

지역특산품 중 잔류농약 실태조사

김미라* · 나미애 · 정우영 · 김창수 · 선남규 · 서은채 · 이은미 · 박유경 · 변정아 · 엄준호 · 정래석 · 이진하

대전지방식품의약품안전청 시험분석과

(2008년 10월 30일 접수, 2008년 11월 10일 수리)

Monitoring of Pesticide Residues in Special Products

Kim Mi Ra*, Na Mi Ae, Jung Woo Young, Kim Chang Soo, Sun NamKyu, Seo Eun Chae, Lee Eun Mi, Park You-Gyoung, Byun Jung Ah, Eom Joon Ho, Jung Rae Seok and Lee Jin Ha

Testing & Analysis Division, Daejeon Regional Food & Drug Administration

Abstract

This experiment was carried out to analyze for pesticide residues in 17 different types of the special products of geographical indication. We purchased 3 cereal grains, nuts and seeds, 3 fruits, 8 vegetables, mushrooms and other plants (Korean medicines) mainly at the agricultural cooperative's joints markets. Total 209 pesticides including multi-analysed pesticides (204) and single-analysed pesticides (5 ; acephate, methamidophos, monocrotophos, omethoate, vamidothion) were analysed with a GC/MS/MS, an HPLC/UV(D) (PDA) and a GC/FPD. No. 83 method and single-analysed method (Screening of multi-pesticide residue in the special products of geographical indication) of Korea Food Code was selected for validation in recovery and interferences of matrice. The results were as follows : among the selected 17 the special products, the residual pesticides were detected in 8 types of the special products (40 in 302 samples, detection ratio ; 13.2%). All of the samples were not detected over MRLs, but tebuconazole, procymidone and isoprothioran were detected with considerable high frequency. These results could be used as KFDA official methods for the analysis of pesticide residues in foods and reference data will be provided to the related institutions.

Key words geographical indication products, pesticide residues, monitoring

서 론

농약은 효율적으로 잘 사용하면 농작물에 해를 끼치는 병해충을 막아 농산물의 양적 증산을 피하여 먹거리를 풍요롭게 할 수 있으며, 농업인의 노동력을 절감시켜 주고 먹거리의 품질향상은 물론 수확기를 조절할 수 있는 중요한 영농자재이기도 하다. 그러나 농약을 잘못 사용함으로써 농업인에게 중독 피해를 주기도 하고 생산된 일부 농산물에서 잔류량이 허용기준치를 초과하기도 하여 국민건강과 관련하여 소비자들에게 막연한 불안감을 갖게 할 수도 있다. 만약 시중에 유통되는 농

산물에서 잔류농약이 기준량을 넘게 검출된다면 국내 소비는 물론 외국에서도 우리 농산물을 사먹지 않게 되어 우리 농업인에게 직접적으로 큰 피해가 돌아오게 되므로 최근에 식약청에서는 식품, 식물성 원료식품 또는 국내 유통농산물 중 잔류농약 모니터링을 실시하여 농산물의 안전성을 홍보하고 등록된 농약을 안전사용 기준에 따라 살포하도록 지도하고 있다.

우리나라에서는 1968년 이후 잔류농약 모니터링을 실시하고 있으며, 현재까지 계속사업으로써 국내의 유통농산물을 대상으로 모니터링을 실시하고 있다. 특히 2004년부터는 '국가 잔류농약 안전관리망 구축'사업으로 장기적인 계획 하에 유통농산물에 대한 잔류농약 모니터링을 실시중이다. 그 결과 농약 검출율이 2004년에는 11.8%의 검출율을 보였으며,

*연락처 : Tel. +82-42-480-8791, Fax. +82-42-480-8790
E-mail: mrkim06@kfda.go.kr

기준허용치를 초과한 농산물은 3.2%였다(홍 등, 2002; 홍 등, 2003; 채 등, 2004; 채 등, 2005). 2005년도에는 5.0%의 잔류농약 검출율을 나타내었고 부적합율이 1.6%였으며, 2006년에는 35.8%의 검출율과 기준초과 농산물이 3.7%로 나타났다(2006년의 경우 최신기기인 GC/MSMS의 보급으로 검출 한계가 낮아져 검출율이 상승한 것으로 나타남)(강 등, 2006; 최 등, 2006). 또한 식약청 뿐만 아니라 여러 기관에서 잔류농약의 안전성 관리를 위해 잔류농약 모니터링을 수행하고 있으나 주로 유통 농산물에 치우치고 있다. 외국의 경우도 유통 중인 식품에 대한 모니터링을 수행하고 있으며, 스페인의 경우 유기인계농약에 대한 모니터링 결과 0.5%의 검출률을 보였다고 보고하고 있고(Fontcuverta 등, 2008), 그 외에도 각자 자기나라 실정에 맞게 모니터링 사업을 하고 있는데, 최근에는 개발도상국가들의 모니터링 사업 또한 활발히 진행되고 있어 가나나 파키스탄에서도 농약모니터링 연구에 큰 관심을 가지고 연구를 진행 중이다(Darko 등, 2008). 여러 가지 농작물에 대한 잔류농약 분석이 이루어지고 있으며, 특히 MSMS를 이용한 모니터링 연구가 활발히 진행되고 있다(성 등, 2004; Fenoll, 2007; Garcia-Reyes 등, 2007; Hercegava 등, 2007; Venkateswarlu, 2007). 그러나 우리나라는 주로 유통농산물에 대한 모니터링 연구가 주를 이루고 있으며, 본 연구의 주제인 지역의 특산물을 대상으로 한 잔류농약 실태

보고는 드문 실정이다. 특히 시군의 특산물로 자랑스럽게 생산 홍보하고 있는 특산물 중에서 부적합 농산물이 생산되어 소비자들이 사먹기를 꺼리게 된다면 한사람의 부주의로 자신은 물론 농약안전사용기준을 잘 지키고 있는 이웃 농가에까지 피해를 줄 수밖에 없을 것이다.

