J. Fd Hyg. Safety
Vol. 25, No. 2, pp. 192~202 (2010)

Journal of Food Hygiene and Safety
Available online at http://www.foodhygiene.or.kr

2009년 유통 농산물 중 잔류농약 실태조사

이주영 · 최원조 · 이희정 · 신용운 · 도정아[1]* · 김우성 · 최동미[1] · 채갑용 · 강찬순
부산지방식품의약품안전청 시험분석센터, [1]식품의약품안전청 식품의약품안전평가원

Research on Pesticides Residue in Commercial Agricultural Products in 2009

Ju Young Lee, Won Jo Choe, Hee Jung Lee, Yong Woon Shin, Jung Ah Do[1]*, Woo Seong Kim, Dong Mi Choi[1], Kab Ryong Chae, and Chan Soon Kang

Test&Analytical Laboratory, Busan Regional Food&Drug Administration
[1]National Institute of Food and Drug Safety Evaluation, Korea Food&Drug Administration
(Received March 16, 2010/Revised April 20, 2010/Accepted June 21, 2010)

ABSTRACT – Pesticide residues were investigated in 16 commodities (rice, foxtail millet, buckwheat, kidney bean, peanut, sesame, orange, grapefruit, kiwifruit, spinach, perilla leaves, leek, garlic stem, garlic, ginger and oak mushroom) collected from 22 provinces (Seoul, Busan, Incheon, Daegu, Daejeon, Gwangju, Ulsan, Suwon, Seongnam, Goyang, Bucheon, Yongin, Cheongju, Jeonju, Jeju, Cheonan, Changwon, Pohang, Gumi, Jinju, Wonju and Yeosu) in 2009. Pesticides (172 kinds) were analyzed using multiresidue method by GC/MS/MS from 510 samples, and phenthoate in kiwifruit was violated by exceeding MRL. The intake assessment for 24 kinds of pesticide residues including the detected pesticides at multi pesticide residue monitoring (bifenthrin etc.) were carried out. The result showed that the ratio of EDI (estimated daily intake) to ADI (acceptable daily intake) was 0.000007~0.458% which means that the detected pesticide residues were in a safe range so that residual pesticides in the agricultural products in Korea.

Key words: pesticide residue, multiresidue method, GC/MS/MS, EDI

농약은 농작물의 재배기간 중 발생하는 병해충으로부터 농작물을 보호하고 수확한 농산물의 저장 시 병해충에 의한 손실을 방지하는 등 다양한 용도로 광범위하게 사용되어 농업에 있어 없어서는 안 될 중요한 농업용 자재이다. 그러나 이러한 유익성과 함께 농약의 오남용과 관리 소홀 등에 따라 환경오염에 의한 생태계 파괴, 환경 중 잔류, 특히 농산물 중 잔류 문제가 꾸준히 제기되고 있다. 농약은 전 세계적으로 약 800 여종이 있고 우리나라에서는 2009년 12월의 경우 417 종이 등록되어 사용되고 있으며, 농산물에 잔류하여 서서히 체내에 축적되는 만성 독성을 유발할 수 있으므로 농약의 사후관리와 감시체계가 반드시 필요한 실정이다.

세계 각국은 농산물 및 식품에 대한 잔류농약의 안전성을 평가하기 위하여 잔류허용기준(maximum residue limit, MRL)을 설정하여 규제할 뿐만 아니라 자국 및 수입 농산물 중 잔류농약을 분석하고 그 실태를 조사하고 있다. 미국 FDA (Food and Drug Administration)는 1987년 이래로 농약잔류 모니터링 프로그램(Pesticide Program Residue Monitoring)을 수행하여 그 결과를 요약 · 보고서화 하였고, 1987년부터 1993년까지의 보고서(FYs 1987-1993)는 Journal of the Association of Official Analytical Chemists와 Journal of AOAC International에 개제하고 1993년부터 그 이후의 보고서는 모두 인터넷에 공개하고 있다. FDA의 잔류농약 모니터링 프로그램은 해마다 자국 식품뿐만 아니라 수입 식품과 사료 및 baby food에 대해서 실시하고 있고 국내 및 수입 시료에 대한 잔류농약 검출 빈도와 검출된 농약의 잔류 농도 범위를 조사하였다[1~6]. EU에서는 27개의 회원국과 EFTA 2개국(Norway, Iceland)에서 잔류농약 모니터링을 수행하여 적합률 및 부적합률을 보고하였으며, 과실류와 과채류 및 곡류를 포함한 350종의 식품 74,305 품목에 대해 조사하여 부적합률을 평가하고, 특히 baby food는 보다 엄격한 기준안을 제시하고 있으며 organic food의 경우는 MRL 기준안이 아닌 EU level을 적용하고 있다[7~14]. 일본은 후생노동성을 중심으로 지방위생연구소와의

*Correspondence to: Jung-Ah Do, National Institute of Food and Drug Safety Evaluation, Korea Food&Drug Administration, Nokbeon-dong, Eunpyeong-gu, Seoul, 122-704, Korea
Tel: +82-2-380-1674, Fax: +82-2-382-4892,
E-mail : jado@kfda.go.kr

협력으로 전국적으로 식품 중의 농약 안전성 여부를 조사하여 그 결과를 국내와 수입 식품, 농약의 잔류허용기준치의 설정 여부 등에 따라 세분화하여 결과치를 집계하여 보고하고 있으며[15], 타이완에서는 1999~2004년에 걸쳐 중부타이완의 시장에서 신선 채소류 및 과실류에 대한 잔류농약 모니터링을 실시하였다[16].

