KOREAN J. FOOD SCI. TECHNOL. Vol. 41, No. 5, pp. 483~489 (2009)

KOREAN JOURNAL OF
한국식품과학회지
FOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY
©The Korean Society of Food Science and Technology

국내산 녹차의 잔류농약 모니터링

김희연 · 전종섭[1] · 김용훈 · 최희주 · 정소영 · 이화정[1] · 김재인 · 김영선 · 최계선[1] · 최재천*
서울지방식품의약품안전청, [1]식품의약품안전청

Monitoring of Pesticide Residues in Green Tea produced in Korea

Hee-Yun Kim, Jong-Sup Jeon[1], Yong-Hoon Kim, Hee-Ju Choi, So-Young Cheong, Hwa-Jeong Lee[1], Jae-In Kim, Young-Seon Kim, Gye-Sun Choi[1], and Jae-Chun Choi*
Seoul Regional Korea Food and Drug Administration
[1]Korea Food and Drug Administration

Abstract Herein, we present the results of our investigation of 61 pesticide residues in 100 samples of green teas obtained from Korean markets. Bifenthrin, chlorpyrifos, dicofol, EPN, chlorfenapyr, tebuconazole, cyhalothrin, difenoconazole, and tebufenpyrad were detected in 22 of the 100 green tea samples. The quantity of pesticide residues for bifenthrin was 0.12 ppm (maximum residue limits (MRLs): 0.3 ppm) in one sample, chlorpyrifos was 0.24-0.78 ppm (MRLs: 2.0 ppm) in three samples, dicofol was 1.64-4.19 ppm (MRLs: 50.0 ppm) in two samples, EPN was 0.13 ppm (MRLs: 0.05 ppm) in one sample, chlorfenapyr was 0.01-1.23 ppm (MRLs: 3.0 ppm) in 16 samples, tebuconazole was 0.71 ppm (MRLs: 5.0 ppm) in one sample, cyhalothrin was 0.05-0.3 ppm (MRLs: 2.0 ppm) in five samples, difenoconazole was 0.23 ppm (MRLs: 2.0 ppm) in one sample, and tebufenpyrad was 0.06-0.07 ppm (MRLs: 2.0 ppm) in two samples. More than two pesticide residues were detected in seven samples. All detected pesticide residues (with the exception of EPN) were within the MRLs.

Key words: green teas, monitoring of pesticide residues

서 론

급속한 산업화와 더불어 식량증산을 위한 대표적 수단으로 농약의 사용이 증가하면서 수확된 농산물 중에 잔류하는 농약이 인간에게 위해를 가할 가능성이 있어 대부분의 선진외국에서는 자국 및 수입 농산물에 대한 모니터링을 매년 실시하고 있다. 우리나라는 1968년부터 잔류농약 모니터링을 실시한 이래로 모니터링 규모가 커지게 되면서 조사대상 농약 및 식품이 점차 확대되었다. 현재는 국내 및 수입농산물에 대한 잔류농약 모니터링을 국가적 차원에서 계속사업으로 매년 실시하고 있고, 농약이 검출된 농산물의 경우 농민들의 농약사용 안전기준 준수를 위해 농림부에 통보하고 있으며, 식품위생정책 및 농약잔류허용기준 제개정의 기초 자료로 활용하고 있다.

농약은 다른 화학물질들과 마찬가지로 그 화학적 구조가 매우 상이한 특성을 나타낸다. 예컨대 농약은 산성, 중성 및 염기성의 특성으로 분류할 수도 있지만 몇몇은 그들이 halogens, phosphorus, sulfur 또는 nitrogen 중 어느 하나 또는 몇 가지 원소를 지니느냐에 따라 분류할 수도 있고 그들이 휘발성이냐 극성이냐에 따라 분류할 수도 있다. 농약의 이러한 다양성은 가장 넓은 범위를 갖는 보편적인 잔류 분석법의 개발에 커다란 걸림들로 작용해 왔다. 1970년대 이래 잔류농약 분석법은 농약의 이러한 다양한 특성으로 인하여 GC/ECD, GC/NPD, GC/FPD, LC/UVD, LC/DAD 및 LC/FLD 등에 크게 의존하여 왔다. 최근에는 종래에 특정 화합물의 정성용으로만 사용되던 GC/MS, LC/MS, GC/MS/MS 및 LC/MS/MS가 기술적 진보에 힘입어 정성 및 정량용 수단으로서 보편적으로 사용되기에 이르렀다(1-15).

최근 차의 건강과 관련된 여러 가지 과학적인 실험 결과가 밝혀지면서 우리나라의 국민 1인당 차 소비량(g/year)이 1990년 10 g 정도이던 것이 2000년 38 g, 2002년 50 g, 2003년 80 g으로 건강을 생각하는 소비자를 중심으로 차의 소비가 증가 추세에 있으나 차에 대한 농약 관리는 미흡하다는 지적이 일고 있어 차의 잔류농약 안전성에 대한 국민의 불안이 가중되고 있는 실정에 있다(16).

각국의 차류에 대한 잔류농약 최대잔류허용기준(MRLs: Maximum Residue Limits)은 국제식품규격위원회가 Chlorpyrifos 등 10종, 우리나라가 Amitraz 등 26종, 일본이 2,4-D 등 85종(잠정기준 대상 농약 제외), 중국이 2,4-D 등 10종, 유럽연합은 2,4-D 등 37종인 것으로 보고되고 있다(17-21).

