

LC/MS/MS를 이용한 국내 유통 농산물의 잔류농약 실태조사

김미옥 · 황혜신 · 임무송¹ · 흥지은¹ · 김순선 · 도정아² · 최동미³ · 조대현*

경인지방식품의약품안전청 시험분석센터 유해물질분석과, ¹경인지방식품의약품안전청 시험분석센터 수입식품분석과,
²식품의약품안전청 식품의약품안전평가원, ³식품의약품안전청 식품기준부

Monitoring of Residual Pesticides in Agricultural Products by LC/MS/MS

Mi Ok Kim, Hye Shin Hwang, Moo Song Lim¹, Jee Eun Hong¹, Soon Sun Kim, Jung-Ah Do²,
Dong Mi Choi³, and Dae Hyun Cho*

Hazardous Substances Analysis Division, Center for Food and Drug Analysis, Gyeongin Regional Korea Food and Drug Administration

¹Imported Food Analysis Division, Center for Food and Drug Analysis, Gyeongin Regional Korea Food and Drug Administration

²National Institute of Food and Drug Safety Evaluation, Korea Food & Drug Administration

³Food Safety Bureau, Korea Food & Drug Administration

Abstract This survey was carried out to estimate pesticide residue levels in commercial agricultural products in the year 2009. Residues were examined in 16 commodities (rice, foxtail millet, buckwheat, kidney beans, peanuts, sesame, oranges, grapefruit, kiwifruit, spinach, perilla leaves, leeks, garlic stem, garlic, ginger, and oak mushroom) collected from 22 provinces in Korea. Analyses were performed by multi-methods capable of detecting up to 60 pesticides by LC/MS/MS. A total of 510 samples were collected and analyzed. Of the samples, 96.1% contained no detectable pesticide residues. Detectable residues at or below the MRLs were found in 3.5% of the samples. However, in 0.4% of the samples (spinach and leeks), residue (ethaboxam and fluquinconazole) levels exceeded the MRLs. Furthermore, intake assessments of 7 kinds of pesticide residues were carried out, excluding those exceeding the MRLs. The results showed that the ratios of EDI (estimated daily intake) to ADI (acceptable daily intake) were 0.0001-0.0006%, which indicates that the detected pesticide residues were in a safe range. It is concluded that residual pesticides in agricultural products are properly controlled in Korea.

Key words: pesticide, monitoring, agricultural product, LC/MS/MS

서 론

농업에 있어 농약은 농산물의 생산성 증진과 농작물 재배의 편리성 등으로 인해 없어서는 안 될 중요한 농자재로 사용되고 있다. 그러나 이러한 유익성과 함께 농약이 남용 또는 오용될 경우 농산물에 잔류하여 인체에 해를 끼칠 우려가 있다. 농약이 농산물에 잔류하고 이를 계속적으로 섭취할 경우 체내에 축적되어 만성 독성을 유발할 수 있으며, 특히 농약이 잔류기준을 초과하여 잔존하는 농산물을 매일 섭취하는 경우 인체에 위해를 끼칠 수 있으므로 농산물에 잔존하는 농약에 대한 철저한 사후관리와 감시체계가 반드시 필요하다. 따라서 각 국가별로 자국의 농산물에 대한 잔류농약 모니터링을 통해 잔류농약의 안전성을 평가하고 잔류허용기준을 설정하여 규제하고 있다.

우리나라에서는 국내에서 유통되고 있는 농산물의 안전성 관리를 위해 국가차원의 잔류농약 모니터링 사업을 지속적으로 실

시해 오고 있다. 잔류농약 모니터링을 통해 국내 유통 농산물의 농약 잔류현황을 파악하고, 농산물 및 식품의 잔류허용기준을 설정하여 규제해 오고 있다. 1968년 국가차원의 잔류농약 모니터링 사업이 시작된 이래로 현재까지 계속적으로 모니터링 사업을 수행해 왔으며, 특히 2004년 ‘국가 잔류농약 안전관리망 구축’ 사업의 일환으로 중장기적 계획에 따라 유통 농산물에 대한 잔류농약 모니터링 사업을 수행해 오고 있다. 2004년 모니터링 결과 11.8%의 검출률을 나타내었으며, 허용 기준을 초과한 농산물은 3.2%였다. 2005년에는 5.0%의 검출률을 나타내었으며, 허용 기준치 초과 농산물은 1.6%였다(1-4). 고감도 검출이 가능한 MS/MS 장비가 도입된 2006년에는 이전에 비해 검출율은 증가하였으나 이후 점차 감소하는 경향을 나타내어 2006년 27.3%, 2007년 24.7%, 2008년 12.1%의 검출률을 나타내었으며, 부적합률 또한 2006년 2.7%, 2007년 2.1%, 2008년 0.1%로 감소하는 경향을 나타내었다(5-7).

세계 각국에서도 유통 식품에 대한 농약 안전성을 확보하기 위해 매년 모니터링 사업을 실시하여, 그 결과를 식품정책의 기초 자료로 사용하고 있다. 미국에서도 매년 식품의 농약 검출빈도/농도 및 식이로 섭취하는 농약의 총량을 조사하는 모니터링 사업을 수행하여 그 결과를 홈페이지에 공개하고 있으며(8-13), EU에서는 각국의 여건에 따라 조사 대상 농약과 시료를 자유로이 선택하여 모니터링을 실시하고, 그 결과를 취합하여 전체적인 모니터링 결과를 발표하고 있다. 또한 회원국들이 모두 참여하여

*Corresponding author: Dae Hyun Cho, Center for Food and Drug Analysis, Gyeongin Regional Korea Food and Drug Administration, Incheon 402-835, Korea

Tel: 82-32-450-3251

Fax: 82-32-429-3388

E-mail: dhcho@kfda.go.kr

Received June 8, 2010; revised August 23, 2010;

accepted September 1, 2010

공통으로 조사 대상농약과 시료를 결정하여 합동으로 모니터링을 시행하고 있다(14-20). 일본은 후생노동성을 중심으로 지방위생연구소와의 협력으로 전국적으로 식품중의 농약 안전성 여부를 조사하여 그 결과를 국내와 수입 식품, 농약의 잔류 허용기준치의 설정 여부에 등에 따라 세분화하여 결과치를 집계하고 있다(21).

이와같이 농산물 중 잔류농약에 대한 안전성을 확보하기 위한 노력에도 불구하고, 생활수준의 향상과 더불어 안전한 먹거리에 대한 국민들의 요구는 갈수록 높아지고 있다. 또한 잔류농약에 대한 환경과 먹거리 오염에 대한 위험성을 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.

이에 본 연구에서는 전국 22개 지역으로부터 수거된 농산물 16종을 대상으로 하여, LC/MS/MS로 동시에 분석 가능한 60종 농약에 대한 농약 잔류실태를 조사하여 우리나라 시중 유통 농산물의 농약으로 부터의 안전성을 평가하고자 하였다.

재료 및 방법

시료

대상 농산물은 2004년 식품의약품안전청 용역과제 ‘식품중 농약잔류기준 체계개선 연구’중 식품소비량을 근거로 대분류를 고려하여 식품섭취량 순위로 선정되었다(22). 쌀, 조, 메밀, 강낭콩, 땅콩, 참깨, 오렌지, 자몽, 키위, 시금치, 들깻잎, 마늘, 마늘쫑, 부추, 생강, 표고버섯의 총 16종이 이에 해당되며, 이는 식품의약품안전청의 2005년-2009년 ‘국가 잔류농약 안전관리망 구축’ 계획에 따른 2009년 잔류농약 모니터링 대상 농산물이다. 시료는

Table 1. Commodity and number of samples collected and analyzed

Type	Commodity	No. of sample
Cereal grains	Rice	43
	Foxtail millet	34
	Buckwheat	18
Beans	Kidney bean	29
	Peanut	15
Nuts and Seeds	Sesame	26
	Orange	33
Fruits	Grapefruit	31
	Kiwifruit	36
	Spinach	36
Vegetables	Perilla leaves	35
	Leek	38
	Garlic stem	35
	Garlic	34
	Ginger	34
Mushrooms	Oak mushroom	33
Total		510

전국의 지역별 인구분포를 조사하여 인구 260,000명 이상 거주 지역 중 각 도의 도시 분포를 고려하여 22개 지역을 선정하고, 지역별 인구수에 비례하여 수거량을 결정하였다. 이후 각 지역별 대형유통마트와 백화점 등에서 유통 중인 농산물 16종은 3-10월에 걸쳐 구입하였으며, 각 품목별 유통시기를 고려하여 수거시기를 결정하였다. 각 지역별로 수거된 시료 총 510건을 분