따라서 본 연구에서는 지역특산물의 농약잔류실태를 조사 분석하여 특산물의 농약사용실태와 잔류농약의 안전성을 확인하고자 수행하였다.

재료 및 방법

실험재료 및 시약

지리적표시제 등록 특산물(박과 김, 2007; 국립농산물 품질관리원) 중 5월에서 10월 사이에 수확되는 특산물 17품목을 선정하여 농협공판장 등에서 생산자를 확인하는 과정을 거친 후 특산물별로 20건 내외인 총 302건의 시료를 구입하여 잔류농약을 분석하였다. 구입 특산물의 농산물 분류는 곡류가 3종으로 쌀 1(15건), 쌀 2(28건), 쌀 3(20건)을 대상으로 하였고, 견과류로는 밤(31건)이 있으며, 과실류로 사과(10건), 대추(15건), 구기자(17건), 채소류로는 양파가 2종으로 양파 1(11건)과 양파 2(20건)를 구입하였고, 마늘이 최다인 4종으로 마늘 1(20건), 마늘 2(20건), 마늘 3(20건), 마늘

Table 1. Analytical samples of the special products

No. of registration	Date of registration	Commodity	No. of sample
No. 4	05. 3. 5.	Garlic 1	20
No. 6	05. 7. 18.	Garlic 2	20
No. 7	05. 8. 25.	Pepper	17
No. 10	05. 12. 1.	Korean melon	10
No. 12	05. 12. 26.	Rice 1	15
No. 13	05. 12. 26.	Rice 2	28
No. 23	06. 12. 11.	Apple	10
No. 27	07. 1. 29.	Membranous milkvetch	8
No. 28	07. 5. 2.	Garlic 3	20
No. 29	07. 5. 4.	Garlic 4	20
No. 30	07. 6. 5.	Onion 1	11
No. 31	07. 7. 2.	Onion 2	20
No. 32	07. 7. 11.	Rice 3	20
No. 2	06. 5. 16.	Pine mushroom	20
No. 4	06. 9. 15.	Chestnut	31
No. 9	07. 1. 3.	Jujube	15
No. 11	07. 2. 1.	Chinese matrimony etc	17
Total		17	302

4(20건)이 있었으며, 고추(17건)와 참외(10건)를 구입하였다. 기타로 표고버섯(20건)과 황기(8건)를 대상으로 분석하였으며, 이상의 분석대상 특산물 내역은 Table 1과 같다.

특산물은 한정된 지역에서 생산되어 유통되는 농산물로 전국 어디에서나 구입이 가능한 것이 아니고, 수확시기가 단기간이어서 잔류농약 모니터링에 필요한 시료건수 이상을 구입하기가 용이하지 못하여, 분석대상 시료수가 일률적이지 못하였다. 또한 수확시기가 겨울이거나 초봄인 경우의 특산물은 제외되었다. 본 실험에 사용된 특산물은 100~200 g 단위로 비닐팩에 포장하여 냉동실에 보관하면서 사용하였다. 시료 전처리는 식품공전상의 방법으로 처리하였다.

본 실험의 대상 농약으로는 다성분 분석이 가능한 204종과 GC/MSMS로 분석이 용이하지 않은 극성유기인계 단성분농약 5종(acephate, methamidophos, monocrotophos, omethoate, vamidathion)을 선택하였으며, 농약 표준품은 Dr. Ehrenstofer, Wako 및 Accustandard 제품을 사용하였고, 추출용매는 J. T. Baker와 Merck의 잔류농약 분석용을 사용하였다.

실험방법

특산물의 잔류농약 분석법과 기기조건은 식품공전의 잔류농약 시험법 중 다성분 시험법인 83번 분석법을 사용하였고, 단성분 농약 또한 식품공전의 단성분 시험법에 준하여 분석하였다.

가. 다성분 전처리법

시료 50 g(건조시료의 경우 20 g)에 아세토니트릴 100 mL를 넣은 후 2~3분간 균질화하고 감압여과하였다. 여액에 염화나트륨 10~15 g을 넣고 1분간 세계 흔들어서 섞어 아세토니트릴층과 물층을 분리시켰다. 상등액(아세토니트릴층) 20 mL를 취하여 40°C이하의 수욕조 중에서 날려보낸 후 20% 아세톤 함유 헥산 2 mL로 잔류물을 완전히 녹인 후 후로리실 카트리지에 헥산과 20% 아세톤 함유 헥산 5 mL를 각각 유출하여 버리고, 위의 농축하여 녹인 액을 카트리지에 넣고 용출시켜 시험관에 받았다. 여기에 다시 20% 아세톤 함유 헥산 5 mL를 용출하여 동일 시험관에 모아, 40°C이하의 수욕조 중에서 용매를 날려 보낸 후 20% 아세톤 함유 헥산 2 mL에 녹여 시험용액으로 사용하였다.

HPLC 분석을 위해서 상등액(아세토니트릴층) 20 mL를 취해 감압농축하고 1% 메탄올 함유 디클로로메탄 4 mL를 가하였다. 아미노프로필카트리지를 디클로로메탄 5 mL로 활성화한 후 위의 LC정제용 시험용액을 loading 및 1% 메탄올 함유 디클로로메탄 7 mL로 용출하고, 질소 농축하여 아세토

니트릴 2 mL(HPLC-PDA용)에 녹여 시험용액으로 하였다.

