

청주지역 도매 및 재래시장 유통 엽채류 중 잔류농약 모니터링

노현호 · 박영순¹ · 강경원 · 박효경 · 이광현 · 이재윤 · 엽경원 · 최송림 · 경기성*

충북대학교 농업생명환경대학 환경생명화학과, ¹농업기술실용화재단

(2010년 11월 20일 접수, 2010년 12월 5일 수리)

Monitoring of Pesticide Residues in Leafy Vegetables Collected from Wholesale and Traditional Markets in Cheongju

Hyun Ho Noh, Young Soon Park¹, Kyung Won Kang, Hyo Kyung Park, Kwang Hun Lee, Jae Yun Lee, Kyung Won Yeop, Song Rim Choi and Kee Sung Kyung*

Department of Environmental and Biological Chemistry, College of Agriculture, Life and Environmental Sciences, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea, ¹Foundation of Agri. Tech. Commercialization and Transfer, Suwon 441-707, Korea

Abstract

In order to monitor the residual characteristics of the pesticides in leafy vegetables selling at wholesale markets and traditional markets in Cheongju, a total of 180 samples of 15 leafy vegetables, such as broccoli, celery, chard, chicory, Chinese vegetable, Chwinamul, crown daisy, Korean cabbage, leek, lettuce, perilla leaves, Shinsuncho, spinach, welsh onion and young radish, were purchased from the wholesale markets and traditional markets in June and August in 2010 and the pesticide residues in them were analyzed by multiresidue analysis method using GLC, HPLC and GC-MSD. Seven pesticides were detected from 12 samples out of total 180 samples collected, representing detection rate was 6.7%. In case of the samples collected from markets in June, four pesticides including tefluthrin were detected from six samples and in case of the samples collected from markets in August, three pesticides including pendimethalin were detected from three samples. The MRL-exceeding rate of pesticides detected from leafy vegetables was 0.6%. The pesticide exceeded its MRL was azoxystrobin detected from crown daisy and many pesticides were not registered to the crops, excepting that azoxystrobin detected from Chwinamul and tefluthrin from leek. Estimated daily intakes (EDIs) of the pesticides detected from leafy vegetables were less than 7% of their acceptable daily intakes (ADIs), representing that residue levels of the pesticides detected were evaluated as safe.

Key words Monitoring of pesticide, leafy vegetable, wholesale market, traditional market, estimated daily intake, acceptable daily intake

서 론

농약은 병해충 및 잡초로부터 농작물을 보호하여 고품질의 농산물을 안정적으로 대량 생산하는데 크게 공헌하고 있

지만 농산물에 농약이 잔류하여 이를 섭취하는 인간에게 위해를 끼칠 가능성도 배제할 수 없기 때문에 지속적으로 농산물 중 잔류농약을 모니터링하여 유통 농산물의 잔류농약 실태를 조사하고 인간이 그 농산물을 섭취하면서 유입되는 농약에 대한 안전성 평가가 필요하다. 실제로 우리나라 뿐만 아니라 세계 각국에서 농산물 중 잔류농약 모니터링을 실시하고 안전성을 평가하여 공개하고 있다(홍 등, 2002).

*연락처자 : Tel. +82-43-261-2562, Fax. +82-43-271-5921
E-mail: kskyung@cbnu.ac.kr

미국의 농무부(U.S. Department of Agriculture, USDA)와 식품의약품부(Food and Drug Administration, FDA)에서는 식품 중 잔류농약 실태를 조사하고 있으며(한국농촌경제연구원, 2010), 유럽연합(European Union, EU)에서는 회원국에서 자체적으로 농산물 중 잔류농약을 모니터링하여 최종 결과를 EU에서 취합하고, 또한 회원국이 공동으로 대상 농산물과 농약을 선정하여 공동연구를 진행하고 있다(채 등, 2004; 김 등, 2009). 우리나라는 1986년 국립보건원(현 식품의약품안전청)에서 최초로 잔류농약 모니터링을 시작하여 현재 식품의약품안전청, 농촌진흥청 및 시·도보건환경연구원에서 유통 농산물에 대하여 잔류농약 모니터링을 실시하고 있다(채 등, 2004; 김 등, 2008). 또한 국립농산물품질관리원에서는 생산 및 출하단계의 농산물 중 잔류농약을 모니터링하여 부적합 농산물에 대한 규제를 하고 있다.

최근 잔류농약 모니터링은 농약을 검출하는 것만으로 국환되지 않고 위해성 평가를 동시에 함으로써 농산물에 대한 안전성을 확보하고 있다. 위해성 평가의 궁극적인 목적은 농약의 제조, 운송, 사용, 저장, 폐기 또는 잔류농약의 섭취 등으로 인해 인체나 환경에 나타날 수 있는 잠재적인 위해성을 구명하는 것이다. 대부분의 국가 및 JMPR(WHO/FAO Joint Meeting on Pesticides Residue)에서 일일섭취허용량(acceptable daily intake, ADI)을 이용하여 소비자 위해성 평가를 수행하고 있다. 농약의 일일섭취허용량은 현재까지의 과학수준에서 일생 동안 매일 섭취하여도 가능한 농약의 양으로서 통상 체중 kg당 화학물질의 mg으로 표기되며, 일반 동물시험에서 구해진 최대무작용량(NOAEL) 중의 최소치를 안전계수 100으로 나누어 설정하기도 한다(이 등, 2010). 전 세계적으로 가장 많이 활용되고 있는 위해성 평가 방법으로는 이론적 최대섭취량(theoretical maximum daily intake, TMDI), 일일최대추정섭취량(estimated maximum daily intake, EMDI), 일일 추정섭취량(estimated daily intake, EDI), 실측 섭취량(total diet study, TDS)이 있는데, 이 중 TDS는 가공계수와 감소계수를 적용하여 조리·가공된 식품 중의 잔류농도를 사용함으로 그 결과가 가장 현실적이고 정확하다(이 등, 2010).

또한 잔류농약 분석 결과 잔류허용기준(maximum residue limit, MRL)이 설정되지 않은 농약이 검출되면 식품의약품안전청의 적용지침에 따라 소분류 중 가장 낮은 기준을 적용하기 때문에 안전성 평가시 부적합 농산물로 분류되어 회수, 폐기, 용도 전환 및 과태료가 부과되는 사례가 빈번하게 일어나 농민들의 경제적 피해가 발생하고 있다(식품의약품안전청, 2004; 한국농촌경제연구원, 2004). 국립농산물품질관리원(2008년)에서 보고한 2008년도 안전성조사 결과에서 62,121

건의 시료 중 1,436건이 부적합 농산물로 처리되어 고발 5건, 폐기 407건, 출하연기 813건, 용도전환 등 211건의 시행조치를 하였으며, 그 중 66.8%에 해당하는 956건이 엽채류였다. 엽채류는 가공과정을 거치지 않고 바로 섭취하고 식품섭취량이 곡류 다음으로 많아(식품의약품안전청, 2006) 엽채류 중 잔류농약의 안전성 평가가 시급한 실정이다. 따라서 본 연구는 청주지역의 엽채류 중 잔류농약 실태를 조사하고 안전성을 평가하기 위하여 수행하였다.