Table 2. Pesticides for LC/MS/MS analysis

(a) Pesticides for LC/MS/MS analysis-Positive mode

1. Acetamiprid	19. Fenpyroximate	37. Pyraclostrobin
2. Aldicarb	20. Ferimzone	38. Pyrazolate
3. Amisulbrom	21. Fluacrypyrim	39. Pyribenzoxim
4. Azafenidin	22. Flubendiamide	40. Pyributicarb
5. Azoxystrobin	23. Flufenacet	41. Pyrimethanil
6. Bendiocarb	24. Fluquinconazole	42. Pyriproxyfen
7. Benzoximate	25. Forchlorfenuron	43. Pyroquilon
8. Boscalid	26. Isopropcarb	44. Quinoclamine
9. Butocarboxim	27. Mepanipyrim	45. Tebufenozide
10. Carbaryl	28. Metamifop	46. Thenylchlor
11. Carbofuran	29. Methabenzthiazuron	47. Thiacloprid
12. Chlorantraniliprole	30. Methiocarb	48. Thiamethoxam
13. Clothianidin	31. Methomyl	49. Thiodicarb
14. Cyazofamid	32. Methoxyfenozide	50. Tricyclazole
15. Cymoxanil	33. Metolcarb	51. Trifloxystrobin
16. Dimethomorph	34. Oxamyl	52. Trimethacarb 2,3,5-
17. Ethaboxam	35. Oxaziclomefon	53. Trimethacarb 3,4,5-
18. Ethofencarb	36. Propoxur	

(b) Pesticides for LC/MS/MS analysis-Negative mode

1. Chromafenozide	4. Hexaflumuron	7. Tiadinil
2. Fluazinam	5. Lufenuron	
3. Flufenoxuron	6. Teflubenzuron	

Table 3. Analytical condition of LC/MS/MS

(a) Analytical condition of LC/MS/MS-Positive mode

Column	Unison UK-C18 (2.0×100 mm, 3 μm, Imtakt)																					
Detector	Thermo TSQ Quantum Ultra																					
A:	water+0.1% formic acid, 2 mM ammonium acetate																					
B:	99% MeCN+0.1% formic acid, 2 mM ammonium acetate																					
Mobile phase	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Time (min)</th> <th>A (%)</th> <th>B (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>90</td><td>10</td></tr> <tr><td>1</td><td>90</td><td>10</td></tr> <tr><td>8</td><td>0</td><td>100</td></tr> <tr><td>13</td><td>0</td><td>100</td></tr> <tr><td>17</td><td>90</td><td>10</td></tr> <tr><td>20</td><td>90</td><td>10</td></tr> </tbody> </table>	Time (min)	A (%)	B (%)	0	90	10	1	90	10	8	0	100	13	0	100	17	90	10	20	90	10
Time (min)	A (%)	B (%)																				
0	90	10																				
1	90	10																				
8	0	100																				
13	0	100																				
17	90	10																				
20	90	10																				
Flow rate	0.2 mL/min																					
Ion source	API (ESI)																					
Gas	Sheath Gas (Nitrogen, 40 Arb.), Ion Sweep Gas (Nitrogen, 15 Arb.)																					
Spray voltage	(+) ve 4300 V																					
Collision gas	Argon 1.5 mTorr																					

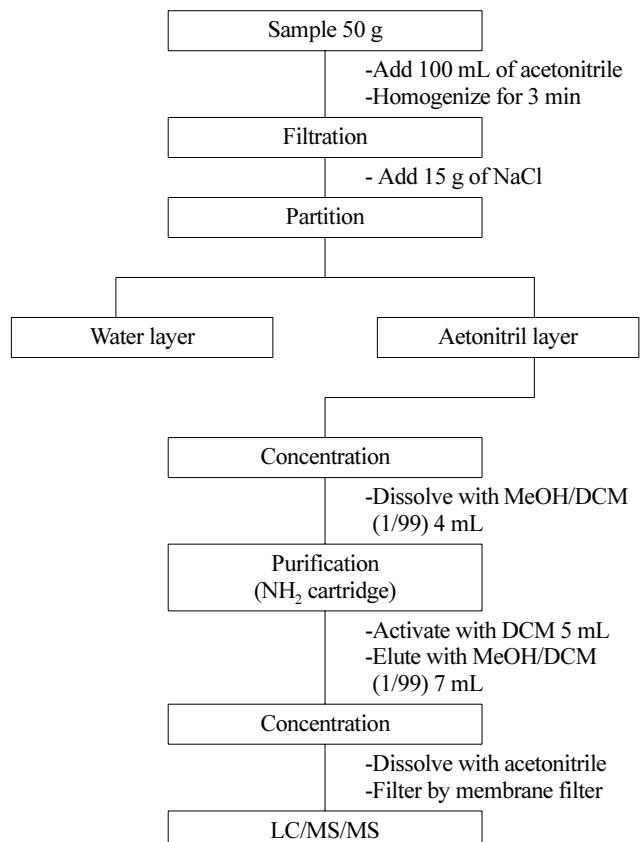
(b) Analytical condition of LC/MS/MS-Negative mode

Column	Unison UK-C18 (2.0×100 mm, 3 μm, Imtakt)																					
Detector	Thermo TSQ Quantum Ultra																					
A:	water+0.1% formic acid, 2 mM ammonium acetate																					
B:	99% MeCN+0.1% formic acid, 2 mM ammonium acetate																					
Mobile phase	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Time (min)</th> <th>A (%)</th> <th>B (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>40</td><td>60</td></tr> <tr><td>1</td><td>40</td><td>60</td></tr> <tr><td>5</td><td>0</td><td>100</td></tr> <tr><td>10</td><td>0</td><td>100</td></tr> <tr><td>12</td><td>40</td><td>60</td></tr> <tr><td>15</td><td>40</td><td>60</td></tr> </tbody> </table>	Time (min)	A (%)	B (%)	0	40	60	1	40	60	5	0	100	10	0	100	12	40	60	15	40	60
Time (min)	A (%)	B (%)																				
0	40	60																				
1	40	60																				
5	0	100																				
10	0	100																				
12	40	60																				
15	40	60																				
Flow rate	0.2 mL/min																					
Ion source	API (ESI)																					
Gas	Sheath Gas (Nitrogen, 40 Arb.), Ion Sweep Gas (Nitrogen, 15 Arb.)																					
Spray voltage	(-) ve 3000 V																					
Collision Gas	Argon 1.5 mTorr																					

석하였으며, 시료별 수거 건수는 Table 1과 같다. 시료는 상했거나 원형이 훼손되지 않고 숙성정도와 크기가 일정한 범위에서 수거하였다. 곡류, 콩류, 견과종실류 및 기타 견조 유통 식품을 제외한 과실류, 채소류는 냉장 유통되어 신선도가 유지되고 있는 제품을 선택하여 수거하였다. 시료 채취 후 냉장 상태를 유지하면서 즉시 실험실로 이동시키고, 수거된 시료 전량을 균질화하여 약 100 g 단위로 밀폐 용기에 담아 냉동실에 보관하여 시료로 사용하였다.

시약 및 표준품

본 연구에서는 LC/MS/MS로 동시분석 가능한 성분 60종을 선정하여 acetamiprid등의 positive mode 53종과 chromafenozide 등

**Fig. 1. Schematic diagram for residual pesticide analysis.**

의 negative mode 7종으로 각각 나누어 분석하였으며, 대상성분 60종은 Table 2에 나타내었다. 60종의 농약 표준품은 Dr. Ehrenstofer GmbH(Augsburg, Germany) 및 Wako Chemicals USA, Inc.(Richmond, VA, USA)사로부터 구입하여 사용하였으며, 시료 전처리 과정 중 추출 및 정제를 위하여 사용한 acetonitrile(Merk, Germany), methanol(Merk, Darmstadt, Germany), dichloromethane (Merk, Darmstadt, Germany)의 유기용매는 잔류농약 분석용 특급 시약(pesticide residue analysis grade)을 사용하였다. 또한 시료의 정제 과정을 위해 aminopropyl 카트리지(1 g/6 cc, Waters Co., Milford, MA, USA)를 사용하였다.

표준용액 조제

각각의 농약 표준품 0.02 g 상당량을 정밀히 취하여 acetonitrile 등의 유기용매 20 mL에 녹여 1000 μg/mL 상당의 표준원액을 조제하였다. positive mode 53종과 negative mode 7종의 표준원액을 각각 혼합하고, acetonitrile로 희석하여 10 μg/mL가 되게 한 후 사용 목적에 맞게 적정 농도로 희석하여 사용하였다. 표준원액과 표준용액은 모두 갈색병에 담아 4°C에 보관하여 실험 시마다 희석하여 사용하였다.

