

국내유통농산물 중 잔류농약 모니터링 및 안전성 평가

김성훈¹ · 최원조² · 백용규¹ · 김우성^{2*}

¹동아대학교 식품과학부

²부산지방식품의약품안전청 시험분석센터

Monitoring of Pesticide Residues and Risk Assessment of Agricultural Products Consumed in South Korea

Sung Hun Kim¹, Won Jo Choe², Yong Kyo Baik¹, and Woo Seong Kim^{2*}

¹Div. of Food Science, Dong-A University, Busan 604-020, Korea

²Div. of Food & Drug Analysis, Busan Regional FDA, Busan 609-735, Korea

Abstract

Monitoring the pesticide residues in agricultural products is essential to protect consumers, obtain data for risk assessment, and ensure fair trade practices. We developed a multi-residue method for the analysis of 37 pesticides with different physico-chemical properties in agricultural products and analyzed the amount of pesticide residues on about 1,000 samples circulated in South Korea. The samples consisted of 26 different types of agricultural products selected at markets in 14 major cities; cereals (2 species), nuts (1 species) potatoes (1 species), beans (2 species), fruits (3 species), vegetables (16 species), and mushrooms (1 species). In this study, residual pesticides were detected in 23 samples (2.2%) and one sample was detected to be over maximum residue limits (MRLs, 0.1%) for pesticides in foods by the Korea food code. In leafy vegetables such as pepper leaves, radish leaves, *cham-na-mul*, *shin-sun-cho*, crown daisy, *chwi-na-mul* and citrus fruits such as kumquat, 8 kinds of pesticides were detected. Specially, diazinon were detected over MRLs and also, endosulfan, ethoprophos and phenthoate were detected frequently. Based on these results, we investigated the risk assesment from amount of residual pesticide, total %ADI was 1.262%, but the value has not effected on human health.

Key words: monitoring, agriculture products, pesticide residues, food safety, %ADI

서 론

광복 이후 우리나라에 소개된 농약은 초기에는 사용량이 미미하였으나 그 효과가 농민들에게 인식되면서 점차 소비가 증가하였으며 농약에 의한 농업 생산물의 양적인 증대와 공급이 이루어졌을 뿐 아니라 제초제의 개발 보급으로 많은 시간과 노동력을 줄였고 직파재배와 같은 새로운 재배기술의 도입이 가능하게 되었다. 이러한 내용으로 볼 때 농약사용이 경제적으로도 높은 효과가 있음을 입증하고 있지만, 농약 자체의 독성으로 인해 농약 살포 후 토양에 잔류하거나 관개수를 통해 하천에 유입됨으로 인한 환경적 문제를 일으킬 수도 있으며 수확한 농작물에 잔류한 농약이 인체에 피해를 줄 수도 있는 것이 현실이다. 따라서 농약을 효율적으로 사용함으로써 농업생산력 향상을 이루면서도 안전한 농산물의 유통을 동시에 이룰 수 있어야 하는 과제를 안고 있다(1).

우리나라는 1968년부터 정부에서 자체 계획 하에 무작위로 시료를 채취하고 분석대상 농약도 기준 설정 여부와 관계

없이 많은 종류의 잔류농약을 분석하여 그 결과를 향후 집중 관리해야 할 농약 및 식품 등에 대한 자료로 축적하고 또한 농약 잔류량과 잔류허용기준의 비교를 통해 현행의 잔류기준 재·개정 기초 자료로 활용하는 발행/농도 모니터링을 실시하고 있다. 농산물의 잔류농약에 대한 모니터링은 소비자의 보호, 위해도 평가에 필요한 자료 축적, 훌륭한 농업정책과 공정한 무역확립에 필수적인 부분이다. 그러나 이러한 모니터링에 대한 분석은 많은 비용을 요하는데, 잔류물질 분석에 매우 정밀한 분석기술이 필요할 뿐만 아니라 고순도의 표준품 관리능력을 갖춘 실험실 시설을 유지하는데 많은 돈과 인력을 요구한다. 가스크로마토그래피(gas chromatography, GC)는 한 번의 분석으로 여러 계열의 농약을 분석하는 목적으로 흔히 사용되는데, 고전적인 방법의 검출기와 비교했을 때 mass spectrometry(MS)와 GC의 결합의 장점은 여러 화합물이 섞인 추출물을 단순한 단계만으로 미량의 농도 수준까지 정성 및 정량이 가능하다는 이유로 GC-MS 분석법은 농산물의 잔류농약 분석에 널리 이용되었다. 일부

*Corresponding author. E-mail: kwsh1964@kfda.go.kr
Phone: 82-51-610-6140, Fax: 82-51-610-6159

