농약과학회지 제16권 제4호 (2012)
Vol. 16, No. 4, pp. 401-405 (2012)
Open Access http://dx.doi.org/10.7585/kjps.2012.16.4.401
SHORT COMMUNICATIONS

Online ISSN 2287-2051
Print ISSN 1226-6183

유기 및 무농약 인증 곡류와 근채류 중 잔류농약 모니터링

이재윤 · 노현호 · 박소현 · 정오석 · 김서홍 · 홍수명[1] · 김두호[1] · 경기성*
충북대학교 농업생명환경대학 환경생명화학과, [1]국립농업과학원 농산물안전성부

(Received on November 27, 2012. Revised on December 7, 2012. Accepted on December 17, 2012)

Monitoring of Pesticide Residues in the Certificated Organic and Pesticide-free Cereals and Root Vegetables

Jae Yun Lee, Hyun Ho Noh, So Hyun Park, Oh Seok Jeong, Seo Hong Kim, Su Myeong Hong[1], Doo Ho Kim[1] and Kee Sung Kyung*

Department of Environmental and Biological Chemistry, College of Agriculture, Life and Environmental Sciences, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea
[1]Department of Agro-Food Safety, National Academy of Agricultural Science, Rural Development Administration, Suwon 441-707, Korea

Abstract This study was carried out to investigate characteristics of the pesticide residues in environment friendly cereal grains and root vegetables. The samples, 747 the environment friendly agricultural products were collected from supermarkets and retail stores in eight major cities in May and August 2012. Residues of 245 pesticides in the samples collected were analyzed by multiresidue methods using GC and HPLC. No pesticide residues were detected in all the samples, representing the environment friendly cereal grains and root vegetables were produced according to the guideline for prohibition of use of pesticides during crop cultivation.

Key words Environment friendly agricultural products, Cereal grain, Root vegetable, Monitoring, Residual pesticide

서 론

농약은 각종 병해충을 방제하여 안정적인 농산물 생산에 커다란 기여를 하고 있지만 소비자들은 여전히 막연한 불안감을 지니고 있다. 실제로 우리나라는 경제협력개발기구(Organization for Economic Cooperation and Development, OECD) 회원국 중 경지면적은 매우 적지만 농약 사용량은 3위로 많은 농약을 사용하고 있으며, 전남 지역 농민의 약 60%가 농약으로 인한 중독 증세 경험이 있는 것으로 조사되었다(CBNU, 2005).

국민소득 증가와 웰빙시대 도래에 따라 소비자들의 안전한 먹거리의 수요가 증가하고 있으며, 이에 따라 국가에서도 유기합성농약과 화학비료 등으로 인한 농업환경 오염을 방지하고 친환경 농업인을 육성하여 지속가능한 환경친화적인 농업을 실현하기 위하여 친환경농업육성법을 제정하였다(MIFAFF, 2012). 친환경 농업은 친환경농업육성법 제1장 제2조에 합성농약, 화학비료 및 항생·항균제 등 화학자재를 사용하지 아니하거나 사용을 최소화하고 농업·수산업·축산업·임업 부산물의 재활용 등을 통하여 농업생태계와 환경을 유지·보전하면서 안전한 농·축·임산물을 생산하는 농업으로 정의하고 있다(MIFAFF, 2012). 이러한 관련근거로 국내 친환경 인증농산물은 유기농산물, 무농약 농산물 및 저농약 농산물로 구분하여 국립농산물품질관리원과 민간지정기관에서 인증하고 있으며, 국제식품규격위원회(Codex Alimentarius Commission, CAC)에서도 유기농산물에 대한 규격 및 기준을 제정하여 시행 중이다(Sin 등, 2008).

농산물 중 잔류농약 모니터링은 1968년부터 실시하여 현

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

재 식품의약품안전청에서는 수입 농산물과 유통 농산물에 대하여 모니터링을 수행하고 있으며, 각 시・도 보건환경연구원에서는 경매 전 농산물에 대하여 실시하고 있다. 또한 국립농산물품질관리원에서는 각 지원에서 해당 지역의 농산물을 생산단계와 출하단계로 나누어 잔류농약을 모니터링하여 정책에 반영하고 있다(Noh 등, 2011; Jeon 등, 2006). 미국 식품의약국(Food and Drug Administration, FDA)에서는 농산물, 달걀류, 유류 등을 중심으로 잔류농약 모니터링을 수행하고 있으며, 미농무부(US Department of Agriculture, USDA)에서는 육류 및 가금류 등에 대하여 모니터링을 실시하고 있다. 또한 각 주정부에서 관련 정보와 자료를 공유하면서 농산물 중 유해물질을 안전하게 관리하고 있다(Park 등, 2010). 유럽연합(European Union, EU)에서는 회원국별 잔류농약 모니터링을 실시하고 이와는 별도로 회원국이 공동으로 모니터링을 수행하고 있으며, 일본에서는 후생노동성, 농림수산성에서 농・축산물에 대하여 모니터링을 실시하고 식품안전위원회에서 위해도를 평가하고 있다(Lee, 2010).

