

서울지역 유통 채소류의 잔류농약 조사

장미라* · 문현경¹ · 김태랑 · 육동현 · 김은희 · 홍채규 · 최채만 · 황인숙 · 김정현 · 김무상

서울시보건환경연구원 강남농수산물검사소, ¹단국대학교 식품영양학과

(2011년 5월 19일 접수, 2011년 5월 30일 수리)

The Survey on Pesticide Residues in Vegetables Collected in Seoul

Mi Ra Jang*, Hyun Kyung Moon¹, Tae Rang Kim, Dong Hyun Yuk, Eun Hee Kim, Chae Kyu Hong, Chae Man Choi, In Sook Hwang, Jung Hun Kim and Moo Sang Kim

Gangnam Agro-marine Products Inspection Center, Seoul Metropolitan Government Research Institute of Public Health and Environment, Seoul 138-701, Korea, ¹Department of Food Science & Nutrition, Dankook University, Yongin 448-701, Korea

Abstract

The characteristics of pesticide residues by multiresidue analysis method using GC, HPLC and GC-MSD were examined for 18,069 numbers of 91 kinds of vegetables in Seoul from 2007 to 2009. Detection rates of pesticide residues were 11.2% in 2007, 8.5% in 2008 and 12.0% in 2009, respectively, and the excess rates of Maximum Residue Limits (MRLs) showed a declining tendency as 4.6% in 2007, 2.8% in 2008 and 2.1% in 2009, respectively. The pesticides exceeding MRLs were 43 ingredients in 2007, 30 ingredients in 2008 and 36 ingredients in 2009, respectively. The frequencies of pesticides exceeding MRLs were 71 of azoxystrobin in 2007, 29 of procymidone in 2008, 24 of endosulfan in 2009, respectively. The excess rate of mustard green for MRLs in comparison with sample numbers was the highest among vegetables analyzed more than 10 cases each year. As a result of comparing annually pesticide residues about pesticide ingredients showed high frequency rates for pesticide detection, there was a statistical significance for the detection quantities of diazinon, endosulfan, paclobutrazol and procymidone.

Key words Pesticide residues, Vegetables, Monitoring

서론

인류가 생존하기 위하여 필요한 농산물의 안정적인 생산 공급은 각국 정부의 중요한 정책의 하나로, 세계적으로 식품안전 관리의 흐름은 “농장에서 식탁까지 일관관리”, “사후관리에서 사전예방 중심으로”라는 원칙에 따라 진행되고 있는 추세이다(농림수산물식품부, 2009). 국민의 건강의식 향상으로 친환경농업과 친환경농산물 수요가 급증하여 유기농, 친환경농산물의 재배가 증가하고 있지만 채소류 재배에

농약의 사용을 완전히 배제할 수는 없는 실정이다. 이러한 농약은 대부분이 유기화합물질로서 현재 농촌진흥청에 1,413여 품목이 등록되어 사용되고 있다(농촌진흥청, 2010). 농약은 현대농업에 있어서 필수불가결한 농업자재로 농산물의 생산성 제고, 품질향상 및 풍요로운 먹거리 공급뿐만 아니라 생력화를 통해 노동력과 농업생산비를 절감시켜 농업인의 삶 향상에 기여하고 있다. 지구상에 농약이 없을 경우 전체의 70%에 달하는 농산물생산이 불가능하게 될 것으로 보고되고 있으며(임, 2007), 우리나라의 농약사용량은 13.1 kg/ha(2007년)으로 경제협력개발기구(OECD) 주요국가인 일본 12.7 kg/ha(2006년), 네덜란드 11.0 kg/ha(2007년), 영국

*연락처 : Tel. +82-2-3401-6291, Fax. +82-2-3401-6742

E-mail: jangmr@seoul.go.kr

4.2 kg/ha(2006년)과 비교해 높은 수준을 나타내고 있다(통계청, 2010).

농약은 생물을 살멸하는 화합물로서 정도의 차이는 있으나 독성이 있어 국내·외적으로 농산물 중의 잔류, 인축에 대한 독성, 환경에 대한 영향 등 안전성에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 우리나라의 잔류농약 모니터링 사업은 1968년부터 실시되었다(Do 등, 2010). 1988년 9월에 28종의 농산물을 대상으로 17종의 농약에 대한 농약잔류허용기준을

설정하였으며 선진국의 사례, 국제식품규격위원회(CODEX) 기준, 우수농산물관리제도(good agricultural practices)의 자료를 활용하여 체계적이고, 과학적인 기준 설정을 위한 노력을 지속하여 현재 총 419종의 농약성분에 대하여 농산물의 농약잔류허용기준을 설정하여 관리하고 있다(Kim 등, 2007; Lee와 Woo, 2010). 2004년부터는 장기적인 계획 하에 국가 잔류농약 안전관리망 구축사업으로 유통 농산물 중에서 잔류농약이 검출되거나 잔류허용기준을 초과한 농산

Table 1. Analyzed vegetable groups

| Group | Commodity | | | No. of samples | | | |
|---------------------------|--------------------|------------------------|----------------------|----------------|-------|--------|--------|
| | | | | 2007 | 2008 | 2009 | Total |
| Leafy vegetables | amaranth | angelica gigas nakai | bangpungnamul | 4,259 | 4,552 | 4,972 | 13,783 |
| | beet | betterbur | broccoli | | | | |
| | buckwheat leaf | cabbage | cauliflower | | | | |
| | chamnamul | chard | chicon | | | | |
| | chicory (leaf) | chwinamul | coriander | | | | |
| | crown daisy | dacheongchae | godlbaggi | | | | |
| | gomchwi | haruna | hyangnamul | | | | |
| | kale | Korean cabbage | lettuce (head) | | | | |
| | lettuce (leaf) | lollo rosa | maralabar nightshade | | | | |
| | marsh mallow | mizuna | mugwort | | | | |
| | mustard green | mustard leaf | naked barley sprouts | | | | |
| | new green | oak leaf | pak choi | | | | |
| | parsley | pepper leaf | perilla leaf | | | | |
| | pumpkin young leaf | radicho | radish leaf | | | | |
| | rocket | romaine | roze | | | | |
| | rosa italian | saebalnamul | saeng chae | | | | |
| | shepherd's purse | shinsuncho | sowthistle | | | | |
| | spinach | ssamchu | sugar loaf | | | | |
| | vitamin | | | | | | |
| Stalk and stem vegetables | aloe | asparagus | bracken | 717 | 514 | 581 | 1,812 |
| | buds of aralia | celery | day lilly | | | | |
| | green galic | kohlrabi | leek | | | | |
| | sedum | sweet potato stalk | water dropwort | | | | |
| | welsh onion | wild garlic | | | | | |
| Root and tuber vegetables | balloon flower | bonnet bellflower | burdock | 178 | 316 | 401 | 895 |
| | carrot | garlic | ginger | | | | |
| | lotus root | onion | radish | | | | |
| | radish red round | taro | yam | | | | |
| Fruiting vegetables | cucumber | eggplant | korean melon | 378 | 572 | 629 | 1,579 |
| | melon | paprika (sweet pepper) | pepper | | | | |
| | squash | tomato | watermelon | | | | |
| Total | | | 5,532 | 5,954 | 6,583 | 18,069 | |

물을 관리하고 있다(Hong 등 2002; Hong 등, 2003). 이러한 노력에도 불구하고 국가 잔류농약 안전관리 연구 사업단(Woo 등, 2010)의 조사에 의하면 소비자의 84%가 잔류농약에 대해 불안감을 가지고 있는 것으로 나타나 식품 중 잔류농약 문제는 식품 안전성 확보 및 건강학적 측면에서 중요하다.

