



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 원저작자를 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 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

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

[Disclaimer](#)

공학석사학위논문

2019년 유통 농산물의 비극성
유기인계 잔류농약 16종에 대한
동시분석방법과 모니터링



2021년 2 월

부 경 대 학 교 글 로 벌 수 산 대 학 원

식 품 산 업 공 학 과

전 재 윤

공 학 석 사 학 위 논 문

2019년 유통 농산물의 비극성
유기인계 잔류농약 16종에 대한
동시분석방법과 모니터링

지도교수 이 양 봉

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2021년 2월

부 경 대 학 교 글 로 벌 수 산 대 학 원

식 품 산 업 공 학 과

전 재 윤

전재윤의 공학석사 학위논문을 인준함

2021년 2월 19일



주 심 농학박사 감 선 봉 (인)

위 원 농학박사 조 승 목 (인)

위 원 농학박사 이 양 봉 (인)

목 차

LIST OF TABLES.....	III
LIST OF FIGURES.....	IV
ABSTRACT	V
I. 서론	1
II. 재료 및 방법	6
1. 실험재료	6
2. 실험방법	6
2-1. 표준품 및 시약	6
2-2. 표준용액 조제	7
3. 잔류농약 분석방법	11
3-1. 추출 및 농축	11
3-2. 정제	12
3-3. 기기분석 조건	14
III. 결과 및 고찰	16
1. 분석법 검증	16

1-1. 직선성	16
1-2. 검출한계 및 정량한계.....	21
1-3. 정확성	21
2. 모니터링	30
IV. 요약.....	35
감사의 글.....	36
V. 참고문헌.....	37



List of Tables

Table 1. Molecular structures of 16 nonpolar organophosphorus pesticides	8
Table 2. GC-NPD conditions used in the determination of 14 nonpolar organophosphorus pesticides.....	15
Table 3. Limit of quantitation of 15 nonpolar organophosphorus pesticides.....	26
Table 4. Recovery results of 14 nonpolar organophosphorus.....	27
Table 5. Experimental results of interlaboratory cross-examination of 14 nonpolar organophosphorus pesticides in several food matrices such as hulled rice, madrine, green pepper, potaot and soybean.....	30
Table 6. Results of the monitoring on inspection of pesticide residues from 2012 to 2016	34

List of Figures

Figure 1. Experimental flowchart for GC-NPD analysis of 16 nonpolar organophosphorus pesticides.....	13
Figure 2. Result of GC-NPD analysis for standard chemicals of 15 nonpolar organophosphorus pesticides.....	18
Figure 3. Blank test of GC-NPD analysis for 15 nonpolar organophosphorus pesticides.....	19
Figure 4. Result of GC-NPD analysis for 15 nonpolar organophosphorus pesticides in potato sample.....	20
Figure 5. Calibration curves of 15 nonpolar organophosphorus pesticides in potato sample.....	25

Simultaneous Analysis Method and Monitoring of 16 Non-polar
Organophosphorus Pesticides of Agricultural Products Distributed in 2019

Jae Yun Jeon

Department of Food Science and Technology Industry

Graduate School of Global Fisheries

Pukyong National University

Abstract

Simultaneous analysis of 16 nonpolar organophosphorus pesticides is known to be difficult because they are grouped by the different ranges of physical and chemical characteristics, simultaneous analysis has been tried by sample extraction, refining, and instrument analysis only for each group.

The purpose of this study was to ensure the reliability for simultaneous analysis of the 16 nonpolar organophosphorus pesticides by classifying them according to their similarities in physical and chemical properties using analytic methods of gas chromatography and NPD (nitrogen-phosphorus detector). Therefore, the analysis method included or added to

food samples is applied with more advanced analysis techniques, simplified and organized for the analytical process for the improvement and improvement of the analysis efficiency. The 15 non-polar organophosphorus pesticides showed excellent linearity with a correlation coefficient of 0.9992. The results for recovery test to confirm the accuracy was 74.9 ~ 118.2%. The detection limit (LOD) was measured based on S/N ratio of 3 or higher and the quantitation limit (LOQ) was measured based on S/N ratio of 10 or higher. As a result of validation for 15 non-polar organophosphorus pesticides analysis, LOD and LOQ were 0.001 ~ 0.003(mg/kg) and 0.003 ~ 0.01(mg/kg), respectively. Verification of 16 nonpolar organophosphorus pesticides resulted in the exclusion of bensulide with low NPD sensitivity and fensulfothion with low recovery rate, so the other 14 nonpolar organophosphorus pesticides can be simultaneously analyzed among 16 nonpolar organophosphorus pesticides.