이에 본 연구에서는 국내 유통 녹차 약 100 품목을 수거한 후 국내에서 차류에 대한 기준이 설정된 농약, 국내에서 검출빈도가 높은 농약 및 제외국의 잔류허용기준 등을 참고하여 식품공전상 동시분석이 가능한 GC/ECD 분석대상 농약인 유기염소계 25종, GC/NPD 분석대상 농약인 유기인계 28종, HPLC/UVD 분석대상 농약인 Neonicotinoid계 4종, HPLC/FLD 분석대상 농약인 Carbamate계 4종 등 총 61종 의 농약을 대상으로 모니터링을 수행하여 녹차의 안전성에 관한 기초 자료를 제공하고자 하였다.

*Corresponding author: Jae-Chun Choi, Seoul Regional Korea Food and Drug Administration, Seoul 158-050, Korea
Tel: 82-2-2640-1476
Fax: 82-2-2640-1364
E-mail: chjatu@kfda.go.kr
Received March 2, 2009; revised August 31, 2009;
accepted August 31, 2009

Table 1. Samples investigated in this study

Kinds of sample	Origin of samples				Total
	Boseong	Hadong	Jeju	Other	
Woo jeon	14	5	5		24
Se jak	7	4	2	1	14
Joong jak	6	4	4		14
Dae jak	3	4	1	0	8
Milled leaf	5	5	2	1	13
Tea bag	9	5	6	7	27

재료 및 방법

실험재료

조사대상 녹차는 출하시기별 구매시점에서 전남 보성, 경남 하동 및 제주도 지역의 주산지 등에서 녹차시료 100개 품목을 구입한 후 신속히 운반하여 바로 전처리과정을 수행하였다. 원산지, 시료 및 시료수는 Table 1과 같다.

시약 및 기구

시료 내 잔류농약의 추출 및 정제과정에서 필요한 시약으로 acetonitrile, hexane, dichloromethane, acetone(Mallinckrodt Baker Inc., Phillipsburg, NJ, USA)은 잔류농약 분석급을 사용하였고, sodium chloride(Junsei Chemical Co., Ltd., Tokyo, Japan)를 사용하였으며, 고체상추출을 위한 카트리지로는 Sep-pak florisil(500 mg/6 mL, Waters Co., Milford, MA, USA)과 Sep-pak NH_2(1000 mg/6 mL, Waters Co.)를 사용하였다. 잔류농약 분석용 표준품은 Dr. Ehrenstorfer GmbH (Augusburg, Germany)의 제품을 사용하였다. 농축은 감압농축기를 사용하였다. 표준원액 및 표준용액은 각각의 농약 표준품을 acetone에 녹여 표준원액 100 ppm으로 조제하고, 이 표준원액을 1 ppm이 되도록 희석하여 사용하였다.

시료의 전처리

차 10 g을 정밀히 달아 혼합추출분쇄기에 넣고 물 40 mL를 가하여 2시간 방치 후 아세토니트릴 100 mL를 넣은 후 혼합추출분쇄기로 2-3분간 균질화 하였다. 이를 여지가 깔려있는 부크너 깔때기로 감압여과하였다. 여액을 염화나트륨 10 g이 들어있는 150 mL의 분리병에 담고 마개(Teflon-lined)를 막은 후 1분간 세게 흔들어 섞었다. 이를 약 1시간 정치하여 아세토니트릴층과 물층을 분리시켰다.

농축과 정제 단계에서의 회수율 등을 감안하여 GC 분석할 시험용액과 HPLC로 분석할 시험용액을 서로 다르게 처리하였다. GC 분석용 시험용액의 경우 상등액(아세토니트릴층) 20 mL를 50 mL의 비이커에 취하여 40°C 이하의 수욕조 중에서 감압하에 용매가 소량 남을 때까지 날려보낸 후 20% 아세톤 함유 헥산 2 mL를 넣고 시험관 교반기(vortex mixer)로 벽면의 잔류물을 완전히 녹였다. 미리 후로리실 카트리지에 헥산 5 mL를 초당 2-3방울 정도의 속도로 유출하여 버렸다. 이 카트리지에 20% 아세톤 함유 헥산 5 mL를 위와 같은 방법으로 유출하여 버렸다. 위의 헥산 2 mL에 녹인 액을 카트리지 상단에 넣고 초당 1-2방울 정도의 속도로 용출시켜 시험관에 받았다. 다시 카트리지가 용매에 젖어 있는 상태에서 20% 아세톤 함유 헥산 5 mL를 용출시켜 동일 시험관에 모았다. 용출액은 40°C 이하의 수욕조 중에서 감압하에 용매를 날려 보낸 후 20% 아세톤 함유 헥산에 녹여서 일정량으로 하여 GC 분석용 시험용액으로 하였다.