전문가들은 full scan mode의 사용을 권장하지만, 낮은 농도의 분석대상물질이 고농도의 시료 방해 때문에 감도의 한계를 가진다. 감도와 선택성을 높이기 위해 선택적 이온 모니터링(selected ion monitoring, SIM) 방식을 사용하는데 이 방법은 분석대상 물질에 대한 방해적인 신호를 줄임으로써 검출한계(limit of detection, LOD)와 정량한계(limit of quantification, LOQ)를 낮출 수는 있지만 full scan mode에서 얻을 수 있는 정성적 정보를 잃게 되어 결과적으로 잘못된 정보를 얻을 위험성이 증가하게 된다. 이에 비해 다단계 질량분석기(tandem MS, MS-MS)는 정성적 정보의 손실 없이 선택성과 감도를 모두 높일 수 있어 GC와 MS-MS의 결합은 농산물의 잔류농약 검정에 사용되고 있다. 잔류농약 분석에서 정제과정은 검출한계를 낮추면서 시료에서의 방해물질을 효과적으로 제거하는 등의 분석법의 필수적인 부분이다. 이 중 solid-phase extraction은 추출과정에서의 용매 양을 줄여줄 뿐 아니라 분석의 효율성을 증대시키는 이득이 있다(2-4).

따라서 본 실험에서는 GC-MS/MS를 이용한 37종 농약의 동시다성분 분석법이 가능한 MRM(multiple reaction monitoring) 조건을 제시하고 이에 따른 validation(recovery, repeatability, LOD, LOQ)을 실시하여 정성 및 정량이 동시에 가능한 분석조건을 규명하고 이를 이용하여 국내 유통 중인 농산물에 대한 잔류농약 실태조사 및 위해도 평가를 하고자 한다.

재료 및 방법

재료 및 시약

전국 14개 지역(부산, 대구, 경남, 경북, 전남, 전북, 제주, 서울, 인천, 경기북부, 경기남부, 충북, 충남, 강원)으로 광역시 및 주요도시를 대상으로 분류하여 대형마트와 재래시장에서 유통 중인 농산물 26종을 4월~9월에 걸쳐 1~2 kg씩 3~4회 구입하여 1,000여건의 시료에서 계절별 농약 성분에 대한 잔류 실태를 조사하였다. 모든 농산물은 농산물별 1회 전처리하여 분석하였으며 기준치 초과 농산물의 농약 성분

에 한해서는 3회 반복 검사하여 평균값으로 하였다. 조사 대상 농산물은 곡류 2종, 서류 1종, 콩류 2종, 견과종실류 1종, 과실류 3종, 채소류 16종, 버섯류 1종으로 총 26종의 농산물을 선정하였다. 구입 시료의 농산물 분류는 Table 1과 같다. 시료는 -18°C 이하에서 저장하여 실온 상태에서 2시간 방치 후 검체로 사용하였다. 농약의 추출 및 정제에는 잔류농약용 acetone, acetonitrile, hexane 등은 Merck사(Germany)의 잔류농약용 시약을 사용하였는데 1차 추출에 사용한 유기용매는 다중농약 분석에서 불순물 대비 농약 추출비율에서 가장 수율이 높은 acetonitrile을 선택하였고(5,6), 정제과정에 필요한 solid phase extraction 물질은 농약의 손실은 최소화하면서 시료의 특성인 농산물의 여러 불순물을 효과적으로 제거하는 것으로 알려진 약이온성 교환제인 PSA(primary secondary amine)를 Varian Inc.(Middelburg, Netherlands)에서 구입하였다.

α -BHC 등 37종의 농약 표준품은 Dr. Ehrenstorfer(Augsbug, Germany)에서 구입한 순도 89~99.5%를 사용하였다. 37종의 농약 개별 표준품을 500~1,000 mg/kg의 농도로 acetone에 용해시켜 표준물질로 제조하였고, 개별 농약 성분에 대한 분리를 위한 표준용액 및 혼합 표준용액은 1~10 mg/kg 정도의 수준으로 아세톤으로 희석하여 표준용액으로 사용하였다. Stock solution은 -18°C에서 보관하여 사용하였다.

실험 방법

전국 14개 지역에서 수거한 농산물은 Fig. 1과 같은 방법으로 추출 및 정제를 하였다. 검체를 잘게 썰어 균질화한 후 15 g를 취해 Falcon tube에 넣은 뒤 acetonitrile 15 mL를 가하여 추출하였다. 이때 시료에 있는 수분을 제거하기 위해 강력 탈수제인 MgSO₄ 4 g 첨가 후 이온세기의 증가로 물층과 유기용매층을 효과적으로 분리하기 위해 NaCl 1 g을 가하여 1분간 격렬하게 흔든 뒤 원심분리(3,490×g, 5 min) 하였다. 이 과정을 거치면 물층과 시료와 각종 불순물은 Falcon tube의 아래로 가라앉고 잔류농약이 녹아있는 유기용매층만 상층으로 분리가 된다. 상층액 일정량(5 mL)을 취하여

Table 1. Classification of samples analysed

Type	Group	Commodity
Cereal grains (2)	—	Rice, wheat
Potatos (1)	—	Taro
Beans (2)	—	Mungbean, red bean
Nuts and seeds (1)	Nuts	Ginkgo
Fruits (3)	Pome fruits	Persimmon
	Citrus fruits	Oval kumquat
	Assorted tropical and sub-tropical fruits	Banana
Vegetables (16)	Leafy vegetables	Marsh mallow, chard, radish leaves, <i>chamnamul</i> , <i>chwinamul</i> , mustard leaf, <i>shinsuncho</i> , crown daisy, perilla leaves, red mustard
	Stalk and stem vegetables	Welsh onion, taro stem
	Root and tuber vegetables	Lotus root, carrot
	Fruiting vegetables	Tomato, cucumber
Mushrooms (1)	—	Oyster mushroom

