

국내 유통 농산물 중 잔류농약 모니터링

도정아¹ · 이희정² · 신용운² · 최원조² · 채갑용² · 강찬순² · 김우성^{2*}

¹식품의약품안전청 식품의약품안전평가원

²부산지방식품의약품안전청 시험분석센터

Monitoring of Pesticide Residues in Domestic Agricultural Products

Jung Ah Do¹, Hee Jung Lee², Yong Woon Shin², Won Jo Choe², Kab Ryong Chae²,
Kang Chan Soon², and Woo Seong Kim^{2*}

¹National Institute of Food and Drug Safety Evaluation, Korea Food & Drug Administration, Seoul 122-704, Korea

²Test & Analytical Laboratory, Busan Regional Food & Drug Administration, Busan 608-829, Korea

Abstract

In 2008, we monitored residual pesticides of 15 agricultural products such as rice, corn, pea, chestnut, mandarin, lemon, onion, pineapple, lettuce, chard, sweet potato stalk, burdock, squash, sweet pepper and mushroom. Agricultural commodities were collected from markets in 22 provinces (Seoul, Busan, Incheon, Daegu, Ulsan, Daejeon, Gwangju, Wonju, Pohang, Gumi, Changwon, Gimhae, Suwon, Seongnam, Bucheon, Goyang, Yongin, Cheongju, Cheonan, Jeonju, Yeosu, and Jeju). Total 48 pesticides were analysed by multi-residue method using GC/MS/MS. We analysed 1,064 samples and 34 samples (3.20%) were detected. Sweet potato stalk, burdock, chestnuts, peas, corn, chard, squash, mushroom and onions were found to be free from pesticide residues. 6 other agricultural products did not exceed MRLs (Maximum Residue Limits) by the Korean Food Code. Chlorpyrifos and fenobucarb were particularly prevalent and also they were detected over 10 times in this monitoring. Nonetheless, the exposed quantity of the 7 residual pesticides is to be considered relatively safe, compared with the acceptable daily intake (ADI) of residual pesticides.

Key words: monitoring, agricultural products, pesticide residue, food safety

서 론

농약은 현대농업에 있어서 농산물의 증산 및 품질 향상을 위한 필수농자재로서 매우 중요한 역할을 하고 있다. 그리고 농약은 병해충과 잡초방제 등의 사용목적 달성을 후 환경에서 분해되어 잔류하지 않는 것이 가장 이상적이다. 그러나 농약은 대부분 유기합성물질로서 극히 일부는 신속하게 분해되기도 하지만 대부분은 자체의 물리화학적 특성에 따라 농산물 및 토양에 잔류하게 된다(1). 또한, 도시민의 농약 독성에 대한 인지도 조사 결과 농민이 농약을 과다하게 사용하며 농작물에 농약이 잔류하여 만성독성을 유발시키거나 암의 원인이 된다고 생각하는 것으로 나타났다(2). 따라서 시중에 유통되는 농산물에서 잔류농약이 기준량을 초과하여 검출된다면 국내소비자는 물론 외국에서도 우리 농산물을 사 먹지 않게 되어 우리 농업인에게 직접적으로 큰 피해가 돌아 오게 되므로 식약청에서는 국내 유통 농산물 중 잔류농약 모니터링을 실시하여 농산물의 안전성을 홍보하고 등록된 농약을 안전사용기준에 따라 살포하도록 지도하고 있다(3).

우리나라의 잔류농약 모니터링 사업은 1968년부터 실시 해왔는데 2001년부터는 지속적인 잔류실태과악으로 정책에 반영하고 있다. 모니터링 결과를 살펴보면 2001년에는 농산물 25종류, 600건에서 12.2%의 검출률과 0.83%의 부적합률(4), 2002년에는 농산물 35종류, 70건에서 8.8% 검출률을 나타내었다(5). 2003년에는 25종류의 농산물 600건에서 검출률 16.8%, 부적합율 1.2%(6), 2004년에는 31종류의 농산물 900건에서 11.8%의 검출률을 보였으며, 부적합율은 3.2%였다(7). 2005년에는 32종 농산물 794건에서 5.0%의 검출률, 1.6%의 부적합율(8), 2006년에는 22종의 농산물 919건에서 27.3% 검출률과 2.7%의 부적합이 나타났다(9). 2007년에도 26종의 농산물 1,023건에서 24.7%의 검출률과 2.1%의 부적합률을 나타내었다(10). 2006년 이후부터 검출률이 20% 이상으로 급격히 증가한 것은 GC/MS/MS를 이용한 분석기기의 감도 향상에 기인된 것으로 판단된다. 농산물 중 잔류농약 분석법은 허용기준에의 적합여부를 신속하게 확인하기 위해서 신속 정확하고 정밀한 분석방법이 필수적인데 대부분 다중다성분 분석법을(11-14) 많이 이용하고 있으며 다양

*Corresponding author. E-mail: kwsh1964@naver.com
Phone: 82-51-610-6140, Fax: 82-51-610-6159

한 검출기를 장착한 캐필러피 GC분석과 GC와 질량분석기를 조합하여 사용하는 방법 또는 선택성과 감도를 높일 수 있는 tandem mass spectrometry(MS-MS) 기법이 많이 이용되고 있다(15,16).