이와 같이 우리나라를 포함한 각국에서 농산물에 대한 안전성을 확보하기 위하여 잔류농약 모니터링을 시행하고 있지만 대부분 관행 농산물에 국한되어 있으며, 친환경 인증 농산물에 대해서도 일부 모니터링을 수행하고 있으나 아직은 미미한 상태이다. 따라서 이 연구는 친환경 인증농산물 중 농약의 잔류 실태를 모니터링하기 위하여 수행하였다.

재료 및 방법

대상 농산물

대상 농산물은 21종의 유기 및 무농약 인증 곡류(백미, 녹미, 홍미, 현미, 흑현미, 찰현미, 찹쌀, 보리, 찰보리, 늘보리, 기장, 조, 차조, 율무, 수수, 찰수수, 통밀, 흑미, 찰흑미, 혼합곡식, 옥수수쌀)와 6종의 유기 및 무농약 인증 근채류(우엉, 무, 양파, 당근, 마늘, 도라지)이었다. 시료는 2012년 5월과 8월 서울을 포함한 전국 9개 도시 10개 지점의 대형마트와 친환경 인증 농산물 전문판매점에서 판매중인 모든 곡류와 근채류를 구입하였으며, 총 시료수는 747점이었다(Table 1).

분석대상 농약 및 시약

시험농약은 가스크로마토그래프(gas chromatograph, GC)와 고성능액체크로마토그래프(high performance liquid chro-

Table 1. The number of samples collected for the monitoring of pesticide resides in environment friendly cereal grains and root vegetables from markets

Sampling site	Certification	Super market		Retail store		Total
		May	August	May	August	
Seoul (Songpa)	Organic	17	6	15	16	54
	Pesicide-free	3	10	7	5	25
Seoul (Nowon)	Organic	14	9	15	16	54
	Pesicide-free	5	5	7	5	22
Daejeon	Organic	1	7	14	16	38
	Pesicide-free	16	9	7	4	36
Daegu	Organic	2	3	15	14	34
	Pesicide-free	12	13	7	5	37
Busan	Organic	4	3	14	12	33
	Pesicide-free	12	14	7	5	38
Gwangju	Organic	6	5	15	16	42
	Pesicide-free	15	11	7	4	37
Jeonju	Organic	11	6	15	13	45
	Pesicide-free	9	9	7	6	31
Cheongju	Organic	8	7	15	14	44
	Pesicide-free	7	8	7	6	28
Wonju	Organic	2	3	15	15	35
	Pesicide-free	14	13	7	6	40
Chuncheon	Organic	2	5	14	15	36
	Pesicide-free	12	13	8	5	38
Total		172	159	218	198	747

matograph, HPLC)를 이용하여 다성분동시분석이 가능한 acetamiprid 등 245성분의 농약을 대상으로 하였다. 전처리 과정에서 사용된 acetone, acotonitrile, dichloromethane, *n*-hexane은 SK Chemical사(한국)의 GR급이었으며, 표준용액 조제, 최종정용 및 HPLC의 이동상으로 사용한 acetone, acetonitrile, *n*-hexane, water는 Burdick & Jackson사(미국)의 chromatography급을 사용하였다. 또한 시료 정제용으로 사용된 Florisil SPE cartridge(1,000 mg, 6 mL)와 NH_2 SPE cartridge(1,000 mg, 6 mL)는 Phenomenex사(미국)의 제품을 사용하였다.

잔류농약 분석

혼합 표준용액은 국립농산물품질관리원 충북지원에서 분양받아 사용하였으며, 잔류농약 분석은 GC와 HPLC 분석용 시료로 나누어 분석하였다(Noh 등, 2010; Lee 등, 2012).