나. 단성분 전처리법

시료 25 g을 정밀히 달아서 혼합추출분쇄기에 넣은 다음 아세톤 100 mL를 넣고 2분간 마쇄 추출하였다. 이를 감압여과하고 아세톤 40 mL로 잔사 및 용기를 씻어 앞의 여액과 합친 후 40°C의 수용액상에서 감압농축하였다. 용량플라스크 25 mL에 NaCl 7 g을 달아 넣고 농축액을 용량플라스크에 옮겨서 NaCl을 녹인 후 눈금을 채운 용액 25 mL 중 20 mL를 취하여 분액여두로 옮기고 n-헥산 50 mL을 가하여 분배 후 헥산층을 씻어버렸다. 수용액층을 여분의 분액여두로 옮기고 아세톤/디클로로메탄 혼합액(50/50, v/v) 50 mL를 가하여 흔들어 섞은 후 정치하였다. 유기용매층을 20 g의 무수 황산나트륨을 통과시켜 탈수하고 수용액층에 앞서의 분배과정으로 2회 되풀이하여 분배하였다. 여액을 합쳐 40°C의 수욕상에서 감압하여 농축하고 디클로로메탄 5 mL에 녹였다. 실리카겔카트리지를 디클로로메탄 10 mL로 활성화시킨 다음 위의 녹인액을 카트리지 상단에 가하여 버리고 여분의 디클로로메탄 2 mL를 가하여 씻어버렸다. 여기에 아세톤/디클로로메탄 혼합액(15/85, v/v) 10 mL를 가하여 유출시키고 아세톤/디클로로메탄 혼합액(50/50, v/v) 10 mL를 가하여 용출하였다. 용출액은 40°C이하의 수욕상에서 날려보낸 후 잔류물을 아세톤 5 mL에 녹여 시험용액으로 하였다.

다. 분석기기

분석에 사용된 GC/MSMS는 Varian 1200L Triple Quadrupole (Varian, USA) 모델로 CP-3800 Gas Chromatograph와 COMBIPAL autosampler를 사용하였고, 컬럼으로는 잔류농약 분석에 주로 사용되는 비극성컬럼인 VF-5MS(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)를 사용하였다. HPLC/UV(PDA)는 Surveyor plus(Thermo Electron, USA) 모델로써 Capcell pak C₁₈(4.6 mm × 250 mm × 5 μm) 컬럼을 사용하였다. 단성분 분석용으로는 유기인계농약에 선택성이 좋은 GC/FPD (Agilent, USA)의 P-mode를 사용하였고, 극성농약 분석에 주로 이용되는 극성컬럼인 DB-1701(30 m × 0.53 mm × 0.25 μm) 컬럼을 사용하여 분석하였다.

결과 및 고찰

회수율 및 표준용액 분석

앞의 분석방법에 따라 표준용액을 분석하였을 때 GC/MSMS

Table 2. MRM (mass reaction monitoring) transitions for the pesticides in the analytical conditions

Seg.	Pesticides	Retention time	Precursor ion	Product ions			CID (eV)
				1	2	3	
1	DDVP(Dichlorvos)	7.916	185	93	109		20
1	Teflubenzuron	8.020	223	160	195		25,10
1	Novaluron	8.051	168	140	112	76	15,20,25
1	Phoxim	8.221	111	83	65		10,25
2	Lufenuron	9.213	203	111	140	175	30,20,15
2	Hexaflumuron	9.214	202	110	146	174	30,20,15
2	Mevinphos	9.313	192	164	127		10
2	Diuron	9.546	161	99	90		25
2	Nitrapyrin	9.634	194	133	158		20
2	Molinate	10.529	126	83	98		15
3	Fenobucarb	11.051	121	103	91		15
3	Propoxur	11.075	110	64	92		15
4	Ethoprophos	11.380	158	97	114		20
4	Ethalfuralin	11.384	276	248	202		10
4	Diphenylamine	11.392	169	169	167		10
4	Trifluralin	11.532	306	264	206		20
5	Methabenthiazuron	11.913	164	135	108		15,30
5	Cadusafos	11.939	159	131	97		15
6	α -HCH(BHC)	12.313	181	145	109		25
6	Thiometon	12.395	125	79	93		20
6	Dimethoate	12.539	125	79	93		20
6	Dicloran	12.614	206	176	148		20
6	Simazine	12.646	201	173	186		10
6	β -HCH(BHC)	12.916	181	109	145		25
7	Quintozen	12.982	237	143	119		20
7	Probenazole	13.033	130	103	77		20
7	Terbufos	13.062	231	129	175		25
7	Terbuthylazine	13.068	214	104	83		25
7	Diazinon	13.121	304	179	137		30
7	γ -HCH(BHC)	13.131	181	145	109		10
7	Pyrimethanil	13.395	198	198	118	183	30,30,10
8	Tefluthrin	13.407	177	127	157		5
8	Isazofos	13.494	161	119	146		10
8	Chlorothalonil	13.524	266	168	231		25
8	Disulfoton	13.525	88	60	73		20
8	Etrimfos	13.590	181	153	98		5
8	Tebupirimfos	13.750	261	153	137		15
8	δ -HCH(BHC)	13.848	181	145	109		10
8	Iprobenfos	13.896	204	91	171		5
9	Metobromuron	14.204	170	91	143		25
9	Phosphamidone	14.219	264	127	193		20,10
9	Pentachloroaniline	14.305	265	194	203		30

Table 2. MRM (mass reaction monitoring) transitions for the pesticides in the analytical conditions (Continued)