이에 본 연구는 식품의약품안전청의 잔류농약 모니터링 계속사업의 일환으로 국내 22개 지역에서 유통되는 농산물의 잔류농약실태를 GC/MS/MS를 이용하여 조사하여 식품에 대한 안전성을 확보하고 식품 정책과 농약 잔류허용기준 제·개정 의 과학적 근거 자료로 활용하고자 한다.

재료 및 방법

재료 및 시약

시료는 인구 260,000명 이상 거주 22개 지역(서울, 부산, 대구, 울산, 인천, 광주, 강원도(원주), 경상북도(구미, 포항), 경상남도(창원, 김해), 경기도(수원, 성남, 부천, 고양, 용인), 충청북도(청주, 천안), 충청남도(대전), 전라북도(전주), 전라남도(여수), 제주도(제주))에서 수거하였다. 2008년 3월부터 10월까지 대형마트와 백화점에서 유통 중인 농산물 15종

Table 1. Analytical conditions of the MRM transition of GC/MS/MS

No.	Seg.	Pesticide	Retention time	M.W.	Precursor ion	MRM1	MRM2	Collision energy (eV)
1	1	Fenobucarb	10.761	207	121	103	91	15
2	2	Cadusafos	11.621	270	159	131	97	15
3	2	Diphenylamine	11.076	169	169	169	167	10
4	2	Ethalfuralin	11.108	333	276	248	202	10
5	2	Ethoprophos	11.073	242	158	114	97	20
6	2	Trifluralin	11.245	335	306	206	264	20
7	3	Diazinon	12.772	304	304	179	137	30
8	3	Disulfoton	13.154	274	88	60	73	20
9	3	Etrimfos	13.220	292	181	153	98	5
10	3	Isazofos	13.126	313	161	119	146	10
11	3	Tebupirimfos	13.384	318	261	137	153	15
12	3	Tefluthrin	13.067	419	177	127	157	5
13	3	Terbufos	12.704	288	231	129	175	25
14	4	Acetochlor	14.060	269	223	132	147	15
15	4	Alachlor	14.317	269	188	131	160	15
16	4	Chlorpyrifos-methyl	14.136	321	286	93	271	20
17	4	Dimethenamid	13.990	276	230	154	137	20
18	4	Dithiopyr	14.570	401	286	210	238	15
19	4	Propisochlor	14.435	284	162	119	144	20
20	4	Tolclofos-methyl	14.340	300	265	250	93	20
21	4	Vinclozolin	14.215	285	285	213	186	10
22	5	Chlorpyrifos	15.434	349	314	258	285	15
23	5	Dimethylvinphos	15.513	332	295	109	280	20
24	5	Diphenamid	16.158	239	167	165	152	10
25	5	Esprocarb	15.232	265	222	162	151	5
26	5	Fenitrothion : MEP	14.997	277	277	260	109	10
27	5	Malathion	15.195	330	173	99	127	10
28	5	Metolachlor	15.407	283	162	133	134	10
29	5	Thiobencarb	15.515	258	100	72	71	15
30	6	Fthalide	16.509	270	243	179	215	30
31	6	Isofenphos	16.667	345	213	121	185	10
32	6	Penconazole	16.659	283	248	157 (30)	248	5
33	6	Phenthoate : PAP	16.920	320	274	121	246	10
34	6	Procymidone	17.088	283	283	96	283	10
35	6	Quinalphos	16.964	298	146	118	91	20
36	7	o,p-DDE	17.593	316	246	176	246	30
37	8	Kresoxim-methyl	18.858	313	131	90	116	20
38	8	o,p-DDD	18.883	318	235	199	165	20
39	8	p,p-DDE	18.634	316	246	176	211	25
40	8	Prothiofos	18.323	344	267	221	239	20
41	9	Chlorobenzilate	19.698	324	251	111	139	30
42	9	Endrin	19.576	378	263	193	228	30
43	9	Fenoxanil	19.370	329	189	125	154	15
44	10	Carbophenothion	20.893	342	342	157 (10)	296 (5)	
45	11	Azinphos-methyl	24.292	317	160	132	104	5
46	11	Fenamidone	23.326	311	238	103	238	30
47	11	Tetradifon	23.939	354	356	159	229	20
48	12	Fenarimol	25.149	330	251	139	111	25