Table 2. Conditions of GC/ECD

Instrument	Agilent 6890N, micro-ECD
Column	DB-5, DB-17
Carrier gas/Flow	N_2: 1 mL/min
Injection Vol.	1 μL
Oven Temp.	150°C (2 min)→5°C/min→280°C (15 min)
Inlet mode/Temp.	split mode (50:1)/260°C
Detector Temp.	280°C

Table 3. Conditions of GC/NPD

Instrument	Agilent 6890N, NPD
Column	DB-5, DB-17
Carrier gas/Flow	N_2: 1 mL/min
Injection Vol.	1 μL
Oven Temp.	150°C (2 min)→5°C/min→280°C (15 min)
Inlet mode/Temp.	splitless mode/260°C
Detector Temp.	280°C

Table 4. Conditions of GC/MS-MS

Instrument	Agilent 6890N
Column	DB-5MS (30 m×0.25 mm, I.D., 0.25 μm
Detector	Waters Quattro micro™ GC/MS-MS
Carrier gas/Flow	He: 0.8 mL/min
Oven Temp.	70°C (3 min)→20°C/min→180°C (2.5 min) →5°C/min →300°C
Inlet mode/Temp.	splitless mode/250°C
Injection Vol.	1 μL
Detector mode/Temp.	EI/270°C

Table 5. Conditions of HPLC/UVD

Instrument	Agilent 1100 series
Column	Capcell Pak C18 (3.0 mm×250 mm, 5 μm)
Oven Temp.	30°C
Injection Vol.	20 μL
Wavelength	254 nm
Mobile phase	A: water, B: acetonitrile
Gradient	80-20% (A: 0-20 min)→20-20% (A: 20-30 min)→20-80% (A: 30-40 min)
Flow	1.0 mL/min

HPLC 분석용 시험용액의 경우 상등액(아세토니트릴층) 20 mL를 50 mL의 비이커에 취하여 40°C 이하의 수욕조 중에서 감압하에 용매가 소량 남을 때까지 날려보낸 후 다시 1% 메탄올 함유 디클로르메탄 4 mL를 넣고 시험관 교반기(vortex mixer)로 벽면의 잔류물을 완전히 녹였다. 미리 아미노-프로필 카트리지에 디클로르메탄 5 mL를 초당 2-3방울 정도의 속도로 유출하여 버렸다. 이 카트리지에 위의 디클로르메탄에 녹인 액을 카트리지 상단에 넣고 초당 1-2방울 정도의 속도로 용출시켜 시험관에 받았다. 다시 카트리지가 용매에 젖어 있는 상태에서 1% 메탄올 함유 디클로르메탄 7 mL를 용출시켜 동일 시험관에 모았다. 용출액은 40°C 이하의 수욕조 중에서 감압하에 용매를 날려 보낸 후 메탄올(HPLC/UVD 대상농약은 아세토니트릴)에 녹여 일정량으로 한 후 PTFE membrane filter(0.45 μm)로 여과하여 HPLC 분석용 시험용액으로 하였다.

기기분석 조건

시료의 정량분석에는 GC/ECD(Gas Chromatograph/Electron Capture Detector, 6890N, Agilent Technologies, Inc., Santa Clara, CA, USA) 및 GC/NPD(Gas Chromatograph/Nitrogen Phosphorus Detector, 6890N, Agilent, Technologies, Inc.)를 사용하였으며, HPLC/UVD(Agilent 1100 series, Agilent, Technologies, Inc.) 및 HPLC/FLD(Shiseido SI-2, Shiseido Co., Ltd., Japan)를 사용하였다. 확인시험에는 GC/MS-MS(Quattro micro^{TM}, Waters Co.) 및 LC/MS-MS(TSQ Quantum Discovery MAX tandem mass spectrometry, Thermo Finnigan, San Jose, CA, USA)를 사용하였다. 기기 분석조건은 Table 2-9과 같으며, 정량 기기별 농약 항목은 Table 10과 같다.

결과 및 고찰

회수율, 검출한계 및 정량한계

회수율과 상대표준편차는 각각 75.6-121.8%(cyprodinil 150%)와 3.0-14.7%를 나타내었다. 검출한계와 정량한계 역시 0.001-0.188 ppm과 0.004-0.619 ppm 수준을 나타내었다.

녹차 중 잔류농약 실태 분석

잔류농약 검출결과는 Table 11과 같다. 총 100개 품목의 시료 가운데 22품목의 시료에서 bifenthrin, chlorpyrifos, dicofol, EPN, chlorfenapyr, tebuconazole, cyhalothrin, difenoconazole 및 tebufenpyrad 등 9종의 농약이 검출되었다. bifenthrin이 1개 품목(검출치: 0.12 ppm, 기준: 0.3 ppm), chlorpyrifos가 3개 품목(검출치: 0.24-0.78 ppm, 기준: 2.0 ppm), dicofol이 2개 품목(검출치: 1.64-4.19 ppm, 기준: 50.0 ppm), EPN이 1개 품목(검출치: 0.13 ppm, 기준: 0.05 ppm), chlorfenapyr가 16개 품목(검출치: 0.01-1.23 ppm, 기준: 3.0 ppm), tebuconazole이 1개 품목(검출치: 0.71 ppm, 기준: 5.0 ppm), cyhalothrin이 5개 품목(검출치: 0.05-0.3 ppm, 기준: 2.0 ppm), difenoconazole이 1개 품목(검출치: 0.23 ppm, 기준: 2.0 ppm), tebufenpyrad가 2개 품목(검출치: 0.06-0.07 ppm, 기준: 2.0 ppm)이었고 이 가운데 2종 이상의 잔류농약이 검출된 것은 7개 품목이었다.