재료 및 방법

시료채취

시료는 청주 농수산도매시장 등 4개의 도소매시장과 육거리 소재 재래시장 2개 상회에서 2010년 6월과 8월 2회에 걸쳐 상추 등 15종의 엽채류 총 180점을 채취하였으며, 시료채취 농산물은 엽채류인 근대, 대파, 들깻잎, 부추, 브로콜리, 상추, 셀러리, 시금치, 신선초, 쑥갓, 열갈이배추, 양배추, 열무, 청경채, 치커리, 취나물이었다.

분석대상 농약 및 시약

분석대상농약은 GLC-ECD/NPD, HPLC-DAD/FLD로 다성분동시분석이 가능한 103종 농약을 대상으로 하였으며, Table 1에 대상농약을 제시하였다. 농약 표준품은 국립농산물품질관리원 충북지원에서 분양받아 사용하였다. 잔류농약 분석에 사용한 acetone, *n*-hexane, dichloromethane, acetonitrile은 SK chemical사(한국)의 GR급을 사용하였고, 표준용액조제 및 HPLC 이동상으로 사용한 acetone, *n*-hexane, acetonitrile, 증류수는 Burdick & Jackson사(미국)의 chromatography급을 사용하였으며, 정제에 사용한 Florisil은 Fluka사(미국)의 제품을 사용하였다.

잔류농약의 추출 및 불순물 정제를 위해 사용된 Celite 545 (particle size 0.02-0.1 mm), sodium chloride(순도 99.5% 이상)와 sodium sulfate anhydrous(순도 99% 이상)는 Merck사(독일)의 제품을 사용하였으며, Florisil[®](입도 60-100 mesh)은 Sigma사(미국)의 제품을 사용하였다.

표준용액 조제

GC 분석용 농약의 표준품은 *n*-hexane: acetone(8:2, v/v) 혼합용매를 이용하여 표준원액(stock solution) 1,000 mg/L을 조제하였고, HPLC 분석용 농약의 표준품은 acetonitrile을 이용하여 1,000 mg/L의 표준원액을 조제하였다.

Table 1. Target pesticides for the pesticide monitoring in leafy vegetables

Use	Pesticide
Fungicide (54*)	Acetmiprid, Bifenthrin, Buprofezin, Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Chlorfenapyr, Chlorfluazuron, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos-methyl, Clothianidin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cypermethrin, Diazinon, Dicofol, Diflubenzuron, Endosulfan, EPN, Ethoprophos, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenpropathrin, Fenthion, Fenvalerate, Fipronil, Flufenoxuron, Halfenprox, Imidacloprid, Indoxacarb, Isoprocab, Malathion, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Parathion, Permethrin, Phenthione, Phorate, Phosalone, Pirimiphos-methyl, Pyridaben, Pyridalyl, Tebufenozone, Tebufenimfos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Terbufos, Tetradifon, Thiacloprid, Thiamethoxam
Insecticide (46*)	Azoxystrobin, Bitertanol, Boscalid, Carbendazim, Chlorothalonil, Cyazofamid, Cymoxanil, Cyprodinil, Dichlofuanid, Diethofencarb, Difenoconazole, Dimethomorph, Diniconazole, Edifenphos, Fenarimol, Fenoxanil, Fludioxonil, Fluquinconazole, Flutolanil, Fthalide, Hexaconazole, Iprodione, Isoprothiolane, Kresoxim-methyl, Lufenuron, Mepanipyrim, Metalaxyl, Nuarimol, Penconazole, Pencycuron, Probenazole, Procymidone, Pyraclostrobin, Pyrazophos, Pyrimethanil, Tebuconazole, Tetraconazole, Trifluzamide, Tolclofos-methyl, Triadimeson, Tricyclazole, Trifloxystrobin, Triflumizole, Vinclozolin
Herbicide (2*)	Butachlor, Pendimethalin
Plant growth regulator (1*)	Pacllobutrazole

*No. of pesticide.

Table 2. Composition of each elution solvent for Florisil column chromatography

Elution mixture	Composition of solvent mixture
C1	n-Hexane:Dichloromethane (8:2, v/v)
C2	n-Hexane:Dichloromethane:Acetonitrile (49.65:50:0.35, v/v/v)
C3	n-Hexane:Dichloromethane:Acetonitrile (48.5:50:1.5, v/v/v)
C4	n-Hexane:Dichloromethane:Acetonitrile (45:50:5, v/v/v)
C5	Dichloromethane:Acetonitrile (5:5, v/v)

분석대상 농약의 분석기기별 및 검출기별 그룹화

분석대상 농약은 대상 농약의 이화학적 성질을 고려하여 분석기기 및 검출기를 선택하였으며, 개별 분석한 후 머무름 시간(retention time)이 겹치지 않도록 분석기기별 및 검출기별로 그룹화하였다.

잔류농약 분석법 확립

잔류농약 분석을 위한 시료 조제 방법은 식품공전의 농산물 잔류농약 시험방법(식품의약품안전청, 2008)과 국립농업과학원의 다성분 동시분석법(농촌진흥청, 2001)을 참고하여 확립하였다.

분석시료 조제

시료 10 g를 300 mL tall beaker에 넣고 acetone 100 mL를 첨가하여 Ultra-Turrax(T25 basic, Ika, 독일)를 이용하여 10,000 rpm에서 5분간 균질화한 후 Celite 545를 통과시켜

흡인 여과하였으며, 용기 및 잔사는 50 mL의 acetone으로 씻어 앞의 여과액과 합하였다. 여과액을 400 mL 중류수와 100 mL 포화식염수가 담긴 1 L 분액여두에 옮기고 50 mL의 dichloromethane을 첨가한 후 Resipro shaker(SR-2W, Taitec, 일본)를 이용하여 250 rpm에서 10분간 진탕하여 dichloromethane 층을 sodium sulfate anhydrous를 이용하여 탈수하는 방법으로 2회 분배하였으며, dichloromethane 분배액을 35°C에서 감압농축 한 후 5 mL의 n-hexane:dichloromethane(8:2, v/v) 혼합용매로 재용해하여 정제용 시료로 이용하였다.

130°C 오븐에서 5시간 이상 활성화된 5 g의 Florisil을 glass column(1 cm I.D. × 22 cm L.)에 건식 충전한 후 sodium sulfate anhydrous 약 2 g를 Florisil 상부에 채운 뒤 50 mL의 n-hexane로 안정화시켰다. 정제용 시료를 column 상부에 흘려버린 후 GC 분석용 시료의 경우 Table 2에 제시한 50 mL의 혼합용매로 농약을 순차적으로 용출하여 35°C에서 감압 농축하였다. 농축 건고된 시료를 2 mL acetone에 재용해

한 후 GC-ECD 및 GC-NPD를 이용하여 잔류농약을 분석하였으며, 기기분석 조건은 Table 3과 같다. 또한 HPLC 분석 용 시료의 경우 *n*-hexane:acetone(5:5, v/v) 혼합용매 50 mL로 용출하여 35°C에서 감압 농축한 후 2 mL acetonitrile에 재용해한 후 HPLC-DAD 및 HPLC-FLD를 이용하여 Table 4와 5의 방법으로 기기분석하였다. 또한 농약으로 의심되는 피크가 검출되었을 경우에는 GC-MSD를 이용하여 Table 6의 조건으로 재확인하였다.