GC 분석용 시료 조제

마쇄한 시료 50 g(곡류는 증류수를 이용하여 습윤화)을 200 mL polyethylene bottle에 넣고 100 mL의 acetonitrile을 첨가한 후 Ultra-Turrax (T25 basic, IKA, 독일)를 이용하여 3분간 blending하였다. 균질화한 시료에 NaCl 20 g을 첨가한 뒤 다시 blending하고, 원심분리기를 이용하여 3,000 rpm으로 3분간 원심분리하였으며, 원심분리한 시료의 상징액 10 mL를 test tube에 취하여 질소미세농축기를 이용하여 농축하였다. 농축한 시료를 5 mL의 *n*-hexane:acetone (80:20, v/v) 혼합용매로 재용해한 후, 5 mL의 *n*-hexane:acetone (80:20, v/v) 혼합용매로 conditioning한 SPE cartridge (Florisil, 1,000 mg)에 2 mL을 가하여 흘려버리고, 5 mL의 *n*-hexane: acetone (80:20, v/v) 혼합용매로 농약을 용출하였다. 용출액은 질소가스로 농축시키고, 2 mL의 *n*-hexane: acetone (80:20, v/v) 혼합용매에 재용해하여 Table 2의 방법으로 분석하였다.

HPLC 분석용 시료 조제

마쇄한 시료 50 g(곡류는 증류수를 이용하여 습윤화)을 200 mL polyethylene bottle에 넣고 100 mL의 acetonitrile을 첨가한 후 Ultra-Turrax (T25 basic, IKA, 독일)를 이용하여 3분간 blending하였다. 균질화한 시료에 NaCl 20 g을 첨가한 뒤 다시 blending하고, 원심분리기를 이용하여 3,000 rpm으로 3분간 원심분리하였으며, 원심분리한 시료의 상징액 10 mL를 test tube에 취하여 질소미세농축기를 이용하여 농축하였다. 농축한 시료를 2 mL의 methanol:dichloromethane (5:95, v/v) 혼합용매로 재용해한 후, 5 mL의 dichloromethane으로 conditioning한 SPE cartridge (NH_2, 1000 mg)에 1 mL을 가하여 흘려버리고, 5 mL의 methanol:dichloromethane (5:95, v/v) 혼합용매로 농약을 용출하였다. 용출액은 질소

Table 2. GC-ECD/NPD conditions for the analysis of pesticide residues in environment friendly cereal grains and root vegetables

Instrument	Gas chromatograph, Agilent 7890 Network, Agilent, U.S.A		
Detector	Electron capture detector (ECD), nitrogen-phosphorus detector (NPD)		
Column	DB-5 (30 m L. × 0.25 mm I.D., 0.25 m film thickness)		
Temperature	Oven		
	Calescence (°C/min)	Temperature (°C)	Hold time (min)
		80	2
	10	200	2
	2	220	4
	10	300	4
	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	60:1 for GC-ECD and splitless for GC-NPD		
Injection volume	1 μL		

Table 3. HPLC-DAD conditions for the analysis of pesticide residues in environment friendly cereal grains and root vegetables

Instrument	1200 Series High Performance Liquid Chromatograph, Agilent, U.S.A			
Detector	Diode array detector (DAD)			
Column	CAPCELL PAK C18 (4.6 mm I.D. × 150 mm L., 5 μm)			
Wavelength	254 nm (group 1 and 2) and 230 nm (group 3)			
Mobile phase	Tradient (A: acetonitrile, B: water)			
	Time (min)	A (%)	B (%)	Floe rate (mL/min)
	0	15	85	1
	10	60	40	1
	25	80	20	1
	26	85	15	1.5
	28	85	15	1
	30	90	10	1
	35	100	0	1
	40	100	0	1
	41	15	85	1
	45	15	85	1
Injection volume	10 μL			

Table 4. HPLC-FLD conditions for the analysis of pesticide residues in environment friendly cereal grains and root vegetables

Instrument	1200 Series High Performance Liquid Chromatograph, Agilent, U.S.A			
Post reactor	VECTOR PCX, Pickering laboratories			
Detector	Fluorescence detector (Ex.: 340 nm, Em.: 455 nm)			
Column	CAPCELL PAK C18 (4.6 mm I.D. × 150 mm L., 5 μm)			
Reactor Temp	100C			
Post reactor pump	Pump 1: Hydrolysis regent (0.3 mL/min)			
	Pump 2: *O*-Phthalaldehyde (0.3 mL/min)			
Mobile phase	Tradient (A: acetonitrile, B: water)			
	Time (min)	A (%)	B (%)	Flow rate (mL/min)
	0	20	80	1.0
	2	20	80	1.0
	25	70	30	1.0
	30	20	80	1.0
Injection volume	10 μL			

가스로 농축하였으며, 2 mL의 acetonitrile에 재용해하여 Table 3과 4의 방법으로 분석하였다.

