

서울북부지역에서 유통되고 있는 농작물의 잔류농약 분포

황영숙, 김양숙, 이성득, 백수현, 김경식, 두옥주, 정보경, 조진호, 정애희,
정의근, 장미라, 윤용태, 김진곤, 김명희, 정세영*, 서성훈**

서울특별시 보건환경연구원, *경희대학교 약학대학

The Distribution of Pesticide Residues in Commercial Agricultural Products for the Northern Area of Seoul

Young-Sook Hwang, Yang-Suk Kim, Sung-Deuk Lee, Soo-Hyun Baek,
Gyung-Sig Kim, Ok-Ju Tu, Bo-Kyung Jung, Jin-Ho Cho, Ae-Hee Chung,
Eui-Geun Jung, Mi-Ra Jang, Yong-Tae Yoon, Jin-Gon Kim,
Myung-Hee Kim, Se-Young Choung* and Seong-Hoon Seo**

Seoul Metropolitan Government Institute of Health and Environment
*College of Pharmacy, Kyung-Hee University Seoul 130-701, Korea

ABSTRACT

This study was carried out to investigate the 106 kinds of pesticide residues in agricultural products (n = 3,614) by GC, for the northern area of Seoul from March (1999) to December (2000). The detection rate of pesticide residues in samples was 5.0% (mean = 2.86 ± 7.22 mg/kg, n = 180). The order of the agricultural products in which pesticide residues were detected was korean lettuce > perilla leaf, pepper > chinese cabbage > leek > spinach. The percentage of the agricultural products in excess of MRL was 2.0% (n = 73). The agricultural products in excess of MRL were korean lettuce (n = 15), perilla leaf (n = 13), leek (n = 6), spinach (n = 6), pepper (n = 5), chwinamul (n = 5), etc. The order of the pesticide residues which were detected in agricultural products was procymidone, endosulfan, chlorpyrifos, vinclozolin, chlorothalonil and diazinon. The average residual values of procymidone, endosulfan, chlorpyrifos, vinclozolin, chlorothalonil and diazinon were 4.07, 1.24, 1.27, 2.83, 17.71 and 1.48 respectively. The pesticide residues in excess of MRL were chlorpyrifos (n = 19), endosulfan (n = 12), procymidone (n = 9), vinclozolin (n = 6), etc, and the measured concentration ranges of chlorpyrifos, endosulfan, procymidone, vinclozolin, pyrazophos, diazinon and EPN were 0.03-6.72, 0.18-5.8, 2.0-60.8, 1.70-20.33, 0.26-1.21, 0.59-4.3 and 0.28-4.19 respectively.

Key words : pesticide residues, Seoul, GC, distribution

서 론

우리 나라에서 법률적으로 '농약'은 농작물(수목

및 농·임산물을 포함)을 해하는 균, 곤충, 응애, 선충, 바이러스, 잡초, 기타농림부령이 정한 동식물(이하 '병해충'이라 함)의 방제에 사용하는 살균제, 살충제, 제초제 및 기타 농림부령이 정하는 약제와 농작물의 생리기능을 증진하거나 억제하는데 사용하는 약제를 말한다고 농약 관리법은 정의하고 있

※ To whom correspondence should be addressed.

Tel: +82-2-961-0371, E-mail: seong@khu.ac.kr

다(농림부, 1995). 최근에는 여기에 수확 후 농약(post-harvest) 제제, 해충에 대한 천적이거나 병원균, 불임화제, 유인제 등 뿐 아니라 해충에 저항성을 지닌 작물체(Insect resistant crops)와 제초제, 저항성 작물체(herbicide resistant crops)도 포괄하여 부르기도 하며(정영호 외, 2000), 정부는 1988년 보건사회부에서 쌀 이외의 27종 농작물에 대한 17개 농약의 잔류허용기준을 고시한(보건사회부, 1988) 이후로 2000년 5월에는 전체 농작물과 식육으로 범위를 확대하여 206종의 농약에 대하여 잔류허용기준(MRL: Maximum residue level)을 고시(보건복지부, 2000)하였다.

잔류농약에 관한 관점을 크게 나누어보면 생산과정중의 농약 투입, 수확 후 처리농약, 수입식품을 통한 농약오염, 환경에 지속되는 사용금지농약에 대한 관심 등의 4가지 면으로 나누어볼 수 있다(Kuchler *et al.*, 1997). 이런 문제를 다루기 위한 자료로 사용되는 잔류농약을 분석할 때에는 분석의 형태, 시료의 복잡성 및 검출기의 불순물에 대한 감도와 선택성에 따라 설정된 시험법에 시간과 비용을 최소화하는 점도 역시 고려되어야 한다(Mi-Sun Hong *et al.*, 1999).

물리, 화학적 특성이 다른 여러 가지 농약을 동시분석하기 위해 GPC칼럼과 GC/MS-SIM을 사용하여 95종을 분석한 경우(Ogawa *et al.*, 1997)는 추출 용매로 toluene, dichloromethane, THF, cyclohexane 등을 혼합 사용하고, 호주에서도 SFE(Supercritical Fluid Extraction)로 딸기에서 빠르고 환경 친화적이며, 초자 기구와 유기용매 사용이 적어 비용이 절감시키는 분석 방법을 보고하였다(Pearce *et al.*, 1997).

또한 시간에 따른 제품변화가 가격에 크게 영향을 미치는 농작물의 특성상 신속하면서도 다양한 농약을 분석하는 다중분석법의 필요성은 날이 증가되고 있다(FDA, 1995). 미국 캘리포니아주에서는 지역 생산량의 상당부분이 농업 생산품이라는 점에서 주정부기관인 CDFA(California Department Food and Agriculture)에서는 1981년에는 농약 75종을 GC와 HPLC로 동시분석하기 시작하여(Luke *et al.*, 1981), 1991년에는 100여종을 신뢰성 있고, 신속, 저렴하게 검출하도록 GC/Mass가 도입되었으며(Liao *et al.*, 1991), 우리나라에 도입된 CDFA 분석법은 5시간내에 136종의 스크리닝이 가

능한 것으로 되어있다(Mark *et al.*, 1991). 이런 기술력을 바탕으로 미국과 일본은 해마다 지속적인 농작물 및 가공식품에 대한 농약 잔류량이 보고되고 있으며 수입농작물에 대한 별도의 검사보고도 있었다(永山敏廣, 1996).