These results will give valuable information for the analysis of nonpolar organophosphorus pesticides and other pesticides in agricultural food products.

I. 서론

농약은 농산물의 생산성을 증진시키고 편리성을 추구함으로써 없어서는 안 될 중요한 약제로 사용되고 있다. 농약의 종류에는 주성분 조성에 따라 화합물의 분자구조 내에 염소원자를 다량으로 포함하고 있는 유기염소계, 주로 살충제로 사용되고 있으나 일부는 제초제로 사용되고 있는 카바민산과 아민의 반응에 의하여 얻어지는 화합물인 카바메이트계, 석회유황합제나 유황수화제와 같이 무기유황화합물과 유기유황화합물로 크게 나누며 대부분 살균제로 사용되는 유황계, 미생물이 분비하는 물질을 이용하는 것으로 주로 살균제로 사용되는 항생물질계, 분자구조내에 페녹시기를 함유하고 있는 페녹시계, 분자구조내에 질소를 3개 가지는 트리아진 골격을 함유하는 화합물인 트리아진계 농약 등이 있으며 유기인계 농약은 현재 사용하고 있는 농약 중 가장 많은 종류가 있으며 유기인계 농약의 구조는 인을 중심으로 각종 원자 또는 원자단으로 결합되어 있다.

농약은 생산적인 측면에서 인력을 직접 투입하는 방법에 비해 저비용, 고효율의 효과를 보이고 있으나 일부 규정을 지키지 않고 살포용량과 살포시기를 비정상적으로 무분별하게 사용하는 사례로 인해 농산물에 농약이 잔류하여 인체에 해를 끼칠 우려가 있다[1].

잔류농약이란 식품에 농약의 잔류 정도를 나타낸 것을 말하며 농약잔류허용기준(Maximum Residue Limit, MRL)은 농약이 농산물에 잔류할 수 있는 양을 법으로 정한 것으로 농약잔류허용기준이 되는 양은 세계보건기구(WHO)와 세계식량농업기구(FAO)에 속한 농약전문가의 합동회의에서 정해진 방법을 따르고 있다. 이와 같은 잔류허용량의 기준은 전 세계 각각의 나라의 식생활과 문화, 양식 등 농약의 사용량에 따라 달라진다. 여러 농산물에 한 가지의 농약이 사용되어 잔류량이 다를 때는 농산물별 잔류허용량을 설정하게 된다. 잔류허용량을 구하기 위해서는 그 식품의 평균 소비량과 식습관까지 고려해 볼 필요가 있다. 소비자의 안전을 위함에 있으며 농약이 적절히 사용되는지의 여부를 확인할 수 있다[2].

우리나라에서는 밀에서 제초제인 글리포세이트, 봄나물에서 살균제인 프로사이미돈, 고수와 바질에서 살충제인 다이아지논이 검출되는 등 잔류농약 검출 사고가 빈번하게 발생하고 있다[3].

농산물 중 잔류농약에 대한 안전성 문제는 끊임없이 제기되고 있으며, 국산 또는 수입 식품에서의 농약 안전사고는 소비자들의 식품안전에 대한 관심과 요구를 증대시키고 있으며 잔류농약에 대한 불안감이 커지고 있어 보다 안전한 먹거리 공급을 필요로 하고 있다. 최근 소비자들은 유기농, 친환경, 저농약 농산물들을 선호하지만 소비자가

필요로 하는 만큼 충분한 양을 공급하기에는 부족하기 때문에 잘 관리된 농약의 사용이 필요하다[4].

우리나라는 1968년부터 정부의 자체 계획 하에 무작위 시료를 채취하여 분석대상 농약과 많은 종류의 잔류농약을 기준 설정 없이 분석하였다. 이러한 결과는 향후 집중관리대상 농약 및 식품 등에 대한 자료로 쓰이며 농약의 잔류량, 잔류허용기준의 비교를 통해 현행의 잔류기준 재·개정의 기초 자료로 활용하고 있다[5]. 이에 농산물에 대한 잔류농약 모니터링은 위해평가를 통하여 안전성을 확보하는데 필요한 정보를 제공하고, 국가적으로 올바른 농업 정책과 공정 무역을 확립하는데 필수적인 요소이며, 아울러 소비자를 보호하는 길이라 할 수 있다[6]. 그럼에도 잔류농약의 검출과 농약의 오남용이 꾸준히 보고되고 있으며 안전사용기준 미준수는 소비자에게 불안감을 주기 때문에 일부 선진국에서는 농약 허용물질목록 관리제도(Positive List System, PLS)를 도입하여 안전성을 확보하고 있다.