잔류허용기준에 의한 부적합 농산물 판정

검출된 농약의 잔류량이 잔류허용기준(maximum residue limit, MRL)을 초과했을 경우 부적합 농산물로 판정하였다. 검출된 농약이 해당 작물에 잔류허용기준이 설정되지 않은 경우 다음의 순서로 판정하였다(식품의약품안전청, 2009).

- ① 당해 농산물에 대한 Codex 기준
- ② 「식품의 기준 및 규격」 중 별표 4 농산물의 농약 잔류허용기준의 그 농약기준 중 당해농산물과 ④에서 정한 동일 대분류군(단, 견과종실류, 과실류 및 채소류에 한해

Table 3. GC-ECD/NPD conditions for the analysis of pesticide residues in leafy vegetables

Instrument	Agilent 7890 Network, U.S.A.				
Detector	Electron capture detector and Nitrogen phosphorus detector				
Column	DB-5 (30 m L. × 0.25 mm I.D., 0.25 μm film thickness)				
Oven					
	Calescence (°C/min)	Temperature (°C)	Hold time (min)		
Temperature		130	2		
	7	200	0		
	2	220	4		
	10	300	6		
Injector: 250°C, Detector: 310°C					
Flow rate	Carrier (N ₂) : 1 mL/min for ECD and NPD				
	Hydrogen (H ₂) : 3 mL/min for NPD				
	Air : 60 mL/min for NPD				
	Make-up (N ₂) : 60 mL/min for ECD and 5 mL/min for NPD				
Split ratio	10:1 for GC-ECD and splitless for GC-NPD				
Injection volume	1 μL				

Table 4. HPLC-DAD conditions for the analysis of pesticide residues in leafy vegetables

Instrument	Agilent 1200 Network, USA			
Detector	Diode array detector (DAD)			
Column	Supelcosil™ LC-18 (4.6 mm I.D. × 250 mm L., 5 μm)			
Wavelength	254 nm			
Gradient (A : acetonitrile, B : water)				
Mobile phase	Time (min)	A (%)	B (%)	
	0	20	80	1.0
	2	20	80	1.0
	10	40	60	1.0
	22	75	25	1.2
	28	75	25	1.2
	30	20	80	1.0
Injection volume	10 μL			

Table 5. HPLC-FLD conditions for the analysis of pesticide residues in leafy vegetables

Instrument	Agilent 1200 Network, USA			
Post reactor	VECTOR PCX, Pickering laboratories			
Detector	Fluorescence detector (Ex. : 340 nm, Em. : 455 nm)			
Column	Supelcosil™ LC-18 (4.6 mm I.D. x 250 mm L., 5 μm)			
Reactor Temp	100°C			
Post reactor pump	Pump 1 : Hydrolysis reagent (0.3 mL/min) Pump 2 : O-Phthalaldehyde (0.3 mL/min)			
	Gradient (A : acetonitrile, B : water)			
	Time (min)	A (%)	B (%)	Flow (mL/min)
Mobile phase	0	20	80	1.0
	2	20	80	1.0
	20	70	30	1.0
	25	70	30	1.0
	30	20	80	1.0
Injection volume	10 μL			

Table 6. GC-MSD conditions for the analysis of pesticide residues in leafy vegetables

Instrument	Agilent 6890 Network, U.S.A.			
Detector	Mass selective detector (MSD)			
Column	DB-5MS (30 m L. × 0.25 mm I.D., 0.25 μm film thickness)			
Oven				
Temperature	Calescence (°C/min)	Temperature (°C)	Hold time (min)	
		130	2	
	7	200	0	
	2	220	4	
	10	300	6	
Injector : 250°C Source : 230°C Quad : 150°C Interface : 280°C				
Flow rate	Carrier gas (He) 1 mL/min			
Solvent delay time	4 min			
Split mode	Splitless			
Injection volume	1 μL			