기준치를 초과한 것은 EPN(검출치: 0.13 ppm, 기준: 0.05 ppm) 1종이었고 나머지는 기준치 이하를 보여주었다. 또한 dicofol과 EPN은 차류의 잔류농약허용기준에 포함되지 않은 농약으로서 향후 관리가 필요로 되는 것으로 사료된다. 2003년 부산광역시 보건환경연구원(22)은 “시중 유통 다류 중 잔류농약에 관한 연구”에서 가공 및 비가공 다류 51개 품목 148점의 시료 중 총 7점의 시료에서 tolclofos-methyl이 0.10-0.23 ppm, EPN이 0.19-0.25 ppm, procymidone이 0.16 ppm, iprodion이 0.23 ppm 및 butachlor가 0.56 ppm 검출되었다는 보고를 한 바 있다. 2005년 소비자보호원(16)은 “차(茶)류의 안전성 조사”에서 조사대상 59개 품목 중 10개 품목의 시료에서 cypermethrin, endosulfan, chlorfenapyr, halfenprox, bifenthrin, cyhalothrin 등 6개의 잔류농약 성분이 검출되었다고 보고한 바 있는데, 이 중 한 품목은 bifenthrin이 0.96 ppm 검출되어 허용기준 0.3 ppm을 초과하였고, cypermethrin, endosulfan 및 halfenprox는 국내 잔류허용기준이 없는 농약으로 밝혀졌다.

Table 6. Conditions of HPLC/FLD

Instrument	Shiseido SI-2
Column	Capcell Pak C18 (3.0 mm×250 mm, 5 μm)
Wavelength	Excitation: 340 nm, Emission: 455 nm
Oven temp.	42°C
Injection vol.	20 μL
Mobile phase	A: water, B: MeOH
Gradient	80-70% ((A: 0-2 min)→70-40% (A: 2-20 min)→40-30% (A: 20-25 min)→30-20% (A: 25-30 min)→20-80% (A: 30-35 min)
Flow	1.0ml/min
Post reaction Reagent/temp.	Reagent 1: Hydrolysis reagent (0.05 M sodium hydroxide), 100°C Reagent 2: O-Phthalaldehyde (0.05 M sodium borate buffer), ambient
Post reaction Pump flow	Reagent 1: 0.3 mL/min Reagent 2: 0.3 mL/min

Table 7. Conditions of HPLC/MS-MS

Instrument	Thermo finnigan			
Column	Capcell Pak C18, UG120V, 5 um, 1.5×150 5 μm			
Detector	TSQ Quantum Discovery MAX tandem mass spectrometor			
Oven temp.	35°C			
Injection vol.	10 μL			
Mobile phase	A: MeOH, B: 5mM Ammonium acetate			
Gradient	20-60% ((A: 0-3 min)→60-90% (A: 3-5 min)→90% (A: 5-25 min)→90-20% (A: 25-30 min)→20% (A: 30-35 min)			
Flow	0.150 mL/min			
Detector mode	Ionization mode	ESI	Spray discharge (V)	4,000
	Sheath gas	35 psi	Capillary temp.	330°C
	Aux gas	15 psi	Skimmer offset	10
	CID gas	1.5 psi	Collision energy (V)	10-70
	Polarity	Positive or negative		

Table 8. Parameters of GC/MS-MS

Pesticides	1st transition			2nd transition		
	Q1 mass (a.m.u.)	Q3 mass (a.m.u.)	Coll.E (V)[1)]	Q1 mass (a.m.u.)	Q3 mass (a.m.u.)	Coll.E (V)
Acetochlor	146	131	15	146	103	35
Alpha-BHC	181	145	20	181	109	20
Alpha-Endosulfan	195	125	20	195	159	15
Beta-BHC	181	109	20	181	145	20
Beta-Endosulfan	195	125	20	195	159	20
Bifenthrin	181	166	15	181	141	15
Bitertanol	170	141	25	170	115	25
Buprofenzin	105	77	25	105	104	10
Chlorfenapyr	59	59	5	59	31	5
Chlorfluazuron	321	304	25	321	321	10
Chlorothalonil	266	133	30	266	170	20
Chlorpyrifos	197	169	15	197	134	15
Chlorpyrifos-methyl	286	93	25	286	241	20
Cyhalothrin	181	152.1	20	181	152	20
Cypermethrin	181	127	20	181	152	25
Cyprodinil	224	208	25	224	118	35
DDVP	185	93	15	185	109	20
Delta-BHC	181	145	20	181	109	15
Diazinon	179	137	20	179	122	20
Dicofol	139	111	15	139	75	25
Difenoconazole	323	265	10	323	202	30
Dimethoate	125	79	18	125	79.1	15
Endosulfan-sulfate	272	237	15	237	141	30
EPN	157	110	15	157	77	15
Ethoprophos	158	97	20	158	114	10
Fenarimol	107	79	10	107	52	30
Fenitrothion	125	79	10	125	125	5
Fenpropathrin	141	115	20	141	89	15
Fenthion	278	109	15	278	125	15
Fenvalerate	167	125	15	209	141	15
Fipronil	367	213	30	367	225	30
Folpet	104	76	15	104	50	15
Fluazinam	387	352	20	387	340	20
Fludioxonil	248	127	30	248	154	20
Flufenoxuron	331	276	20	331	268	25
Gamma-BHC	181	145	20	181	109	20
Hexaflumuron	202	174	10	202	110	30
Imazail	215	173	10	215	145	20
Iprodione	314	245	10	187	124	25
Metalaxyl	206	132	15	206	162	5
Methidathion	145	85	10	145	58	15
MPPS	296	263	20	296	246	30
Pararhion-methyl	109	79	15	109	93	15
Parathione	109	81	20	109	91	10
Pendimethalin	252	161	15	252	191	15
Pentachloroaniline	265	203	15	265	194	20
Permethrin	183	153	20	183	168	20

[1)]Coll.E (V): Collision Energy (V)

위의 두 연구결과와 본연구결과에서 검출된 잔류농약이 다른 점은 모니터링 대상농약품목 및 대상검체품목에서 차이가 있기 때문이라고 사료가 되며, bifenthrin, cyhalothrin, chlorfenapyr는 공통적으로 검출이 되었다. 지역별 검출결과는 전남 보성산 5품목, 제주 14품목이었고, 기타 국내산 3품목이었다.