PLS제도란 잔류허용기준에 설정되지 않은 농약에 대하여 일률기준인 0.01mg/kg으로 관리하는 제도이다. 우리나라에서는 2017년 12월 처음으로 견과종실류 및 과일류 중 열대과일에 대하여 기준이 설정되어있지 않는 농약에 대해 일률기준 0.01mg/kg을 적용을 했으며 2019년 1월에는 견과종실류 및 과일류 중 열대과일 외 모든 농산물에

적용하고 있다[7].

잔류농약 분석법은 동시다성분 분석법과 단성분 분석법으로 구분된다. 잔류농약 분석은 화학 분석 중에서도 mg/kg 이하의 분석 대상성분을 고감도로 검출하고 정량하는 미량분석 분야이며 다양한 검체 형태로부터 혼입되는 방해성분들의 제거방법이 복잡하여 가장 어려운 화학분석으로 인식되고 있다. 그 분석 목적 및 1회당 분석성분 수에 따라 동시다성분 분석법과 개별분석법으로 대별된다. 동시다성분 분석법에서는 대상 성분들을 물리화학적 특성 범위별로 grouping하고 그룹별로 검체 추출, 정제 및 기기분석 과정에 의하여 검체분석을 수행하므로 1개 분석 대상성분마다 최적의 분석법을 적용하는 것이 불가능하다.

따라서 각 대상성분에 대하여 최적화된 검체 조제 및 기기분석조건이 적용되는 개별 분석법에 비하여 분석 감도, 정밀성 및 신뢰도가 떨어질 수밖에 없다. 이에 따라 동시다성분 분석법은 적절한 분석기준을 만족하면서 분석효율에 중점을 두어 개발되었으며 주로 잔류농약검색용(screening)목적에 적합하다[8]. 동시다성분 분석법은 분석효율은 높지만 각각의 성분에 최적화된 시료 조제 및 기기분석조건이 적용되는 단성분 분석법에 비하여 감도, 정밀성 및 신뢰도가 떨어진다.

이에 유사한 물리화학적 특성을 가지는 성분들에 대해 분석과정을

통합함으로써 분석 작업의 편의성을 극대화할 수 있다[9].

본 연구에서는 유기인계 농약에 대한 물리화학적 특성의 유사성에 따라 대상성분을 분류하여 비극성 유기인계 농약 16종에 대한 동시다성분 시험법을 확립하여 분석의 신뢰성을 확보하고 분석효율 향상 및 개선을 목적으로 한다.



Ⅱ. 재료 및 방법

1. 실험재료

농산물의 대표식품으로 곡류에서 현미, 두류에서 대두, 서류에서 감자, 과일류에서 감귤, 채소류에서 고추를 선정하였다. 모니터링에 대한 시료 수거 지역은 7곳으로 행정안전부가 공표하는 주민등록 인구조사 자료에 따라 인구 1,000,000명 이상인 도시를 선택하였다. 시료 수거 지역은 부산, 울산, 창원, 대전, 대구, 광주, 제주 등 7개 지역을 선별하여 2019년 5월부터 10월까지 각 지역 대형마트, 백화점 등에서 8품목씩 총 56건을 구입하여 시료로 사용하였다. 대상 시료는 식품공전 제8, ‘검체의 채취 및 취급방법’에 명시된 검체 채취 및 전처리 방법으로 믹서기를 이용하여 균질화한 후, 냉동실(-50℃)에 보관하면서 사용하였다.

2. 실험방법

2-1. 표준품 및 시약

유기인계 농약으로서 살충제인 azinphos-ethyl, carbophenothion, chlorethoxyfos, cyanophos, ethoprophos, fensulfothion, isazofos,

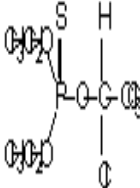
isofenphos, pirimiphos-ethyl, propetamphos, sulfotep, tetrachlorvinphos 및 tribufos, 살균제인 edifenphos 및 tolclofos-methyl, 그리고 제초제인 bensulide를 분석 대상성분으로 하였다. 대상 농약성분들의 화학구조 및 특성은 Table 1과 같다.