서는 소분류를 우선 적용)에 속한 농산물의 최저기준

③ 「식품의 기준 및 규격」 중 별표 4 농산물의 농약 잔류허용기준의 그 농약기준 중 최저기준

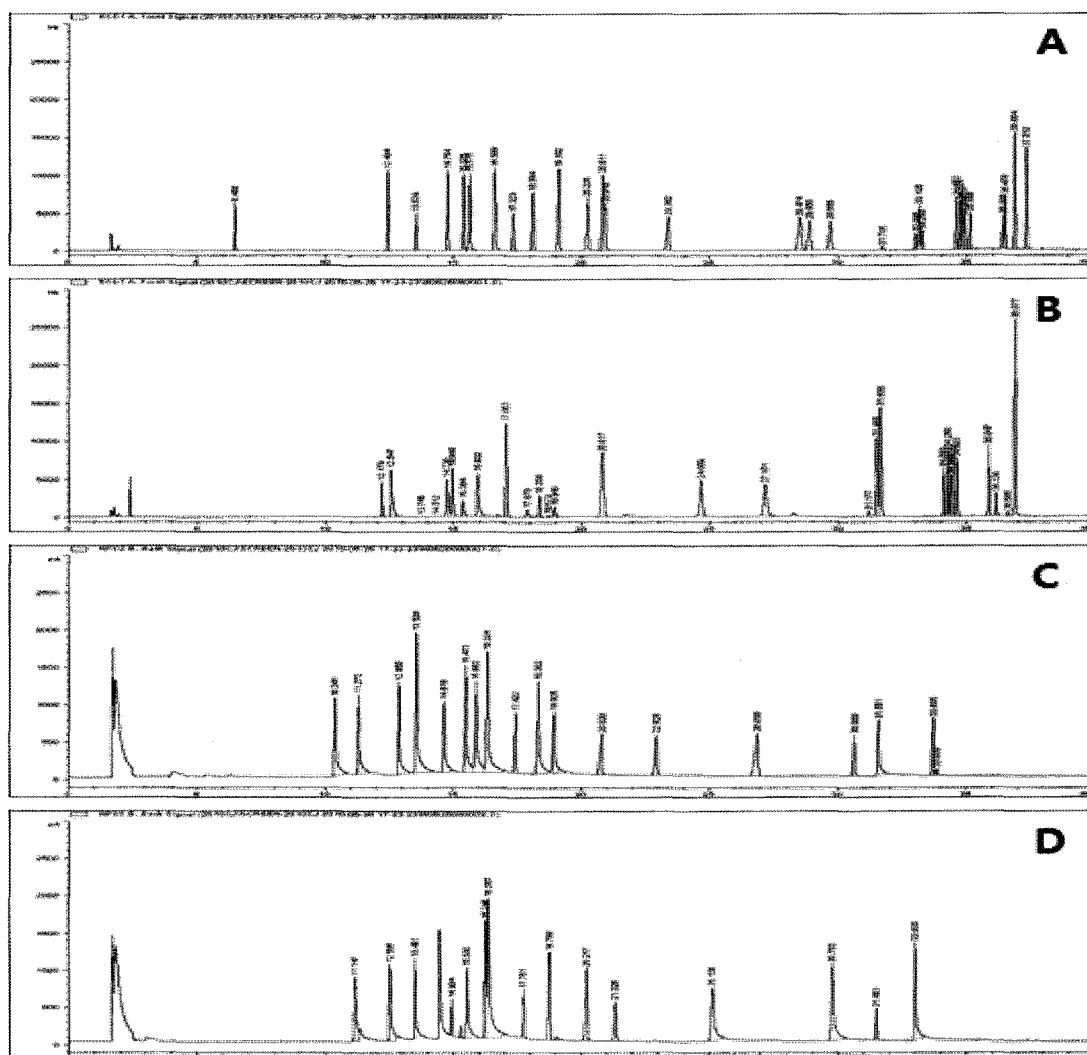
농약섭취율 산출

농약이 검출된 농산물을 섭취하는 경우의 농약 일일섭취추정량(estimate daily intake, EDI)을 최대섭취허용량(maximum

permissible intake, MPI)으로 나누어 산출하였으며, 농약의 일일섭취허용량 산출 시 필요한 일일식품섭취량은 농약잔류허용기준 제안서(식품의약품안전청, 2007)를 이용하였다. 또한 농약의 최대섭취허용량은 농약의 일일섭취허용량에 한국인 평균 체중인 55 kg(식품의약품안전청, 2004)을 곱하여 산출하였다.

Table 7. Pesticide groups categorized with instruments and detectors for multiresidue analysis

Instrument	Detector	Group	Pesticide
ECD	1	Azoxystrobin, Bifenthrin, Chlorfenapyr, Cypermethrin, Dichlofuanid, Difenconazole, Endosulfan, Fenpropathrin, Indoxacarb, Isoprothiolane, Kresoxim-methyl, Lufenuron, Penconazole, Permethrin, Procymidone, Pyridaben, Pyridalyl, Tefluthrin, Tetraconazole, Tetradifon, Triadimefon, Vinclozolin	
		2	Butachlor, Chlorfluazuron, Chlorothalonil, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Deltamethrin, Dicofol, Esfenvalerate, Fenarimol, Fenvalerate, Fipronil, Flufenoxuron, Flutolanil, Fthalide, Halfenprox, Iprodione, Nuarimol, Paclobutrazole, Probenazole
GC	NPD	1	Bitertanol, Chlorpyrifos, Cyprodinil, Diazinon, Diniconazole, Ethoprophos, Fenitrothion, Fludioxonil, Iprobenphos, Malathion, Methidathion, Phenthionate, Phorate, Phosalone, Tebuconazole, Tebufenpyrad, Tolclofos-methyl
		2	Buprofezin, Cadusafos, Chlorpyrifos-methyl, Edifenphos, EPN, Fenthion, Furathiocarb, Hexaconazole, Metalaxyl, Parathion, Pendimethalin, Pirimiphos-methyl, Pyrazophos, Tebupirimfos, Terbufos, Triflumizole
HPLC	UVD	1	Clothianidin, Imidacloprid, Mepanipyrim, Pencycuron, Pyrimethanil, Tebufonozide, Thiacloprid, Tricyclazole, Trifloxystrobin
		2	Acetamiprid, Boscalid, Cyazofamid, Cymoxanil, Diethofencarb, Dislubenzuron, Dimethomorph, Pyraclostrobin, Teflubenzuron
	FLD	1	Carbaryl, Fluquinconazole, Isopropcarb, Methiocarb, Thiamethoxam
		2	Fenobucarb, Methomyl

**Fig. 1.** Chromatograms of four standard mixtures analyzed with a GC-ECD and a GC-NPD for the multiresidue analysis of pesticides in leafy vegetables. A, GC-ECD mixture; B, GC-ECD mixture II; C, GC-NPD mixture I; and D, GC-NPD mixture II.

- 일일 섭취추정량(EDI) = 평균잔류량(mg/kg) × 일일식품 섭취량(g/day)/1,000
- 최대 섭취허용량(MPI) = ADI(mg/kg/day) × 55 kg
- 최대 섭취허용량 대비 식이섭취율 = (일일 섭취추정량/최대 섭취허용량) × 100

결과 및 고찰

분석대상 농약의 그룹화

Table 7에 제시한 바와 같이 대상농약 peak의 머무름 시간이 겹치지 않도록 분석기별로 그룹화하였으며, Fig. 1과 2에 크로마토그램을 제시하였다.

검출농약의 표준검량선

잔류농약 분석 결과 검출된 농약을 정량하기 위하여 표준 검량선을 작성하였으며, 검량선의 직선성은 양호하였다(Fig. 3).

잔류농약 분석 결과

잔류농약 분석 결과는 Table 8에 제시한 바와 같이 열무 등 12점의 시료에서 azoxystrobin 등 7종의 농약이 검출되어 6.7%의 검출율을 보였다. 대형 판매소의 경우 셀러리, 열무 및 부추에서 azoxystrobin, pyridaben 및 tefluthrin이 검출되었고 잔류량은 각각 0.023, 0.285 및 0.008 mg/kg이었다. 재래시장의 경우 셀러리, 취나물 및 쑥갓에서 azoxystrobin이 검출되었고, 근대와 쑥갓에서 tefluthrin이 검출되었으며, 셀러리, 대파, 취나물 및 시금치에서 각각 cypermethrin, isoprothiolane,

