으로 조사 되었다(이와 이, 1989; 환경청, 1982).

따라서 본 연구는 군납농산물 중 카바메이트계 농약의 잔류실태를 정확히 파악함으로써 군납 농산물의 안전성 여부를 파악하고 군 장병들의 보건위생상 위

해 예방에 유용한 정보를 제공함과 동시에 군납 농산물 생산자들에게는 농약안전사용기준을 준수하도록 계도하기 위하여 2005년 1월부터 12월까지 경기, 인천지역에 납품된 군납 농산물을 대상으로 카바메이트계 10종에 대한 농약잔류량을 분석하였다.

### 재료 및 방법

#### 실험재료

2005년 1월부터 12월까지 경기 인천지역에 납품된 군납농산물중 과채류(고추, 오이, 호박, 참외, 수박) 153점, 엽채류(미나리, 배추, 상추, 시금치, 쑥갓, 양배추, 파) 155점, 버섯류(느타리버섯, 표고버섯) 33점, 콩나물 15점 등 총 356점을 분석하였다(표 1). 그리고 조사대상 농약으로는 카바메이트계농약 10종(aldicarb, bendiocarb, carbaryl, carbofuran, ethiofencarb, fenobucarb, methiocarb, methomyl, isoprocarb, propoxur)을 대상으로 하였다.

#### 시료의 전처리

군납 농산물 중 카바메이트계 농약의 분석을 위한 시료의 전처리 방법은 다음과 같다(식품공전, 2002; 국립농산물품질관리원, 2004). 당근과 같이 크고 단단한 것들은 먼저 칼로 대강 자른 후 분쇄를 대형 분쇄

\*연락처자

Table 1. List of monitored and number of samples analyzed agricultural products

Group agricultural product	commodity	No. of sample
Fruit vegetables (153)	Pepper	64
	Cucumber	59
	Pumpkin	26
	Melon	2
	Water melon	2
Leafy vegetables (155)	Korean cabbage	21
	Spinach	16
	Lettuce	10
	Crown daisy	6
	Cabbage	43
Mushrooms (33)	Green onion	59
	Agaric	17
	P'yogo	16
The others (15)	Bean sprouts	15
Total		356

기(BL349LB7, LISTED, USA)에 넣고 분쇄한 시료 50 g을 달아 혼합추출분쇄기(omni mixer)병에 넣고 acetonitrile 100 mL를 넣은 후 혼합추출분쇄기로 2~3 분간 균질화한다. 이를 감압여과 한 후 여액을 염화 나트륨 10~15 g이 들어있는 150 mL의 분리병에 담고 마개(teflon-lined)를 막은 후 1분간 세게 흔들여 섞었으며 약 1시간 정치하여 acetonitrile층과 물층을 분리시켰다. 상정액(acetonitrile층) 20 mL를 50 mL의 비이커에 취하여 40°C 이하의 수욕조 중에서 질소가스로 용매가 소량 남을 때까지 날려 보낸 후 이 농축액에 1% methyl alcohol 함유 dichloromethane 4 mL를 넣고 Vortex mixer로 벽면의 잔류물을 완전히 녹였다. 그런 다음 미리 준비된 NH<sub>2</sub>-Florisil cartridge(Wates, sep-pak vac 5cc)에 dichloromethane 5 mL를 초당 2~3 방울 정도의 속도로 유출하여 버린다음, 농축액을 NH<sub>2</sub>-Florisil cartridge 상단에 넣고 초당 1~2방울 정도의 속도로 용출시켜 시험관에 받고, NH<sub>2</sub>-Florisil cartridge가 용매에 젖어 있는 상태에서 1% methyl alcohol 함유 dichloromethane 7 mL를 용출하여 시험관에 첨가하였다. 용출액은 40°C 이하 수욕조 중에서 낮은유속의 질소로 용매를 날려 보낸 후 methyl alcohol 2 mL로 녹여 membrane filter(PTFE 0.45 μm)로 여과하여 1 mL씩 2개의 vial에 담아 마개한 후 HPLC를 이용하여 카바메이트계 잔류농약분석을 분석하였다.