결과 및 고찰

혼합표준 용액 분석

그룹화된 혼합표준 용액을 GC-ECD/NPD와 HPLC-DAD/FLD에 각각 1과 10 μL씩 주입하여 얻은 크로마토그램상의 머무름 시간(retention time)과 시료 분석 크로마토그램의 머무름 시간과 비교하여 농약 검출 여부를 판정하였다.

잔류농약 분석 결과

유통 친환경 곡류와 근채류를 대상으로 잔류농약을 모니터링한 결과 모든 시료에서 농약이 검출되지 않아 인증기준을 충족하는 매우 안전한 결과를 보였다. Walorczyk (2008)은 GC tandem mass를 이용하여 405종의 농약을 대상으로 145점 밀의 알곡, 건초, 왕겨 등을 잔류농약 분석한 결과 61점의 시료에서 azoxystrobin 등 15종의 농약이 검출되었지만 대부분 왕겨와 건초에서 검출되었으며, 알곡의 검출율은 낮았다고 보고하였다. Kok 등(1987)은 postcolumn을 이용한 HPLC-FLD로 carbamate계 농약 21종과 대사체 10종의 신속 정제법을 개발한 후 밀, 호밀, 보리 및 쌀을 172점을 수집하여 잔류농약을 모니터링한 결과 3점의 쌀에서만 carbaryl이 0.1-0.84 mg/kg 검출되어 1.7%의 검출율을 보였다고 보고하였다.

Kim (2000)은 전남지역에서 유통되고 있는 국내산 및 수입산 녹두 등 4종의 두류 80점을 10종의 carbamate계 농약에 대하여 잔류농약 모니터링한 결과 methomyl 등 3종의 농약이 3점의 시료에서 0.002-0.025 mg/kg 수준으로 검출되었고 수입산이 국내산보다 검출율이 높았으며, 잔류허용기준을 초과한 시료도 수입산 콩이라고 보고하였다. Kim 등(2011)은 서울, 경기, 경남 등 12개 지역에서 재래시장, 백화점 및 대형마트에서 관행재배, 유기농, 무농약 및 GAP 인증 쌀과 보리 132점을 구입하여 GC와 HPLC를 이용한 다성분동시분석법으로 잔류농약을 모니터링한 결과 모든 보리 시료에서는 농약이 검출되지 않았으며, 관행재배와 GAP 인증 쌀에서 수도용 농약인 isoprothiolane이 3점에서 검출되었다고 보고하였다. Kim 등(2010)은 LC-MS/MS를 이용하여 곡류를 포함하여 엽채류, 과채류 및 근채류 등 16종의 농산물을 22개 도시에서 510점을 구입하여 잔류농약을 분석하여 시금치와 부추 각각 1점에서 잔류허용기준을 초과하는 결과를 보였으며, 총 95점의 곡류와 68점의 근채류에서는 잔류농약이 검출되지 않았다고 보고하였다.

이와 같이 관행재배 곡류와 근채류에서도 농약 검출율이 매우 낮은데 이는 엽채류나 과채류와는 다르게 농약이 직접적으로 살포되지 않은 근채류와 탈곡과정을 거치는 곡류의 특성 때문인 것으로 판단되었다. 쌀은 현미의 미강층과 배아를 제거하는 도정 정도에 따라 도정수율이 달라질 뿐만 아니라 식감 또한 달라지므로 매우 중요한 공정이다. 일반적으로 쌀은 정백미, 7분도미 및 5분도미로 구분되는데 각각 현미 중량에 93%, 95% 및 97% 이하로 도정하며, 이 과정에서 낱알에 잔류하던 농약이 대부분 제거되는 것으로 판단되었다(Kim 등, 1996; Kim 등, 2006).

감사의 글

이 논문은 2012년도 농촌진흥청 연구사업인 '유통 친환경 농산물 중 잔류농약 모니터링 및 안전성평가'연구(과제번호 :PJ0076822012)의 일부이며, 연구비 지원에 감사드립니다.

Literature Cited

Chungbuk National University (CBNU) (2005) Bio Environmental Friendly Agriculture, p.154.