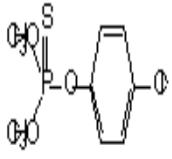
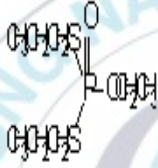
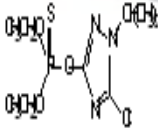
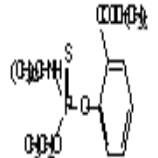
전처리 시약 acetone, acetonitrile, dichloromethane, hexane, sodium chloride, sodium sulfate의 경우 Merck(Darmstadt, Germany)사로부터 구입하여 사용하였다. 시료의 정제 과정을 위해 Agilent사 제품인 Mega Bond Elut-Florisil cartridge(10 g, 60 ml)를 사용하였다

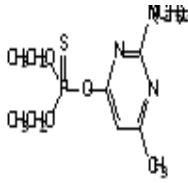
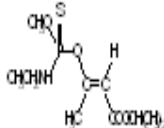
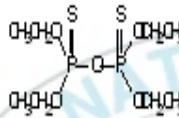
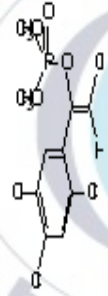
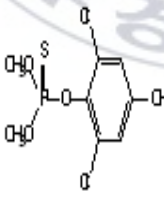
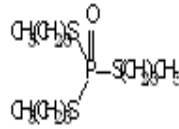
2-2. 표준용액 조제

16종의 표준품은 각각 10 mg을 정밀히 칭량하여 순도를 고려하여 acetone 유기용매에 녹여 1000 µg/ml 농도가 되도록 표준원액을 조제하였다. 각각의 표준원액을 각각의 LOQ에 비례하게 혼합하고 내부 표준물질인 TPP의 농도는 항상 0.25 mg/L가 되도록 하여 혼합표준용액을 제조하였다. 표준원액과 표준용액은 모두 갈색 병에 담아 4 °C 이하로 보관하여 실험 시 회석하여 사용하였다.

Table 1. Molecular structures of 16 nonpolar organophosphorus pesticides

Compound	Structure	MRLs (mg/kg)	Log P_{ow}	Vapor pressure (mPa)	pKa	Definition
Azinphos-ethyl		-	3,18	0,32	nondissociable	parent compound
Bensulide		-	4,2	<0,133	nondissociable	parent compound
Carbophoenthion		0,02	4,75	1,07	nondissociable	parent compound
Chlorethoxyfos		-	4,59	1,06	nondissociable	parent compound

Cyanophos		-	2.65	3.63	nondissociable	parent compound
Edifenphos		0.2	3.83	0.032	nondissociable	parent compound
Ethoprophos		0.005~0.3	3.59	46.5	nondissociable	parent compound
Fensulfothion		0.02~0.1	2.24	6.7	nondissociable	parent compound
Isazofos		0.01	3.1	11.6	nondissociable	parent compound
Isafenphos		0.02~0.2	4.04	0.53	nondissociable	parent compound

Primiphos-ethyl		0,02~0,1	4,85	0,68	nondissociable	parent compound
Propetamphos		-	3,82	1,9	13,7	parent compound
Sulfotep		-	3,99	14	nondissociable	parent compound
Tetrachlorvinphos		-	3,53	0,0056	nondissociable	parent compound
Tolclofos-methyl		0,05~3,0	4,56	57,0	nondissociable	parent compound
Tribufos		-	3,23	0,35	nondissociable	parent compound