Table 9. Parameters of LC/MS-MS

Pesticides	Ionization	Quasi molecular ion	1st transition			2nd transition		
			Q1 mass (a.m.u)	Q3 mass (a.m.u)	Coll.E (V)[1)]	Q1 mass (a.m.u)	Q3 mass (a.m.u)	Coll.E (V)
Aldicarb	ESI +	$[M+NH_4]^+$	208.1	89.1	21.0	208.1	116.0	13.0
Azoxystrobin	ESI +	$[M+H]^+$	404.1	371.9	19.0	404.1	343.9	29.0
Bitertanol	ESI +	$[M+H]^+$	338.2	70.0	25.0	338.2	269.2	15.0
Buprofezin	ESI +	$[M+H]^+$	306.2	201.2	17.0	306.2	116.2	21.0
Carbaryl	ESI +	$[M+H]^+$	202.1	144.9	15.0	202.1	127.0	35.0
Chlorfluazuron	ESI +	$[M+H]^+$	539.9	158.0	27.0	539.9	383.0	27.0
Chlorfluazuron	ESI -	$[M-H]^-$	538.0	517.9	18.0	538.0	354.9	28.0
Difenoconazole	ESI +	$[M+H]^+$	406.1	250.9	37.0	406.1	337.0	23.0
Dimethoate	ESI +	$[M+H]^+$	230.0	125.0	29.0	230.0	198.8	13.0
Ethoprophos	ESI +	$[M+H]^+$	243.0	131.0	29.0	243.0	97.0	41.0
Fenarimol	ESI +	$[M+H]^+$	331.0	81.0	47.0	331.0	268.0	31.0
Fenpyroximate	ESI +	$[M+H]^+$	422.2	366.3	23.0	422.2	135.2	41.0
Fenthion	ESI +	$[M+H]^+$	279.1	169.1	23.0	279.1	247.1	17.0
Fipronil	ESI +	$[M+NH_4]^+$	453.9	368.1	29.0	453.9	255.1	51.0
	ESI -	$[M-H]^-$	434.9	329.7	18.0	434.9	249.9	36.0
Fluazinam	ESI -	$[M-H]^-$	462.9	415.8	24.0	462.9	397.9	20.0
Fludioxonil	ESI -	$[M-H]^-$	247.0	125.9	42.0	247.0	169.0	42.0
Flufenoxuron	ESI +	$[M+H]^+$	489.0	158.1	27.0	489.0	141.0	57.0
Hexaflumuron	ESI -	$[M-H]^-$	459.0	438.8	14.0	459.0	275.9	22.0
Mepanipyrim	ESI +	$[M+H]^+$	224.1	77.0	49.0	224.1	106.0	35.0
Metalaxyl	ESI +	$[M+H]^+$	280.1	220.0	19.0	280.1	159.9	31.0
Methidathion	ESI +	$[M+H]^+$	302.9	145.1	15.0	302.9	85.1	27.0
Methomyl	ESI +	$[M+H]^+$	163.0	106.0	13.0	163.0	88.0	13.0
Phenthoate	ESI +	$[M+H]^+$	321.0	163.1	17.0	321.0	79.1	51.0
Pirimicarb	ESI +	$[M+H]^+$	239.1	72.1	31.0	239.1	181.9	21.0
Procymidone	ESI +	$[M+NH_4]^+$	301.0	256.0	29.0	no	no	no
Pyraclofos	ESI +	$[M+H]^+$	361.1	138.1	49.0	361.1	111.0	79.0
Pyrazophos	ESI +	$[M+H]^+$	374.1	222.1	29.0	374.1	194.1	43.0
Tebuconazole	ESI +	$[M+NH_4]^+$	308.1	70.0	39.0	308.1	124.9	47.0
Tebufenpyrad	ESI +	$[M+H]^+$	334.2	117.0	47.0	334.2	145.0	37.0

[1)]Coll.E (V): Collision Energy (V)

Table 10. List of pesticides analyzed by GC and HPLC

Detectors	Pesticide names
GC/ECD[1)]	acetochlor, BHC, bifenthrin, chlorfenapyr, chlorfluazuron, chlorothalonil, cyhalothrin, cypermethrin, dicofol, difenoconazole, endosulfan, fenarimol, fenvalerate, fipronil, flufenoxuron, folpet, hexaflumuron, imazalil, iprodion, permethrin, procymidone, quintozene, tetradimefon, vinclozolin, triflumizole
GC/NPD[2)]	bitertanol, buprofezin, chlorpyrifos, chlorpyrifos-Me, cyprodinil, diazinon, dichlorvos, dimethoate, EPN, ethoprophos, fenitrothion, fenpropathrin, fenthion, fluazinam, fludioxonil, metalaxyl, methidathion, parathion, parathion-Me, pendimethalin, phenthoate, prothiofos, pyraclofos, pyrazofos, tebuconazole, tebufenpyrad, terbufos, triazophos
LC/UVD[3)]	azoxystrobin, fenpyroximate, mepanipyrim, thiamethoxam
LC/FLD[4)]	aldicarb, carbaryl, methomyl, pirimicarb

[1)]GC/ECD (gas chromatography/electron capture detector), [2)]GC/NPD (gas chromatography/nitrogen-phosphorus detector), [3)]LC/UVD (liquid chromatography/ultraviolet detector), [4)]LC/FLD (liquid chromatography/fluorescence detector).