여기에서는 장기간에 걸쳐 시료수가 풍부한 case의 보고를 통해 주로 외국에서 도입된 현재의 잔류기준으로 서울 북부지역에서 유통되는 농작물의 농약 잔류 실태를 실제적으로 평가하여 국내 사정을 현실적으로 반영할 수 있는 기준제시를 위한 잔류 농약 분포의 기초자료를 삼고자 하는데 그 목적이 있다. 각계절에 걸친 수집과 풍부한 시료수를 통해 농약사용에 있어서 이제까지 생산자만이 알 수 있었던 자의적인 농약사용을 줄여나가고, 농약사용기준을 준수하는 농민들이 불이익을 당하지 않기 위해서라도 한국적인 기후상황과 유통조건에 따라 농작물의 농약잔류 형태가 어떻게 나타나는지 알아볼 필요가 있다. 따라서 농작물에 대한 농약 잔류량을 정확히 측정, GC/Mass로 확인한 농약잔류오염실태를 파악하고 각 농약잔류허용기준과 비교하기 위해 1999년 3월부터 2000년 12월까지 서울시 북부지역에서 유통되고 있는 농작물 3,614건에 대해 106종의 농약 잔류량을 측정하였다.

재료 및 방법

1. 실험재료 및 시약

1) 실험재료

1999년 3월부터 2000년 12월까지 서울특별시 강북지역에 위치한 경동시장, 동서시장, 동부청과(주)와 백화점, 슈퍼마켓, 각종 마트(mart)등지에서 실제로 유통되고 있는 농작물 3,614건을 수거하여 잔류농약 모니터링을 실시하였으며 그 내용은 Table 1과 같다.

2) 실험기구

본 연구에서 사용된 기기는 Hewlett-Packard사의 HP6890 GC와 HP5973MSD이며 농약 표준품 106종은 Riedel-de Haen사(Germany)와 和光純藥(Japan)에서 만들어진 제품을 사용하였고, ACN/Water층 분리에 사용된 NaCl은 Tedia company

Table 1. The list of investigated agricultural products

Classification	Product name (Total number of samples)
Vegetables	Lettuce (463), Perilla leaf (316), Korean cabbage (226), Crown daisy (90), Leafy radish (119), Chikery leaves (63), Green onion (98), Spinach (77), Kale (43), Sinsuncho (22), Water dropwort (74), Leek (67), Chard (13), Mallow (21), Mustard leaf (14), Celery (2), Chungkyeongchae (30), Pepper leaf (3), Cucumber (205), Pumpkin (129), Strawberry (51), Tomato (140), Egg plant (59), Melon (36), Musk melon (2), Onion (13), Amaranth (4), Watermelon (14), Parsley (2), Radish root (10), Cabbage (5), Godlebaegi (2), The others (70)
Grains	Rice (26), Brown rice (14), Barley (30), Glutinos (12), Foxtail millet (12), Black rice (8), Corn (2), Sorghum (3), Buck Wheat (1), Job's tears (2), The others (2)
Potatoes	Potato (11), Sweet potato (2)
Beans	Kidney bean (5), Soybean (6), Redbean (5)
Spices	Pepper (401), Garlic (9), Ginger (4)
Fruits	Apple (71), Citrus fruit (42), Persimon (44), Pear (38), Peach (33), Grape (29), Banana (21), Kiwi (21), Prune (17), Orange (9), Pineapple (3), Grapefruit (2), Cherry (1), Plum (1), The others (5)
Nuts and seed	Chestnut (2), Ginkonut (1)
Mushroom	Agric mushroom (38), Pyogo mushroom (6), The others (18)
Wild plants	Chamnamul (38), Chwinamul (57), Dotnamul (12), Muwi (8), Rocambole (3), Butterbur (8), Fatsia shoots (4)

(USA) 제품이며, 그 외 사용시약은 잔류농약 분석용 및 특급시약이상 제품을 사용하였다.

자료처리 도구는 SPSSWIN 8.0을 사용하여 통계 분석을 실시하였다. 분석방법으로는 두 집단 이상 간의 평균차이를 검증하는 분산분석 (ANOVA)과 카이스퀘어검증 (χ^2)을 사용하여 검출된 농약의 잔류양상을 재배지역, 개별농작물, 농약종류에 따른 차이점을 살펴보았다.

2. 실험 방법

1) 시료전처리

시료는 미국의 CDFA (California Department of Food and Agriculture)에서 사용하고 있는 다성분 동시분석법 (Luke *et al.*, 1981)에 따라 Figure 1과

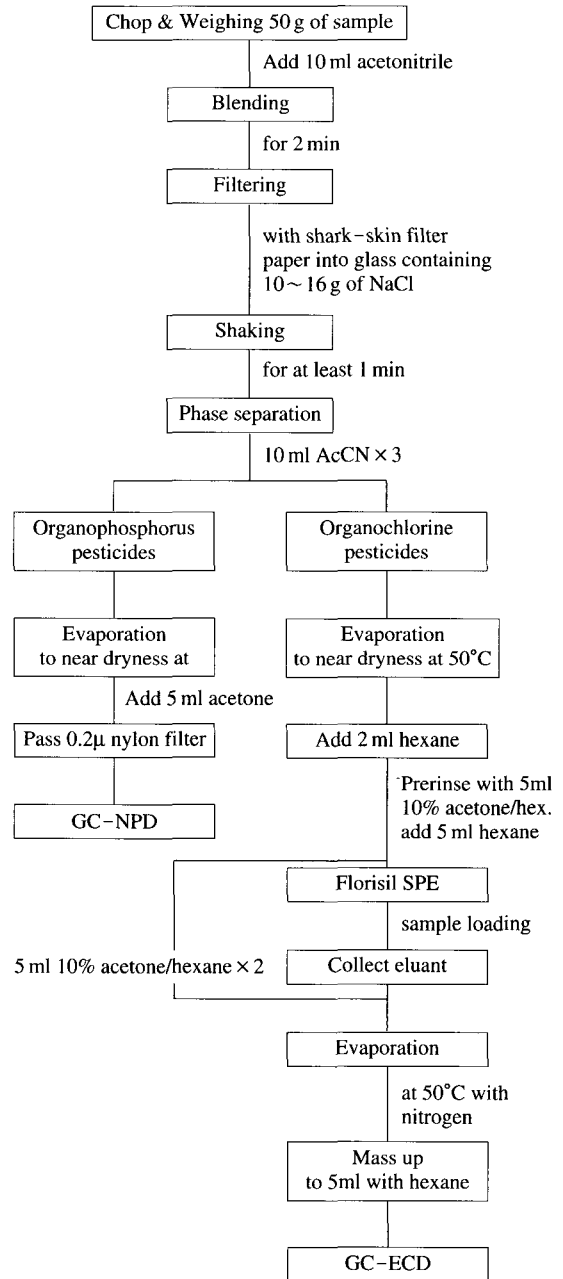


Fig. 1. Schematic flow diagram of agricultural sample preparation for pesticides residues analysis.