우리나라의 경우 식품 중 잔류농약 안전관리를 위하여 잔류허용기준을 설정하고 잔류농약 시험법을 매년 제·개정하고 있으며, 1968년부터 식품의약품안전청에서 잔류농약 모니터링 연구사업을 수행하고 있다. 2001년도에는 채소류 등 25종 농산물 600건에서 다성분 농약 chlorothalonil 등 145종[17], 2002년도에는 채소류 등 35종 농산물 792건에서 다성분 농약 acetamiprid 등 170종 및 단성분 농약 acephate, methamidophos[18], 2003년도에는 쌀 등 25종 농산물 600건에서 다성분 농약 acetamiprid 등 198종 및 단성분 농약 acephate, methamidophos[19], 2004년도에는 쌀 등 31종 농산물 900건에서 다성분 농약 acetamiprid 등 198종 및 단성분 농약 carbendazim, chlorfluazuron, difenoconazole, pencycuron[20], 2005년에는 쌀 등 31종 농산물 795건에서 다성분 농약 acetamiprid 등 220종 및 단성분 농약 carbendazim, thiabendazole[21], 2006년에는 쌀 등 23종 농산물 919건에서 다성분 농약 228종 및 단성분 농약 acephate, methamidophos, pymetrozine을 분석하였고, 배 등 20종 농산물 236건에서 dithiocarbamate계 농약 11종[22], 2007년에는 쌀 등 26종 농산물 1,023건에서 다성분 농약 230종을, 파 등 21종 농산물 851건에서 neonicotinoid계 농약 6종과 EBI 농약 8종을, 녹차 100건을 대상으로 acetochlor등 61종을, 마늘 등 특산물 17종 302건을 대상으로 다성분 농약 acetamiprid 등 204종 및 단성분 농약 methamidophos, acephate, omethoate, monocrotophos, vamidothion[23], 2008년에는 쌀 등 15종 농산물 1,064건에서 다성분 분석 농약 220종을, 쌀 등 15종 농산물 989건에서 neonicotinoid계 농약 6종과 EBI 농약 8종에 대한 잔류실태를 조사하였다[24].

이와 같이 농산물 중 잔류농약에 대한 안전성을 확보하기 위한 노력에도 불구하고, 생활수준의 향상과 더불어 안전한 먹거리에 대한 국민들의 요구는 갈수록 높아지고 잔류농약에 대한 환경과 먹거리 오염에 대한 위해성을 우려하는 소비자들도 증가하고 있으며, 빈번한 언론의 보도로 농약 안전성에 대한 막연한 불안감이 증대되고 있는 실정이다. 따라서 국민들의 불안감 해소를 위해 국내 유통 농산물에 대한 안전성을 확보하는 일은 필수적이라 할 수 있다.

본 연구에서는 국내 유통 농산물의 농약 잔류실태를 조사·파악하기 위해 2009년 3월부터 10월까지 전국 22개의 지역에서 수거한 농산물 16 품목을 조사 대상으로 다성분 분석 농약 172종 대해 GC/MS/MS를 사용하여 농약 잔류실태를 조사하였다.

재료 및 방법

대상 시료 및 수거 지역

대상 시료는 2004년 식품의약품안전청 용역과제 '식품 중 농약잔류기준체계개선 연구' 중 식품소비량을 근거로 농산물 분류의 대분류를 고려하여 국민 1일 평균 식품섭취량을 기준으로 한 순위로 선정되었다. 쌀, 조, 메밀, 강낭콩, 땅콩, 참깨, 오렌지, 자몽, 키위, 시금치, 들깻잎, 마늘, 마늘쫑, 부추, 생강, 표고버섯으로 총 16종이 이에 해당되며 농산물의 분류는 Table 1에 나타내었다.

시료 수거 지역은 전국을 대상으로 확률비례추출법(Sample with Probability Proportionate to Size)에 따라 지역별 인구분포를 조사하여 인구 260,000명 이상 거주 지역 중 각 도의 도시 분포를 고려하여 22개 지역 (서울, 부산, 인천, 대구, 대전, 광주, 울산, 수원, 성남, 고양, 부천, 용인, 청주, 전주, 제주, 천안, 창원, 포항, 구미, 진주, 원주, 여수)을 선정하고 지역별 인구수에 비례하여 수거량을 결정하였다. 각 도를 대표하는 지역으로 선정하여 경기도는 5개 지역, 경상남/북도는 각각 2개 지역, 강원도, 충청남/북도, 전라남/북도는 각각 1개 지역을 선정하였다. 이후 각 지역별 대형유통마트와 백화점 등에서 유통 중인 농산물 16종을 3~10월에 걸쳐 2~3 kg 정도의 양을 구입하여 총 510건의 시료를 분석하였으며, 각 지역의 농산물 수거 현황은 Table 2와 같다.

Table 1. Classification of samples by type and group

Type	Group	Commodity	Daily intake (g)
Cereal grains	-	Rice	236.61
	-	Foxtail millet	0.9
	-	Buckwheat	1.42
Beans	-	Kidney bean	0.17
Nuts and Seeds	Nuts	Peanut	0.39
	Seeds	Sesame	4.27
Fruits	Citrus fruits	Orange	9.32
		Grapefruit	0.02
	Assorted tropical and sub-tropical fruits	Kiwifruit	0.3
Vegetables		Spinach	7.40
		Perilla leaves	2.20
		Leek	1.77
		Garlic stem	5.49
		Garlic	5.49
		Ginger	1.02
Mushrooms	-	Oak mushroom	2.75

Table 2. Number of analyzed samples from the whole country

Sample	No.	Seoul	Incheon	Gyeong-gi	Daejeon	Chung -cheong	Gwang-ju	Jeolla	Jeju	Daegu	Gyeon -sang	Gang -won	Busan	Ulsan
Rice	43	8	4	11	1	2	1	2	1	2	6	1	3	1
Foxtail millet	34	7	2	7	1	2	1	3	1	1	5	1	3	0
Buckwheat	18	3	2	3	1	2	0	1	1	2	2	0	0	1
Kidney bean	29	7	2	7	1	2	0	2	1	2	1	1	2	1
Peanut	15	4	0	6	0	0	1	0	0	1	2	1	0	0
Sesame	26	8	1	5	1	2	1	2	0	1	3	1	1	0
Orange	33	6	2	8	1	3	1	2	1	2	3	0	3	1
Grafefruit	31	6	2	7	1	2	1	3	1	2	3	1	2	0
Kiwifruit	36	7	2	6	1	3	1	3	1	2	5	1	3	1
Spinach	36	7	2	8	1	3	1	2	1	2	4	1	3	1
Perilla leaves	35	7	2	6	1	2	1	3	1	3	4	1	3	1
Garlic	34	7	2	8	1	2	1	2	1	2	3	1	4	0
Garlic stem	35	6	2	6	1	3	2	5	1	2	3	1	2	1
Leek	38	7	2	8	1	3	1	2	1	3	4	2	3	1
Ginger	34	7	1	9	1	2	1	2	1	2	2	2	3	1
Oak mushroom	33	7	2	7	1	2	1	2	1	1	5	1	2	1
Total	510	104	30	112	15	35	15	36	14	30	55	16	37	11

농약 표준품 및 시약

다성분 분석 대상 172종의 농약 표준품은 Dr. Ehrenstofer (Germany), Wako (USA) 및 Chem. Service사 (USA)로부터 구입하여 사용하였으며 Table 3에 나타내었다. 시료 전처리 과정 중 추출 및 정제를 위해 사용한 유기용매(acetonitrile, acetone, n-hexane)는 Merck사 (USA)의 잔류농약 분석용 특급시약(pesticide residue analysis grade)을 사용하였다. 시료의 정제 과정을 위해 Varian사 (USA) 제품인 후로리실 카트리지(Bond Elut FL, 1 g/6 ml)와 카본 카트리지(Bond Elut Carbon, 1 g/6 ml)를 사용하였다.

