



국내에 사용되어 금지된 유기염소계 농약류의 다중분석법과 모니터링

임성진[†] · 오영탁[†] · 양지연 · 노진호 · 최근형 · 류송희 · 문병철 · 박병준*

농촌진흥청 국립농업과학원 화학물질안전과

Development of Multi-residue Analysis and Monitoring of Persistent Organic Pollutants (POPs) - Used Organochlorine Pesticides in Korea

Sung-Jin Lim[†], Young-Tak Oh[†], Ji-Yeon Yang, Jin-Ho Ro, Geun-Hyoung Choi, Song-Hee Ryu, Byeong-Chul Moon and Byung-Jun Park*

Chemical Safety Division, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Wanju, 55365, Republic of Korea

(Received on October 21, 2016. Revised on November 19, 2016. Accepted on November 25, 2016)

Abstract This study was conducted to investigate residual organochlorine pesticides in green house soil and oriental melon, green pepper, and lettuce. The majority of them were designated as persistent organic pollutants (POPs) by the international community at the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutant. Extraction and clean-up method were developed using the QuEChERS method for residual organochlorine pesticides (OCPs) in soil and oriental melon, green pepper and lettuce. Recovery of OCPs in greenhouse soil and oriental melon, green pepper, and lettuce ranged from 73.3-110.6%. Limit of detection (LOD) of OCPs in soil and 3 crops were 0.01-0.08 and 0.11-0.17 µg/kg. The residues of OCPs in oriental melon, green pepper and lettuce greenhouse soil were analyzed by the developed method, and dieldrin, β-endosulfan and endosulfan sulfate were detected at 1.4-72.5, 0.1-78.7 and 0.0-214.1 µg/kg, respectively. The detection frequency of 3 compounds in soils were 52 (29.7%), 34 (19.4%) and 57 (32.6%) among 175 samples, respectively. However, these compounds were not detected in all crop samples. The residue level in 3 crops were lower than 1/58.8 of maximum residue level of them. These results showed that the OCPs residue in oriental melon, green pepper, and lettuce greenhouse soil were not as high as crop safety threatening.

Key words Greenhouse, green pepper, lettuce, oriental melon, residual organochlorine pesticides

서론

농림축산식품부(MAFRA, 2015)에 따르면 우리나라의 채소류 생산을 위한 노지재배 면적은 감소하는 반면 시설재배 면적이 꾸준히 증가하여 2014년에는 2013년에 비해 시설재배면적이 6% 증가한 63,815 ha에서 2,714,519 톤의 채소류가 생산되었고, 이 중 참외, 풋고추 및 상추의 재배면적과 생산량은 각각 5,358, 4,619 및 3,241 ha와 155,397, 185,915 및 89,673 톤으로 전체 시설재배지의 20.7%와 채소류 생산량의 15.9%를 차지하고 있다.

참외(*Cucumis melo* var. *makuwa*)는 박과에 속하는 1년생 덩굴성 포복식물로 우리나라의 여름철 대표적인 내수 지향적 생식과일(Kim et al., 2011)로서, 시설재배 기술의 발달과 소비패턴의 변화에 따라 작형이 다양하게 분화되어 이른 봄부터 연중 생산되고 있다. 고추(*Capsicum annuum* L.)는 가지과에 속하는 1년초 단일 작목으로 일년 연중 재배되고, 주로 음식의 맛을 내는 향신료로 사용되었으나 최근에는 웰빙에 대한 관심이 높아지면서 암유전자 발현 조절작용, 살균작용, 지방 생성억제 효과 등 다양하게 연구되고 있다(Son et al., 2012; Kim et al., 2016). 상추(*Lactuca sativa*)는 국화과에 속하는 여러해살이 엽채류로 우리나라에서는 봄재배, 가을재배, 겨울재배 및 고랭지 재배가 이루어지고 있으며, 전체 쌈 채소 중 재배면적과 생산량에 있어 가장 많은

*Corresponding author
E-mail: bjpark@korea.kr

[†] These authors contributed equally to this work.

점유율을 나타내고 있다(RDA, 2007).

잔류성유기오염물질(persistent organic pollutants, POPs)은 독성, 생물농축성, 잔류성 및 장거리 이동성을 가지는 물질로 이들의 감소를 목적으로 제조, 사용 및 수·출입을 제한 또는 금지하는 스톡홀름 협약이 2001년 5월과 2004년 5월에 채택·발효되었고, 우리나라도 2007년에 이를 비준하여 ‘잔류성유기오염물질관리법’으로 POPs 물질을 관리하고 있다(Shin et al., 2010; Lim et al., 2016a).