(쌀, 옥수수, 완두, 밤, 밀감, 레몬, 파인애플, 상추, 근대, 양파, 고구마줄기, 우엉, 피망, 호박, 양송이버섯)을 한 지역 당 최소 2회 이상 수거하여 총 1,064건을 수집하였다. 본 연구에서 사용한 레몬과 파인애플은 전부 수입산이며, 나머지는 전부 국내산을 구입하였다. 농약 표준품은 Dr. Ehrenstofer(Augsburg, Germany), Wako(Osaka, Japan) 및 Chem. Service사(West Chester, PA, USA) 제품을 사용하였으며, 추출 및 정제를 위해 사용한 유기 용매(acetone, acetonirile, metha-

nol, *n*-hexane, dichloromethane)는 Merck사(Darmstadt, Germany)의 잔류농약 분석용 특급시약을 사용하였다. Cartridge는 Varian사(Palo Alto, CA, USA) 제품인 SPE (solid phase extraction: florisil, aminopropyl, carbon 1 g/6 cc)를 사용하여 정제하였다.

분석용 시료 조제

각 시료는 100~200 g 단위로 비닐 팩에 포장하여 냉동실에 보관하여 사용하였다. 시료 전처리는 식품공전의 잔류농

Table 2. Instrumental validation results of GC/MS/MS

No.	Seg.	Pesticide	Correlation coefficient (n=5)	Conc. (µg/g)	Repeatability (RSD, %) (n=5)	Conc. (µg/g)	Repeatability (RSD, %) (n=5)	LOQ (ng/g)
1	4	Acetochlor	0.997910	0.020	1.04	0.050	3.58	0.0021
2	4	Alachlor	0.998922	0.020	1.20	0.050	2.77	0.0565
3	11	Azinphos-methyl	0.985650	0.020	0.72	0.050	0.85	2.3901
4	2	Cadusafos	0.997128	0.020	1.02	0.050	2.34	2.3267
5	10	Carbophenothion	0.998012	0.020	0.91	0.050	2.26	0.0035
6	9	Chlorobenzilate	0.998402	0.020	1.29	0.050	2.23	0.0007
7	5	Chlorpyrifos	0.997812	0.020	1.06	0.050	2.98	0.0027
8	4	Chlorpyrifos-methyl	0.998634	0.020	1.06	0.050	1.56	0.0023
9	3	Diazinon	0.998593	0.020	1.26	0.050	2.74	0.0037
10	4	Dimethenamid	0.997823	0.020	1.07	0.050	2.46	0.0016
11	5	Dimethylvinphos	0.995703	0.020	0.86	0.050	2.04	0.0033
12	5	Diphenamid	0.995424	0.020	0.00	0.050	2.74	0.2038
13	2	Diphenylamine	0.997488	0.020	1.39	0.050	2.84	0.0709
14	3	Disulfoton	0.998517	0.020	1.42	0.050	3.31	0.0043
15	4	Dithiopyr	0.996380	0.020	1.29	0.050	3.68	0.0037
16	9	Endrin	0.995239	0.020	0.83	0.050	0.95	0.0282
17	5	Esprocarb	0.996448	0.020	0.86	0.050	4.97	0.0054
18	2	Ethalfuralin	0.997256	0.020	0.89	0.050	2.59	0.0043
19	2	Ethoprophos	0.997436	0.020	1.50	0.050	1.46	0.0055
20	3	Etrimfos	0.997020	0.020	0.00	0.050	2.08	0.0025
21	11	Fenamidone	0.996447	0.020	1.04	0.050	4.18	0.0053
22	12	Fenarimol	0.996147	0.020	0.00	0.050	1.26	0.0038
23	5	Fenitrothion	0.994005	0.020	0.84	0.050	1.16	0.0036
24	1	Fenobucarb	0.999269	0.020	1.21	0.050	1.98	0.0009
25	9	Fenoxanil	0.997252	0.020	0.97	0.050	4.95	0.4218
26	6	Fthalide	0.991663	0.020	2.88	0.050	2.21	0.0029
27	3	Isazofos	0.997875	0.020	0.00	0.050	2.47	0.0038
28	6	Isofenphos	0.998577	0.020	1.23	0.050	2.69	0.0009
29	8	Kresoxim-methyl	0.996127	0.020	1.09	0.050	4.08	0.2553
30	5	Malathion	0.997036	0.020	1.20	0.050	2.23	0.0012
31	5	Metolachlor	0.998639	0.020	1.04	0.050	3.02	0.3219
32	8	o,p-DDD	0.992241	0.020	0.00	0.050	3.52	0.0016
33	7	o,p-DDE	0.993228	0.020	0.00	0.050	3.53	0.0722
34	8	p,p-DDE	0.995164	0.020	0.00	0.050	1.83	0.0055
35	6	Penconazole	0.997259	0.020	0.00	0.050	8.91	0.4440
36	6	Phenthoate	0.997219	0.020	1.21	0.050	2.19	0.0012
37	6	Procymidone	0.995968	0.020	2.19	0.050	3.60	0.8640
38	4	Propisochlor	0.982805	0.020	1.36	0.050	3.53	0.0024
39	8	Prothiofos	0.995482	0.020	0.00	0.050	2.56	0.0027
40	4	Quinalphos	0.998345	0.020	1.06	0.050	2.04	0.1180
41	3	Tebupirimfos	0.993396	0.020	1.11	0.050	2.31	0.0015
42	3	Tefluthrin	0.998220	0.020	0.00	0.050	1.55	0.0044
43	3	Terbufos	0.996935	0.020	1.29	0.050	2.09	0.0011
44	11	Tetradifon	0.996605	0.020	1.35	0.050	4.02	0.0055
45	5	Thiobencarb	0.994505	0.020	2.08	0.050	6.44	0.0399
46	4	Tolclofos-methyl	0.997243	0.020	4.54	0.050	4.48	0.0489
47	2	Trifluralin	0.993258	0.020	1.18	0.050	2.69	0.0056
48	4	Vinclozolin	0.997240	0.020	1.06	0.050	1.31	0.0035