시료 추출 및 정제

시료 전처리는 식품공전의 식품 등 잔류농약 시험법 4.1.2.2 다종농약다성분 분석법(Multi class pesticide multi residue methods)-제2법 중 아세토니트릴 추출법으로 처리하였으며 전처리 과정을 Fig. 1에 나타내었다. 시료 50 g(곡류 및 콩류의 경우 물 30 mL를 넣고 2시간 방지) acetonitrile 100 mL를 넣은 후 혼합추출분쇄기로 2-3분간 균질화 하였다. 이를 여지가 깔려있는 부크너 깔때

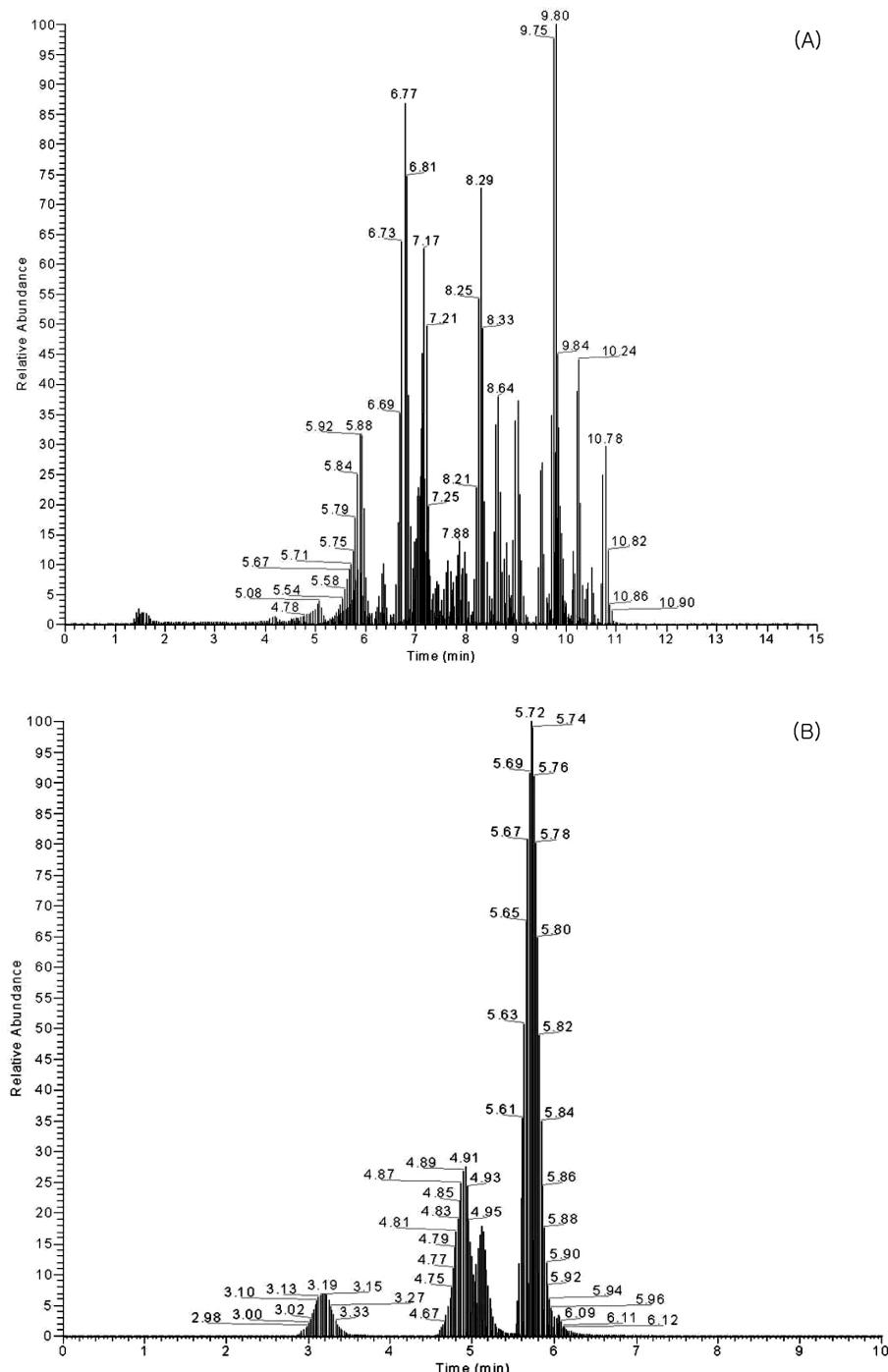


Fig. 2. Total ion chromatogram of LC/MS/MS: (A) 53 types of pesticides in the positive ion mode (B) 7 types of pesticides in the negative ion mode.

기로 김압여과하고, 여액에 염화나트륨 10-15 g 넣고 1분간 세게 흔들어 섞는다. 약 1시간 정치하여 아세토니트릴과 물 총을 분리 시킨 후, 상동액(아세토니트릴총)을 취하여 40°C 이하의 수욕 중에서 김압농축하여 용매를 날려버린다. 잔류물을 1% methanol/dichloromethane 4 mL에 녹여 준비한다. 이를 미리 5 mL의 dichloromethane으로 활성화시킨 aminopropyl 카트리지에 시료용액을 넣고, 초당 1-2방울 정도로 용출시켜 받는다. 카트리지가 젖어있는 상태에서 1% methanol/dichloromethane 7 mL로 용출시켜 농축한 후 acetonitrile에 녹여 일정량으로 한 후 맴브레인 필터 (PTFE, 0.45 μm)로 여과하여 시험용액으로 하였다.

기기분석

60종 농약을 대상으로한 기기분석은 Triple quadrupole LC/MS/MS(TSQ Quantum Ultra, Thermo Electron Co., Waltham, MA, USA)를 사용하였으며, 칼럼은 Unison UK-C18(2.0 m×100 mm, 3 μm, Imtakt, Japan)를 사용하였고, 이동상의 유속은 0.2 mL/min 이었다. LC/MS/MS는 positive mode와 negative mode로 나누어 2 회 분석하였으며, 기기분석 조건은 Table 3에 나타내었다. LC/MS/MS 분석 대상 농약 60종에 대한 TIC와 MRM 조건은 각각 Fig. 2와 Table 4에 나타내었다.

Table 4. Analytical condition of the MRM transition of LC-MS/MS

No.	Pesticide	RT (min)	M.W.	Polarity	Precusorion	MRM1	CE1 (eV)	MRM2	CE2 (eV)	MRM3	CE3 (eV)
1	Acetamiprid	5.85	384.51	+	223.1	90	33	99	36	126	20
2	Aldicarb	6.44	190.26	+	208.1	89	15	100	35	191	5
3	Amisulbrom	9.75	466.31	+	466.1	466	17				
4	Azafenidin	7.49	338.19	+	338	150	31	178	26	214	21
5	Azoxystrobin	8.29	403.39	+	404.1	172	52	183	39	372	14
6	Bendiocarb	7.07	223.23	+	224	81	33	109	19	167	10
7	Benzoximate	9.85	363.79	+	364.1	105	31	184	33	199	11
8	Boscalid	8.46	343.21	+	343	112	39	140	21	307	19
9	Butocarboxim	6.22	190.26	+	191	47	27	59	45	75	9
10	Carbaryl	7.28	201.22	+	202.1	117	24	127	29	145	11
11	Carbofuran	7.10	221.26	+	222.18	123	22	165	12		
12	Chlorantraniliprole	9.75	483.15	+	483.12	239	22	442	6		
13	Chromafenozide	3.62	394.51	-	393.25	149	24	105	39	185	7
14	Clothianidin	5.48	249.68	+	250	113	29	132	16	169	12
15	Cyazofamid	9.14	324.78	+	325	216	23	261	10	280	16
16	Cymoxanil	9.85	198.18	+	199	113	35	141	27	184	19
17	Dimethomorph	7.84	387.86	+	388.1	139	33	165	32	301	20
18	Ehaboxam	7.21	320.43	+	321	183	23	200	26	237	18
19	Ethiofencarb	7.42	225.31	+	226.1	51	65	77	43	107	16
20	Fenpyroximate	10.78	421.49	+	422.2	138	32	214	29	366	15
21	Ferimzone	6.77	254.33	+	255.2	117	29	124	21	132	20
22	Fluacrypyrim	9.80	426.39	+	426.92	118	53	117	42	145	29
23	Fluazinam	5.72	465.14	-	463	387	19	398	19	416	22
24	Flubendiamide	8.91	682.39	+	683.15	274	29	408	13		
25	Flufenacet	8.87	363.33	+	364	109	34	124	32	152	20
26	Flufenoxuron	6.05	488.77	-	487	304	23	411	19	467	13
27	Fluquinconazole	8.50	376.17	+	376	198	46	124	43	307	25
28	Forchlorfenuron	7.24	247.68	+	248	93	34	129	17	155	16
29	Hexaflumuron	4.89	461.14	-	459	439	15	175	39	276	22
30	Isopropcarb	7.65	193.24	+	194.1	77	33	95	15	152	5
31	Lufenuron	5.74	511.16	-	509	175	43	326	20	339	16
32	Mepanipyrim	8.81	223.27	+	224.1	104	27	106	26	131	23
33	Metamifop	9.75	440.86	+	441.22	103	41	288	18		
34	Methabenzthiazuron	7.17	221.27	+	222	124	30	150	34	165	17
35	Methiocarb	8.13	225.31	+	226	77	42	91	33	121	19
36	Methomyl	4.56	162.21	+	163.1	58	20	73	30	106	10
37	Methoxyfenozide	8.64	368.47	+	369.2	105	43	149	18	313	5
38	Metolcarb	6.79	165.19	+	166.1	91	26	94	31	110	11
39	Oxamyl	4.19	219.26	+	237.1	72	18	90	5	220	5
40	Oxaziclomefone	10.24	376.28	+	376.1	133	32	161	27	190	15
41	Propoxur	7.02	209.24	+	210.07	93	25	111	14	168	5
42	Pyraclostrobin	9.52	387.82	+	388.2	149	30	163	25	296	13
43	Pyrazolate	9.65	439.31	+	439	145	53	173	21	249	30
44	Pyribenzoxim	10.17	609.59	+	610.3	189	32	413	15		
45	Pyributicarb	10.49	330.44	+	331.1	91	25	105	37	108	31
46	Pyrimethanil	7.97	199.11	+	200.1	77	41	82	26	107	25
47	Pyriproxyfen	10.41	321.37	+	322.1	96	16	129	31	185	23
48	Pyroquilon	6.35	173.21	+	174.1	105	33	117	31	132	23
49	Quinoclamine	6.85	207.61	+	208.1	89	40	105	27	77	35
50	Tebufenozide	9.02	352.47	+	353.2	105	38	133	19	297	5
51	Teflubenzuron	5.11	381.11	-	379	196	25	339	15	359	11
52	Thenylchlor	8.90	324.84	+	324	59	38	97	42	127	17
53	Thiacloprid	6.34	252.72	+	253	99	39	126	21	186	14