같이 추출, 정제하였다. 수거된 시료는 식품공전에 수재된 대부분류 및 소분류에 관한 규정에 의해 분류한 후, 가식부인 시료범위에 적합하도록 처리하였고 Figure 1의 순서대로 전처리하여 분석에 사용하

Table 2. Operating condition of GC

Column	HP-5 (NPD)	HP-1701 (ECD)
Column dimension	30 m × 0.32 mm × 0.25 μm	30 m × 0.25 mm × 0.25 μm
Oven temp.	100°C (2 min)–8°C/min–140°C–10°C/min–200°C (3 min) 15°C/min–260°C (5 min)	150°C (2 min)–8°C/min–240°C–15°C/min–280°C (7 min)
Injector temp.	210°C	230°C
Detector temp.	280°C	280°C
Gas flow	N ₂ (1.5 ml/min) Air (60 ml/min) H ₂ (3.0 ml/min)	N ₂ (1.0 ml/min)

Table 3. Operating condition of GC-ECD

Column	HP-5	HP-608	HP-1701
Column dimension	30 m × 0.32 mm × 0.25 μm	25 m × 0.53 mm × 0.25 μm	30 m × 0.25 mm × 0.25 μm
Oven temp.	150°C (2 min)–8°C/min–240°C–15°C/min–280°C (7 min)	140°C (1 min)–8°C/min–240°C–(5 min)–280°C (5 min)	150°C (2 min)–8°C/min–240°C–15°C/min–280°C (7 min)
Injector temp.	230°C	280°C	230°C
Detector temp.	280°C	260°C	280°C
Gas flow	N ₂ (1.5 ml/min)	N ₂ (7.8 ml/min)	N ₂ (1.0 ml/min)

였다. 106종의 농약 표준품을 유기염소계 농약은 hexane, 유기인계는 acetone에 녹여 각각 100 ppm으로 조제한 뒤 (stock solution), 표준곡선 및 정량시에 각각의 조제용매로 stock solution을 희석하여 사용하였다. 기기분석을 위한 GC의 분석조건은 유기인계농약은 Table 2의 조건을 사용하고 유기염소계 농약은 Table 3의 기기조건으로 분석하였다.

2) GC-MSD에 의한 확인

사용한 GC-MSD 분석 시료의 전처리 과정은 아래와 같다. 농약이 검출된 시료에서 다시 200 g 이상의 시료를 취해 균질화 시킨 뒤 균질시료 50 g에 100 ml ACN을 가하여 추출한 후 shark-skin filter로 여과하였다. 이 액을 Sep-pak™ C₁₈ cartridge로 정제한 뒤 NaCl 10~15 g과 phosphate buffer 2 ml를 가하여 흔들어 준 후 정치하여 ACN과 물층이 분리되면 ACN층을 취해 NH₂ cartridge로 정제, 농축한 것을 시험용액으로 하였으며, 분석조건은 아래와 같았다(Table 4).

Table 4. Operating condition of GC-MSD

HP-6890 GC interfaced to HP 5973 MSD	
Column	HP-5ms
Dimension	(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)
Column flow	1.0 ml/min he constant flow
Injector	Autoinjector with split mode (10 : 1)
Injector temp.	260°C
Interface temp.	280°C
Oven condition	100°C (2min)→10°C/min→280°C (15min)
Ionization mode	Electron impact at 70 eV
Scan range	10~700 amu (1.68 scan/sec)
Solvent delay time	5min
MS source temp.	230°C
MS quad. temp.	150°C

결과 및 고찰

1. 모니터링에서의 농약 오염도

서울시 강북지역의 시장, 마트, 백화점, 슈퍼 등에서 유통되어지는 79종 농작물 3,614건에 대한 농약잔류량 분석결과는 Table 5와 같다. 농약의 잔류량은 조사시점의 여러 조건에 의해 변화가 일어날 수 있다. 이런 변화를 감안하기 위해서는 장기간의 걸친 다양한 case연구가 무엇보다도 중요하다고 할 수 있으며 농약에 대해 많은 자료가 모일수록 안전성에 관한 검토가 더욱 충실해진다. 정부에서는 농약 사용 측면에서의 안전사용 기준과 (농림부), 식품 측면에서의 잔류허용 기준을 설정, 운용하는 업무 (식품의약품안전청)로 분할하여 잔류농약을 관리하고있다. 농림부에서는 농약관리법 제18조의 규정에 의거 잔류허용기준을 초과하지 않도록 농약의 안전 사용 기준을 정하고 있다. 이 기준에 따라 농약을 사용, 재배한 농작물이 잔류허용기준을 초과할 경우에는 시장에 출하할 수 없다고 규정한다. 식품의약품안전청에서는 식품위생법 제7조의 기준과 규격에 의거하여 농작물의 농약잔류허용기준이 설정되어 있다. 이 기준을 초과할 경우에는 그 식품의 제조, 수입, 가공, 사용, 조리, 보존, 판매가 중지된다.