POPs 물질 중 염소를 함유하고, 농약으로 사용된 물질인 잔류성유기염소계 농약류(residual organochlorine pesticides, ROCPs)는 aldrin, endrin, dieldrin, toxaphene, chlordane, heptachlor, mirex, hexachlorobenzene (HCB), dichloro diphenyl trichloro ethane (DDT), α -hexachlorocyclohexane (HCH), β -HCH, pentachlorobenzene (PeCB) 및 endosulfan 13종으로 이들 중 chlordane과 mirex를 제외한 11종이 우리나라에서 살충제로 등록되어 사용된 바 있다(Lim et al., 2016a and 2016b). 식품의약품안전처(Korea Food Code, 2016)는 농산물 중 잔류성유기염소계 농약의 단일성분 또는 대사체가 독성을 가지는 경우 이들의 합으로서 잔류허용기준을 설정하여 관리하고 있다. Aldrin과 dieldrin의 잔류허용기준은 이들의 합으로서 0.01-0.1, endrin (endrin과 δ -ketoendrin의 합)은 0.01-0.05, endosulfan (α -endosulfan, β -endosulfan 및 endosulfan sulfate의 합)은 0.05-0.2, heptachlor (heptachlor와 heptachlor epoxide의 합)은 0.01-0.02 mg/kg으로 설정하여 농작물 별로 관리하고 있다.

잔류성유기염소계 농약류 중 dieldrin, endrin, DDT 및 heptachlor는 1970년대, endosulfan은 2011년에 우리나라에서 제조·사용이 금지되었음에도 불구하고 농업환경 및 농작물에서 꾸준히 검출되고 있다(Park and Ma, 1982; Suh et al., 1984; Park et al., 2011; 1984; Lim et al., 2016). 또한 농업환경 중 이들에 대한 모니터링 조사에 gas chromatography (GC)-electron capture detector (ECD)가 많이 사용되고 있으므로(Chen et al., 2005; Gonzalez et al., 2005; Mikes et al., 2009; Lim et al., 2016a, 2016b) 본 연구에서는 꾸준히 재배면적이 증가하고 있는 참외, 풋고추 및 상추 시설재배지 토양과 작물 중 잔류성유기염소계 농약류에 대한 GC-ECD를 활용한 동시분석법을 확립하고, 참외 시설재배지 61지점, 풋고추 시설재배지 62지점 및 상추 시설재배지 52지점의 토양 및 작물 중 잔류성유기염소계 농약류의 잔류양상을 파악하고자 하였다.

재료 및 방법

시약 및 표준품

본 연구의 시설재배지 토양 및 농작물 중 잔류성유기염소계 농약류의 잔류량을 조사하기 위한 aldrin (99.0%), 2,4-

dichloro diphenyl dichloro ethane (DDD, 99.5%), 4,4-DDD (99%), 2,4-dichloro diphenyl dichloro ethylene (DDE, 97.0%), 4,4-DDE (98.5%), 2,4-dichloro diphenyl trichloro ethane (DDT, 98.0%), 4,4-DDT (98.0%), dieldrin 98.3%, endrin (99.0%), α -endosulfan (97.0%), β -endosulfan (99.5%), endosulfan sulfate (98.5%), heptachlor (98.5%), heptachlor epoxide (98.5%), hexachlorobenzene (99.5%), α -hexachlorocyclohexane (α -HCH, 98%), β -HCH (97.7%), γ -HCH (99.0%) 및 δ -HCH (98.5%) 표준품은 Dr. Ehrenstorfer GmbH (Ausburg, Germany)사에서 구입하여 사용하였다. 시설재배지 토양 및 농작물 시료 중 잔류성유기염소계 농약류 분석을 위한 전처리 과정에 사용된 activated carbon, magnesium sulfate, sodium chloride 및 sodium citrate는 Sigma-Aldrich (Saint Louis, USA), Q-sep® quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe (QuEChERS) dispersive solid phase extraction (dSPE) tube (150 mg magnesium sulfate, 50 mg primary secondary amine, 50 mg C₁₈, 2 mL)는 Restek (Pennsylvania, USA)사에서 구입하였다.

시료채취 및 시료조제

본 연구에서는 참외, 풋고추 및 상추 주산지의 시설재배지 토양 및 작물을 조사대상으로 하였다. 참외는 경상남도 창원군, 경상북도 성주군 및 경기도 여주시 시설재배지에서 토양 및 작물을 각각 22, 24 및 15점(총 61점)을 채취하였고, 풋고추는 전라북도 임실군, 전라남도 나주시 및 경상남도 밀양시에서 토양 및 작물을 각각 11, 31 및 20점(총 62점)을 채취하였고, 상추는 경기도 고양시와 경남 밀양시에서 토양 및 작물을 각각 20 및 32점(총 52점)을 채취하였다. 참외, 풋고추 및 상추 시설재배지 토양 및 작물시료는 Lim 등 (2016a, 2016b)의 방법에 따라 채취하였다. 토양은 토양시료 채취기를 이용하여 10개 지점에서 10 cm 깊이로 각각 100-200 g 채취하여 혼합하고, 이로부터 약 500 g을 취하여 음긴한 다음 2 mm 토양체를 통과시켜 분석 시료로 사용하였다. 작물은 10개 지점에서 각각 100-200 g 채취한 다음 약 1 kg을 믹서기로 분쇄·혼화하여 분석시료로 사용하였다.