제품유형별 잔류농약 실태 분석

잎차(leaf green teas)는 채취 시기별로 4-5월경에 수확되는 우전, 6-7월경에 수확되는 세작, 7-8월경에 수확되는 중작 및 8-9월경에 수확되는 대작으로 크게 구별하여 볼 수 있다. 제품유형별 검출결과는 Table 12와 같다.

우전의 경우에는 전남 보성산 14개 품목, 경남 하동산 5개 품목 및 제주산 5개 품목으로 총 24개 품목이었으며 잔류농약이 검출된 품목 및 농약종수는 총 3개 품목, 총 1종으로 제주산 3개 품목에서 chlorfenapyr가 0.03-0.04 ppm 검출됨을 확인할 수 있었고 검출율은 12.5%이었다. 세작의 경우에는 전남 보성산 7개 품목, 경남 하동산 4개 품목, 제주산 2개 품목, 기타 국내산 1개 품목으로 총 14개 품목이었으며 잔류농약이 검출된 품목 및 농

Table 11. Distribution of detected pesticides residues in green tea

Pesticide	Kinds of sample	No. of samples with detection	No. of samples over korea MRLs[1)]
Bifenthrin	Milled leaf	1	0
Chlorfenapyr	Milled leaf	4	0
	Tea bag	4	0
	Woo jeon	3	0
	Se jak	2	0
	Joong jak	2	0
	Dae jak	1	0
Chlorpyrifos	Milled leaf	1	0
	Tea bag	2	0
Cyhalothrin	Milled leaf	2	0
	Tea bag	2	0
	Joong jak	1	0
Dicofol	Tea bag	2	0
Difenoconazole	Milled leaf	1	0
EPN	Tea bag	2	1
Tebuconazole	Milled leaf	1	0
Tebufenpyrad	Tea bag	2	0

[1)]MRLs: means Maximum residue units

약종수는 총 2개 품목, 총 1종으로 chlorfenapyr가 제주산 2개 품목에서 0.05-0.06 ppm 검출됨을 확인할 수 있었고 검출율은 14.29%이었다.

중작의 경우에는 전남 보성산 6개 품목, 경남 하동산 4개 품목, 제주산 4개 품목으로 총 14개 품목이었으며 잔류농약이 검출된 품목 및 농약종수는 총 3개 품목, 총 2종으로 cyhalothrin이 전남 보성산 1개 품목에서 0.06 ppm, chlorfenapyr가 제주산 2개 품목에서 0.01-0.03 ppm 검출됨을 확인할 수 있었고 검출율은 21.43%이었다.

대작의 경우에는 전남 보성산 3개 품목, 경남 하동산 4개 품목, 제주산 1개 품목으로 총 8개 품목이었으며 잔류농약이 검출된 품목 및 농약종수는 총 1개 품목, 총 1종으로 chlorfenapyr가 제주산 1개 품목에서 0.40 ppm 검출됨을 확인할 수 있었고 검출율은 12.5%이었다.

가루녹차(milled green tea)는 전남 보성산 5개 품목, 경남 하동산 5개 품목, 제주산 2개 품목, 기타 국내산 1개 품목으로 총 13개 품목이었다. 잔류농약이 검출된 품목 및 농약종수는 총 5개 품목, 총 6종으로 bifenthrin이 전남 보성산 1개 품목에서 0.21 ppm, chlorfenapyr가 전남 보성산 1개 품목, 제주산 2개 품목 및 기타 1개 품목에서 각각 0.83, 0.07-0.35, 1.23 ppm, chlorpyrifos가 전남 보성산 1개 품목에서 0.78 ppm, tebuconazole이 전남 보성산 1개 품목에서 0.71 ppm, cyhalothrin이 제주산 1개 품목 및 기타 국내산 1개 품목에서 각각 0.05 ppm과 0.30 ppm, difenoconazole이 기타 국내산 1개 품목에서 0.23 ppm 수준으로 검출됨을 확인할 수 있었으며 검출율은 38.46%, 검출 농약 빈도는 chlorfenapyr, cyhalothrin, bifenthrin, chlorpyrifos, difenoconazole, tebuconazole 순이었다.

티백(tea bag)은 전남 보성산 9개 품목, 경남 하동산 5개 품목, 제주산 6개 품목, 기타 국내산 7개 품목으로 총 27개 품목이었다. 잔류농약이 검출된 품목 및 농약종수는 총 8개 품목, 총 6종으로 chlorpyrifos가 전남 보성산 2품목에서 0.24-0.62 ppm, dicofol이 전남 보성산 2개 품목에서 1.64-4.19 ppm, EPN이 전남 보성산 2개 품목에서 0.05-0.13 ppm, chlorfenapyr가 제주산 4개 품목에서 0.07-0.20 ppm, cyhalothrin이 제주산 2개 품목에서 0.05-0.10 ppm, tebufenpyrad가 기타 국내산 2개 품목에서 0.06-0.07 ppm 검출됨을 확인할 수 있었으며 검출율은 29.63%, 검출 농약 빈도는 chlorfenapyr, cyhalothrin, chlorpyrifos, dicofol, tebufenpyrad 순이었다.