2. 농작물별 평가

전체 3,614건의 시료 중 180건에서 농약이 검출

Table 5. Distribution of detected pesticides residues in agricultural products

Group	Item	Inspection samples	Detected samples	Detected range of pesticide residue (mg/kg) Conc/MRL			
Spices	Pepper	401	26	Procymidone	0.09–2.0/5.0		
				Pyrazophos	0.26–1.21/0.1		
				Vinclozolin	0.5–2.02/3.0		
				Ethoprophos	0.289/0.02		
				Endosulfan	0.2–0.68/1.0		
				Chlorpyrifos	0.18/0.5		
				Phosalon	0.09/0.1		
Vegetables	Leak	67	11	Procymidone	0.2–23.0/5.0		
				Chlorpyrifos	1.022/0.01		
				Fenarimol	2.1.78/0.1		
	Kale	43	1	Endosulfan	0.5/1.0		
	Godlebaegi	4	1	Endosulfan	0.2/2.0		
	Spinach	77	10	Endosulfan	0.2–2.89/1.0		
				Diazinon	1.05/0.1		
				Procymidone	2.16–10.4/5.0		
				Permethrin	0.4/2.0		
	Chungkyungchae	30	2	Chlorpyrifos	1.26–1.96/0.01		
				Endosulfan	0.7/2.0		
				EPN	4.19/0.1		
	Chickery leaves	63	4	Chlorpyrifos	0.175–0.327/0.01		
				Procymidone	1.0/5.0		
				Chlorothalonil	10.7/1.0		
				Endosulfan	0.18/1.0		
	Chard	13	3	Endosulfan	2.62/2.0		
				Diazinon	1.40/0.1		
	Water dropwort	74	1	Endosulfan	0.23/1.0		
	Radish root	10	1	EPN	2.3/0.1		
	Korean lettuce	463	36	Procymidone	0.06–60.8/5.0		
				Endosulfan	0.5–3.21/2.0		
				Phenthoate	1.8/0.2		
Chlorpyrifos				0.09–3.478/0.01			
Vinclozolin				0.06–9.60/1.0			
Carbofuran				0.05/0.1			
Metalaxyl				0.67/2.0			
Green onion				98	4	Endosulfan	0.2/1.0
						Carbofuran	0.4/0.5
						Procymidone	0.03–6.0/5.0
Perilla leaf	316	26	EPN	0.28/0.1			
			Carbofuran	0.02/0.1			
			Fenvalerate	0.30/0.5			
			Endosulfan	0.14–3.4/2.0			
			Vinclozolin	0.1–20.33/1.0			
			Bifenthrin	0.34/0.5			
			Iprodione	39.2/10			
			Chlorpyrifos	1.069/0.01			
			Procymidone	0.03–38.9/5.0			
			Methidathion	1.60/0.2			
			Fenthion	1.7/0.5			
			Tetradifon	0.1–1.6/1.0			

Table 5. continued.

Group	Item	Inspection samples	Detected samples	Detected range of pesticide residue (mg/kg) Conc/MRL	
Vegetables	Chinese cabbage	226	15	Diazinone	4.3/0.1
				Endosulfan	0.2-3.1/2.0
				Fenthoate	10.7/0.2
				Chlorothalonil	21.7/1.0
				Procymidone	0.3-2.9/5.0
	Leafy radish	119	6	Ethiofencarb	0.05/5.0
				Endosulfan	0.26-1.46/2.0
				Chlorothalonil	1.0/5.0
				Procymidone	0.73/5.0
	Crown daisy	90	4	Endosulfan	0.2-5.8/2.0
				Diazinon	0.59/0.1
				Chlorpyrifos	6.72/0.01
				Procymidone	0.03-0.60/5.0
	Cucumber	205	8	Procymidone	0.06-0.71/2.0
				Vinclozolin	0.06/1.0
				Tolyfluanid	0.5/2.0
Diclofluanid				0.7/5.0	
Chlorothalonil				0.17/1.0	
Tomato	140	1	Vinclozolin	0.7/3.0	
Fruits	Apple	71	1	Endosulfan	0.08/1.0
	Banana	21	1	Chlorpyrifos	3.281/0.25
	Citrus fruit	42	1	Fenitrothion	2.12/2.0
	Kiwi	21	2	Vinclozolin	0.4/10
				Procymidone	1.2/7.0
Wild plants	Chwinamul	57	6	Chlorpyrifos	0.09-6.72/0.01
				Diazinon	0.06/1.0
				Ethoprophos	3.06/0.02
	Muwi	8	2	Procymidone	2.0/0.1
				Pendimethaline	0.28/0.05
	Dotna-mul	12	4	Procymidone	0.09-0.4/5.0
				Vinclozolin	0.06-9.60/1.0
	Amaranth	4	1	Chlorpyrifos	0.121/0.01
Chamnamul	41	2	Endosulfan	0.4-3.9/2.0	

되어 평균 5.0%의 검출률을 보였다. 이는 조(Cho *et al.*, 1997) 등의 20.1%, 박(Bak *et al.*, 1999) 등의 17.6%와는 상당한 차이를 보였다. 농약이 검출된 농작물을 분류별로 살펴보면 야생식물류 11.6%, 향신식물류 5.7%, 채소류 5.4%, 과실류 1.5%였으며, 곡류, 서류, 두류, 버섯류, 견과류 등에서는 농약이 검출되지 않았다. 검출이 적게 된 일부 그룹들은 농약이 잔류하지 않아서 검출되지 않은 경우보다는 농작물 중 가식부만을 시험부위로 사용하는 현 실험법, 곡류 등은 2시간의 물에 담가두는 전처리(보건복지부, 2000), 그리고 분쇄과정중에 수분함

유량이 상대적으로 높은 과실류나 일부 채소류 등은 잔류 농약이 추출용매 내에서 희석되므로 검출률이 저하되는 것으로 사려되므로, 이와 대조적으로 단위 무게에 비해 표면적과 가식부가 넓은 엽경채에서 높은 검출률을 나타내었다.

개별 농작물에서의 농약잔류실태를 살펴보면 상추 36건, 깻잎 26건, 고추 26건, 배추 15건, 부추 11건, 시금치 10건, 오이 8건, 열두와 취나물에서 각각 6건, 쑥갓 4건 등의 농약이 검출되었다. 전체 시료 가운데 7.4%를 차지하는 엽경채소류가 전체 검출 건수의 75.0%를 점유하였다. 기준에 초과된 농작물

Table 6. Distribution of detected pesticides residues in agricultural products over MRL