Table 3. Pesticides for GC/MS/MS analysis

No.	Pesticide	No.	Pesticide	No.	Pesticide
1.	Acetochlor	21.	Chlorobenzilate	41.	Dimepiperate
2.	Acrinathrin	22.	Chlorothalonil	42.	Dimethenamid
3.	Alachlor	23.	Chlorpyrifos	43.	Dimethoate
4.	Aldrin	24.	Chlorpyrifos-methyl	44.	Dimethylvinphos
5.	Anilofos	25.	Cyflufenamid	45.	Diniconazole
6	Azinphos-methyl	26.	Cyfluthrin	46.	Diphenamid
7.	BHC (α,β,γ,δ-)	27.	Cyhalothrin	47.	Diphenylamine
8.	Bifenthrin	28.	Cypermethrin	48.	Disulfoton
9.	Bromacil	29.	Cyproconazole	49.	Dithiopyr
10.	Bromobutide	30.	Cyprodinil	50.	Edifenphos
11.	Bromopropylate	31.	DDT (o,p-DDT, p,p-DDD, p,p-DDE, p,p-DDT)	51.	Endosulfan (α,β, sulfate)
12.	Butachlor	32.	DDVP	52.	Endrin
13.	Cadusafos	33.	Deltamethrin	53.	EPN
14.	Captafol	34.	Diazinon	54.	Esprocarb
15.	Captan	35.	Dichlofluanid	55.	Ethalfluralin
16.	Carbophenothion	36.	Diclofop-methyl	56.	Ethion
17.	Carboxin	37.	Dicloran	57.	Ethoprophos
18.	Chinomethionat	38.	Dicofol	58.	Etoxazole
19.	Chlorfenapyr	39.	Dieldrin	59.	Etrimfos
20.	Chlorfenvinphos	40.	Diethofencarb	60.	Fenamidone

Table 3. (Continued)

No.	Pesticide	No.	Pesticide	No.	Pesticide
61.	Fenamiphos	98.	Metalaxyl	135.	Profenofos
62.	Fenarimol	99.	Metconazole	136.	Propanil
63.	Fenazaquin	100.	Methidathion	137.	Propisochlor
64.	Fenbuconazole	101.	Methoxychlor	138.	Prothiofos
65.	Fenitrothion	102.	Metobromuron	139.	Pyraclofos
66.	Fenobucarb	103.	Metolachlor	140.	Pyrazophos
67.	Fenothiocarb	104.	Metrafenone	141.	Pyridaben
68.	Fenoxanil	105.	Metribuzin	142.	Pyridaphenthion
69.	Fenoxycarb	106.	Mevinphos	143.	Pyridalyl
70.	Fenpropathrin	107.	Molinate	144.	Pyrimidifen
71.	Fenthion	108.	Myclobutanil	145.	Pyriminobac-methyl
72.	Fenvalerate	109.	Nitrapyrin	146.	Quinalphos
73.	Fipronil	110.	Novaluron	147.	Quintozene (Methyl-pentachlorophenyl sulfide, Pentachloroaniline)
74.	Fludioxonil	111.	Nuarimol	148.	Simazine
75.	Flusilazole	112.	Ofurace	149.	Simeconazole
76.	Flutolanil	113.	Omethoate	150.	Tebufenpyrad
77.	Fluvalinate	114.	Oxadiazon	151.	Tebupirimfos
78.	Folpet	115.	Oxadixyl	152.	Tefluthrin
79.	Fosthiazate	116.	Oxyfluorfen	153.	Terbufos
80.	Fthalide	117.	Paclobutrazol	154.	Terbuthylazine
81.	Furathiocarb	118.	Parathion-ethyl	155.	Terbutryn
82.	Heptachlor(-epoxide)	119.	Parathion-methyl	156.	Tetradifon
83.	Hexaconazole	120.	Penconazole	157.	Thiazopyr
84.	Imazalil	121.	Pendimethalin	158.	Thifluzamide
85.	Imibenconazole	122.	Permethrin	159.	Thiobencarb
86.	Indanofan	123.	Phenthoate	160.	Thiometon
87.	Indoxacarb	124.	Phosalone	161.	Tolclofos-methyl
88.	Iprobenfos	125.	Phosmet	162.	Tolylfluanid
89.	Iprodione	126.	Phosphamidone	163.	Tralomethrin
90.	Isazofos	127.	Phoxim	164.	Triadimefon
91.	Isofenphos	128.	Piperophos	165.	Triadimenol
92.	Isoprothiolane	129.	Pirimiphos-ethyl	166.	Triazamate
93.	Kresoxim-methyl	130.	Pirimiphos-methyl	167.	Triazophos
94.	Malathion	131.	Pretilachlor	168.	Triflumizole
95.	Mecarbam	132.	Probenazole	169.	Triflumuron
96.	Mefenacet	133.	Prochloraz	170.	Trifluralin
97.	Mepronil	134.	Procymidone	171.	Vinclozolin
				172.	Zoxamide

표준원액 및 표준용액

각각의 농약 표준품 0.02 g 상당량을 정밀히 취하여 acetone 20 ml에 녹여 1000 μg/ml 상당의 표준원액을 조제하였다. 분석 대상 농약성분 172종 각각의 표준원액을 일정한 농도로 acetone으로 희석하여 혼합표준용액을 제조하였다. 표준원액과 표준용액은 모두 갈색병에 담아 4°C에 보관하여 분석 시 희석하여 사용하였다.