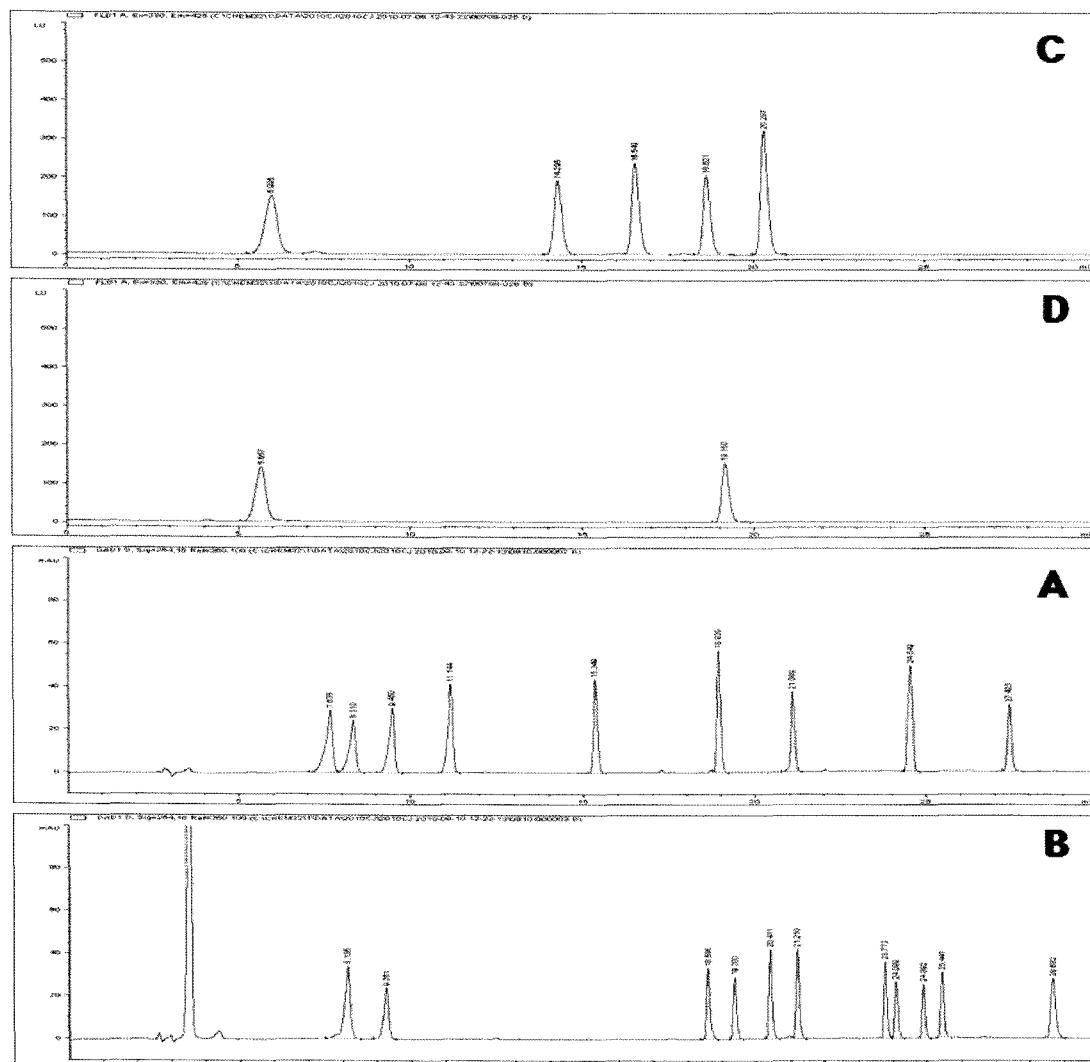


Fig. 2. Chromatograms of four standard mixtures analyzed with an HPLC-DAD and an HPLC-FLD for the multiresidue analysis of pesticides in leafy vegetables. A, HPLC-DAD mixture I; B, HPLC-DAD mixture II; C, HPLC-FLD mixture I; and D, HPLC-FLD mixture II.

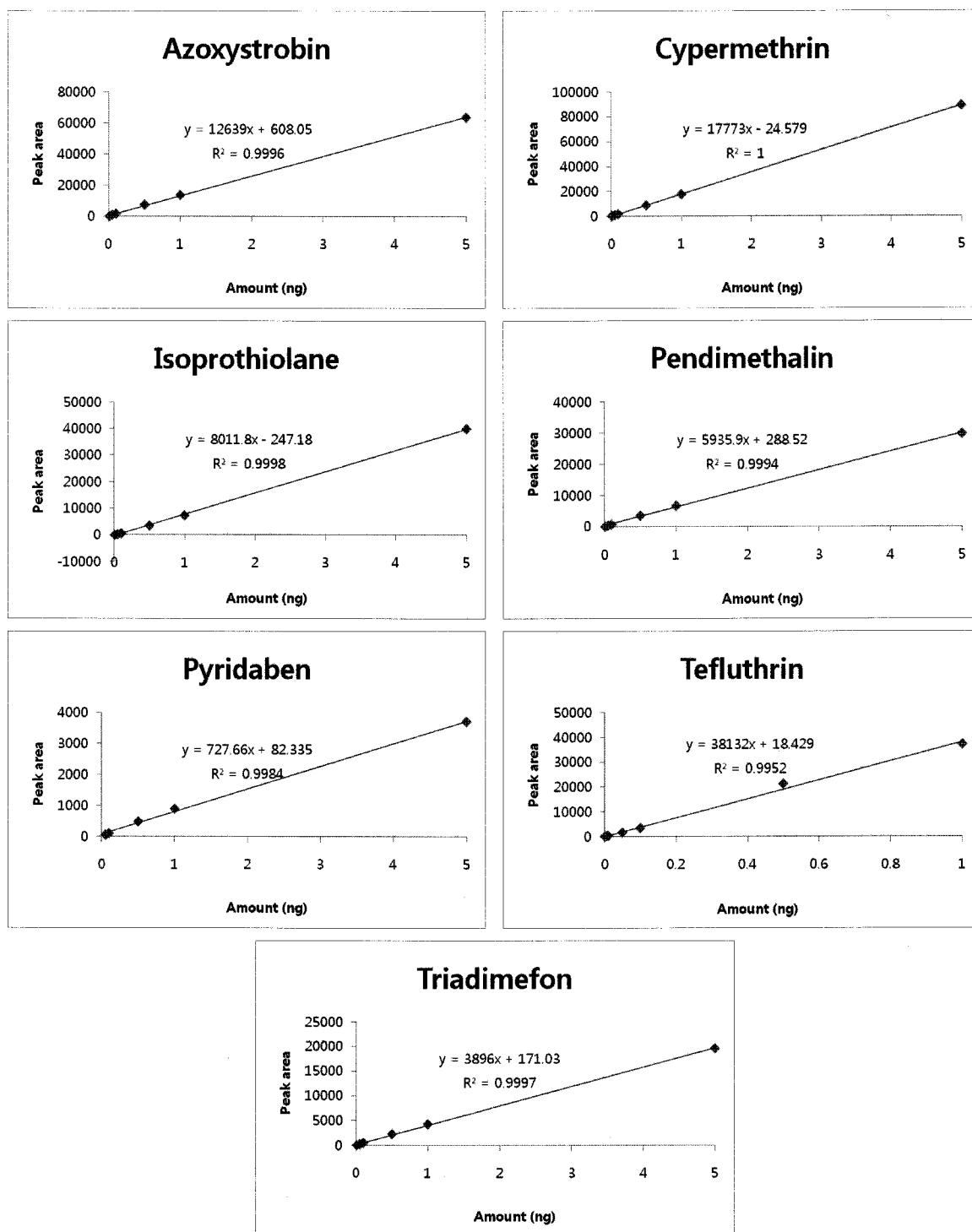


Fig. 3. Calibration curves for the qualification of the pesticides detected.

pendimethalin 및 triadimefon이 검출되었다. 잔류농약 분석 결과 재래시장이 대형판매소보다 높은 검출율을 보였는데 이는 농수산물도매시장의 경우 시장내에 보건환경연구소에서 농산물 검사소를 설치하여 경매 및 유통 농산물에 대한 잔류 농약을 분석하여 안전성을 확보하고 있으나, 재래시장의 경

우 도매시장의 농산물을 구입하여 재래시장에서 판매하고 있지만 일부 농민의 경우 재래시장으로 바로 출하하는 경우가 빈번하여 잔류농약 검사체계가 없는 재래시장에서 상대적으로 많은 농약이 검출되었다고 판단되었다. 이러한 결과는 권 등(2002)이 보고한 부산지역 유통 농산물의 농약 잔류실태

Table 8. Pesticide detected from leafy vegetables in wholesale and traditional markets in Cheongju

Pesticide	Crop	Sampling time	Market ^{a)}	Concentration of pesticide detected (mg/kg)
Azoxystrobin	Celery	June	T	0.011
	Celery	June	W	0.023
	Chwinamul	August	T	0.003
	Crown daisy	June	T	0.281
Cypermethrin	Celery	June	T	0.071
Isoprothiolane	Welsh onion	June	T	0.02
Pendimethalin	Chwinamul	June	T	0.031
Pyridaben	Young radish	August	W	0.285
Tefluthrin	Chard	June	T	0.001
	Crown daisy	June	T	0.001
	Leek	June	W	0.008
Triadimefon	Spinach	August	T	0.045

^{a)}W, wholesale market and T, traditional market.

