



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원 저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리와 책임은 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)



2010년 2월
박사학위 논문

GC-MS/MS를 이용한 농약의 동시
다성분 분석법 개발 및 농산물의
잔류농약 모니터링

Simultaneous Analysis Method of Multi-Residual
Pesticides by GC/MS/MS and Monitoring of Pesticide
Residues in Commercial Agricultural Products

조선대학교 대학원
식품의약학과

최계선

GC-MS/MS를 이용한 농약의 동시 다성분 분석법 개발 및 농산물의 잔류농약 모니터링

Simultaneous Analysis Method of Multi-Residual
Pesticides by GC/MS/MS and Monitoring of Pesticide
Residues in Commercial Agricultural Products

2010년 2월 25일

조선대학교 대학원

식품의약학과

최계선

**GC-MS/MS를 이용한 농약의 동시
다성분 분석법 개발 및 농산물의
잔류농약 모니터링**

지도교수 이 명 렐

이 논문을 이학박사학위신청 논문으로 제출함

2009년 10월

조선대학교 대학원

식품의약학과

최계선

최 계 선 의 박사 학위 논문 을 인준 함

위원장 목포대학교 농학박사 (인)

위 원 조선대학교 농학박사 (인)

위 원 부산대학교 농학박사 (인)

위 원 식품의약품안전청 이학박사 (인)

위 원 조선대학교 약학박사 (인)

2009년 12월

조선대학교 대학원

목 차

Abstract	vi
I. 서 론	1
II. 재료 및 방법	9
1. 재료	9
가. 농약 표준품 및 시약	9
나. 분석기기	9
다. 시험용 재료	10
2. Gas Chromatography-Mass Spectrometry를 이용한 농약 동시다성분 분석	10
가. 표준용액 제조	10
나. 시험용 재료 조제	14
다. 기기분석 조건	14
3. 농산물의 잔류농약 모니터링 적용	16
가. 시료	16
나. 실험 방법	19
III. 실험결과 및 고찰	21
1. GC-MS/MS 기기분석	21
2. 모니터링 대상 농산물에 대한 분석법의 회수율 및 검출한계	60
3. 모니터링 대상 농산물에 대한 검출 결과	65
가. 대상 지역별 농약 잔류 현황	69
나. 농산물 분류에 따른 농약 잔류 현황	72
다. 대상 지역별, 품목별, 농약별 검출 현황	74

4. 농산물에 대한 잔류농약 검출 결과의 위해도 평가	79
가. 위해도 평가 대상 농산물 및 해당 농산물에 잔류한 농약	80
나. 일일 노출량 산출	81
다. ADI(Acceptable Daily Intake)를 기준으로 한 위해도 평가	84
라. 모니터링 결과를 바탕으로 한 위해도 평가 결론	86
 IV. 요약 및 결론	87
 참고문헌	89
 Appendix 1	94
 Appendix 2	108

List of Tables

Table 1. List of pesticides used in this study as standard materials	11
Table 2. The analytical conditions of gas chromatography	15
Table 2-1. The analytical conditions of GC's Injection port	15
Table 3. Classification of samples	17
Table 4. The agricultural product samples analyzed	18
Table 5. Analyzing MS-MS transitions, retention time and molecular weight of compounds	44
Table 6. Validation results	49
Table 7. Calibration curve equations for pesticides analysis	54
Table 8. Recoveries, precision, LOD, LOQ and their SD	61
Table 9. Summary of results by commodity	66
Table 10. Distribution of samples according to sampling regions	70
Table 11. Summary of results by commodity group	73
Table 12. Pesticide residues detected in agricultural product	75
Table 13. Kinds of pesticides residues	77
Table 14. Kinds of pesticides residues for risk assessment	80
Table 15. Estimated daily intake per day of the Korean	82
Table 16. Exposure assessment of pesticides in agricultural products	85

List of Figures

Figure 1. Scheme of The official multi-residue methods of pesticides analysis in Korea	4
Figure 2. Scheme of the sample preparation and analytical method of QuEChERS.	5
Figure 3. Scheme of the sample preparation and solid-phase extraction	20
Figure 4. Total ion chromatography of 45 pesticides	22
Figure 5. Chromatogram of quantification ion from segment 1	24
Figure 6. Chromatogram of quantification ion from segment 2	25
Figure 7. Chromatogram of quantification ion from segment 3	26
Figure 8. Chromatogram of quantification ion from segment 4-1	27
Figure 9. Chromatogram of quantification ion from segment 4-2	28
Figure 10. Chromatogram of quantification ion from segment 5-1	29
Figure 11. Chromatogram of quantification ion from segment 5-2	30
Figure 12. Chromatogram of quantification ion from segment 6-1	31
Figure 13. Chromatogram of quantification ion from segment 6-2	32
Figure 14. Chromatogram of quantification ion from segment 7-1	33
Figure 15. Chromatogram of quantification ion from segment 7-2	34
Figure 16. Chromatogram of quantification ion from segment 7-3	35
Figure 17. Chromatogram of quantification ion from segment 8	36
Figure 18. Chromatogram of quantification ion from segment 9	37
Figure 19. Chromatogram of quantification ion from segment 10-1	38
Figure 20. Chromatogram of quantification ion from segment 10-2	39
Figure 21. Chromatogram of quantification ion from segment 11	40
Figure 22. Chromatogram of quantification ion from segment 11~12	41

Figure 23. Chromatogram of quantification ion from segment 13	42
Figure 24. Calibration curve of each compounds	58
Figure 25. Summary of results by commodity	68
Figure 26. Distribution of detected samples according to sampling regions	71

Abstract

Simultaneous Analysis Method of Multi-Residual Pesticides by GC/MS/MS and Monitoring of Pesticide Residues in Commercial Agricultural Products

Choi, Gye Sun

Advisor : Prof. Lee, Myung-Yul, Ph. D.

Department of Food and Drug,

Graduate School of Chosun University

The monitoring of pesticide residues in agricultural products is essential to protect consumers, has been achieved for risk assessment and ensure fair trade practices. We developed a multiresidue method for analysis of 37 pesticides with different physico-chemical properties in agricultural products and analyzed the amount of pesticide residues. 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). The results were as follows : on this study, residual pesticides were detected at 23 samples (2.2%) 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. and one sample was detected over Maximum Residue Limits(MRLs) for pesticides in agricultural products. Eight kinds of pesticides were detected and Specially, Diazinon were detected over MRLs in radish leaves. According to the Korea Food Code, MRLs for pesticides was regulated by 0.1ppm in food. Also, Endosulfan, Ethoprophos and Phenthroate were detected frequently. From exposure assesment of pesticides in korea commercial agricultural products, daily uptake amount

from agricultural products was only 0.003 ~ 0.352% of ADI. It means that korea commercial agricultural products were safe on the whole for pesticides. In this study, QuEChERS method was applied for effective extraction and purification of pesticides in agricultural products, also MRM(Multiple Reaction Monitoring) mode in GC/MS/MS was used to secure precursor and transition ion from pesticides. From the analytical data, simultaneous analysis method of multi-residual pesticides by GC/MS/MS was very effective for monitoring of pesticides in commercial agricultural products.

I. 서 론

농약은 어느 시대부터 사용되었는지에 대한 확실한 기록이 없어 알 수 없으나 화학물질을 곤충방제용으로 고대 그리스와 로마시대에 이미 사용하기 시작한 것으로 추정된다. 16세기까지 중국에서는 적당량의 비소를 살충제로 사용하였으며, 오래지 않아 담배추출물을 바구미 방제에 사용하였다. 19세기전반까지 제충국과 비누는 곤충방제에 사용되었다. 그러나 현재와 같은 농약의 개념은 석회유황합제(1852), 보르도액(1883, 프랑스), 청산가스(1886, 미국) 등이 살균, 살충제로 등장하기 시작한 때부터 확립되었다고 할 수 있다. 1939년에 최초의 화학합성농약이면서 강한 살충능력을 가진 DDT가 스위스에서 개발되었고, 1945년에는 토양처리용 카바메이트계 제초제가 영국의 연구자에 의해 최초로 발견되었고 유기염소계 농약인 chlordane이 미국과 독일에서 소개되었으며 얼마되지 않아 스위스에서 카바메이트계 살충제를 개발하였다. 1950년부터 1960년대에는 인축독성이 적은 ‘제2세대’ 유기인계 살충제가 등장하였고 여기에 영국과 일본 연구자들이 천연 pyrethroids 제보다 빛이나 알칼리에 안정한 합성 pyrethroid제를 소개하였다(1,2,4).

식품에 대한 잔류농약분석은 대략 40여년에 걸쳐 많은 정부 및 민간 실험기관에서 광범위하게 행해졌다. 일부 잔류농약 모니터링의 경우 여전히 30년 전에 개발된 분석법을 사용하기도 하는데 이러한 분석법은 보다 적은 용매와 짧은 시간과 간편한 실험 작업을 요하는 최근의 분석법과는 거리가 멀기 때문에, 새롭고도 빠르고 효과적이면서 전반적으로 분석의 질을 높이는 방법의 개발이 필수적이다. 잔류농약 분석법 접근에 있어 가장 효과적인 방법은 다종계열 다종농약분석(multiclass, multiresidue methods; MRMs)이다. 최초로 주목받은 MRMs는 1960년대에 미국의 식품의약품국(U.S. Food and Drug Administration; FDA)의 화학자 P.A.Mills가 개발한 Mills 방법이다(5). 당시에는 극성이 없는 유기염소계 살충제가 분석의 주요 대상이었다. Mills 방법은 비지방성 식품에 대해 유기염소계 및 다른 극성이 없는 농약들을 물과 섞은 acetonitrile로 추출한 뒤, 비극성 용매(예를 들어 petroleum ether)로 분액하는 방식이었다. 그 결과 유기인계 살충제와 같은 다소 극성인 농약은 처리과정에서 어느 정도의 손실이 있게 된다. 농산물에서 보다 극성인 농약들에 대한 분석이 필요하였지만, Mills 방법은 이 목적에 적절하

지 않기에 일부 수정과정이 진행되었는데, 최초 단계에서 acetonitrile로 추출하지만 분액, 정제, 정성 단계에서 다른 방법을 사용하였다(6).

1970년대에 다소 극성을 가진 농약인 유기인계·유기염소계·유기질소계 계열 화합물까지 포함하여 한번의 처리과정으로 분석 가능한 새로운 분석법이 개발되었다. Mills 접근법과는 다른 이런 MRM은 acetonitrile 보다는 acetone을 최초의 추출단계에서 사용하였지만 액체-액체 분배단계에서 물을 제거하기 위해 여전히 비극성용매 (dichloromethane, dichloromethane - petroleum ether)를 가하는 방식이었다. 더 나아가 분배과정에서 수용상 (water phase)에 NaCl이 가해진 정도에 따라 극성범위에 직접적으로 영향을 주는 방법도 개발되었다. NaCl를 첨가하는 분석법을 처음으로 도입한 Backer는 분석의 최초 추출단계에서 NaCl 용액을 가하는 방식이었는데, 염을 가진 수용상이 부분적으로 포화되기만 하였다(7). 그러나 Luke et al.와 Specht와 Tilkes은 고상의 NaCl를 수용상에 가함으로써 보다 강제적으로 acetone과 물총을 분리시켜 acetone을 유기총으로 보내어 유기총의 극성을 증가시킴으로써, 극성 분석물질의 회수율을 증가시키는데 일조했다(8-9).

이러한 분석법의 등장 이후 Becker 분석법은 독일정부에서 공식적으로 인정되고, Luke 분석법은 FDA에서 Mills 방법을 대체하게 되고 몇 년 후에는 AOAC(Association of Official Analytical Chemists)의 공식 분석법으로 지정되었다(10-11). 상기 분석법과 다른 많은 변형 방법이 전 세계적으로 잔류농약의 모니터링을 하는 분석기관에서 여전히 널리 사용하고 있다.

1980년대 이후 환경적으로나 보건적인 관점에서 불리한 염소로 치환된 용매를 사용하지 않는 새로운 분석법 개발이 대두되었다. 액-액 분배 과정에서 dichlorormethane 대신에 cyclohexane/ethyl acetate(1:1)를 사용하는 경우도 있고 acetone 추출물에 solide phase extraction(SPE) 방법을 이용하여 액·액 분배 과정을 없애는 시도가 있었으며, 최초 추출단계에서 비극성 용매를 사용하지 않고 acetone과 물을 분리하기 위해 fructose, MgSO₄, NaCl 의 조합을 사용하기도 했다(12-14). 이상의 모든 접근법은 실제 실험에서 몇 가지의 단점을 가지게 되는데 비극성 용매를 사용하지 않고 분리하기에 acetone은 물과 너무 잘 섞이기 때문이다. acetonitrile은 acetone과 비교해서 보다 쉽고 효과적으로 물총을 분리할 수 있

다. acetonitrile의 경우 한가지의 염만으로도 물에서 수월하게 분리가능하며, Mills 방법에서는 다른 여러 가지 비극성 용매의 조합보다 오히려 한 가지 염인 NaCl 사용이 acetonitrile 추출 과정에서 추천되었다(15). 그 이후 acetonitrile에서 염을 이용하여 제거하는 방법(salting-out)을 따른 여러 가지 MRMs 이 논문에 발표되었다.

MRMs에서 일반적으로 쓰이는 또 다른 추출용매로는 ethyl acetate이다. 이 용매는 물과 섞이는 성질이 적고 다른 비극성 용매의 첨가가 가능하다(16). 하지만 대부분의 극성 농약성분은 ethyl acetate 층으로 쉽게 분배가 되지 않는다. 극성 농약성분의 회수율을 증가시키기 위해 상당량의 Na₂SO₄의 사용이 필요하다. 또한 분석시 정량에 방해요소가 되는 시료의 지질이나 식물체의 왁스층과 같은 비극성 물질이 함께 추출되는 단점이 있다. 이런 이유로 시간적으로나 소모적인 정제과정을 거치는 단점이 있다.

잔류농약 분석법에서 1990년대에 적은 양의 유기용매 사용과 분석실에서의 실험 노동을 줄이기 위해 몇 가지 대안적인 추출방법을 만들게 되는데 초임계추출법이나 matrix solid-phase dispersion, microwave를 이용한 추출, solid-phase micro-extraction, 가압 액-액 분배방법 등이 소개되었다(17-19). 이러한 기술적인 진보에도 불구하고 특정 농약 분석에는 유용하지만 불필요한 분석시간 소비와 특이적인 정제과정을 요하는 등 극복해야 할 많은 문제점이 있어 이상적인 조건의 MRMs에는 불충분하였다.

이상의 설명에서처럼 지난 40여 년간 수많은 MRMs가 개발되었지만, 빠르고 간편하면서도 다양한 농약의 분석물질을 대상으로 수준 높은 회수율을 유지하는 방법은 없기에 이러한 목적에 부합되는 분석법의 개발이 필수목적이 되었다.

현재 우리나라에서 공식적으로 채택된 MRMs 분석법이 식품의약품안전청에서 2000년 4월에 최초 고시되었으며 현재까지 식품공전에 수록되어있는 “식품 중 농약 잔류 시험법의 83번 다종농약 동시다성분 시험법(이하 83번 시험법)”을 살펴보면 미국의 식품의약품안전청(FDA)과 CDFA(California Department Food and Agriculture)의 방법을 모델로 한 것이며, 추출용매를 acetonitrile로 사용하여 NaCl을 가하여 물층과 유기층을 분리하는 방법(Salting-out)으로 되어 있으며 전반적인 실험 과정은 Fig. 1에 설명하였다.

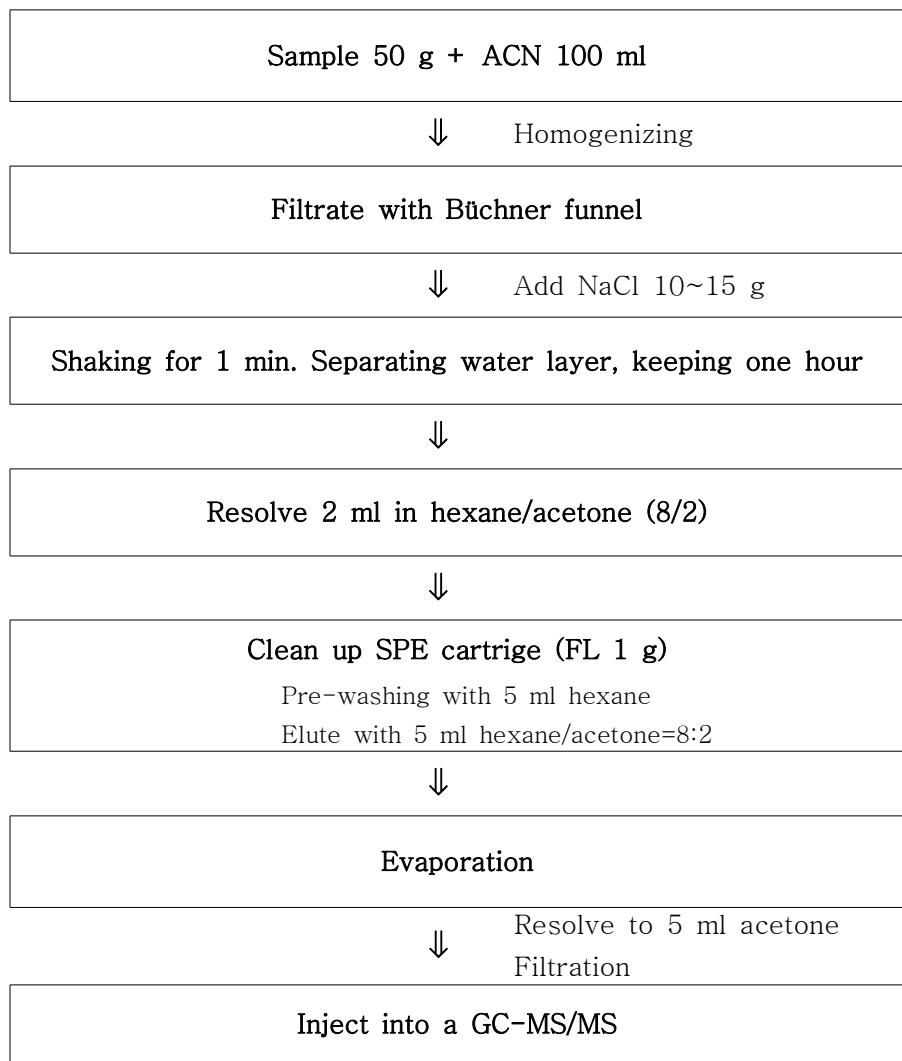


Figure 1. Scheme of The official multi-residue methods of pesticides analysis in Korea(20).

Fig. 1의 83번 시험법과 비교할만한 분석법이 2003년 AOAC (Association of Official Agricultural Chemists)의 논문에 발표된 MRM 인 Quick, Easy Cheap Effective Rugged Safe (이하 QuEChERS) 인데, 이 시험법은 현재 유럽 일부국가에서 공식적인 실험법으로 인정 되어 있다(21). Fig. 2에서는 QuEChERS 시험법을 요약하였다.

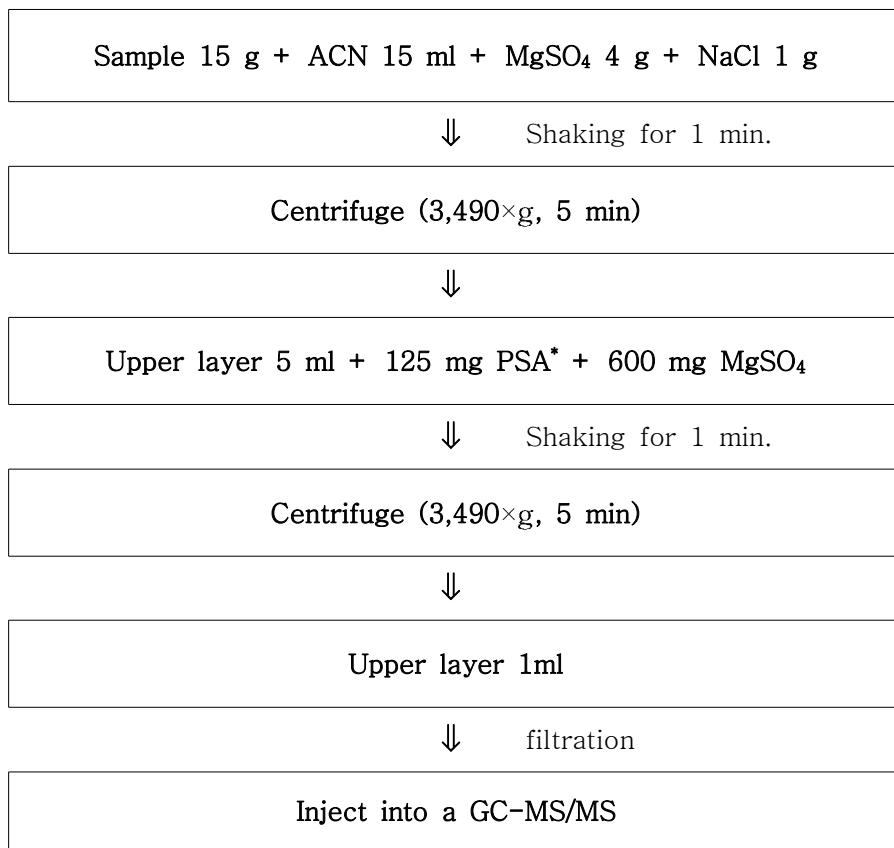


Figure 2. Scheme of the sample preparation and analytical method of QuEChERS.

* PSA : Primary Secondary Amine

이상의 두 시험법을 비교해보면, 83번 시험법에 비해 QuECHERS 방법은 그 실험의 규모와 단계가 매우 간편함을 알 수 있다. 잔류농약 분석의 추출과정에서 일반적으로 사용되는 유기용매인 acetonitrile, dichloromethane 등은 발암성을 비롯한 독성이 있어 인체에 노출될 경우 실험자에게 건강적인 문제가 있으며, 실험 후 남는 폐 용매를 정화처리하려면 복잡하고도 많은 비용을 요한다. 83번 시험법에 비해 QuECHERS의 경우, 우선 주목할 만한 부분은 유기용매의 사용량이 상대적으로 매우 적다는 것이다. 또한 acetonitrile 한가지 용매만을 사용하기에 추가적인 용매 구매가 필요 없고 추출 및 탈수과정에서 사용하는 sodium chloride 및 magnesium sulfate 의 소모량도 매우 적어 경제적이다. 뿐만 아니라 실험 단계가 비교적 간편하면서도 휘발되는 유기용매에 실험자가 노출되는 부분도 적어 보건적, 환경적 측면에서 매우 유리한 방법임을 알 수 있다.

광복 이후 우리나라에 소개된 농약은 초기에는 사용량이 미미하였으나 그 효과가 농민들에게 인식되면서 점차 소비가 증가하였으며 농약에 의한 농업생산물의 양적인 증대와 공급이 이루어졌을 뿐 아니라 많은 시간과 노동력을 줄였고 직파재배와 같은 새로운 재배기술의 도입이 가능하게 되었다(1-2). 따라서 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 인축에 피해를 줄 수도 있는 것이 현실이다. 따라서 농산물의 잔류농약에 대한 모니터링은 소비자의 보호, 위해도 평가에 필요한 자료 축적, 훌륭한 농업정책과 공정한 무역확립에 필수적인 부분이다.

그러나 이러한 농약 잔류량에 대한 모니터링을 하기 위해서는, 잔류물질 분석에 매우 정밀한 분석기술이 필요할 뿐만 아니라 고순도의 표준품 관리를 갖춘 실험실 시설에 많은 비용과 인력을 요구한다. 분석방법론에서는 일반적인 실험실에서 표준적인 규범을 따르는 정확한 벨리데이션을 적용하고 모집단이 많을수록 유의성이 있는 모니터링의 특성 상 많은 시료를 분석해야 하므로 빠르고 확실하면서도 단순한 방법이 요구된다.

가스 크로마토그래피 (gas chromatography, 이하 GC)는 한번의 분석으로 여러 계열의 농약을 분석하는 목적으로 흔히 사용된다(22). 잔류농약 분석에 주로 사용되는 GC의 검출기는 유기염소계 등의 할로겐 화합물에 선택적으로 감응하는 Electron capture detector (이하 ECD), 카바메이트와 유기인계 등 질소와 인 원자단을 가진 성분에 선택적인 Nitrogen phosphorus detector (이하 NPD), 인·황·주석 등의 화합물에 선택적인 Flame photometric detector (이하 FPD) 등이 있다. 이들은 개발된 지 30여년이 지나 고전적인 검출기라 불리는데, 검출기의 기본 원리는 같으나 보다 감도를 높이는 방향으로 경쟁하며 분석기기 제작 업체에서 개발 중이며 여전히 잔류농약 분석에 주로 사용되고 있다. GC의 capillary column을 통하여 분리된 각각의 혼합물질은 Retention Time (RT)에 따라 표준용액의 peak 와 비교함으로써 해당 농약성분의 정량을 하는 RT 순서만을 고려한 1차원적인 방법이다.

이에 비해 Mass spectrometer detector (이하 MS)는 앞서 나열한 고전적 검출기와는 달리 특정 원자단의 물질에 선택적이지는 않지만, 표준물질과의 RT 를 비교하여 정량하는 것 뿐 아니라 화합물의 정성 정보를 제공해준다. 또한 고전적 검출기와 비교했을 때 MS의 장점은 여러 혼합물이 섞인 추출물을 단순한 단계만으로 미량의 농도수준까지 정성 및 정량이 가능하다는 것이다.

이러한 이유로 GC-MS 분석법은 농산물의 잔류농약 분석에 널리 이용되었다. 일부 전문가들은 full scan mode의 사용을 권장하는데(25), 이는 scan mode가 가장 정확한 화합물의 정성 정보를 가지고 있기 때문인데, 실험자가 원하는 낮은 농도의 분석대상물질이 고농도의 시료 방해를 받기에 감도의 한계를 가진다는 단점이 있다. 감도와 선택성을 높이기 위해 선택적 이온 모니터링(selected ion monitoring, SIM) 방식을 사용하는데 이 방법은 분석대상 물질에 대한 방해적인 신호를 줄임으로써 검출한계(Limits of Detection, LOD) 와 정량한계(Limits of Quantification, LOQ)를 낮출 수는 있지만 Full Scan Mode에서 얻을 수 있는 정성적 정보를 상당히 잃게 되어 결과적으로 잘못된 정보를 얻을 위험성이 증가하게 된다(26). 이상의 이유 때문에 잔류농약 분석에서는 고전적 검출기와 결합한 GC로 먼저 분석 후 표준물질과 RT 를 비교하여 겹치는 peak 의 물질에 대해 MS 의 scan 및 SIM mode 로 다시 확인하는 시험법이 일반적이다.

앞서 나열한 검출기에 비해 비교적 근래에 개발된 것이 다단계 질량분석기(tandem MS, MS-MS)인데, 그 구조는 두 개의 MS 검출기 사이에 collision cell을 두어, 분석하고자 하는 화합물이 이온화하여 첫 번째 MS를 통과 후 collision cell에서 일정한 에너지에 다시 이온화 후 두 번째 MS를 거쳐 선택적으로 이온을 확인하는 방법인 MRM(multiple reaction monitoring) mode를 사용하여, MS에서 사용하는 SIM mode에 비해 정성적 정보의 손실 없이 선택성과 감도를 모두 높일 수 있어, 근래에 들어 MS-MS와 결합된 GC는 농산물의 잔류농약 분석에 널리 사용되고 있는 추세이다.

또한 잔류농약 분석에서 정제과정을 통해 검출한계를 낮추면서 시료에서의 방해물질을 효과적으로 제거하는 등의 분석법의 필수적인 부분이다. Solid-phase extraction(SPE)은 추출과정에서의 용매 양을 줄여줄 뿐 아니라 자동화에 따른 분석의 효율성을 증대시켜주는 이점이 있다(21,26). Hydroxyl(alumina, Florisil, silica), Octadecyl(C₁₈), Aminopropyl(NH₂), PSA 등 많은 SPE 용 시료와 이를 이용하는 보조 장치들이 많이 상용화되어 있어 농약 성분의 특성에 맞는 것을 선택하면 된다.

본 연구에서는 각종 계열의 농약을 짧은 시간에 분석하기 위해 고전적인 GC의 검출기가 아닌 MS/MS를 선택하였으며, GC와 결합한 MS/MS 검출기에 알맞은 시료 전처리 과정이 필요하기에 한국의 표준 MRMs인 83번 방법과는 추출 및 정제단계 등에서 훨씬 유리한 미국의 FDA 혹은 CDFA의 QuEChERS 방법을 선택하여 농약성분을 동시에 검출하고자 하였으며, 이 분석법을 이용하여 비교적 검출이력이 높은 45개 농약을 선정하여 동시다성분 분석법이 가능한 MRM(Multiple Reaction Monitoring) mode 조건을 제시하고 이에 따른 validation을 실시하여 해당 농약에 대한 분석법의 유효성을 입증하였다. 또한 개발된 분석법을 국내 유통 중인 농산물에 대한 모니터링 실시 후 위해도 평가를 함으로써 분석법의 실효성을 입증하였다.

II. 재료 및 방법

1. 재료

가. 농약 표준품 및 시약

α -BHC 등 37종의 농약 표준품은 Dr. Ehrenstorfer(Augsbug, Germany)에서 구입한 순도 89~99.5%를 사용하였으며, 각 농약성분의 구조식과 분자량은 Appendix 1에 나타내었다. 농약의 추출 및 정제에는 잔류농약용 acetone, acetonitrile, hexane 등은 Merck사의 잔류농약특급시약을 사용하였다. Solid Phase Extraction에 사용한 PSA(Primary Secondary Amine)는 Varian (Middelburg, The Netherlands)에서 구입하였다. Stock solution은 aceton에 녹여 -18°C에서 보관하며 사용하였다.

나. 분석기기

GC-MS-MS 시스템은 (Varian Inc, Walnut Creek, CA, USA) 8200 autosampler가 장착된 CP-3800 가스 크로마토그래피와 질량분석기로 구성된 triple quadrupole MS/MS (1200L)를 사용하였다. Injector는 split/splitless 온도 프로그램이 가능한 모델이며 분석에 사용한 column은 VF-5MS (30 m × 0.25 mm i.d., 0.25 μ m film thickness, Varian Inc., U.S.A.)를 사용하였다. 37종의 농약 성분을 분리하기 위해 GC 상에서 온도 프로그램을 달리 하여 되도록이면 농약성분의 peak가 겹치지 않도록 하였으며(Table 1), MS/MS의 경우 개별 농약성분의 precursor ions을 우선 결정하고 이에 대한 transition ion은 감도가 높은 ion (m/z) 2~3개를 정성 ion으로 선택하였다(Table 3).

다. 시험용 재료

본 실험에서 선정한 재료는 최초 생산지에서 막 출하된 농산물이 아닌, 국민들이 섭취하기 바로 전 단계인 최종유통단계의 농산물에 대해 조사하고자 하였다. 따라서 본 실험은 국내 유통 농산물을 대상으로 농약 잔류실태를 조사, 파악하여 잔류농약에 대한 식품의 안전성을 평가하고자 국내 14개 지역 (서울, 인천, 대구, 부산, 경기 북부, 경기 남부, 충남, 충북, 전남, 전북, 경남, 경북, 강원, 제주)의 재래시장, 백화점 및 할인마트를 대상으로 구입한 농산물에 대해 농약잔류 실태를 조사하였다. 조사대상식품은 식약청에서 발간한 행정 간행물인 “식품의 농약잔류 허용기준”에서 분류된 농산물을 대상으로 대부분류마다 대표성이 있게 실험하기 위해 곡류 2종, 서류 1종, 콩류 2종, 견과종실류 1종, 과실류 3종, 채소류 16종, 벼섯류 1종으로 총 26종의 농산물을 선정하였다.