약 시험법 4.1.2.2법으로 실험하였다(14). 시료 약 50 g에(곡류는 물 30 mL를 넣고 2시간 방치) acetonitrile 100 mL를 넣고 homogenizer를 이용하여 3분간 균질화하였다. 이를 부크너 깔때기로 감압 여과하고 염화나트륨 15 g을 넣고 1분간 진탕하였다. 약 1시간 정치하여 acetonitrile 분획물 1/2을 취하여 40°C의 수욕 상에서 진공 감압하여 농축하였다. 잔사는 2 mL의 20% acetone/*n*-hexane으로 용해하여, 미리 5 mL의 *n*-hexane으로 활성화시킨 florisil cartridge에 넣고 5 mL의 20% acetone/*n*-hexane으로 용출시킨 다음 다시 5 mL의 20% acetone/*n*-hexane으로 활성화시킨 carbon cartridge로 정제하였다. 시료는 농축하고 acetone으로 용해하여 GC/MS/MS 분석시료로 사용하였다.

분석기기와 조건

GC/MS/MS는 CP-3800(Varian), 1200L quadrupole MS/MS(Varian), 칼럼은 VF-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm, Varian), carrier gas는 He, 이동상의 유속은 0.8 mL/min로 분석하였다. 혼합 표준액을 제조하여 resolution과 감도를 증가시키기 위해 12개의 segment로 나누고 dwell time은 0.15~0.29 sec로 하였다. 그리고 injection volume은 2 μL, source 온도 200°C, inlet 온도 280°C, transfer line 온도 250°C, filament-multiplier delay 시간은 4분으로 설정하였다. 오븐 온도는 70°C에서 3분간 머물렀다가 분당 20°C씩 180°C까지 승온한 다음 다시 300°C까지 분당 5°C씩 승온하여 7.5분간 유지하였다. MRM 조건은 Table 1에 나타내었다.

결 과

회수율과 농약 표준품 validation 결과

48종의 각 표준품 농도를 10, 20, 50, 100, 200 μg/g의 농도로 제조하여 5번씩 주입한 다음 correlation coefficient, RSD, 정량한계를 측정하였다. 정량한계는 S/N ratio 10 이상으로 계산하였다. Correlation coefficient는 azinphos-methyl, propisochlor를 제외한 농약 모두가 0.99 이상으로 양호한 직선성을 나타내었으며, RSD는 전부 5% 이내였고 20 μg/g와 50 μg/g의 결과를 Table 2에 나타내었다. 그리고 회수율은 표준품의 혼합용액을 제조한 후 쌀, 레몬, 피망에 0.1 ppm 수준으로 첨가하여 측정하였다. 3회 반복 실험한 결과 쌀에서는 71~122%, 레몬은 71~117%, 피망은 79~129%로 나타났다(Table 3).