분석기기 및 조건

GC/MS/MS는 CP-3800 (Varian, USA), 1200L quadrupole MS/MS (Varian, USA), 칼럼은 VF-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, Varian, USA)를 사용하였고, 이동상의 유속은 0.8 ml/min 이었다. GC/MS/MS의 segment는 총 15개로 나누어 분석하였으며, MRM (multiple reaction monitoring) ion의 dwell time은 0.15~0.29로 분석하였고, 기기분석 조건은 Table 4에 나타내었다.

Table 4. Analytical condition of GC/MS/MS

Column	VF-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, Varian, USA)			
Detector	1200L quadrupole MS/MS (Varian, USA)			
Oven Temp.	Rate(°C/min)	Temp.(°C)	Hold(min)	Time(min)
	Initial	70	3	3
	20	180	0	8.5
	5	300	7.5	40
Inj. Temp.	280°C			
Inj. Vol.	2 μl			
Source Temp.	200°C			
Transfer line Temp.	250°C			
Carrier gas	Helium			
Flow rate	0.8 ml/min			

시료 추출 및 정제

시료 전처리는 식품공전의 식품 중 잔류농약 분석법의 다종농약다성분 분석법(Multi class pesticide multiresidue methods)-제2법[25]에 따라 시험하였으며 그 과정은 Fig. 1과 같다. 시료 50 g (곡류 및 두류의 경우 물 30 ml를 넣고 2시간 방치)에 acetonitrile 100 ml를 넣은 후 혼합추출분쇄기로 2~3분간 균질화 하였다. 이를 여지가 깔려있는 부흐너 깔때기로 감압여과하고 여액에 sodium chloride 10~15 g을 넣고 1분간 세게 흔들어 섞는다. 약 1시간 정치하여 acetonitrile과 물 층을 분리시킨 후, 상등액(acetonitrile 층)에 acetonitrile을 첨가하여 100 ml로 정용하고 1/2를 취하여 40°C 이하의 수욕 중에서 감압농축하여 용매를 날려버린다. 잔류물을 20% acetone/n-hexane 4 ml에 녹여 이를 미리 5 ml의 n-hexane과 5 ml의 20% acetone/n-hexane으로 활성화시킨 후로리실 카트리지에 시료용액을 넣고, 초당 1~2방울 정도의 속도로 용출시켜 받는다. 카트리지가 젖어있는 상태에서 20% acetone/n-hexane 5 ml로 용출시킨다. 이를 미리 5 ml의 n-hexane와 5 ml의 20% acetone/n-hexane으로 활성화시킨 카본 카트리지에 시료용액을 넣고 추가로 15 ml의 20% acetone/n-hexane으로 용출시켜 농축한 후 acetone으로 다시 녹여 일정량으로 한 후 멤브레인 필터(PTFE, 0.45 μm)로 여과하여 시험용액으로 하였다.

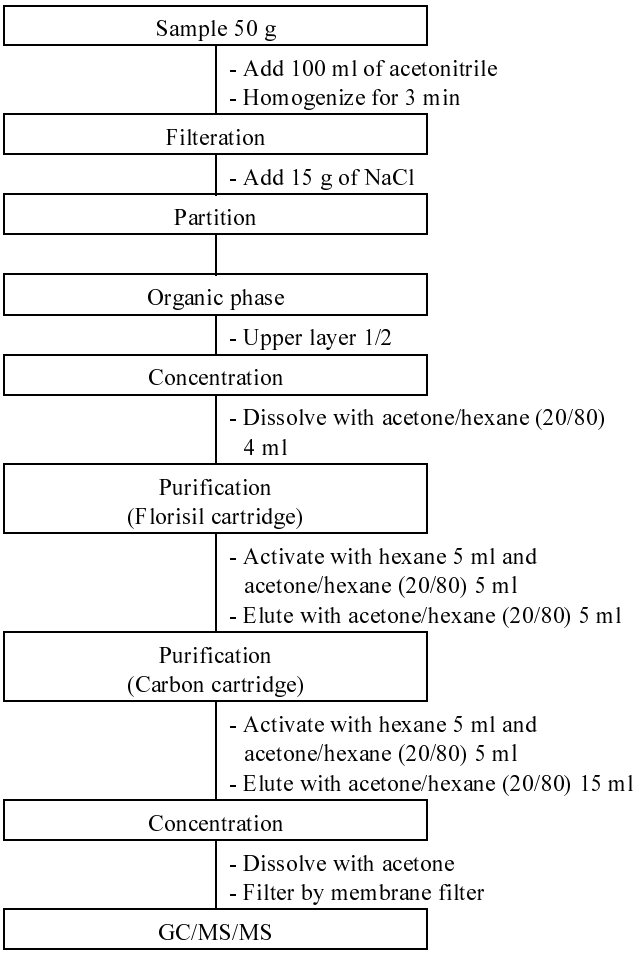

Fig. 1. Schematic diagram for residual pesticide analysis.

결과 및 고찰

농산물별 잔류농약 현황

국내 유통 농산물 16종 510건을 분석한 결과 51건의 농산물에서 잔류농약이 검출되었으며 조, 메밀, 강낭콩, 자몽, 마늘에서는 잔류농약이 전혀 검출되지 않았고 쌀, 땅콩, 참깨, 오렌지, 시금치, 생강은 10% 이하의 낮은 검출률을 보였다. 키위와 마늘쫑은 25% 이하의 검출률을 나타내었고, 들깻잎과 부추는 각각 28.6%와 34.2%의 검출률을 나타내었다(Table 5와 Fig. 2). 채소류의 경우 비교적 높은 검출률을 나타내었으나 대부분 허용기준 이하의 수준으로 검출되었다. 이는 다른 농산물에 비해 채소류의 경우 표면적이 넓어 농약 살포시 농약의 부착 및 검출량이 비교적 높아 농약 잔존률이 높게 나타나는 편으로 그 결과는 식품의약품안전청에서 수행한 지난 5년간의 연구사업 결과와도 일치하는 것이다. 본 연구결과에서 시금치, 들깻잎, 부추 등 총 10종의 농산물에서 농약 성분이 검출되었으며, 검출농약은 총 25종으로 농산물별 잔류하는 농약 성분 및 잔