2. Gas Chromatography-Mass Spectrometry 를 이용한 농약 동시다성분 분석

가. 표준용액 제조

BHC와 그 이성질체 · DDT(Dichloro-Diphenyl-Trichloroethane)와 이성질체를 포함한 37종의 농약 개별 표준품을 500~1,000 mg/kg의 농도로 acetone에 용해시켜 표준물질로 제조하였고 개별 농약성분에 대한 분리를 위한 표준용액 및 혼합 표준용액은 1~10 mg/kg 정도의 수준으로 아세톤으로 희석하여 표준용액으로 사용하였다 (Table 1).

Table 1. List of pesticides used in this study as standard materials.

No.	Pesticide	Classification	Purity (%)
1	Ethalfluralin	Herbicide	2,6-Dinitroaniline 99.2
2	Diphenamid	Herbicide	Amide 99.5
3	Hexaconazole	Fungicide	Azole 97.7
4	Propiconazole	Fungicide	Azole 99.5
5	Novaluron	Herbicide	Benzoylurea 97.0
6	Triflumuron	Insecticide	Benzoylurea 99.0
7	Tolylfluanid	Fungicide, Insecticide	Breakdown product 99.5
8	Butachlor	Herbicide	Chloroacetanilide 99.0
9	BHC (alpha isomer)	Insecticide	Organochlorine 99.5
10	BHC (beta isomer)	Insecticide	Organochlorine 99.0
11	BHC (gamma isomer)	Insecticide	Organochlorine 99.5
12	BHC (delta isomer)	Insecticide	Organochlorine 99.5
13	Heptachlor	Insecticide	Organochlorine 99.5
14	Aldrin	Insecticide	Organochlorine 98.5
15	Heptachlor epoxide	Breakdown product	Organochlorine 95.1

Table 1. Continued

12

16	p,p-DDT (DDT isomers)	Breakdown product	Organochlorine	99.5
17	o,p-DDE (DDT isomers)	Breakdown product	Organochlorine	99.1
18	p,p-DDE (DDT isomers)	Breakdown product	Organochlorine	98.5
19	o,p-DDD (DDT isomers)	Breakdown product	Organochlorine	99.5
20	p,p-DDD (DDT isomers)	Breakdown product	Organochlorine	99.0
21	o,p-DDT (DDT isomers)	Breakdown product	Organochlorine	99.2
22	Endosulfan I (alpha)	Insecticide	Organochlorine	98.0
23	Endosulfan II (beta)	Insecticide	Organochlorine	98.0
24	Endosulfan sulfate	Breakdown product	Organochlorine	98.0
25	Ethoprophos	Insecticide, Nematicide	Organophosphorus	99.0
26	Phorate	Insecticide, Nematicide	Organophosphorus	99.5
27	Diazinon	Insecticide	Organophosphorus	98.0
28	Chlorpyrifos-methyl	Insecticide	Organophosphorus	98.5
29	Pirimiphos-methyl	Insecticide	Organophosphorus	65.0
30	Fenitrothion	Insecticide	Organophosphorus	99.0
31	Fenthion	Insecticide, Avicide	Organophosphorus	99.0
32	Parathion-methyl	Insecticide, Nematicide	Organophosphorus	96.0

Table 1. Continued

33	Phentoate	Insecticide	Organophosphorus	97.5
34	Phosmet	Insecticide	Organophosphorus	98.1
35	EPN	Insecticide	Organophosphorus	97.0
36	Azinphos-methyl	Insecticide	Organophosphorus	95.7
37	Tefluthrin	Insecticide	Pyrethroid	98.0
38	Dichlobenil	Herbicide	Substituted Benzene	98.0
39	Quintozene	Fungicide, Nematicide, Algaecide	Substituted Benzene	98.0
40	Chlorothalonil	Fungicide	Substituted Benzene	99.0
41	Nitrapyrin	Microbiocide		99.5
42	Tecnazene	Fungicide, Plant Growth Regulator		98.0
43	Pentachloroaniline	Breakdown product		98.5
44	Dichlofluanid	Fungicide		99.0
45	Methylenepentachlorosulfide	Breakdown product		99.0

나. 시험용 재료 조제

시료는 -18 °C 이하에서 저장하였으며 추출 후 24시간 이내에 전처리를 하여 시료에 잔류한 농약의 분해를 방지하였다. 추출에 사용한 유기용매는 다종농약 분석에서 불순물 대비 농약 추출비율에서 가장 수율이 높은 aetonitrile을 선택하였고, 정제과정에 필요한 solid phase extraction 물질은 농약의 손실은 최소화하면서 시료의 특성인 농산물의 여러 불순물을 효과적으로 제거하는 것으로 알려진 약이온성 교환제인 PSA(Primary Secondary Amine)을 택하였다(12-14).

다. 기기분석 조건

37종의 농약을 분리하기 위해 다른 성분과 겹쳐 하나의 피아크로 분리되지 않도록 분석조건을 설정하였다. Mass spectrometer의 이온화 방법은 EI mode를 택하였고 source temperature는 200°C, transfer temperature는 250°C, manifolder temperature는 40°C, detecter voltage는 1400V 조건하에서 행했으며 gas chromatography 의 분석조건은 Table 2에 요약하였다. solvent delay time은 4 mins 으로 하여 용매 피아크를 겹출하지 않았으며 GC에 주입 시 시료 주입부(injection port)에서 최대의 감도를 나타내기 위하여 split ratio를 Table 2-1에 요약하였다.

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)			
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			
Injection volume	1 μl			
Source Temp.	200°C			
Det. Temp.(transfer line)	250°C			
Carrier gas	Helium			
Filament-multiplier delay	4 min			
Flow rate	0.8 ml/min			

Table 2-1. The analytical conditions of GC's Injection port

Time(min)	Split State	Split Ratio
Initial	On	40
0.01	Off	Off
1.00	On	40

3. 농산물의 잔류농약 모니터링 적용

가. 시료

전국 14개 지역 (부산, 대구, 경남, 경북, 전남, 전북, 제주, 서울, 인천, 경기북부, 경기남부, 충북, 충남, 강원)으로 광역시 및 주요도시를 대상으로 분류하여 대형 마트와 재래시장에서 유통 중인 농산물 26종을 2007년 4월~9월에 걸쳐 1~2 kg씩 3~4회 구입하여 총 1,023건의 시료에서 계절별 농약 성분에 대한 잔류 실태를 조사하였다. 모든 농산물은 농산물별 1회 전처리하여 분석하였으며 기준치 초과 농산물의 농약 성분에 한해서는 3회 반복 검사하여 평균값으로 하였다. 구입 시료의 농산물 분류는 Table 3 및 4와 같다.

Table 3. Classification of samples

Type	Group	Commodity
Cereal grains(2)	-	Rice, Wheat
Potatos(1)	-	Taro
Beans(2)	-	Mungbean, Red bean
Nuts and Seeds(1)	Nuts	Gingko
	Pome fruits	Persimmon
Fruits(3)	Citrus fruits	Oval Kunquat
	Assorted tropical and sub-tropical fruits	Banana
		Marsh mallow, Chard, Radish leaves, Chamnamul, Chwinamul,
	Leafy vegetables	Pepper leaf, Shinsuncho, Crown daisy
		Perilla leaves, Red mustard
Vegetables(16)		
	Stalk and stem vegetables	Welsh onion, Taro stem
	Root and tubber vegetables	Lotus root, Carrot
	Fruiting vegetables	Tomato, Cucumber
Mushrooms(1)	-	Oyster mushroom

() : The number of sample

Table 4. The agricultural product samples analyzed

commodity	Scientific Name	Family Name
Rice	<i>Oryza sativa</i>	Gramineae
Wheat	<i>Hordeum vulgare L.</i>	Gramineae
Taro	<i>Colocasia antiquorum var. esculenta</i>	Araceae
Mungbean	<i>Vigna radiata (L.) Wilczek</i>	Leguminosae
Red bean	<i>Phaseolus angularis</i>	Leguminosae
Ginkgo nut	<i>Ginkgo biloba Linaeus</i>	Gingkoaceae
Persimmon	<i>Diospyros kaki thunb.</i>	<i>Diospyros L.</i>
Oval Kumquat	<i>Fortunella japonica var. margarita</i>	Rutaceae
Banana	<i>Musa sapientum</i>	Musaceae
Marsh mallow	<i>Malva neglecta Wallr</i>	Malvaceae
Radish leaves	<i>Raphanus sativus</i>	Cruciferae
Chard	<i>Beta vulgaris</i>	Chenopodiaceae
Chamnamul	<i>Pimpinella brachycarpa</i>	Umbelliferae
Chwinamul	<i>Aster scaber</i>	Asteraceae
Pepper leaves	<i>Capsicum annuum</i>	Solanaceae
Shinsuncho	<i>Angelica utilis</i>	Umbelliferae
Perilla leaves	<i>Perilla frutescens</i>	Labiateae
Red mustard	<i>Brassica juncea</i>	Cruciferae
Crown daisy	<i>Chrysanthemum coronarium</i>	Compositae
Taro stem	<i>Corocasia antiquorum var. esculenta</i>	Araceae
Welsh onion	<i>Allium fistulosum</i>	Alliaceae
Lotus root	<i>Nelumbo nucifera Gaertn</i>	Nymphaeaceae
Carrot	<i>Daucus carota</i>	Umbelliferae
Tomato	<i>Lycopersicon esculentum MILL.</i>	Solanaceae
Cucumber	<i>Cucumis sativus Linne</i>	Cucurbitaceae
Oyster mushroom	<i>Agaricuss subfunereus</i>	Pleurotaceae

나. 실험 방법

전국 14개 지역에서 수거한 농산물은 Fig. 1과 같은 방법으로 추출 및 정제를 하였다. 검체를 잘게 썰어 균질화한 뒤 15 g을 덜어 falcon tube에 넣은 뒤 acetonitrile 15 ml을 가하여 추출하였다. 이때 시료에 있는 수분을 제거하기 위해 강력 탈수제인 MgSO₄ 4 g을 넣고, 이온세기의 증가로 물 층과 유기용매 층을 효과적으로 분리하기 위해 NaCl 1 g을 가하여 1분간 격렬하게 훼는 뒤 원심분리(3,490×g, 5분) 하였다. 이 과정을 거치면 물 층과 시료와 각종 불순물은 falcon tube의 아래로 가라앉고 잔류농약이 녹아있는 유기용매층만 상층으로 분리가 된다. 상층을 일정량 취해 보다 작은 falcon tube에 옮긴 뒤 정제에 필요한 PSA를 가해 격렬하게 훼들면 유기용매 층에 있는 분석에 불필요한 방해물질은 PSA에 흡착되지만, 잔류농약은 용매층에 남게 되어 원심분리 후 상등액을 취해 syringe filtering 후 바로 기기분석에 사용하였다(21).

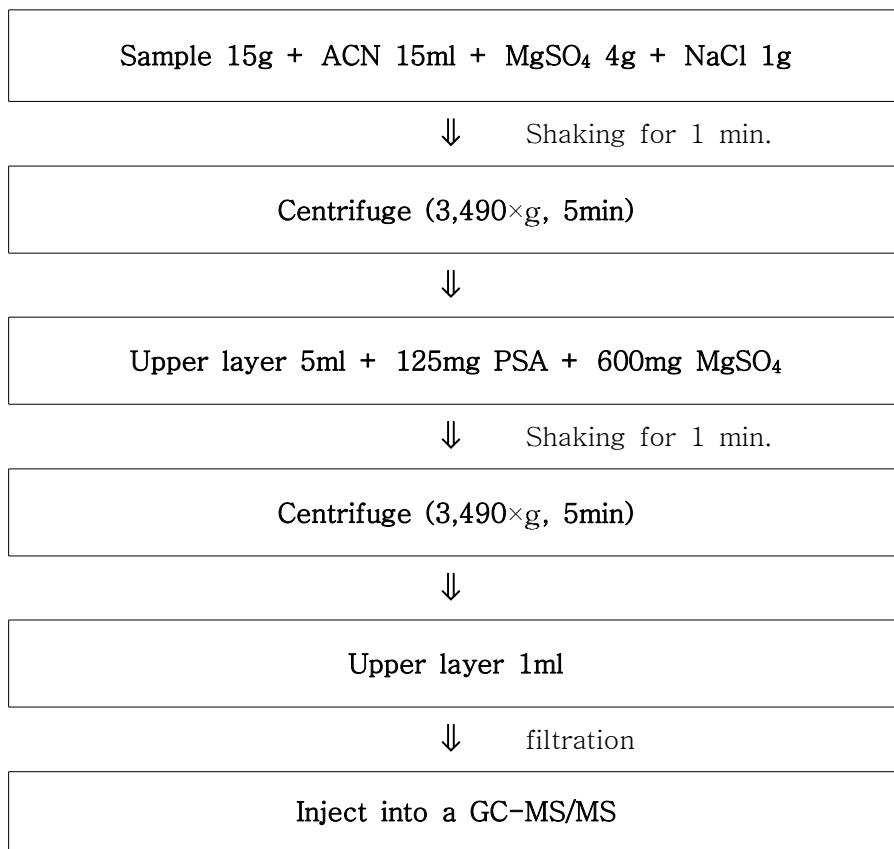


Figure 3. Scheme of the sample preparation and solid-phase extraction.

III. 실험결과 및 고찰

1. GC-MS/MS 기기분석

37종 농약의 분리와 정성 및 정량을 위하여 먼저 scan mode로 각 화합물의 MS spectrum을 모두 구하였다. 이러한 spectrum을 통해 농약성분의 fragment ion 중에서 화합물에 대표적인 이온을 선택하여 SIM mode(Selected Ion Monitoring mode)와 MRM mode(Multiple Reaction Monitoring mode)를 사용하여 각 화합물의 Precursor ion과 Transition ion (or Product ion)을 구하였다.

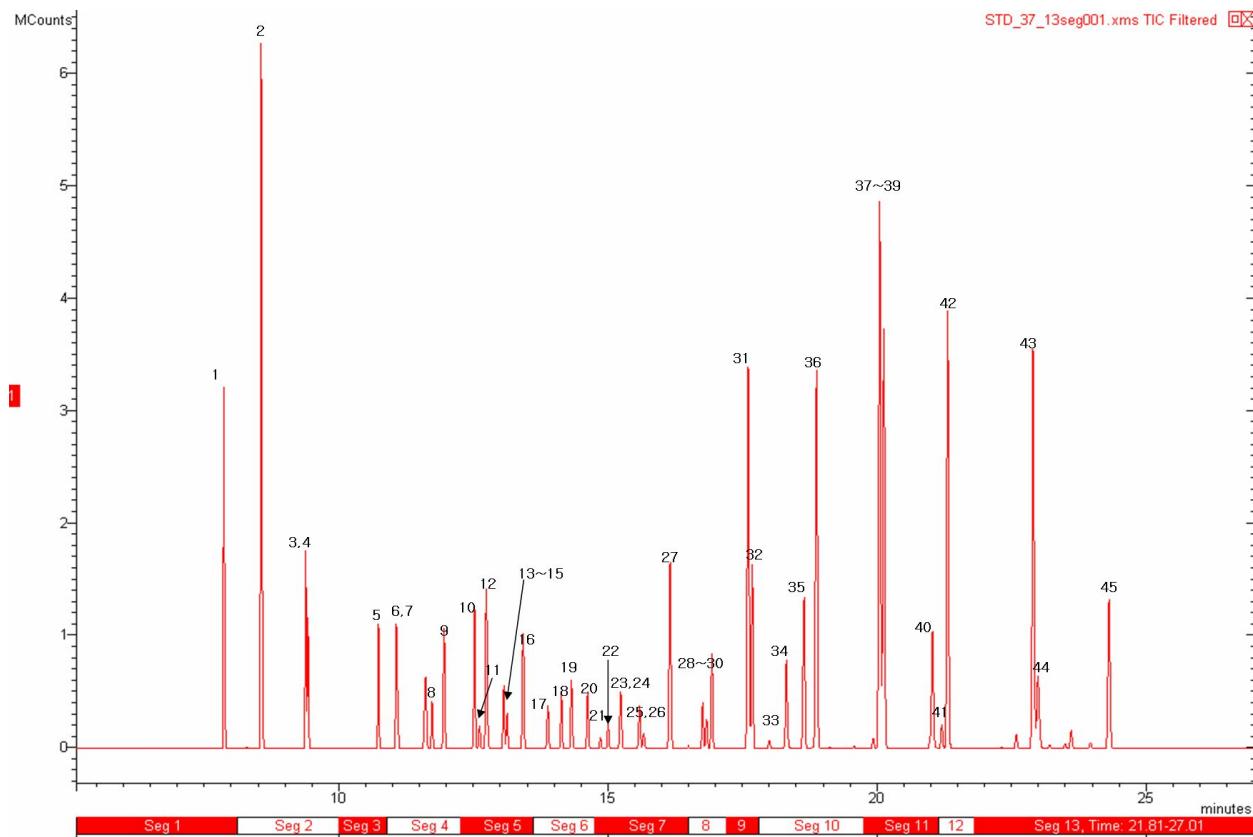


Figure 4. Total Ion Chromatograph of 45 Pesticides.
The compound corresponding to peak number is explained at the Table 5.

Fig. 4에서와 같이 37종의 농약성분을 분석한 결과 BHC, DDT, Endosulfan 및 Quintozene등 이성질체가 있는 농약 등을 포함한 총 45종의 농약에 대한 chromatogram이다. Table 5에 각 피아크에 대한 농약 성분명을 표시하였다. 물리적, 화학적으로 성질이 유사한 nitrappyrin(3)과 triflumuron(4), diazinon(13)과 tefluthrin(14)이 분리되지 않고 한 개의 피아크로 겹쳐 나타났다. 하지만 MS/MS에 있어서는 이들 성분을 precursor ion 및 transition ion으로 구분하여 검출되기 때문에 정성 및 정량에는 전혀 영향을 미치지 않는다.

Fig. 4의 TIC(Total Ion Chromatography)를 구하기 위해 먼저 개별 농약 표준물질을 기기주입 후 Scan mode에서 구한 spectrum (Appendix 2에 개별 농약 성분의 spectrum을 나타냈다)에서 각 화합물의 대표적인 이온을 선택하여 1차 quadrupole mass spectrometer (이하 Q1)를 통과할 precursor ion을 구하였고, 선택한 precursor ion을 collision cell에서 다양한 에너지의 ion voltage (5~40 eV)를 가하여 다시 이온화시켜 3차 quadrupole mass spectrometer (이하 Q3)를 통과시켜 구한 transition ion의 chromatogram 중에서 peak 모양이 가우스 형태를 가지면서 S/N ratio (Signal to Noise ratio)가 높게 나타내는 것을 두 개 이상 선택하여 transition ion을 확인하여 개별 농약성분의 정성 및 정량 분석에 사용하였는데 Fig. 5 ~ Fig. 23에서 그 결과를 얻었다. 또한 본 연구에서 MS/MS에서 발생 가능한 crosstalk을 배제하면서 높은 S/N ratio의 peak을 구하기 위해, 각 이온들이 ion source에서 시작해서 각각의 MS를 효율적으로 통과시키기 위해 13개의 segment를 나누어 분석하였다.

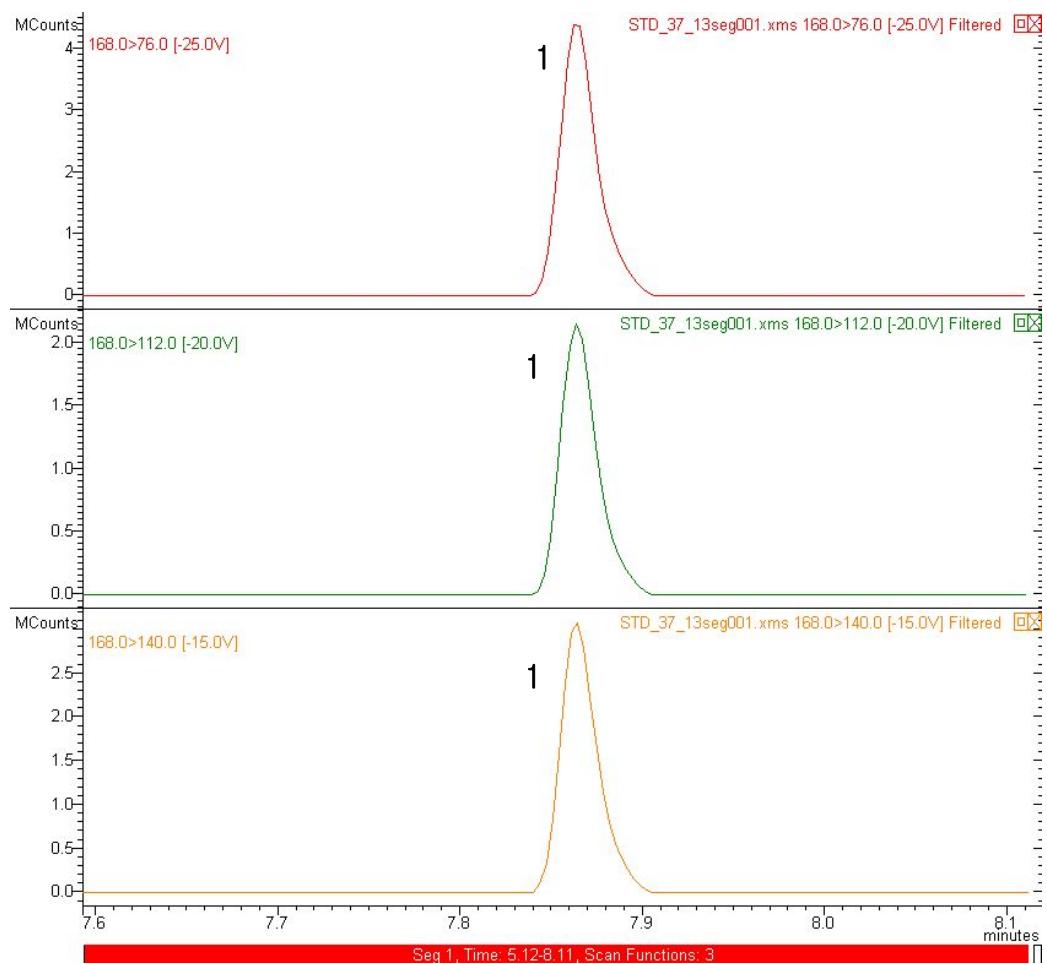


Figure 5. Chromatogram of quantification ion from segment 1.
The labeled number is at the table 5.

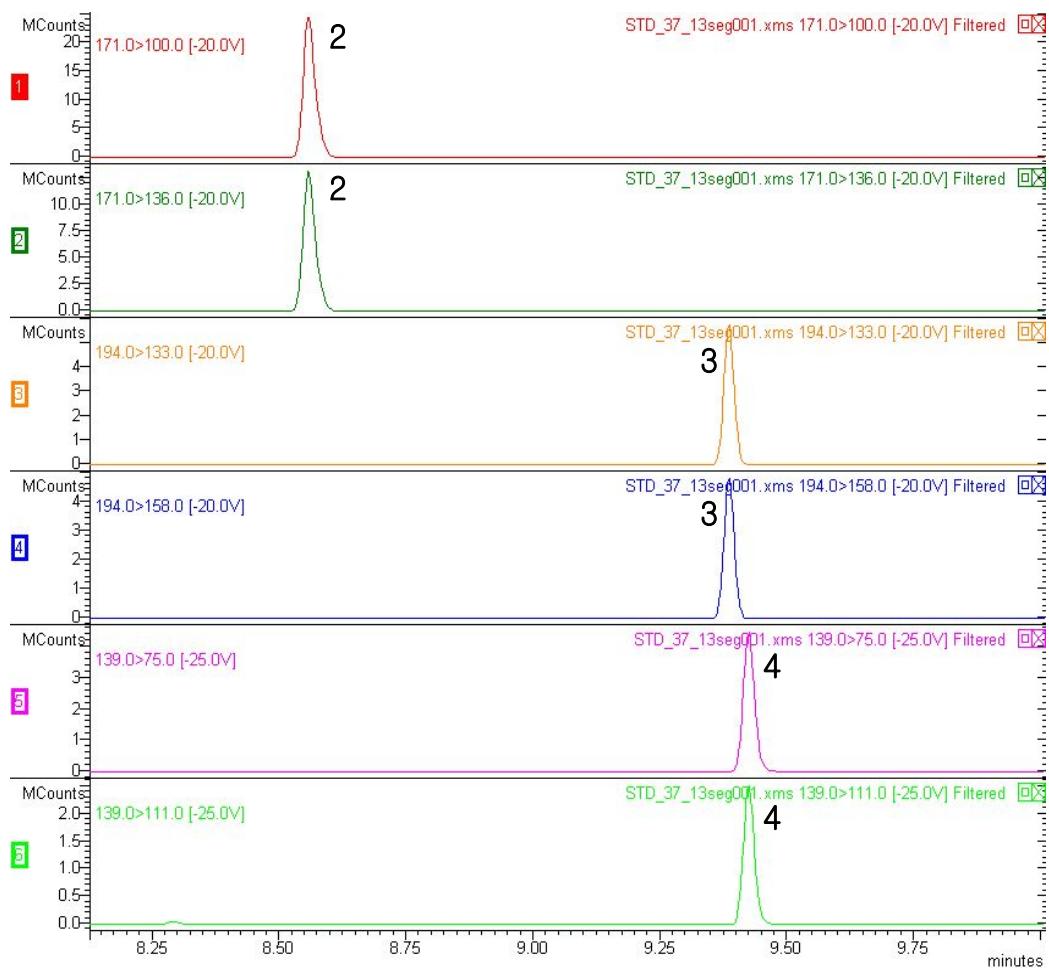


Figure 6. Chromatogram of quantification ion from segment 2.
The labeled number is at the table 5.

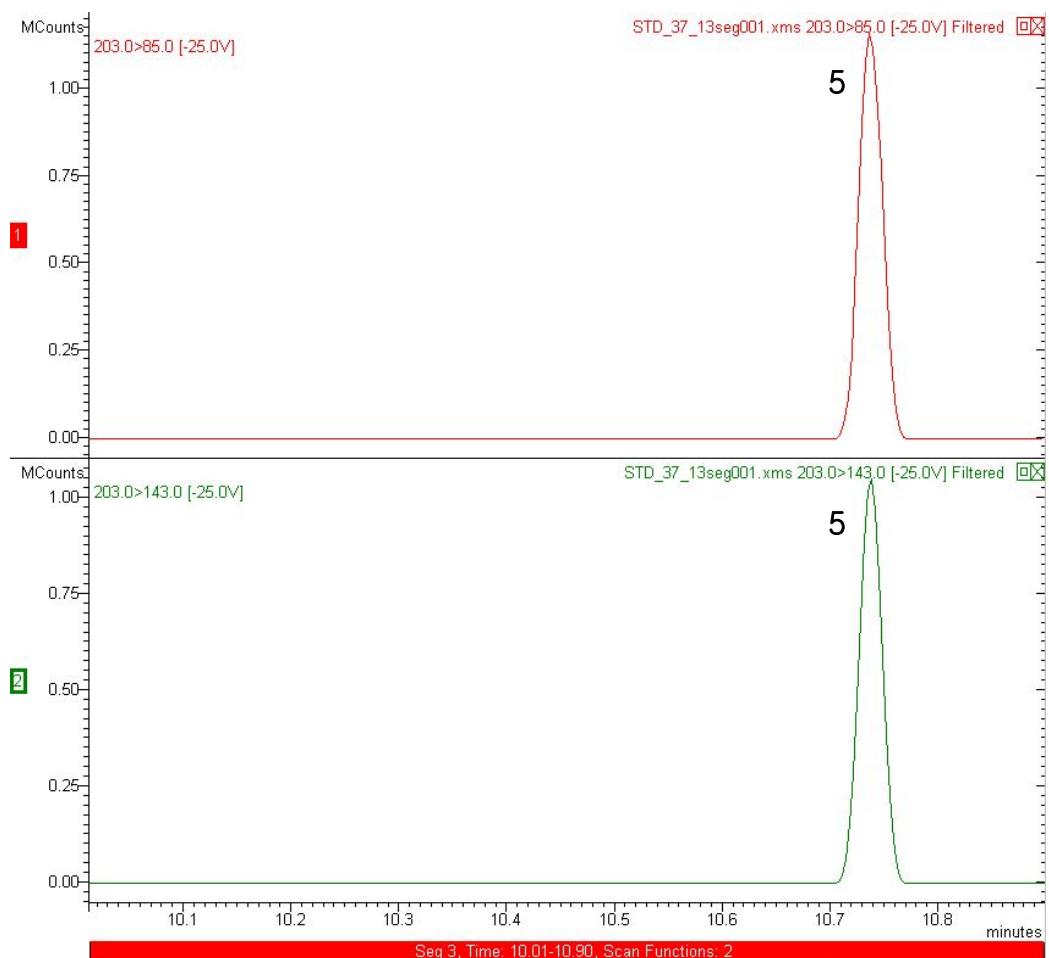


Figure 7. Chromatogram of quantification ion from segment 3.
The labeled number is at the table 5.

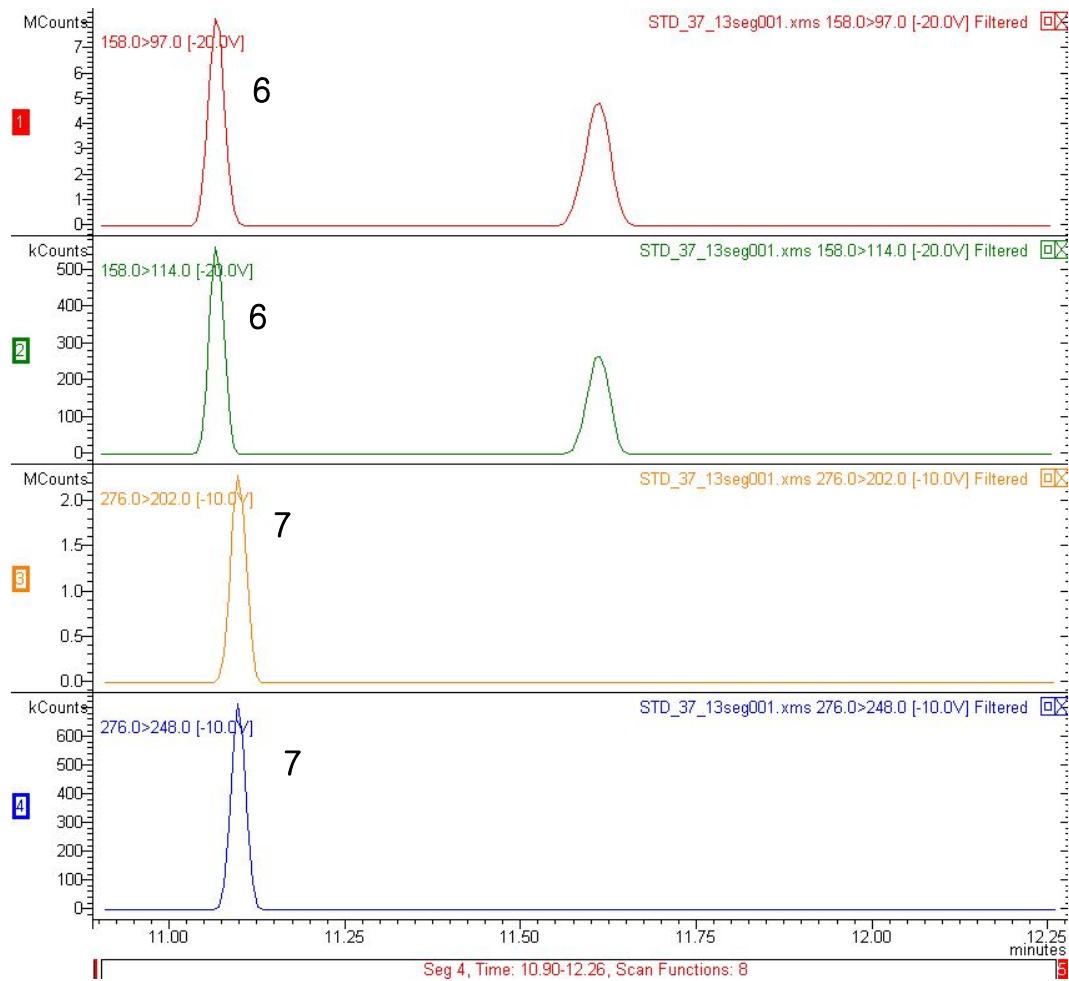


Figure 8. Chromatogram of quantification ion from segment 4-1.