Table 4. Continued

No.	Pesticide	RT (min)	M.W.	Polarity	Precusorion	MRM1	CE1 (eV)	MRM2	CE2 (eV)	MRM3	CE3 (eV)
54	Thiamethoxam	5.04	291.71	+	292	108	40	181	23	211	13
55	Thiodicarb	6.84	354.47	+	355	73	56	79	31	88	16
56	Tiadinil	3.19	267.70	-	266	71	17	178	19	238	15
57	Tricyclazole	5.88	189.24	+	190	92	35	109	34	136	28
58	Trifloxystrobin	9.78	408.37	+	409.2	116	32	145	41	186	17
59	Trimethacarb 2,3,5	7.64	193.24	+	194.1	107	34	122	25	137	11
60	Trimethacarb 3,4,5	7.64	193.24	+	194	107	38	122	27	137	13

회수율, 검출한계 및 정량한계의 측정

분석법 검증을 위하여 대상 농산물의 대분류별로 곡류에서는 현미, 두류는 강낭콩, 과실류에서는 오렌지, 채소류는 들깻잎, 버섯류에서는 표고버섯을 선정하여 회수율 실험을 수행하였다. 회수율 시험은 0.1, 0.5 mg/kg의 두 농도 수준에서 3번복으로 수행하였으며, 적정 회수율 범위는 70-120%, 반복 회수율 수치간 변이계수 20% 이하로 하였다.

검출한계(limits of detection, LOD)와 정량한계(limits of quantification, LOQ)는 각 농도별 표준용액을 분석하여 얻은 크로마토그램을 기초로 하여 LOD는 S/N ratio가 3 이상, LOQ는 S/N ratio 10 이상을 기준으로 측정하였다. 이때 LOQ는 각 농산물별 잔류허용기준을 감안하여 되도록 잔류허용기준의 1/2를 검출할 수 있고, 0.5 mg/kg 이하의 고감도 분석이 되도록 설정하였다.

결과 및 고찰

회수율, 검출한계 및 정량한계

회수율 시험은 제조한 표준품 혼합용액을 시료에 첨가하여 본 연구에서 수행한 실험방법에 따라 수행하였다. LC/MS/MS 대상 농약 60종 성분들의 회수율은 각 농산물마다 상이한 경향을 나타내었으며, 회수율 및 LOD, LOQ는 Table 5에 나타내었다. 대부분의 농산물에서 대상 농약성분의 회수율이 70-120%의 적정 범위를 나타내었으나, 이 범위를 벗어나는 회수율을 나타내는 성분들도 다수 존재하여 이를 개선하기 위한 기준의 개별 시험법의 적용 또는 개별 시험법의 개발이 필요할 것으로 판단되었다.

Table 5. Recovery of pesticides residue by LC/MS/MS

No.	Pesticide	Fortified conc. (mg/kg)	Recovery±SD (%)					LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)
			Hulled rice	Kidney bean	Orange	Perilla leaves	Oak mushroom		
1	Acetamiprid	0.1	92.0±9.6	64.7±2.5	60.7±0.6	78.3±4.2	74.0±4.4	0.003192	0.010638
		0.5	85.7±6.2	60.2±3.7	61.8±3.0	70.8±9.2	66.6±3.4		
2	Aldicarb	0.1	99.0±12.8	62.3±2.1	67.7±9.3	135.7±10.5	113.0±17.4	0.008108	0.027027
		0.5	96.2±17.1	87.5±9.3	78.5±3.4	89.9±11.4	87.1±10.7		
3	Amisulbrom	0.1	116.3±18.0	117.7±16.5	60.3±10.4	81.3±10.7	86.3±9.1	0.003546	0.011820
		0.5	95.1±8.4	93.7±16.7	65.7±8.6	77.8±10.7	97.5±10.8		
4	Azafenidin	0.1	98.3±17.2	89.0±6.2	25.3±3.8	98.0±11.3	97.7±17.0	0.002308	0.007692
		0.5	105.5±21.1	68.5±10.7	21.7±0.6	112.3±4.4	90.3±8.6		
5	Azoxystrobin	0.1	121.7±14.7	93.3±2.3	35.7±3.2	115.3±1.5	92.3±10.7	0.000037	0.000122
		0.5	111.7±16.2	73.5±9.8	48.7±0.8	120.9±1.6	85.6±0.7		
6	Bendiocarb	0.1	69.0±8.5	103.3±13.8	67.3±4.5	70.0±5.0	72.0±13.1	0.005172	0.017241
		0.5	81.9±7.4	91.3±6.3	64.3±2.9	77.5±6.4	73.3±2.8		
7	Benzoximate	0.1	99.0±2.0	119.7±9.2	100.0±5.3	119.0±2.0	112.3±13.0	0.000254	0.000848
		0.5	97.9±10.4	114.2±5.2	91.8±7.3	70.9±13.5	97.2±2.3		
8	Boscalid	0.1	82.7±3.8	79.3±13.7	127.7±12.6	81.7±5.1	127.7±12.6	0.000053	0.000178
		0.5	98.4±4.6	67.5±3.9	122.6 1.2	111.1±14.9	84.9±10.3		
9	Butocarboxim	0.1	72.7±7.8	110.0±9.5	103.7±17.9	120.7±16.8	103.7±17.9	0.000773	0.002577
		0.5	101.9±8.3	69.6±7.0	97.5±17.1	76.0±13.1	77.7±12.7		
10	Carbaryl	0.1	79.0±7.2	110.7±9.0	60.3±1.5	80.7±14.5	87.7±9.9	0.001271	0.004237
		0.5	89.4±15.4	98.0±7.1	61.3±0.8	90.2±4.1	77.0±3.1		
11	Carbofuran	0.1	76.0±1.7	106.7±1.2	46.3±0.6	79.7±1.2	78.7±2.5	0.012931	0.043103
		0.5	87.4±7.3	82.3±8.8	42.5±1.1	85.9±3.2	71.1±3.7		