이상의 결과에서 보여주는 바와 같이 일반적으로 특정 작물에 사용이 허용된(잔류허용기준이 설정된) 농약의 경우 해당 농약 전부를 살포하는 것이 아니고 농약을 선별적으로 살포하며 살포

Table 12. Pesticides residues detected in green tea

Kinds of sample	No. of samples	No. of detected pesticides		No. of detected samples	Raio of detection (%)	Detection value (ppm)	Korea MRLs (mg/kg)
Milled leaf	13	5	Bifenthrin	1	38.5	0.21	0.3
			Chlorfenapyr	4		0.07-1.23	3.0
			Chlorpyrifos	1		0.78	2.0
			Tebuconazole	1		0.71	5.0
			Cyhalothrin	2		0.05-0.30	2.0
			Difenoconazole	1		0.23	2.0
Tea bag	27	8	Chlorfenapyr	4	29.6	0.07-0.20	3.0
			Cyhalothrin	2		0.05-0.10	2.0
			Tebufenpyrad	2		0.06-0.07	2.0
			Chlorpyrifos	2		0.24-0.62	2.0
			Dicofol	2		1.64-4.19	50.0
			EPN	2		0.05-0.13	0.05
Woo jeon	24	3	Chlorfenapyr	3	12.5	0.03-0.04	3.0
Se jak	14	2	Chlorfenapyr	2	14.3	0.05-0.06	3.0
Joong jak	14	3	Cyhalothrin	1	21.4	0.06	2.0
			Chlorfenapyr	2		0.01-0.03	3.0
Dae jak	8	1	Chlorfenapyr	1	12.5	0.40	3.0

된 농약도 개별적인 일정 기간 동안의 잔류성을 지닌다는 점을 감안할 때 본 연구에서 검출된 농약의 종 수는 특정 병해충 발생 정도와 살포된 농약의 잔류 특성을 반영하는 것으로 사료된다.

잎차에 있어 검출 농약 종과 검출율이 채취시기에 따라 큰 편차를 보이지 않는 반면 지역별 편차가 두드러진다는 점에 주목해야 할 것인데 이는 제품유형에 관계없이 나타나는 특성으로 보여진다. 특히, 농약 종 수와 검출율에 있어 가루녹차와 티백이 잎차보다 훨씬 큰 것으로 나타난바 가루녹차와 티백이 일반 국민이 다소비하는 품목이라는 점에서 중점관리가 필요하다 할 것이며 향후 추후 연구를 통하여 이러한 차이에 대한 원인분석을 철저히 하고 그 대책을 강구하여야 할 것으로 사료된다. 하지만 녹차에 잔류하는 농약의 잔류수준은 EPN을 제외하고는 비교적 안전한 수준으로 인체에 크게 위협이 되지 않는 수준인 것으로 판단되었다.

요 약

국내유통 녹차 100품목 중 조사대상 61종 농약의 잔류실태를 조사한 본 연구의 결과는 다음과 같다. 총 100품목의 시료 가운데 22품목의 시료에서 bifenthrin, chlorpyrifos, dicofol, EPN, chlorfenapyr, tebuconazole, cyhalothrin, difenoconazole 및 tebufenpyrad 등 9종의 농약이 검출되었다. bifenthrin이 1개 품목(검출치: 0.12 ppm, 기준: 0.3 ppm), chlorpyrifos가 3개 품목(검출치: 0.24-0.78 ppm, 기준: 2.0 ppm), dicofol이 2개 품목(검출치: 1.64-4.19 ppm, 기준: 50.0 ppm), EPN이 1개 품목(검출치: 0.13 ppm, 기준: 0.05 ppm), chlorfenapyr가 16개 품목(검출치: 0.01-1.23 ppm, 기준: 3.0 ppm), tebuconazole이 1개 품목(검출치: 0.71 ppm, 기준: 5.0 ppm), cyhalothrin이 5개 품목(검출치: 0.05-0.3 ppm, 기준: 2.0 ppm), difenoconazole이 1개 품목(검출치: 0.23 ppm, 기준: 2.0 ppm), tebufenpyrad가 2개 품목(검출치: 0.06-0.07 ppm, 기준: 2.0 ppm)이었고 이 가운데 2종 이상의 잔류농약이 검출된 것은 7개 품목이었다. 기준치를 초과한 것은 EPN(검출치: 0.13 ppm, 기준: 0.05 ppm) 1종이었고 나머지는 기준치 이하를 보여주었다. 검출 품목의 지역별 분포는 보성산이 5품목, 제주가 14품목이었고, 기타 국내산이 3품목이었다. 검출 품목의 제품유형별 농약 검출수와 종 수는 잎차(leaf green teas)의 경우 우전이 3품목, 1종, 세작이 2품목, 1종, 중작이 3품목, 2종 및 대작이 1품목, 1종이었고 가루녹차(milled green teas)의 경우는 5품목, 6종, 티백(green tea bag)의 경우는 8품목, 6종 이었다. 농약 종 수와 검출율에 있어 가루녹차와 티백이 잎차보다 훨씬 큰 것으로 나타났는바 가루녹차와 티백이 일반 국민이 다소비하는 품목이라는 점에서 중점관리가 필요하다 할 것이다. 녹차에 잔류하는 농약의 잔류수준은 EPN을 제외하고는 비교적 안전한 수준으로 인체에 크게 위협이 되지 않는 수준인 것으로 판단되었다. 검출 농약 중 dicofol과 EPN은 차류의 잔류농약허용기준에 포함되지 않은 농약으로서 향후 관리가 필요한 것으로 사료된다.