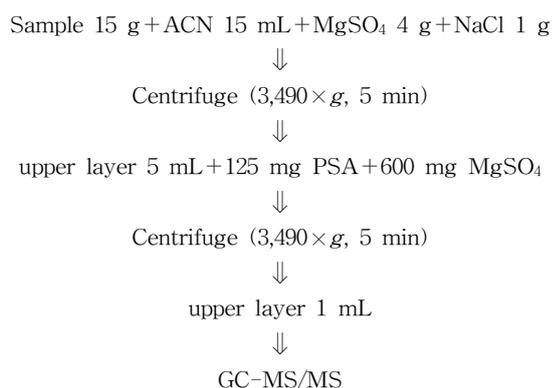


Fig. 1. Scheme of the sample preparation and solid-phase extraction.

작은 Falcon tube(25 mL)에 옮긴 뒤 정제에 필요한 PSA를 가해 격렬하게 흔든 뒤 원심분리를 하게 되면 분석에 불필요한 방해물질은 PSA에 흡착되어 가라앉지만, 분석 대상물질은 상등액인 유기용매층에 남게 되어 취해 syringe filtering 후 바로 기기주입이 가능하다(7).

분석 기기와 조건

GC-MS/MS 시스템(Varian Inc., Walnut Creek, CA, USA)은 8200 autosampler가 장착된 CP-3800 가스크로마토그래피와 질량분석기로 구성된 triple quadrupole MS/MS(1200 L)를 사용하였다. Injector는 split/splitless 온도 프로그램이 가능한 모델이며 분석에 사용한 column은 VF-5MS(30 m×0.25 mm i.d., 0.25 µm film thickness, Varian Inc.)를 사용하였다. 37종의 농약 성분을 분리하기 위해 GC 상에서 온도 프로그램을 달리하여 되도록이면 농약성분의 피크가 겹치지 않도록 하였으며(Table 2), MS/MS의 경우 개별 농약성분에 precursor ions를 먼저 결정하고 이에 대한 transition ions는 감도가 높은 ion(m/z) 2~3개를 정성 ion으로 선택하였다(Table 3). Mass spectrometer의 이온화 방법은 EI mode를 택하였고, source

Table 2. The analytical conditions of gas chromatography

Column	VF-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 µm, Varian, USA)			
Detector	1200L Quadrupole MS/MS (Varian, USA)			
	Rate (°C/min)	Temp. (°C)	Hold (min)	Time (min)
Oven temp.	Initial	70	3	3
	20	180	0	8.5
	5	300	7.5	40
Injector temp.	280°C			
Injection volume	2 µL			
Source temp.	200°C			
Det. temp.	250°C			
(transfer line)				
Carrier gas	He			
Filament-	4 min			
multiplier delay				
Flow rate	0.8 mL/min			

temperature는 200°C, transfer temperature는 250°C, manifold temperature는 40°C, detector voltage는 1200V 조건 하에서 수행했으며 gas chromatography의 분석조건은 Table 2에 요약하였다.

결 과

GC-MS/MS를 이용한 잔류농약 동시다성분 분석법 확립

37종의 농약의 분리와 정성 및 정량을 위하여 먼저 scan mode로 각 화합물의 대표적인 이온을 선택하였고 MRM mode를 사용하여 각 화합물의 precursor ions와 quantification ions를 구했으며 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 이러한 분석조건을 이용하여 정립된 MRM의 validation을 수행하였다. 모든 MRM 이온의 dwell time은 0.15~0.29초였으며 scan speed는 0.2~0.82 s/scan의 범위였다. Linearity는 개별 농약 혼합 표준용액(1.33~26.67 mg/kg)을 서로 다른 5개의 다른 농도 수준(2배, 5배, 10배, 2배, 50배로 희석)에서 혼합된 표준품의 직선성을 평가하였는데 대부분의 개별 성분에서 0.99 이상의 R²값을 얻음으로써 매우 높은 직선성을 보였다. 또한, 농약성분별 혼합 표준용액을 서로 다른 농도인 2 group으로 제조 후 농약 농도별 경향을 구하고자 intra-day repeatability로 5회 반복 분석 후 표준편차를 구하였으며, 대부분의 농약성분이 20% 이하로 좋은 결과를 보였다(Table 4). 검출한계 및 정량한계를 결정하기 위해서 농약 표준품 혼합용액을 실제 검체인 콩과 레몬에 직접 첨가하여 전처리 과정을 거친 후 각 성분별 LOD 및 LOQ를 Table 5에 요약하였으며 LOQ는 일반적으로 noise level의 10배에 해당되는 값으로 결정하였다. 이러한 요인들(linearity, LOD, LOQ, repeatability, recovery)은 위에서 제시된 전처리 분석법 및 MRM을 근거로 적용하였다. 그 결과 모든 대상 농약이 식품의약품안전청에서 규정한(8) 농산물의 잔류농약 허용 기준보다 훨씬 밑도는 수준으로 나타나 농산물 잔류하고 있는 극미량의 농약성분의 검출이 가능하리라 생각된다.