The labeled number is at the table 5.

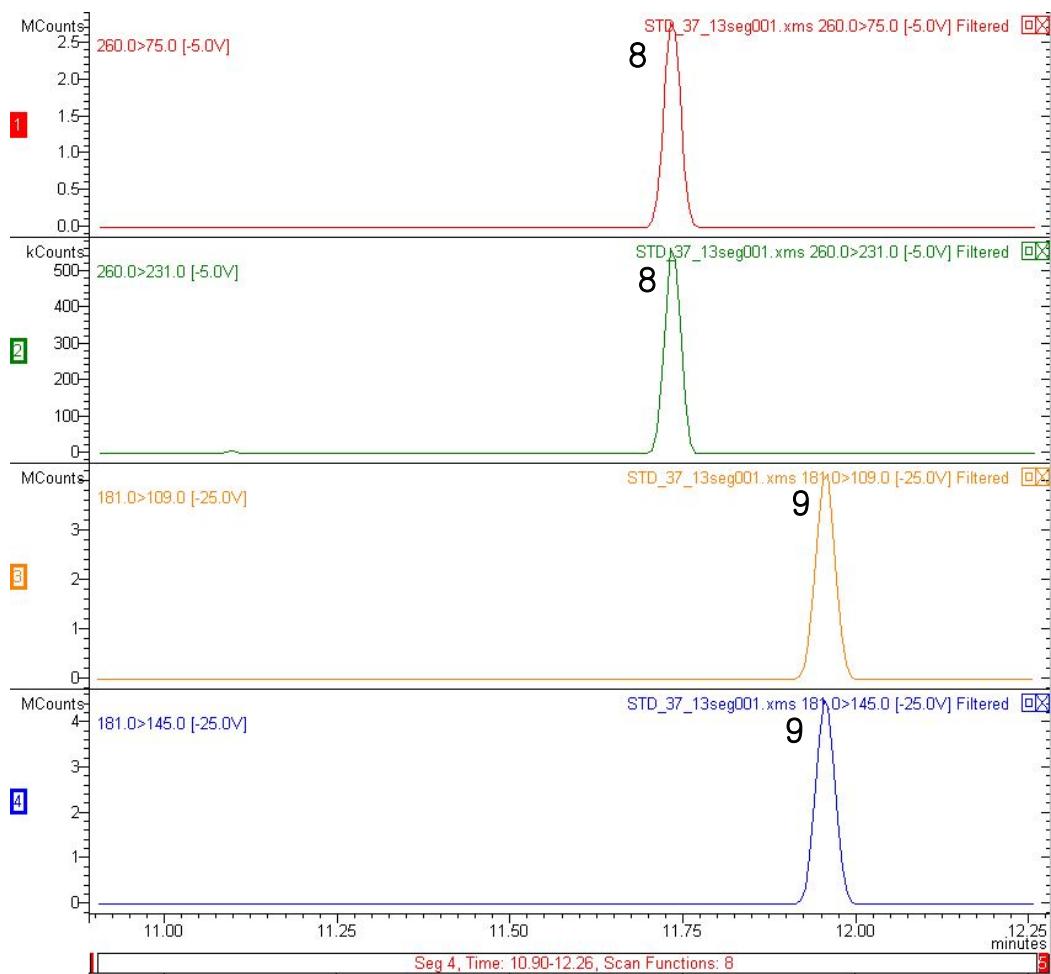


Figure 9. Chromatogram of quantification ion from segment 4-2.
The labeled number is at the table 5.

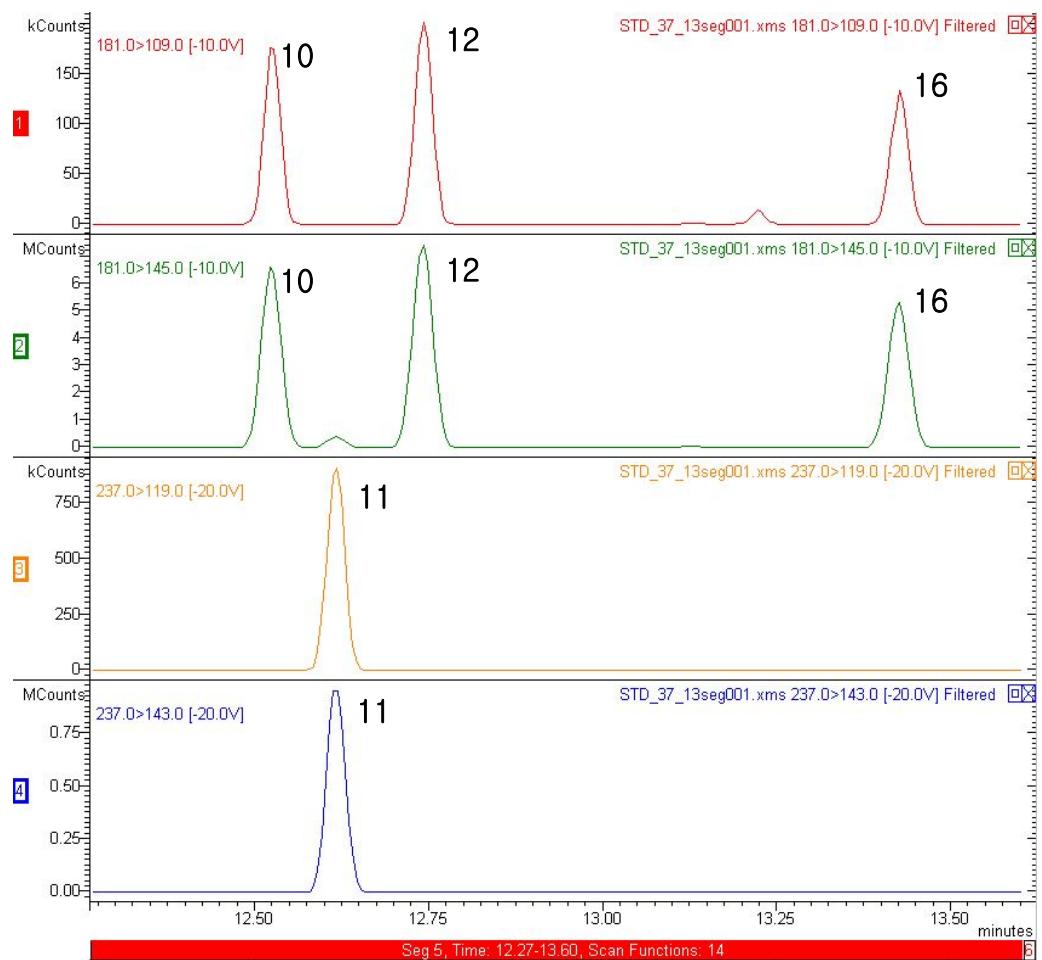


Figure. 10. Chromatogram of quantification ion from segment 5-1.
The labeled number is at the table 5.

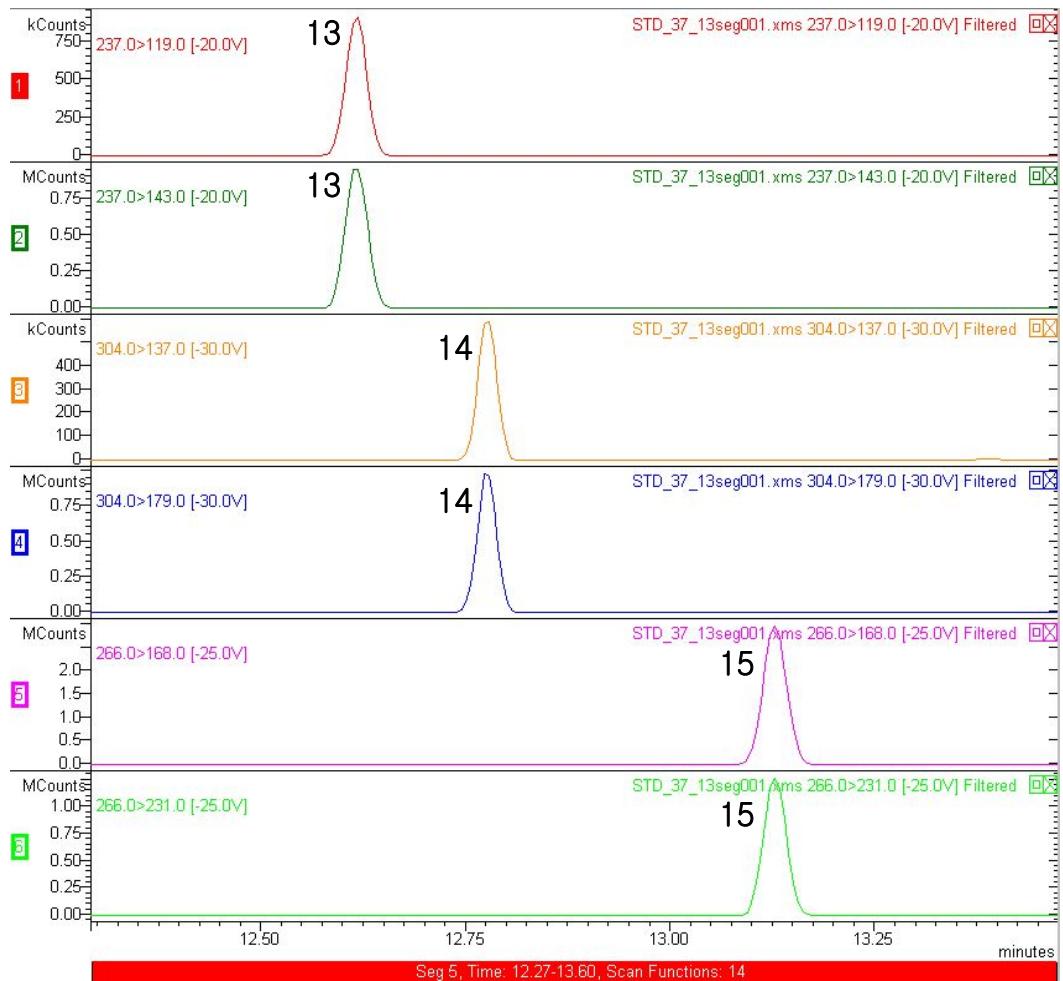


Figure. 11. Chromatogram of quantification ion from segment 5-2.
The labeled number is at the table 5.

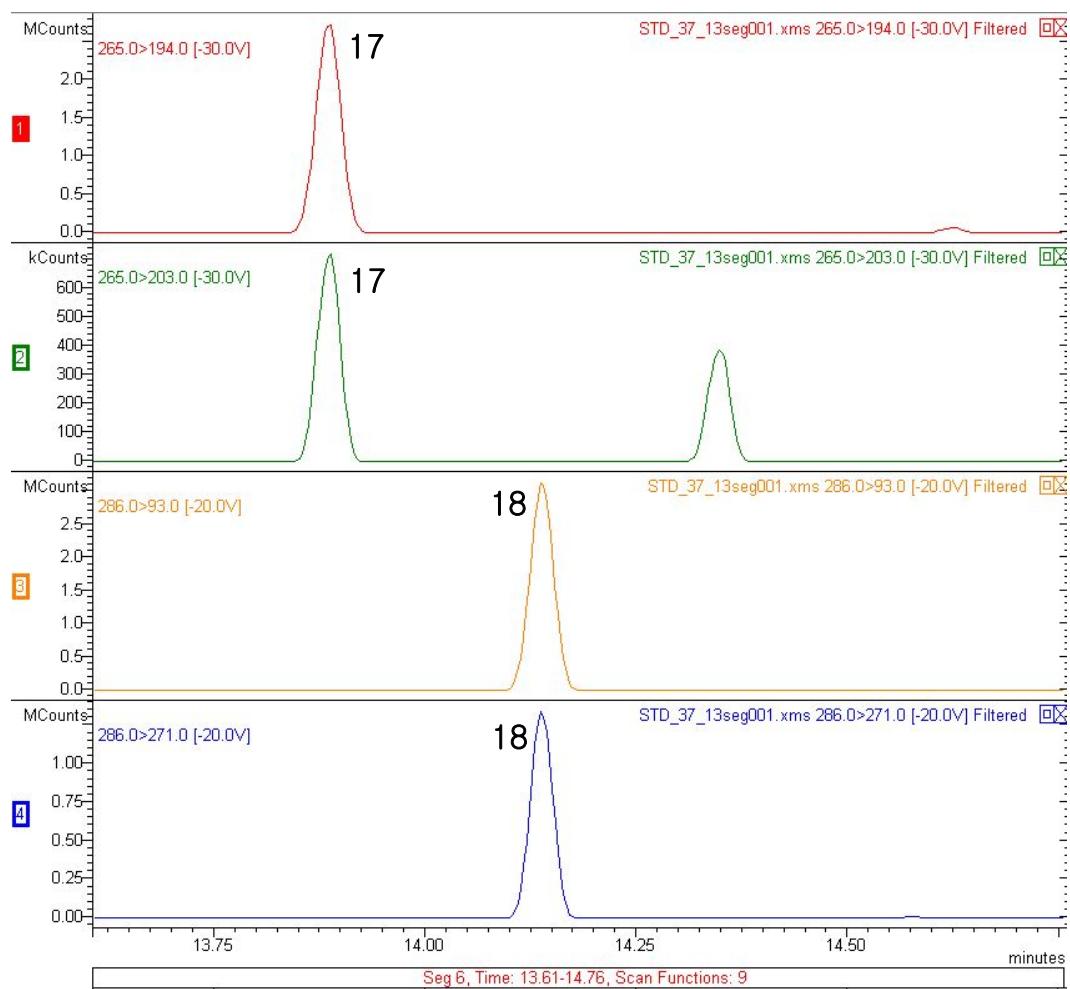


Figure 12. Chromatogram of quantification ion from segment 6-1.
The labeled number is at the table 5.

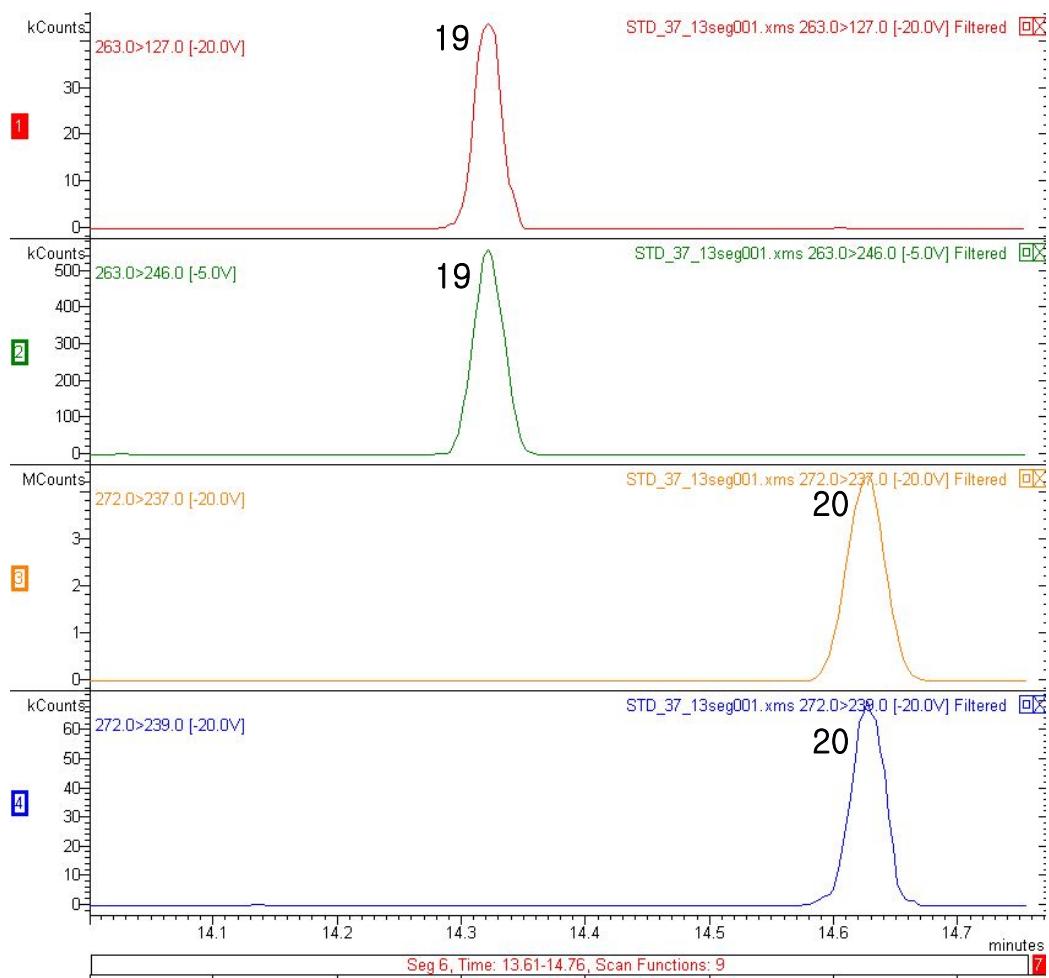


Figure 13. Chromatogram of quantification ion from segment 6–2.
The labeled number is at the table 5.

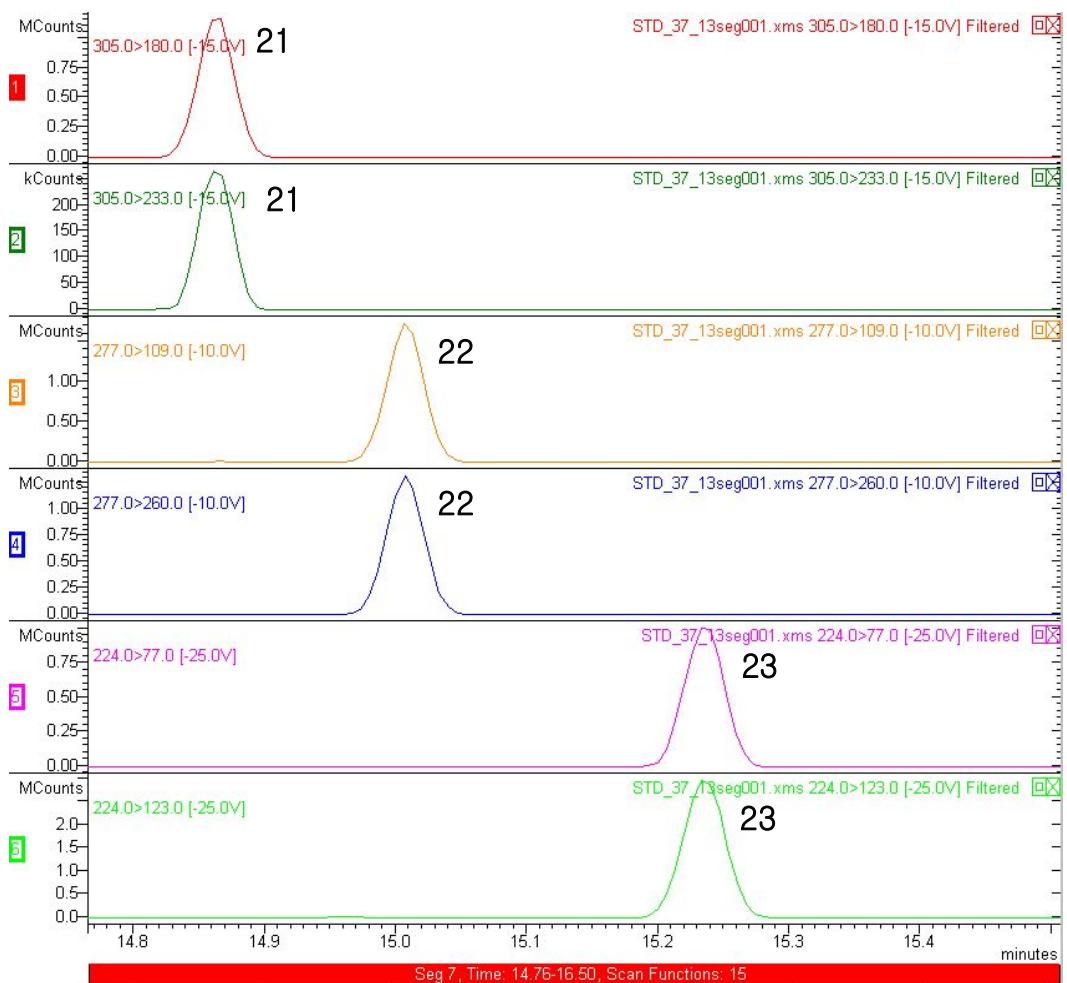


Figure 14. Chromatogram of quantification ion from segment 7-1.

The labeled number is at the table 5.

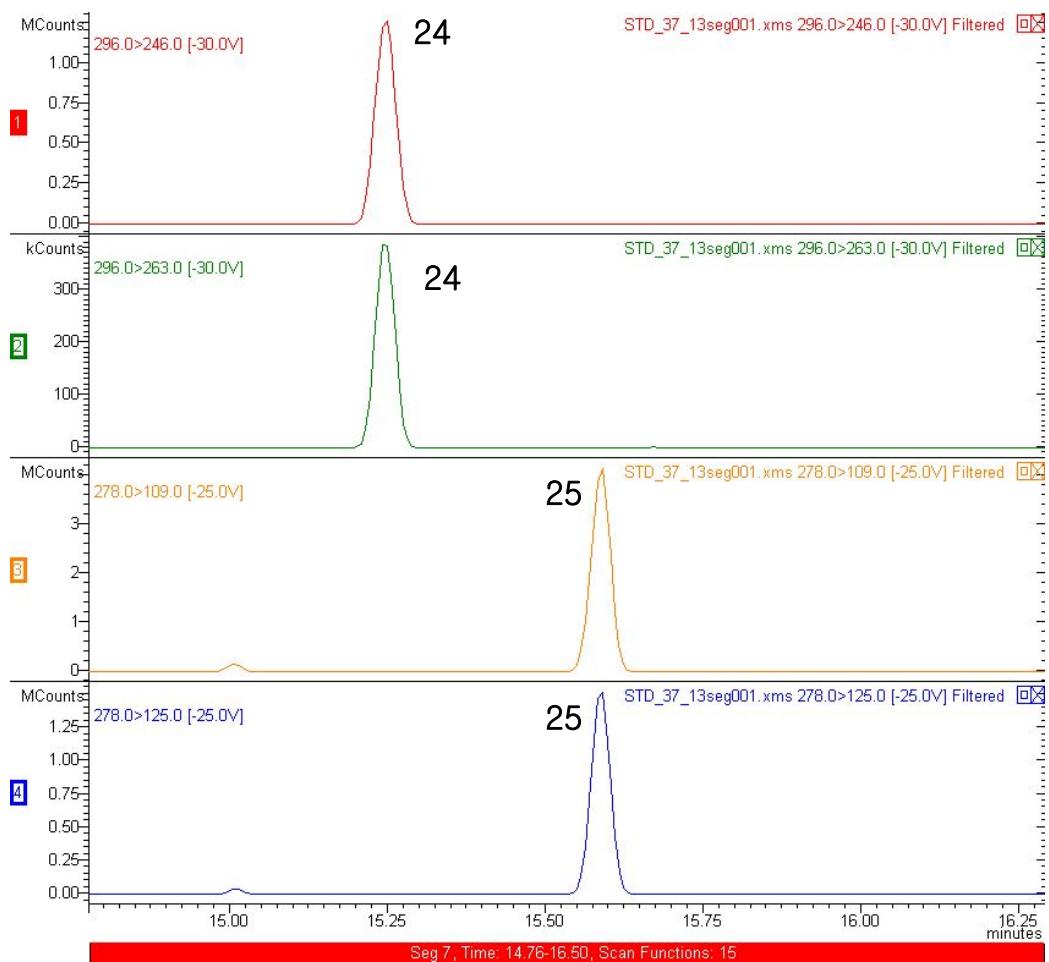


Figure 15. Chromatogram of quantification ion from segment 7-2.
The labeled number is at the table 5.

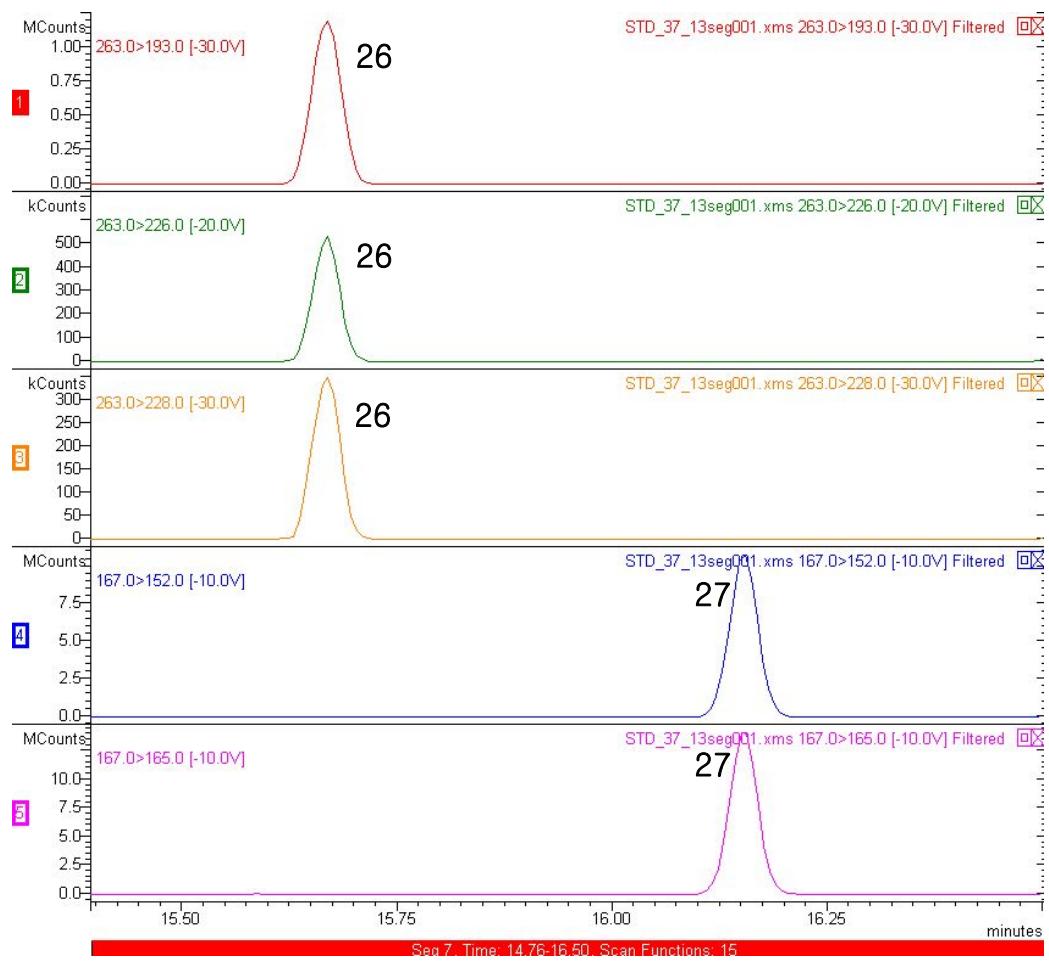


Figure 16. Chromatogram of quantification ion from segment 7-3.
The labeled number is at the table 5.

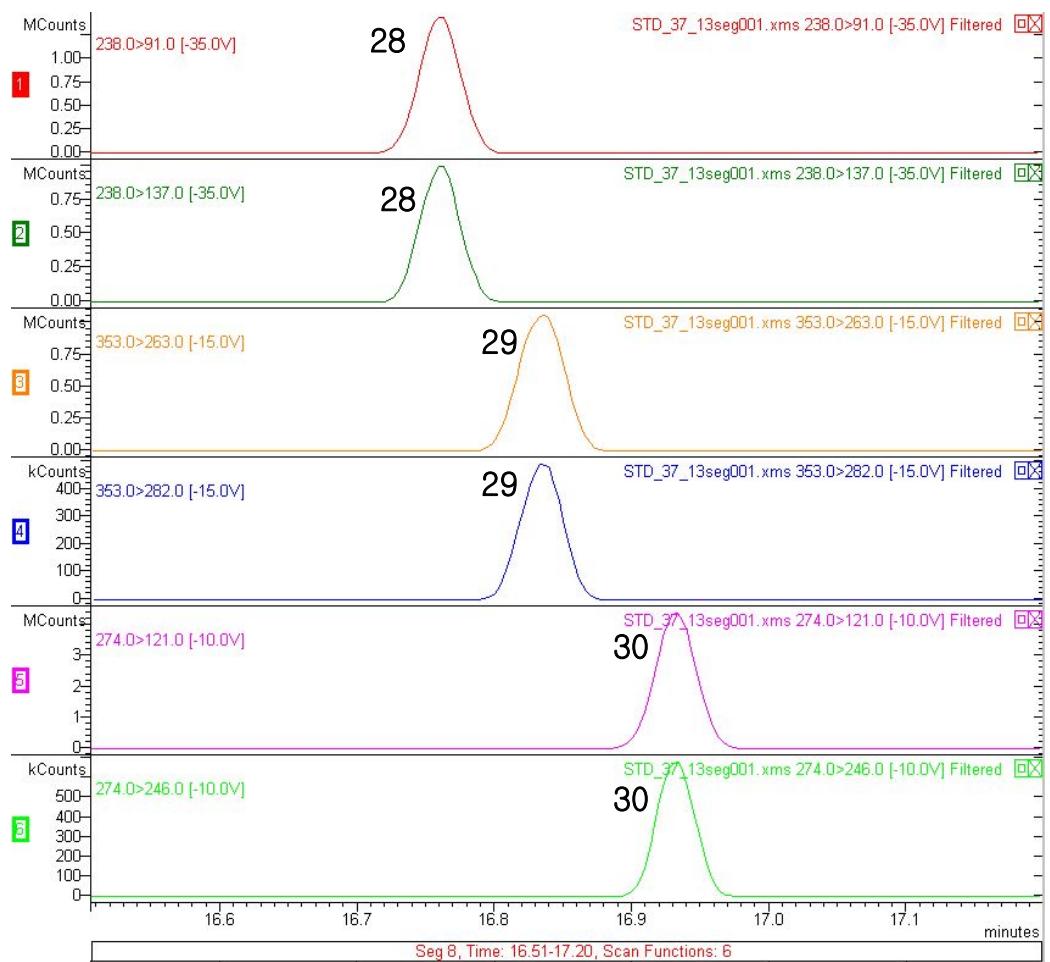


Figure 17. Chromatogram of quantification ion from segment 8.
The labeled number is at the table 5.