본 연구는 2007년부터 2009년까지 서울 강남지역의 시장, 대형 마트 및 백화점에서 유통되고 있는 채소류를 대상으로 검출농약과 잔류허용기준초과 농약의 실태를 조사하여 향후 채소류의 잔류농약으로 인한 피해를 최소화하고 채소류 안전성 관리 기준의 설정 및 위해성 평가를 위한 기초자료로 활용하고자 한다.

재료 및 방법

재료

본 연구에 사용된 채소류 시료는 2007년 1월부터 2009년 12월까지 3년 동안 서울의 강남지역시장, 대형 판매점 및 백화점에서 유통된 채소류로 엽채류, 엽경채류, 근채류 및 과채류 91종 18,069건이다(Table 1).

분석대상 농약

GC 및 HPLC 동시 분석이 가능한 농약성분을 분석대상으로 하였으며 2007년과 2008년에는 246종, 2009년에는 258종의 분석을 수행하였다. Table 2에 기기별로 분석한 농약을

Table 2. Pesticides analyzed by GC and HPLC

| Classification | Dected by GC/NPD | | Dected by GC/ μ ECD | | Dected by HPLC/DAD |
|----------------|---------------------|-------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|
| Insecticide | azinphos-methyl | methidathion | acrinathrin | permethrin | acetamiprid |
| | buprofezin | mevinphos | aldrin | phenothrin ^b | alanycarb |
| | cadusafos | monocrotophos | BHC | pyrethrins | carbosulfan |
| | carbophenothion | omethoate | bifenthrin | pyridalyl | clothianidin |
| | chlorfenvinphos | parathion | chlordane ^b | pyrimidifen | diflubenzuron |
| | chlorpyrifos | parathion-methyl | chlorfenapyr | quinalphos ^b | flufenoxuron |
| | chlorpyrifos-methyl | penhoate | chlorfluazuron | tefluthrin | hexaflumuron |
| | diazinon | phorate | cycloprothrin | tralomethrin | imidacloprid |
| | dichlorvos (DDVP) | phosalone | cyfluthrin | triazamate | lufenuron |
| | dimethoate | phosmet | cyhalothrin | | methoxyfenozide |
| | dimethylvinphos | phosphamidone | cypermethrin | | pymetrozine |
| | disulfoton | phoxim | DDT | | pyriproxyfen |
| | EPN | pirimicarb | deltamethrin | | spiromesifen |
| | ethion | pirimiphos-ethyl | dicofol | | tebufenozide |
| | ethoprophos | pirimiphos-methyl | dieldrin | | teflubenzuron |
| | etrimfos | profenofos | endosulfan | | thiacloprid |
| | fenitrothion | prothiofos | endrin | | thiamethoxam |
| | fenoxycarb | pyraclofos | fenpropathrin | | triflumuron ^b |
| | fenthion | pyridaben | fenvalerate | | |
| | formothion | pyridaphenthion | fipronil | | |
| | fosthiazate | tebupirimfos | flonicamid ^b | | |
| | furathiocarb | terbufos | flucythrinate | | |
| | isazofos | thiometon | fluvalinate | | |
| | isofenphos | triazophos | heptachlor | | |
| | malathion | trichlorfon | indoxacarb | | |
| | mecarbam | vamidothion | methoxychlor | | |
| | methamidophos | | novaluron ^b | | |

^aAnalyzed only in 2007, ^bAnalyzed in 2008 and 2009

Table 2. Pesticides analyzed by GC and HPLC (Continued)

| Classification | Detected by GC/NPD | | Detected by GC/ μ ECD | | Detected by HPLC/DAD |
|------------------|---------------------------|--------------------|----------------------------|------------------------------|---------------------------|
| Fungicide | benalaxyl ^a | penconazole | captafol | ofurace | azoxystrobin |
| | bitertanol | penycuron | captan | prochloraz | benomyl |
| | carboxin | propamocarb | chlorothalonil | procymidone | boscalid |
| | chinomethionate | propiconazole | dichlofluanid | quintozene | carbendazim |
| | cyproconazole | pyrazophos | dicloran | tecnazene | cyazofamid ^b |
| | cyprodinil | tebuconazole | diniconazole | tetraconazole | cyflufenamid ^b |
| | diethofencarb | thiophanate-methyl | fenamidone | thifluzamide | cymoxanil |
| | diphenylamine | triadimefon | fenarimol | tiadinil ^b | dimethomorph |
| | edifenphos | triadimenol | fenbuconazole ^b | tolclofos-methyl | ethaboxam |
| | fluazinam | tricyclazole | fenoxanil | tolylfluanid | fenhexamid |
| | fludioxonil | | flusulfamid ^b | triflumizole | ferimzone |
| | flusilazole | | flutolanil | vinclozolin | fluquinconazole |
| | iprobenfos (IBP) | | folpet | zoxamide | imibenconazole |
| | kresoxim-methyl | | fthalide | | iprovalicarb |
| | mepanipyrim | | hexaconazole | | pyraclostrobin |
| | mepronil ^b | | imazalil | | pyributicarb |
| | metalaxyl | | iprodion | | pyrimethanil |
| | metconazole | | isoprothiorane | | pyroquilon |
| | myclobutanil ^b | | nitrapyrin | | simeconazole ^b |
| oxadixyl | | nuarimol | | trifloxystrobin | |
| Herbicide | anilofos | pyriminobac-methyl | acetochlor | mefenacet | azafenidin ^a |
| | dimepiperate | simazine | alachlor | metobromuron | chlorpropham |
| | dimethenamid | simetryn | bifenox | metolachlor | cinosulfuront |
| | diphenamid | terbutryne | bromacil | norflurazon | cyhalofop-butyl |
| | esprocarb | terbuthylazine | butachlor | oxadiazon | flufenacet |
| | linuron | thiazopyr | dichlobenil | oxyfluorfen | flumioxazine |
| | metribuzin | thiobencarb | diclofop-methyl | propanil | methabenzthiazuron |
| | molineate | | dithiopyr | propisochlor | oryzalin |
| | napropamide | | diuron | triallate | oxaziclomefone |
| | pendimethalin | | ethalfluralin | trifluralin | pentoxazone |
| | pretilachlor | | fluazifopbutyl | | pyrazolate |
| | prometryne | | indanofan | | thetylchlor |
| Miticide | clofentezine ^a | fenothiocarb | bromopropylate | tetradifon | benzoximate |
| | etoxazole | tebufenpyrad | chlorobenzilate | | fenpyroximate |
| | fenazaquin | | spirodiclofen ^b | | fluacrypyrim |
| Nematicide | fenamiphos | fensulfothion | | | |
| Growth regulator | paclobutrazol | | dimethipin ^a | forchlorfenuron ^b | |
| Plant activator | | | probenazole | | |