모니터링에서 농산물의 잔류농약 수준이 국가에서 선정한 기준 이상으로 검출된 경우 부적합 판정을 내거나 검출된 농약의 수준이 허용한계 이내라도 정확한 정량을 위해 매트릭스의 영향을 고려하는 것이 필수적이며 위해도 평가에서 기초적 자료로써 중요한 부분이기도 하다. 따라서 실제 검체인 콩과 레몬을 대상으로 Fig. 1의 전처리 과정을 거쳐 농약성분의 회수율을 구하였다. Real sample인 콩과 레몬에 직접 농약 표준 혼합용액을 각각 0.035~0.35 mg/kg, 0.28~2.1 mg/kg로 별도 제조 후 spiking 하여 동일한 전처리 과정을 거쳐 회수율을 구하였다(Table 5). 회수율에 사용된 콩과 레몬에서는 농약 성분이 검출되지 않았다. GC/MS/MS로 분석한 결과 회수율은 모든 농약 성분에 대해 76.8~101.8%(콩), 67.5~123.8%(레몬)로 좋은 결과를 보였다(Table 5).

Table 3. Retention time, target ions and qualifier ions

Pesticide	Classification	RT (min)	M.W.	Q1 ¹⁾	Q3-1 ²⁾	Q3-2 ³⁾	Q3-3 ⁴⁾
Novaluron	Insecticide	7.858	493	168	140 (15) ⁵⁾	112 (25)	76 (25)
Dichlobenil	Herbicide	8.554	171	171	136	100	
Nitrapyrin	Fungicide	9.4	229	194	133	158	
Triflumuron	Insecticide	9.433		139	111	75	
Tecnazene	Fungicide	10.762	259	203	143	85	
Ethoprophos	Insecticide	11.103	242	158	97	114	
Ethalfuralin	Herbicide	11.111	333	276	248	202	
Phorate	Insecticide	11.763	260	260	75	231	
α-BHC	Insecticide	11.969	288	181	145	109	
β-BHC	Insecticide	12.553	288	181	109	145	
Quintozene	Fungicide	12.618	293	237	143	119	
γ-BHC	Insecticide	12.763	288	181	145	109	
Diazinon	Insecticide	12.781	304	304	179	137	
Tefluthrin	Insecticide	13.059	419	177	127	157	
Chlorothalonil	Fungicide	13.153	264	266	168	231	
δ-BHC	Insecticide	13.461	288	181	145	109	
Pentachloroaniline	Fungicide	13.902	278	265	194	203	
Chlorpyrifos-methyl	Insecticide	14.146	321	286	93	271	
Parathion-methyl	Insecticide	14.334	263	263	246 (5)	127 (20)	109 (10)
Heptachlor	Insecticide	14.633	370	272	237	239	
Pirimiphos-methyl	Insecticide	14.909	305	305	233	180	
Fenitrothion	Insecticide	15.035	277	277	260	109	
Dichlofluanid	Fungicide	15.256	332	224	123	77	
Methylenepentachlorosulfide	Fungicide	15.355		296	263	246	
Fenthion	Insecticide	15.613	278	278	125	109	
Aldrin	Insecticide	15.681	362	263	228 (30)	226 (20)	193 (30)
Diphenamid	Herbicide	16.185	239	167	152	165	
Tolyfluanid	Fungicide	16.788	346	238	137	91	
Heptachlor-epoxide	Insecticide	16.845	386	353	263	282	
Phenthoate	Insecticide	16.948	320	274	246	121	
o,p-DDE	Insecticide	17.606	316	246	176	246	
Butachlor	Herbicide	17.687	311	176	147	134	
α-Endosulfan	Insecticide	18.025	404	195	125	159	
Hexaconazole	Fungicide	18.348	313	214	214	172	
p,p-DDE	Insecticide	18.671	316	246	176	211	
o,p-DDD	Insecticide	18.905	318	235	199	165	
β-Endosulfan	Insecticide	19.964	404	241	170	206	
p,p-DDD	Insecticide	20.083	318	235	165	200	
o,p-DDT	Insecticide	20.147	352	235	199	165	
Propiconazole (2)	Fungicide	21.060	341	173	145	109	
Endosulfan sulfate	Insecticide	21.233	420	272	237	143	
p,p-DDT	Insecticide	21.332	352	235	199	165	
Phosmet (PMP)	Insecticide	22.97	317	160	104	132	
EPN	Insecticide	23.015	323	157	110	77	
Azinphos-methyl	Insecticide	24.36	317	160	132	104	

¹⁾Precursor ion. ²⁾First transition mass (m/z). ³⁾Second transition mass (m/z). ⁴⁾Third transition mass (m/z). ⁵⁾() is ion voltage.