Table 5. Continued

No.	Pesticide	Fortified conc. (mg/kg)	Recovery±SD (%)					LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)
			Hulled rice	Kidney bean	Orange	Perilla leaves	Oak mushroom		
12	Chlorantraniliprole	0.1	106.7±13.6	124.7±6.5	110.7±14.5	73.7±9.1	106.3±4.9	0.001829	0.006098
		0.5	101.5±13.2	107.4±5.2	119.9±1.2	95.1±17.5	86.7±8.4		
13	Chromafenozide	0.1	72.0±5.6	80.3±11.0	86.3±1.5	91.3±10.2	7.6±79.0	0.001500	0.005000
		0.5	76.3±11.2	98.3±4.9	95.2±6.4	95.1±3.0	70.4±12.4		
14	Clothianidin	0.1	79.7±2.1	56.3±4.9	70.3±5.0	44.3±12.6	4.0±72.7	0.012500	0.041667
		0.5	71.1±9.6	29.4±2.2	60.1±1.5	71.3±1.5	71.7±1.5		
15	Cyazofamid	0.1	73.3±4.0	69.3±11.6	94.0±18.3	84.7±16.6	100.3±18.6	0.007282	0.024272
		0.5	92.3±12.2	100.5±13.2	99.3±5.6	98.4±13.2	129.7±25.9		
16	Cymoxanil	0.1	99.7±3.2	109.0±9.5	83.3±1.5	66.0±12.1	105.7±14.6	0.000638	0.002128
		0.5	97.9±12.2	104.5±11.4	86.5±2.3	84.6±14.6	91.6±2.4		
17	Dimethomorph	0.1	79.3±5.1	97.0±1.7	21.3±0.6	77.7±8.7	76.3±8.5	0.001145	0.003817
		0.5	81.3±11.4	71.8±7.0	18.1±0.8	89.5±1.9	65.2±3.7		
18	Etaboxam	0.1	76.3±1.5	87.7±14.3	120.7±21.6	84.0±16.0	85.7±9.1	0.000072	0.000240
		0.5	79.3±10.0	100.9±2.1	106.6±3.6	77.5±5.1	71.5±4.2		
19	Ethiofencarb	0.1	78.7±3.2	61.3±0.6	30.3±2.5	90.0±4.6	66.3±6.4	0.000968	0.003226
		0.5	77.7±8.8	78.7±1.4	21.9±1.4	74.7±1.7	70.7±5.1		
20	Fenpyroximate	0.1	88.3±12.6	98.3±15.6	83.3±3.8	81.7±8.7	85.0±11.1	0.000074	0.000246
		0.5	93.3±12.0	119.0±4.5	93.3±2.9	105.8±6.3	90.7±7.8		
21	Ferimzone	0.1	64.3±2.5	113.3±4.0	87.7±2.1	67.3±4.0	63.0±4.4	0.000228	0.000761
		0.5	78.6±10.4	102.7±4.7	81.2±2.4	63.1±3.7	59.3±5.9		
22	Fluacrypyrim	0.1	86.0±5.6	99.3±2.5	70.7±0.6	81.0±1.0	92.3±5.0	0.001242	0.004139
		0.5	90.3±11.8	86.9±9.0	70.7±4.4	72.3±1.5	81.6±3.9		
23	Fluazinam	0.1	50.7±3.2	76.3±9.9	73.3±6.7	67.3±4.0	33.0±6.0	0.000737	0.002456
		0.5	49.7±25.6	93.9±11.2	85.0±5.5	89.3±9.8	10.5±6.1		
24	Flubendiamide	0.1	92.7±4.7	121.7±10.2	74.7±2.5	115.0±12.5	71.3±13.0	0.000256	0.000852
		0.5	84.1±10.3	104.5±4.3	82.9±4.1	103.5±8.4	71.1±5.4		
25	Flufenacet	0.1	79.3±8.3	83.7±2.5	88.7±1.5	75.0±11.5	84.0±11.4	0.000267	0.000889
		0.5	72.8±11.6	90.5±7.6	87.1±7.6	76.8±9.5	72.7±1.7		
26	Flufenoxuron	0.1	80.7±1.5	136.7±6.7	114.7±13.1	75.3±4.2	60.7±2.5	0.000168	0.000559
		0.5	92.6±13.7	128.1±10.6	129.9±10.2	74.9±1.7	82.7±3.8		
27	Fluquinconazole	0.1	76.7±13.0	71.7±6.1	91.7±5.0	70.3±4.0	92.7±15.9	0.000574	0.001912
		0.5	99.5±18.8	84.9±1.5	87.7±4.2	96.1±16.8	76.3±8.4		
28	Forchlorfenuron	0.1	63.0±7.8	66.3±2.5	29.0±5.3	74.3±3.5	71.0±11.1	0.000721	0.002404
		0.5	68.1±8.4	68.3±3.0	26.9±0.9	77.3±3.8	68.8±5.5		
29	Hexaflumuron	0.1	91.7±5.7	120.0±16.4	186.3±1.5	161.7±56.9	90.7±16.6	0.000550	0.001832
		0.5	107.1±16.2	139.1±18.9	163.5±0.9	164.4±8.5	79.7±5.4		
30	Isoprocarb	0.1	80.0±13.8	93.0±6.6	44.3±0.6	77.7±15.1	62.3±2.1	0.013636	0.045455
		0.5	72.8±11.8	80.3±6.9	38.3±5.6	82.1±3.8	75.1±0.6		
31	Lufenuron	0.1	74.7±3.5	131.3±3.21	136.7±1.2	92.7±8.1	77.7±8.6	0.001339	0.004464
		0.5	87.7±14.6	139.4±12.9	133.1±6.4	110.2±14.2	74.0±3.2		
32	Mepanipyrim	0.1	77.3±2.3	93.3±4.2	62.0±1.7	71.3±10.2	81.7±4.5	0.000950	0.003165
		0.5	75.4±8.2	91.3±0.6	65.1±2.6	74.7±5.8	71.8±1.6		
33	Metamifop	0.1	129.7±9.9	119.0±5.2	73.7±4.5	133.7±21.2	121.7±13.6	0.000078	0.000261
		0.5	118.6±18.2	109.3±5.7	69.5±0.6	100.7±19.4	94.2±3.9		
34	Methabenzthiazuron	0.1	80.0±3.6	97.0±1.0	45.3±0.6	82.7±4.0	77.7±3.2	0.001500	0.005000
		0.5	85.7±10.5	76.5±4.9	42.1±1.4	84.1±2.3	75.1±11.2		