Table 5. Result of pesticide residues by sample type

Sample	No. of samples analyzed	No. of samples without detectable residues	% samples without detectable residues	No. of samples with residues below or at MRL	% samples with residues below or at MRL	No. of samples with residues above MRL	% samples with residues above MRL
Rice	43	42	97.7	1	2.3	0	0.0
Foxtail millet	34	34	100.0	0	0.0	0	0.0
Buckwheat	18	18	100.0	0	0.0	0	0.0
Kidney Bean	29	29	100.0	0	0.0	0	0.0
Peanut	15	14	93.3	1	6.7	0	0.0
Sesame	26	24	92.3	2	7.7	0	0.0
Orange	33	32	97.0	1	3.0	0	0.0
Grapefruit	31	31	100.0	0	0.0	0	0.0
Kiwifruit	36	26	72.2	9	25.0	1	2.8
Spinach	36	33	91.7	3	8.3	0	0.0
Perilla Leaves	35	25	71.4	10	28.6	0	0.0
Leek	38	25	65.8	13	34.2	0	0.0
Garlic stem	35	28	80.0	7	20.0	0	0.0
Garlic	34	34	100.0	0	0.0	0	0.0
Ginger	34	31	91.2	3	8.8	0	0.0
Oak mushroom	33	33	100.0	0	0.0	0	0.0
Total	510	459	90.0	50	9.8	1	0.2

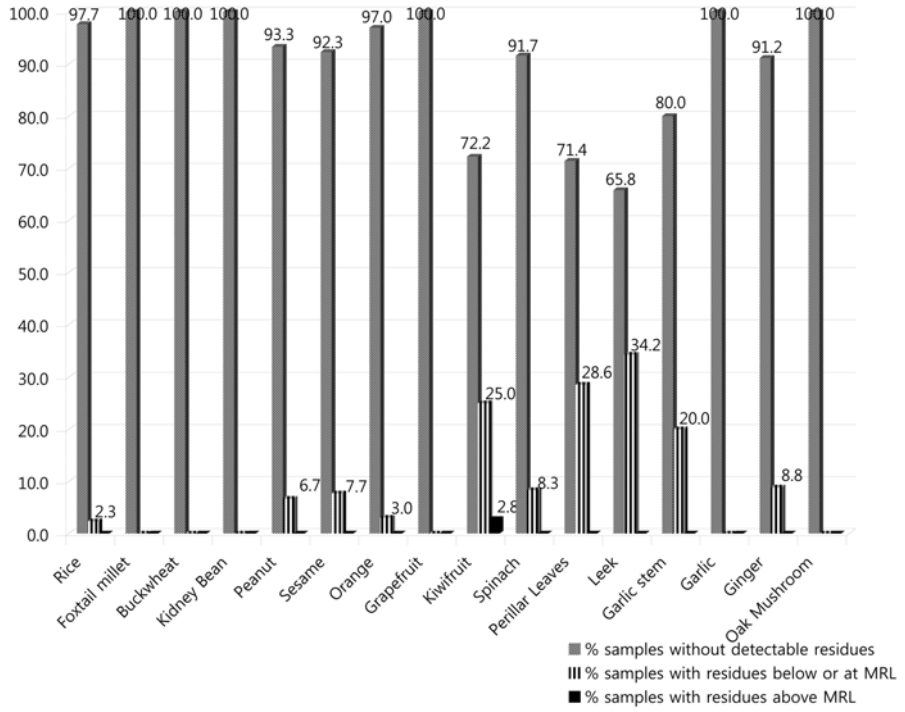

Fig. 2. Result of pesticide residues by sample.

류 수준은 Table 6과 같다. 잔류허용기준을 초과한 키위의 경우 phenthoate가 허용기준 0.2 mg/kg 에 0.6 mg/kg 이 검출되어 기준치 대비 3배 정도 초과하였다. 검출된 phentoate는 organophosphate계 살충제로 살충력이 강하며 적용해충 범위가 넓어 주로 벼의 이화명나방 등의 방제약제로 쓰이며 감귤, 사과, 밤, 오이, 소나무 등에 널리 사용된다. organophosphate계 살충제의 경우, 약제 살포 후 광선이나 기타 요인에 의해 소실이 빠른 편이고 동·식물 체내에서 분해가 빠르고 광선에 의한 분해가 빠른 특성이 있어 약제의 잔효성이 짧은 편이다. 또한 약해가 비교적 적은 편이라 약

Table 6. Concentration of determined pesticides and its MRL

Sample	Pesticide	Amount (mg/kg)	MRL (mg/kg)
Rice	Fenobucarb	0.1	0.5
	EPN	0.1	0.1
Peanut	Endosulfan sulfate	0.01	0.05
Sesame	Metalaxyl	0.1	0.1
	Parathion-ethyl	0.03	0.05
Orange	Chlorpyrifos	0.1	0.3
Kiwifruit	Deltamethrin	0.01	0.05
	Fenitrothion	0.01	0.05
	Iprodione	0.1~1.7	5.0
	Methidathion	0.03	0.05
	Pendimethalin	0.01	0.05
	Phenthoate	0.6	0.2
	Procymidone	0.1~0.2	7.0
Spinach	Bifenthrin	0.1	2.0
	Cyhalothrin	0.4	0.5
	Deltamethrin	0.2	0.5
	Procymidone	0.2	5.0
	Tralomethrin	0.2	0.5
Perilla leaves	Isoprothiolane	0.1	0.2
	Metalaxyl	0.1	0.5
	Myclobutanil	0.2~0.7	1.0
	Oxyfluorfen	0.01	0.05
	Procymidone	0.1~0.3	5.0
	Tebufenpyrad	0.1	5.0
Leek	Chlorothalonil	0.2	1.0
	Cyhalothrin	0.1	2.0
	Diethofencarb	0.1	20.0
	Diniconazole	0.04	0.05
	Parathion-ethyl	0.1	0.3
	Procymidone	0.1~4.8	5.0
	Pyridalyl	0.2	0.5
	Tebufenpyrad	0.04	0.05
Garlic stem	Chlorothalonil	0.1	1.0
	Iprodione	0.1	0.1
	Pendimethalin	0.04	0.05
	Prochloraz	0.04	0.05
	Procymidone	0.1	5.0
Garlic	Endosulfan sulfate	0.1	0.1

제에 따라 식물의 생육을 좋게 하는 효과도 있다. 본 실험에서 검출된 phenthoate는 한국작물보호협회의 농약사용지침서[26]에 사용이 등록되지 않은 키위에서 기준치 이상 검출된 것으로 등록되어 있는 감귤의 노린재류 방제약제를 혼용하여 사용된 것으로 추측된다. 키위의 phenthoate을 제외하고 검출된 농약의 잔류 수준은 허용기준 대비 평균 30% 정도 수준을 보였다.