잔류농약 모니터링 결과

1,064건의 농산물 중 34건에서 농약이 검출되어 3.20%의 검출률을 나타내었고, 전부 잔류농약 허용기준치 이하였다(Table 4, Table 5). 이것은 과거 모니터링 결과와 비교해 볼 때 상당히 낮아진 것으로 2007년까지는 부적합 빈도가 높은 농산물이 다음 해 수거 품목에 포함되었으나, 2008년부터는 부적합 농약의 위해도가 미미하다는 사실에 근거하여 엽경

Table 3. Recoveries of pesticide standards in commercial agricultural products

No.	Pesticides	Sweet pepper (%)	Rice (%)	Lemon (%)
1	Acetochlor	99±6.2	84±10.4	92±6.7
2	Alachlor	98±4.5	83±8.6	97±10.5
3	Azinphos-methyl	129±8.5	122±9.5	92±7.8
4	Cadusafos	123±6.1	101±6.5	104±3.8
5	Carbophenothion	129±9.0	122±8.0	109±3.6
6	Chlorobenzilate	120±4.2	111±10.8	117±1.5
7	Chlorpyrifos	93±1.5	85±9.5	95±7.0
8	Chlorpyrifos-methyl	95±5.3	79±4.9	92±2.0
9	Diazinon	94±6.7	80±7.0	74±6.2
10	Dimethenamid	101±4.5	81±7.2	87±8.6
11	Dimethylvinphos	119±4.4	102±9.9	73±5.3
12	Diphenamid	118±5.8	96±9.5	77±7.9
13	Diphenylamine	92±11.1	85±5.7	82±3.6
14	Disulfoton	104±8.3	102±6.1	81±2.3
15	Dithiopyr	83±6.0	90±5.9	84±4.2
16	Endrin	96±5.6	89±10.6	98±6.4
17	Esprocarb	102±5.5	100±6.2	100±2.3
18	Ethalfuralin	107±7.9	82±8.5	90±3.6
19	Ethoprophos	121±4.7	100±7.2	96±3.1
20	Etrimfos	117±4.5	100±7.0	90±5.9
21	Fenamidone	122±8.0	113±10.1	87±13.2
22	Fenarimol	95±8.0	79±9.9	78±9.5
23	Fenitrothion	129±9.5	122±12.3	97±4.0
24	Fenobucarb	122±5.6	105±11.5	90±3.6
25	Fenoxanil	114±5.3	78±12.3	92±5.2
26	Fthalide	93±3.0	78±6.0	94±7.2
27	Isazofos	105±2.1	92±8.6	92±12.9
28	Isofenphos	108±7.2	101±8.1	104±1.7
29	Kresoxim-methyl	119±7.6	120±8.0	105±11.2
30	Malathion	110±7.0	112±10.4	91±4.5
31	Metolachlor	118±5.6	107±8.3	94±3.0
32	o,p-DDD	98±2.6	87±7.6	91±2.5
33	o,p-DDE	91±3.1	80±6.8	62±0.0
34	p,p-DDE	90±3.2	80±7.8	109±2.5
35	Penconazole	117±5.7	96±8.9	71±11.4
36	Phenthoate	111±6.8	96±7.0	100±2.0
37	Procymidone	90±6.1	84±7.5	87±2.1
38	Propisochlor	99±4.0	86±7.6	90±1.2
39	Prothiofos	102±4.0	96±8.1	106±2.1
40	Quinalphos	119±4.6	104±8.1	99±2.5
41	Tebupirimfos	96±3.8	83±7.4	97±4.7
42	Tefluthrin	112±7.4	97±9.5	86±3.6
43	Terbufos	104±2.0	88±7.6	107±2.6
44	Tetradifon	79±9.5	94±9.6	97±2.5
45	Thiobencarb	114±8.7	109±10.1	81±7.5
46	Tolclofos-methyl	88±6.4	83±10.1	105±11.2
47	Trifluralin	89±11.1	71±9.0	84±3.1
48	Vinclozolin	92±1.5	81±6.4	88±4.0

채나 엽채류의 품목이 제외되었다. 그리고 2006년 이전의 연구결과를 주로 GC(NPD, ECD)에 의존하였으나, 2006년도 부터 MS/MS를 이용하여 분석의 정확성 및 검출한계를 높임으로써 다소 높은 검출률을 나타내었다. 또한 농약 사용에 대한 농민들의 홍보 및 교육이 농약 검출률 감소에 기여한 것으로 생각된다.