모니터링 대상 농산물에 대한 검출 결과

국내 대도시에서의 유통 농산물 26종, 총 1,023건을 대상으로 GC-MS/MS를 이용하여 확립한 동시다성분 분석 가능 농약 37종에 대해 잔류농약 모니터링을 실시하였으며 농산물 분류별 검출 결과는 Table 6에 나타내었다. 또한 검체수 거 지역별 그리고 농산물별 농약 검출현황과 검출빈도는 Table 7, 8에 설명하였다.

1,023건의 유통 농산물 중 23건에서 농약이 검출되어 2.25%의 검출율을 보였으나 대부분의 경우에는 허용기준치 이하의 잔류농약이 검출된 경우이며 농산물에 등록되지

않은 농약이 검출되었는데 농약사용자의 농약관리법에 따른 사용이 필요한 것으로 보인다. 검출된 농산물은 대부분 업체류였으며 이 중 잔류허용기준을 초과한 농산물은 1종으로 “무일”으로 diazinone이 1.67 ppm으로 기준치 초과하였다.

고 찰

농산물에 대한 잔류농약 검출 결과의 위해도 평가 식품은 사람이 일생을 통하여 매일 섭취하게 되므로 농산

Table 4. Validation results

No.	Seg.	Pesticide	Correlation coefficient (r^2) (n=5)	Conc. (ppm)	Repeatability (RSD ¹⁾ , % (n=5)	Conc. (ppm)	Repeatability (RSD, %) (n=5)
1	1	Novaluron	0.9932	0.175	5.6	0.700	3.6
2	2	Dichlobenil	0.9950	0.035	17.2	0.140	0.8
3	2	Nitrapyrin	0.9962	0.175	5.4	0.700	2.7
4	2	triflumuron	0.9675	0.350	7.1	1.400	15.4
5	3	Tecnazene	0.9973	0.070	9.7	0.280	5.4
6	4	Ethoprophos	0.9973	0.070	8.8	0.280	3.5
7	4	Ethalfuralin	0.9974	0.105	12.1	0.420	6.8
8	4	Phorate	0.9984	0.070	12.7	0.280	4.5
9	4	α -BHC	0.9964	0.070	7.8	0.280	6.2
10	5	β -BHC	0.9951	0.105	4.8	0.420	2.8
11	5	Quintozene	0.9975	0.105	8.4	0.420	6.4
12	5	γ -BHC	0.9967	0.070	10.3	0.280	5.8
13	5	Diazinon	0.9985	0.525	7.0	2.100	3.8
14	55	Tefluthrin	0.9982	0.175	8.0	0.700	2.4
15	5	Chlorothalonil	0.9960	0.105	5.6	0.420	4.1
16	5	δ -BHC	0.9973	0.105	10.3	0.420	7.5
17	6	Pentachloroaniline	0.9952	0.105	9.1	0.420	11.9
18	6	Chlorpyrifos-methyl	0.9986	0.350	1.7	1.400	2.4
19	6	Parathion-methyl	0.9937	0.525	4.2	2.100	3.4
20	6	Heptachlor	0.9974	0.105	16.8	0.420	13.7
21	7	Pirimiphos-methyl	0.9973	0.997	9.3	0.700	16.7
22	7	Fenitrothion	0.9940	0.994	7.8	0.280	16.4
23	7	Dichlofluanid	0.9969	0.140	4.5	0.560	13.6
24	7	Methylenepentachlorosulfide	0.9903	0.175	28.3	0.700	6.9
25	7	Fenthion	0.9969	0.105	7.2	0.420	15.7
26	7	Aldrin	0.9958	0.105	15.7	0.420	5.3
27	7	Diphenamid	0.9954	0.070	15.2	0.280	17.3
28	8	Tolyfluanid	0.9960	0.280	22.2	1.120	5.5
29	8	Heptachlor-epoxide	0.9958	0.070	17.4	0.280	6.8
30	8	Phenthoate	0.9972	0.105	1.9	0.420	4.3
31	9	o,p-DDE	0.9932	0.070	12.4	0.280	21.3
32	9	Butachlor	0.9980	0.070	20.3	0.280	10.6
33	10	α -Endosulfan	0.9916	0.175	23.8	0.700	13.5
34	10	Hexaconazole	0.9921	0.070	9.6	0.280	10.8
35	10	p,p-DDE	0.9932	0.035	12.6	0.140	20.2
36	10	o,p-DDD	0.9922	0.035	12.8	0.140	12.0
37	11	β -Endosulfan	0.9981	0.175	12.0	0.700	4.0
38	11	p,p-DDD	0.9933	0.035	13.2	0.280	27.0
39	11	o,p-DDT	0.9920	0.035	14.1	0.140	17.0
40	11	Propiconazole (2)	0.9941	0.105	2.2	0.420	15.5
41	12	Endosulfan sulfate	0.9972	0.175	10.5	0.700	27.6
42	12	p,p-DDT	0.9974	0.140	12.9	0.560	5.6
43	13	Phosmet (PMP)	0.9901	0.070	3.5	0.280	25.3
44	13	EPN	0.9948	0.070	3.8	0.280	15.1
45	13	Azinphos-methyl	0.9857	0.140	3.7	0.560	8.9

¹⁾Relative standard deviation.