Seg	Pesticides	Retention time	Precursor ion	Product ions			CID (eV)
				1	2	3	
9	Dimethenamid	14.388	230	154	137		20
9	Propanil	14.458	161	126	99		30
9	Acetochlor	14.459	223	132	147		15
9	Propisochlor	14.462	162	144	119		20
9	Chlorpyrifos-methyl	14.541	286	93	271		20
9	Metribuzin	14.578	198	82	89		20
9	Vinclozoline	14.617	285	213	186		10
9	Alachlor	14.721	188	160	131		15
9	Parathion-methyl	14.742	263	246	127	109	20,10,20
9	Tolclofos-methyl	14.763	265	250	93		20
9	Metaxyl	14.912	206	132	162		10
9	Dithiopyr	14.958	286	210	238		15
9	Prometryn	14.987	241	184	226		10
10	Pirimifos-methyl	15.265	305	233	180		15
10	Terbutryn	15.383	185	170	111		10,20
10	Fenitrothion:MEP	15.435	277	260	109		10
10	Dimethylvinphos	15.524	295	109	280		20
10	Bromacil	15.540	205	188	162		25
10	Malathion	15.615	173	127	99		10
10	Thiazopyr	15.628	128	128	85		5,25
10	Esprocarb	15.669	222	162	151		5
10	Dichlofluanide	15.674	224	123	77		25
10	Methylenepenta-chlorosulfide	15.689	296	263	246		30
10	Metolachlor	15.834	162	133	134		10
10	Diethofencarb	15.849	225	196	168		5
10	Chlorpyrifos	15.863	314	258	285		15
11	Flupyrazofos	15.867	125	97	79		10
11	Thiobencarb	15.962	100	72	99		25,20
11	Fenthion:MPP	16.027	278	125	109		25
11	Flufenacet	16.042	151	95	136		25
11	Aldrin	16.116	263	228	226	193	30,20,30
11	Parathion	16.127	291	109			25
11	Triadimephon	16.209	208	111	181		30,15
12	Pirimiphos-ethyl	16.437	333	180	163		10
12	Dicofol	16.451	139	111	75		25
12	Fthalide	16.598	243	215	179		30
12	Diphenamid	16.614	167	152	165		10
12	Fosthiazate	16.655	195	139	103		10
12	Pendimethalin	16.906	252	208	191		5
13	Cyprodinil	16.974	224	224	208		25
13	Fipronil	16.942	367	213			25
13	Isofenphos	17.120	213	121	185		10

Table 2. MRM (mass reaction monitoring) transitions for the pesticides in the analytical conditions (Continued)

Seg	Pesticides	Retention time	Precursor ion	Product ions			CID (eV)
				1	2	3	
13	Penconazole	17.131	248	248	157		5,30
13	Chlorfenvinphos	17.201	267	159	203		15
13	Tolyfluanid	17.221	238	137	91		35
13	Mecarbam	17.258	131	74	86		15
13	Phenthoate:PAP	17.387	274	246	121		10
13	Triflumizole	17.540	206	179	186		10
13	Procymidone	17.561	283	283	96		10
14	Methidathion	17.609	145	145	85		5
14	Dimepiperate	17.610	145	111	69		25,20
14	Captan	17.628	149	70	79		20
14	Triadimenol	17.798	112	112	85		10,5
14	Folpet	17.815	260	232	130		10
14	Triazamate	18.020	72	72	70		10,20
14	o,p-DDE	18.080	246	176	246		30
14	Butachlor	18.135	176	147	134		10
14	Paclobutrazol	18.168	236	167	125		10
14	Chinomethionat	18.172	206	148	121		25
14	Fenothiocarb	18.265	94	66	65		15
15	α -Endosulfan	18.496	195	125	159		25
15	Fenamiphos	18.532	303	288	195	154	5,5,25
15	Flutolanil	18.650	173	145	95		20
15	Napropamide	18.651	271	128	72		10
15	Imazalil	18.793	215	173	215		10
15	Hexaconazole	18.812	214	214	172		5,15
15	Prothiofos	18.815	267	221	239		20
15	Pretilachlor	18.826	162	147	132		15
15	Fludioxonil	18.858	248	154	182		10
15	Isoprothioran	18.892	118	90	118		15
15	Profenofos	18.974	139	97	121		5
15	Oxadiazon	19.049	344	302	258		5
15	Trifluzamide	19.073	194	166	125		20
15	Carboxin	19.337	143	87	115	143	10
15	Kresoxim-methyl	19.337	131	90	116		20
15	o,p-DDD	19.373	235	199	165		20
15	p,p-DDE	19.135	246	176	211		25
15	Dieldrin	19.383	263	193	228		30,20
15	Oxyfluorfen	19.236	361	300	252		20
15	Myclobutanil	19.251	179	152	125		10
15	Dieldrin	19.383	263	193	228		30,20
15	Oxyfluorfen	19.236	361	300	252		20
15	Myclobutanil	19.251	179	152	125		10
15	Flusilazole	19.291	233	165	109		30

Table 2. MRM (mass reaction monitoring) transitions for the pesticides in the analytical conditions (Continued)