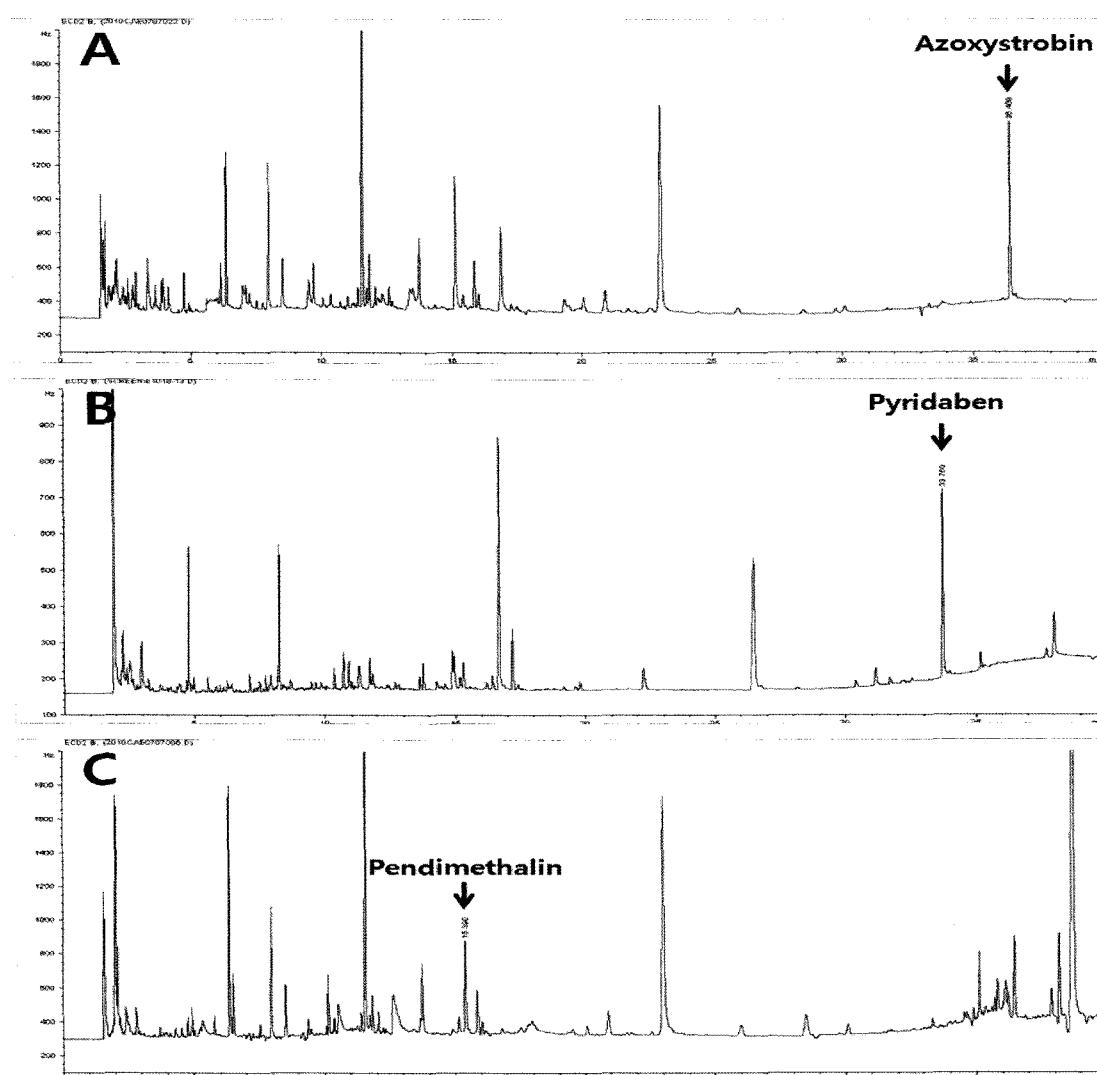


Fig. 4. Representative chromatograms of the pesticides detected from leafy vegetables. A, celery from the wholesale market; B, young radish from the wholesale market; and C, Chwinamul from the traditional market.

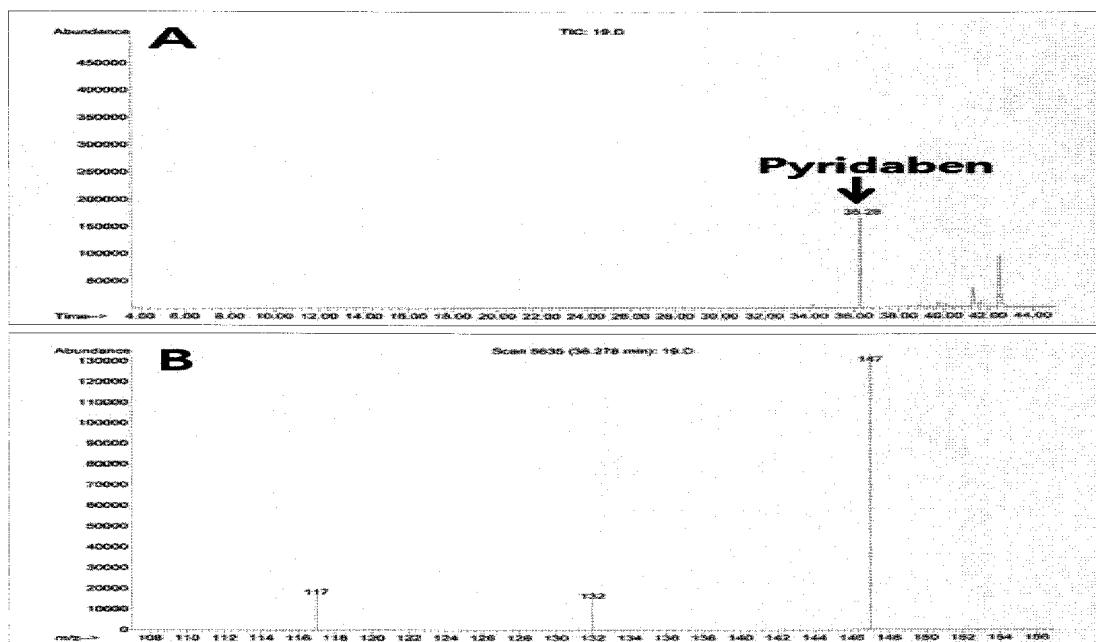


Fig. 5. Representative total ion chromatogram (TIC, A) and GC-MSD spectrum (B) of pyridaben in celery collected from the wholesale market.