Item	Inspection samples	Detected samples	Detected residue (mg/kg) over MRL	Detected range of pesticide Conc/MRL	Item	Inspection samples	Detected samples	Detected residue (mg/kg)	Detected range of pesticide Conc/MRL
Crown daisy	90	4	endosulfan	3.9/2.0	Chard	13	2	endosulfan	2.62/2.0
			diazinon	0.59/0.1				diazinon	1.40/0.1
			chlorpyrifos	6.72/0.01				procymidone	5.9-23.0/5.0
Lettuce	463	15	procymidone	5.09-60.8/5.0	Leak	67	6	chlorpyrifos	1.022/0.01
			endosulfan	2.3-3.21/2.0				fenarimol	2.78/0.1
			phenthoate	1.8/0.2				diazinone	4.3/0.1
			chlorpyrifos	0.09-3.478/0.01	Korean cabbage	226	4	endosulfan	3.1/2.0
			vinclozolin	9.60/1.0				fenthoate	10.7/0.2
Perilla leaf	316	13	EPN	0.28/0.1	Green onoin	98	1	procymidone	6.0/5.0
			carbofuran	0.34/0.1				Pepper	401
			endosulfan	3.4/2.0	ethoprophos	0.289/0.02			
			vinclozolin	2.1-20.33/1.0	Radish root	10	1		
			iprodione	39.2/10	Banana	21	1	chlorpyrifos	3.281/0.25
			chlorpyrifos	1.069/0.01				citrus fruit	42
			procymidone	38.9/5.0	Spinach	77	6		
			methidathion	1.60/0.2				diazinon	1.05/0.1
fenthion	1.7/0.5	procymidone	2.16-10.4/5.0	Muwi	8	2	procymidone	2.0/0.1	
tetradifon	1.6/1.0	chlorpyrifos	1.26-1.96/0.01				pendimethaline	0.28/0.05	
Chung-kyung-cha	30	1	EPN	4.19/0.1	Channamul	57	5	endosulfan	5.8/2.0
			chlorpyrifos	0.175-0.327/0.01				chlorpyrifos	0.09-6.72/0.01
Chikery	63	3	chlorpyrifos	0.175-0.327/0.01	Chwinamul			diazinon	0.06/1.0
			chlorothalonil	10.7/1.0				ethoprophos	3.06/0.02

들의 검사결과를 Table 6과 같다.

총 검사건수 3,614건 중 73건이 기준을 초과되어 2.0%가 부적합 판정을 받았다. 다만, 잔류허용기준이 설정되어 있지 않은 농약이 검출된 경우에는 1998년 10월에 식품의약품안전청이 마련한 잔류농약 기준적용지침(식품의약품안전청, 1998)을 적용하여 판정하였다. 농작물의 분류별로 본 부적합 결과는 채소류가 57건 (78.1%)이었으며, 향신식물류는 5건 (6.8%), 야생식물류는 9건 (12.3%), 과실류는 2건 (2.7%)이었다.

개별 농작물의 부적합 결과에서 상추 15건, 깻잎 13건, 시금치 6건, 부추 6건, 고추, 취나물은 각각 5건이었다. 배추, 쪽갓은 각각 4건, 치커리(엽)는 3건, 근대, 머무는 각각 2건, 파, 비름, 청경채, 무, 감귤, 바나나, 참나물, 뚝나물 등이 각각 1건씩이었다. 그

리고 농작물별 부적합율은 비름과 머위가 각각 25.0%, 근대 15.0%, 열무 10%, 참나물 8.8%, 뚝나물 8.3%, 시금치 7.8%, 부추 7.5%, 치커리 4.8%, 바나나 4.8%, 깻잎 4.4% 순으로 나타났다. 수입 농작물 26건 중에서 기준치를 초과한 것은 바나나 1건이었으며, 검출농약은 클로르피리포스였다.

3. 농약종류별평가

총 검출농약 중 가장 많은 검출횟수를 보인 농약은 프로시미돈 23.0%, 엔도설판 20.7%, 클로르피리포스 14.9%, 빈클로졸린 10.3%, 다이아지는 4.6% 순으로 나타났다. 기준을 초과한 농약은 클로르피리포스 30.8%, 엔도설판 15.4%, 피라조포스 10.3%, 빈클로졸린 7.7%, 프로시미돈, 다이아지는, EPN, 에토프로포스가 각각 5.1%로 나타났는데, 이렇게 검

출빈도와 부적합 빈도에 차이를 보이는 이유는 농작물별로 설정된 잔류허용기준이 크게 다른데 그 이유는 대상 작물별로 살포농약과 시기, 분석이 이루어질때까지 노출되는 환경에 따라 개별 농약의 잔류 패턴이 다르기 때문이다. 작물의 형태를 보면 중량당 표면적이 넓으면 부착량이 증대되고 복숭아처럼 과피에 털(毛)이 있는 작물은 사과나 토마토에 비해 부착량이 증대된다(박창규 외, 1995). 동일한 엽경채라도 시금치와 같이 중량당 표면적이 크면 부착량이 증대되나, 배추와 양배추와 같은 경우는 내부의 잎에는 부착되지 않으므로 시료에 대한 전체적인 부착량은 감소된다. 또한 오이나 가지 등도 비대 생장이 빠르므로 과실이 증대되는 만큼 농약 농도가 감소되게 된다.

환경조건으로 보면 온도, 습도, 일조 등의 기상환경과 토양환경이 영향을 미치게 된다. 대기온도가 높으면 농약흡수가 높아 잔류량이 증대되나, 일조가 강하면 자외선 광분해로 잔류량이 저하되는 경향이 나타난다. 강우는 작물 표면의 물리 부착된

농약을 씻어내고 바람은 증발, 대기중의 습도가 낮으면 증발을 촉진시켜 잔류량이 저하되며, 토양은 점토가 농약 흡수 억제시키나, 토양중의 농약분해 역할을 하는 미생물의 생활환경과 밀접한관계가 있으므로, 토양 유기물, pH, 지온 등도 토양중의 농약흡수에 영향을 미친다.

4. 산지별 평가

농약이 검출된 농작물들을 생산지역별로 분류한 내용은 Table 7과 같다. 대도시와 인구가 많아 소비지역에 인접한 경기도 79건, 경상남도 38건이며, 전라남도와 충청남도가 17건씩 검출되었다.