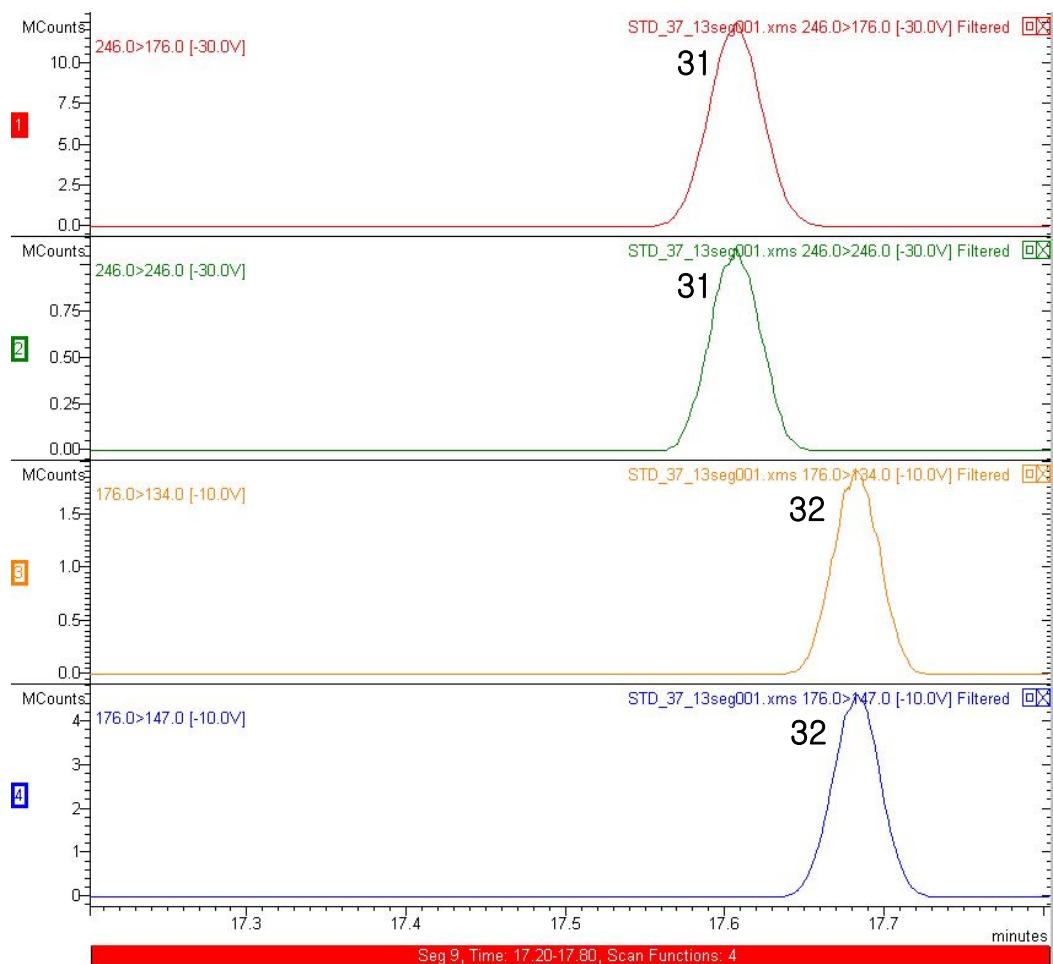


Figure 18. Chromatogram of quantification ion from segment 9.
The labeled number is at the table 5.

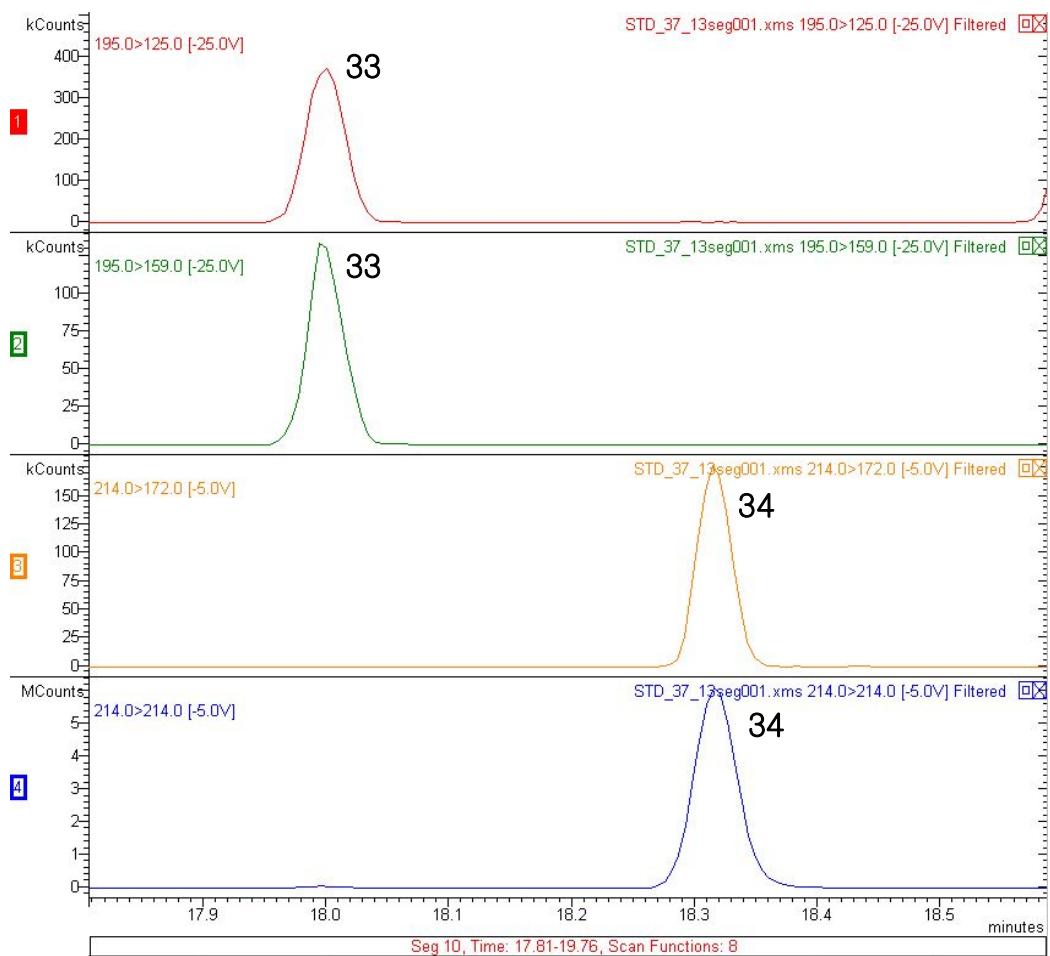


Figure 19. Chromatogram of quantification ion from segment 10–1.
The labeled number is at the table 5.

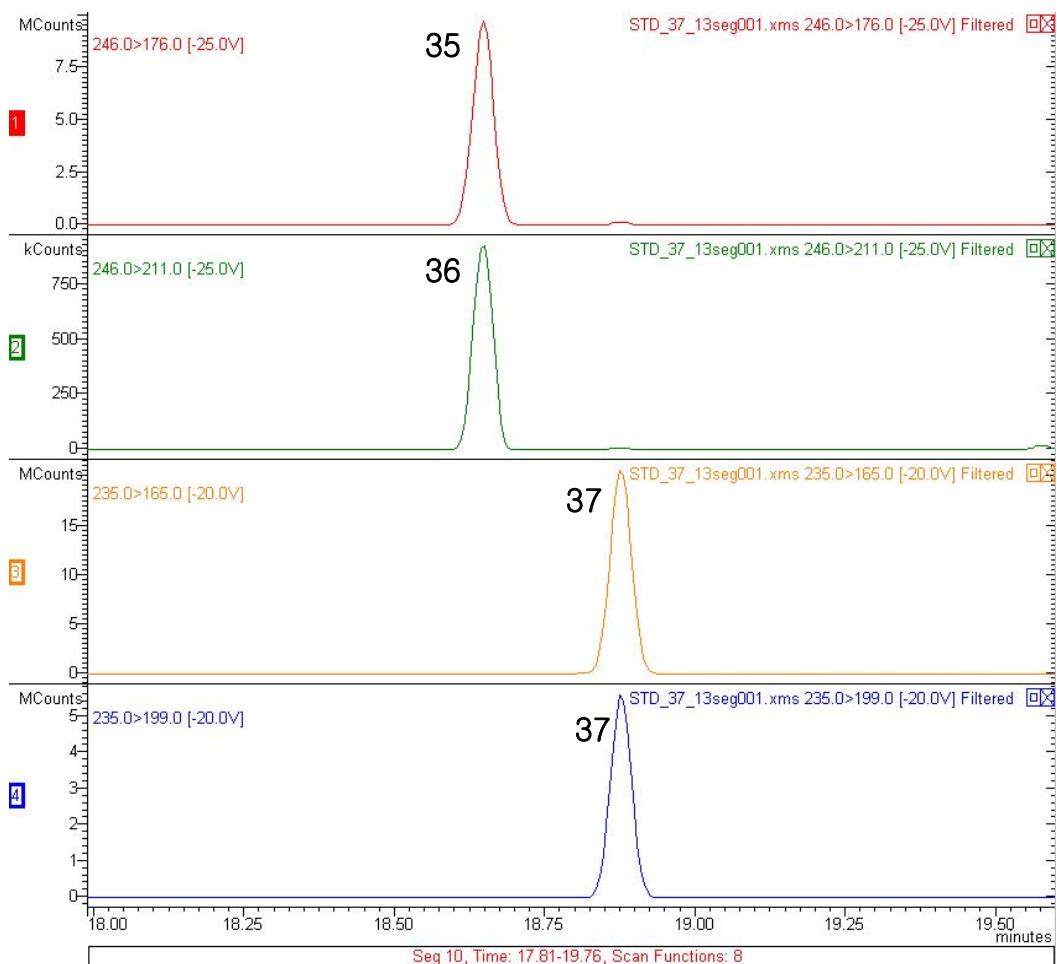


Figure 20. Chromatogram of quantification ion from segment 10-2.
The labeled number is at the table 5.

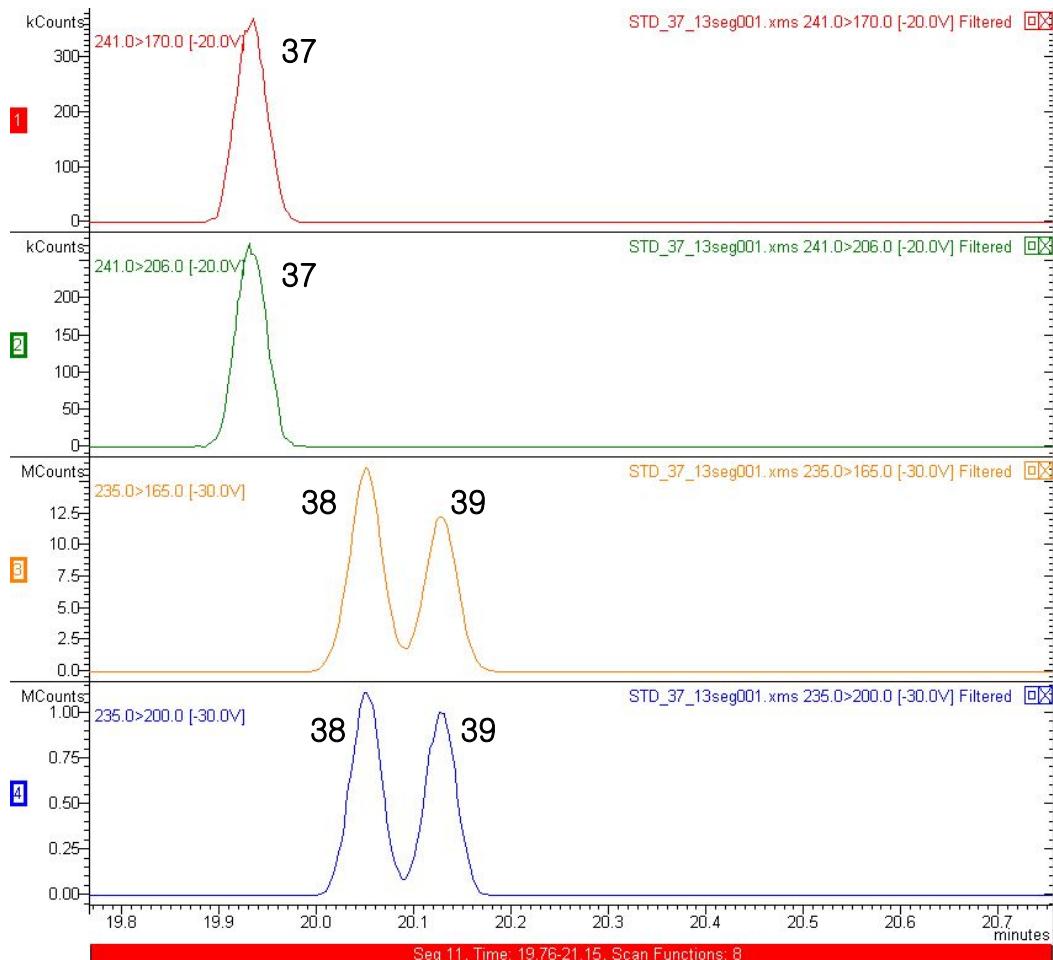


Figure 21. Chromatogram of quantification ion from segment 11.
The labeled number is at the table 5.

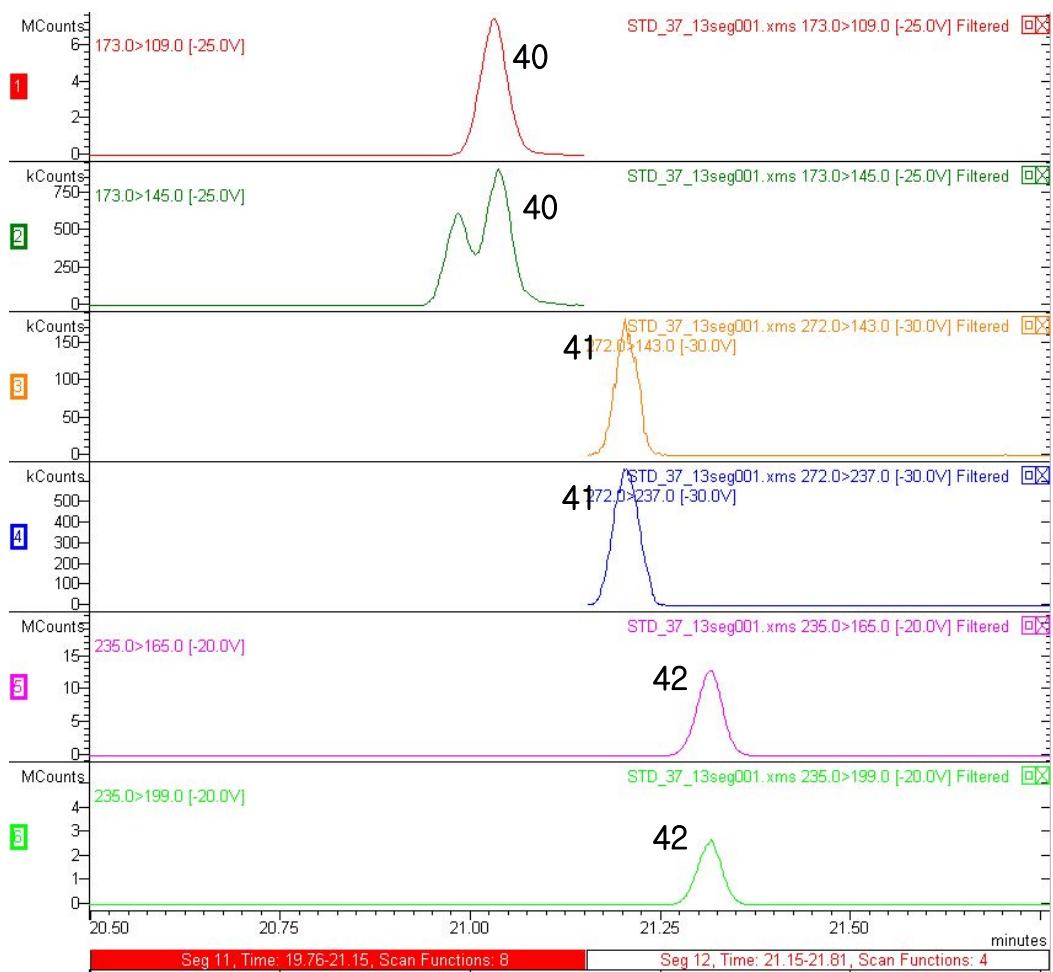


Figure 22. Chromatogram of quantification ion from segment 11~12.
The labeled number is at the table 5.

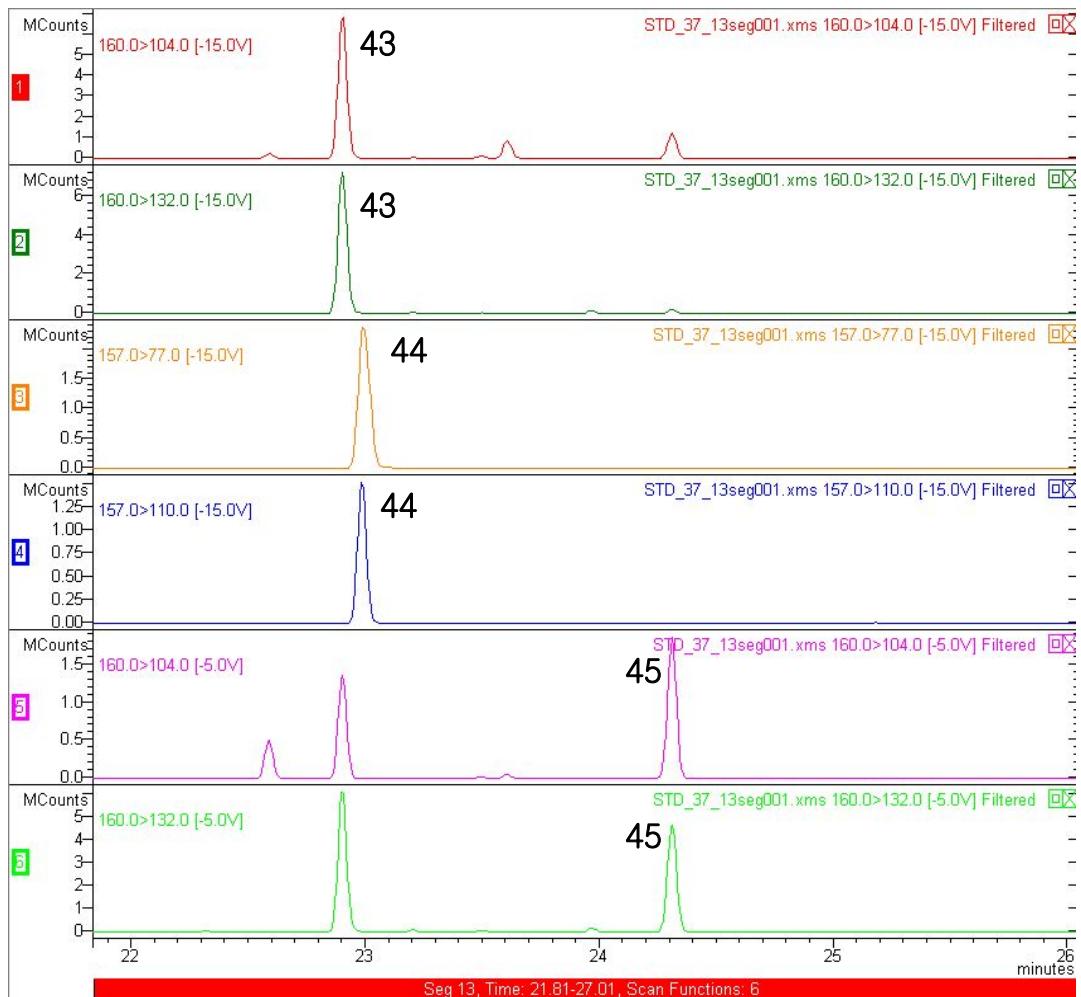


Figure 23. Chromatogram of quantification ion from segment 13.
The labeled number is at the table 5.

이상에서 나타낸 Fig. 5 ~ Fig. 23은 개별 성분의 RT(Retention Time) 순서 대로 배열한 것이며, 각 그림에서의 가로 축은 RT(분 단위로 표시)이며 농약 표준 품의 RT가 빠른 것부터 느린 순서에 맞게 peak을 배열하였다. 개별 peak는 농약 성분에 대한 transition ion의 chromatogram을 나타낸 것이며, 그림의 각 칸 좌측 상단에 표시된 부등호를 포함한 숫자에서 왼쪽은 해당 농약 성분의 precursor ion을, 오른쪽은 transition ion의 분자량을, 대괄호 안의 숫자는 Q1을 통과한 precursor ion^o collision cell에서 다시 이온화하는 에너지 크기 (5~40 eV)를 표시한 것이다.

이상의 chromatogram에서 얻은 RT, precursor ion과 transition ion의 분자량 (m/z) 등의 모든 정보를 Table 5에 요약하였다. Fig. 4의 TIC 와 Fig. 5 ~ Fig. 23에서 개별 peak에 표시된 번호는 Table 5에서 맨 좌측에 표시한 peak number에 해당된다.

Table 5. Analyzing MS-MS transitions, retention time and molecular weight of compounds

Peak No.	Pesticide	R.T(min)	M.W.	Q1 ¹	Q3-1 ²	Q3-2 ³	Q3-3 ⁴	eV
1	Novaluron	7.858	493	168	140(15)	112(25)	76(25)	
2	Dichlobenil	8.554	171	171	136	100		20
3	Nitrapyrin	9.4	229	194	133	158		20
4	Triflumuron	9.433	359	139	111	75		25
5	Tecnazene	10.762	259	203	143	85		25
6	Ethoprophos	11.103	242	158	97	114		20
7	Ethalfluralin	11.111	333	276	248	202		10
8	Phorate	11.763	260	260	75	231		5
9	α -BHC	11.969	288	181	145	109		25
10	β -BHC	12.553	288	181	109	145		30
11	Quintozene	12.618	293	237	143	119		20
12	γ -BHC	12.763	288	181	145	109		10
13	Diazinon	12.781	304	304	179	137		30

Table 5. Continued

45

Peak No.	Pesticide	RT(min)	M.W.	Q1 ¹	Q3-1 ²	Q3-2 ³	Q3-3 ⁴	eV
14	Tefluthrin	13.059	419	177	127	157		5
15	Chlorothalonil	13.153	264	266	168	231		25
16	δ-BHC	13.461	288	181	145	109		10
17	Pentachloroaniline	13.902	278	265	194	203		30
18	Chlorpyrifos-methyl	14.146	321	286	93	271		20
19	Parathion-methyl	14.334	263	263	246(5)	127(20)	109(10)	
20	Heptachlor	14.633	370	272	237	239		20
21	Pirimifos-methyl	14.909	305	305	233	180		15
22	Fenitrothion	15.035	277	277	260	109		10
23	Dichlofluanide	15.256	332	224	123	77		25
24	Methylenepentachlorosulfide	15.355	296.4	296	263	246		30
25	Fenthion	15.613	278	278	125	109		25
26	Aldrin	15.681	362	263	228(30)	226(20)	193(30)	

Table 5. Continued

94

Peak No.	Pesticide	RT(min)	M.W.	Q1 ¹	Q3-1 ²	Q3-2 ³	Q3-3 ⁴	eV
27	Diphenamid	16.185	239	167	152	165		10
28	Tolyfluanid	16.788	346	238	137	91		35
29	Heptachlor-epoxide	16.845	386	353	263	282		15
30	Phenthroate	16.948	320	274	246	121		10
31	o,p-DDE	17.606	316	246	176	246		30
32	Butachlor	17.687	311	176	147	134		10
33	α-Endosulfan	18.025	404	195	125	159		25
34	Hexaconazole	18.348	313	214	214	172		5
35	p,p-DDE	18.671	316	246	176	211		25
36	o,p-DDD	18.905	318	235	199	165		20
37	β-Endosulfan	19.964	404	241	170	206		20
38	p,p-DDD	20.083	318	235	165	200		30
39	o,p-DDT	20.147	352	235	199	165		20
40	Propiconazole	21.060	341	173	145	109		25

Table 5. Continued

Peak No.	Pesticide	RT(min)	M.W.	Q1 ¹	Q3-1 ²	Q3-2 ³	Q3-3 ⁴	eV
41	Endosulfan sulfate	21.233	420	272	237	143		30
42	p,p-DDT	21.332	352	235	199	165		20
43	Phosmet(PMP)	22.97	317	160	104	132		15
44	EPN	23.015	323	157	110	77		15
45	Azinphos-methyl	24.36	317	160	132	104		5

47

¹) Precursor ion ²)First transition mass(m/z) ³) Second transition mass(m/z) ⁴)Third transition mass(m/z), eV and () are Ion Voltage. The peak number is labeled at Fig. 4 ~ Fig. 23

Table 5의 개별 농약은 크로마토그래프의 RT(Retention Time)가 빠른 것에서 늦은 순으로 정리했으며, 모든 MRM 이온의 dwell time은 0.15~0.29초였으며 scan speed는 0.2~0.82 s/scan의 범위였다. 개별 화합물의 정성 정보는 2 개 혹은 3개를 선택한 transition ion peak의 상대적인 intensity 비율로 결정하였는데, 가장 높은 peak를 보이는 ion의 intensity와 다른 ion의 것들과의 비를 확인하였다.

개별 농약 성분의 정량은 이상의 과정을 거쳐 구한 데이터에서 선택한 transition ion 들 중 대표적인 2개 혹은 3개의 chromatogram에서 얻은 peak의 Area를 합하여 결정하며, 이를 바탕으로 농약 성분에 대한 repeatability와 linearity를 확인하였다.

Repeatability의 경우 intra-day repeatability로 두 개의 다른 농도의 혼합 표준 용액을 일정 시간동안 간격을 두고 다섯 번 기기 주입 후 나온 결과를 바탕으로 구하였는데 대부분 농약성분에 대한 RSD가 20% 이하로 좋은 결과를 보였다 (Table 6).

Table 6. Validation results

46

No.	Seg.	Pesticide	Correlation coefficient(n=5)	Conc. (ppm)	Repeatability (RSD, %) (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	Ethalfluralin	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	5	Tefluthrin	0.9982	0.175	8.0	0.700	2.4

Table 6. Continued

50

No.	Seg.	Pesticide	Correlation coefficient(n=5)	Conc. (ppm)	Repeatability (RSD, %) (n=5) *	Conc. (ppm)	Repeatability (RSD, %)(n=5)
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	Pirimifos-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	Dichlofluanide	0.9969	0.140	4.5	0.560	13.6
24	7	Methylenepentachloro-sulfide	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

Table 6. Continued

51

No.	Seg.	Pesticide	Correlation coefficient(n=5)	Conc. (ppm)	Repeatability (RSD, %) (n=5) *	Conc. (ppm)	Repeatability (RSD, %)(n=5)
29	8	Heptachlor-epoxide	0.9958	0.070	17.4	0.280	6.8
30	8	Phenthroate	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	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

Table 6. Continued

No.	Seg.	Pesticide	Correlation coefficient(n=5)	Conc. (ppm)	Repeatability (RSD, %) (n=5) *	Conc. (ppm)	Repeatability (RSD, %)(n=5)
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

* is achieved the intra-day repeatability. The standard mixtures injected 5 times per day

개별 농약 혼합 표준용액 (1.33~26.67 mg/kg)을 서로 다른 5개의 다른 농도 수준 (2배, 5배, 10배, 20배, 50배로 회석)에서 혼합된 표준품의 선형 감응 범위를 알아보기 위해 직선성을 평가하였는데 개별 성분 모두 0.99 이상의 R^2 값을 얻음으로써 매우 높은 직선성을 보였다(Table 7). 또한 Fig. 24에서는 Table 7에 있는 농약 성분 중 6종에 대한 calibration curve를 나타내었다.

Table 7. Calibration curve equations for pesticides analysis

No.	Pesticide	Calibration curve equation ¹	Linearity Coefficient (R^2)
1	Novaluron	$y=3.341321 \times 10^4 x + 1501$	0.9976
2	Dichlobenil	$y=1.8668 \times 10^4 x - 894$	0.9949
3	Nitrapyrin	$y=2.8208 \times 10^4 x - 1177$	0.9998
4	Triflumuron	$y=1.7161 \times 10^4 x - 190$	0.9988
5	Tecnazene	$y=1.6041 \times 10^4 x - 1835$	0.9993
6	Ethoprophos	$y=2.7123 \times 10^4 x - 697$	0.9991
7	Ethalfluralin	$y=1.4972 \times 10^4 x - 1618$	0.9995
8	Phorate	$y=1.4868 \times 10^4 x - 276.7$	0.9987
9	α -BHC	$y=4.7469 \times 10^4 x - 2465$	0.9912
10	β -BHC	$y=1.570 \times 10^5 x + 1776$	0.9997
11	Quintozene	$y=1.249 \times 10^4 x + 1178$	0.9992
12	γ -BHC	$y=2.471 \times 10^9 x + 2436$	0.9987
13	Diazinon	$y=2.322 \times 10^4 x + 3870$	0.9994

Table 7. Continued

55

No.	Pesticide	Calibration curve equation ¹	Linearity Coefficient (R^2)
14	Tefluthrin	$y=1.475 \times 10^5 x + 2439$	0.9998
15	Chlorothalonil	$y=1.995 \times 10^4 x + 1644$	0.9996
16	δ -BHC	$y=1.010 \times 10^4 x + 1041$	0.9995
17	Pentachloroaniline	$y=2.449 \times 10^4 x + 1014$	0.9991
18	Chlorpyrifos-methyl	$y=2.410 \times 10^9 x + 724$	0.9924
19	Parathion-methyl	$y=1.8567 \times 10^4 x + 1452$	0.9964
20	Heptachlor	$y=1.9842 \times 10^5 x + 1428$	0.9931
21	Pirimifos-methyl	$y=3.635 \times 10^4 x + 3180$	0.9920
22	Fenitrothion	$y=1.2161 \times 10^4 x - 1412$	0.9907
23	Dichlofuanide	$y=3.0644 \times 10^4 x - 1411$	0.9833
24	Methylenepentachlorosulfide	$y=1.9851 \times 10^4 x - 710$	0.9912
25	Fenthion	$y=2.1972 \times 10^4 x - 1081$	0.9948

Table 7. Continued

No.	Pesticide	Calibration curve equation ¹	Linearity Coefficient (R^2)
26	Aldrin	$y=2.1865 \times 10^4 x - 299.7$	0.9958
27	Diphenamid	$y=4.7469 \times 10^4 x + 2465$	0.9968
28	Tolyfluanid	$y=1.627 \times 10^5 x + 1504$	0.9960
29	Heptachlor-epoxide	$y=1.249 \times 10^4 x + 1178$	0.9958
30	Phenthroate	$y=3.471 \times 10^9 x + 2436$	0.9970
31	o,p-DDE	$y=1.322 \times 10^4 x + 5105$	0.9915
32	Butachlor	$y=2.475 \times 10^5 x + 2439$	0.9966
33	α -Endosulfan	$y=4.995 \times 10^4 x + 4644$	0.9917
34	Hexaconazole	$y=2.322 \times 10^4 x + 5870$	0.9921
35	p,p-DDE	$y=2.475 \times 10^5 x - 2439$	0.9910
36	o,p-DDD	$y=1.905 \times 10^4 x + 4641$	0.9928
37	β -Endosulfan	$y=3.510 \times 10^4 x + 1041$	0.9941
38	p,p-DDD	$y=2.449 \times 10^4 x + 1014$	0.9943

Table 7. Continued

No.	Pesticide	Calibration curve equation ¹	Linearity Coefficient (R^2)
39	o,p-DDT	$y=1.95 \times 10^9 x + 724$	0.9952
40	Propiconazole	$y=2.036 \times 10^4 x - 1145$	0.9914
41	Endosulfan sulfate	$y=2.232 \times 10^5 x + 1008$	0.9925
42	p,p-DDT	$y=3.635 \times 10^4 x + 4180$	0.9977
43	Phosmet(PMP)	$y=1.2161 \times 10^4 x - 1412$	0.9902
44	EPN	$y=3.0644 \times 10^4 x - 1411$	0.9935
45	Azinphos-methyl	$y=2.1457 \times 10^4 x - 2041$	0.9874

¹x: amount; y: area.