분석법의 유효성 검증

조사대상 시설재배지 토양 및 작물시료 중 aldrin등 19종 잔류성유기염소계 농약의 잔류량 분석을 위한 분석법의 유효성은 검량선의 직선성, 회수율 시험, 검출한계(limits of detection, LOD) 및 상대표준편차(relative standard deviation, RSD)로 검증하였다(Lim et al., 2016a, 2016b). 검량선의 직선성은 분석의 효율성을 높이기 위하여 Group I (α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH, α -endosulfan, β -endosulfan, endosulfan sulfate, endrin, 2,4-DDD, 2,4-DDT)과 Group II (aldrin, dieldrin, HCB, heptachlor, heptachlor epoxide, 2,4-

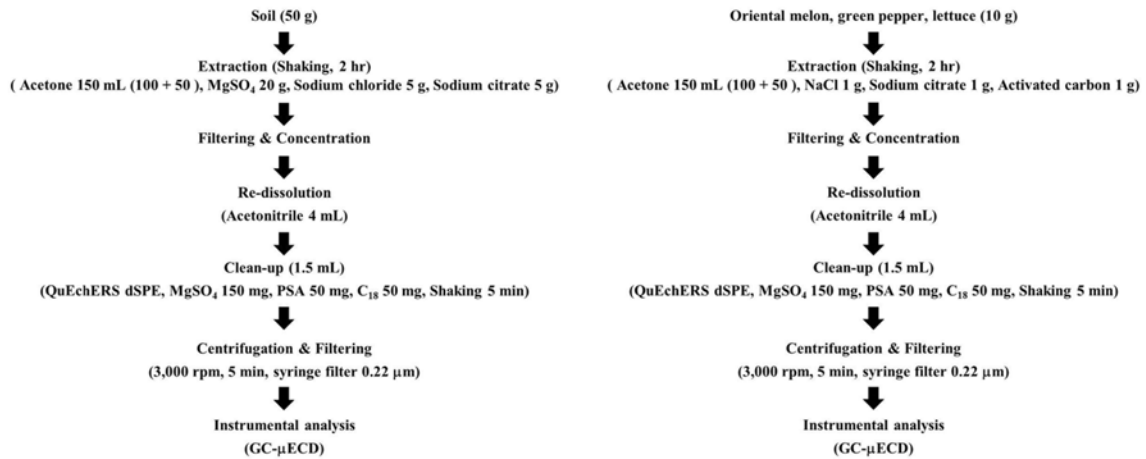


Fig. 1. Flow chart for residual organochlorine pesticides in soil (left) and crops (right).

Table 1. Instrumental conditions for residual organochlorine pesticides in soil and crops

Items	Instrumental conditions			
Column	RTX-5MS (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm, Restek, Pennsylvania, USA)			
Carrier gas	N ₂ (1.5 mL/min)			
Injection vol.	1 μL			
Injection mode	Splitless			
Inlet temp.	250°C			
Detector temp.	300°C			
	Stage	Rate (°C/min)	Temp. (°C)	Hold time (min)
Oven temp.	Initial	-	60	2
	Ramp 1	20	130	3
	Ramp 2	1.5	210	4
	Ramp 3	10	240	3

DDE, 4,4-DDE, 4,4-DDD, 4,4-DDT)로 나누어 1-5000 μg/L 수준에서 확인하였고, 검출한계(LOD)는 S/N (signal to noise ratio)이 3.3이 되는 농도로 하여 아래의 식으로부터 산출하였다.

$$LOD (mg/kg) = \frac{\text{최소검출량}(ng) \times \text{최종재용해량}(mL)}{\text{기기주입량}(\mu g) \times \text{시료량}(g)}$$

잔류성유기염소계 농약의 회수율 시험은 Group I과 Group II 혼합표준용액을 토양과 작물에 각각 4와 20, 10과 20 μg/kg 수준으로 처리한 다음 Fig. 1의 시험방법에 따라 3 반복으로 실시하였고, 잔류성염소계 농약 19종의 회수율은 각 검량선에 해당 성분의 피크면적을 대입하여 산출한 농도와 첨가농도의 비로부터 구하였다. 또한 분석기기의 실험실 내 정밀성 시험은 5회 반복하여 실시하였고 그 결과를 RSD (%)로 나타냈다.