Table 7. The crosstabs of detected pesticides concentration and cultivated area $\chi^2 = 10.386, p = 0.320$

Cultivated area	No. of samples			Totals
	Under MRL	Over MRL		
	No. of samples		1	1
Kangwon	Ratio of classification		100.0%	100.0%
	Ratio of detected totals		0.6%	0.6%
	No. of samples	48	31	79
Kyungki	Ratio of classification	60.8%	39.2%	100.0%
	Ratio of detected totals	26.7%	17.2%	43.9%
	No. of samples	25	13	38
Kyungnam	Ratio of classification	65.8%	34.2%	100.0%
	Ratio of detected totals	13.9%	7.2%	21.1%
	No. of samples	6	6	12
Kyungbook	Ratio of classification	50.0%	50.0%	100.0%
	Ratio of detected totals	3.3%	3.3%	6.7%
	No. of samples	4	2	6
Domestic area	Ratio of classification	66.7%	33.3%	100.0%
	Ratio of detected totals	2.2%	1.1%	3.3%
	No. of samples	3	5	8
Seoul	Ratio of classification	37.5%	62.5%	100.0%
	Ratio of detected totals	1.7%	2.8%	4.4%
	No. of samples	13	4	17
Chunnam	Ratio of classification	76.5%	23.5%	100.0%
	Ratio of detected totals	7.2%	2.2%	9.4%

Table 8. The result of detected concentration of pesticides (ANOVA)

Detected pesticides	No. of detection	Mean concentration of pesticides (mg/kg)	standard deviation (σ)	F	Sig.
Iprodione	1	39.20	-	1.652	0.031
Chlorothalonil	5	11.71	11.45		
Fenthoate	2	6.25	6.3		
Procymidone	60	4.07	10.15		
Cypermethrin	1	3.60	-		
Vinclozolin	17	2.83	5.01		
EPN	3	2.26	1.96		
Fenitrothion	1	2.12	-		
Fenthion	1	1.70	-		
Ethoprophos	2	1.67	1.96		
Methidathion	1	1.60	-		
Diazinon	5	1.48	1.65		
Fenarimol	2	1.40	1.00		
Chloropyrifos	20	1.27	1.65		
Endosulfan	39	1.24	1.34		
Tetradifon	2	0.85	1.06		
Pyrazophos	4	0.77	0.43		
Diclofluanid	1	0.70	-		
Metalaxyl	1	0.67	-		
Tolyfluanid	1	0.50	-		
Permethrin	1	0.40	-		
Bifenthrin	1	0.34	-		
Fenvalerate	1	0.30	-		
Methomyl	1	0.30	-		
Pendimetalin	1	0.28	-		
Carbofuran	4	0.20	0.2		
Phosalone	1	0.09	-		
Ethiofencarb	1	0.05	-		
Totals	180	2.86	7.22		

Table 9. The crosstabs of detected pesticides types and concentration $\kappa^2 = 80.282, p = 0.000$

Detected pesticides	No. of samples			Detected pesticides	No. of samples			
	Under MRL	Over MRL	Totals		Under MRL	Over MRL	Totals	
Bifenthrin	No. of samples	1		1	Fenvalerate	No. of samples	1	1
	Ratio of Classification	100.0%		100.0%		Ratio of Classification	100.0%	100.0%
	Ratio of detected totals	0.6%		.6%		Ratio of detected totals	0.6%	0.6%
Carbofuran	No. of samples	3	1	4	Iprodione	No. of samples		1
	Ratio of Classification	75.0%	25.0%	100.0%		Ratio of Classification	100.0%	100.0%
	Ratio of detected totals	1.7%	0.6%	2.2%		Ratio of detected totals	0.6%	0.6%
Chloropyrifos	No. of samples	1	19	20	Metalaxyl	No. of samples	1	1
	Ratio of Classification	5.0%	95.0%	100.0%		Ratio of Classification	100.0%	100.0%
	Ratio of detected totals	.6%	10.6%	11.1%		Ratio of detected totals	0.6%	0.6%
Chlorothalosal	No. of samples	2	3	5	Methidathion	No. of samples		1
	Ratio of Classification	40.0%	60.0%	100.0%		Ratio of Classification	100.0%	100.0%
	Ratio of detected totals	1.1%	1.7%	2.8%		Ratio of detected totals	0.6%	0.6%
Cypermethrin	No. of samples	1		1	Methomyl	No. of samples	1	1
	Ratio of Classification	100.0%		100.0%		Ratio of Classification	100.0%	100.0%
	Ratio of detected totals	0.6%		0.6%		Ratio of detected totals	0.6%	0.6%
Diazinon	No. of samples	1	4	5	Pendimethalin	No. of samples		1
	Ratio of Classification	20.0%	80.0%	100.0%		Ratio of Classification	100.0%	100.0%
	Ratio of detected totals	0.6%	2.2%	2.8%		Ratio of detected totals	0.6%	0.6%
Diclofluanid	No. of samples	1		1	Permethrin	No. of samples	1	1
	Ratio of Classification	100.0%		100.0%		Ratio of Classification	100.0%	100.0%
	Ratio of detected totals	0.6%		0.6%		Ratio of detected totals	0.6%	0.6%
Endosulfan	No. of samples	27	12	39	Phosalone	No. of samples	1	1
	Ratio of Classification	69.2%	30.8%	100.0%		Ratio of Classification	100.0%	100.0%
	Ratio of detected totals	15.0%	6.7%	21.7%		Ratio of detected totals	0.6%	0.6%
EPN	No. of samples		3	3	Procymidone	No. of samples	51	9
	Ratio of Classification		100.0%	100.0%		Ratio of Classification	85.0%	15.0%
	Ratio of detected totals		1.7%	1.7%		Ratio of detected totals	28.3%	5.0%
Ethiofen carb	No. of samples	1		1	Pyrazophos	No. of samples		4
	Ratio of Classification	100.0%		100.0%		Ratio of Classification	100.0%	100.0%
	Ratio of detected totals	0.6%		0.6%		Ratio of detected totals	2.2%	2.2%
Ethopro-phos	No. of samples		2	2	Tetradifon	No. of samples	1	1
	Ratio of Classification		100.0%	100.0%		Ratio of Classification	50.0%	50.0%
	Ratio of detected totals		1.1%	1.1%		Ratio of detected totals	0.6%	0.6%
Fenari-mol	No. of samples		2	2	Tolyfluaniid	No. of samples	1	1
	Ratio of Classification		100.0%	100.0%		Ratio of Classification	100.0%	100.0%
	Ratio of detected totals		1.1%	1.1%		Ratio of detected totals	0.6%	0.6%
Fenitro-thion	No. of samples		1	1	Vinclozolin	No. of samples	11	6
	Ratio of Classification		100.0%	100.0%		Ratio of Classification	64.7%	35.3%
	Ratio of detected totals		0.6%	0.6%		Ratio of detected totals	6.1%	3.3%
Fenthion	No. of samples		1	1	Totals	No. of samples	107	73
	Ratio of Classification		100.0%	100.0%		Ratio of Classification	59.4%	40.6%
	Ratio of detected totals		0.6%	0.6%		Ratio of detected totals	59.4%	40.6%
Fenthoate	No. of samples		2	2				
	Ratio of Classification		100.0%	100.0%				
	Ratio of detected totals		1.1%	1.1%				

부적합 농작물을 재배지역별로 보면 역시 검출 빈도수가 높은 두 지역인 경기도 31건, 경상남도 13건을 나타냈으며, 충청북도와 전라북도 지역에서는 부적합 시료가 없었다. 수입 농작물 26건 중에서 기준치를 초과한 것은 바나나 1건이었다.