Standard mixtures injected 5 times consecutively

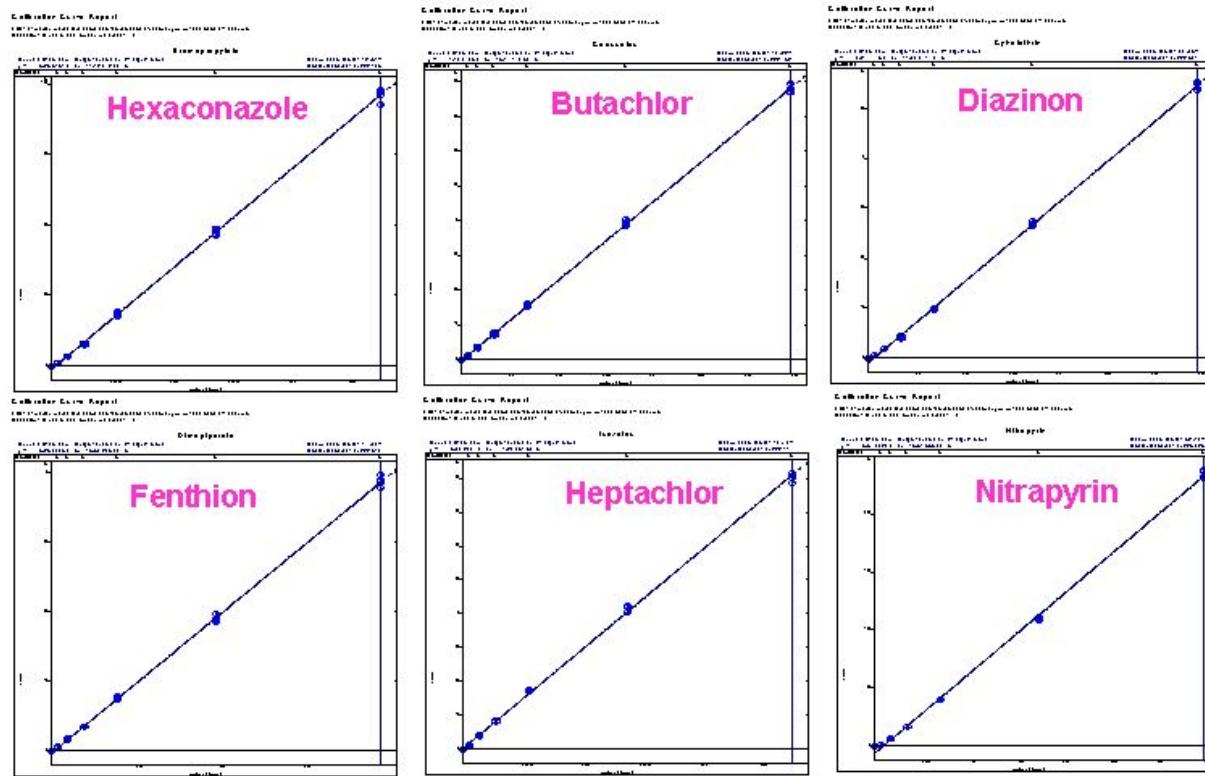


Figure 24. Calibration curve of each compounds. The equation of every compound is at the Table 7.

이상에서 나타낸 Table 6 및 7 과 Fig. 24에서 얻은 요인들 (linearity, repeatability)은 본 연구에서 제시한 전처리 분석법 및 MRM을 근거로 적용하였다. 그 결과 모든 대상 농약이 식품의약품안전청에서 규정한 농산물의 잔류농약 허용기준보다 훨씬 밀도는 수준으로 나타나 농산물에 잔류하고 있는 극미량의 농약성분의 검출이 가능하리라 생각된다.

2. 모니터링 대상 농산물에 대한 분석법의 회수율 및 검출한계

모니터링에서 농산물의 잔류농약 수준이 국가에서 선정한 기준 이상으로 검출된 경우 부적합 판정을 내기 위해서는 대상 농산물의 매트릭스에 의한 영향에 따른 회수율과 검출한계를 구하는 것이 필수적인 부분이다. 그리고 검출된 농약의 수준이 허용한계 이내라도 정확한 정량을 위해 매트릭스의 영향을 고려하는 것이 필수적이며 나아가 위해도 평가에서 기초적 자료로써 중요한 부분이기도 하다.

37종의 농약의 분리와 정성 및 정량을 위하여 먼저 scan mode로 각 화합물의 대표적인 이온을 선택하였고 MRM mode를 사용하여 각 화합물의 precursor ions와 transition ions을 구하여 기기분석조건을 확립하였다. 이러한 분석조건을 이용하여 정립된 MRM의 validation을 수행하였다.

검출한계 및 정량한계를 결정하기 위해서 농약 표준품 혼합용액을 실제 검체인 콩과 레몬에 직접 첨가하여 동일한 전처리 과정을 거친 후 분석하였다. 검체인 콩과 레몬에서는 검출된 농약 성분은 없는 것을 확인한 후 사용하였다. LOQ (Limit of Quantification)는 일반적으로 noise level의 10배에 해당되는 값으로 결정하였다.

따라서 실제 검체인 콩과 레몬을 대상으로 Fig. 3의 전처리 과정을 거쳐 GC/MS/MS로 분석하여 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 모두 동일한 전처리 과정을 거쳤다(Table 8).

Table 8. Recoveries, precision, LOD, LOQ and their SD

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)
		means	SD (%)	means	SD (%)				
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	BHC-alpha	86.8	2.4	103.8	4.8	0.003	0.010	0.002	0.008
10	BHC-beta	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	BHC-gamma	82.2	3.5	101.8	2.3	0.010	0.035	0.600	2.002

Table 8. Continued

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)
		means	SD (%)	means	SD (%)				
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	BHC-delta	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	Dichlolofluanid	84.9	6.6	104.5	5.1	0.007	0.024	0.016	0.053

Table 8. Continued

No.	Pesticide	Recovery(%) and SD				Bean		Lemon	
		Bean (n=3)		Lemon (n=3)		LOD	LOQ	LOD	LOQ
		means	SD (%)	means	SD (%)	(ng/g)	(ng/g)	(ng/g)	(ng/g)
24	Methylenepentachlorosulfide	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	4.1	0.003	0.009	0.002	0.006
28	Tolyfluanid	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	Phenthroate	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-alpha	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

Table 8. Continued

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)
		means	SD (%)	means	SD (%)				
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	0.001	0.005	0.001	0.004
37	Endosulfan-beta	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

회수율 시험에 사용한 두 개 농도 수준 ($0.035\sim0.35$ mg/kg, $0.28\sim2.1$ mg/kg) 의 농약 표준 혼합용액은 Table 8에서 표기된 LOQ 이상의 값에서 정하였고, 이렇게 구한 회수율은 모든 농약 성분에 대해 모두 $73.5\sim102.1\%$ (콩), $67.5\sim123.8\%$ (레몬)로 좋은 결과를 보였다. 또한 회수율 시험은 3반복 시험하였고 그에 대한 표준편차를 Table 8에 함께 나타내어 시험결과의 유효성을 확인하였다.

이상의 회수율과 정량한계 결과는 본 연구에서 수행한 전처리 과정 및 GC-MS/MS를 이용한 기기분석 조건 등이 농산물에 대한 잔류농약 분석에 적절함을 나타낸다.

3 . 모니터링 대상 농산물에 대한 검출 결과

선정한 26종의 유통 농산물에서 봄, 여름, 가을에 걸쳐 구입한 총 1,023건을 대상으로 GC-MS/MS를 이용하여 확립한 동시다성분 분석 가능 농약 40여종에 대해 잔류농약 모니터링을 실시하였으며 그 결과는 Table 9와 Fig. 25에 나타내었다.

전체 1,023건의 유통 농산물 중 23건에서 농약이 검출되어 2.25%의 검출률을 보였으나 대부분의 경우에는 식품의약품안전청에서 정한 허용기준치 (MRL; maximum residue limit) 이하의 잔류농약이 검출된 경우 각각의 농산물에 등록되지 않은 농약을 사용하는 경우가 빈번하여 농약 사용자를 대상으로 한 농약안전사용기준 준수를 위한 홍보가 절실함을 알 수 있다. 검출된 농산물은 대부분 엽채류였으며 이 중 잔류허용기준을 초과한 농산물은 1종으로 무 잎이었다. 이상의 결과를 토대로 국민들의 식탁에 자주 오르는 농산물에 대한 안전한 유통을 위해 지속적인 관리가 필요하다고 생각된다.

Table 9. Summary of results by commodity.

commodity	No. Samples Analysed	No. Samples detected	Residues		
			>MRL	≤MRL	ND
Rice	52	0	0	0	52
Wheat	17	0	0	0	17
Taro	1	0	0	0	1
Mungbean	43	0	0	0	43
Red bean	46	0	0	0	46
Gingko nut	33	0	0	0	33
Persimmon	37	0	0	0	37
Oval kumquat	14	5	0	5	0
Banana	48	0	0	0	43
Marsh mallow	44	0	0	0	0
Radish leaves	41	2	1	1	39
Chard	45	0	0	0	45
<i>Chamnamul</i>	48	3	0	3	45

Table 9. Continued

commodity	No. Samples Analysed	No. Samples detected	Residues		
			> MRL	≤MRL	ND
<i>Chwinamul</i>	36	1	0	1	35
Pepper leaves	31	5	0	5	26
<i>Shinsuncho</i>	44	2	0	2	42
Perilla leaves	45	1	0	1	44
Red mustard	39	0	0	0	39
Crown daisy	44	2	0	2	42
Taro stem	15	0	0	0	15
Welsh onion	74	0	0	0	74
Lotus root	40	0	0	0	40
Carrot	44	0	0	0	44
Tomato	51	0	0	0	51
Cucumber	47	0	0	0	47
Oyster mushroom	44	2	0	2	42
Sum	1023	23	1	22	942

MRL (maximum residue limit) is prescribed by the Food Code of KFDA

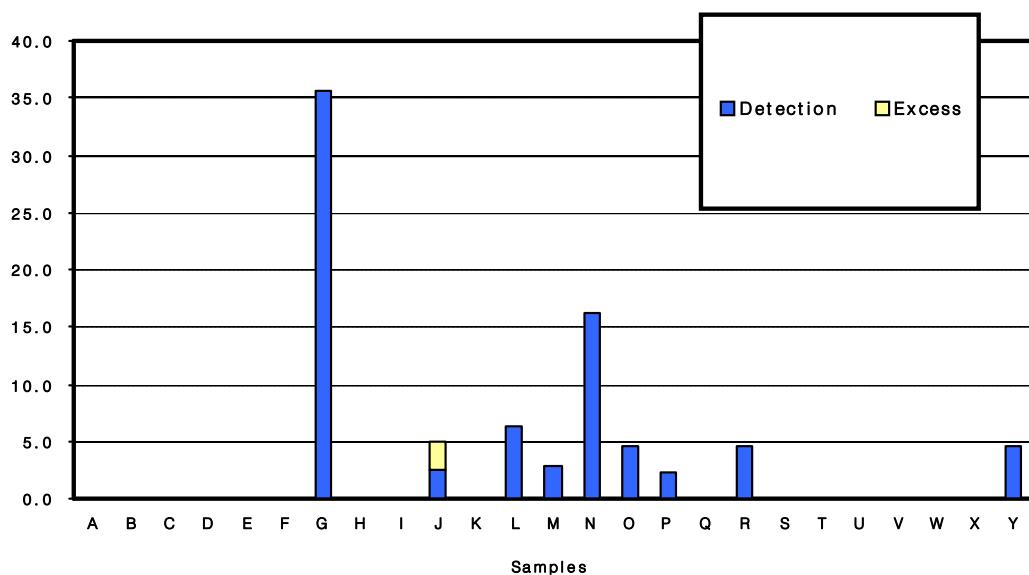


Figure 25. Summary of results by commodity.

A: Rice, B: Wheat, C: Mungbean, D: Red bean, E: Gingko nut, F: Persimmon. G: Oval kumquat. H: Banana, I: Marsh mallow, J: Radish leaves, K: Chard, L: *Chamnamul*, M: *Chwinamul*, N: Pepper leaves, O: *Shinsuncho*, P: Perilla leaves, Q: Red mustard, R: Crown daisy, S: Welsh onion, T: Carrot, U: Taro stem, V: Lotus root, W: Tomato, X: Cucumber, Y: Oyster mushroom

가. 대상 지역별 농약 잔류 현황

총 14개 지역(서울, 인천, 대구, 부산, 경기 북부, 경기 남부, 충남, 충북, 전남, 전북, 경남, 경북, 강원, 제주)의 조사 결과를 지역별로 Table 10과 Fig. 26에 정리하였다. 검출률이 비교적 높은 지역은 경상남·북도 지역이었으며, 수도권 지역과 제주도의 검출률이 상대적으로 낮은 편이었다.

Table 10. Distribution of samples according to sampling regions

Region	Number of samples	Number of detected	Number of detected over MRL	Ratio of detection (%)	Ratio over MRL (%)
Seoul	75	0	0	0.0	0
Incheon	102	2	0	2.0	0
Daegu	70	2	0	2.9	0
Busan	84	3	0	3.6	0
Northern Gyeonggi Province	74	0	0	0.0	0
Southern Gyeonggi Province	65	0	0	0.0	0
Chungbuk	60	2	0	3.3	0
Chungnam	64	0	0	0.0	0
Jeonbuk	70	0	0	0.0	0
Jeonnam	69	1	0	1.4	0
Gyeongbuk	67	4	0	6.0	0
Gyeongnam	85	7	0	8.2	0
Gangwon	65	1	1	1.5	1.5
Jeju	73	1	0	1.4	0
Sum	1023	23	1	2.25	0.10

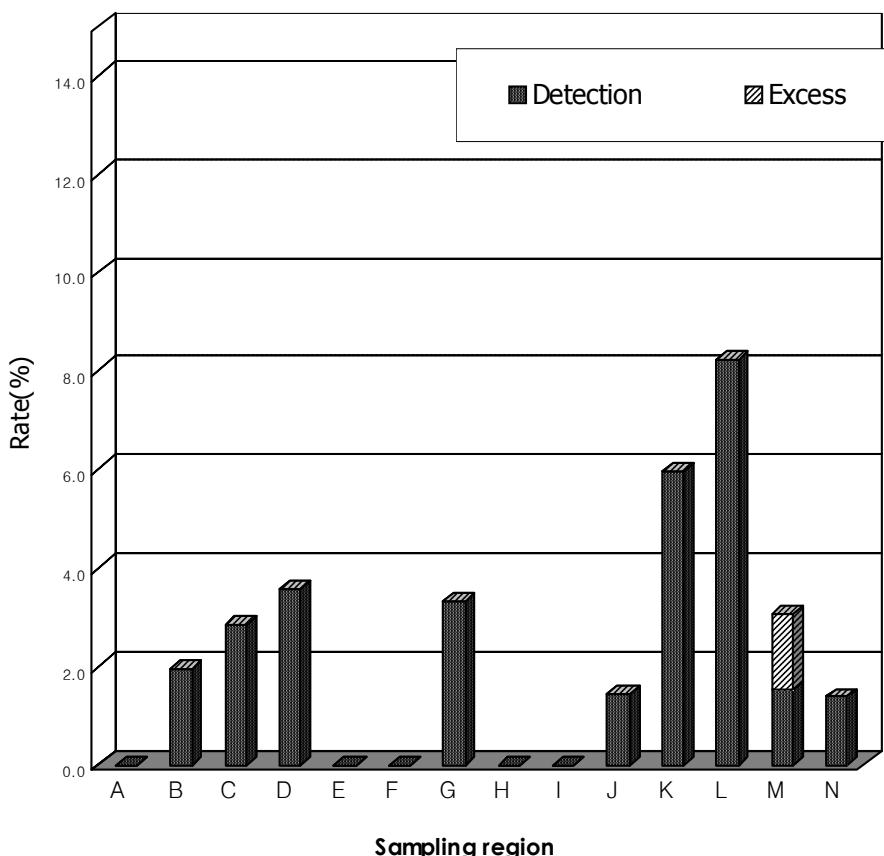


Figure 26. Distribution of detected samples according to sampling regions.
A : Seoul, B: Incheon, C: Daegu, D: Busan, E: Northern Gyeonggi province,
F: Southern Geonggi province, G: Chungbuk, H: Chungnam, I: Jeonbuk, J:
Jeonnam, K: Gyeongbuk, L: Gyeongnam, M: Gangwon, N: Jeju.

나. 농산물 분류에 따른 농약 잔류 현황

농산물 분류에 따른 농약 잔류 현황은 Table 11과 같다. 우리나라의 주식인 쌀과 밀을 포함하는 곡류의 경우 검출된 농약이 없었다. 벼섯류에서 낮은 검출률을 보였지만 채소류에서 검출률이 높게 나타났으며 과실류에서는 감귤류인 금귤을 총 14건 수거하여 5건에서 잔류농약이 검출되어 가장 높은 검출률을 보였다.

부적합 농산물은 엽채류인 무 잎이었다. 채소류 중 특히 엽채류와 엽경채류는 가벼우며, 표면적이 넓어서 농약의 살포시 농약의 부착 및 잔류량이 비교적 높을 수밖에 없다. 따라서 이러한 엽채류 및 엽경채류의 재배시 농약관리법에 따른 올바른 농약 사용이 필요하다고 볼 수 있다.

Table 11. Summary of results by commodity group

Type	Group	Number of samples	Number of detected	Number of detected over MRL	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	-	-
	Pome fruits	37	0	0	-	-
Fruits	Citrus fruits	14	5	0	35.7	-
	Assorted tropical and sub-tropical fruits	48	0	0	-	-
	Leafy vegetables	417	16	1	3.8	0.2
Vegetables	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

다. 대상 지역별, 품목별, 농약별 검출 현황

조사 대상 지역별, 품목별 검출된 농약 현황은 Table 12에 정리하였다. 근대, 참나물 등 그 외의 농산물들은 그 농산물에 등록되지 않은 농약을 사용하여 잡정허용기준을 초과한 경우로 이를 방지하기 위해서는 등록된 농약만을 안전사용 기준에 따라 살포하도록 농약사용자를 대상으로 한 교육 및 홍보가 절실히 필요하다. 또한 각 농약 별 검출빈도에 대한 설명은 Table 13과 같다.

Table 12. 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	Phentoate	0.08	1.0
Daegu	Pepper leaves	Chlorothalonil	1.04	5.0
	Shinsuncho	Endosulfan	0.14	1.0
Chungbuk	Chamnamul	Endosulfan	0.06	1.0
	Perilla leaves	Hexaconazole	0.40	1.0
Gyeongbuk	Chwinamul	Ethoprophos	0.01	0.02
	Crown daisy	Diazinone	0.04	0.1
	Oyster mushroom	Endosulfan	0.03	0.1
	Chamnamul	Endosulfan	0.14	1.0

Table 12. Continued

Region	Commodity	Residues detected	Concentration (ppm)	MRL
Gyeongnam	Oval kumquat	Endosulfan	0.36	1.0
		Phenthroate	0.41	1.0
			0.07	1.0
	Pepper leaves	Diazinone	0.04	0.1
		Parathion	0.03	0.3
	Shinsuncho	Ethoprophos	0.01	0.02
Gangwon	Oyster mushroom	Phosmet	0.01	0.02
	Radish leaves	Diazinone	1.67	0.1
	Chamnamul	Endosulfan	0.34	1.0
Jeju	Radish leaves	Endosulfan	0.04	1.0

Table 13. Kinds of pesticides residues

No.	Pesticide	Frequency detected	No. of over MRLs
1	Endosulfan	9	0
2	Diazinone	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

우리나라는 1968년부터 자체계획 하에 무작위로 시료를 채취하고 분석대상 농약도 기준설정 여부와 관계없이 많은 종류의 잔류농약을 분석하여 그 결과를 향후 집중 관리해야 할 농약 및 식품 등에 대한 자료로 축적하고 있으며 또한 농약 잔류량과 잔류허용기준의 비교를 통해 현행의 잔류기준 제·개정의 기초 자료로 활용하는 발행/농도 모니터링을 실시하고 있다. 식품의약품안전청에서는 1999년부터 2003년까지 국내 유통 농산물에 대한 잔류 농약 모니터링을 실시한 결과 농약이 검출된 농산물 199건 중 과일류는 81건(40.7%), 채소류 99건(49.7%), 곡류 19건(9.6%)이었다. 모두 허용기준 이하였으며 허용기준을 초과한 부적합 건수는 21건으로 10.6%로 나타났다(22-23).

미국 FDA의 자국 농산물 모니터링 결과를 보면 2000년 농약 검출률이 39.7%, 부적합률은 0.7%였고, 2001년에는 농약 검출률은 38.7%, 부적합률은 1.1%로 보고된 바 있으며 2002년에는 검출률 34.5%, 부적합률 0.8%였으며, 2003년에는 37.4%의 검출률 및 2.4%의 부적합률을 보였다. EU (유럽연합)의 보고서에 의하면 신선식품 (냉동식품 포함), 채소류, 과실류, 곡류 등에 대하여 잔류농약 모니터링을 실시한 결과, 2000년의 경우 농약 검출률 43%로 나타났으며, 이 중 4.5%가 잔류기준을 초과하였고, 2001년의 경우 농약 검출률 44% 이 중 3.9%가 잔류기준을 초과하였다고 보고된 바 있다(22-23).

4. 농산물에 대한 잔류농약 검출 결과의 위험도 평가

식품은 일상을 통하여 매일 섭취하게 되므로 농산물 중에 일정량의 농약이 잔류하고 있다는 조건하에서 사람은 장기간을 통하여 미량이나마 농약을 계속하여 섭취하게 된다. 이러한 식품 중 농약 잔류량 섭취에 대한 안전성에 대하여 개별 농약의 사람에 대한 만성독성에 근거한 1일 섭취허용량(Acceptable Daily Intake, ADI)이 그 평가의 기준이 된다. ADI는 적당한 실험동물을 사용하여 만성독성시험을 수행한 후 실험동물에 대하여 아무런 영향을 주지 않지 않는 최대무작용량(No Observable Effect Level, NOEL)을 실험적으로 구한 후 이 값을 안전계수로 나누어 산출한다. 이러한 1일 섭취허용량은 체중 1 Kg을 기준으로 국민의 평균체중을 곱하여 1인당 1일 섭취허용 총량을 구한 뒤 농산물(식품) 1인당 1일 섭취량으로 나누면 이론적 잔류허용 한계농도(Permissible Level, PL)가 산출된다. 여기에 정상적 경작조건에서 잔류성 시험을 수행하여 농산물 중 실제 잔류량을 조사하여 관찰된 최대 농약잔류수준과 PL을 비교, 검토하여 실용적 최대잔류허용량(Maximum Residue Limits, MRL)이 설정된다. 농산물 중 농약잔류허용기준은 식품의약품안전청과 농진청과의 협의에 의해 설정되며 이 기준 이하의 농산물은 사람이 일상을 통하여 식용하더라도 건강에 아무런 영향이 없다는 것을 과학적으로나 법적으로 인정하는 농약잔류수준이다. 이상의 내용을 토대로 MRL과 ADI는 농약의 안전성 평가에서 중요한 요인이 됨을 알 수 있다(3-4).

본 연구의 모니터링 결과 검출된 8종의 농약에 대하여 위험성을 알아보기 위해 안전성 평가를 실시하였는데, 기준의 방법인 검출된 농약의 잔류량과 MRL 혹은 ADI와 단순 비교가 아닌, 모니터링 결과에서 얻은 농약의 잔류량과 농약성분이 잔류한 농산물의 국민 일일 평균 섭취량을 함께 고려하여 산출한 수치를 각각의 농약의 1일 섭취허용량(ADI)과 비교하여 자체적으로 노출평가를 실시하였다.

가. 위해도 평가 대상 농산물 및 해당 농산물에 잔류한 농약

노출평가를 실시하기 위해 모니터링 결과에서 검출된 Chlorothalonil 등 8종의 농약과 식품명 및 개별 식품의 검출된 양에 대해 정리하였다(Table 14).

Table 14. Kinds of pesticides residues for risk assessment

Pesticide	Commodity	Conc. detected (mg/kg)
Diazinon	Pepper leaves	1.04
	Pepper leaves	0.04
	Crown daisy	0.04
	Pepper leaves	0.04
	Radish leaves	1.67
Endosulfan	Chamnamul	0.06
	Chamnamul	0.14
	Chamnamul	0.34
	Oval kumquat	0.13
	Oval kumquat	0.36
Ethoprophos	Oyster mushroom	0.03
	Pepper leaves	0.12
	Shinsuncho	0.14
	Radish leaves	0.04
	Chwinamul	0.01
Hexaconazole	Crown daisy	0.01
	Shinsuncho	0.01
Parathion	Perilla leaves	0.4
Phenthroate	Pepper leaves	0.03
	Oval kumquat	0.41
	Oval kumquat	0.07
Phosmet	Oval kumquat	0.08
	Oyster mushroom	0.01

검출된 농약은 Chlorothalonil 등 8종이며, 검출된 식품은 고추잎(pepper leaves) 등 9 종의 농산물이었고, 취나물 등에서 Ethoprophos 가 0.01로 낮게 검출 되었고, 무 잎에서 Diazinon 이 1.67 로 가장 높게 나온 것을 알 수 있다.

나. 일일 노출량 산출

본 연구에서 수행할 위해도 평가의 기준인 ADI 와 비교하기 위해 상기 결과를 바탕으로 개별 농약 성분에 대한 일일 노출량을 확인하였다. 검출된 농산물에 대한 우리나라 국민들이 하루 평균 섭취하는 양을 알기 위해, 식약청에서 2006년에 연구하여 발간한 “한국인의 대표식품 중 오염물질 섭취량 및 위해도 평가” 연구보고서의 “한국인의 대표 식단 섭취” 부분을 참고하였는데 이는 한국인 전체인구의 대표치이다. 이상의 자료를 바탕으로 검출된 농약의 양과 검출된 농산물에 대한 1일 평균섭취량을 통해 한국인이 하루에 섭취 가능한 농약의 양인 일일노출량(Exposure value per a day)을 산출할 수 있으며 아래의 수식을 바탕으로 하였다.

$$** \text{일일 노출량} (\text{mg/kg/day}) = \frac{\text{농약잔류량}(\text{mg/kg}) \times \text{일일섭취량} (\text{g/day})}{\text{성인평균체중}(\text{Kg})}$$

상기 수식을 바탕으로 농약 잔류량(검출 농도)과 검출농약에 대한 농산물의 국민 1일 평균섭취량을 곱한 뒤, 한국인 전체의 평균체중 54.1 kg을 적용하여 개별 농약별 일일 노출량을 산출하였으며, 이를 통해 산출한 일일 노출량을 모두 합하여 추정 일일노출량 (Estimated Exposure value) 을 구함으로써 그 결과는 Table 15에서 나타내었다.

Table 15. Estimated daily intake per day of the Korean

Pesticide	Commodity	Conc. detected (mg/kg)	Amount of average intake per a person (g) *	Exposure value per a day ($\mu\text{g}/\text{kg/day}$) **	Estimated Exposure value ($\mu\text{g}/\text{kg/day}$)
Chlorothalonil	Pepper leaves	1.04	0.25	0.00480591	0.00481
	Pepper leaves	0.04	0.25	0.00018484	
	Crown daisy	0.04	0.70	0.00051756	
	Pepper leaves	0.04	0.25	0.00018484	0.01169
	Radish leaves	1.67	0.35	0.01080407	
Diazinon		0.06	0.05	0.00005545	
	Chamnamul	0.14	0.05	0.00012939	
		0.34	0.05	0.00031423	
	Oval kumquat	0.13	1.02	0.00245102	
		0.36	1.02	0.00678743	0.01146
Endosulfan	Oyster mushroom	0.03	1.40	0.00077634	
	Pepper leaves	0.12	0.25	0.00055453	
	Shinsuncho	0.14	0.05	0.00012939	
	Radish leaves	0.04	0.35	0.00025878	

Table 15. continued

Pesticide	Commodity	Conc. detected (mg/kg)	Amount of average intake per a person (g) *	Exposure value per a day ($\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$) **	Estimated Exposure value ($\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$)
Ethoprophos	Chwinamul	0.01	2.20	0.00040665	
	Crown daisy	0.01	0.70	0.00012939	0.00055
	Shinsuncho	0.01	0.05	0.00000924	
Hexaconazole	Perilla leaves	0.4	2.20	0.01626617	0.01627
Parathion	Pepper leaves	0.03	0.25	0.00013863	0.00014
		0.41	1.02	0.00773013	
Phenthroate	Oval kumquat	0.07	1.02	0.00131978	0.01056
		0.08	1.02	0.00150832	
Phosmet	Oyster mushroom	0.01	1.40	0.00025878	0.00026

* 정책-식품-2006-80 한국인의 대표식품 중 오염물질 섭취량 및 위해도 평가

$$** \frac{\text{농약잔류량}(\text{mg}/\text{kg}) \times \text{일일섭취량}(\text{g}/\text{day})}{\text{성인평균체중}(\text{Kg})} = \frac{\text{일일 노출량}}{(\text{mg}/\text{kg}/\text{day})}$$

다. ADI (Acceptable Daily Intake)를 기준으로 한 위해도 평가

검출된 농약의 잔류량과 평균 농산물 섭취량을 통해 개별 농약 성분의 인체 일일노출량을 바탕으로 Table 15에서 산출한 “추정 1일 섭취량”을 한국인에게 노출되는 농약의 위해도 평가를 실시하였다.

위해도 평가에서 기본이 되는 “1일 섭취허용량”인 “ADI”는 만성독성시험의 최대무작용량 (No Observeable Effect Level, NOEL)을 안전계수로 나누어 산출한 것이다. 안전계수는 일반적으로 1/100이며 실험동물에게도 아무런 해를 끼치지 않는 농도에서 100으로 나눈 값이니 ADI 이하 수준의 농약을 사람이 평생을 통하여 매일 섭취하더라도 이는 사람에게 만성독성을 나타내지 않는 안전한 수준임을 알 수 있다(4).

일반적인 위해도 평가는 검출된 농약의 양과 ADI를 비교하여 잔류하는 농약의 양이 ADI를 초과하는지 여부를 검토하여 안전성을 평가하는 것이 기본인데, 본 연구에서는 모니터링 결과 검출된 농약이 있는 농산물을 한국인이 매일 평균적으로 섭취하였을 경우를 고려하여 산출한 “일일 노출량” (Table 15 참고) 을 바탕으로 ADI와 비교하여 위험지수를 구하였다.

$$\text{위험지수(Hazard index)} = \frac{\text{추정 일일노출량 } (\mu\text{g/kg/day})}{\text{ADI } (\text{mg/kg/day})}$$

상기 수식을 통해서, 기준의 검출된 농약의 양과 ADI를 비교하는 단순비교 차원을 벗어나 농약이 잔류한 식품을 국민이 실제로 섭취하는 양을 고려하여 산출한 일일노출량을 ADI 와 비교하는, 보다 실질적인 노출평가를 수행하였으며 그 결과는 Table 16에 나타내었다.

Table 16. Exposure assessment of pesticides in agricultural products

Pesticide	Estimated Exposure value ($\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$)	ADI ($\text{mg}/\text{kg}/\text{day}$)	Hazard index
Chlorothalonil	0.00481	0.0300	0.00016
Diazinon	0.01169	0.0050	0.00234
Endosulfan	0.01146	0.0060	0.00191
Ethoprophos	0.00055	0.0004	0.00138
Hexaconazole	0.01627	0.0050	0.00325
Parathion	0.00014	0.0040	0.00004
Phenthroate	0.01056	0.0030	0.00352
Phosmet	0.00026	0.0100	0.00003
Sum			0.01262

Table 16에서 표시한 위험지수는 앞서 설명한 위험지수 구하는 수식을 이용하여 계산한 값을 1000으로 나눈 결과인데, 이는 추정 일일 섭취량 ($\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$)의 단위와 ADI($\text{mg}/\text{kg}/\text{day}$) 단위를 맞추기 위한 것이다.

라. 모니터링 결과를 바탕으로 한 위해도 평가 결론

상기 Table 16에서 각 성분별 “추정일일노출량”은 Table 15에서 해당 농약성분의 “일일노출량”을 합한 수치이며, 검출된 8종의 농약성분에 대한 ADI 수치는 한국 기준을 우선 순위로 선정하였고, 한국의 기준이 없는 경우는 Codex 국제식품규격위원회(CODEX Alimentarius Commission)의 기준을 참고로 하였다. 추정일일노출량과 ADI를 비교한 위험지수의 범위는 0.00003 ~ 0.00352 이므로 실제 식품을 통해 농약을 섭취하는 양은 백분율로 환산한 경우 ADI의 기준의 0.003 ~ 0.352% 를 섭취하는 것을 알 수 있다.