잔류성유기염소계 농약 잔류량 분석

참외, 풋고추 및 상추 시설재배지 토양 및 작물 중 잔류성 유기염소계 농약의 잔류량 분석은 QuEChERS 법을 다소 변형한 Lim et al. (2016a, 2016b)의 방법에 따라 수행하였다(Fig. 1). 시설재배지 토양 50 g을 삼각플라스크에 칭량하고, magnesium sulfate 20 g, sodium chloride 5 g 및 sodium citrate 5 g을 첨가한 다음 acetone 150 (100+50) mL로 2시간 동안 2회 진탕 추출하였다. Acetone추출액을 감압 여과하고, 40°C에서 rotary evaporator (IKA RV 10 Digital, Staufen, Germany)를 이용하여 감압 농축한 다음 acetonitrile 4 mL로 재 용해하고, 이 중 1.5 mL를 취하여 QuEChERS dSPE tube에 넣고 5분간 진탕하였다. 이를 3,000 rpm 속도에서 10분간 원심분리(Combi 514R, Hanil, Incheon, Korea)한 다음 상등액을 0.22 μm syringe filter로 여과하고 gas chromatography (GC, Agilent Technologies, Santa Clara, USA) - micro ECD (μECD)를 이용하여 Table 1의 기기조건에서 분석하였다.

잔류성유기염소계 농약은 POPs로 지정되어 우리나라에서도 사용 및 제조가 금지되어 사용되지 않는 약제이므로 참외, 풋고추 및 상추 중 이들의 잔류량은 시설재배지 토양을 분석한 후 검출된 농약만을 분석대상으로 하였고, 참외, 풋고추 및 상추 10 g을 칭량하여 삼각플라스크에 넣고, sodium chloride 1 g, sodium citrate 1 g 및 activated carbon 1 g을 첨가한 다음 acetone 150 (100+50) mL로 2시간 동안 2회 진탕 추출하였다. Acetone 추출액을 감압 여과하고, 40°C에서 rotary evaporator를 이용하여 감압 농축한 다음 acetonitrile 4 mL로 재 용해하고, 이 중 1.5 mL를 취하여 QuEChERS dSPE tube에 넣고 5분간 진탕하였다. 이를 3,000 rpm 속도에서 10분간 원심분리한 다음 상등액을 0.22 μ m syringe filter로 여과하고 GC- μ ECD를 이용하여 Table 1의 기기조건에서 분석하였다. 또한 GC 분석에서 잔류성유기염소계 농약이 검출된 시설재배지 토양 및 작물시료에 대해서는 GC-mass spectrometry (MS, Agilent Technologies,

Santa Clara, USA)를 사용하여 재확인하였다.

결과 및 고찰

분석법의 유효성

토양 및 작물 중 잔류성유기염소계 농약류 잔류분석법의 적합성을 검증하기 위하여 Group I (α -HCH 등 10종)과 Group II (Aldrin 등 9종)의 크로마토그램, 회수율 및 상대 표준편차를 Fig. 2, Table 2 및 Table 3에 나타냈다. 잔류성유기염소계 농약류 19종은 Table 1의 기기분석 조건에서 23.6-59.5분의 머무름 시간을 나타냈고(Fig. 2), 1-5000 μ g/L 범위에서 작성한 검량선의 직선성은 결정계수(R^2)가 ≥ 0.9993 으로 양호하였다.

국내에서의 회수율 시험 기준은 분석성분의 처리수준을 검출한계의 5-10배(저농도) 및 50-100배(고농도) 농도의 2개 수준에서 수행할 것을 요구하고 있다. 잔류성유기염소계