농약성분별 잔류농약 현황

분석대상 농약 172종 중 procymidone 등 25건의 농약이 검출되었으며(Table 7), 검출 농약의 분포는 Fig. 3에 나타내었다. 검출된 농약 중 iprodione과 procymidone은 5회 이상으로 높은 검출빈도를 보였다. 키위와 마늘쫑에서 검출된 iprodione은 dicarboximide 계통의 살균제로 주로 사과의 점무늬낙엽병 및 배의 검은무늬병 방제약제로 쓰이고 사과, 배, 포도, 딸기, 고추, 오이, 마늘 등에 널리 사용되며 적용작물 및 적용대상 범위가 넓은 농약성분 중 하나이다. 가장 검출빈도가 높은 procymidone은 dicarboximide 계통의 침투성 살균제로 잿빛곰팡이병 방지에 주로 사용되며 딸기, 고추, 오이, 부추, 토마토, 포도 등에 적용되는 성분이다. 특히 이 농약은 가수분해 및 미생물에 의한 분해에 안정한 화합물로 작물에 흡착되기 쉬우며 침투이행

Table 7. Result of samples by pesticide

No.	Pesticide	% Sample with no residue detected	No. of samples with residues below or at MRL	% samples with detected residues below or at MRL	No. of samples with residues above MRL	% samples with residues above MRL
1	Bifenthrin	99.8	1	0.2	0	0.0
2	Chlorothalonil	99.4	3	0.6	0	0.0
3	Chlorpyrifos	99.8	1	0.2	0	0.0
4	Cyhalothrin	99.6	2	0.4	0	0.0
5	Deltamethrin	99.4	3	0.6	0	0.0
6	Diethofencarb	99.8	1	0.2	0	0.0
7	Diniconazole	99.8	1	0.2	0	0.0
8	Endosulfan sulfate	99.2	4	0.8	0	0.0
9	EPN	99.8	1	0.2	0	0.0
10	Fenitrothion	99.8	1	0.2	0	0.0
11	Fenobucarb	99.8	1	0.2	0	0.0
12	Iprodione	98.6	7	1.4	0	0.0
13	Isoprothiolane	99.8	1	0.2	0	0.0
14	Metalaxyl	99.6	2	0.4	0	0.0
15	Methidathion	99.6	2	0.4	0	0.0
16	Myclobutanil	99.6	2	0.4	0	0.0
17	Oxyfluorfen	99.8	1	0.2	0	0.0
18	Parathion-ethyl	99.6	2	0.4	0	0.0
19	Pendimethalin	99.6	2	0.4	0	0.0
20	Phenthoate	100.0	0	0.0	1	0.2
21	Prochloraz	99.8	1	0.2	0	0.0
22	Procymidone	96.5	18	3.5	0	0.0
23	Pyridalyl	99.8	1	0.2	0	0.0
24	Tebufenpyrad	99.6	2	0.4	0	0.0
25	Tralomethrin	99.8	1	0.2	0	0.0

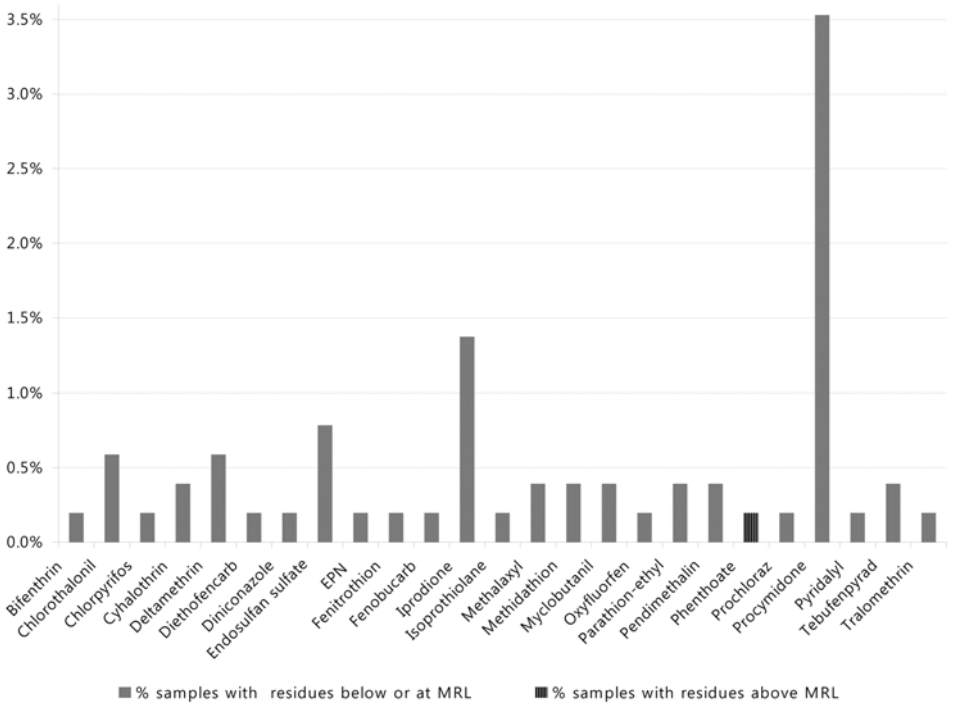

Fig. 3. Result of samples by pesticide.

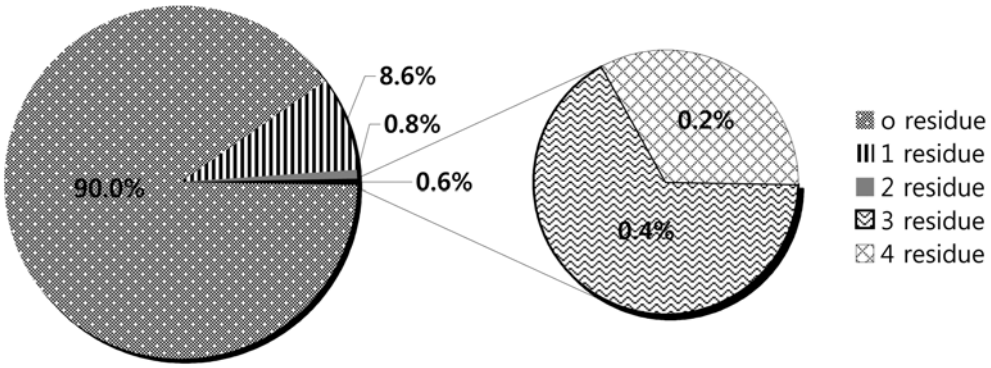

Fig. 4. Multiple residue samples, number of different pesticides detected per sample.