^aAnalyzed only in 2007, ^bAnalyzed in 2008 and 2009

나타내었다.

표준품 및 시약

농약 표준품으로 Dr. Ehrenstorfer GmbH(Augsburg, Germany)

와 Wako(Osaka, Japan)제품을 사용하였다. 추출 및 정제 용매인 acetone, dichloromethane, hexane은 Kanto(Tokyo, Japan) 제품을 acetonitrile, methanol은 J. T. Baker(Phillipsburg, NJ, USA)제품을 사용하였다.

기기

채소류 분쇄기는 Robot Coupe Blixer 5 Plus(MS, USA)를 사용하였다. 균질기는 Omni Macro Homogenizer(Omni International, Marietta, GA, USA), 농축기는 N-EVAP 112 nitrogen evaporator(Organomation Associates, Inc., Berlin, MA, USA)를 사용하였다. 분석기기로 GC/NPD(gas chromatograph/nitrogen phosphorous detector)와 GC/ μ ECD(gas chromatograph/micro electron capture detector)는 6890N(Agilent, Santa Clara, CA, USA)을, HPLC/DAD(high performance liquid chromatograph/diode array detector)는 1100 series(Agilent, USA)를 사용하였다. 검출된 농약성분 확인을 위한 GC/MSD(gas chromatograph-mass selective detector)는 6890N/5975(Agilent, Santa Clara, CA, USA)를 사용하였다.

실험방법

시료는 식품공전의 다중농약 다성분시험법(KFDA, 2008)과 Oh(2003), Lee(1991)의 동시 다성분 분석법에 따라 추출, 정제하였고 GC/ μ ECD, GC/NPD 및 HPLC/DAD를 이용하여 분석하였다. 기기 분석조건은 Table 3~5와 같으며,

자료 분석에는 chemstation software를 이용하였다.

통계분석

연도별 채소류 중 농약 잔류수준 비교를 위하여 평균과 표준편차 등의 기술통계량을 산출하였다. 통계적 유의성 검증을 위하여 one way ANOVA($\alpha=0.05$)를 이용하였으며, one way ANOVA의 사후 분석을 위해 Duncan's multiple range test를 실시하였다. 통계분석은 PASW Statistics 17.0 프로그램을 사용하였다.

결과 및 고찰

연도별·채소류별 잔류농약 분포

서울지역에서 2007년부터 2009년까지 3년 동안 잔류농약을 모니터링한 채소류는, 엽채류가 연도별로 각각 4,259건(77.0%), 4,552건(76.5%), 4,972건(75.5%)으로 가장 많았다. 그 다음으로 2007년에는 엽경채류가 717건(13.0%), 과채류가 378건(6.8%), 근채류가 178건(3.2%)을 차지하였으며 2008년과 2009년에는 각각 과채류가 572건(9.6%), 629

Table 3. Analytical conditions of GC/NPD and GC/ μ ECD

| | | |
|-----------------|---|---|
| Instrument | Agilent 6890N | |
| Detector | Nitrogen-phosphorus detector | μ Electron capture detector |
| Column | DB-1701 14% cyanopropyl phenyl methyl (30 m \times 320 μ m ID \times 0.25 μ m film thickness) HP-5 5% phenyl methyl siloxane (30 m \times 320 μ m ID \times 0.25 μ m film thickness) | |
| Oven temp. | 100 $^{\circ}$ C (2 min) \rightarrow 10 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 200 $^{\circ}$ C (1 min) \rightarrow 10 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 260 $^{\circ}$ C (9 min) | 150 $^{\circ}$ C (2 min) \rightarrow 10 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 240 $^{\circ}$ C (2 min) \rightarrow 15 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 270 $^{\circ}$ C (25 min) |
| Injection temp. | 210 $^{\circ}$ C | 230 $^{\circ}$ C |
| Detector temp. | 320 $^{\circ}$ C | 280 $^{\circ}$ C |
| Gas flow | N ₂ (1.5 mL/min) Air (60 mL/min) H ₂ (4 mL/min) | N ₂ (1.5 mL/min) |

Table 4. Analytical conditions of GC/MSD

| | | |
|-----------------|--|----------------------------|
| Instrument | Agilent 6890N/5975 | |
| Column | HP-5MS 5% phenyl methyl siloxane (30 m \times 250 μ m ID \times 0.25 μ m film thickness) | |
| Oven temp. | 100 $^{\circ}$ C (2 min) \rightarrow 10 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 280 $^{\circ}$ C (10 min) | |
| Injection temp. | 230 $^{\circ}$ C | |
| Carrier gas | He (splitless, 1.0 mL/min) | |
| MSD | Ionization method | Electron impact at 70 eV |
| | Ion source temp. | 230 $^{\circ}$ C |
| | Transfer line temp. | 280 $^{\circ}$ C |
| | Scan range | 50-550 m/z (2.91 scan/sec) |

Table 5. Analytical conditions of HPLC/DAD

| | | | |
|----------------|---|-------|-------|
| Instrument | Agilent 1100 series | | |
| Column | ZORBAX Eclipse XDB-C18 (5.0 μ m, 4.6 \times 150 mm) | | |
| Detector | Diode array detector (λ : 254 nm, scan λ : 190-400 nm) | | |
| Flow rate | 1.0 mL/min | | |
| Column oven | 30 $^{\circ}$ C | | |
| Injection vol. | 10 μ L | | |
| Mobile Phase | A (Water), B (Methanol) | | |
| | Time (min) | A (%) | B (%) |
| | 0.00 | 70 | 30 |
| | 5.00 | 50 | 50 |
| | 10.00 | 20 | 80 |
| | 15.00 | 5 | 95 |
| | 20.00 | 0 | 100 |
| | 23.00 | 50 | 50 |
| | 25.00 | 70 | 30 |