재배지역별로 적합·부적합여부를 살펴보면 경기의 경우 적합 60.8%, 부적합의 경우 39.2%, 경남의 경우 적합 65.8%, 부적합의 경우 34.2, 전남의 경우 적합 76.5%, 부적합의 경우 23.5%로 적합이 많은 비중을 보인 반면, 서울과 충남의 경우 각각 적합 37.5%, 부적합의 경우 62.5%, 충남의 경우 적합 47.1%, 부적합의 경우 52.9%로 부적합이 많이 검출되었음을 알 수 있다.

5. 검출량에 대한 평가

이 실험에서 평가된 농작물중의 GC로 검출된 농약의 평균농도는 2.86±7.22 mg/kg (n=180)이었으며 Table 8에서 제시된 것처럼 iprodione의 경우가 가장 높은 검출량을 보였고, chlorothalonil, fenthoate, procymidone의 순으로 검출량이 나타났음을 알 수 있으며, phosalone, ethiofencarb가 가장 낮은 검출량을 보여 주었다. 유의수준 p<.05 수준에서 농약에 따라 매우 유의적인 차이를 보임을 알 수 있다(Table 8).

검출된 농약별로 현재의 잔류 기준을 초과하여 판정된 적합·부적합 여부를 Table 9에서 살펴보면 carbofuran은 적합 75.0%, 부적합의 경우 25.0%, procymidone의 경우 적합 85.0%, 부적합의 경우 15.0%, endosulfan의 경우 적합 69.2%, 부적합의 경우 30.8%로 일단 검출되어도 적합이 많은 비중을 보인 반면, EPN, ethoprophos 등의 경우에는 일단 검출되면 100.0%로 부적합으로 나타나는 것을 알 수 있다. 이는 유기염소계 등의 농약에 비해 유기인계 농약이 잔류기준이 매우 낮으므로 일단 검출이 가능한 정도의 양이면 대개 부적합으로 판정된다. 따라서 이 경우에는 농약에 따라 유의수준 p<.001 수준에서 매우 유의적인 차이를 보임을 알 수 있다.

그러나, 국제적인 규격인 Codex의 MRL을 모두 적용하는 데에는 몇 가지 방해요인이 있다(Chen *et al.*, 1997). 첫째는 국내법 혹은 규칙을 수정하기 위하여 시간을 필요로 한다는 점이고 둘째는 MRL을

적용할 때 그 나라의 생산자들이 불이익을 당하는 문제를 정부에서 어떻게 해결할 것인가 하는 점이다. 예를 들어 어떤 물질에 대한 MRL이 수입국에서 적용하고 있는 값보다 낮은 경우 그 물질은 쉽게 수입되어 국내시장에서 국산농약과 대체될 것이다. 셋째로 MRL은 전문가들의 관점에서 관찰한 것으로 좋은 농사법 (good agricultural practice) 이 선행될 때에만 얻을 수 있는 값이다.

6. 농작물군별 평가

분류별 적합·부적합여부를 살펴보면 과실의 경우 적합 60.0%, 부적합의 경우 40.0%, 과채의 경우 적합 100%, 향신의 경우 적합 75.8%, 부적합의 경우 24.2%로 적합이 많은 비중을 보인 반면, 야생식물, 근채의 경우 각각 적합 27.3%, 부적합의 경우 72.7%, 근채의 경우 부적합의 경우 100%로 일단 농약이 검출되면 부적합으로 판정되는 것을 알 수

Table 10. The crosstalos of pesticides concentration and classification $\kappa^2 = 16.715, p = 0.005$

Classification	No. of samples			
	Under MRL	Over MRL	Totals	
Fruit	No. of samples	3	2	5
	Ratio of classification	60.0%	40.0%	100.0%
	Ratio of detected totals	1.7%	1.1%	2.8%
Fruit vegetables	No. of samples	9		9
	Ratio of Classification	100.0%		100.0%
	Ratio of detected totals	5.0%		5.0%
Root vegetables	No. of samples		1	1
	Ratio of Classification		100.0%	100.0%
	Ratio of detected totals		.6%	.6%
Wild plants	No. of samples	5	9	14
	Ratio of Classification	35.7%	64.3%	100.0%
	Ratio of detected totals	2.8%	5.0%	7.8%
Stem and leaves	No. of samples	69	56	125
	Ratio of Classification	55.2%	44.8%	100.0%
	Ratio of detected totals	38.3%	31.1%	69.4%
Spices	No. of samples	21	5	26
	Ratio of Classification	80.8%	19.2%	100.0%
	Ratio of detected totals	11.7%	2.8%	14.4%
Totals	No. of samples	107	73	180
	Ratio of Classification	59.4%	40.6%	100.0%
	Ratio of detected totals	59.4%	40.6%	100.0%

있다. 유의수준 $p < .01$ 수준에서 유의적인 차이를 보임을 알 수 있다(Table 10).

농약은 식량생산과 농업의 효율성을 올리기 위해 필수적으로 필요하나, 환경에 잔류하고 농작물을 통해 인체에 유입, 잔류될 수 있는 강력한 화합물이다. 따라서, 농작물의 안전성을 확보하기 위해 안전 사용기준이 준수된 생산 및 저장, 유통을 실시하는 생산자와 농작물의 상품성에 대한 포괄적인 사고를 가진 소비자, 그리고 생산 및 수입, 관리를 비롯한 총체적인 농경과 식품관련 관리업무를 담당하는 정부는 지속적으로 유통 농작물의 잔류농약 분포를 조사해야만 한다. 이런 자료를 바탕으로 허용기준을 초과한 검출빈도가 높은 농작물과 생산지역을 집중적으로 관리하여 다양하게 변모하고 있는 식품 첨가물과 환경 호르몬의 경계사이에서 국민 건강을 최우선적으로 고려한 농약에 대한 새로운 한국적 가이드 라인을 제시하려는 노력이 더욱 필요하다.