물 중에 일정량의 농약이 잔류하고 있다는 조건하에서 사람은 장기간을 통하여 미량이나마 농약을 계속하여 섭취하게 된다. 이러한 식품 중 농약잔류량 섭취에 대한 안전성에 대한 평가에는 개별 농약의 사람에 대한 만성독성에 근거한 1일 섭취허용량(acceptable daily intake, ADI)이 그 평가의 기준이 된다(9,10). 위에서 제시한 분석법을 이용하여 수거된 농산물에 대한 농약잔류실태조사 결과 검출된 농산물에 대한 농약 성분 8종의 농약에 대하여 각각의 농약의 1일 섭취허용량을 이용하여 자체적으로 노출평가를 실시하였다.

즉, 모니터링 결과 검출량을 바탕으로 1일 추정섭취량(estimated daily intake, EDI)을 계산하여 ADI를 고려할 경우 몇 %에 해당하는 농약을 섭취하게 되는지 계산하였다. 국민 1일 평균 식품섭취량과 국민평균체중을 고려하여 계산한 결과는 Table 9와 같다(11).

8종의 농약이 검출되었고 그 중 1종이 잔류허용기준을 초과하였지만 이상과 같은 노출평가를 실시한 결과 %ADI를 고려할 경우 0.0000~0.3462%를 섭취하는 것으로 나타나 안전한 수준인 것으로 판단된다. Phenthoate가 가장 많은 양을

Table 5. Recoveries, precision, LOD¹⁾ and LOQ²⁾

No.	Pesticide	Recovery (%) and SD		Bean		Lemon	
		Bean (n=3)	Lemon (n=3)	LOD (ng/g)	LOQ (ng/g)	LOD (ng/g)	LOQ (ng/g)
01	Novaluron	79.2±3.5	80.4±4.2	0.002	0.006	0.005	0.015
02	Dichlobenil	81.0±2.6	101.5±2.3	0.001	0.003	0.001	0.003
03	Nitrapyrin	88.8±2.9	110.9±2.0	0.001	0.004	0.069	0.228
04	Triflumuron	80.7±3.2	82.5±2.8	0.005	0.015	0.004	0.011
05	Tecnazene	83.3±2.6	103.5±1.5	0.014	0.047	0.008	0.028
06	Ethoprophos	96.5±5.0	88.5±0.8	0.288	0.962	0.959	3.197
07	Ethalfuralin	86.5±6.5	116.7±2.0	0.019	0.064	0.010	0.034
08	Phorate	78.9±6.3	79.9±6.8	0.008	0.025	0.004	0.012
09	α-BHC	86.8±2.4	103.8±4.8	0.003	0.010	0.002	0.008
10	β-BHC	83.5±3.1	109.0±3.9	0.010	0.034	0.480	1.599
11	Quintozene	86.8±4.4	114.8±0.8	0.021	0.071	0.012	0.039
12	γ-BHC	82.2±3.5	101.8±2.3	0.010	0.035	0.600	2.002
13	Diazinon	92.4±2.3	109.6±2.5	0.009	0.031	0.007	0.023
14	Tefluthrin	89.5±1.1	112.7±2.3	0.026	0.085	0.017	0.056
15	Chlorothalonil	73.5±2.1	78.2±3.5	0.009	0.027	0.008	0.024
16	δ-BHC	78.2±3.8	102.2±4.5	0.013	0.043	0.616	2.055
17	Pentachloroaniline	90.5±2.2	91.4±1.9	0.005	0.015	0.004	0.012
18	Chlorpyrifos-methyl	86.1±4.4	113.7±2.1	0.004	0.013	0.148	0.494
19	Parathion-methyl	91.7±5.7	123.0±4.0	0.010	0.034	0.007	0.024
20	Heptachlor	88.3±4.4	112.2±3.2	0.003	0.010	0.003	0.008
21	Pirimiphos-methyl	88.0±7.5	81.4±2.0	0.005	0.017	0.005	0.016
22	Fenitrothion	85.5±4.5	109.8±3.5	0.015	0.051	0.011	0.035
23	Dichlofluanid	84.9±6.6	104.5±5.1	0.007	0.024	0.016	0.053
24	Methyl pentachlorophenyl sulfide	87.7±3.5	104.7±2.6	0.007	0.022	0.005	0.017
25	Fenthion	96.4±2.8	98.9±3.3	0.004	0.012	0.003	0.009
26	Aldrin	101.5±4.1	99.8±1.8	0.003	0.010	0.004	0.011
27	Diphenamid	89.6±3.4	100.1±1.2	0.003	0.009	0.002	0.006
28	Tolylfluanid	85.8±4.2	110.7±3.0	0.008	0.028	0.006	0.021
29	Heptachlor-epoxide	76.8±3.0	95.0±4.3	0.019	0.064	0.012	0.041
30	Phenthoate	88.8±5.5	112.2±1.4	0.006	0.019	0.004	0.014
31	o,p-DDE	98.5±3.5	121.5±1.5	0.001	0.005	0.002	0.005
32	Butachlor	99.5±2.1	101.2±1.8	0.002	0.006	0.002	0.007
33	Endosulfan-α	82.3±2.2	95.4±3.9	0.059	0.197	0.044	0.147
34	Hexaconazole	98.7±1.9	99.9±2.4	0.001	0.004	0.002	0.006
35	p,p-DDE	95.5±3.8	116.5±1.7	0.003	0.011	0.006	0.021
36	o,p-DDD	99.0±5.4	107.0±10	0.001	0.005	0.001	0.004
37	Endosulfan-β	82.2±2.9	93.5±3.0	0.086	0.285	0.057	0.191
38	p,p-DDD	102.1±2.1	101.1±1.9	0.002	0.006	0.003	0.006
39	o,p-DDT	96.9±1.5	99.8±1.8	0.001	0.004	0.002	0.007
40	Propiconazole	100.7±2.3	99.9±2.1	0.002	0.007	0.002	0.006
41	Endosulfan sulfate	96.5±1.1	97.8±2.0	0.003	0.008	0.003	0.009
42	p,p-DDT	99.3±3.2	123.8±0.8	0.002	0.006	0.001	0.004
43	Phosmet	101.8±3.7	108.5±1.7	0.986	3.285	0.924	3.079
44	EPN	93.5±6.4	111.3±1.6	0.030	0.100	0.773	2.576
45	Azinphos-methyl	77.9±6.2	67.5±6.3	4.660	15.534	9.430	31.434