Table 8. Detected pesticides of unregistered commodity

Pesticide	Use	Detected commodity	Applied commodity
Chlorothalonil	Fungicide	Garlic stem, Leek	Tangerine, Apple, Pepper, Potato, Garlic etc
Cyhalothrin	Insecticide	Spinach, Leek	-
Deltamethrin	Insecticide	Spinach	Tangerine, Apple, Pepper, Cucumber, Korean cabbage etc
Diethofencarb	Fungicide	Leek	Strawberry, Grape, Cucumber
Diniconazole	Fungicide	Leek	Apple, Pear, Lawn
Endosulfan sulfate	Insecticide	Peanut, Ginger	Tobacco, Mulberry tree
EPN	Insecticide	Rice	Apple, Pear, Tobacco
Fenitrothion	Insecticide	Kiwifruit	Apple, Pear, Persimmon, Grape, Tangerine, Tea etc
Iprodione	Fungicide	Kiwifruit, Garlic stem	Apple, Pear, Persimmon, Strawberry, Pepper, Cucumber etc
Isoprothiolane	Fungicide	Perilla leaves	-
Metalaxyl	Fungicide	Perilla leaves	Sesame, Korean cabbage, Pepper, Lawn etc
Methidathion	Insecticide	Kiwifruit	Tangerine, Apple, Cucumber, Eggplant, Tea
Myclobutanil	Fungicide	Perilla leaves	Apple, Water melon, Cucumber, Welsh onion, Korean melon, Pepper etc
Oxyfluorfen	Herbicide	Perilla leaves	Apple, Pear, Tangerine, Grape, Garlic, Lawn etc
Parathion-ethyl	Insecticide	Leek, Sesame	Apple, Rice, Garlic, Onion, Peanut
Pendimethalin	Herbicide	Kiwifruit	Barley. Korean cabbage, Pepper, Potato, Garlic, Strawberry etc
Phenthoate	Insecticide	Kiwifruit	Chestnut, Rice, Apple, Cucumber, Tangerine etc
Prochloraz	Fungicide	Garlic stem	Apple, Water melon, Strawberry etc
Procymidone	Fungicide	Perilla leaves, Garlic stem, Spinach, Kiwifruit	Strawberry, Pepper, Cucumber, Tomato, Leek etc
Pyridalyl	Insecticide	Leek	Korean cabbage, Pepper, Welsh onion, Tangerine etc
Tebufenpyrad	Acaricide	Perilla leaves, Leek	Apple, Tangerine, Pear, Grape, Tea etc
Tralomethrin	Insecticide	Spinach	Apple, Tangerine, Korean cabbage, Plum, Chestnut etc

성 및 잔효성의 특징이 있다.

본 연구에서 검출된 농약들은 단독으로 검출되는 경우가 대부분이나 2종 이상의 농약이 동시에 검출되기도 하였다(Fig. 4). 이는 혼합제의 농약이 사용되거나 토양으로부터 기인되었을 가능성, 주변의 다른 농작물에 살포된 농약에의 오염, 농작물간 교차오염, 저장기간 중에의 오염, 다른 농약에 오염된 농약이 사용되었을 가능성 등의 원인으로 다성분의 농약이 동시에 검출되는 것으로 예상된다.

일반적으로는 농약사용지침서에 따라 농산물별로 사용가능한 적정 농약을 선택하고 살포해야하는 것이 올바른 방법이나 본 연구에서는 사용 등록이 되지 않은 농약 성분의 검출이 빈번하였다(Table 8). 대부분 해당 농산물에는 사용이 등록되지 않았으나 유사 농산물에는 사용이 가능하여 분류가 유사한 농산물에 잘못 사용된 것이기 때문에 미등록 농약이 빈번하게 검출되는 원인인 것으로 추측되며, 또한 수입농산물의 경우 우리나라에 등록되지 않은 성분

Table 9. Exposure assessment of pesticides in agricultural products

No.	Pesticide	ADI* (mg/person/day)	EDI** (mg/person/day)	EDI (%)
1	Bifenthrin	1.100	6.37E-06	0.001
2	Chlorothalonil	1.650	1.19E-05	0.001
3	Chlorpyrifos	0.550	1.93E-05	0.004
4	Cyhalothrin	1.100	7.59E-05	0.007
5	Deltamethrin	0.550	1.98E-06	0.0004
6	Diethofencarb	7.700	4.03E-06	0.0001
7	Diniconazole	0.110	1.81E-06	0.002
8	Endosulfan	0.330	6.32E-06	0.002
9	EPN	0.077	3.52E-04	0.458
10	Fenitrothion	0.330	1.04E-07	0.00003
11	Fenobucarb	0.660	3.52E-04	0.053
12	Iprodione	3.300	2.52E-05	0.001
13	Isoprothiolane	0.880	7.92E-06	0.001
14	Metalaxyl	4.400	1.57E-05	0.0004
15	Methidathion	0.055	4.84E-07	0.001
16	Myclobutanil	1.650	5.60E-05	0.003
17	Oxyfluorfen	0.165	3.90E-07	0.0002
18	Parathion-ethyl	0.011	9.14E-06	0.083
19	Pendimethalin	5.500	4.02E-07	0.000007
20	Prochloraz	0.550	3.45E-07	0.0001
21	Procymidone	5.500	7.95E-04	0.014
22	Pyridalyl	1.540	8.22E-06	0.001
23	Tebufenpyrad	0.110	6.37E-06	0.006
24	Tralomethrin	0.413	3.31E-05	0.008

*acceptable daily intake
**estimated daily intake

이 검출되기도 한다. 2005년 이후 미적용 농약이 꾸준히 검출되고 있어 농민을 대상으로 농약의 안전한 사용을 위한 교육과 홍보가 보다 적극적으로 이루어져야 할 것으로 생각된다.