주목할 부분은, 잔류허용기준(MRL)을 훨씬 넘어선 것으로 판정된, 무 잎(Table 12참고, Diazinone의 검출치 : 1.67 ppm, MRL : 0.1 ppm)에서 검출된 Diazinone 의 경우 위험지수는 0.00234 로 나타나고 , MRL 이하로 검출된 Phenthroate 에서는 0.00352를 보여 노출평가 결과의 수치를 비교한 결과 Diazinone 보다 높게 나타났는데, 이는 Diazinone 이 검출된 농산물인 무 잎의 국민 일일 평균섭취량 (0.35g) 보다 Phenthroate 가 잔류한 금귤의 평균섭취량 (1.02g)이 훨씬 높기 때문이다(Table 15). 단순히 검출된 잔류농약의 양만으로 비교하면 MRL 보다 높게 잔류한 Diazinone 의 위험수위가 높아 보이나, 노출량을 고려한 위해도 평가에서는 상반되는 결과가 나타났다. 또한 참나물, 금귤 등 가장 많은 식품 중에 잔류한 것으로 나타난 Endosulfan 은 위험지수가 모두 낮게 나타나 그 합을 구하여도 ADI 대비 낮은 결과임을 알 수 있었다.

이상의 결과에서 ADI 대비 모든 농약 성분이 0.003 ~ 0.352% 범위의 미미한 수준이며, 검출된 농약이 잔류한 식품을 하루에 모두 섭취했을 가능성을 고려한 총 위험지수는 0.01262 로써 ADI 대비 1.262% 이므로 농약이 잔류한 농산물의 섭취를 통한 인체의 노출위험수준은 매우 낮음을 알 수 있다.

IV. 요약 및 결론

본 연구는 잔류농약분석에 일반적으로 사용되는 GC-ECD 및 GC-NPD를 이용한 분석법이 아닌, GC-MS/MS를 사용하여 잔류농약의 동시 다성분 분석법 개발 및 validation을 실시하였다.

이상의 연구 결과는 고전적 검출기인 ECD, NPD 그리고 일반적인 MSD를 사용하는 시료 처리과정과 비교해서 더욱 간단한 추출 및 탈수 과정 · SPE 단계 · 보다 적은 양의 분석용 시료 및 기구를 통해 분석시간을 1/3 이하로 단축 가능하였다. 또한 본 연구에서 사용한 검출기인 tandem MS 의 MRM mode 를 사용하여 정량에 사용하는 ECD 와 NPD, 정성에 사용하는 MSD 와 비교해서 보다 낮은 수준의 LOD에서 분석가능하였다. 특히 MSD에서 감도를 높이기 위해 사용하는 SIM mode 의 단점인 정성 정보의 손실을 극복함으로써 정량 및 정성을 동시에 수행하여 보다 효율적인 잔류농약 분석이 가능함을 확인하였다.

또한 확립된 분석법을 이용하여 위해 2007년 국내의 대형시장에서 유통되는 농산물 약 1,023건을 수거하여 잔류농약 모니터링을 실시하였다. 그 결과 23개의 농산물에서 잔류농약이 검출되었는데 주로 엽채류에서 잔류농약이 있음을 확인하였고 과실류에서는 금귤류에서 검출됨을 알 수 있었으며 검출율은 2.2%를 보였다. 이 중 잔류허용기준(MRL)을 초과하는 수준의 농약이 검출된 것은 엽채류 중 하나인 무 잎에서 검출되어 기준초과 수준을 보임으로써 본 연구에서 개발한 분석법의 실효성을 입증하였다.

일반적인 농약의 안전성 평가는 단순히 기기상으로 검출된 농약 잔류량을 잔류허용기준(MRL) 혹은 1일 섭취허용량(ADI)과 비교함으로써 안전성을 평가하였으나, 본 연구에서는 이러한 단순 비교가 아닌 검출된 농약 잔류량과 식품의 평균 섭취량을 토대로 인체에 섭취했을 경우 노출 정도를 산출한 값을 농약의 1일 섭취허용량(ADI)과 비교함으로써 식품을 통해 매일 섭취하는 농약이 사람에게 미치는 노출평가를 실시하여, 보다 실질적으로 안전성을 평가하였으며 그 결과 ADI 대비 0.003 ~ 0.352%의 수준으로 비교적 안전함을 알 수 있었다.

이상의 연구결과를 통해, 물리화학적인 특성이 서로 다른 37종의 농약을 기존 분석법에 비해 신속하고 간편하면서도 정확한 처리가 가능한 분석법을 개발하고 validation을 통해 유효성을 확립하였으며, 개발된 방법을 토대로 국내 유통되는 농산물의 잔류농약 모니터링을 실시하여 그 실효성을 입증하였다.

참 고 문 헌

1. 정영호, 김장억, 김정한, 이영득, 임치환, 허장현. 2004. 최신농약학. 시그마프레스(주). 1-17.
2. 이성환, 홍종육, 김명훈, 김윤규, 김정기, 김창환, 서용택, 양환승, 이두형, 이재구, 정태명, 조성진. 1997. 농약학. 삼정출판사 11-13.
3. 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. *The Korean Journal of Pesticide Science* 9: 51-59.
4. 정영호, 김장억, 김정한, 이영득, 임치환, 허장현. 2004. 최신농약학. 시그마프레스(주). 271-277.
5. Mills, P.A., Onley, J.H., & Guither, R.A. (1963) *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 46, 186-191
6. Thier, H.P., & Bergner, K.G. (1966) *Dtsch. Lebensm. Rundsch.* 62, 399-402
7. Becker, G. (1971) *Dtsch. Lebensm. Rundsch.* 67, 125-126
8. Luke, M., Froberg, J.E., & Masumoto, H.T. (1975) *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 301, 300-307

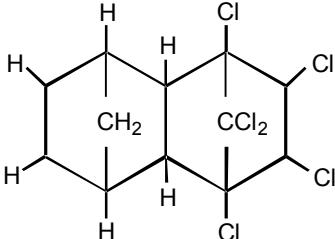
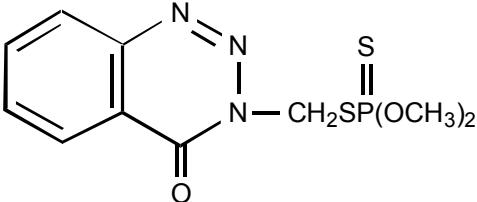
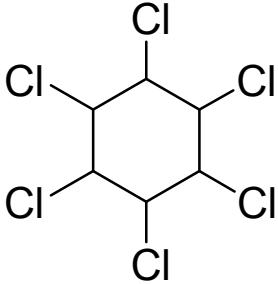
9. DFG *Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln*, VCH, Weinheim, Germany, S8, DFG-S19
10. U.S.Food and Drug Administration (1994) *Pesticide Analytical Manual*, Vol. I, *Multiresidue Methods*, 3rd Ed., FDA, Washington, DC
11. Official Methods of Analysis (2000) 17th Ed., AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg, MD
12. Specht, W., Pelz, S., & Scherbaum, E. (1995) *Fresenius J. Anal. Chem.* 353, 183–190
13. Anastassiades, M., & Scherbaum, E (1997) *Dtsch. Lebensm. Rundsch.* 93, 316–327
14. Schenck, F.J., Callery, P., Gannett, P.M., Daft, J.R., & Lehotay, S.J. (2002) *J. AOAC Int.* 85, 1177–1180
15. Lee, S.M., Papathakis, M.L., Hsiao-Ming, C.F., & Carr, J.E. (1991) *Fresenius J. Anal. Chem.* 339, 376–383
16. Officail Methods of the AOAC (1968) *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 51, 482–485
17. Lehotay, S.J. (1997) *J. Chromatogra. A* 686, 263–271

18. Barker, S.A. (2000) *J. Chromatogra. A* 885, 115–126
19. Pylypiw, H.M., Jr, Arsenault, T.L., Thetford, C.M., & Mattina, M.J.I. (1997) *J. Agric. Food Chem.* 45, 3522–3528
20. 식품의약품안전청. 2009. 식품공전. 제 2권: 10-9-83-1 ~ 10-9-83-6
21. Anastassiades M, Lehotay SJ. 2003. Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and “Dispersive Solid-Phase Extraction” for the Determination of Pesticide Residues in Produce. *Journal of AOAC International* Vol. 86., No. 2: 412–418
22. 채갑용 등 26인. 2004. 식품의 농약잔류실태조사 및 안전성 평가 연구. *The Annual Report of KFDA*, Vol. 8-2: 1960–1968.
23. 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.
24. Hill ARC. 1997. Quality control procedures of pesticide residues analysis, *European Commission Document* 7826/VI/97, European Union, Brussels.

25. Arrebola FJ, Martinez Vidal JL, Mateu-Sanchez M, Alvarez-Castellon FJ. 2003. Determination of 81 multicalss pesticides in fresh foodstuffs by a single injection analysis using gas chromatography-chemical ionization and electron ionization tandem mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 484: 167-180.
26. Darinka Stajnbaher, Lucija Zupancic-Kralj. 2003. Multiresidue method for determination of 90 pesticides in fresh fruits and vegetables using solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1015: 185-198
27. Luke, M., Forberg, J.E., Masumoto, H.T.. 1975. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 58: 1020-1026.
28. Luke, M.A., et al. 1981. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 64: 1187-1195.
29. Anastassiades M, Lehotay SJ. 2003. Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and "Dispersive Solid-Phase Extraction" for the Determination of Pesticide Residues in Produce. *Journal of AOAC International* Vol. 86., No. 2: 414-422
30. U.S. Food and Drug Administration Pesticide Program : Residue Monitoring 2000 Report
31. Food Safety Inspection Service : FSIS National Residue Program Date, 2000 Report

32. European Commission : Monitoring of Pesticide Residues in Products of Plant Origin in the European Union, Norway and Iceland, 1999 Report, 1999
33. 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
34. 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, 2001

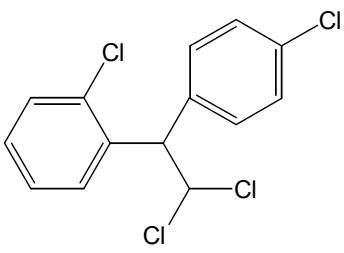
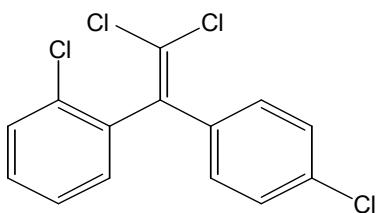
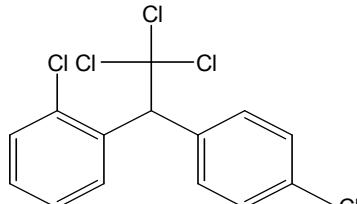
Appendix 1. Structures of pesticides used

Pesticide	Structure	Properties
Aldrin		M.W. 364.93 activity insecticide chemical class organochlorine
Azinphos-methyl		M.W. 317.1 activity insecticide chemical class organophosphorus
BHC($\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 포함)		M.W. 390.85 activity insecticide chemical class organochlorine

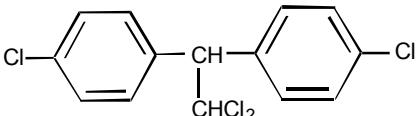
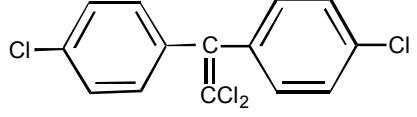
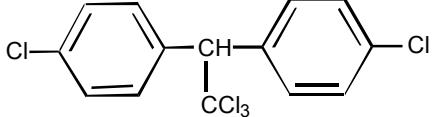
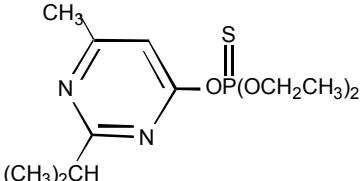
Continued.

Pesticide	Structure	Properties
Butachlor		<p>M.W. 311.9</p> <p>activity herbicide</p> <p>chemical class Chloroacetanilide</p>
Chlorothalonil		<p>M.W. 265</p> <p>activity Fungicide</p> <p>chemical class Substituted Benzene</p>
Chlorpyrifos-methyl		<p>M.W. 322.4</p> <p>activity insecticide</p> <p>chemical class organophosphorus</p>

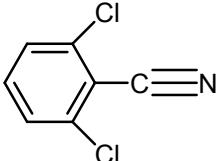
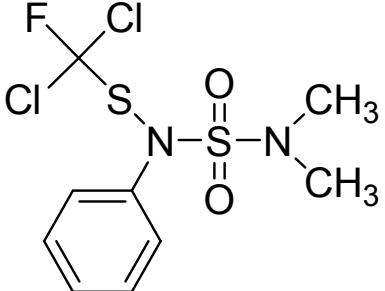
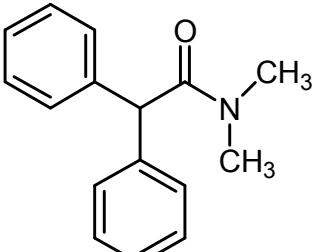
Continued.

Pesticide	Structure	Properties
<i>o,p</i> -DDD		M.W. 320.04 activity insecticide chemical class Breakdown product
<i>o,p</i> -DDE		M.W. 318.03 activity insecticide chemical class Breakdown product
<i>o,p</i> -DDT		M.W. 354.49 activity insecticide chemical class Breakdown product

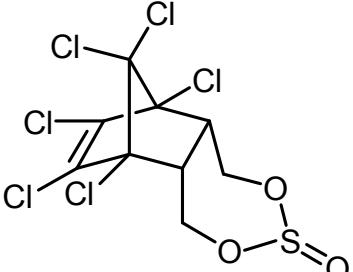
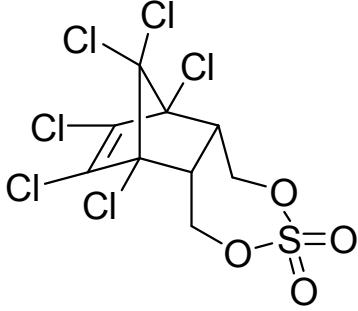
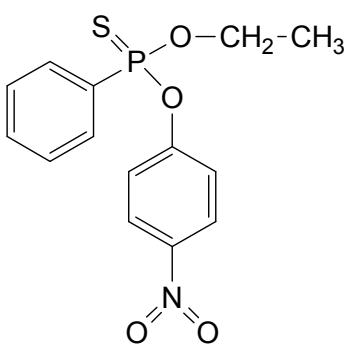
Continued.

Pesticide	Structure	Properties
p,p-DDD		<p>M.W. 320.05</p> <p>activity insecticide</p> <p>chemical class Breakdown product</p>
p,p-DDE		<p>M.W. 318.03</p> <p>activity insecticide</p> <p>chemical class Breakdown product</p>
p,p-DDT		<p>M.W. 354.49</p> <p>activity insecticide</p> <p>chemical class Breakdown product</p>
Diazinon		<p>M.W. 304.3</p> <p>activity acaricide</p> <p>chemical class Organophosphorus</p>

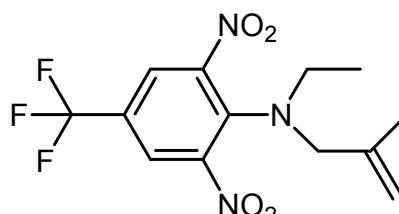
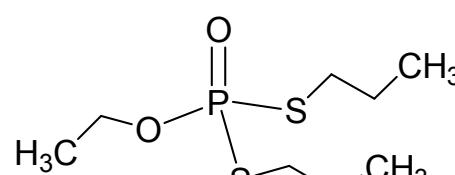
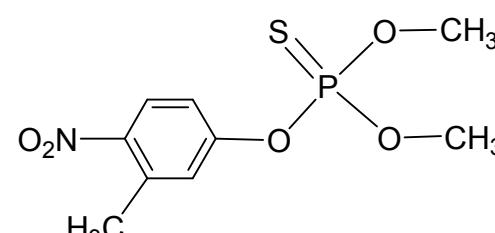
Continued.

Pesticide	Structure	Properties
Dichlobenil		M.W. activity herbicide
		chemical class Substituted Benzene
Dichlorfluanid		M.W. activity acaricide fungicide
		chemical class
Diphenamid		M.W. 239.31 activity herbicide
		chemical class Amide

Continued.

Pesticide	Structure	Properties
α,β -Endosulfan		M.W. 409.92 activity insecticide chemical class Organochlorine
Endosulfan-sulfate		M.W. activity Breakdown product chemical class Organochlorine
EPN		M.W. 323.3 activity insecticide chemical class organophosphorus

Continued.

Pesticide	Structure	Properties
Ethalfluralin		M.W. activity chemical class
		herbicide Dinitroaniline
Ethoprophos		M.W. activity chemical class
		242.3 Insecticide Organophosphorus
Fenitrothion		M.W. activity chemical class
		277.2 Insecticide Organophosphorus

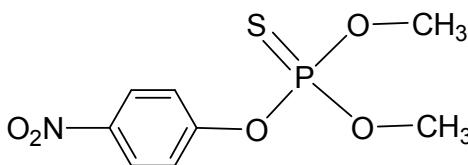
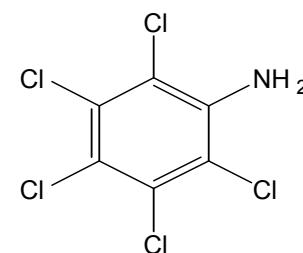
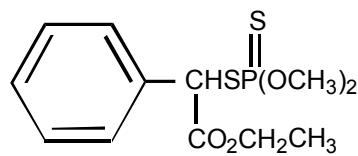
Continued.

Pesticide	Structure	Properties
Fenthion		M.W. 278.3 activity Insecticide chemical class Organophosphorus
Heptachlor		M.W. 373.3 activity Insecticide chemical class Organochlorine
Heptachlor epoxide		M.W. 380.32 activity Breakdown product chemical class Organochlorine

Continued.

Pesticide	Structure	Properties
Hexaconazole		M.W. activity fungicide chemical class azole
Methylenepentachlorosulfide		M.W. activity Breakdown product chemical class Substituted Benzene
Nitrapyrin		M.W. activity Microbiocide chemical class

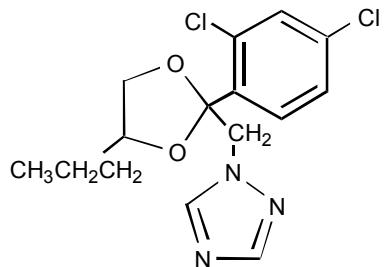
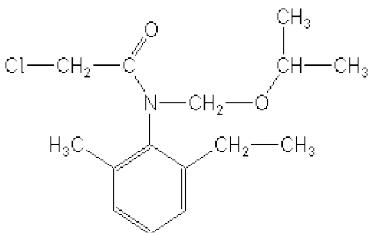
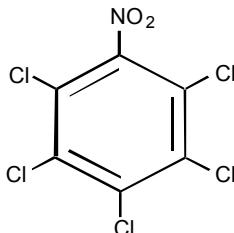
Continued.

Pesticide	Structure	Properties
Parathion-methyl		<p>M.W. 263.2</p> <p>activity Insecticide</p> <p>chemical class Organophosphorus</p>
Pentachloraniline		<p>M.W. 265.35</p> <p>activity Breakdown product</p> <p>chemical class Substituted Benzene</p>
Phentoate		<p>M.W. 320.4</p> <p>activity Insecticide</p> <p>chemical class Organophosphorus</p>

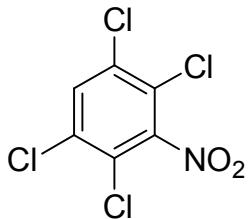
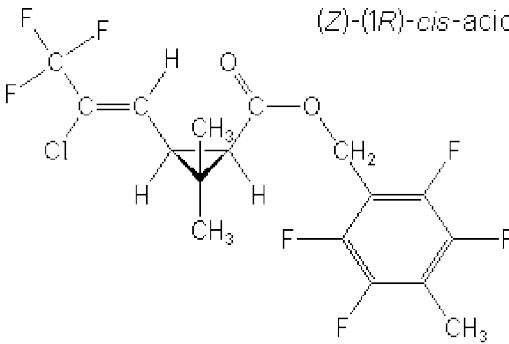
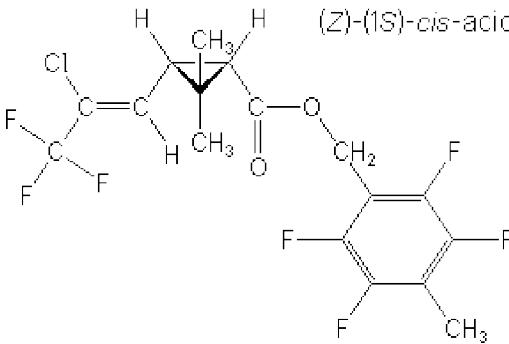
Continued.

Pesticide	Structure	Properties
Phorate		M.W. 260.4 activity Insecticide chemical class Organophosphorus
Phosmet		M.W. 317.3 activity Insecticide chemical class Organophosphorus
Pirimifos-methyl		M.W. 305.3 activity Insecticide chemical class Organophosphorus

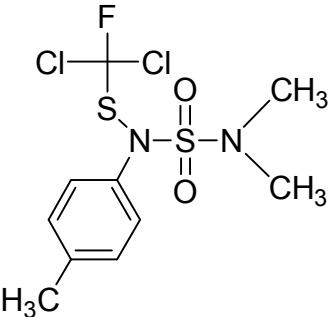
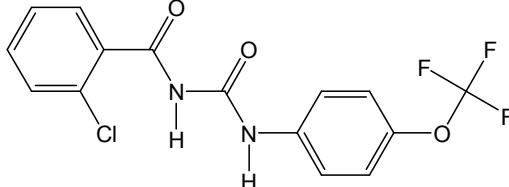
Continued.

Pesticide	Structure	Properties
Propiconazole		<p>M.W. 342.3</p> <p>activity Fungicide</p> <p>chemical class Azole</p>
Propisochlor		<p>M.W. 283.67</p> <p>activity Herbicide</p> <p>chemical class Chloroacetanilide</p>
Quintozene		<p>M.W. 295.3</p> <p>activity Fungicide Nematicide</p> <p>chemical class Substituted Benzene</p>

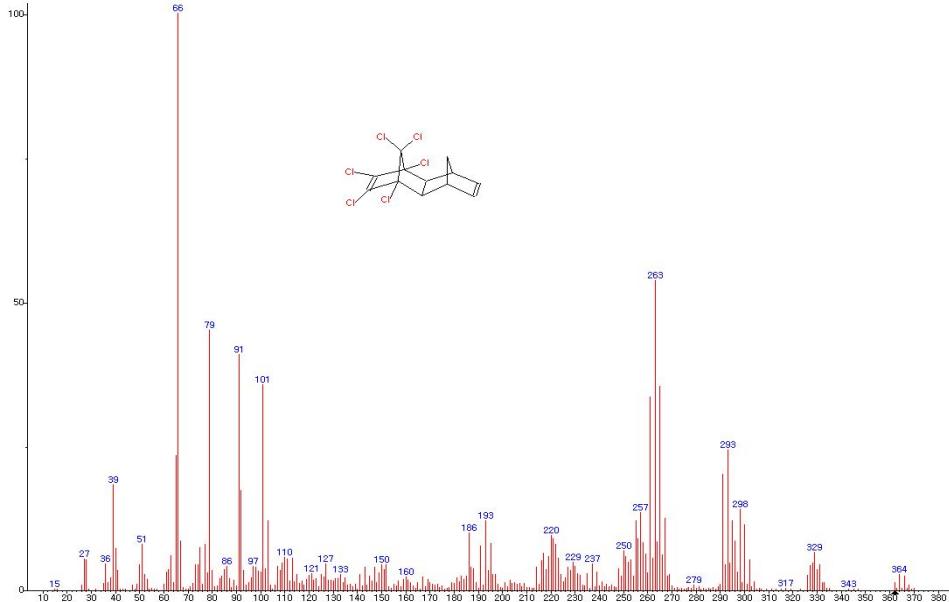
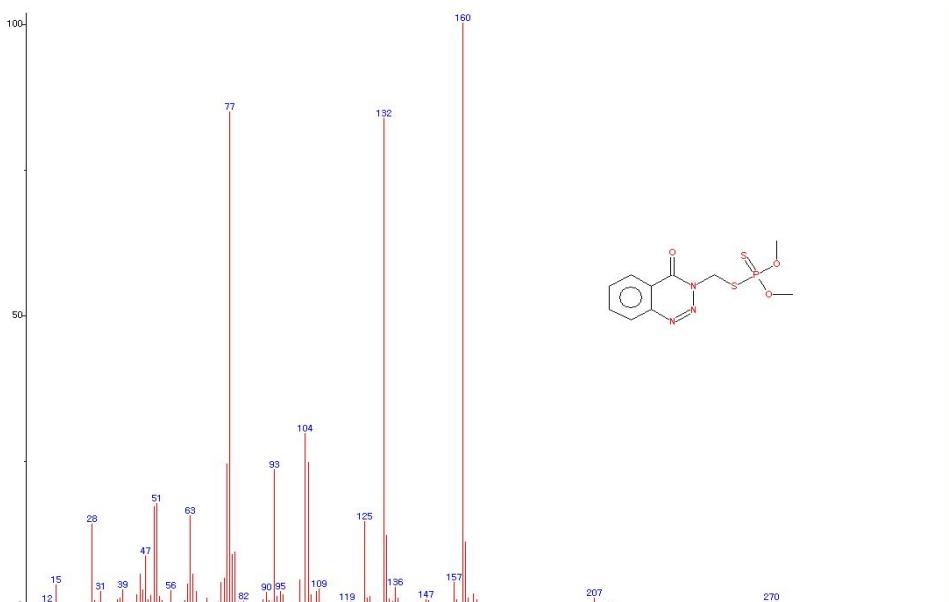
Continued.

Pesticide	Structure	Properties
Tecnazene		M.W. activity chemical class
Tefluthrin	 	Fungicide Insecticide Pyrethroid

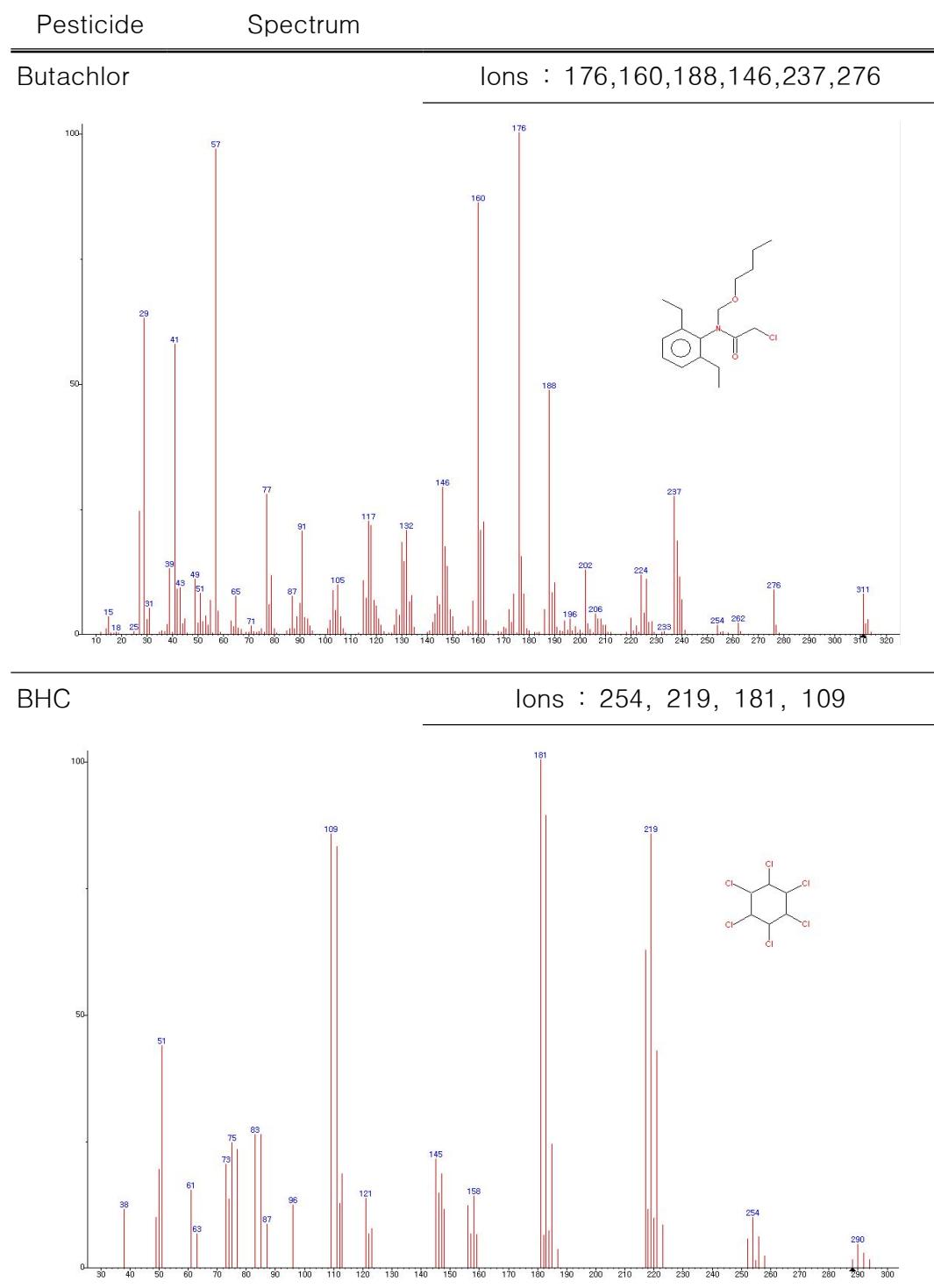
Continued.