문 헌

1. Bester K, Bordin G, Rodriguez A, Schimmel H, Pauwels J, Van VG. How to overcome matrix effects in the determination of pesticides in fruit by HPLC-ESI-MS-MS. Fresen. J. Anal. Chem. 371: 550-555 (2001)
2. Pous X, Ruz MJ, PicY, Font G. Determination of imidacloprid, metalaxyl, myclobutanil, propham, and thiabendazole in fruit and vegetables by LC-APCI-mass spectrometry. Fresen. J. Anal. Chem. 371: 182-189 (2001)
3. Garca-Reyes JF, Ferrer I, Thurman EM, Molina-Daz A, Fernndez-Alba AR. Searching for non-target chlorinated pesticides in food by liquid chromatography/time-of-flight mass spectrometry. Rapid Commun. Mass Sp. 19: 2780-2788 (2005)
4. Evans CS, Startin JR, Goodall DM, Keely BJ. Tandem mass spectrometric analysis of quaternary ammonium pesticides. Rapid Commun. Mass Sp. 15: 699-707 (2001)
5. Hetherton CL, Sykes MD, Fussell RJ, Goodall DM. A multi-residue screening method for the determination of 73 pesticides and metabolites in fruit and vegetables using LC-tandem mass spectrometry. Rapid Commun. Mass Sp. 18: 2443-2450 (2004)
6. Vidal JLM, Frenich AG, Lpez TL, Salvador IM, Hassani LH, Benajiba MH. Selection of a representative matrix for calibration in multianalyte determination of pesticides in vegetables by LC-Electrospray tandem mass spectrometry. Chromatographia 61: 127-131 (2005)
7. PicY, Blasco C, Font G. Environmental and food applications of LC-tandem mass spectrometry in pesticide-residue analysis: An overview. Mass Sp. Rev. 23: 45-85 (2004)
8. Briand O, Millet M, Bertrand F, Clment M, Seux R. Assessing the transfer of pesticides to the atmosphere during and after application. Development of a multiresidue method using adsorption on tenax and thermal desorption-GC/MS. Anal. Bioanal. Chem. 374: 848-857 (2002)
9. Valenzuela AI, Picó Y, Font G. LC-APCI-mass spectrometric analysis of benzoylurea insecticides in citrus fruits. Rapid Commun. Mass Sp. 14: 572-577 (2000)
10. Barnes KB, Fussell RJ, Startin JR, Mobbs HJ. Determination of the pesticide fenbutatin oxide in tomatoes, cucumbers and bananas by LC-APCI-mass spectrometry. Rapid Commun. Mass Sp. 11: 159-164 (1997)
11. Agera A, Contreras M, Crespo J, Fernndez-Alba AR. Multiresidue method for the analysis of multiclass pesticides in agricultural products by gas chromatography-tandem mass spectrometry. Analyst 127: 347-354 (2002)
12. Cairns T, Chiu KS, Navarro D, Siegmund E. Multiresidue pesticide analysis by ion-trap mass spectrometry. Rapid Commun. Mass Sp. 7: 971-988 (1993)
13. Hernando MD, Agera A, Fernndez-Alba AR, Piedra L, Contreras M. Gas chromatographic determination of pesticide in vegetable samples by sequential positive and negative chemical ionization and tandem spectrometric fragmentation using an ion trap analyser. Analyst 126: 46-51 (2001)
14. Alder L, Greulich K, Kempe G, Vieth B. Residue analysis of 500 High Priority Pesticides: Better by GC-MS or LC-MS/MS. Mass Spectrometry Reviews. 25: 838-865 (2006)
15. Nagayama T, Maki T, Kan K, Iida M, Tamura Y, Nishima T. Residues of organophosphorus pesticides in commercial tea and their leaching into tea. J. Pestic. Sci. 14: 39-45 (1989)
16. Korea Consumer Agency. Survey about safety of teas, Consumer's safety 12: 1-15 (2005)
17. Korea Food and Drug Administration. MRLs for Pesticides in Foods. 11-1470000-000217-14: 1-130. KFDA, Seoul, Korea (2007)
18. The Japan Food Chemical Research Foundation. MRLs for pesticides in foods-teas. Available from: http://www.ffcr.or.jp. Accessed Jan. 17, 2007.
19. Ministry of Health of the Peoples Republic of China. MRLs for Pesticides in Foods. GB 2763-2005. Ministry of Health of the Peoples Republic of China (2005)
20. EU. EU MRLs on Tea(Camellia Sinensis) in EU Directive 90/642/EC as amended up to Directive 2005/74/EC of 25th October 2005. European Union (2005)
21. Codex Alimentarius Commission. Pesticide Residues in Food. Available from: http://www.codex alimentarius.net/mrls/pestdes. Accessed Dec. 10, 2007.
22. Ku PT, Jung GY. Survey: A study on pesticide residues in the circulation teas. The Annual Report of Busan Institute of Health & Environment, Korea 13: 118-128 (2003)