¹⁾Limit of detection. ²⁾Limit of quantification.

Table 6. Summary of results by commodity group

Type	Group	Number of samples	Number of detected	Number of detected over MRL ¹⁾	Ratio of detection (%)	Ratio over MRL (%)
Cereal grains	—	69	0	0	—	—
Potatoes	—	1	0	0	—	—
Beans	—	89	0	0	—	—
Nuts and seeds	Nuts	33	0	0	—	—
Fruits	Pome fruits	37	0	0	—	—
	Citrus fruits	14	5	0	35.7	—
	Assorted tropical and sub-tropical fruits	48	0	0	—	—
Vegetables	Leafy vegetables	417	16	1	3.8	0.2
	Stalk and stem vegetables	89	0	0	—	—
	Root and tuber vegetables	84	0	0	—	—
	Fruiting vegetables	98	0	0	—	—
Mushrooms	—	44	2	0	4.5	—
	Total	1023	23	1	2.2	0.1

¹⁾Maximum residue limit.

Table 7. Pesticide residues detected in agricultural product

Region	Commodity	Residues detected	Concentration (ppm)	MRL
Busan	Oval kumquat	Endosulfan	0.13	1.0
	Pepper leaves	Diazinon	0.04	0.1
	Crown daisy	Ethoprophos	0.01	0.02
Incheon	Pepper leaves	Endosulfan	0.12	1.0
	Oval kumquat	Phenthoate	0.08	1.0
Daegu	Pepper leaves	Chlorothalonil	1.04	5.0
	<i>Shinsuncho</i>	Endosulfan	0.14	1.0
Chungbuk	<i>Chamnamul</i>	Endosulfan	0.06	1.0
	Perilla leaves	Hexaconazole	0.40	1.0
	<i>Chwinamul</i>	Ethoprophos	0.01	0.02
Gyeongbuk	Crown daisy	Diazinon	0.04	0.1
	Oyster mushroom	Endosulfan	0.03	0.1
	<i>Chamnamul</i>	Endosulfan	0.14	1.0
		Endosulfan	0.36	1.0
Gyeongnam	Oval kumquat	Phenthoate	0.41	1.0
		Phenthoate	0.07	1.0
	Pepper leaves	Diazinon	0.04	0.1
		Parathion	0.03	0.3
	<i>Shinsuncho</i>	Ethoprophos	0.01	0.02
	Oyster mushroom	Phosmet	0.01	0.02
	Gangwon	Radish leaves	Diazinon	1.67
<i>Chamnamul</i>		Endosulfan	0.34	1.0
Jeonnam		Endosulfan	0.04	1.0
Jeju	Radish leaves	Endosulfan	0.04	1.0

Table 8. Kinds of pesticides detected

No.	Pesticide	Frequency detected	No. of over MRLs
1	Endosulfan	9	0
2	Diazinon	4	1
3	Ethoprophos	3	0
4	Phenthoate	3	0
5	Chlorothalonil	1	0
6	Hexaconazole	1	0
7	Parathion	1	0
8	Phosmet	1	0
	Sum	23	1