**HPLC와 Pickering System 분석**

표준품은 methyl alcohol에 녹여 1,000 mg kg<sup>-1</sup>이 되도록 만든 후, 냉장고에 보관하여 사용하였다. 추출 및 정제에 사용된 acetonitrile, dichloromethane, methyl alcohol등은 잔류농약 HPLC용으로 구입하여 사용하였다. OPA시약은 o-phthalaldehyde를 50 mg을 취하여 methyl alcohol 5 mL에 천천히 녹인 후 500 mL의 플라스크에 옮긴 다음 sodium tetraborate decahydrate 19.1 g를 1 L의 물에 녹인 완충용액을 사용하여 희석하였다. 필터는 Whatman 0.45 μm를 사용하여 2-mercaptoethanol 100 μL를 첨가하여 조제 한 시약을 밀봉한 후 차광하여 사용하였다. 가수분해용 0.05 N NaOH는 탄산가스를 제거시킨 액체 1 N NaOH 용액을 희석하여 사용하였다. 군납 농산물에 잔류되어 있는 카바메이트계 농약을 HPLC로 분석하기 위하여 컬럼은 HPLC용 카바메이트계 농약 분석용 컬럼(Waters, carbamate analysis 3.9 × 150 mm)를 사용하였고, 컬럼 온도는 40°C를 유지하였으며, 이동상인 증류수와 메탄올은 0~30분까지 시간에 따라 비율을 달리 하였고, 유속은 1.0 mL min<sup>-1</sup>으로 하였다. 검출기는 형광 검출기를 사용하였으며, 파장은 Ex. 339, Em. 445로 하였고, reaction pump의 유속은 0.8 mL min<sup>-1</sup>(NaOH 0.4 mL min<sup>-1</sup>, OPA 0.4 mL min<sup>-1</sup>)로 하였으며, 분석조건은 표 2와 같다.

**결과 및 고찰**

**회수율 및 검출한계**

10종 농약의 혼합 표준용액 5 mL를 잔류농약이 검출되지 않은 균질화한 시료 50 g 카바메이트계 10종 농약을 넣어 회수율을 측정된 결과 농약에 따라 차이는 있으나 82.0~98.7% (표 3)로서, 다성분동시분석시 요구되는 70~120% 범위 이었다.(일본식품위생학회, 1993; 홍 등, 1997; California, 1998; 국립농산물품질관리원, 2004).

검출한계는 aldicarb, bendiocarb, carbaryl, carbofuran, ethiofencarb, fenobucarb, methiocarb, methomyl, isoprocarb, propoxur는 0.001~0.003 ppm 으로 표 3과 같다.

**농약의 검출 빈도**

군납 농산물중 잔류농약분석 결과 표 4에서 보듯이 총 356점 중 농약이 검출된 군납 농산물은 12건으로써 검출률은 2.53%로 나타났다. 검출률은 썩갯(16.66%), 시금치(12.50%), 상추(10.00%), 배추(4.76%),

Table 2. HPLC Condition for the analysis of carbamate pesticides in agricultural products for the army

Instrument	Waters 2690		
Column	Carbamate analysis column (Waters 3.9 × 150mm)		
Flow rate (mL min <sup>-1</sup> )	1.0		
Programmed mobile phase flow rate	Time (min)	Distilled water (%)	Methanol (%)
	00.00	82	18
	00.50	82	18
	23.00	30	23
	23.01	0	100
	26.00	0	100
	26.01	82	18
	30.00	82	18
Wave length (nm)	Ex. 339, Em. 445		
Pickering system	Younlin M 925		
Flow rate (mL min <sup>-1</sup> )	0.8 (OPA : 0.4, 0.05N NaOH : 0.4)		
Column temp.	40°C		
Reactor temp.	80°C		