Pesticide	Structure	Properties
Tolyfluanid		
		M.W. 347.2
		activity Microbiocide
		chemical class phenylsulfamide
Triflumuron		
		M.W.
		activity Insecticide
		chemical class Benzoylurea

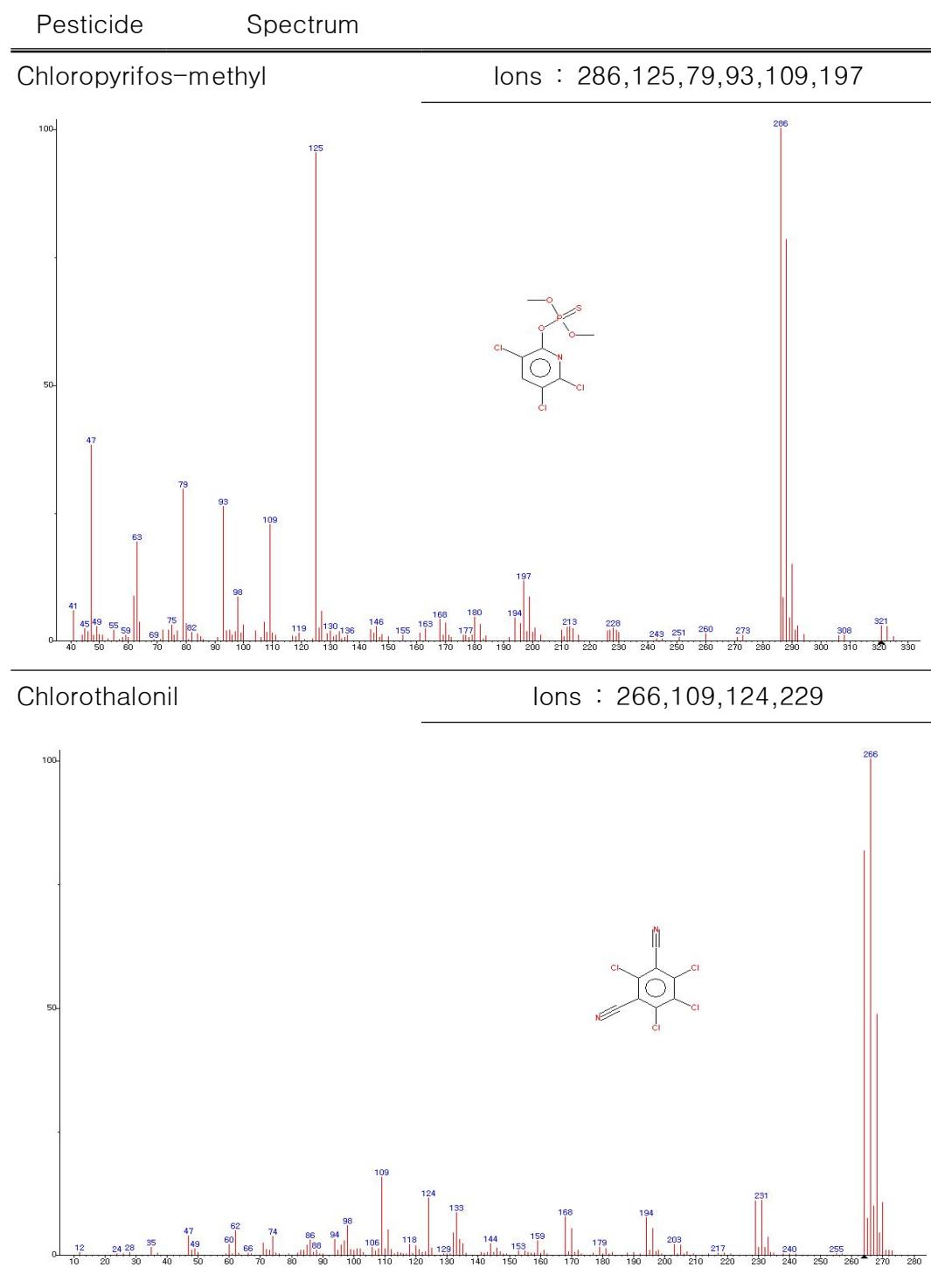
Appendix 2. The mass spectrum of every pesticide

Pesticide	Spectrum
Aldrin	Ions : 263,66,79,91,293  <chem>C1(C)C(Cl)(Cl)C2=C1C=CC3=C2C(Cl)=CC(Cl)=C3C(Cl)=C4C=CC(Cl)=C4C(Cl)=C3C=CC(Cl)=C3C(Cl)=C2C=CC1(Cl)=C2C(Cl)=C(Cl)=C12</chem>
Azinphos-methyl	Ions : 91,300,330,160,132,104,125  <chem>CCOC(=O)P(=O)(OC)SCN1C=CC2=C1C=CC3=C2C=CC4=C3C=CC(=O)N4C</chem>

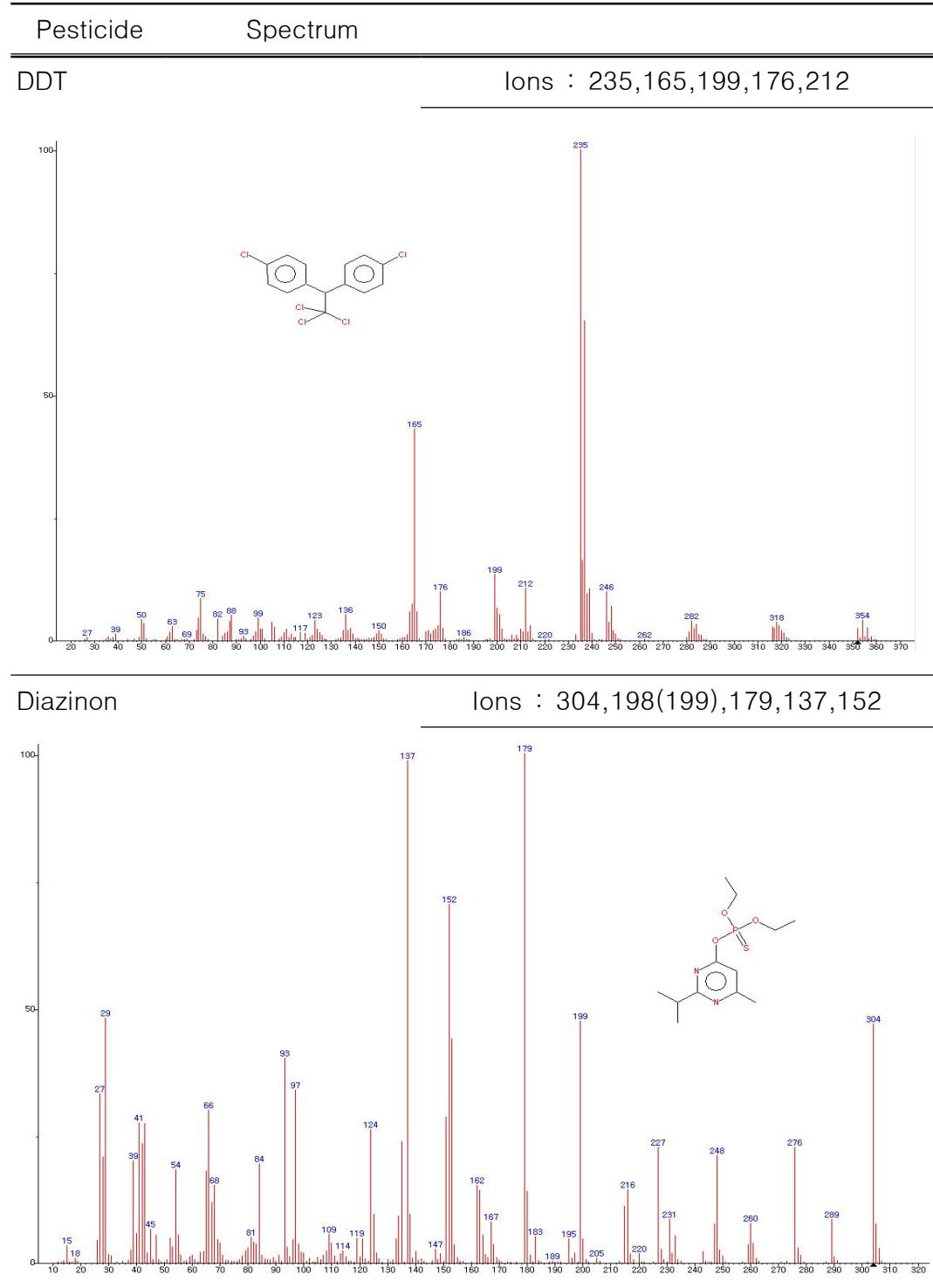
Continued.



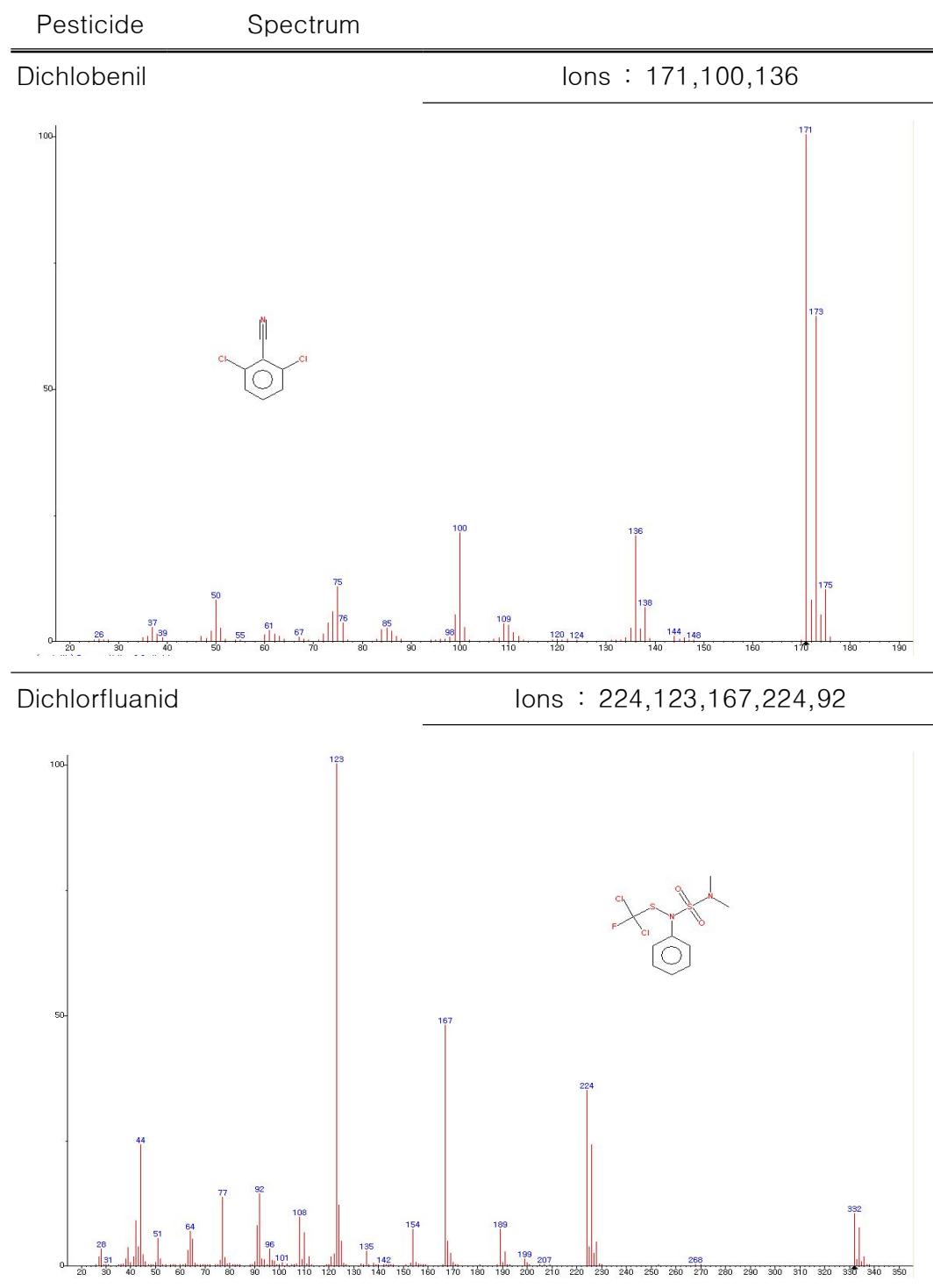
Continued.



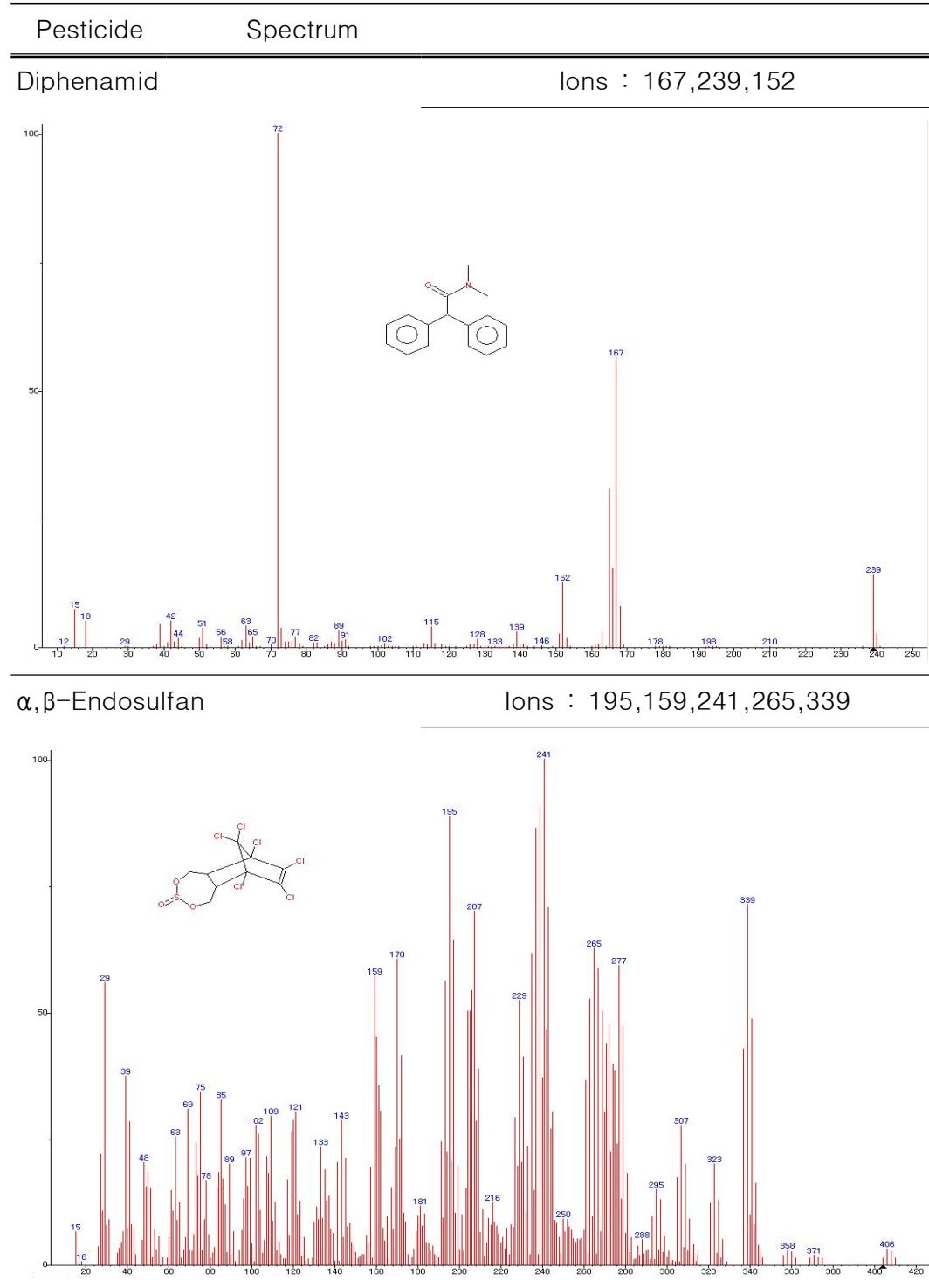
Continued.



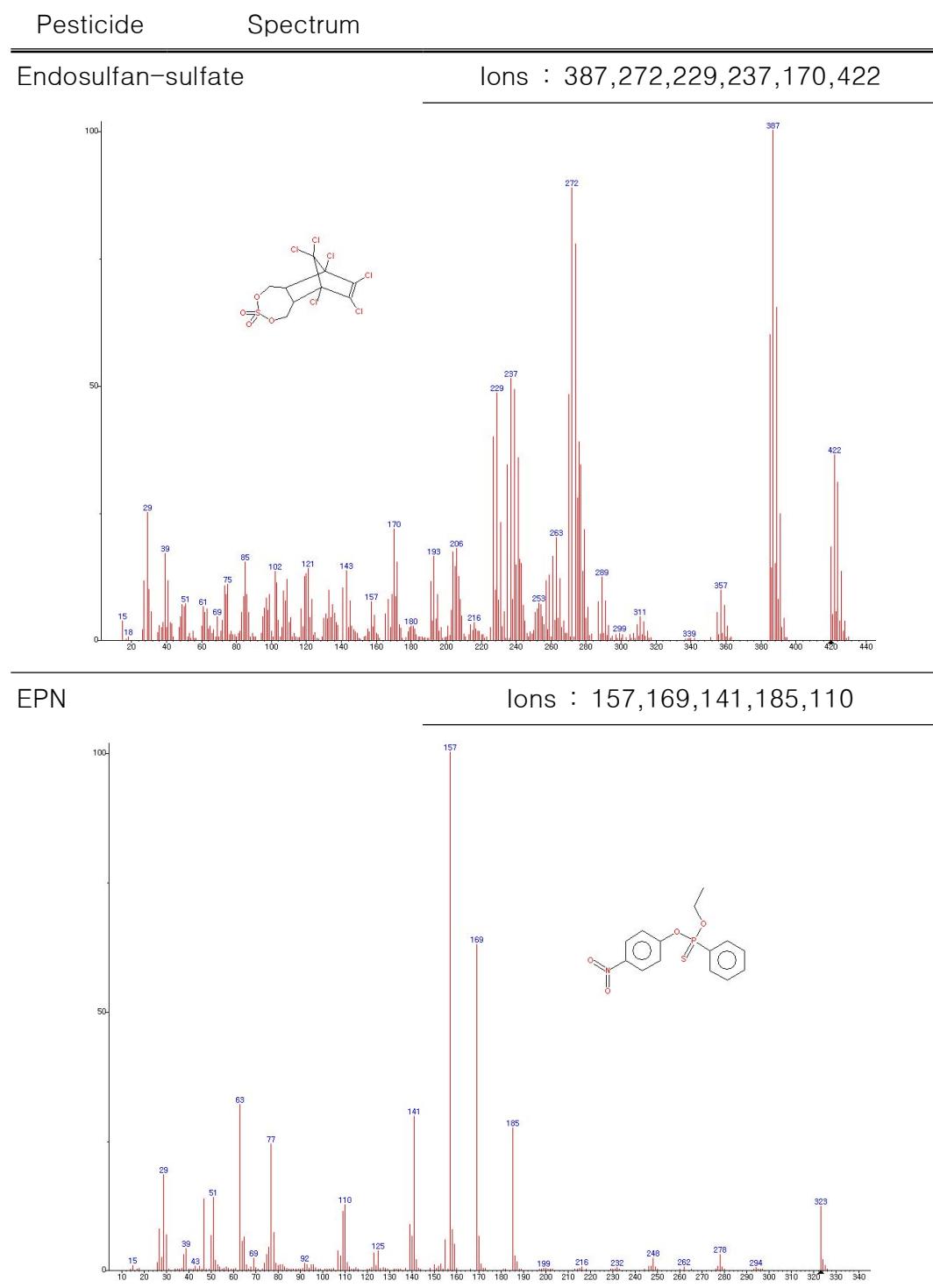
Continued.



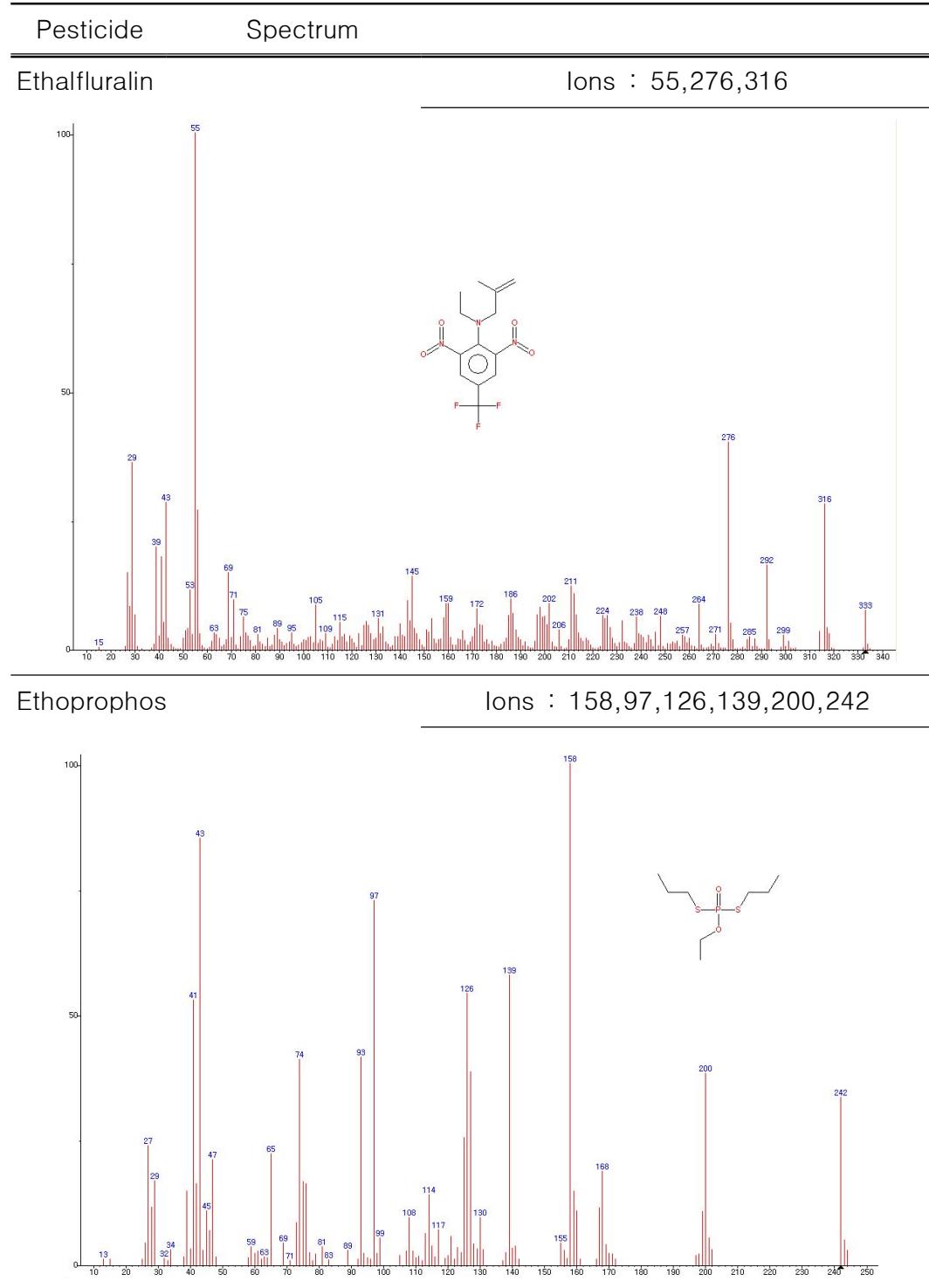
Continued.



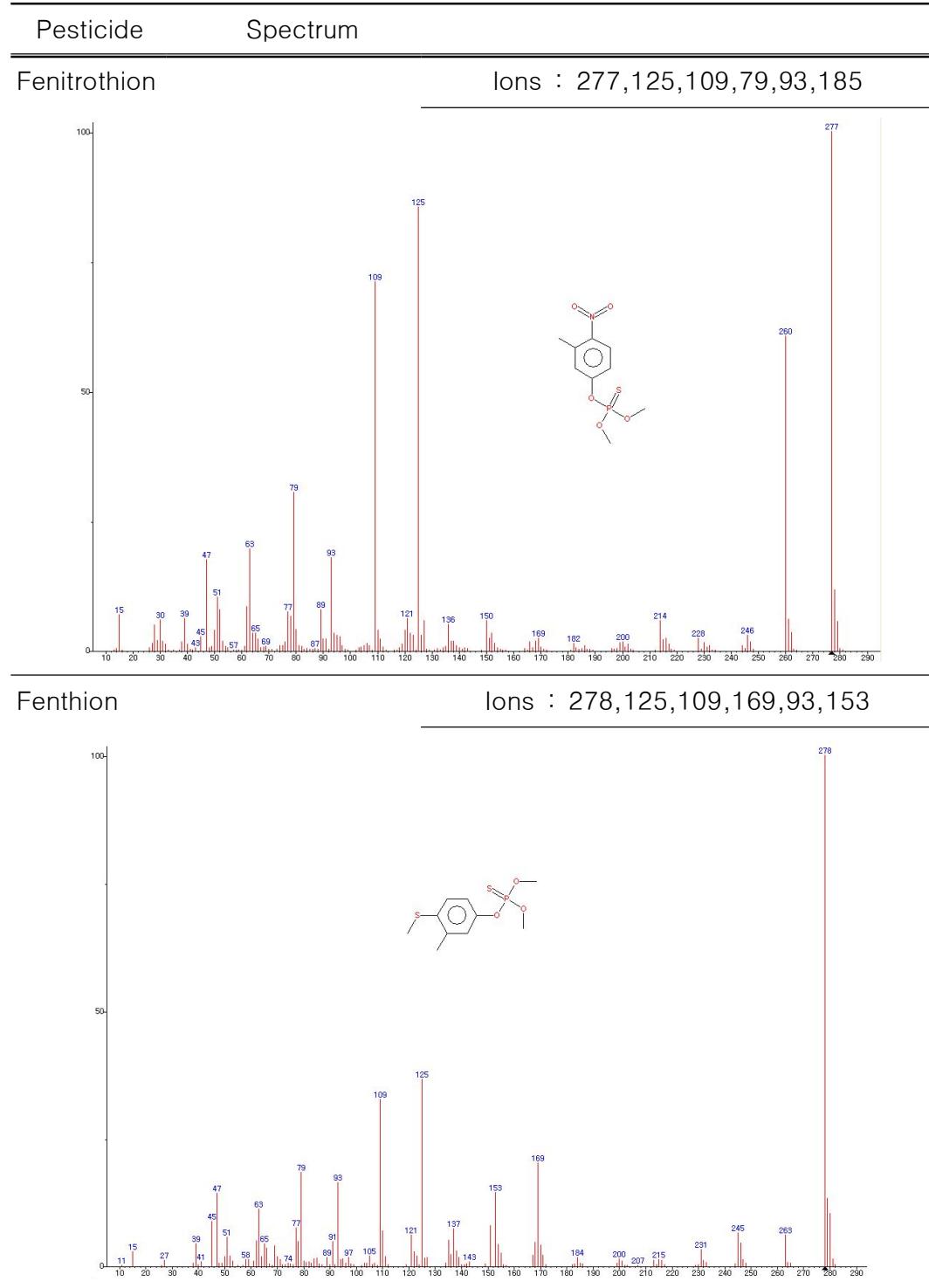
Continued.



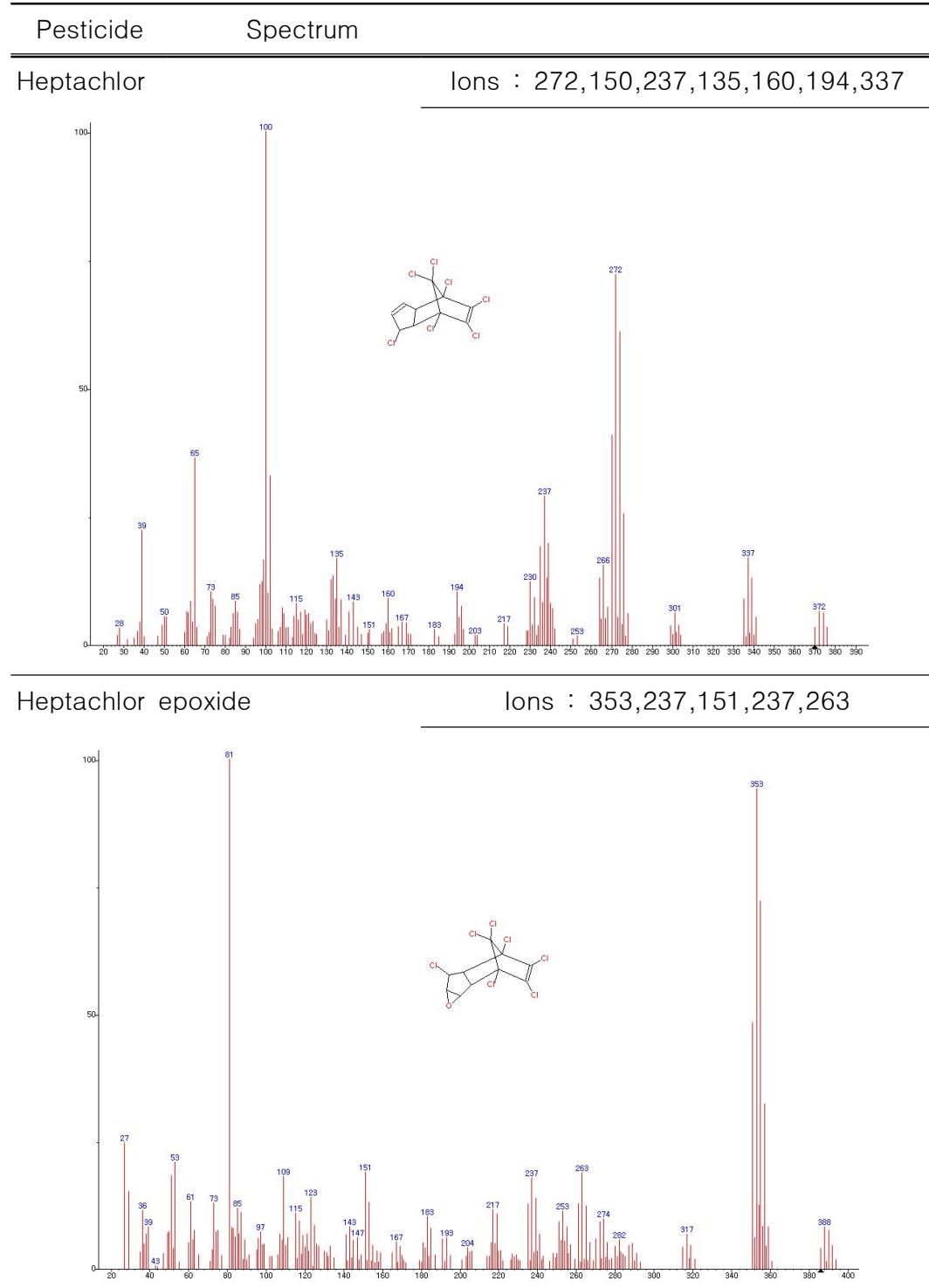
Continued.



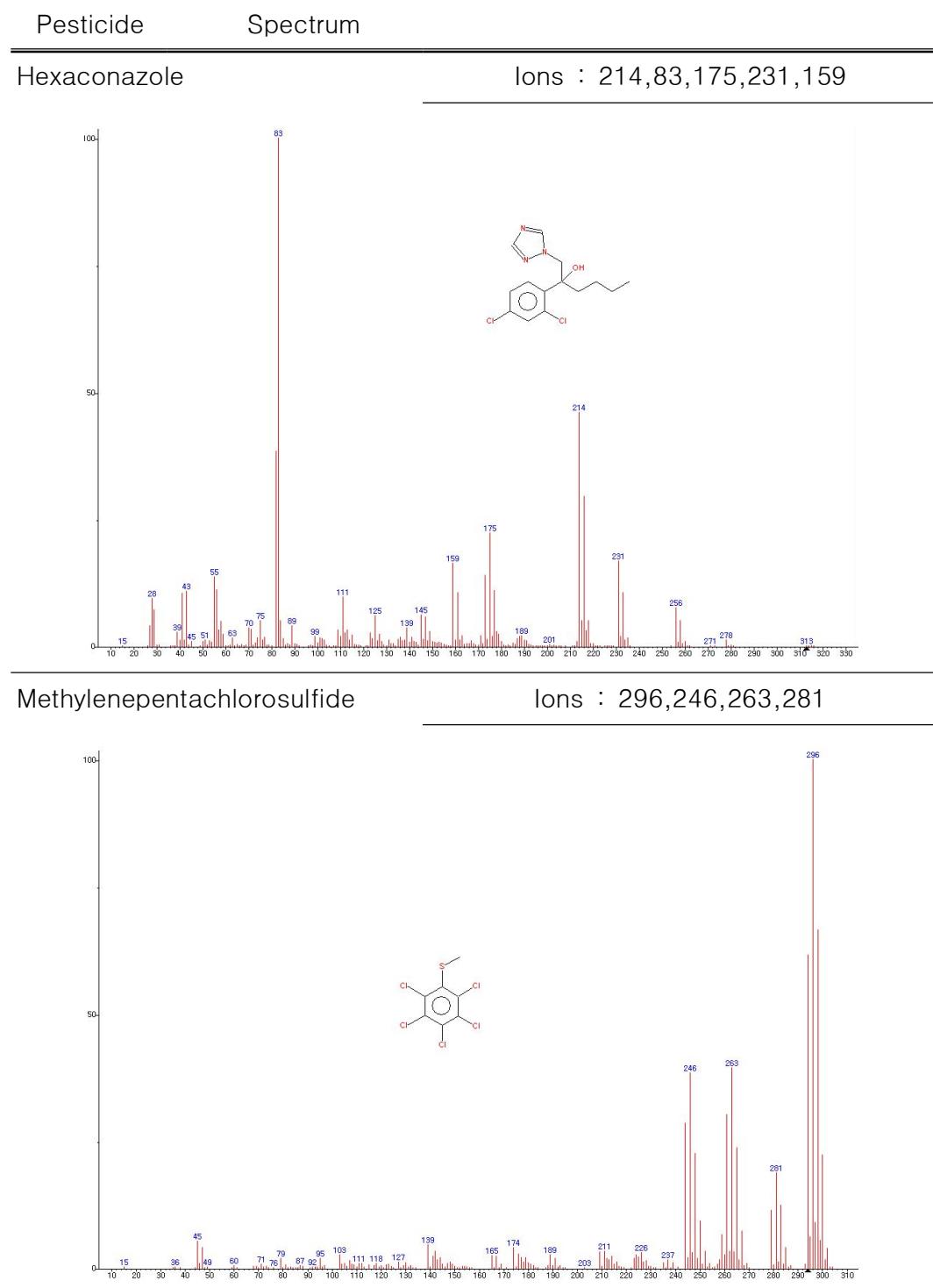
Continued.