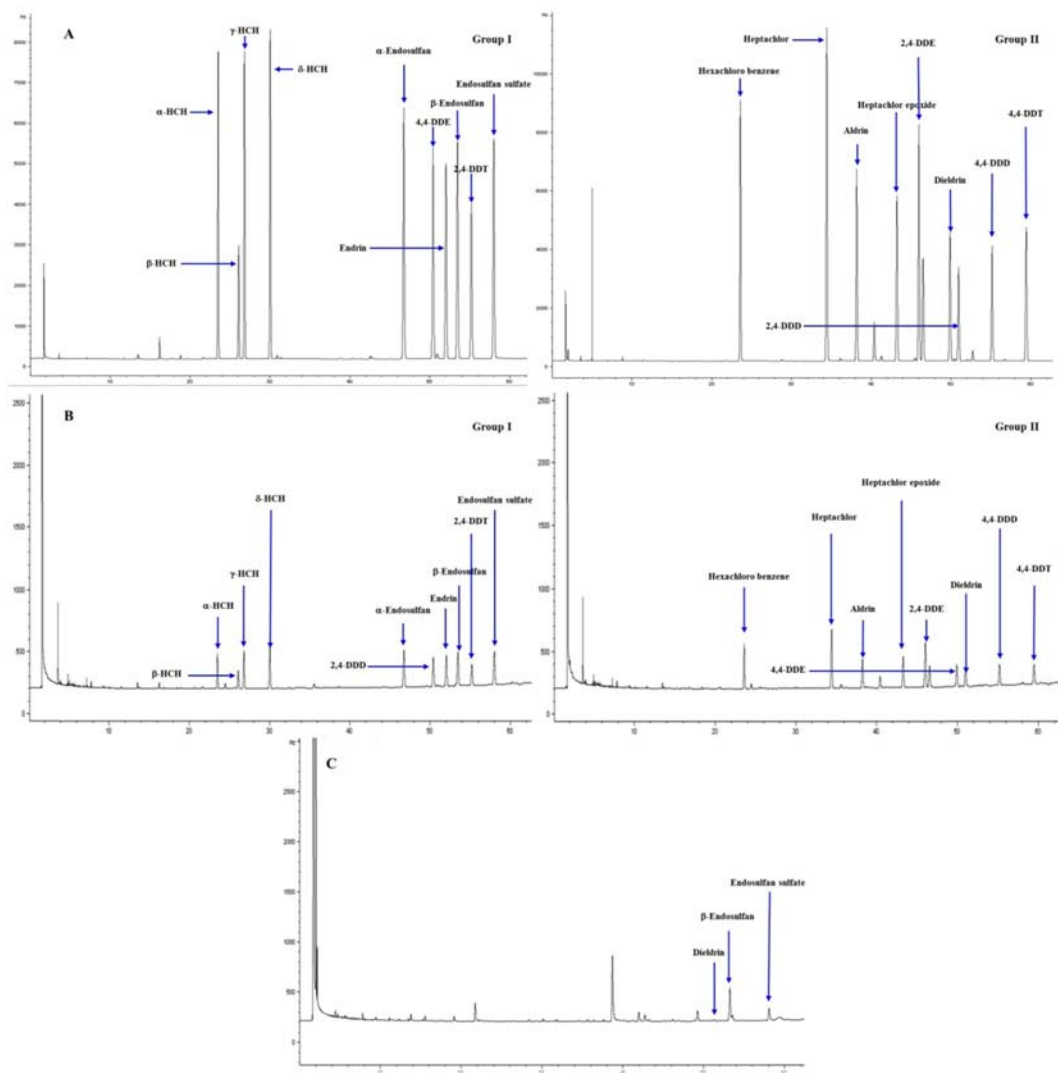


Fig. 2. Representative standard (A), recovery (B), and sample chromatogram (C) of residual organochlorine pesticides.

Table 2. Recoveries and limit of quantitation of residual organochlorine pesticides in soil

Pesticides	Recovery (%)		LOD (µg/kg)	RSD (%)	
	4 µg/kg	20 µg/kg		4 µg/kg	20 µg/kg
Group I					
α-HCH	90.6 ± 3.3	92.3 ± 2.0	0.05	3.6	2.2
β-HCH	102.3 ± 2.8	105.6 ± 2.2	0.07	2.7	2.1
γ-HCH	98.6 ± 1.8	93.8 ± 3.2	0.04	1.8	3.4
δ-HCH	94.2 ± 2.2	93.0 ± 1.6	0.04	2.3	1.7
α-Endosulfan	106.2 ± 2.4	102.4 ± 2.4	0.03	2.3	2.3
β-Endosulfan	105.4 ± 2.8	110.6 ± 2.0	0.02	2.7	1.8
Endosulfan sulfate	110.3 ± 3.2	102.8 ± 1.2	0.03	2.9	1.2
Endrin	95.4 ± 2.8	98.4 ± 1.8	0.03	2.9	1.8
2,4-DDD	105.2 ± 1.4	104.6 ± 3.0	0.03	1.3	2.9
2,4-DDT	94.6 ± 2.6	96.4 ± 2.6	0.04	2.7	2.7
Group II					
Aldrin	106.6 ± 2.2	94.7 ± 2.2	0.03	2.1	2.3
Dieldrin	84.4 ± 2.4	88.2 ± 1.2	0.03	2.8	1.4
Hexachlorobenzene	78.3 ± 3.2	80.4 ± 0.9	0.02	4.1	1.1
Heptachlor	82.4 ± 2.4	86.3 ± 1.4	0.01	2.9	1.6
Heptachlor epoxide	84.4 ± 2.2	84.2 ± 3.2	0.03	2.6	3.8
2,4-DDE	98.2 ± 2.6	79.6 ± 1.3	0.03	2.6	1.6
4,4-DDE	82.6 ± 3.2	80.5 ± 1.2	0.03	3.9	1.5
4,4-DDD	80.4 ± 1.0	88.8 ± 0.9	0.08	1.2	1.0
4,4-DDT	91.6 ± 2.2	78.2 ± 2.4	0.03	2.4	3.1