Seg	Pesticides	Retention time	Precursor ion	Product ions			CID (eV)
				1	2	3	
15	Chlorfenapyr	19.335	59	59	57		10,25
16	Cyproconazole	19.875	222	125	82		10
16	Fenoxanil	19.896	189	125	154		15
16	Endrin	20.096	263	228	193		30
16	Chlorobenzilate	20.208	251	139	111		30
16	Ethion	20.465	231	175	157		10
16	β -Endosulfan	20.467	241	170	206		20
16	Oxadixyl	20.527	233	146	118		25
16	o,p-DDT	20.563	235	199	165		20
16	p,p-DDD	20.628	235	165	200		30
16	Fluazinam	20.676	417	387	359		25
17	Mepronil	20.986	119	91	107		5
17	Triazophos	21.035	161	106	92		15
18	Carbophenothion	21.425	342	296	157		5,10
18	Edifenphos	21.562	173	155	109		10
18	Pyriminobac-methyl	21.589	302	256	230		10
18	Endosulfan-sulfate	21.748	272	237	143		30
18	p,p-DDT	21.836	235	199	165		20
19	Nuarimol	22.247	107	107	79		5
19	Diclofop-methyl	22.297	253	162	190		15
20	Captafol	22.660	183	79	80		15
20	Zoxamide	22.795	187	159	123		25
21	Pyridaphenthion	23.140	199	92	77		20
21	Iprodione	23.187	187	124	159		20
21	Bifenthrin	23.377	181	166	167		15
21	Phosmet(PMP)	23.466	160	104	132		15
22	EPN	23.524	157	110	77		15
22	Bromopropylate	23.538	341	185	183		15
22	Fenoxycarb	23.640	186	157	109		15
22	Methoxychlor	23.743	227	169	212		25
22	Fenpropathrin	23.767	265	210	181		10,20
22	Fenamidone	23.884	238	238	103		30
22	Tebufenpyrad	23.964	171	171	88		25
22	Indanofan	24.044	139	111	75		30
22	Etozazole	24.046	141	113	112	141	15,20,20
22	Anilofos	24.052	226	184	157		10
22	Fenazaquin	24.144	160	145	117		20
22	Metconazole	24.172	125	89	99	125	20,20,15
23	Tetradifon	24.519	356	229	159		20
23	Phosalone	24.681	182	111	102	138	25,25,10
23	Azinphos-methyl	24.890	160	132	104		5
23	Mefenacet	25.177	192	136	164		10

Table 2. MRM (mass reaction monitoring) transitions for the pesticides in the analytical conditions (Continued)

Seg	Pesticides	Retention time	Precursor ion	Product ions			CID (eV)
				1	2	3	
23	Acrinathrin	25.258	181	127	152		25
23	Cyhalothrin	25.541	181	152	127		25
24	Pyrazophos	25.638	221	149	193		15
24	Fenarimol	25.743	251	139	111		25
24	Pyraclofos	26.231	194	138	132		10
25	Permethrin	27.089	183	153	168		25
25	Fluquinconazole	27.151	340	298	286		25
25	Pyridaben	27.157	147	132	105		10
25	Prochloraz	27.230	180	138	95	180	15,25,10
26	Fenbuconazole	27.892	129	102	78		10
26	Cyfluthrin	28.071	226	206	199		10
26	Halfenprox	28.605	265	265	237	131	10,15,25
26	Pyrimidifen	29.886	184	169	157		20
26	Fenvalerate	30.225	199	157	107		15
26	Cypermethrin	30.233	181	152	127		30
26	Fluvalinate	30.410	502	250	200		10,40
27	Indoxacarb	31.386	150	123	114		25
27	Deltamethrin	31.679	253	93	174		25
27	Tralomethrin	31.679	253	174	93		15
27	Imibenconazole	33.434	125	89	99		25

의 MRM(Mass Reaction Monitoring) 조건은 Table 2와 같으며, retention time의 겹침을 방지하고 감도를 높이기 위해 segment를 27개로 나누어서 분석하였다. 각 segment별로 몇 개의 segment를 제외하고 대상농약의 수를 10개 이내로 하여 최대한 감도를 높여주었다.

원래의 모니터링 개념은 정량적인 부분보다는 정성적인 개념이 더 크다고 할 수 있겠으나, 최근에는 정량적인 부분까지 분석 가능하여야 하므로 분석대상 농약 표준품의 농도를 4수준으로 하여 검량선을 작성하였으며, 분석에 사용된 GC/MSMS와 HPLC에 의한 농약 표준품의 검량선은 대부분의 농약에서 농도와 peak area값의 상관관계인 R^2 값이 0.99이상으로 분석구간에서 직선성이 양호하여 정량분석도 가능함을 확인할 수 있었다. 본 연구에서는 external standard method를 사용하여 표준물질과 시료의 크로마토그램을 각각 비교분석하는 방법을 택하였다. GC/MSMS의 경우 총 분석시간은 40분으로 동시에 170여종을 분석할 수 있었다. 본 연구에 사용된 식품공전의 83번 분석법은 다성분농약 시험법으로써 최근까지 알려진 다성분 시험법 중에서는 가장 회수율이 높은 것으

로 알려져 있어 본 시험법을 선택하여 회수율 실험을 수행하였다. 본 연구의 회수율은 표준품의 혼합용액을 제조한 후 쌀과 양파를 대상으로 하여 각 농약의 회수율을 구하였다. 대상 농약을 쌀과 양파에 넣어 식품공전 83번 시험법에 의한 전처리과정을 거친 후 GC/MSMS와 GC/FPD로 분석하여 얻은 회수율 결과 쌀과 양파에서 70~120% 범위로 양호하여 모니터링 개념의 다성분 분석법으로 적합하였고, 검출한계(LOD)는 0.4~0.001 mg/kg이었다.

잔류농약 분석결과

대상 품목별 농약잔류현황

지리적 표시제 등록 특산물 중에서 10월까지 생산이 가능한 17품목을 선정하고 생산지역에 직접 방문하여 생산자가 확인된 시료 302건을 대상으로 잔류농약 모니터링을 실시하였다. 다성분 분석이 가능한 농약 205종과 단성분 5종에 대해 잔류농약 모니터링을 실시하였으며, 그 결과는 Table 3과 같다.