Table 5. Continued

No.	Pesticide	Fortified conc. (mg/kg)	Recovery±SD (%)					LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)
			Hulled rice	Kidney bean	Orange	Perilla leaves	Oak mushroom		
35	Methiocarb	0.1	99.7±6.1	88.3±9.5	69.7±4.7	99.0±6.1	72.0±7.6	0.00600	0.020000
		0.5	88.8±13.8	82.5±6.4	67.9±9.7	84.4±2.1	76.4±7.6		
36	Methomyl	0.1	69.0±3.0	88.3±8.5	80.7±7.6	82.0±2.0	114.3±3.8	0.008333	0.027778
		0.5	79.1±1.0	79.3±13.9	63.0±6.1	109.2±5.9	141.3±7.1		
37	Methoxyfenozide	0.1	96.7±6.5	112.7±4.2	71.3±1.2	102.7±18.9	86.3±4.0	0.000117	0.000391
		0.5	92.3±10.4	88.1±7.2	62.7±1.5	114.7±8.0	78.9±1.8		
38	Metolcarb	0.1	71.0±1.0	116.7±8.1	84.3±2.5	71.0±13.1	76.7±9.0	0.005357	0.017857
		0.5	75.4±7.6	86.7±11.1	68.4±5.3	63.5±6.6	75.5±0.7		
39	Oxamyl	0.1	62.7±10.8	82.3±6.4	68.3±2.3	63.0±6.1	71.3±8.5	0.004451	0.014837
		0.5	73.5±8.8	79.3±11.7	73.3±7.5	76.5±1.4	69.7±10.3		
40	Oxaziclomefone	0.1	90.7±9.7	104.7±8.4	94.3±1.5	22.3±9.9	85.3±2.1	0.000149	0.000497
		0.5	85.1±8.8	98.1±12.9	96.7±1.6	54.2±31.5	81.3±3.2		
41	Propoxur	0.1	74.0±1.7	112.3±2.5	42.0±0.0	84.3±3.2	78.7±3.5	0.002941	0.009804
		0.5	82.7±7.3	86.0±4.2	42.5±2.4	84.3±2.6	63.7±7.9		
42	Pyraclostrobin	0.1	99.3±8.3	113.0±3.6	2.1±38.7	117.7±3.2	107.7±6.8	0.000270	0.000901
		0.5	116.3±10.6	94.1±7.7	44.7±2.4	116.4±8.9	97.9±2.7		
43	Pyrazolate	0.1	95.0±14.9	99.7±11.2	60.0±1.0	111.7±20.0	72.3±25.8	0.000169	0.000562
		0.5	75.9±12.9	72.5±9.0	60.1±1.3	85.3±15.5	73.5±7.0		
44	Pyribenzoxim	0.1	96.0±8.7	110.0±20.3	110.7±18.6	86.0±10.8	83.0±13.2	0.00030	0.000100
		0.5	134.8±26.0	114.4±17.7	100.7±10.9	69.8±6.4	108.3±13.5		
45	Pyributicarb	0.1	45.3±13.7	123.0±11.4	82.7±1.5	23.3±1.2	54.3±4.9	0.001230	0.004098
		0.5	47.1±6.5	118.5±8.3	78.1±2.1	48.1±4.1	51.5±1.0		
46	Pyrimethanil	0.1	72.0±3.6	89.0±3.61	25.0±1.0	79.3±8.4	72.3±2.9	0.002830	0.009434
		0.5	76.9±8.8	74.1±7.1	24.3±1.3	73.3±4.4	80.7±2.9		
47	Pyriproxyfen	0.1	64.3±4.7	119.3±2.9	98.3±14.2	21.0±13.2	74.7±9.1	0.000382	0.001272
		0.5	62.5±4.0	104.8±15.6	93.2±4.3	42.3±8.4	73.3±7.7		
48	Pyroquilon	0.1	73.3±4.5	95.7±3.8	63.7±7.0	65.7±8.6	67.3±10.1	0.011539	0.038462
		0.5	90.2±10.1	68.7±5.5	64.5±0.3	74.5±7.6	64.7±5.6		
49	Quinoclamine	0.1	74.7±7.1	72.7±13.9	69.0±9.0	82.7±15.4	80.3±11.2	0.013636	0.045455
		0.5	68.6±12.9	78.1±7.1	77.7±12.1	102.7±10.2	99.9±12.1		
50	Tebufenozide	0.1	106.7±9.6	106.3±1.5	90.0±3.0	145.0±6.0	93.7±7.5	0.000264	0.000879
		0.5	90.6±9.7	82.3±8.9	81.1±1.4	114.7±2.7	83.6±1.6		
51	Teflubenzuron	0.1	81.0±3.5	106.7±14.6	129.7±3.2	103.0±6.1	86.7±16.5	0.000824	0.002747
		0.5	97.0±17.7	134.7±25.7	120.0±4.3	106.5±16.7	79.7±7.4		
52	Thenylchlor	0.1	105.7±1.2	98.3±9.1	71.7±3.1	119.0±6.6	99.7±5.0	0.001293	0.004310
		0.5	85.2±9.6	79.3±12.4	83.1±6.7	95.3±1.9	71.9±1.9		
53	Thiacloprid	0.1	67.7±4.6	74.3±2.9	75.3±6.8	63.7±4.6	66.7±5.1	0.000209	0.000696
		0.5	77.5±8.6	61.9±4.4	66.3±4.8	62.6±1.9	78.9±2.8		
54	Thiamethoxam	0.1	71.3±8.1	47.3±7.8	61.7±2.1	69.7±10.2	78.7±9.1	0.004688	0.015625
		0.5	5.3±77.5	27.5±5.1	75.9±1.4	69.3±8.1	88.3±2.0		
55	Thiodicarb	0.1	99.3±8.5	80.3±4.0	61.7±7.6	108.3±11.6	7.3±5.0	0.000209	0.000696
		0.5	109.4±12.2	63.3±8.6	63.5±2.2	120.4±4.9	0.0±0.0		
56	Tiadinil	0.1	73.3±2.3	87.3±2.9	72.3±3.5	112.7±18.8	79.3±2.1	0.000351	0.001171
		0.5	81.3±12.6	92.1±7.6	93.3±2.7	104.9±1.6	73.9±2.7		
57	Tricyclazole	0.1	97.7±8.0	81.0±4.6	56.7±0.6	53.7±2.5	85.0±3.0	0.000938	0.003125
		0.5	90.3±8.2	74.3±11.9	53.5±1.0	55.5±4.7	65.7±0.6		

Table 5. Continued

No.	Pesticide	Fortified conc. (mg/kg)	Recovery±SD (%)					LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)
			Hulled rice	Kidney bean	Orange	Perilla leaves	Oak mushroom		
58	Trifloxystrobin	0.1	98.0±10.8	116.7±6.7	88.7±2.5	82.0±14.5	100.3±5.1	0.000857	0.002857
		0.5	92.2±12.1	98.1±7.3	85.0±1.3	81.9±15.8	86.9±4.1		
59	Trimethacarb-2,3,5	0.1	72.0±2.0	96.3±7.6	29.0±1.0	71.3±4.5	70.0±7.8	0.005769	0.019231
		0.5	86.2±8.9	85.1±7.2	27.2±0.3	99.9±2.1	71.2±4.1		
60	Trimethacarb-3,4,5	0.1	73.3±4.9	105.3±1.5	30.7±0.6	78.3±1.2	75.0±8.5	0.005556	0.018519
		0.5	88.2±9.5	87.9±3.6	27.9±1.7	101.3±7.9	75.9±2.4		

Table 6. Summary of the results of the monitoring programmes for pesticides

		No. of samples analysed	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	MRL
Cereal grains	Rice	43	43	100	0	0.0	0	0.0	0.0
	Foxtail millet	34	34	100	0	0.0	0	0.0	0.0
	Buckwheat	18	18	100	0	0.0	0	0.0	0.0
Beans	Kidney Bean	29	29	100	0	0.0	0	0.0	0.0
Nuts and Seeds	Peanut	15	15	100	0	0.0	0	0.0	0.0
	Sesame	26	26	100	0	0.0	0	0.0	0.0
Fruits	Orange	33	33	100	0	0.0	0	0.0	0.0
	Grapefruit	31	31	100	0	0.0	0	0.0	0.0
	Kiwifruit	36	35	97.2	1	2.8	0	0.0	0.0
Vegetables	Spinach	36	28	77.8	7	19.4	1	2.8	0.0
	Perilla Leaves	35	27	77.1	8	22.9	0	0.0	0.0
	Leek	38	36	94.7	1	2.6	1	2.6	0.0
	Garlic stem	35	34	97.1	1	2.9	0	0.0	0.0
	Garlic	34	34	100	0	0.0	0	0.0	0.0
	Ginger	34	34	100	0	0.0	0	0.0	0.0
Mushrooms	Oak Mushroom	33	33	100	0	0.0	0	0.0	0.0
Total		510	490	96.1	18	3.5	2	0.4	

품목별 모니터링 결과

총 농산물 510건을 대상으로 LC/MS/MS를 이용한 동시다성분 분석 기능 농약 60종에 대한 잔류농약 모니터링을 실시하였다. 그 결과 대부분의 유통 농산물 96.1%(490건)에서 농약이 검출되지 않았으며, 3.5%(18건) 정도가 허용기준치 이하의 검출률을 나타내었고, 다만 0.4%(2건) 정도만이 허용기준치 이상의 값을 나타내었다(Table 6). 전체 510건 중 시금치, 부추 단 2건의 농산물만이 농약잔류허용기준을 초과하는 수준으로, 농산물에 대한 농약 사용이 비교적 안전한 수준에서 이루어지고 있는 것으로 판단되었다.

곡류, 콩류, 견과종실류 및 벼섯류의 경우 농약이 전혀 검출되지 않았으며, 기준치 이상의 농약이 검출된 채소류 2건을 포함한 20건 중 과실류 1건, 채소류 19건으로, 농약이 검출된 농산물의 95%가 채소류에서 검출되었다(Fig. 3). 이는 다른 농산물에 비해 채소류의 경우 표면적이 넓어 농약 살포시 농약의 부착 및 잔류량이 비교적 높아 농약 잔존률이 높게 나타나는 것으로 판단되었다(7).

본 연구결과에서는 시금치, 들깻잎, 부추 등 총 5종의 농산물에서 농약 성분이 검출되었으며, 검출 농약은 총 9종으로 농산물

별 잔류하는 농약 성분 및 잔류 수준은 Table 7과 같다. 허용 기준치 이상의 농약이 잔류하는 농산물인 시금치의 ethaboxam, 부추의 fluquinconazole을 제외하고 검출된 농약의 잔류 수준은 허용 기준 대비 평균 15.7% 정도 수준으로 잔존하였으며, 농약 잔류허용기준 이하의 안전한 수준으로 사용관리 되어 지고 있는 것으로 판단되었다.