3. 잔류농약 분석방법

3-1. 추출 및 농축

시료 25 g을 물 20 mL를 넣고 습윤화 한다. 여기에 아세톤 100 mL를 첨가하고 2분간 균질화한 다음 여지가 깔려 있는 분액깔대기로 흡인 여과하고, 잔류물은 다시 아세톤 40 mL로 씻어 위의 여액과 합한 후 분액깔대기에 옮기고 증류수 450 mL와 포화식염수 50 mL를 첨가한 후 100 mL의 n-hexane/dichloromethane(80/20, v/v)을 가하여 5분간 격렬하게 흔들어 섞은 후 정치하여 위의 n-hexane/dichloromethane (80/20, v/v)층을 취하였다. n-hexane/dichloromethane (80/20, v/v)액을 무수황산나트륨 15 g에 통과시켜 탈수하고 40℃이하의 수욕상에서 감압농축하여 용매를 모두 날려버린다. 건조물에 아세토니트릴 포화 헥산 20 mL를 가하여 녹인 후 250 mL 용량의 분액깔대기에 옮긴다. 헥산 포화 아세토니트릴을 40 mL를 분액깔대기에 가하여 5분간 격렬하게 흔들어 섞은 후 정치한다. 분리된 아세토니트릴층을 125 mL 용량의 농축플라스크에 옮기고, 분액깔때기에 남은 헥산 용액에 다시 헥산 포화 아세토니트릴 40 mL를 가하여 위의 과정을 총 3회 되풀이한다. 합친 아세토니트릴 여액을 40℃이하의 수욕상에서 감압농축하여 날려버리고 n-hexane/dichloromethane(90/10, v/v) 10mL로 녹인다.

3-2. 정제

안지름 1.5 cm, 길이 40 cm의 유리칼럼관에 130℃에서 하룻밤 가열하여 탈수시킨 후로리실 10 g을 충전하고, 그 위에 무수황산나트륨 약 2 g을 충전한 후 n-hexane/dichloromethane(90/10, v/v) 50 mL를 가하여 상단에 소량의 n-hexane / dichloromethane(90/10, v/v)이 남을 정도로 유출시킨다. 여기에 위의 n-hexane/dichloromethane(90/10, v/v)에 녹인 검체용액 10 mL를 가한 후 약 3 mL/min의 유속으로 흘려보낸다. 충전제 표면이 노출되기 직전 n-hexane/dichloromethane 혼합액(60/40, v/v) 150mL를 용출시켜 chlorethoxfos, sulfotep, tolcllofos-methyl을 받아내고, 계속하여 dichloromethane/acetone 혼합액(95/5, v/v) 150 mL를 용출시켜 azinphos-ethyl, cyanophos, edifenphos, ethoprophos, fensulfothion, isazofos, isofenphos, pirimiphos-ethyl, propetamphos, tetrachlorvinphos 및 tribufos를 받아낸다. 각각의 용출액을 40℃이하의 수욕상에서 감압농축하고 건고물에 acetone 10m를 가하여 잘 녹인 후 대상농약 14종 (azinphos-ethyl, chlorethoxyfos, cyanophos, edifenphos, ethoprophos, fensulfothion, isazofos, isofenphos, pirimiphos-ethyl, propetamphos, sulfotep, tetrachlorvinphos, tolcllofos-methyl 및 tribufos)의 시험용액으로 사용한다.