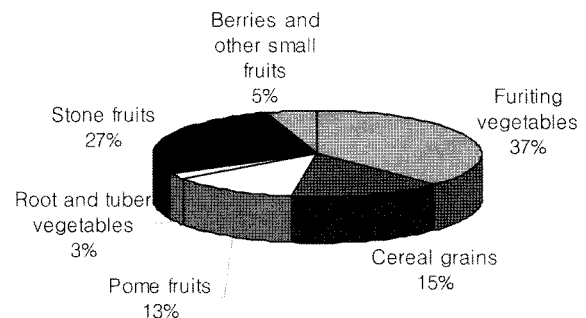
특산물 17품목 중 8품목인 고추, 참외, 사과, 쌀 2, 양파 1, 쌀 3, 대추, 구기자에서 농약이 검출되었으나, 이 중 농약

Table 3. Detection rate of pesticides residue in a special products

Commodity	No. of sample	No. of detected sample	No. of none-detected sample	Detection rate (%)
Garlic 1	20	0	20	0.0
Garlic 2	20	0	20	0.0
Pepper	17	9	8	52.9
Korean melon	10	6	4	60.0
Rice 1	15	0	15	0.0
Rice 2	28	4	24	14.3
Apple	10	5	5	50.0
Membranous milkvetch	8	0	8	0.0
Garlic 3	20	0	20	0.0
Garlic 4	20	0	20	0.0
Onion 1	11	1	10	9.1
Onion 2	20	0	20	0.0
Rice 3	20	2	18	10.0
Pine mushroom	20	0	20	0.0
Chestnut	31	0	31	0.0
Jujube	15	11	4	78.3
Chinese matrimony etc	17	2	15	11.8
Total	302	40	262	13.2

잔류허용기준을 초과한 경우는 없었다. 농약이 검출된 품목은 주로 과실류와 채소류 중 과채류로서 대추가 15건 분석 중 11건이 검출되어 73.3%, 참외, 고추, 사과에서는 50%이상의 잔류농약이 검출되었다.

전체적으로는 302건 분석시료 중 40건이 검출되어 13.2%의 검출률을 나타내었다. 특히 농산물 분류에 의한 농약 검출 분포를 살펴보면 과채류에서 가장 높은 37%의 검출률을 보였으며, 핵과류 과실에서 그 다음으로 높은 27%의 검출률을 나타내었다. 그러나 근채류(소분류)인 마늘과 양파류는 수거된 시료수가 많음에도 불구하고 전혀 검출되지 않거나 극히 적은 시료에서만 농약이 검출되었으며, 표고버섯과 밤에서는 전혀 농약이 검출되지 않았다(Fig. 1). 과채류와 대추에 대한 잔류농약 검출률이 근채류, 표고버섯 및 밤에서 보다 상대적으로 높게 나타났는데, 이는 과채류가 주로 연속으로 열매가 착과되어 연속적으로 수확이 이루어지기 때문에 수확 시 근접하여 농약이 살포된 경우가 많기 때문에 검출빈도가 높게 나타난 것으로 사료되며, 대추에서 높게 나타난 것은 대추에 등록된 농약이 적어서 상대적으로 병해충 방제가 효율적이지 못해서 발생한 것으로 생각되지만, 이에 대해서는 검출농약의 종류, 수확기의 병해충 발생 등을 조사하여 이에 대한 원인을 과학적으로 접근할 필요가 있는 것으로 생각되었다.

**Fig. 1.** Distribution of the pesticides detected from special product groups.

전년까지의 유통 농산물의 모니터링 결과를 보면, 2001년 12.2%, 2002년 8.8%, 2003년 16.8%, 2004년 11.8%, 2005년 5.0%로 낮아지고 있는 추세였으나, GC/MSMS 도입으로 인해 검출한계가 낮아져 2006년에는 27.3%로 다른 해에 비해 검출률이 매우 높게 조사되었었다(홍 등, 2002; 홍 등, 2003; 채 등, 2004; 채 등, 2005; 강 등, 2006; 최 등, 2006). 본 연구결과도 작년 유통 농산물 분석 시에 사용되었던 것과 같은 기기인 GC/MSMS를 사용하였기에 작년 연구결과와 비교가 가능하였다. 작년의 경우 일반 유통 농산물에서 27.3%의 잔류농약 검출률을 보인 반면 본 연구에서 분석된 특산물은 13.2%의 검출률을 보이고 있어 지리적 표시제 특산물이

일반 유통되는 농산물보다 잔류농약 검출률이 더 낮음을 알 수 있었다. 또한 모든 품목에서 잔류허용 기준치 이하의 농약이 잔류하고 있어 지리적 표시제에 등록된 특산물의 안전성에 문제가 없음을 확인할 수도 있었다. 그러나 대추, 참외, 구기자에서는 기준이 설정되지 않은 농약이 검출되어, 이에 대한 원인을 분석하여 검출농약에 대한 이들 작물의 등록추진 등 대책이 필요한 것으로 나타났다(Table 4).

또한 검출된 기준 미설정 농약의 잔류량은 식약청의 해당 농산물에 기준이 설정되어 있지 아니한 농약 검출 시 적·부판정에 대한 잠정기준을 적용하게 되어있는데 이 기준이하로 검출되어 잔류농약의 안전성은 문제가 없는 것으로 나타났으나 이는 재배 중에 기준 미설정 농약이 많이 사용되고 있다는 증거로 농약사용 현실을 고려하여 기준설정 및 농약등록이 이루어져야 할 것으로 생각되었다.

농약별 검출분포

조사대상 특산물의 농약별 검출분포는 Table 5와 같다. 분

석된 209종 농약 중 총 15종의 농약이 검출되었으며, *tebuconazole*이 9로 가장 많은 검출빈도를 보였고, 그 다음으로 *procymidone*과 *isoprothiolan*이 8회와 6회 검출되었으나 검출량은 잔류허용기준 이하로 안전하였다.