곡류(쌀, 옥수수)는 6.54%가 검출되었으며, 콩류(완두)와 견과류(밤)에서는 전혀 검출이 되지 않았다. 과실류(밀감, 파

Table 4. Detection ratio of pesticides residue in commercial agricultural products

Type	Group (No. of samples detected/ No. of samples analysed)	No. of samples analysed	No. of samples detected	Ratio of detection (%)
Cereal grains	Rice (10/94)	153	10	6.54
	Corn (0/59)			
Beans	Pea (0/36)	36	0	0.0
Nuts and seeds	Chestnuts (0/81)	81	0	0.0
Fruits	Mandarin (12/96)	232	20	8.62
	Lemon (7/66)			
	Pineapple (1/70)			
Vegetables	Lettuce (leaf) (1/77)	496	4	0.81
	Chard (0/76)			
	Sweet potato stalk (0/44)			
	Onion (0/75)			
	Burdock (0/66)			
	Squash (0/89)			
Mushrooms	Mushroom (0/66)	66	0	0.0
Sum	34/1064	1,064	34	3.20

Table 5. Detected pesticide residues in commercial agricultural products

Commodity	Pesticide	Detection range (mg/kg)	MRL (mg/kg)
Lemon	Chlorpyrifos	0.01~0.02	0.3
	Chlorpyrifos	0.01~0.03	0.5
Mandarin	Fenitrothion	0.02~0.08	0.5
	Phenthoate	0.03~0.11	0.5
Lettuce (leaf)	Procymidone	0.04	5.0
Rice	Fenobucarb	0.01~0.02	0.5
	Fthalide	0.01	1.0
Pineapple	Etrimfos	0.01	0.2
Sweet pepper	Chlorpyrifos	0.01	0.5

인애플, 레몬)는 8.62%로 가장 높은 검출률을 나타내었다. 채소류(상추, 근대, 고구마줄기, 양파, 우엉, 호박, 피망)는 496건이 수거되었지만 4건에서만 농약이 검출되어 0.81%의 검출률을 나타내었다. 상추, 근대와 같은 엽채류는 가법고 표면적이 넓어 농약의 살포 시 농약의 부착과 잔류량이 다른 작물에 비해 상대적으로 높다. 하지만 1건의 상추에서 procymidone이 검출되었다. 그리고 버섯류(양송이 버섯)에서는 전혀 검출되지 않았다. 검출률이 가장 높은 품목은 밀감(12.50%)이며, 쌀(10.64%)과 레몬(10.6%), 피망(4.35%) 순으로 나타났다. 감귤은 농약사용지침서에 많은 농약이 등록되어 있고, 실제 농약이 많이 사용되는 과실이다. 또한 시료 채취 시 과피를 포함하여 분석하게 되어 있어 밀감 과피에 잔류하는 농약이 많이 검출된 것으로 판단된다. 피망은 고추과 작물로 69건 중 3건에서 농약이 검출되었다. 고추과에 등록된 농약은 143종으로 모두 피망에도 사용 가능한 농약들이다. 레몬에서 검출된 농약들 중 chlorpyrifos는 국내 미등록 농약으로 국외에서 사용된 농약이 검출된 것으로 생각

Table 6. Detection frequency of residual pesticide in commercial agricultural products

No.	Pesticide	No. of samples detected
1	Chlorpyrifos	16
2	Etrimfos	1
3	Fenitrothion	3
4	Fenobucarb	10
5	Fthalide	1
6	Phenthoate	4
7	Procymidone	1
	Sum	36

된다. 파인애플에서도 국내사용이 허용되지 않은 etrimfos가 검출되었다. 이러한 연구 결과는 국내에서 사용 등록되지 않은 농약의 사용허용기준을 제정하는 근거자료로 활용될 것으로 기대된다. 농약별 검출 빈도 현황을 살펴보면 chlorpyrifos가 가장 많이 검출되었으며 다음으로 fenobucarb였다(Table 6). Chlorpyrifos는 감귤, 감, 배, 배추, 사과, 시금치, 고추, 호박에 널리 사용되는 접촉독을 가지는 유기인계 살충제로 밀감, 레몬, 피망에서 16회 검출되었다. Okihashi 등(17)은 일본의 재래시장에서 유통되는 173건의 농산물을 구입하여 GC-MS-MS를 이용하여 260종의 잔류 농약을 분석한 결과 Chlorpyrifos가 19회 검출되었고 농도는 3.9~121 ppb인 것으로 보고하였다. Fenobucarb는 도열병과 벼 멸구방지에 사용되는 카바메이트계 살충제로 쌀에서 10회 검출되었다. Lee 등(18)의 보고에 의하면 LC-MS-MS를 이용하여 47종의 잔류농약을 동시분석한 결과에 의하면 국내 유통되는 쌀로부터 fenobucarb가 0.031, 0.062, 0.089 ppm 검출된 것으로 나타났다. 파인애플과 레몬을 제외한 해당 작물의 미등록 농약은 상추에서 검출된 procymidone이었다. 그리고 상추와 피망과 같은 채소류는 전체를 생으로 섭취하는 경우가 많으므로 잔류한 농약의 위해성