Table 6. Distribution of pesticide residues in vegetables from 2007 to 2009

| Group | Commodity | No. of samples | | | No. of samples detected (%) | | | No. of samples over MRLs (%) | | |
|-----------------|----------------------|----------------|------|---------|-----------------------------|-----------|-----------|------------------------------|----------|----------|
| | | 2007 | 2008 | 2009 | 2007 | 2008 | 2009 | 2007 | 2008 | 2009 |
| Leaf vegetables | perilla leaf | 603 | 642 | 931 | 108(17.9) | 113(17.6) | 227(24.4) | 42(7.0) | 21(3.3) | 37(4.0) |
| | Korean cabbage | 549 | 443 | 510 | 35(6.4) | 31(7.0) | 40(7.9) | 15(2.7) | 6(1.4) | 6(1.2) |
| | lettuce (leaf) | 537 | 520 | 581 | 59(11.0) | 42(8.1) | 53(9.1) | 16(3.0) | 15(2.9) | 5(0.9) |
| | spinach | 308 | 231 | 302 | 42(13.6) | 26(11.3) | 49(16.2) | 16(5.2) | 12(5.2) | 6(2.0) |
| | radish leaf | 247 | 237 | 259 | 10(4.0) | 8(3.4) | 9(3.5) | 3(1.2) | 1(0.4) | 3(1.2) |
| | chard | 215 | 192 | 246 | 56(26.0) | 31(16.1) | 28(11.4) | 39(18.1) | 13(6.8) | 5(2.0) |
| | crown daisy | 200 | 161 | 183 | 26(13.0) | 9(5.6) | 20(10.9) | 10(5.0) | 1(0.6) | 9(4.9) |
| | chicory (leaf) | 196 | 210 | 280 | 13(6.6) | 15(6.8) | 21(7.5) | 6(3.1) | 6(2.9) | 4(1.4) |
| | marsh mallow | 183 | 181 | 185 | 13(7.1) | 16(8.8) | 14(7.6) | 1(0.5) | 6(3.3) | 1(0.5) |
| | chamnamul | 160 | 175 | 196 | 28(17.5) | 20(11.4) | 40(20.4) | 7(4.4) | 15(8.6) | 4(2.0) |
| | pak choi | 161 | 214 | 183 | 4(2.5) | 11(5.1) | 3(1.6) | 0(0.0) | 2(0.9) | 0(0.0) |
| | romain | 94 | 92 | 86 | 10(10.6) | 8(8.7) | 11(12.8) | 4(4.3) | 1(1.1) | 1(1.2) |
| | vitamin | 86 | 105 | 65 | 7(8.1) | 8(7.6) | 11(16.9) | 2(2.3) | 1(1.0) | 1(1.5) |
| | mustard green | 80 | 203 | 208 | 36(45.0) | 42(20.7) | 64(30.8) | 30(37.5) | 30(14.8) | 28(13.5) |
| | angelica gigas nakai | 63 | 70 | 78 | 1(1.6) | 8(11.4) | 12(15.4) | 0(0.0) | 4(5.7) | 5(6.4) |
| | kale | 55 | 50 | 43 | 15(27.3) | 6(12.0) | 3(7.0) | 14(25.5) | 2(4.0) | 0(0.0) |
| | lettuce (head) | 53 | 94 | 83 | 3(5.7) | 3(3.2) | 2(2.4) | 0(0.0) | 0(0.0) | 1(1.2) |
| | amaranth | 47 | 50 | 45 | 9(19.1) | 3(6.0) | 8(17.8) | 5(10.6) | 1(2.0) | 1(2.2) |
| | cabbage | 36 | 75 | 71 | 1(2.8) | 0(0.0) | 0(0.0) | 0(0.0) | 0(0.0) | 0(0.0) |
| | ssamchu | 34 | 68 | 35 | 3(8.8) | 4(5.9) | 0(0.0) | 3(8.8) | 1(1.5) | 0(0.0) |
| rose | 30 | 23 | 35 | 5(16.7) | 3(13.0) | 2(5.7) | 3(10.0) | 0(0.0) | 1(2.9) | |
| shinsuncho | 26 | 31 | 37 | 2(7.7) | 3(9.7) | 2(5.4) | 2(7.7) | 2(6.5) | 1(2.7) | |
| mustard leaf | 14 | 21 | 17 | 0(0.0) | 3(14.3) | 1(5.9) | 0(0.0) | 2(9.5) | 0(0.0) | |
| new green | 19 | 8 | 16 | 2(10.5) | 3(37.5) | 4(25.0) | 2(10.5) | 1(12.5) | 1(6.3) | |
| lollo rosa | 17 | 20 | 8 | 3(17.6) | 1(6.3) | 0(0.0) | 1(5.9) | 1(5.0) | 0(0.0) | |

Table 6. Distribution of pesticide residues in vegetables from 2007 to 2009 (Continued)