Table 3. Recovery of residual organochlorine pesticides in crops

Crops	Pesticides	Recovery (%)		LOD (µg/kg)	RSD (%)	
		10 µg/kg	20 µg/kg		10 µg/kg	20 µg/kg
Oriental melon	Dieldrin	94.2 ± 1.8	85.2 ± 3.3	0.17	1.9	3.9
	Dieldrin	84.2 ± 2.8	78.3 ± 2.2	0.17	3.3	2.8
Green pepper	β-Endosulfan	92.4 ± 3.4	80.6 ± 3.2	0.11	3.7	4.0
	Endosulfan sulfate	83.2 ± 4.0	86.4 ± 2.6	0.13	4.8	3.0
Lettuce	Dieldrin	92.6 ± 4.8	83.2 ± 4.8	0.17	5.2	5.8
	β-Endosulfan	77.7 ± 3.5	73.3 ± 1.9	0.11	4.5	2.6
	Endosulfan sulfate	81.5 ± 2.0	84.6 ± 4.3	0.13	2.5	5.1

농약은 국내에서 사용이 금지되어 있고, 토양으로부터 농약의 작물로의 흡수·이행은 또한 매우 낮으므로 작물에서의 회수율 시험을 저농도 범위의 2개 수준에서 수행하였다. 잔류성유기염소계 농약 19종의 토양 중 회수율, RSD 및 LOD는 각각 78.2-110.6%, 1.0-4.1% 및 0.01-0.08 µg/kg 범위이었고(Table 2), 3 작물(참외, 풋고추, 상추) 중 회수율, RSD 및 LOD는 각각 73.3-94.2%, 1.9-5.8% 및 0.11-0.17 µg/kg 범위로 나타났다(Table 3). 이상의 토양 및 3 작물에서의 회수율 및 RSD는 회수율 70-120%, RSD 10% 이하로 잔류분석법 기준에 적합하였다.

시설재배지 토양 중 잔류성유기염소계 농약의 잔류량

참외, 풋고추 및 상추 주산지 시설재배지 토양의 잔류성 유기염소계 농약의 잔류수준, 검출빈도 및 분포도를 Table 4에 나타냈다. GC (µECD) 크로마토그램 상에서 검출된 dieldrin, β-endosulfan 및 endosulfan sulfate 성분은 GC-MS 질량스펙트럼의 대표적 이온분자량(*m/z*) dieldrin 79, 81, 82, β-endosulfan 195, 237, 241 및 endosulfan sulfate 272, 274, 387을 확인하여 동일성분임을 확인하였다 (Fig. 3).

참외 주산지 3개 시군의 시설재배지 토양(61지점)에서는 조사대상 잔류성유기염소계 농약 19종 중 dieldrin만 검출되

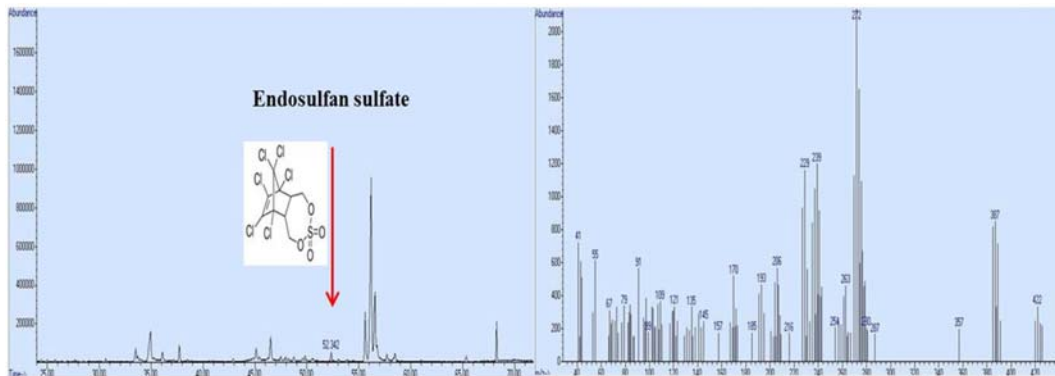


Fig. 3. Representative GC-MS chromatogram (left) and mass spectrum (right).