Table 3. Recoveries and limits of detection (LODs) of the test

Pesticide	Recovery (%)	Limit of detection (mg kg <sup>-1</sup> )
Aldicarb	83	0.001
Bendiocarb	88	0.001
Carbaryl	85.5	0.01
Carbofuran	85	0.01
Ethiofencarb	88.9	0.01
Fenobucarb	90.5	0.01
Methiocarb	90	0.001
Methomyl	87	0.001
Isoprocarb	98.5	0.001
Propoxur	82	0.01

순으로 검출되었으며, 오이와 파는 1.69%로 검출률이 같았고, 고추가 1.56%로 가장 낮은 검출률을 보였다. 오이, 배추, 상추, 썩갓, 파, 느타리버섯에서는 1종 농약이 검출되었고, 시금치(1건)에선 2종류의 농약이 검출되었다. 그러나 호박, 참외, 수박, 양배추, 느타리, 표고버섯, 콩나물은 농약이 검출되지 않았다. 농약검출률은 표 5에서 보는바와 같이 카바메이트계농약 10종의 농약중 4종의 농약이 검출되었으며 methomyl (0.84%), carbofuran(0.56%), ethiofencarb(0.56%) carbaryl (0.28%) 순으로 차지하였다.

그러나 나머지농약인 aldicarb, bendiocarb, fenobucarb,

methiocarb, isoprocarb, propoxur은 검출되지 않았다

#### 카바메이트농약 잔류성

Kwon 등(2000)이 조사한 자료에 의하면 유통 농산물 등 24종을 대상으로 잔류농약을 검사한 결과 1.79%이 검출되어 군납농산물 검출률 2.53% 보다 조금 낮은 수치가 나왔지만 비교적 유사한 경향을 보였고, Kim 등(2000)은 유통 과채류 12종을 대상으로 잔류농약 검사를 한 결과 21.1% 검출률을 보였다. 그리고 Hwang 등(2004)이 조사한 십자화과 채소류의 카바메이트계농약의 잔류량이 0.14~14.81 ppm의 검출률을 보여, 군납 농산물의 검출된 카바메이트계 농약의 잔류량인 0.28~0.84 ppm 비해 많은 수치를 보였다. 특히 브루콜린의 최고 수치인 14.81 ppm과 배추의 잔류량 7.92 ppm과 비교할 때 최고 검출율이 0.2 ppm에 잔류량은 아주 농도이었다. Kim 등(2000)이 조사한 엽경채소류의 농약 잔류량의 검출된 농약 수치가 0.0004~0.06 ppm으로 조사되었고, 가장 높게 검출된 상추(0.06 ppm)도 군납 농산물 상추의 최고 검출률인 2.9 ppm에 비해 아주 낮은 수치를 나타내, 모든 수치에서 군납 농산물보다 아주 낮은 경향을 보였으며, Hwang 등(2004)과 아주 비교되는 경향을 보였다. 검출된 농약의 종류별 분포양상은 표 6, 7에서와 같이 조사대상 농약 10종 중 methomyl 등 4종이 검출되었으며 잔류농약검출시료의 농약잔류량은 0.01~2.9 ppm의 범위였는데, 그 수준은 ethiofencarb > carbo-

Table 4. Detection frequency of pesticides in agricultural products

Food	Sample	No. of samples detected with pesticide			Detection rate(%)
		2 pesticides detected	1 pesticide detected	Total	
Total	356	1	7	8	2.53
Cucumber	59	-	1	1	1.69
Korean cabbage	21	-	1	1	4.76
Spinach	16	1	1	2	12.50
Lettuce	10	-	1	1	10.00
Crown daisy	6	-	1	1	16.66
Green onion	59	-	1	1	1.69
Pepper	64	-	1	1	1.56
The other	121	-	-	-	-

Table 5. Detection rate of pesticides in agricultural products

Pesticides	Sample	Sample detected	Detection rate(%)
Methomyl	356	3	0.84
Carbofuran	356	2	0.56
Ethiofencarb	356	2	0.56
Carbaryl	356	1	0.28

furane > methomyl > carbaryl 순이었다. 그러나 본 연구에서 보듯 상추에서 검출된 ethiofencarb(2.9 ppm), 고추에서 검출된 carbofuran(0.24 ppm), 시금치에서 검출된 methomyl(0.23 ppm), carbaryl(0.01 ppm), 배추에서 검출된 carbofuran(0.20 ppm), 오이에서 검출된 methomyl(0.12 ppm), 쑥갓에서 검출된 ethiofencarb(0.01 ppm) 그리고 파에서 검출된 methomyl(0.01 ppm)은 모두 MRL 미만으로 잔류하였지만 농약잔류 여부를 지속적으로 조사하여 관리하는 것이 바람직하리라 생각된다.