농약 성분별 모니터링 결과

본 연구에서 검출된 농약성분은 대상농약 총 60종 중 azoxystrobin 등 9종의 농약이 검출되었으나 대부분 허용 기준치 이하의 수준으로 검출되었다. 총 9종 검출 농약의 분포는 Fig. 4와 같다. 한편 시금치, 들깻잎, 마늘쫑에서 가장 높은 빈도로 검출된 azoxystrobin의 경우, strobilurin 계통의 살균제로, 이 살균제는 넓은 살균 spectrum을 가지며 저농도에서도 뛰어난 살균력을 발휘하는 농약성분이다. 한편 이 농약은 천연물질에서 추출한 유도체로서 작물 및 유익충, 환경에 안전한 약제로 알려져 있으며, 약제 살포 후에도 잎이나 과실에 약흔이 남지 않아 많이 사용되고 있는 농약 성분이다(23). 시금치, 들깻잎에서 검출된 dimethomorph의 경우 cinnamic acid 계열의 살균제로 병원균의 생합성 저해로

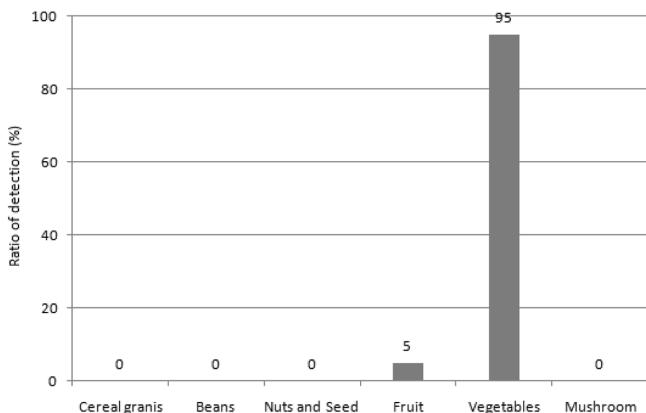


Fig. 3. Ratio of detection by commodity for cereal grains, beans, nuts and seed, fruit, vegetables and mushroom.

Table 7. Sample containing pesticide residues

Commodity	Pesticide	Amount (mg/kg)	MRL (mg/kg)
Kiwifruit	Methoxyfenozide	0.02	0.05
	Azoxystrobin	0.1-0.2	2.0
	Clothianidin	0.1	0.2
	Dimethomorph	0.1-0.6	3.0
	Ethaboxam	2.6	1.0
Spinach	Methoxyfenozide	1.7	3.0
	Azoxystrobin	0.1-1.5	5.0
	Dimethomorph	0.2	7.0
	Flufenoxuron	0.3	2.0
	Lufenuron	0.3	3.0
Leek	Fluquinconazole	0.5	0.3
Garlic stem	Azoxystrobin	0.1	2.0

세포벽 형성을 저해하거나 세포벽 파괴로 약효를 발휘하는 농약 성분으로 침투이행성이 우수하며, 예방 및 치료를 겸비한 성분으로 알려져 있다. 주로 고추, 감자, 오이 등의 역병, 노균병의 예방치료에 사용되는 성분이다(24).

본 연구에서 검출된 농약들은 단독으로 검출되는 경우가 대부분이나 2종 이상의 농약이 동시에 검출되기도 하였다(Fig 5). 이는 혼합제의 농약이 사용되거나, 토양으로부터 기인되었을 가능성이, 주변의 다른 농작물에 살포된 농약에의 오염, 농작물간 교차오염, 저장기간 중 오염, 다른 농약에 오염된 농약이 사용되었을 가능성 등의 원인으로 다양분의 농약이 동시에 검출되는 것으로 예상된다(25). 안전한 농산물의 생산과 공급을 위해서는 농약안전사용기준에 따른 농민들의 올바른 농약 사용이 필수적이라고 할 수 있다.

잔류허용기준 초과 농산물

본 연구에서는 총 2건의 농산물에서 허용기준치 이상의 농약이 검출되었다(Table 8). 시금치에서 검출된 ethaboxam은 허용기준치 1.0 mg/kg의 2.6배인 2.6 mg/kg의 농약이 검출되었다. Ethaboxam은 thiazolecarboxamide 살균제로서 병원균의 호흡을 저해하고, 단백질의 결합을 억제하는 등의 작용기작을 지닌 살균제로 기존 약제와의 교차 저항성이 없는 특징을 가지고 있다. 주로 배추, 오이, 포도 등의 노균병, 역병의 방지 및 치료를 위해 사용

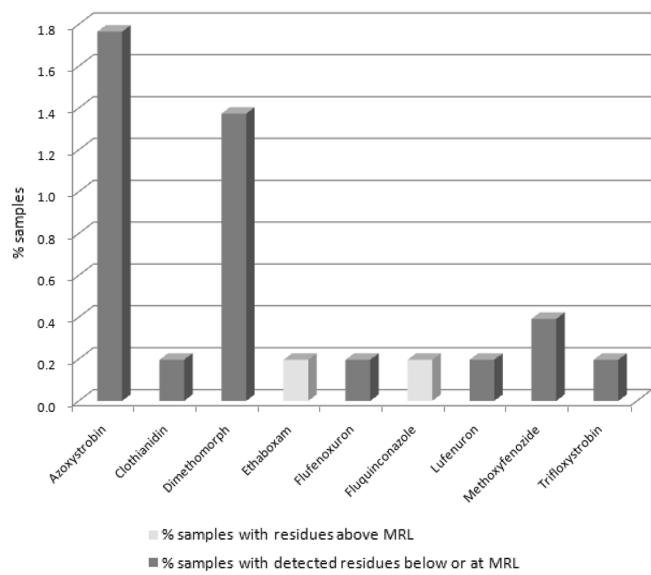


Fig. 4. Result of the 2009 monitoring program by pesticide: Percentage of samples below or at the MRL and percentage of samples above the MRL by pesticide.

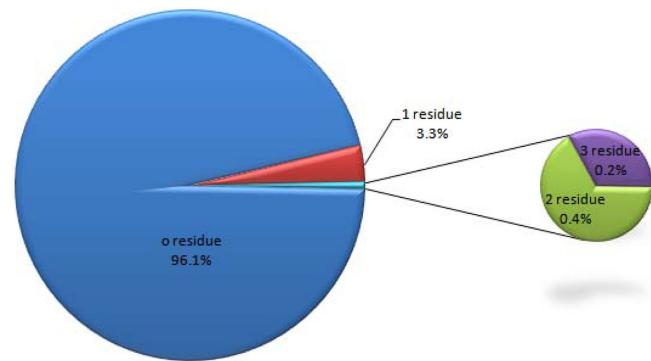


Fig. 5. Multiple residue samples, number of different pesticides detected per sample.

되는 농약성분이다(26). 본 연구에서 검출된 ethaboxam은 사용이 등록 되지 않은 시금치에서 기준치 이상 검출된 것으로 시금치의 노균병 방지 또는 치료를 위해 허용기준치 이상 과량으로 사용된 것으로 추측된다.

부추에서 검출된 fluquinconazole은 허용기준치 0.3 mg/kg의 1.7배인 0.5 mg/kg의 농약이 검출되었다. Fluquinconazole은 quinazolinone계 살균제로 침투이행성이 우수하며, 약효가 오랫동안 지속되어 적은 횟수의 처리로도 약효를 유지 할 수 있는 성분이다. 또한 기존의 triazole계 약제 저항성 균에 대한 우수한 살균력을 발휘하는 특징을 가지고 있다. 주로 오이, 고추 등의 흰가루병, 포도의 갈색무늬병, 대추, 양파의 잣빛곰팡이병 등의 방지 및 치료를 위해 사용되는 농약성분이다(27). 본 연구에서 검출된 fluquinconazole 역시 사용이 등록되지 않은 부추에서 기준치 이상 검출된 것으로 부추의 잣빛곰팡이병의 방지 또는 치료를 위해 허용기준치 이상 과량으로 사용된 것으로 추측된다. 시금치 및 부추에서 검출된 ethaboxam 및 fluquinconazole의 경우 기존 약제의 저항성을 갖는 균에 대한 우수한 살균력을 발휘한다는 공통적인 특징을 가지고 있어, 기존 약제에 대한 내성을 갖는 병원균을 억제할 수 있는 강력한 살균제가 필요했던 것으로 추측되어진다.

Table 8. Samples with residues above MRL

Commodity	Detected pesticide	Amount (mg/kg)	MRL (mg/kg)
Spinach	Ethaboxam	2.6	1.0
Leek	Fluquinconazole	0.5	0.3

Table 9. Exposure assessment of pesticides in agricultural products

No.	Pesticide	ADI ¹⁾ (mg/person/day)	EDI ²⁾ (mg/person/day)	EDI/ADI (%)
1	Azoxystrobin	11.000	2.52E-04	0.002
2	Clothianidin	0.550	1.63E-05	0.003
3	Dimethomorph	5.500	3.14E-04	0.006
4	Flufenoxuron	1.100	1.84E-05	0.002
5	Lufenuron	0.550	2.08E-05	0.004
6	Methoxyfenozide	5.500	3.50E-04	0.006
7	Trifloxystrobin	2.200	1.82E-05	0.001

¹⁾Acceptable daily intake²⁾Estimated daily intake

검출농약의 위해평가

본 연구의 모니터링 결과 20건의 시료에서 총 9종의 농약 성분이 검출되었다. 이 중 잔류허용기준을 초과한 2종의 농약 ethaboxam, fluquinconazole을 제외한 7종 농약에 대한 위해도가 어느 정도인지 알아보기 위해 각 농약의 1일 섭취허용량(acceptable daily intake: ADI)을 이용하여 자체적으로 위해평가를 실시하였다. 즉, 모니터링 결과 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 구하였다. 이 합계를 가지고 ADI를 고려하여 ADI 대비 EDI 값(%)을 구하였다. 그 결과는 Table 9와 같다. 모니터링 결과 검출빈도가 가장 높은 농약 azoxystrobin의 경우 예상 섭취량을 계산한 결과 1인 1일 섭취허용량 11.000 mg/person/day 대비 1인 1일 추정 섭취량 2.52E-04 mg/person/day로 아주 미미한 수준임을 알 수 있었다. 본 연구에서 검출된 농약 7종 모두 ADI 대비 위해도가 아주 낮은 것으로 조사되었으며, 이는 세척 및 조리 등의 가공 과정으로 거치는 경우 그 위해도는 더욱 낮아질 것으로 예상된다. 따라서 대상 농산물 16품목을 대상으로 한 기준 이하 검출 농약 7종의 위해도는 매우 낮은 수준인 것으로 판단된다.