검출 농약의 위해평가

본 연구의 결과 농산물 51건에서 총 25종의 농약 성분이 검출되었다. 이 중 phenthoate은 잔류허용기준을 초과하였으며, 이를 제외하고 검출된 농약 24종에 대한 위해성을 알아보기 위해 각 농약의 1일 섭취허용량(acceptable daily intake, ADI)을 이용하여 자체적으로 위해평가를 실시하였다. 즉, 연구결과 검출량을 바탕으로 각 농산물의 식품소비량을 고려하여 1일 섭취량을 구하고, 잔류량의 평균농도를 구하여 국민 평균 체중 55 kg을 고려하여 1일 추정섭취량(estimated daily intake, EDI)과 1인 1일 추정섭취량의 합계를 구하여 ADI 대비 EDI 값(%)을 구하였다(Table 9). 모니터링 결과 검출빈도가 가장 높은 procymidone의 경우, 예상 섭취량을 계산한 결과 1인 1일 섭취허용량 5.500 mg/person/day 대비 1인 1일 추정섭취량이 7.95E-04 mg/person/day로 아주 미미한 수준임을 알 수 있었다. EPN이 ADI를 고려할 경우 가장 많은 양을 섭취하는 것으로 나타났으나, procymidone과 같이 1인 1일 섭취허용량 0.077 mg/person/day 대비 1인 1일 추정섭취량 3.52E-04 mg/person/day로 아주 미미한 수준임을 확인 할 수 있었다. 본 연구에서 검출된 농약 24종 모두 ADI 대비 위해도가 아주 낮은 것으로 조사되었으며, 이는 세척 및 조리 등의 가공 과정으로 거치는 경우 그 위해도는 더욱 낮아질 것으로 예상된다. 따라서 본 연구에서 검출된 농약 24종의 위해도는 매우 낮은 수준인 것으로 판단된다.

요 약

국내 유통 농산물 16품목 (쌀, 조, 메밀, 강낭콩, 땅콩, 참깨, 오렌지, 자몽, 키위, 시금치, 들깻잎, 부추, 마늘쫑, 마늘, 생강, 표고버섯)을 대상으로 다성분 분석농약 172종을 분석하여 농약 잔류실태를 조사하였다. 조사대상 농산물 510건 중 대부분의 농산물인 459건 (90.0%)의 농산물은 농약이 검출되지 않았으며, 51건 (10.0%)의 농산물에서 농약이 검출되었으나 대부분 잔류허용기준 미만으로 검출되었다. 들깻잎, 부추 등 엽채류의 검출빈도가 높은 편이었으

나 대부분 잔류허용기준 미만으로 검출되었고, 키위에서 phenthoate이 잔류허용기준 이상으로 검출되었다. 또한 검출된 농약 24종에 대한 위해평가를 수행한 결과 위해도는 매우 낮은 것으로 조사되어 유통 농산물에 대한 농약의 검출량은 대부분 잔류허용기준 미만으로 비교적 안전한 수준으로 관리가 이루어지고 있는 것으로 판단되었다. 앞으로 지속적이고 체계적인 유통 농산물 조사 연구사업으로 농약 잔류허용기준 준수 여부의 적합성을 판단하기 위한 기초 자료로 축적될 것으로 사료된다.

참고문헌

1. U.S. Food and Drug Administration : Pesticide Program, Residue Monitoring, (2000, 2002).
2. U.S. Food and Drug Administration : Food and Drug Administration Pesticide Program Residue Monitoring, (2001, 2003).
3. U.S. Food and Drug Administration : Food and Drug Administration Pesticide Program Residue Monitoring 2002, (2004).
4. U.S. Food and Drug Administration : Food and Drug Administration Pesticide Program Residue Monitoring 2003, (2005).
5. U.S. Food and Drug Administration : Food and Drug Administration Pesticide Program, Residue Monitoring 2004~2006, (2008).
6. U.S. Food and Drug Administration : Food and Drug Administration Pesticide Program, Residue Monitoring 2007, (2009).
7. European Commission : Monitoring of Pesticide Residues in Products of Plant Origin in the European Union, Norway and Iceland and Liechtenstein 2000 Report, SANCO/687/02 final, (2002).
8. European Commission : Monitoring of Pesticide Residues in Products of Plant Origin in the European Union, Norway and Iceland and Liechtenstein 2001 Report, SANCO/20/03 final, (2003).
9. European Commission : Monitoring of Pesticide Residues in Products of Plant Origin in the European Union, Norway and Iceland and Liechtenstein 2002 Report, SANCO/17/04 final, (2004).
10. European Commission : Monitoring of Pesticide Residues in Products of Plant Origin in the European Union, Norway and Iceland and Liechtenstein 2003 Report, (2005).
11. European Commission : Monitoring of Pesticide Residues in Products of Plant Origin in the European Union, Norway and Iceland and Liechtenstein 2004 Report, (2006).
12. European Commission : Monitoring of Pesticide Residues in Products of Plant Origin in the European Union, Norway and Iceland and Liechtenstein 2005 Report, (2007).
13. European Commission : Monitoring of Pesticide Residues in Products of Plant Origin in the European Union, Norway and Iceland and Liechtenstein 2006 Report, (2008).
14. EFSA Scientific Report : 2007 Annual Report on Pesticide Residues according to Article 32 of Regulation (EC) No 396/20051 Prepared by Pesticides Unit (PRAPeR) of EFSA (Question No EFSA-Q-2008-714), 2009.
15. 일본식품위생협회 : 생노동성 생활위생국 식품화학 관련 식품 중 잔류농약, (1999).
16. Ju-mei Chang, Tay-hwa Chen and Tony J. Fang : Pesticide Residue Monitoring in Marketed Fresh Vegetables and Fruits in Central Taiwan (1999-2004) and an Introduction to the HACCP System. J. Food and Drug Analysis, 13, 368-376, (2005).
17. 식품의약품안전청 : 식품의약품안전청연구보고서, (2001).
18. 식품의약품안전청 : 식품의약품안전청연구보고서, (2002).
19. 식품의약품안전청 : 식품의약품안전청연구보고서, (2003).
20. 식품의약품안전청 : 식품의약품안전청연구보고서, (2004).
21. 식품의약품안전청 : 식품의약품안전청연구보고서, (2005).
22. 식품의약품안전청 : 식품의약품안전청연구보고서, (2006).
23. 식품의약품안전청 : 식품의약품안전청연구보고서, (2007).
24. 식품의약품안전청 : 식품의약품안전청연구보고서, (2008).
25. 식품의약품안전청 : 식품공전 시험법, (2009).
26. 한국작물보호협회 : 2007 농약사용지침서, (2007).