Table 4. Residues of residual organochlorine pesticides in greenhouse soil

Greenhouse	Pesticides	Detection range ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Detection number (Ratio of detection, %)
Oriental melon	Dieldrin	1.5-72.5	27 (44.2)
	Dieldrin	1.6-11.2	11 (17.7)
Green pepper	β -Endosulfan	0.9-66.6	11 (17.7)
	Endosulfan sulfate	0.0-214.1	32 (51.6)
Lettuce	Dieldrin	1.4-2.0	14 (26.9)
	β -Endosulfan	0.1-78.7	23 (44.2)
	Endosulfan sulfate	0.6-123.8	25 (48.1)

있으며, 검출범위와 검출빈도는 각각 1.5-72.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 과 44.2% 이었다. 풋고추 주산지 3개 시군의 시설재배지 토양(62지점)에서는 dieldrin, β -endosulfan 및 endosulfan sulfate 3성분의 잔류성유기염소계 농약이 검출되었으며, 검출범위는 각각 1.6-11.2, 0.9-66.6 및 0.0-214.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 검출빈도는 각각 17.7, 17.7 및 51.6% 이었다. 상추 주산지 2개 시군의 시설재배지 토양(52지점)에서도 dieldrin, β -endosulfan 및 endosulfan sulfate 3성분의 잔류성유기염소계 농약이 검출되었으며, 검출범위는 각각 1.4-2.0, 0.1-78.7 및 0.6-123.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 검출빈도는 각각 26.9, 44.2 및 48.1%이었다. 이상의 결과는 최근 Lim et al. (2016a, 2016b)의 딸기 및 들깨 시설재배지 토양에서 검출되는 성분 및 검출수준과 유사하였다. 또한 일부 토양시료에서 aldrin, DDT, dieldrin, endrin 등의 사용금지 시기가 유사함에도 불구하고 dieldrin 만이 검출되었다. Lim et al. (2016b)은 이 원인으로 반감기가 aldrin 365일에 비해 dieldrin 1,000일로 더 길고, DDT (2,000일)와 endrin (4,300일)에 비해 반감기는 짧지만 토양에 노출된 aldrin이 dieldrin으로 분해되어 잔류되므로 사용된 aldrin 양만큼 토양 중 dieldrin의 잔류량이 증가되고, 시험대상 토양에 상대적으로 aldrin 또는 dieldrin의 사용량이 많았기 때문인 것으로 판단하고 있다.

참외, 고추 및 상추 중 잔류성유기염소계 농약의 잔류량

우리나라 식품의약품안전처는 농약의 잔류허용기준을 작

물별로 설정·관리하고 있으며, 이중 본 연구에서 검출된 dieldrin과 endosulfan류에 대해서는 잔류허용기준을 각각 0.01-0.1과 0.05-0.2 mg/kg 으로 정하고 있다(Korea Food Code, 2016). 또한, 국립농산물품질관리원은 ‘농산물 등 안전관리 결과 보고서’(2015)에서 2014년 조사대상 농산물 47827건 중 455회(부적합 27회)에 걸쳐 endosulfan이 검출됨을 보고하였다. Endosulfan은 POPs로 지정(2011)되어 사용되지 않음에도 불구하고 농산물에서 꾸준히 검출되는 것은 우리나라 농경지에 endosulfan이 잔류하고 있고, 작물에 흡수·이행됨을 나타낸다. 본 연구에서의 시설재배 참외, 풋고추 및 상추 중 잔류성유기염소계 농약의 잔류수준은 3개 작물의 시설재배지 토양에서 dieldrin, β -endosulfan 및 endosulfan sulfate가 각각 최대 72.5, 78.7 및 214.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 수준으로 검출되었음에도 불구하고 모든 참외, 풋고추 및 상추시료에서 식품의약품안전처의 잔류허용기준보다 1/58.8 보다 낮은 수준인 검출한계 미만으로 검출되어 Lim et al. (2016a, 2016b)의 시설재배 딸기 및 들깨에서 검출한계 미만으로 검출된 결과와 동일하였다. 이상의 결과는 우리나라 참외, 풋고추 및 상추 시설재배지 조사대상 토양 175개 시료 중 dieldrin (52개 시료, 29.7%), β -endosulfan (34개 시료, 19.4%) 및 endosulfan sulfate (57개 시료, 32.6%) 3성분의 잔류성유기염소계 농약이 0.0-214.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 수준으로 잔류(Table 4)하고 있으나 작물에서는 이들 성분이 검출되지 않아 식품의약품안전처의 잔류허용기준 보다 현저하게 낮은

검출한계 미만 수준으로서 딸기 및 들깨 시설재배지 모니터링 결과(Lim et al., 2016a, 2016b)와 동일하게 참외, 풋고추 및 상추 시설재배지 토양 또한 농산물 안전성을 위협할 정도로 잔류성유기염소계 농약으로 오염되지 않았음을 나타냈다.

감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 공동연구사업 및 국립농업과학원 (PJ010117, PJ010896, PJ010922 및 PJ011435)의 지원에 의해 이루어졌습니다.

Literature Cited

Chen, L., Y. Ran, B. Xing, B. Mai, J. He, X. Wei, J. Fu and G. Sheng (2005) Contents and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in vegetable soils of Guangzhou, China. *Chemosphere* 60:879-890.

Gonzalez, M., K. S. B. Miglioranza, J. E. Aizpun de Moreno and V. J. Moreno (2005) Evaluation of conventionally and organically produced vegetables for high lipophilic organochlorine pesticide (OCP) residues. *Food Chem. Toxicol.* 43:261-269.