요 약

국내 유통 농산물 16품목을 대상으로 LC/MS/MS로 분석 가능한 다종다성분 농약 60종을 검사하여 식품의 잔류농약 안전성을 조사하였다. 조사대상 농산물 510건 중 대부분의 농산물인 490 건(96.1%)의 농산물은 농약이 검출되지 않았으며, 18건(3.5%)의 농산물에서 농약이 검출되었으나, 대부분 잔류허용기준 미만으로 검출되었다. 둘쨋일, 부추 등 엽채류의 검출빈도가 높은 편이었으나 대부분 잔류허용기준 미만으로 검출되었고, 시금치, 부추에서 각각 ethaboxam, fluquinconazole이 잔류허용기준 이상으로 검출되었다. 검출 농약은 9종이었으며, azoxystrobin과 dimethomorph가 가장 많이 검출되었다. 쌀 등 16품목의 다소비 농산물을 대상으로 한 모니터링 결과 농약의 잔류량은 대부분 잔류허용기준 미만으로 비교적 안전한 수준으로 농산물에 대한 농약 관리가 이

루어지고 있는 것으로 판단되었다.

감사의 글

본 연구는 2009년도 식품의약품안전청 연구개발과제의 연구개발비 지원(09071모니터183)에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

문 헌

- Hong MK. Monitoring of pesticide residues in foods. Ann. Rep. KFDA, Korea 6: 67-75 (2002)
- Hong MK. Monitoring of pesticide residues in foods. Ann. Rep. KFDA, Korea 7: 104-111 (2003)
- Chae KR. Monitoring of pesticide residues in foods. Ann. Rep. KFDA, Korea 8-2: 1960-1968 (2004)
- Chae KR. Monitoring program on pesticide residues. Ann. Rep. KFDA, Korea 9: 327 (2005)
- Chae KR. Monitoring program on pesticide residues. Ann. Rep. KFDA, Korea 10: 91-92 (2006)
- Cho DH, Kim DH. Monitoring of pesticides in agricultural products circulation in the middle and southern Korea. Ann. Rep. KFDA, Korea 11: 137 (2007)
- Cho DH, Kim DH. Monitoring of pesticides in agricultural products circulation in Korea. Ann. Rep. KFDA, Korea 12: 119 (2008)
- U.S. Food and Drug Administration (FDA). Food and Drug Administration Pesticide Program, Residue Monitoring 2000. Available from: <http://www.fda.gov/Food/FoodSafety/FoodContaminantsAdulteration/Pesticides/ResidueMonitoringReports/default.htm>. Accessed Oct. 22. 2009.
- U.S. Food and Drug Administration (FDA). Food and Drug Administration Pesticide Program, Residue Monitoring 2001. Available from: <http://www.fda.gov/Food/FoodSafety/FoodContaminantsAdulteration/Pesticides/ResidueMonitoringReports/default.htm>. Accessed Oct. 22. 2009.
- U.S. Food and Drug Administration (FDA). Food and Drug Administration Pesticide Program: Residue Monitoring 2002. Available from: <http://www.fda.gov/Food/FoodSafety/FoodContaminantsAdulteration/Pesticides/ResidueMonitoringReports/default.htm>. Accessed Oct. 22. 2009.
- U.S. Food and Drug Administration (FDA). Food and Drug Administration Pesticide Program: Residue Monitoring 2003. Available from: <http://www.fda.gov/Food/FoodSafety/FoodContaminantsAdulteration/Pesticides/ResidueMonitoringReports/default.htm>. Accessed Oct. 22. 2009.
- U.S. Food and Drug Administration (FDA). Food and Drug Administration Pesticide Program: Residue Monitoring 2004-2006. Available from: <http://www.fda.gov/Food/FoodSafety/FoodContaminantsAdulteration/Pesticides/ResidueMonitoringReports/default.htm>. Accessed Oct. 22. 2009.
- U.S. Food and Drug Administration (FDA). Food and Drug Administration Pesticide Program: Residue Monitoring 2007. Available from: <http://www.fda.gov/Food/FoodSafety/FoodContaminantsAdulteration/Pesticides/ResidueMonitoringReports/default.htm>. Accessed Oct. 22. 2009.
- European Commission. Monitoring of Pesticide Residues in Products of Plant Origin in the European Union, Norway, and Iceland and Liechtenstein 2000 Report. Available from: http://ec.europa.eu/food/fvo/specialreports/pesticides_index_en.htm. Accessed Oct. 20. 2009.
- European Commission. Monitoring of Pesticide Residues in Products of Plant Origin in the European Union, Norway and Iceland and Liechtenstein 2001 Report. Available from: http://ec.europa.eu/food/fvo/specialreports/pesticides_index_en.htm. Accessed Oct. 20. 2009.
- European Commission. Monitoring of Pesticide Residues in Products of Plant Origin in the European Union, Norway and Iceland and Liechtenstein 2002 Report. Available from: http://ec.europa.eu/food/fvo/specialreports/pesticides_index_en.htm.

- eu/food/fvo/specialreports/pesticides_index_en.htm. Accessed Oct. 20. 2009.
17. European Commission. Monitoring of Pesticide Residues in Products of Plant Origin in the European Union, Norway and Iceland and Liechtenstein 2003 Report. Available from: http://ec.europa.eu/food/fvo/specialreports/pesticides_index_en.htm. Accessed Oct. 20. 2009.
18. European Commission. Monitoring of Pesticide Residues in Products of Plant Origin in the European Union, Norway and Iceland and Liechtenstein 2004 Report. Available from: http://ec.europa.eu/food/fvo/specialreports/pesticides_index_en.htm. Accessed Oct. 20. 2009.
19. European Commission. Monitoring of Pesticide Residues in Products of Plant Origin in the European Union, Norway and Iceland and Liechtenstein 2005 Report. Available from: http://ec.europa.eu/food/fvo/specialreports/pesticides_index_en.htm. Accessed Oct. 20. 2009.
20. European Commission. Monitoring of Pesticide Residues in Products of Plant Origin in the European Union, Norway and Iceland and Liechtenstein 2006 Report. Available from: http://ec.europa.eu/food/fvo/specialreports/pesticides_index_en.htm. Accessed Oct. 20. 2009.
21. Ministry of health, labour and welfare. Pesticide residue in food. Available from: <http://www.n-shokuei.jp/>. Accessed Oct. 27. 2009.
22. Lee MG. Studies to improve the tolerance setting system of pesticide residues in foods. Ann. Rep. KFDA, Korea 8-2: 2256 (2004)
23. Clough JM, Godfrey CRA. Azoxystosporin: A novel broad-spectrum systemic fungicide. Pesticide Outlook 7: 16-20 (1996)
24. Kuhn PJ, Pitt D, Lee S, Wakley G, Sheppard A. Effects of dimethomorph on the morphology and ultra-structure of phytophora. Mycol. Res. 95: 333-340 (1991)
25. European Food Safety Authority. 2007 Annual Report on Pesticide Residues according to Article 32 of Regulation (EC) No 396/2005. Ann. Rep. EFSA 305: 1-106 (2009)
26. Kim DS, Park HC, Chun SJ, Yu SH, Choi KJ, Oh JH, Shin KH, Koh YJ, Kim BS, Hahm YI, Chung BK. Field performance of a new fungicide ethaboxam against cucumber downy mildew, potato late blight, and pepper phytophthora blight in Korea. Plant Pathol. J. 15: 48-52 (1999)
27. Russell PE, Percival A, Coltaman PM, Green DE. Fluquinconazole, a novel broad-spectrum fungicide for foliar application. Proc. Br. Crop Prot. Conf. 1: 411-418 (1992)