본 연구결과에서는 군납 농산물 중 카바메이트계

Table 6. Maximum residue limits(ppm) of carbamate pesticide in Korea

Food	Pesticide	MRL
Cucumber	Methomyl	0.2
Korean cabbage	Carbofuran	0.5
	Carbaryl	0.5
Spinach	Methomyl	0.5
	Ethiofencarb	10.0
Crown daisy	Ethiofencarb	-
Green onion	Methomyl	0.2
Pepper	Carbofuran	0.5

농약이 2.53% 검출되었지만, 모두 허용기준치 미만으로 검출되어 농약을 안전사용기준에 맞게 사용하는 것으로 판단된다.

### 인용문헌

California Department of Food and Agriculture (1998) Chemistry Laboratory Services Branch, Pesticides Residue Laboratories Multi-Residue Screen

Cho, B. S., K. R. Kang and K. W. Seo and E. S. Kim (2003) An Investigation of Organophosphorus and Carbamate Pesticides Residues in Agricultural products, Rep. Kwangju Inst Health & Environ. 6:135~159

Hwang, L. H., M. S. Hong and J. S. Lee (2004) Determination of Sulforaphane in Cruciferous Vegetables by HPLC, Rep. Seoul Inst Health & Environ. 40:70~78

Kim, J. T., S. J. Yang, T. H. Shin, K. H. Lee, E. J. Hwang and H. Y. Kwack (2000) A Study on the pesticides Residues in Leaves-stem Vegetables Dealed in Chungcheongbuk-do, Rep. Chungbuk Inst Health & Environ. 9:78~93

Kim, Y. G., T. G. Im and S. S. Park (2000) A study

Table 7. Pesticide residues(ppm) detected in domestic agricultural products

Food	Pesticides	Aldicarb	Bendio carb	Carbaryl	Carbo furan	Ethiofenc arb	Fenobu carb	Methio carb	Methomyl	Isopro carb	Propoxur
Total	No. of positive <sup>a)</sup>	0	0	1	2	2	0	0	3	0	0
	Max conc. <sup>b)</sup>	ND <sup>d)</sup>	ND	0.01	0.24	2.9	ND	ND	0.23	ND	ND
	Avg conc. <sup>c)</sup>	ND	ND	0.01	0.22	1.45	ND	ND	0.15	ND	ND
Cucumber	No. of positive	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
	Max conc.	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.12	ND	ND
	Avg conc.	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.12	ND	ND
Pepper	No. of positive	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
	Max conc.	ND	ND	ND	0.24	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Avg conc.	ND	ND	ND	0.24	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pumpkin	No. of positive	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Max conc.	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Avg conc.	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Melon	No. of positive	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Max conc.	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Avg conc.	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Water melon	No. of positive	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Max conc.	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Avg conc.	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Korean cabbage	No. of positive	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
	Max conc.	ND	ND	ND	0.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Avg conc.	ND	ND	ND	0.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Spinach	No. of positive	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0
	Max conc.	ND	ND	0.01	ND	ND	ND	ND	0.23	ND	ND
	Avg conc.	ND	ND	0.01	ND	ND	ND	ND	0.23	ND	ND
Lettuce	No. of positive	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
	Max conc.	ND	ND	ND	ND	2.9	ND	ND	ND	ND	ND
	Avg conc.	ND	ND	ND	ND	2.9	ND	ND	ND	ND	ND
Crown daisy	No. of positive	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
	Max conc.	ND	ND	ND	ND	0.01	ND	ND	ND	ND	ND
	Avg conc.	ND	ND	ND	ND	0.01	ND	ND	ND	ND	ND
Cabbage	No. of positive	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Max conc.	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Avg conc.	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Green onion	No. of positive	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
	Max conc.	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	ND	ND
	Avg conc.	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	ND	ND
Agaric	No. of positive	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Max conc.	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Avg conc.	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
P'yogo	No. of positive	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Max conc.	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Avg conc.	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Bean sprouts	No. of positive	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Max conc.	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Avg conc.	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