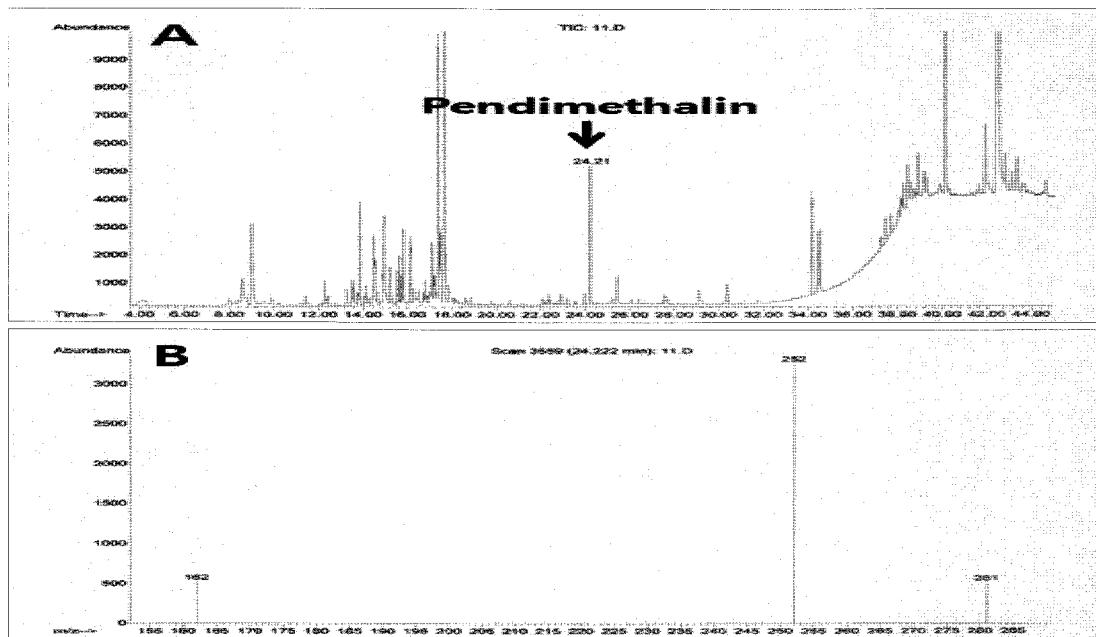


Fig. 6. Representative total ion chromatogram (TIC, A) and GC-MSD spectrum (B) of pendimethalin in Chwinamul collected from the traditional market.

조사(III)에서 재래시장>중대형 유통점=농산물도매시장의 순으로 농약 검출율이 높았다는 결과와 유사하였다. 또한 전 등(2006)은 2003년부터 2005년까지 인천지역 농산물 10,431건에 대하여 잔류농약을 분석한 결과 isoprothiolane과 pyridaben이 잔류허용기준을 초과하여 검출되었다고 보고하였다. 채 등(2004)은 전국 15개 지역에서 31종의 농산물 900점을 잔

류농약 분석한 결과 취나물, 균대, 풋고추, 피망 및 시금치에서 azoxystrobin이 0.004-0.78 mg/kg 범위로 검출되었다고 보고하였다. 한 등(2003)이 보고한 대전시 노은 도매시장 채소류의 농약 잔류 실태 및 식이섭취량 추정에서 6종의 농산물 100점을 잔류농약 분석한 결과 깻잎에서 cypermethrin이 0.119-3.103 mg/kg으로 검출되었고, isoprothiolane의 잔류

량은 0.172 mg/kg이었다고 보고하였다.

채취시기별 검출 농약의 수는 6월에 셀러리 외 5종의 작물에서 azoxystrobin 외 3종의 농약이 검출되었고, 8월에는 취나물 외 2종의 작물에서 pendimethalin 외 2종의 농약이 검출되어 각각 10.3%와 3.3%의 검출율을 보였다. 이는 이상고온 현상이 지속되면서 저온성 작물인 엽채류의 생육은 저하되고 병해충 발생은 증가하여 농가에서 장마 직전인 6월에 병해충 발생을 예방하기 위한 농약 살포로 8월에 채취한 시료보다 6월에 채취한 시료에서 농약이 많이 검출된 것으로 판단되었다. 김(2003)과 김(2009)은 6월에는 농약 검출빈도

가 높으나 8월에는 검출빈도가 낮다는 보고와 유사하였다.

잔류허용기준 초과현황

검출된 농약이 해당작물에 잔류허용기준이 설정된 경우는 취나물에서 검출된 azoxystrobin과 pendimethalin, 셀러리에서 검출된 cypermethrin 그리고 부추에서 검출된 tefluthrin 이었고, 그 외 농약은 해당작물에 잔류허용기준이 설정되지 않았다. 잔류허용기준이 설정되지 않은 농약은 재료 및 방법에 언급한 농산물의 잔류농약 기준적용법을 적용하여 잔류허용기준 초과 여부를 판정한 결과 재래시장의 쑥갓에서 검출된

Table 9. Intake ratios of pesticides detected from leafy vegetables collected in June based on acceptable daily intake (ADI) and maximum permissible intake (MPI)

Crop	Pesticide	Market ^{a)}	Conc. of pesticide detected (mg/kg)	Food daily intake ^{b)} (g)	ADI ^{c)}	EDI ^{d)}	MPI ^{e)}	%ADI ^{f)}	%MPI ^{g)}
					mg bw/day	mg bw/day	mg bw/day		
Celery	Azoxystrobin	T	0.011	0.08	0.18 (EPA)	0.0000009	9.9	0.00005	0.00001
	Azoxystrobin	W	0.023	0.08	0.18 (EPA)	0.0000018	9.9	0.001	0.00002
	Cypermethrin	T	0.071	0.08	0.05 (Codex)	0.0000057	2.75	0.011	0.00021
Chard	Tefluthrin	T	0.001	0.4	0.005 (EPA)	0.0000004	0.275	0.008	0.00015
Chwinamul	Pendimethalin	T	0.031	0.3	0.043 (Japan)	0.0000093	2.365	0.022	0.00039
	Azoxystrobin	T	0.003	0.3	0.018 (EPA)	0.0000009	0.99	0.005	0.00009
Crown daisy	Azoxysrobin	T	0.281	0.7	0.18 (EPA)	0.0001967	9.9	0.109	0.00199
	Tefluthrin	T	0.001	0.7	0.005 (EPA)	0.0000007	0.275	0.014	0.00025
Leek	Tefluthrin	W	0.008	1.77	0.005 (EPA)	0.0000142	0.275	0.284	0.00516
Welsh onion	Isoprothiolane	T	0.02	10.95	0.016 (Japan)	0.0002190	0.88	1.369	0.02489
Spinach	Triadimenon	T	0.045	7.4	0.005 (EPA)	0.0003360	0.275	6.720	0.12217
Young radish	Pyridaben	W	0.285	0.35	0.005 (EPA)	0.0000998	0.275	1.996	0.03627

^{a)}W, wholesale market and T, traditional market.

^{b)}Korea National Health and Nutrition Examination Survey, KFDA, 2007.

^{c)}Acceptable daily intake (mg/kg bw/day).

^{d)}Estimated daily intake (mg bw/day) = {Residual concentration(mg/kg) × daily food intake of the vegetable (g bw/day)}/1000.

^{e)}Maximum permissible intake (mg bw/day) = ADI (mg/kg bw/day) × 55 kg (Average body weight of Korean adults).