결 론

서울시 북부지역에 1999년 3월에서 2000년 12월까지 유통된 79종 농작물 3,614건에 대한 106종 농약 잔류량을 측정된 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 전체 농작물 중 검출된 180건에서 측정된 평균잔류농도는 2.86 ± 7.22 mg/kg이며 5.0%의 검출율이 나타났다. 개별 농작물에서의 농약잔류실태를 살펴보면 상추 > 깻잎, 고추 > 배추 > 부추 > 시금치 순으로 농약의 검출빈도가 높게 나타났다.

2. 농약잔류허용기준을 초과한 농작물은 73건으로 부적율은 2.0%이었으며, 개별 농작물의 부적합 결과는 상추 15건, 깻잎 13건, 부추, 시금치는 각각 6건, 고추, 취나물이 각각 5건, 배추와 쪽갓은 각각 4건, 치커리는 3건, 근대, 머우는 각각 2건, 파, 비름, 청경채, 무, 감귤, 바나나, 참나물, 뚝나물에서 각각 1건씩이었다.

3. 농작물에서 빈도가 높게 검출된 농약은 프로시미돈 > 엔도설판 > 클로르피리포스 > 빈클로졸린 > 클로르타로닐, 다이아지논 > 카보후란 > 피라조포스의 순으로 나타났으며, 그 평균 잔류량(mg/kg)은 프로시미돈 4.07, 엔도설판 1.24, 클로르피리포스

1.27, 빈클로졸린 2.83, 클로르타로닐 11.71, 다이아지논 1.48, 카보후란 0.20, 피라조포스 0.77이었다.

4. 기준을 초과한 농약은 클로르피리포스 19회, 엔도설판 12회, 프로시미돈 9회, 빈클로졸린 6회, 피라조포스, 다이아지논이 각각 4회, 클로르타로닐, EPN이 각각 3건, 에토프로포스, 페나리몰, 펜토에이트는 각각 2건 등이었다. 그 검출범위(mg/kg)는 클로르피리포스 0.03~6.72, 엔도설판 0.18~5.8, 프로시미돈 2.0~60.8, 빈클로졸린 1.70~20.33, 피라조포스 0.26~1.21, 다이아지논 0.59~4.3, 클로르타로닐 10.7~25.00, EPN 0.28~4.19, 에토프로포스 0.29~3.06, 페나리몰 0.70~2.1, 펜토에이트 1.8~10.7이었다.

감사의 글

본 연구의 시료채취 및 검사에 협조해 주신 서울시 보건환경연구원 강북검사소에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 농림부 : 농약관리법 제2조 1항(1995.12.6)
 박창규 외 공역 : The Biochemistry & Uses of Pesticides, Ken Hassal 지음, 제3판, 신일상사, 1995.
 정영호 외 5인 : 최신 농약학, 시그마프레스(2000)
 보건사회부 고시 제88-60호 (1988. 9. 13)
 보건복지부 : 식품공전, 문영사, 경기 과천(2000)
 식품의약품안전청 : 문서번호 잔농 65421-133 ('98. 10. 2)
 永山敏廣, 小林摩紀, 伊藤正子, 鹽田實子, 友鬆僑夫, "輸入農作物中の 農藥残留實態", 食品衛生雜誌, 36, 643 (1996).
 Chen, A.W., Fink, J.M., Letinski, D.J., Barrett, G.P., Pearsal J.C. "Residue of Cypermethrin and Its Major Acid Metabolites in Milk and Tissues from Dairy Bovines Treated with Cypermethrin", J. Agric. Food Chem., 45 (12), 4850-4854 (1997).
 Food and Drug Administration, FDA, "Pesticide Program-residue monitoring", 1994, J. AOAC Int., 78, 117A-136A (1995).
 Ju-Seong Bak. Hee-Gon Kang. Il-Young Kim. Bok-Soon Kim. Min-Su Chang. Sung-Ja Cho. Kee-Young Shin. Tae-Hee Cho. Mi-son Hong. Jib-Ho Lee, Im-Suck Hong. So-Young Jung. Eun-Soon Lee. Sung-Dan Kim. Sung-Ae Cho. and Ae-Sook Bak, "A Study on pesticide residues in agricultural products (VII)",

- S.I.H.E., 35, 127-135 (1999).
- Kuchler, F., Ralston, K., Unnevehr, L.J. "Reducing pesticide risks to US food Consumers: can agricultural research help?", *Food Policy*, 22(2), 119 (1997)
- Liao, W., Joe, T., Cusick, W.G. "Multiresidue Screening Method for Fresh Fruits and Vegetables with Gas Chromatographic/Massspectro-metric Detection", *J. Assoc. off. Anal. Chem.*, 74, 554-565 (1991).
- Luke, M.A. *et al.*, "Improved Multiresidue Gas Chromatographic Determination of Organophosphorous, Organonitrogen, and Organohalogen Pesticide in Procedure, Using Flamephotometric and Electrolytic Conductivity Detectors", *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 64, 1187-1195 (1981).
- Mark, L.S, Michael, L.P., Hsiao-Ming C.F., Gray F.H., Joyce E.C. "Multipesticide residue method for fruits and vegetables" *Fresenius J. Anal. Chem.*, 339-376 (1991).
- Mi-Sun Hong, Hee-Gon Kang, Kee-Young Shin, So-Young Lee, Ju-Sung Park, "The study of simultaneous analysis of benzimidazole pesticides by HPLC", *S.I.H.E.*, 165-171 (1999).
- Ogawa, M., Sakai, T., Ohkuma, K., Matsumoto, T. "Rapid Determination of Multiple Pesticide Residues in Agricultural Products by GPC Clean-up and GC/MS-SIM", *J. Food Hygienic Society of Japan*, 38 (2), 48-56 (1997).
- Pearce, K. L., Trenerry, V.C., Were, S. "Supercritical Fluid Extraction of Pesticide Residues from Strawberries", *J. Agric. Food Chem.*, 45 (1), 153-157 (1997).
- Sung-Ja Cho, Ju-Seong Bak, Hee-Gon Kang, Il-Young Kim, Bok-Soon Kim, Min-Su Chang, Kee-Young Shin, Tae-Hee Cho, Mi-son Hong, "So-Young Jung, and Ae-Sook Bak, "A Study on pesticide residues in agricultural products (V)", *S.I.H.E.*, 33, 154-164 (1997).