| Group | Commodity | No. of samples | | | No. of samples detected (%) | | | No. of samples over MRLs (%) | | |
|---------------------------|------------------------|----------------|------|---------|-----------------------------|----------|----------|------------------------------|---------|---------|
| | | 2007 | 2008 | 2009 | 2007 | 2008 | 2009 | 2007 | 2008 | 2009 |
| Leaf vegetables | oak leaf | 17 | 20 | 5 | 5(29.4) | 0(0.0) | 1(20.0) | 1(5.9) | 0(0.0) | 1(20.0) |
| | chicon | 14 | 22 | 16 | 1(7.1) | 1(4.5) | 1(6.3) | 1(7.1) | 1(4.5) | 0(0.0) |
| | parsley | 12 | 20 | 18 | 2(16.7) | 0(0.0) | 5(27.8) | 2(16.7) | 0(0.0) | 4(22.2) |
| | chwinamul | 11 | 28 | 40 | 1(9.1) | 5(17.9) | 8(20.0) | 1(9.1) | 2(7.1) | 1(2.5) |
| | beet | 8 | 16 | 16 | 1(12.5) | 0(0.0) | 2(12.5) | 1(12.5) | 0(0.0) | 0(0.0) |
| | hyangnamul | 7 | 4 | 6 | 2(28.6) | 0(0.0) | 2(33.3) | 0(0.0) | 0(0.0) | 1(16.7) |
| | pepper leaf | 4 | 2 | 6 | 1(25.0) | 1(50.0) | 3(60.0) | 0(0.0) | 2(100) | 2(33.3) |
| | bangpunnamul | 3 | 4 | 10 | 1(33.3) | 0(0.0) | 1(10.0) | 0(0.0) | 0(0.0) | 1(10.0) |
| | dacheongchae | 2 | 16 | 3 | 1(50.0) | 3(18.8) | 1(33.3) | 1(50.0) | 1(6.3) | 0(0.0) |
| | betterbur | 6 | 7 | 8 | 0(0.0) | 2(28.6) | 1(12.5) | 0(0.0) | 1(14.3) | 0(0.0) |
| | rosa italian | 20 | 63 | 5 | 0(0.0) | 1(1.6) | 0(0.0) | 0(0.0) | 0(0.0) | 0(0.0) |
| | godlbaggi | 1 | 1 | 1 | 0(0.0) | 0(0.0) | 1(100) | 0(0.0) | 0(0.0) | 0(0.0) |
| | shepherd's purse | 8 | 18 | 27 | 0(0.0) | 0(0.0) | 2(7.4) | 0(0.0) | 0(0.0) | 0(0.0) |
| radicho | 1 | 15 | 12 | 0(0.0) | 2(0.0) | 2(16.7) | 0(0.0) | 1(0.0) | 0(0.0) | |
| Stalk and stem vegetables | welsh onion | 248 | 123 | 215 | 14(5.6) | 4(3.3) | 14(6.5) | 3(1.2) | 1(0.8) | 1(0.5) |
| | sedum | 134 | 72 | 87 | 37(27.6) | 15(20.8) | 32(36.8) | 2(1.5) | 7(9.7) | 1(1.1) |
| | leek | 109 | 75 | 100 | 19(17.4) | 15(20.0) | 26(26.0) | 8(7.3) | 3(4.0) | 2(2.0) |
| | water dropwort | 103 | 80 | 57 | 7(6.8) | 1(1.3) | 2(3.5) | 4(3.9) | 0(0.0) | 1(1.8) |
| | celery | 70 | 26 | 31 | 10(14.3) | 3(11.5) | 2(6.5) | 6(8.6) | 2(7.7) | 0(0.0) |
| | green galic | 27 | 28 | 15 | 1(3.7) | 2(7.1) | 1(6.7) | 0(0.0) | 0(0.0) | 0(0.0) |
| | day lilly | 3 | 2 | 5 | 0(0.0) | 0(0.0) | 1(20.0) | 0(0.0) | 0(0.0) | 1(20.0) |
| Root and tuber vegetables | radish | 77 | 78 | 85 | 5(6.5) | 1(1.3) | 0(0.0) | 1(1.3) | 0(0.0) | 0(0.0) |
| | radish red round | 9 | 21 | 6 | 0(0.0) | 0(0.0) | 1(16.7) | 0(0.0) | 0(0.0) | 0(0.0) |
| Fruiting vegetables | pepper | 92 | 145 | 127 | 11(12.0) | 22(15.1) | 32(25.2) | 0(0.0) | 1(0.7) | 0(0.0) |
| | cucumber | 75 | 101 | 144 | 3(4.0) | 2(2.0) | 15(10.4) | 0(0.0) | 0(0.0) | 0(0.0) |
| | squash | 75 | 110 | 125 | 1(1.3) | 2(1.8) | 0(0.0) | 0(0.0) | 0(0.0) | 0(0.0) |
| | tomato | 45 | 44 | 59 | 2(4.4) | 1(2.3) | 1(1.7) | 0(0.0) | 0(0.0) | 0(0.0) |
| | paprika (sweet pepper) | 34 | 64 | 56 | 1(2.9) | 7(10.9) | 5(8.9) | 0(0.0) | 0(0.0) | 0(0.0) |
| | korea melon | 18 | 19 | 49 | 2(11.1) | 1(5.3) | 1(2.0) | 0(0.0) | 0(0.0) | 0(0.0) |
| | eggplant | 20 | 49 | 48 | 0(0.0) | 0(0.0) | 1(2.1) | 0(0.0) | 0(0.0) | 0(0.0) |

건(9.6%), 엽채류가 514건(8.6%), 581건(8.8%), 근채류가 316건(5.3%), 401건(6.1%)이었다(Table 1). 2007년부터 2009년까지 전체 채소류 중 농약이 검출된 비율은 각각 11.2%, 8.5%, 12.0%로 나타나 2008년의 농약 검출비율이 다른 해에 비해 다소 낮게 나타났다. 농산물의 농약 잔류허용기준(식품의약품안전청, 2009; KHIDI, 2009)을 초과한 비율은 2007년 4.6%, 2008년 2.8% 2009년 2.1%로 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 농민들이 출하 전 농약사용안전기준을 잘 지킨 결과로 생각된다. 농산물의 잔류허용기준 초과비율은 대

부분 채소류에 기인하는데 미국 1.6%, EU 2.8%와 유사한 수준이었다(Kim 등, 2009).

채소류별 농약 검출건수는 3년 동안 엽채류가 가장 많았지만, 농약이 검출된 비율은 2007년과 2009년은 엽채류가, 2008년에는 근채류가 높은 비율을 보였다. 잔류허용기준을 초과하는 경우는 3년 모두 들깨잎을 비롯한 엽채류가 높았으며, 점차 낮아지는 경향을 나타내었다(Table 6). Kim 등(2008)의 연구에서도 조사 대상 농산물의 농약검출은 주로 엽채류에서 나타났다. 일반적으로 채소류에서 잔류농약 검출율이

높은 것은 중량에 비해 표면적이 큰 특성 때문이며, 농약의 종류와 사용농도 그리고 농산물에 따른 흡착율, 단위 중량당 표면적과 표면의 굴곡 등 외형적인 특징에 따라 다르게 나타나는 것으로 보고되고 있다(Hong 등, 2002). 특히 엽채류는 다른 채소류에 비해 중량당 단위표면적이 커서 농약의 부착이 용이하고, 시설재배로 인해 강우에 의한 소실, 햇빛에 의한 광분해 및 바람에 의한 휘산 등의 잔류농약 감소 작용이 상대적으로 적어 잔류농약 검출율이 높은 것으로 판단된다.

3년 동안 농약 검출율과 허용기준 초과율이 가장 높은 채소류는 겨자채였으나 실제 섭취시는 유통과정 및 세척, 조리 과정 등을 거치는 동안 농약성분의 분해(Jegal 등, 2000; Seo 등, 2007)로 잔류량이 감소될 것으로 판단된다.

농약성분 분포

유통되는 채소류 중 검출된 농약성분은 2007년 59종, 2008년 54종이었으며 2009년에는 68종으로 증가하는 것으로 나타나 사용하는 농약성분이 다양해졌음을 알 수 있었다. 이는 농산물에 대한 안전성 기준 강화 및 최근 친환경농산물 생산 증가에 따른 환경친화형 농약개발 등에 의한 것으로 보인다.