Table 7. Exposure assessment of pesticides in agricultural products

No	Pesticide	ALD (mg/kg)	AFC (kg/day)	ADE (mg/person/day)	EDI (mg/person/day)	EDI/ADE (%)
1	Chlorpyrifos	Lemon: 0.001415	0.000054	0.55	1.94285E-05	0.003532455
		Mandarin: 0.000826	0.023280			
		Sweet pepper: 0.000365	0.00040			
2	Etrimfos	Pineapple: 0.000149	0.00025	0.055	3.71429E-08	6.75325E-05
3	Fenitrothion	Mandarin: 0.001204	0.02328	0.275	0.000028033	0.010193818
4	Fenobucarb	Rice: 0.00113	0.23661	0.66	0.000267319	0.040502872
5	Fthalide	Rice: 0.000155	0.23661	2.2	3.67501E-05	0.001670457
6	Phenthoate	Mandarin: 0.00274	0.02328	0.165	6.37775E-05	0.03865303
7	Procymidone	Lettuce: 0.000496	0.00039	5.5	1.93481E-06	3.51783E-05

ALD: Average level of detection, AFC: Average food consumption (kg/person/day), ADE (Acceptable dietary exposure, mg/person/day)=ADI (acceptable daily intake, mg/kg)×Korean average adult weight (55 kg), EDI (estimated daily intake, mg)=(AFC, kg food/person/day)×(ALD, mg/kg), ADI (%)=[EDI/ADE]×100.

에 대한 우려가 높아질 수 있으므로 이에 대한 농민들의 안전한 농약 사용 교육이 이루어져야 할 것이다.

문 헌

검출농약의 위해도 평가

검출된 농약 7종에 대한 식이 중 위해도 평가를 하였다 (Table 7)(19-21). 각 농산물에서 검출된 검출량(average level of detection: ALD)에 국민 일일평균섭취량(average food consumption: AFC)을 곱하여 우리 국민 일일 추정섭취량(estimated daily intake: EDI)을 계산하였다. 이를 각 농약의 1일 섭취허용량(acceptable daily intake: ADI)에 국민 평균 체중 55 kg을 곱한 1인 1일 섭취허용량(average dietary exposure: ADE)에 대한 백분율로 나타내었다. 7종 농약 모두 ADI 대비 위해도가 아주 낮은 것으로 확인되었다. 뿐만 아니라 식품 중 세척 및 요리 등을 통한 조리과정을 거쳤을 경우 위해도는 더욱 낮아져 매우 안전한 수준인 것으로 판단된다.

요 약

식품 중 잔류농약의 안전성을 평가하고자 국내 22개 지역에서 수거한 농산물에 대해 농약 잔류 실태를 조사하였다. 조사대상식품은 쌀, 옥수수, 완두, 밤, 밀감, 레몬, 파인애플, 상추, 근대, 고구마줄기, 양파, 우엉, 호박, 피망, 양송이버섯의 15종이었으며 48종의 농약에 대해 GC/MS/MS 분석하였다. 총 1,064건 중 34건 시료에서 농약이 검출되어 3.20%의 검출률을 나타내었다. 쌀, 밀감, 레몬, 파인애플, 상추, 피망에서 7종의 잔류농약이 검출되었으나 검출량은 전부 잔류농약허용기준 미만이었다. 검출률 10% 이상 품목은 밀감(12.50%), 쌀(10.64%), 레몬(10.6%)이었으며, 10회 이상 다빈도 검출 농약은 chlorpyrifos(16회), fenobucarb(10회)이었다. 또한 검출된 7종의 농약에 대해 노출량 평가 결과 1인 1일 허용섭취량 대비 1일 추정섭취량이 아주 미미하여 위해도는 거의 없는 것으로 확인되었다.