가장 많은 검출빈도를 나타낸 *tebuconazole*은 주로 고추와 사과에서 발병하는 갈색무늬병, 탄저병, 흰가루병 등의 방제에 사용되는 triazole계열의 살균제로서 균사의 *ergosterol biosynthesis*를 저해하는 작용을 한다. 성 등(성 등, 2004)의 보고에 의하면 고추의 잔류농약 검사결과 *tebuconazole*이 검출되었다고 보고하고 있는데, 본 연구에서도 *tebuconazole*이 고추에서 가장 많은 5건이 검출되었고 사과에서 4건이 검출되어 위의 성 등의 보고와 일치하는 것을 알 수 있었다. 쌀에서만 검출된 *isoprothiolan*은 주로 벼도열병 및 잎마름병을 방제하는 데에 사용되는 살균제로서 쌀 2와 쌀 3에서 총 6건이 검출되었고, 쌀 1의 경우 수거건수가 다른 지역쌀에 비해 상대적으로 적어 검출률이 낮게 나타난 것으로 사료된다. *Procymidone*은 주로 과실류의 잎마름병과 잿빛곰팡이병의 방제에 사용되는 살균

Table 4. List of pesticides detected from special products

Commodity (No. of analyzed samples)	Detected pesticide (No. of detected sample)	Detection range (mg/kg)	MRL (mg/kg)	
Pepper (17)	Diazinon (1)	0.1	0.5	
	Metalaxyl (2)	0.1	1.0	
	Chlorpyrifos (2)	0.1	0.5	
	Tebuconazole (5)	0.1-0.4	1.0	
	Bifenthrin (3)	0.02-0.04	0.5	
Korean melon (10)	Phenthoate (1)	0.03	0.2	
	Procymidone (6)	0.03-0.1	1.0	
Rice 2 (28)	Isoprothioran (4)	0.01-0.04	0.5	
Apple (10)	Chlorpyrifos (2)	0.02-0.04	1.0	
	Kresoxim-m (1)	0.06	2.0	
	Tebuconazole (4)	0.1	0.2	
	Indoxacarb (1)	0.1	0.1	
Rice 3 (20)	Isoprothioran (2)	0.01-0.02	0.5	
Jujube (15)	Teflubenzuron (5)	0.1	0.2	
	Diazinon (3)	0.01-0.03	0.1	
	Fenitrothion (2)	0.02-0.03	0.1	
	Pyridaben (1)	0.1	0.5	
	Fenvalerate (2)	0.1	2.0	
	Indoxacarb (4)	0.1	0.1	
	Procymidone (1)	0.02	5.0	
	Bifenthrin (2)	0.01	0.5	
	Chinese matrimony etc (17)	Triflumizole (2)	0.1	2.0
		Procymidone (1)	0.01	0.2

Table 5. Pesticide residues detected from special products

Detected pesticide	Detection frequency	Detection range (mg/kg)
Bifenthrin	5	0.01-0.04
Chlorpyrifos	4	0.02-0.1
Diazinon	4	0.01-0.1
Fenitrothion	2	0.02-0.03
Fenvalerate	3	0.1
Indoxacarb	5	0.1
Isoprothioran	6	0.01-0.04
Kresoxim-m	1	0.06
Metalaxyl	2	0.1
Phenthoate	1	0.03
Procymidone	8	0.01-0.1
Pyridaben	1	0.1
Tebuconazole	9	0.1-0.4
Tefluthrin	5	0.1
Triflumizole	2	0.1

제로서 상품명인 스미렉스로 잘 알려져 있는 농약이다. 또한 양파의 노균병과 잿빛곰팡이병을 방제하기 위하여 사용되고 있기도 하며, 본 연구 결과에서는 과실류와 양파류에서 8건이 검출되었다.

특산물의 잔류농약 노출량 평가

식약청에서는 이론적 최대 1일 농약섭취량(TMDI)이 ADI 대비 80%를 넘지 않게 농약기준을 관리하고 있고, 실질적인 농약섭취량을 파악하기 위하여 장기간에 걸쳐 모니터링 사업을 진행 중이다. '99-'06년에 걸친 유통식품 검출농약의 식이섭취위험도를 평가한 결과 Table 6에서와 같이 매우 안전한 것으로 나타났다.

Bifenthrin의 경우 ADI 대비 유통식품 중 농약섭취량이 ADI 대비 0.349%인 반면 본 연구대상인 특산물 중 농약섭취량은 ADI 대비 0.011%로 유통식품 중 농약섭취량보다도 더 낮은 수준으로 나타났는데, 이는 농약검출률이 상대적으로

Table 6. Exposure assesment of pesticide residues through special products

Pesticide	Exposure assesment				Pesticide intake ^{c)} / ADI (%)	
	Pesticide intake ^{a)} / ADI ^{b)} (%)	Detected concentration ^{a)} (mg/kg)	Ave. daily food intake (kg/day)	ADI (mg/kg /day)		
Bifenthrin	0.011	Pepper Jujube	0.005 0.001	0.02427 0.00055	0.02	0.349
Chlorpyrifos	0.073	Pepper Apple	0.012 0.006	0.02427 0.02109	0.01	3.294
Diazinon	0.132	Pepper Jujube	0.006 0.004	0.02427 0.00055	0.002	4.607
Fenitrothion	0.200	Jujube	0.003	0.00055	0.005	5.563
Fenvalerate	0.050	Jujube	0.020	0.00055	0.02	
Indoxacarb	0.205	Apple Jujube	0.010 0.027	0.02109 0.00055	0.002 (EPA)	3.128
Isoprothiolane	0.269	Rice	0.002	0.23661	0.016 (Japan)	
Kresoxim-m	0.030	Apple	0.006	0.02109	0.36	0.034
Metalaxyl	0.238	Pepper	0.012	0.02427	0.09	0.131
Phenthoate	1.818	Korean melon	0.003	0.01130	0.003	17.146
Procymidone	0.001	Korean melon Jujube Onion	0.005 0.001 0.000	0.01130 0.00055 0.01705	0.1	0.808
Pyridaben	0.200	Jujube	0.007	0.00055	0.005 (EPA)	0.137
Tebuconazole	0.113	Pepper Apple	0.042 0.040	0.02427 0.02109	0.03	
Teflubenzuron	0.100	Jujube	0.033	0.00055	0.01	0.012
Triflumizole	0.073	Chinese metrymoney	0.012	0.00020	0.005 (EPA)	4.004

^{a)} through special products

^{b)} ADI ; Acceptable Daily Intake

^{c)} through marketing foods ('99-'06).