연도별 검출비율이 1.5% 이상 나타난 농약성분 중 살충제는

endosulfan, chlorfenapyr, diazinon, cypermethrin, bifenthrin, indoxacarb, chlorpyrifos, pyridalyl, tebufenpyrad 등 이었고, 살균제는 procymidone, paclobutrazol, azoxystrobin, diniconazole, diethofencarb, chlorothalonil, carbendazim, dimethomorph, vinclozolin, fludioxonil, pencycuron, kresoxim-methyl, metalaxyl, pyrimethanil 등 이었다. 2007년과 2008년은 살충제에서 2009년은 살균제에서 다양한 농약이 검출되었지만, 살충제보다 살균제의 검출비율과 잔류허용기준 초과비율이 높았다. 또한 식물생장조절제로 알려진 paclobutrazol이 검출되었다. Paclobutrazol은 국내에서 등록되지 않는 농약으로 이에 대한 사용 규제 및 안전성확보가 필요한 것으로 판단된다.

농약 잔류허용기준을 초과한 농약성분은 각각 2007년 43종, 2008년 30종, 2009년 36종이었다. 이 중 2007년에는 azoxystrobin이 71회, 2008년에는 procymidone이 29회, 2009년에는 endosulfan이 24회로 가장 많았으며, 이는 전체 부적합 횟수 중 각각 28.2%, 17.5%, 17.6%를 차지하였다(Figure 1). Azoxystrobin의 경우 2007년에는 개별허용기준이 설정되지 않아 기타농산물에 해당하는 낮은 기준인 0.05 mg/kg이 적용되어 잔류허용기준 초과율이 높게 나타난 것으로 판단된

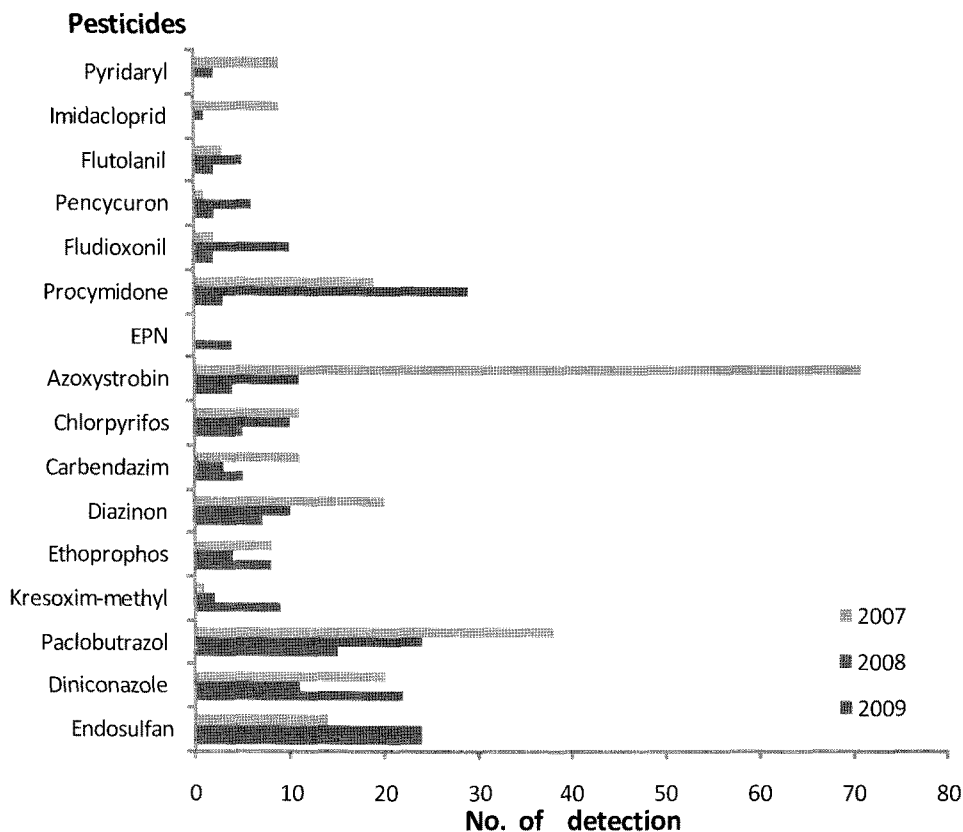


Fig. 1. Detection frequencies of pesticides over MRLs from 2007 to 2009.

다. 특히, 3년 동안 azoxystrobin, paclobutrazol, endosulfan, diniconazole, procymidone 등의 잔류허용기준 초과 빈도가 높았으며, 이들 5개 농약성분이 3년 동안 부적합횟수의 59.4%로 반 이상을 차지하였다. Kim 등(2008)은 국내 유통 농산물의 농약 잔류실태 모니터링에서 procymidone이 다빈도 검출 농약이라고 보고하여 본 연구 결과와 유사하였지만, Kim 등(2007)의 연구에서는 잔류허용기준을 초과한 농약이 iprodione, fludioxonil, cypermethrin, ethoprophos, flutolanil, lufenuron 등 6종으로 나타나 본 연구와 차이를 나타내었다.

검출빈도가 높았던 성분 중 cypermethrin, bifenthrin, tebufenpyrad, metalaxyl 등의 성분은 농약 잔류허용기준 초과비율이 낮은 반면, carbofuran, ethoprophos, chlorpyrifos, imidacloprid, phenthoate, flutolanil 등은 검출빈도에 비해 잔류허용기준 초과비율이 높았다. Azoxystrobin, procymidone, paclobutrazol, endosulfan, diniconazole 등은 검출빈도와 농약잔류허용 초과비율이 모두 높았다.

농약 잔류허용기준을 초과한 채소류 분포

2007년부터 2009년까지 3년 동안 분석한 채소류 중 농약 잔류허용기준을 초과한 채소류는 2007년 252건, 2008년 166건, 2009년 136건으로 전체 554건이었다. 이 중 엽채류는 들깨잎(100건), 겨자채(86건), 근대(57건), 상추(36건), 시금치(34건) 등이었고, 엽경채류는 부추(13건), 셀러리(8건), 돌나물(10건), 미나리(5건), 파(5건) 등이었으며, 근채류는 무(1건), 과채류는 고추(1건)이었다(Figure 2). 대체로 분석 건수가 많은 채소류의 농약 잔류허용기준 초과건수가 많았으며

단위 중량당 표면적이 큰 엽채류에서 잔류허용기준을 초과하는 건수가 많았다. 오이와 같은 과채류는 재배시 농약의 순수 분해보다는 작물의 증체량에 따른 농약의 희석효과가 나타나므로(Marin and Jose, 2003) 일반적으로 잔류허용기준을 초과하는 비율이 낮은 것으로 판단된다.