<sup>a)</sup>No. of Positive = Full Name, <sup>b)</sup>Max. Conc. = Maximum Concentration, <sup>c)</sup>Avg. Conc. = Average Concentration, <sup>d)</sup>ND = Not Detected.

on residu pesticides in commercial fruits and vegetables, Korean, J. Food Sci, Technol. 32:763~771

Kwon, H. D., P. T. Ku, H. C. Jo, S. T. Ha and S. H. Lee (2000) A Study on the Pesticide Residues of Circulating Agricultural Products in Busan Atea(I), Rep. Busan Inst Health & Environ. 10:55~86

국립농산물품질관리원(2004) 카바메이트계 다성분동시 분석법.

김진배, 송병훈, 전재철, 임건재, 임양빈 (1997) 제형에 따른 농약의 작물체 부착성 및 잔류성, 한국농약과 학회. 1:35~40

식품공전 (2002) 식품중 잔류농약시험법, 한국식품공업협회. pp.657~828

- 이서래, 이미경 (1989) 유통식품의 안전성 현황 및 소비자 인식에 관한 연구, 한국음식문화연구원 학술 연구 보고서. pp.168
- 일본식품위생학회 (1993) 식품위생잡지. 34:333~336
- 정영호 (1996) 농약정보. 11:8~10
- 정영호, 김장억, 김정환, 이영득, 임치환, 허장현 (2004) 최신농약학, 시그마프레스. pp.479~515
- 홍무기, 오창환, 최동미, 박건상, 황인균, 우형경, 박일경, 정선미 (1997) 식이를 통한 농약섭취량에 관한 연구, 식품의약품안전청연보. 1:49~57
- 환경청 (1982) 환경보전에 관한 국민의식 조사보고. pp.168

---

### Monitoring of Carbamate Pesticide Residues in Agricultural Products Supplied for the Army

Jong-ko Park\*, Jk-ju Na(*The 3rd food inspection battalion P.O.B. 803-105 Bugae-dong Bupyeong-gu Incheon-City 403-100*)

**Abstract** : This study was monitored for 14 pesticide residues in agricultural products for the army, such as fruit vegetables(pepper, cucumber, pumpkin, melon and water melon), leafy vegetables(Korean cabbage, spinach, lettuce, crown daisy, cabbage, green onion), mushrooms(agaric, p'yogo), and bean sprouts produced in Kyunggi-do and Incheon-City. From January to December 2005, ten carbamate pesticides in 356 samples were analyzed by HPLC. One kind of pesticide was detected in 8 samples of detection rate (2.53%), and two pesticides were in one sample of detection rate(0.27%). Aldicarb, bendiocarb, fenobucarb, methiocarb, isoprocarb, and propoxur were not found in all samples. Detection rates of pesticides were 0.84% for methomyl, 0.56% for carbofuran, 0.56% for ethiofencarb, and 0.28% for carbaryl. Detection ranges of pesticides were from 0.01 to 2.9 mg/kg for ethiofencarb, from 0.1 to 0.23 mg/kg for methomyl, from 0.20 to 0.24 mg/kg for carbofuran, and 0.01 mg/kg for carbaryl, respectively. Consequently, detection levels of all pesticides in samples were less than the maximum residue limits(MRLs) in Korea representing that all agricultural products for the army were safe.

Key words : pesticide residues, carbamate, maximum residue limits, agricultural.

---

\*Corresponding author (Fax : +82-32-500-6452, E-mail : sjongko@nate.com)