Jeon, J. S., M. J. Kwon, S. H. O, H. J. Nam, H. Y. Kim, J. M. Go and Y. H. Kim (2006) A survey on the pesticide residues on agricultural products on the markets in Incheon Area from 2003 to 2005, *Kor. J. Environ. Agric.* 25(2):180~189.

Kim, H., H. J. Lee, O. W. Kim, S. E. Lee and D. H. Yoon (2006) Effect of non-uniform milling on quality of milled rice during storage, *Kor. J. Food Preserv.* 13(6):675~680.

Kim, H. Y., Y. H. Jeon, J. I. Hwang, J. H. Kim, J. W. Ahn, D. H.

Chung and J. E. Kim (2011) Monitoring of pesticide residues and risk assessment for cereals and leafy vegetables of certificated and general agricultural products, *Kor. J. Environ. Agric.* 30(4):440~445.

Kim, M. O., H. S. Hwang, M. S. Lim, J. E. Hong, S. S. Kim, J. A. Do, D. M. Choi and D. H. Cho (2010) Monitoring of residual pesticides in agricultural products by LC-MS/MS, *Kor. J. Food Sci. Technol.* 42(6):664-675.

Kim, N. H., M. K. Lee, S. R. Lee (1996) Elimination of phenthoate residues in the washing and cooking of polished rice, *Kor. J. Food Sci. Technol.* 28(3):490~496.

Kim, Y. G. (2000) A study on the carbamate pesticide residues in domestic and imported crops in Chonnam Province, *Kor J. Food & Nutr.* 13(2):164~170.

Kok, A. D., M. Hiemstra and C. P. Vreeker (1987) Improved Cleanup method for the multiresidue analysis of n-meththylcarbamates in grains, fruits and vegetables by means of HPLC with postcolumn reaction and fluorescence detection, *J. Chromatographia* 24:469~476.

Lee, J. Y., H. H. Noh, K. H. Lee, S. H. Park and K. S. Kyung (2012) monitoring of resticide residues in commercial environmental-friendly stalk and stem vegetables and leafy vegetables and risk assessment, *Kor. J. Pest. Sci.* 16(1):43~53.

Lee, E. Y. (2010) Monitoring and safety assessment of pesticide residues in agricultural commodities collected from markets, Chungbuk National University Ph.D. Thesis p.8.

Ministry for Food, Agriculture, Forestry and Fisheries (2012) Environmentally Friendly Agriculture Promotion Act.

Noh, H. H., K. H. Lee, J. Y. Lee, H. K. Park, S. H. Park, S. H. Kim and K. S. Kyung (2011) Characterisitics of pesticide residues in leafy vegetabless collected from wholesale and traditional markets in Cheonju, *Kor. J. Pest. Sci.* 15(4): 453~462.

Park, E. H., M. J. Go, M. S. Cho, Y. S. Kim and J. H. Lee (2010) Development of analytical method and monitoring for bifenazate in commercial agricultural products, *Kor. J. Pest. Sci.* 14(1):21~29.

Sin, C. R. and J. S. Kim (2008) A survey on the conurmer's purchasing pattern for environmental-friendly agricultural products, *J. Agric. & Life Sci.* 42(1):77~91.

Walorczyk, S. (2008) Development of a multi-residue method for the determination of pesticides in cereals and dry animal feed using gas chromatography-tandem quadrupole mass spectrometry II. Improvement and extension to new analytes, *J. Chromatogr. A* 1208:202~214.

유기 및 무농약 인증 곡류와 근채류 중 잔류농약 모니터링

이재윤 · 노현호 · 박소현 · 정오석 · 김서홍 · 홍수명[1] · 김두호[1] · 경기성*

충북대학교 농업생명환경대학 환경생명화학과, [1]국립농업과학원 농산물안전성부

요 약 국내 유통 중인 친환경 인증 곡류와 근채류 중 잔류농약을 모니터링하여 친환경인증 농산물의 농약잔류 실태를 조사하기 위하여 서울을 포함한 전국 8개 도시 9개 지점의 대형마트와 친환경농산물 전문판매점에서 27종의 곡류와 근채류를 747점 채취한 후 acetamiprid를 포함한 245종 농약을 GC-ECD/NPD와 HPLC-DAD/FLD를 이용한 다성분동시분석법으로 분석하였다. 잔류농약 분석결과 모든 시료에서 농약은 검출되지 않아 재배기간 중 농약을 사용할 수 없는 기준에 따라 생산되었음을 입증하였다.

색인어 친환경 농산물, 곡류, 근채류, 잔류농약, 모니터링