연도별로 10건 이상 분석한 채소류에 대해 시료수 대비 농약 잔류허용기준 초과비율은 3년 동안 겨자채가 가장 높게 나타났다. 이외에도 근대, 케일, 파슬리 등 소면적 재배작물들에서 농약 잔류허용기준 초과비율이 높게 나타났다. 이러한 소면적 재배작물은 1,000 ha 미만으로 재배되는 작물을 말하며 엽채소류가 대부분을 차지한다. 근래에 쌈 소비의 증가로 엽채류 재배는 증가하고 있으나 소면적 재배작물에 대한 효과와 안전성이 검증된 농약이 부족한 실정이다(김, 2010). 또한 살포량이나 살포시기는 농가의 경험에 의존하는 경우가 많으므로 과도하게 농약을 사용하여 잔류허용기준 초과 비율이 높아지는 것으로 판단된다.

연도별 농약 잔류량 비교

2007년부터 2009년까지 검출빈도가 높은 농약성분에 대해 연도별 농약 잔류량을 비교한 결과 Table 7과 같이 통계적으로 유의한 차이가 있는 것으로 나타났다. 이는 매년 강수량, 일조량과 같은 기후, 재배환경과 농약사용법 준수 여부 등 다양한 요인에 의해 발생한 것으로 판단된다. 검출빈도가 높은 농약성분은 살균제 9종, 살충제 8종으로 비슷했으며, 이외에 식물생장조절제 1종, 살비제 1종이었다.

Diazinon 검출량은 2009년이 다른 연도보다 높게 나타났

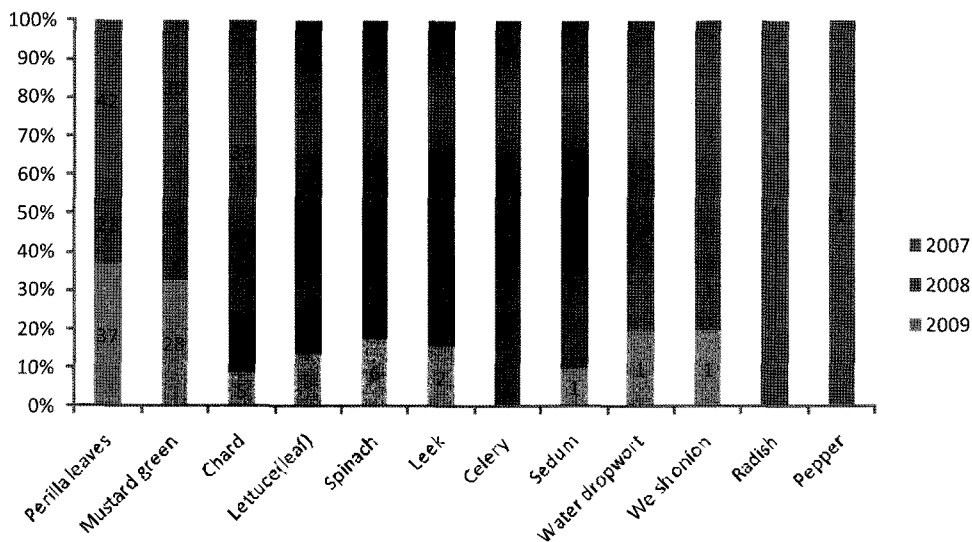


Fig. 2. Vegetables with pesticide residues over MRLs.

Table 7. Comparison of pesticide residues in vegetables from 2007 to 2009

| Classification | Pesticide | Year | | | | | |
|------------------|----------------|-----------------|------------------------------|------|----------------------------|--------------|---------------------------|
| | | 2007 | | 2008 | | 2009 | |
| | | N ¹⁾ | Mean ± SD ²⁾ | N | Mean ± SD | N | Mean ± SD |
| Insecticide | bifenthrin | 19 | 0.205 ± 0.20 | 12 | 0.206 ± 0.24 | 24 | 0.193 ± 0.18 |
| | chlorfenapyr | 38 | 0.232 ± 0.36 | 43 | 0.194 ± 0.45 | 46 | 0.219 ± 0.52 |
| | chlorpyrifos | 15 | 0.260 ± 0.32 | 10 | 0.208 ± 0.09 | - | - |
| | cypermethrin | 21 | 0.555 ± 0.37 | 39 | 0.540 ± 0.62 | 37 | 0.918 ± 0.86 |
| | diazinon | 32 | 0.854 ± 1.29 ^{ab3)} | 21 | 0.794 ± 1.23 ^a | 56 | 0.176 ± 0.46 ^b |
| | endosulfan | 98 | 0.666 ± 1.58 ^a | 79 | 0.227 ± 0.42 ^b | 100 | 0.298 ± 0.79 ^b |
| | indoxacarb | 17 | 1.187 ± 1.29 | 16 | 0.884 ± 0.75 | 12 | 1.166 ± 1.24 |
| | pyridalyl | 14 | 0.626 ± 0.54 | 12 | 0.722 ± 0.82 | 9 | 0.637 ± 0.54 |
| Fungicide | azoxystrobin | 75 | 2.001 ± 2.47 | 39 | 1.546 ± 2.33 | 59 | 2.041 ± 2.74 |
| | carbendazim | 18 | 4.680 ± 3.36 | 17 | 2.778 ± 2.92 | 32 | 1.780 ± 2.00 |
| | chlorothalonil | 19 | 3.277 ± 7.77 | - | - | 11 | 5.623 ± 8.84 |
| | diethofencarb | 24 | 1.271 ± 1.52 | 22 | 2.721 ± 5.06 | 59 | 1.294 ± 2.12 |
| | dimethomorph | 18 | 2.464 ± 1.79 | 24 | 2.553 ± 3.17 | 35 | 2.437 ± 1.90 |
| | diniconazole | 25 | 0.553 ± 0.68 | 11 | 0.807 ± 1.56 | 52 | 0.473 ± 0.07 |
| | fludioxonil | - | - | 11 | 1.272 ± 1.43 | 12 | 1.987 ± 2.96 |
| | procymidone | 137 | 2.390 ± 4.13 ^a | 84 | 1.605 ± 2.87 ^{ab} | 188 | 1.061 ± 2.81 ^b |
| vinclozolin | 12 | 0.955 ± 2.55 | - | - | 9 | 0.915 ± 1.84 | |
| Growth regulator | Paclobutrazol | 39 | 2.530 ± 2.38 ^a | 29 | 1.828 ± 2.12 ^a | 24 | 0.765 ± 0.96 ^b |
| Miticide | Tebufenpyrad | 12 | 0.632 ± 0.68 | 12 | 0.284 ± 0.31 | 15 | 0.604 ± 0.80 |

¹⁾ Number of samples

²⁾ Concentration (mg/kg)

³⁾ One way ANOVA test ($\alpha=0.05$), a, b, ab : Duncan's multiple range test ($p<0.05$)

고, endosulfan은 2007년, paclobutrazol은 2009년에 높게 나타났다($p<0.05$). Procymidone 검출량은 2007년은 2008년과, 2008년은 2009년과 각각 유의한 차이가 있는 것으로 나타났다($p<0.05$). 따라서 채소류 중 잔류농약에 대한 안전성 확보를 위해서는 지속적인 모니터링을 효과적으로 실시하여 개별 농약잔류허용기준의 합리적 설정과 더불어 위해성 평가를 실시하여 과학적 근거를 축적하는 것이 필요할 것으로 생각된다.