Kim, H. S., J. Y. Jung, H. K. Kim, K. M. Ku, J. k. Suh, Y. Park and Y. H. Kang (2011) Influences of meteorological conditions of harvest time on water-soluble vitamin contents and quality attributes of oriental melon. *J. Bio-Environ. Control* 20(4):290-296.

Kim, H. Y., G. W. Kim and H. G. Jeong (2016) Development of *Tteokgalbi* added with red pepper seed powder. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 45(2):255-260.

Lim, S. J., Y. T. Oh, J. H. Ro, J. Y. Yang, G. H. Choi, S. H. Ryu

and B. J. Park (2016a) Persistent organic pollutants (POPs) residues in greenhouse soil and strawberry - Organochlorine pesticides. *Korean J. Environ. Agric.* 35(1):6-14.

Lim, S. J., Y. T. Oh, J. H. Ro, J. Y. Yang, G. H. Choi, S. H. Ryu, B. C. Moon and B. J. Park (2016b) Investigation of residual pesticides in green perilla (*Perilla frutescens* var. japonica Hara) greenhouse soil and its leaves. *Korean J. Pestic. Sci.* 20(3):221-227.

MAFRA (2015) 2014 Statistics on Production of Greenhouse Vegetable and Greenhouse Facilities for Vegetable, Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs, Sejong, Korea.

Mikes, O., P. Cupr, S. Trapp and J. Klanova (2009) Uptake of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides from soil and air into radishes (*Raphanus sativus*). *Environ. Pollut.* 157:488-496.

Park, B. J. (2011) Pesticide residue monitoring and environmental exposure assessment in paddy field soil and greenhouse soils. *Korean J. Pest. Sci.* 15:1-6.

Park, C. K. and Y. S. Ma (1981) Organochlorine pesticide residues in agricultural soils-1981. *Korean J. Environ. Agric.* 1:1-13.

RDA, Rural Development Administration (2007) Lettuce cultivation. Standard farming manual-161. pp. 26.

Shin, S. K., J. S. Park, Y. Y. Kang, S. Y. Lee, J. W. Chun, D. H. Kim and J. M. Yeon (2010) Analytical method of new POPs in environmental samples. *Anal Sci. Technol.* 23:128-137.

Son, K. A., H. Y. Kwon, J. B. Kim, Y. D. Jin, T. K. Kim, C. S. Kim, G. H. Gil, K. J. Im and K. W. Lee (2012) The residue characteristics of chlorpyrifos in chilli and sweet peppers. *Korean J. Pestic. Sci.* 16(3):236-241.

Suh, Y. T., J. H. Shim and R. D. Park (1984) Evaluation of organochlorine pesticide residues in soil by steam distillation. *Korean J. Environ. Agric.* 3:23-29.

● ●
국내에 사용되어 금지된 유기염소계 농약류의 다중분석법과 모니터링

임성진[†] · 오영탁[†] · 양지연 · 노진호 · 최근형 · 류승희 · 문병철 · 박병준*
 농촌진흥청 국립농업과학원 화학물질안전과

요약 본 연구에서는 참외, 풋고추 및 상추 시설재배지 토양 및 작물 중 스톡홀름협약에서 대부분 잔류성유기오염물질(POPs)로 지정된 잔류성유기염소계 농약의 잔류량을 조사하였다. 토양 및 작물 중 잔류성유기염소계 농약 분석을 위한 추출 및 정제는 QuEChERS 방법을 다소 개선한 방법으로 수행되었다. 시설재배지 토양, 참외, 풋고추 및 상추 중 잔류성유기염소계 농약의 회수율은 각각 78.2-110.6, 85.2-94.2, 78.3-92.4 및 73.3-92.6% 이었으며, 토양과 3개 작물에서의 검출한계는 각각 0.01-0.08과 0.11-0.17 µg/kg 수준이었고, 상대표준편차는 토양 및 3개 작물에서 각각 1.0-4.1, 1.9-3.9, 2.8-4.8 및 2.5-5.8%로 20% 미만으로 적합한 범위이었다. 참외, 풋고추 및 상추 시설재배지 토양에서 dieldim, β-endosulfan 및 endosulfan sulfate 3 성분이 각각 1.4-72.5, 0.1-78.7 및 0.0-214.1 µg/kg 수준으로 검출되었으나 참외, 풋고추 및 참외의 모든 시료에서는 검출되지 않았다. 이러한 결과는 참외, 풋고추 및 상추 시설재배지 토양이 농산물 안전성을 위협할 정도로 잔류성유기염소계 농약으로 오염되지 않았음을 나타냈다.

색인어 시설하우스, 잔류성유기염소계농약, 참외, 풋고추, 상추