로 높은 엽채류 등을 대상으로 하고 있는 유통식품에 비해 특산물에는 엽채류 비중이 낮기 때문인 것으로 판단되었다.

본 연구결과로서 지리적 표시등록 특산물의 농약잔류에 대한 안전성을 확인할 수 있었지만, 앞으로 지리적 표시등록 대상 특산물 뿐 아니라 일반적인 특산물의 농약잔류에 대한 안전성을 확보하기 위하여 지속적인 잔류농약 모니터링이 이루어져야 할 것이다.

>> 인 / 용 / 문 / 헌

- Andrea Hercegovca, Milena Domotorova and Eva Matisova (2007) Sample preparation methods in the analysis of pesticide residues in baby food with subsequent chromatographic determination, *Journal of Chromatography A*, 1153, 54~73.
- Fontcuberta M., J.G. Arques, J.R. Villalbi, M. Martinez, F. Centrich, E. Serrahima, L. Pineda, J. Duran and C. Casas (2008) Chlorinated organic pesticides in marketed food: Barcelona, 2001-06, *Science of the Total Environment*, 389(1), 52~57.
- Godfred Darko and Samuel Osafo Acquah (2008) Levels of organochlorine pesticides residues in dairy product in Kumasi, Ghana, *Chemosphere*, 71, 294~298.
- Juan F. Garcia-Reyes, Carmen Ferrer, M. Jose Gomez-Ramos, Antonio Molina-Diaz and Amadeo R. Fernandez-Alba (2007) Determination of pesticide residues in olive oil and olives, *Trends in Analytical Chemistry*, 26(3), 239~251.
- Jose Fenoll, Pilar Hellin, Carmen M. Martinez, Marta Miguel and Pilar Flores (2007) Multiresidue method for analysis of pesticides in pepper and tomato by gas chromatography with nitrogen-phosphorus detection, *Food Chemistry*, 105, 711~719.
- Padala Venkateswarlu, K. Rama Mohan, Ch. Ravi Kumar and K. Seshiah (2007) Monitoring of multi-class pesticide residues in fresh grape samples using liquid chromatography with electrospray tandem mass spectrometry, *Food Chemistry*, 105, 1760~1766.
- 강윤정 등 (2006) 잔류농약 감시프로그램 -국내유통농산물 중의 잔류농약 실태조사-, 식품의약품안전청연구보고서, 10, 312.
- 국립농산물 품질관리원 홈페이지, 지리적 표시농산물관련.
- 박현욱, 김진범 (2004) 농수특산물 브랜드 특성화 구축에 관한 연구, 시각디자인학회, 177.
- 성기용, 정몽희, 허장현, 김정규, 이규승, 최규일 (2004) 시설재배 고추 중 Bitertanol 및 Tebuconazole 잔류양상, *J. Korean Soc. Appl. Biol. Chem.*, 47(1):113~119.
- 채갑용 등 (2004) 식품의 농약잔류실태조사 및 안전성 평가연구, 식품의약품안전청연구보고서, 8-2, 1960~1968.
- 채갑용 등 (2005) 잔류농약 감시프로그램, 식품의약품안전청연구보고서, 9, 327.
- 홍무기 등 (2002) 식품 중 잔류농약 모니터링 -소면적 재배 채소류, 전과종실류, 콩류 및 서류를 대상으로-, 식품의약품안전청연구보고서, 6, 67~75.
- 홍무기 등 (2003) 식품 중 잔류농약 모니터링, 식품의약품안전청연구보고서, 7, 104~111.
- 최재천 등 (2006) 농산물 중 dithiocarbamates의 모니터링, 식품의약품안전청연구보고서, 10, 123.

지역특산물 중 잔류농약 실태조사

김미라* · 나미애 · 정우영 · 김창수 · 선남규 · 서은채 · 이은미 · 박유경 · 변정아 · 엄준호 · 정래석 · 이진하

대전지방식품의약품안전청 시험분석과

요 약 본 연구는 국내의 지리적표시제 등록 특산물을 대상으로 농약 잔류실태를 조사하여 식품안전 정책수립의 기초자료와 잔류농약에 대한 식품의 안전성을 평가하고자, 지리적 표시 등록 특산물 17품목(마늘 1, 마늘 2, 마늘 3, 마늘 4, 고추, 양파 1, 양파 2, 쌀 1, 쌀 2, 쌀 3, 참외, 사과, 밤, 대추, 황기, 표고버섯, 구기자)을 선정하여 잔류 실태를 조사하였다. 조사대상 농약으로는 다성분 분석농약 204종과 단성분 분석농약 5종(acephate, methamidophos, monocrotophos, omethoate, vamidothion)을 포함한 209종의 농약에 대해 잔류량을 조사하였으며, 분석장비로는 GC/MSMS, HPLC/UV(PDA)와 GC/FPD를 사용하였다. 분석방법으로는 식품공전의 83번 다성분분석법과 단성분분석법을 사용하였다. 분석결과 특산물 17품목 중 8품목(고추, 양파 1, 쌀 2, 쌀 3, 참외, 사과, 대추, 구기자)에서 잔류농약이 검출되었고, 검출시료수는 302건 중 40건으로 13.2%의 잔류농약 검출율을 보였다. 그러나 모두 식품의 농약잔류허용기준 미만이었다.

색인어 지리적표시제 등록 특산물, 잔류농약, 모니터링