>> 인 / 용 / 문 / 헌

Do, J.A., H.J. Lee, Y.W. Shin, W.J. Choe, K.R. Chae, K.C. Soon, W.S. Kim (2010) Monitoring of pesticides residues in domestic agricultural products. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 39(6):902~908.
 Hong, M.K., K.P. Won, I.G. Hwang, D.M. Choi, K.B. Lee, G.S.

Oh, J.H. Suh, S.j. Hu, M.H. Im, S.Y. Jeong, J.L. Yoo, K.J. Lee, E.K. Lee (2002) Monitoring of pesticide residues in foods - In minor crop (vegetables), nuts & seeds, peas and potatoes. *The Annual Report of KFDA.* 6:67~75.
 Hong, M.K., I.G. Hwang, D.M. Choi, K.B. Lee, G.S. Oh, J.H. Suh, E.J. Lee, K.J. Lee, E.K. Lee, J.S. Lee, M.C. Kim (2003) Monitoring of pesticide residues in foods. *The Annual Report of KFDA.* 7:104~111.
 Jegal, S.A., Y.S. Han, S.A. Kim (2000) Organophosphorus pesticides removal effect in rice and Korean cabbage by washing and cooking. *Korean J. Soc. Food Sci.* 16(5):410~415.
 KFDA (2008) Korea Food Code. 58 Multi class pesticides multi-residue methods. Korea Food and Drug Administration, Korea.
 Korea Health Industry Development Institute (2009) MRLs for pesticides in foods.
 Kim, H.Y., S.H. Yoon, H.J. Park, J.H. Lee, I.S. Gwak, H.S. Moon, M.H. Song, Y.M. Jang, M.S. Lee, J.S. Park, K.H. Lee (2007) Monitoring of residual pesticides in commercial agricultural products in Korea. *Korean J. Food Sci. Technol.* 39(3):237~245.
 Kim, S.H., W.J. Choe, Y.K. Baik, W.S. Kim (2008) Monitoring

- of pesticide residues and risk assessment of agricultural products consumed south Korea. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 37(11):1515~1522.
- Kim, T.R., D.H. Yuk, M.R. Jang, C.K. Hong, K.H. Hawng, S.A. Jo, E.S. Lee, C.M. Choi, E.H. Kim, S.H. Han, E.J. Choi, J.H. Kim, S.G. Park (2009) Characteristics of pesticide residues in agricultural products collected from the southern area of Seoul in 2009. Report of S.I.H.E. 45:21~33.
- Lee, J.K., H.D. Woo (2010) Current status for management of pesticide maximum residue limits in foods. *Food science and industry* 43(2):2~23.
- Lee SM, Michael L, Papatthakis, Hsiaoming C, Feng, Gray FH, Joyce EC. (1991) Multipesticide residue method for fruits and vegetables. *Fresenius J. Anal. Chem.*; 339~376
- Marin, A., O. Jose, Carlos (2003) Dissipation rates of cyprodinil and fludioxonil in lettuce and table grape in the field and under cold storage condition. *J. Agri. Food Chem.*, 51(16): 4708~4711.
- Oh, B.Y. (2003) Monitoring on pesticide residues in irrigation water, arable soil and agricultural products in Korea. *Proceedings of IUPAC/KSPS international workshop on harmonization of data requirement and evaluation, Seoul, Korea.*
- Seo, J.M., J.P. Kim, Y.S. Yang, M.S. Oh, J.K. Chung, H.W. Shin, S.J. Kim, E.S. Kim (2007) The degradation patterns of three pesticides in perilla leaf by cultivation, storage and washing. *J. Food Hyg. Safety* 22(3):199~208.
- Woo, H.D., J.K. Lee, G.D. Han (2010) Consumer awareness survey on safety management of pesticide residues. *Food science and industry* 43(2):24~40.
- 김경호 친환경매거진. Available from: <http://www.digitalorganic.net>. Accessed Aug. 22, 2010.
- 농림수산식품부 (2009) 농식품안전백서, pp. 9~10.
- 농촌진흥청. 농약관리시스템. Available from: <http://epmso.rda.go.kr> Accessed Nov. 17, 2010.
- 식품의약품안전청 (2009) 식품공전(제I권)
- 임무혁 (2007) 대한민국의 잔류농약 연구 동향. *식품기술* 20(4):50~62.
- 통계청. e-나라지표. Available from: <http://www.index.go.kr> Accessed Aug. 21, 2010.

서울지역 유통 채소류의 잔류농약 조사

장미라* · 문현경¹ · 김태랑 · 육동현 · 김은희 · 홍채규 · 최재만 · 황인숙 · 김정현 · 김무상

서울시보건환경연구원 강남농수산물검사소, ¹단국대학교 식품영양학과

요 약 본 연구는 2007년부터 2009년까지 서울지역에서 유통 중인 채소류 91종 18,069건에 대해 GC와 HPLC 및 GC-MSD를 이용한 다성분 동시분석법으로 잔류 농약을 분석하여 농약의 잔류실태를 파악하였다. 채소류 중 잔류농약 검출비율은 2007년 11.2%, 2008년 8.5%, 2009년 12.0%로 나타났으며, 잔류허용기준초과비율은 2007년 4.6%, 2008년 2.8%, 2009년 2.1%로 감소하는 경향을 나타내었다. 농약 잔류허용기준을 초과한 농약성분은 각각 2007년 43종, 2008년 30종, 2009년 36종이었으며, 이 중 2007년에는 azoxystrobin이 71회, 2008년에는 procymidone이 29회, 2009년에는 endosulfan이 24회로 가장 많았다. 3년 동안 연도별로 10건 이상 분석한 채소류의 시료수 대비 농약 잔류허용기준 초과비율은겨자채가 가장 높게 나타났다. 검출빈도가 높은 농약성분에 대해 연도별 농약 잔류량을 비교한 결과 diazinon, endosulfan, paclobutrazol, procymidone 검출량이 통계적으로 유의한 차이가 있는 것으로 나타났다.

색인어 잔류농약, 채소류, 모니터링