^{f)}% Acceptable daily intake = (EDI/ADI) × 100.

^{g)}% Maximum permissible intake = (EDI/MPI) × 100.

azoxystrobin만 잔류허용기준을 초과하여 부적합 농산물로 판정하였으며, 전체적으로는 0.8%의 잔류허용기준 초과율을 보였다. 전 등(2006)은 2003년부터 2005년까지 인천지역 농산물 10,431건에 대하여 잔류농약을 분석한 결과 isoprothiolane과 pyridaben이 잔류허용기준을 초과하여 검출되었다고 보고하였다.

검출농약의 농약섭취율 평가

검출된 농약의 안전성을 평가하기 위한 ADI(acceptable daily intake, ADI) 대비 식이섭취율은 Table 9에 제시한 바와 같이 도매시장의 셀러리, 부추 및 열무에서 검출된 azoxystrobin, tefluthrin 및 pyridaben은 모두 2.0% 미만으로 안전하였다. 또한 재래시장에서 검출된 농약인 azoxystrobin, tefluthrin cypermethrin, isoprothiolane, pendimethalin 및 triadimefon은 ADI의 7% 미만으로 모두 안전하다고 판단되었다. 이 등(2009)은 전국 16개 지역에서 시금치 등 15종의 농산물을 989점 채취하여 잔류농약 분석한 결과 hexaconazole 등 5종의 농약이 검출되었으며, 검출된 농약의 식이 섭취율은 모두 ADI의 0.3%미만으로 안전하다고 보고하였다. 또한 최대섭취허용량(maximum permissible intake, MPI) 대비 식이섭취율은 Table 9에 제시한 바와 같이 도매시장의 엽채류 중 검출된 농약은 모두 0.004% 미만으로 안전하다고 판단되었으며, 재래시장에서 검출된 농약의 경우 모두 0.13%미만으로 안전하다고 판단되었다.

감사의 글

이 논문은 2009학년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원으로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

>> 인 / 용 / 문 / 헌

- 국립농산물품질관리원 (2008) 2008년도 안전성조사 결과. 권혁동, 구평태, 최경희, 조현철, 이원구, 반재훈, 이상훈 (2002) 부산지역 유통 농산물의 농약 잔류실태 조사연구(III), 부산광역시 보건환경연구원보 pp. 76~99.
- 김기유 (2003) 유통채소류의 잔류농약 모니터링, 아주대학교 석사 학위 논문.
- 김래옥 (2009) 강원도 생산 및 유통 채소류의 잔류농약 모니터링 및 식이섭취량 산출, 강원대학교 석사학위논문.
- 김미라, 나미애, 정우영, 김장수, 선남규, 서은채, 이은미, 박유경, 변정아, 염준호, 정래석, 이진하 (2008) 지역특산품 중 잔류농약 실태조사, 농약과학회지 12(4):323~334.
- 농촌진흥청 농업과학기술원 (2001) 2001 작물보호연구.
- 식품의약품안전청 (2006) 농산물 중 중금속 실태조사 pp. 898~911.
- 식품의약품안전청 (2008) 식품공전 (제II권) pp. 10-9-1-1~10-15-5-52.
- 식품의약품안전청 (2009) 식품의 농약 잔류허용기준.
- 식품의약품안전청 (2004) 식품 중 동시다성분 분석법 개선 연구.
- 식품의약품안전청 (2004) 국가 잔류농약 안전관리망 구축.
- 이희정, 최원조, 이주영, 조대현, 강찬순, 김우성 (2009) 국내 유통 농산물 중 EBI계 농약 모니터링과 위해도 평가, 한국식품영양 과학회지 38(12):1779~1784.
- 이미경, 심재한, 고상훈, 정해랑 (2010) 국내 농약 잔류허용기준의 과학적 근거 개발을 위한 연구 동향, 식품과학과 산업 43(2):41~66.
- 전종섭, 권문주, 오세홍, 남화정, 김혜영, 고종명, 김용희 (2006) 인천광역시 유통 농산물의 최근 3년간 잔류농약 실태 조사연구, 한국환경농학회지 25(2):180~189.
- 채갑용, 이영자, 이종옥, 김우성, 김소희, 강윤숙, 이선희, 김상엽, 정동윤, 김형수, 김영탁, 김홍표, 최재천, 마정애, 최희주, 김양선, 남혜선, 최동훈, 이진하, 오해성, 윤상현, 홍혜미, 이주연, 최수영, 방옥균, 안상희 (2004) 식품의 농약 잔류실태조사 및 안전성 평가 연구, 식품의약품안전청, 8(2):1960~1968.
- 한국농촌경제연구원 (2004) 선진국의 식품안전 관리체계와 국내 도입방안.
- 한국농촌경제연구원 (2010) 세계 농업, 119:3~13.
- 한국탁, 이규승, 이은경, 이용재, 고광용, 원동준, 이정원, 권순덕 (2003) 대전시 노은 도매시장 채소류의 농약 잔류 실태 및 식이섭취량 추정, 한국환경농학회지 22(3):210~214.
- 홍무기, 원경풍, 황인균, 최동미, 이강봉, 오금순, 허수정, 서정혁, 임무혁, 정석윤, 유정림, 이경진, 이은영 (2002) 식품 중 잔류농약 모니터링-소면적 재배 채소류, 견과 종실류, 콩류 및 서류를 대상으로-, 식품의약품안전청연구보고서 6:67~75.

청주지역 도매 및 재래시장 유통 엽채류 중 잔류농약 모니터링

노현호 · 박영순¹ · 강경원 · 박효경 · 이광현 · 이재윤 · 엽경원 · 최승림 · 경기성*

충북대학교 농업생명환경대학 환경생명화학과, ¹농업기술실용화재단

요 약 청주지역 유통 엽채류 중 농약잔류실태를 파악하기 위하여 2010년 6월과 8월 두 차례에 걸쳐 청주농수산물도매시장과 재래시장에서 상추 등 15종 엽채류 총 180점을 채취하여 103종의 농약을 대상으로 GC-ECD/NPD와 HPLC-DAD/FLD를 이용한 다성분 동시분석법으로 잔류농약을 분석하였다. 180점의 농산물 중 12점에서 7종의 농약이 검출되었으며, 검출율은 6.7%이었다. 6월에 채취한 시료에서는 근대를 포함한 6종의 농산물에서 tefluthrin 등 5종의 농약이 검출되었으며, 8월에 채취한 시료에서는 취나물을 포함한 3종의 농산물에서 pendimethalin 등 3종의 농약이 검출되었다. 검출농약 중 잔류허용기준을 초과한 농약은 재래시장의 쑥갓에서 검출된 azoxystrobin 1종으로 잔류허용기준 초과율은 0.6%이었으며, 취나물에서 검출된 azoxystrobin과 부추에서 검출된 tefluthrin을 제외한 모든 검출농약은 해당 작물에 잔류허용기준이 설정되지 않은 농약이었다. 엽채류에서 검출된 농약의 일일섭취허용량은 일일섭취추정량의 7% 미만으로 안전한 것으로 판단되었다.

색인어 잔류농약 모니터링, 엽채류, 도매시장, 재래시장, 일일섭취허용량, 일일섭취추정량