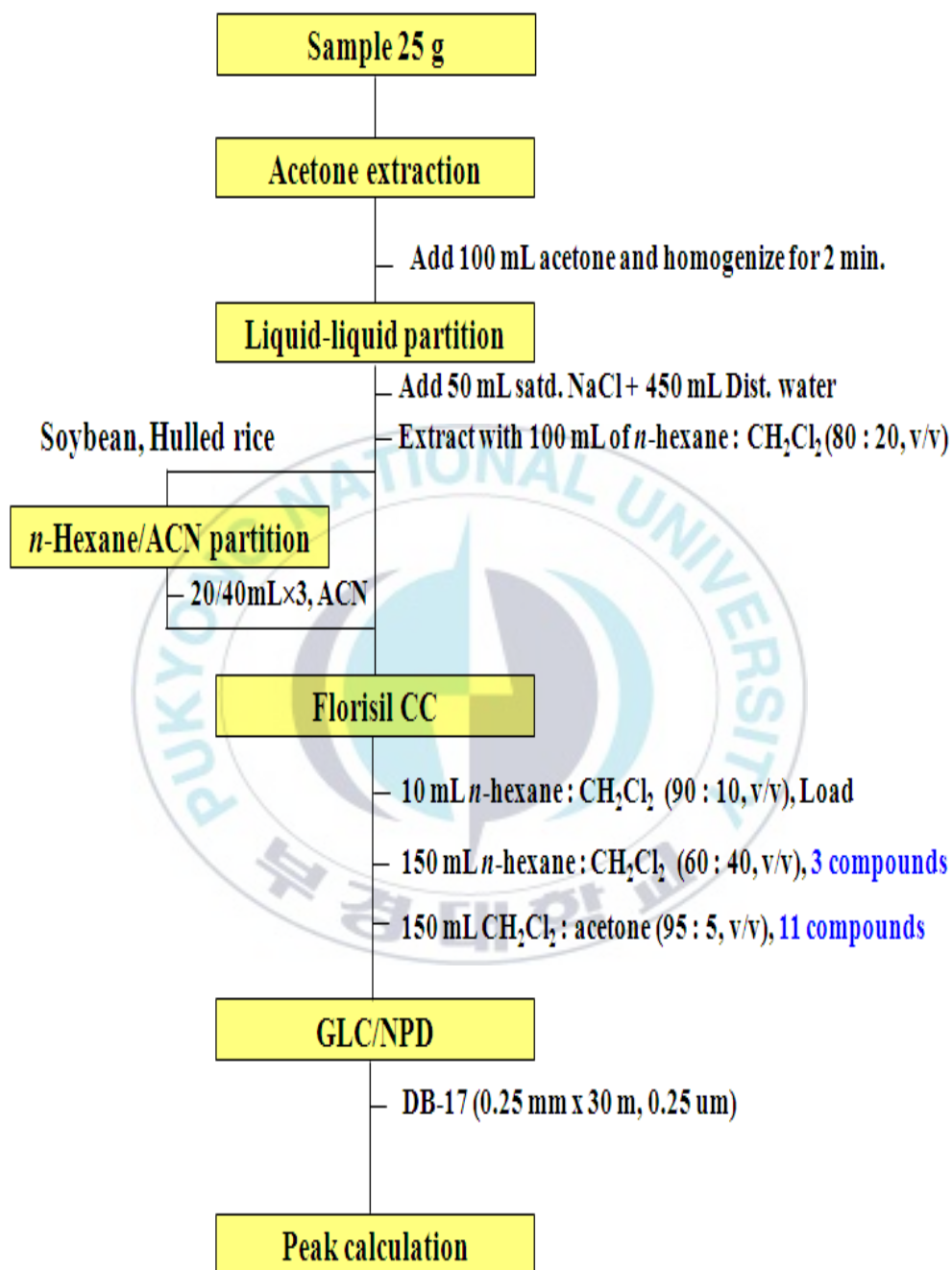


Figure 1. Experimental flowchart for GC-NPD analysis of 16 nonpolar organophosphorus pesticides

3-3. 기기분석 조건

물리·화학적 특성의 유사성에 따라 대상성분을 분류하여 비극성 유기인계 농약 14종에 대한 분석은 가스크로마토그래피와 인-질소 검출기(NPD: Nitrogen-Phosphorus Detector)를 사용하였고 분석용 column으로는 DB-17(0.25 mm x 30 m, 0.25 μ m, Agilent, USA)를 사용하였으며 기기분석 조건은 Table 2에 요약하였다.



Table 2. GC-NPD conditions used in the determination of 14 nonpolar organophosphorus pesticides

Instrument	GC-NPD(7890B, Agilent, USA)			
Column	DB-17 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, Agilnet, USA)			
Oven temperature	Rate(°C/min)	Temp.(°C)	Hold(min)	Time(min)
	Initial	150	0	0
	5	240	0	18
	10	290	7	30
Inject temperature	270°C			
Detector temperature	280°C			
Injection volume	1 μL, Splitless			
Gas flow rate	Carrier : N ₂ 2 mL/min Makeup : N ₂ 10 mL/min Fuel, H ₂ 3 mL/min Fuel, air 60 mL/min			

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 분석법 검증

농산물 5종을 대상으로 확립된 시험법은 국제식품규격위원회(Codex) 시험법 가이드라인에 준하여 직선성, 회수율, 정량 한계 및 재현성 등으로 유효성 검증을 실시하였다(CAC/GL 40, 2003).

표준 용액의 피크 면적을 이용하여 검량선을 작성하였고, 각 검량선의 상관 계수(coefficient correlation, R^2)를 구하였다. 정량 한계는 분석 결과를 수치화할 수 있는 최저 한계를 의미하는데, 각국 및 기관에서는 보통 신호 대 잡음비(signal/noise, S/N) 6 ~ 10 범위를 상용하고 있으며, 국내에 설정된 기준은 국제 기준을 수용하고 있다.