요 약

본 연구는 물리·화학적 특성이 서로 다른 37종의 농약 성분을 GC/MS/MS로 농약 성분별 MRM에 대한 동시다성분 분석법을 개발하였으며, 이 분석법에서 제시한 MRM을 이용하여 농산물 중 잔류하고 있는 농약성분의 정성 및 정량이 동시에 가능하게 하였고, 이 분석법은 기존의 장비(GC, HPLC, GC/MS 등)를 이용한 검사법에 비해 1건 처리 시 소요되는 분석시간이 짧으며(1건 분석 시 소요시간 30분 이내) 검사결과의 정확성에서 우수하였다. 잔류농약분석에 일반적으로 사용되는 GC-ECD 및 GC-NPD를 사용하지 않고 정성 및 정량이 동시에 가능한 GC-MS/MS를 사용하여 MRM mode를 이용한 농약성분의 동시 분석 및 분석법에 따른 validation을 실시하였다. 그 결과 real sample인 콩과 레몬의 경우 모든 농약에서 70% 이상의 회수율을 보였으며, correlation coefficient(r^2)도 대부분의 농약에서 0.99 이상의 좋은 직선성을 나타내었다. 또한 분석법을 근거로 국내유통 중인 농산물의 잔류실태를 파악하기 위해 모니터링을 실시하였으며 검출된 농약성분에 한해서는 섭취하는 농약에 대한 위해도를 평가하였다. 국내의 대형시장에 유통되는 농산물 약 1,000여건을 수거하여 확립된 분석법으로 잔류농약 모니터링을 실시하였다. 그 결과 23개의 농산물에서 잔류농약이 검출되었는데 주로 엽채류에서 잔류농약이 검출되었고 금귤류에서 주로 검출된 과실류는 2.2%의 검출율을 보였다. 이 중 MRL을 초과하는 수준의 농약이 검출된 것은 엽채류 중 하나인 무 잎에서 검출되어 0.1%의 부적합율을 나타냈다. 검출된 농약과 그 검출량을 토대로 농약의 1일 섭취허

Table 9. Exposure assessment of pesticides in agricultural products

Detected pesticides	Acceptable daily intake ¹⁾ (mg/kg body weight)	Estimated daily intake (µg/person/day)	%ADI (%)
Chlorothalonil	0.0300	0.00481	0.0160
Diazinon	0.0050	0.01169	0.2338
Endosulfan	0.0060	0.01146	0.1910
Ethoprophos	0.0004	0.00055	0.1375
Hexaconazole	0.0050	0.01627	0.3254
Parathion	0.0040	0.00014	0.0035
Phenthoate	0.0030	0.01056	0.3520
Phosmet	0.0100	0.00026	0.0026

¹⁾ADI values are the Code of CODEX.

섭취하는 것으로 나타났으나 0.3462% 정도로 그 수준이 매우 낮은 것으로 확인되었다.

따라서 본 연구에서 검출된 8종의 농약은 모두 인체에 위해한 영향을 미치지 않는 수준인 것으로 평가되었다.

용량(acceptable daily intake, ADI)을 바탕으로 음식을 통해 매일 섭취하는 농약이 사람에게 미치는 위해도를 평가한 결과 ADI 대비 0.0000~0.3462%의 현저히 낮은 수준으로 나타났다.

문 헌

1. Lee SH, Hong JW, Kim MH, Kim WG, Kim JG, Kim CH, Seo YT, Yang HS, Lee DH, Lee Jae Gu, Jeong TM, Cho SJ. 1997. *Pesticide Science*. Hyang Moon Sa, Seoul. p 11-13.
2. Chae GY, Kim WS, Lee SH, Kim HS, Kim YM, Kim HP. 2005. Monitoring of pesticides in agricultural products. *The Annual Report of KFDA* 9: 327.
3. Hill ARC. 1997. Quality control procedures of pesticide residues analysis. *European Commission Document 7826/VI/97*, European Union, Brussels.
4. Arrebola FJ, Martinez Vidal JL, Mateu-Sanchez M, Alvarez-Castellon FJ. 2003. Determination of 81 multiclass pesticides in fresh foodstuffs by a single injection analysis using gas chromatography-chemical ionization and electron ionization tandem mass spectrometry. *Anal Chim Acta* 484: 167-180.
5. AOAC. 2000. Pesticide and industrial chemical residues. In *Official Method of Analysis*. 17th ed. AOAC International, Arlington, VA, USA. p 1-88.
6. US FDA. 1999. Pesticide analytical manual. Multiresidue Methods. 3rd ed. US Food and Drug Administration, USA. Vol 1.
7. Anastassiades M, Lehotay SJ. 2003. Fast and easy multi-residue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residues in produce. *J AOAC Int* 86: 412-431.
8. Food Code. 2007. Korea Food & Drug Administration.
9. Park KS, Im MH, Choi DM, Jeong JY, Chang MI, Kwon KI, Hong MK, Lee CW. 2005b. Establishment of Korean maximum residue limits for pesticides in foods. *Korean J Pesticide Science* 9: 51-59.
10. Jeong YH, Kim JE, Kim JH, Lee YD, Yim CH, Heo JH. 2004. *The Newest Pesticide Science*. Sigmapress, Seoul. p 269-278.
11. Shin EH, Choi JH, Pack JH, Pack SH, 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* 12 (in press).

(2008년 9월 4일 접수; 2008년 10월 31일 채택)