1. Lee EY, Noh HH, Park YS, Kang KW, Jo SY, Lee SR, Park IY, Kim TH, Jin YD, Kyung KS. 2008. Monitoring of pesticide residues in agricultural products collected from markets in Cheongju and Jeonju. *Kor J Pest Sci* 12: 357-362.
2. Cho TS, Moon YH. 2000. Recognition of farmer and urban resident on pesticide toxicity. *Kor J Pest Sci* 4: 48-55.
3. Kim MR, Na MA, Jung WY, Kim CS, Sun N, Seo EC, Lee EM, Park YG, Byun JA, Eom JH, Jung RS, Lee JH. 2008. Monitoring of pesticide residues in special products. *Kor J Pest Sci* 12: 323-334.
4. KFDA. 2001. Pesticides residues monitoring in foods. *The Annual Report of KFDA*. Vol 5, p 491.
5. KFDA. 2002. Monitoring of pesticides and sulfur dioxide residues in herbal medicines. *The Annual Report of KFDA*. Vol 6, p 678-396.
6. KFDA. 2003. Monitoring of pesticides and sulfur dioxide residues in herbal medicines. *The Annual Report of KFDA*. Vol 7, p 515-528.
7. KFDA. 2004. Monitoring of pesticide residues in foods. *The Annual Report of KFDA*. Vol 8-2, p 1960-1968.
8. KFDA. 2005. Monitoring of pesticide residues in agricultural products. *The Annual Report of KFDA*. Vol 9, p 327.
9. KFDA. 2006. Monitoring program on pesticide residues. *The Annual Report of KFDA*. Vol 10, p 312-313.
10. KFDA. 2007. Monitoring of pesticide residues in agricultural products circulating in the middle and southern Korea. *The Annual Report of KFDA*. Vol 11, p 137-138.
11. Kanrar B, Mandal S, Bhattacharyya A. 2010. Validation and uncertainty analysis of a multiresidue method for 67 pesticides in made tea, tea infusion and spent leaves using ethyl acetate extraction and gas chromatography/mass spectrometry. *J AOAC Int* 93: 411-424.
12. Wong JW, Zhang K, Tech K, Hayward DG, Makovi CM, Krynetsky AJ, Schenck FJ, Banerjee K, Dasgupta S, Brown D. 2010. Multiresidue pesticide analysis in fresh produce by capillary gas chromatography-mass spectrometry/selective ion monitoring (GC-MS/SIM) and -tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). *J Agric Food Chem* 58: 5868-5883.
13. US FDA. 1994. *Pesticide analytical manual*. Vol I. Multi-residue methods. p 107-232.
14. KFDA. 2008. *Korea Food Code*. Korean Food and Drug Administration, Seoul, Korea. No. 4.1.2.2. p 10-4-10~10-4-17.

15. Mezcua M, Martinez-Uroz MA, Wylie PL, Fernández-Alba AR. 2009. Simultaneous screening and target analytical approach by gas chromatography-quadrupole-mass spectrometry for pesticide residues in fruits and vegetables. *J AOAC Int* 92: 1790-1806.
16. Kitagawa Y, Okihashi M, Takatori S, Okamoto Y, Fukui N, Murata H, Sumimoto T, Obana H. 2009. Multiresidue method for determination of pesticide residues in processed foods by GC/MS. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi* 50: 198-207.
17. Okihashi M, Takatorii S, Kitagawa T, Tanaka Y. 2007. Simultaneous analysis of 260 pesticide residues in agricultural products by gas chromatography/triple quadrupole mass spectrometry. *J AOAC Int* 90: 1165-1179.
18. Lee SJ, Park HJ, Kim WS, Jin JS, Abd EI-Aty AM, Shim JH, Shin SC. 2009. Multiresidue analysis of 47 pesticides in cooked wheat flour and polished rice by liquid chromatography with tandem mass spectrometry. *Biomed Chromatogr* 23: 434-442.
19. Shin EH, Choi JH, Pack JH, Kim HK, Lee SJ, Jeong MS, Shin SC, Shin MS, Shin MS, Lee SH, Kim TG, Lee JY, Chin JS, Shim JH. 2008. Total dietary study of pesticide residues in food. *The Annual Report of KFDA*. Vol 11. p 661-662.
20. Kim KI, Kim HT, Kyung KS, Jin CW, Jeong CH, Ahn MS, Sim SW, Yun SS, Kim YJ, Lee KG, Lee KD, Lee WJ, Lim JB. 2006. Monitoring of pesticide residues in peppers from farmgate and pepper powder from wholesale market in Chungbuk area and their risk assessment. *Kor J Pest Sci* 10: 15-21.
21. EPA. 1992. Guidelines for exposure assessment. Anticipated residues for chronic dietary exposure assessment for chlorpyrifos RED.

(2010년 3월 4일 접수; 2010년 4월 27일 채택)