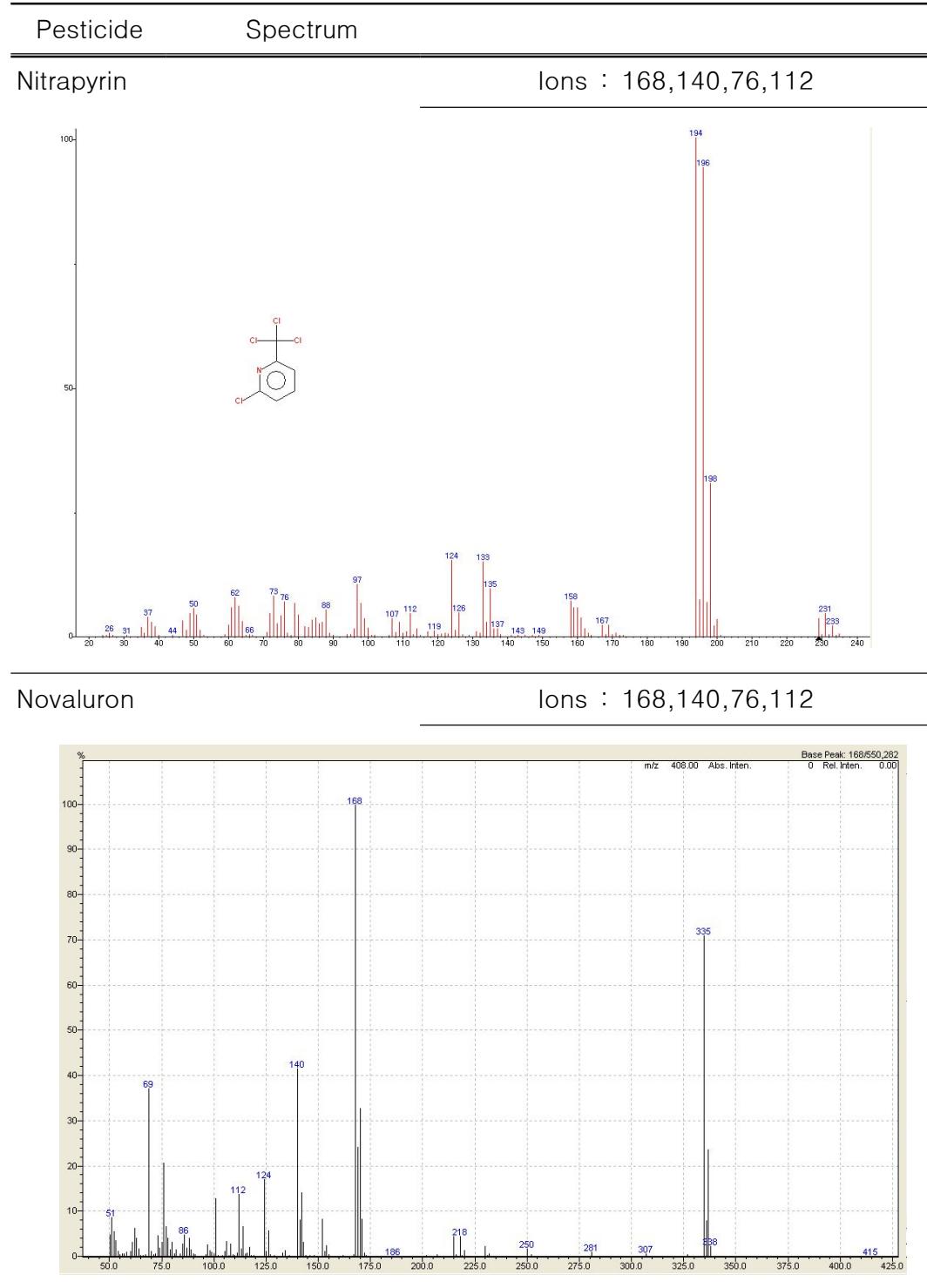
Continued.



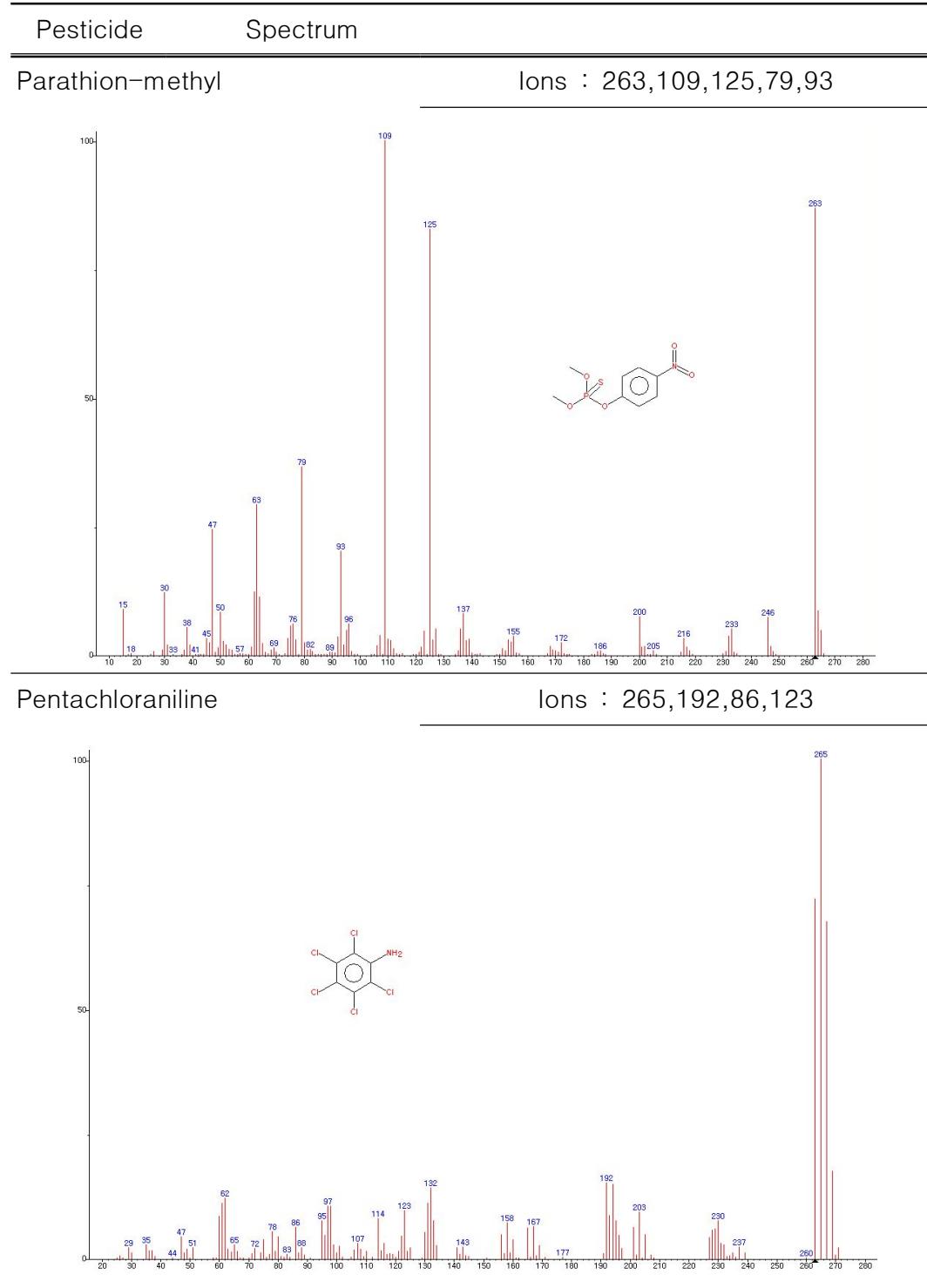
Continued.



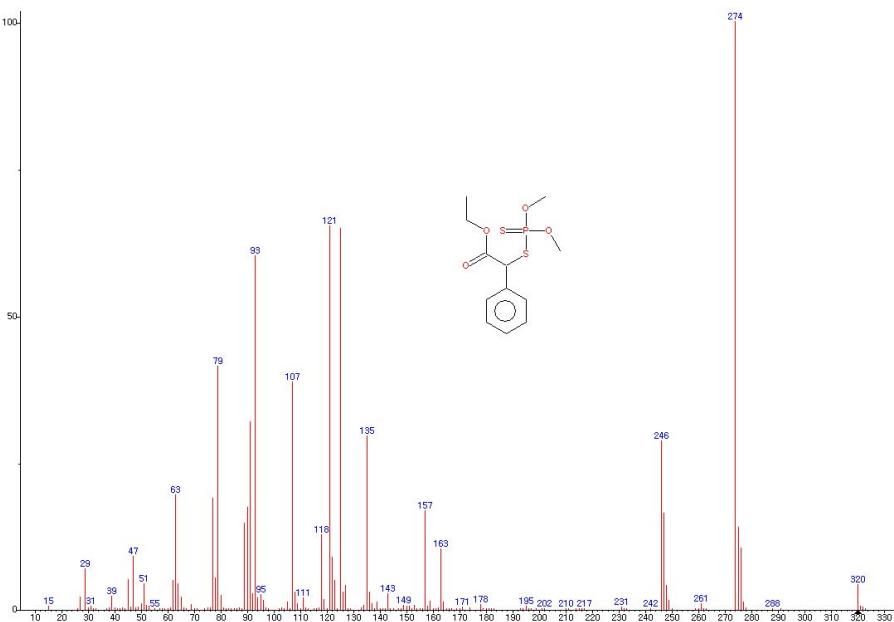
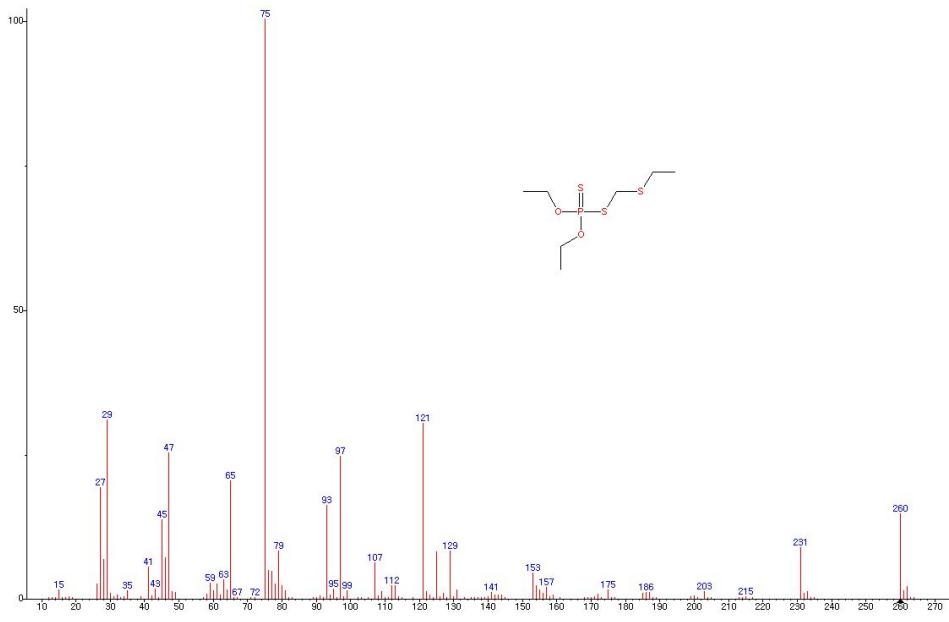
Continued.



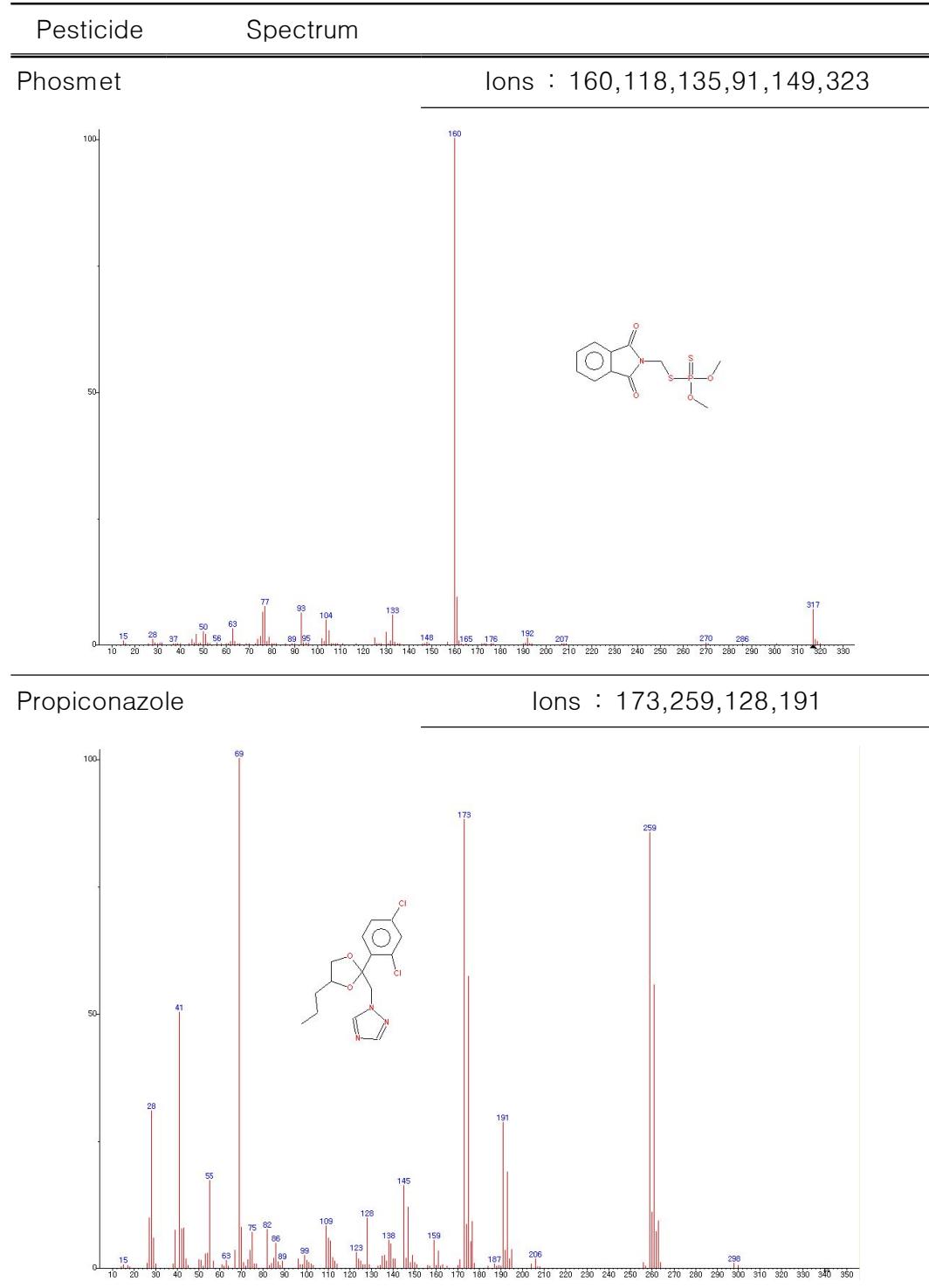
Continued.



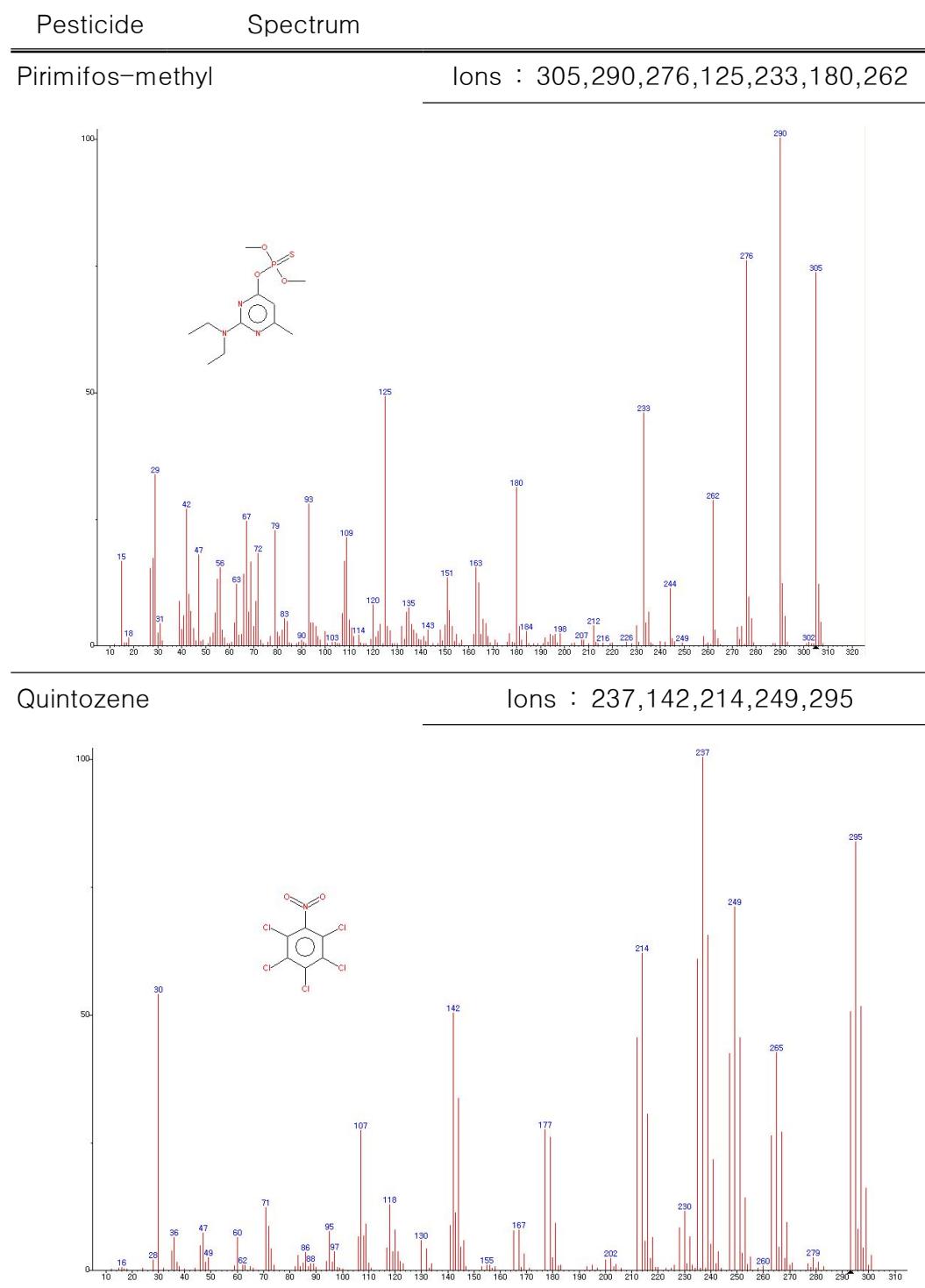
Continued.

Pesticide	Spectrum
Phentoate	Ions : 274,121,79,107,135,246  <chem>CC(=O)C1=C(C=C1)SC(=O)(=O)OP(=O)(OC)OC</chem>
Phorate	Ions : 121,75,97,231,260  <chem>CCCCOP(=S)(SC)SCCCC</chem>

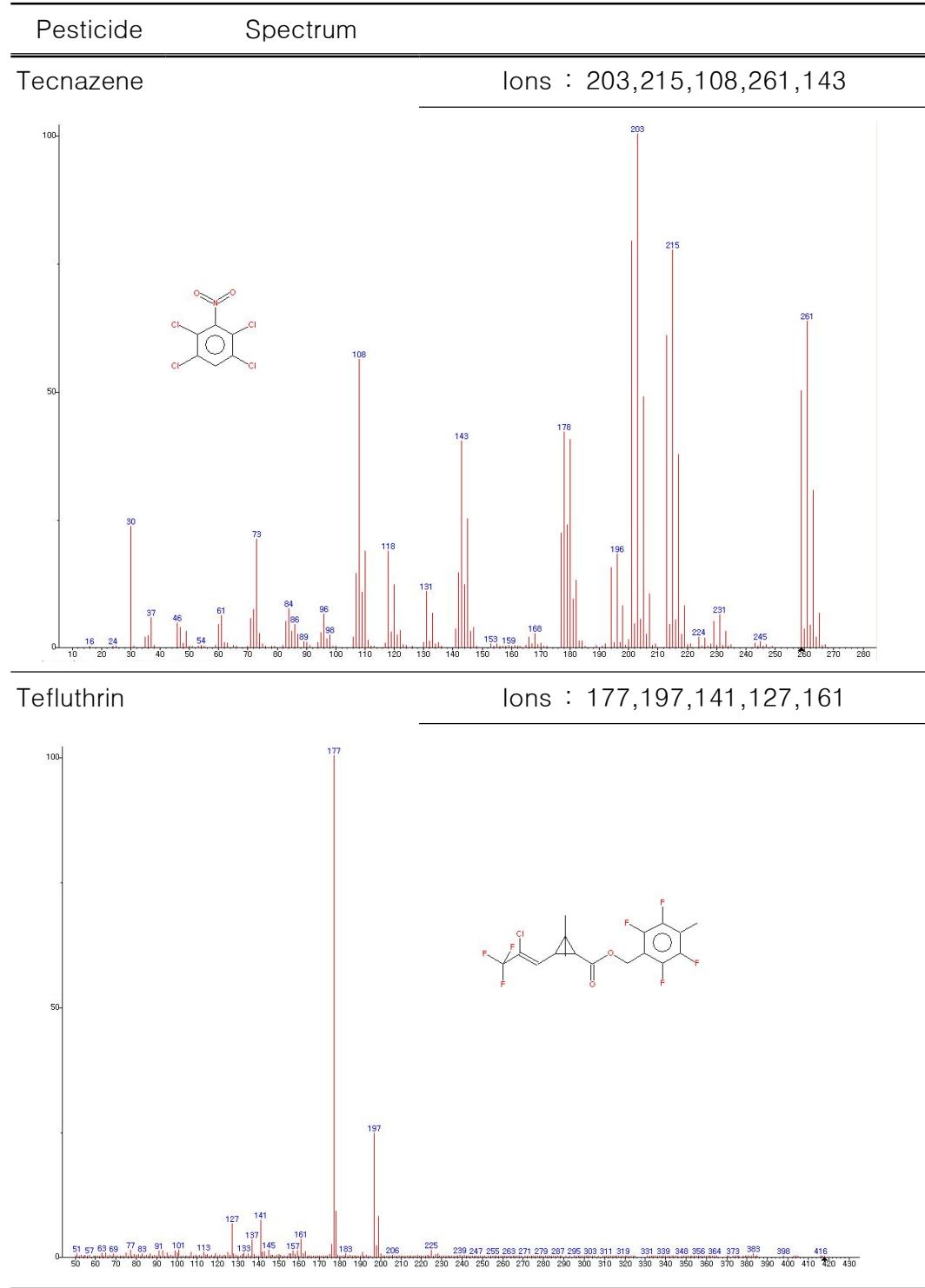
Continued.



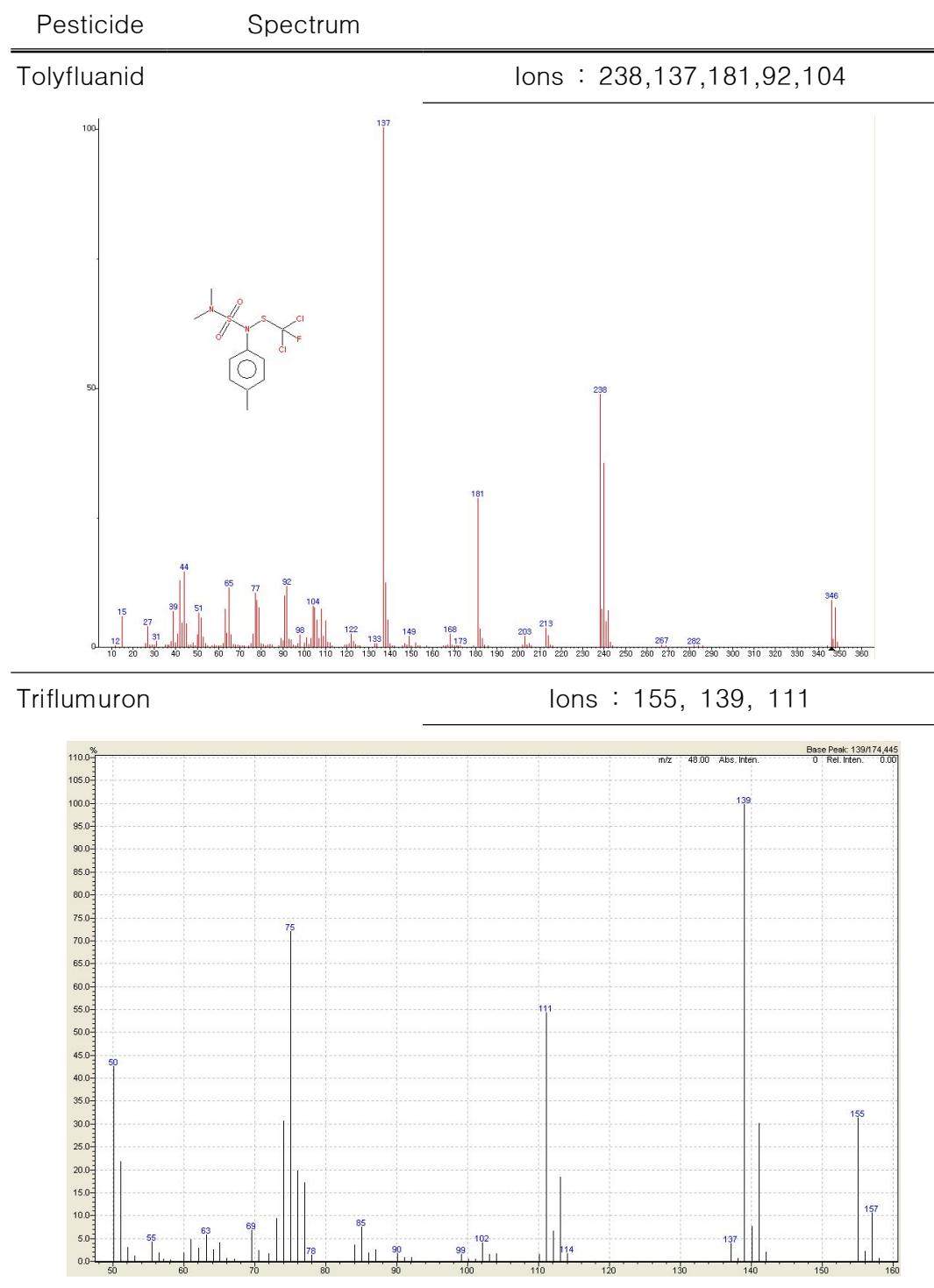
Continued.



Continued.



Continued.



감사의 글

플라톤은 행복의 조건으로 다섯 가지 이야기를 하고 있습니다.

재산은 먹고 살기에 조금 부족하고, 외모는 모든 사람이 칭찬하기에는 조금 부족하고, 명예는 자신의 생각보다 절반만 인정받고, 체력은 남과 겨뤄서 한 사람에게는 이기되 두 사람에게는 지고, 말씀씨는 연설할 때 청중의 절반만 박수를 치면 된다 라고 했습니다.

위 다섯 가지가 저에게 교훈이 된 것은 살아가면서 ‘늘 부족함’이라는 걸 잊지 말라는 것이었고, 부족함을 채우기 위해선 늘 배움에 게으름을 피우지 말라는 것이었습니다.

부족한 저에게 배움의 행복을 안겨주고 학위를 받기까지 저에게 아낌없는 격려와 지도를 주신 고마우신 분들께 이 기쁨과 영광을 함께 하고자 합니다.

전문지식과 부족함을 성심껏 지도해주시고 논문심사를 해주신 조선대학교 이명렬 교수님, 장해춘 교수님, 목포대학교 김인철 교수님, 부산대학교 이영근 교수님, 부산 식약정 김우성 연구관님께 진심으로 감사의 말씀을 드립니다.

또한 중앙대학교 박기환 교수님, 강원대학교 오덕환 교수님, 광주보건환경연구원 하동룡 과장님, 조배식 선배님께 진심으로 감사의 말씀을 드립니다.

바쁘신 업무에도 따뜻한 격려와 지원을 아끼지 않으신 전은숙 위해예방국장님, 최성락 식품안전국장님, 위해예방정책국 김성호, 박일규, 주광수, 지영애 과장님, 최용훈, 김정미 사무관님, 조혜영 연구관님, 식품안전국 서감종, 고송부, 황성휘, 손문기, 설효찬 과장님, 흥현우, 이찬녕, 양창숙, 흥영표, 김권수, 최순곤, 강철호, 이재린, 고광석, 안영순, 신형수 사무관님, 서울청 김영선, 김재인, 김희연 과장님, 경인청 최장덕 연구관님, 부산청 최원조 선생님, 그 외 조미영 선생님, 이유미 선생님을 비롯하여 직원 동료 여러분께 깊은 감사의 말씀을 드립니다.

더욱이 오늘이 있기까지 지극정성으로 보살피고 뒷바라지를 아끼지 않으신 부모님과 시댁 어른들, 남편, 아들 정한, 정현과 이 기쁨을 같이 나누고자 합니다.

이 작은 결실을 저를 아는 모든 분들과 함께 나누면서 소박하고 겸손한 마음으로 부족함을 또 다른 시작으로 메워가며 미래를 향한 발걸음을 재촉하려 합니다.

저작물 이용 허락서

학 과	식품의약학과	학 번	20077418	과 정	박사
성 명	한글: 최 계 선 한문 : 崔 桂 善				영 문 : Choi, Gye Sun
주 소	성남시 분당구 야탑동 탑쌍용 305-1002				
연락처	E-mail: cgs9716@korea.kr				
논문제목	한글: GC-MS/MS를 이용한 농약의 동시 다성분 분석법 개발 및 농산물의 잔류농약 모니터링				
	영문: Simultaneous Analysis Method of Multi-Residual Pesticides by GC/MS/MS and Monitoring of Pesticide Residues in Commercial Agricultural Products				

본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.

- 다 음 -

1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함.
2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집·형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함.
3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등을 금지함.
4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.
5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.
6. 조선대학교는 저작물의 이용허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음
7. 소속대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함.

동의여부 : 동의() 조건부 동의() 반대()

2010년 2월

저작자: 최 계 선 (서명 또는 인)

조선대학교 총장 귀하