1-1. 직선성

본 연구에서 농산물 계열별 분석(15종)을 분석하기 전 검량선 작성을 위한 혼합표준용액을 acetone으로 희석하여 1, 5, 10, 50, 100, 500 그리고 1,000 LOQ의 농도(0.003 ~ 10 mg/kg)가 되도록 제조하였다. Bensulide는 NPD에서 감도가 좋지 않아 16종에서 제외하였으며

bensulide를 제외한 15종의 시험법에 대해 식품 등 시험법 마련 표준절차에 관한 CODEX 가이드라인에 따라 식품군별 대표작물인 현미, 고추, 귤, 감자, 대두에 적용하였다. Retention time(RT)은 시료를 주입하고 나서 검출되기까지의 필요한 시간이며 column의 종류와 온도, 충전물의 종류 및 형태, 크로마토그래피조건 등에 따라 달라질 수 있다. Standard 분석 결과 가장 빠른 Rt값을 보이는 3종류 chlorethoxyfos (RT 6.1), ethoprophos(RT 7.0), sulfotep(RT 8.0)의 화학구조는 단순한 형태를 띠고 있는 반면에 복잡한 형태의 고리구조를 가지는 다른 성분들은 그 정도가 클수록 Rt값이 커지는 것을 확인하였고 두개의 고리를 가지는 edifenphos(RT 20.8), azinphos-ethyl(RT 25.2)는 RT값이 가장 크게 나온 것을 알 수 있다(Fig. 2).

또한, 용역보고서에는 carbophenothion이 회수율이 낮아 제외한다고 되어 있으나 확인 결과 fensulfothion의 회수율이 낮았다. 15종에 대한 분석법의 선택성을 평가하기 위하여 각각의 검량선 작성 시 blank 시료와 식품군별 대표작물에 따른 대상시료로 분석하였고 blank(Fig. 3)와 대상시료에서는 주 피크의 정량에 방해가 될 수 있는 피크는 검출되지 않았다(Fig. 4).

농약 15종에 대해 혼합표준용액을 1, 5, 10, 50, 100, 500 그리고 1,000 LOQ의 농도(0.003 ~ 10 mg/kg) 범위에서 분석하였고 각각의

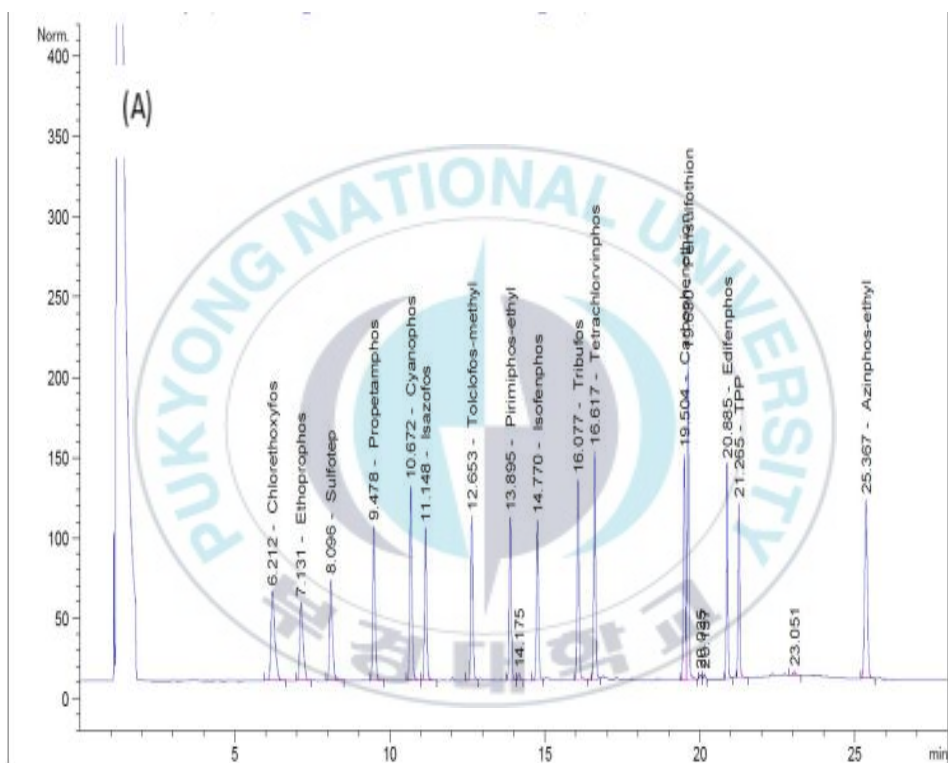


Figure 2. Result of GC-NPD analysis for standard chemicals of 15 nonpolar organophosphorus pesticides

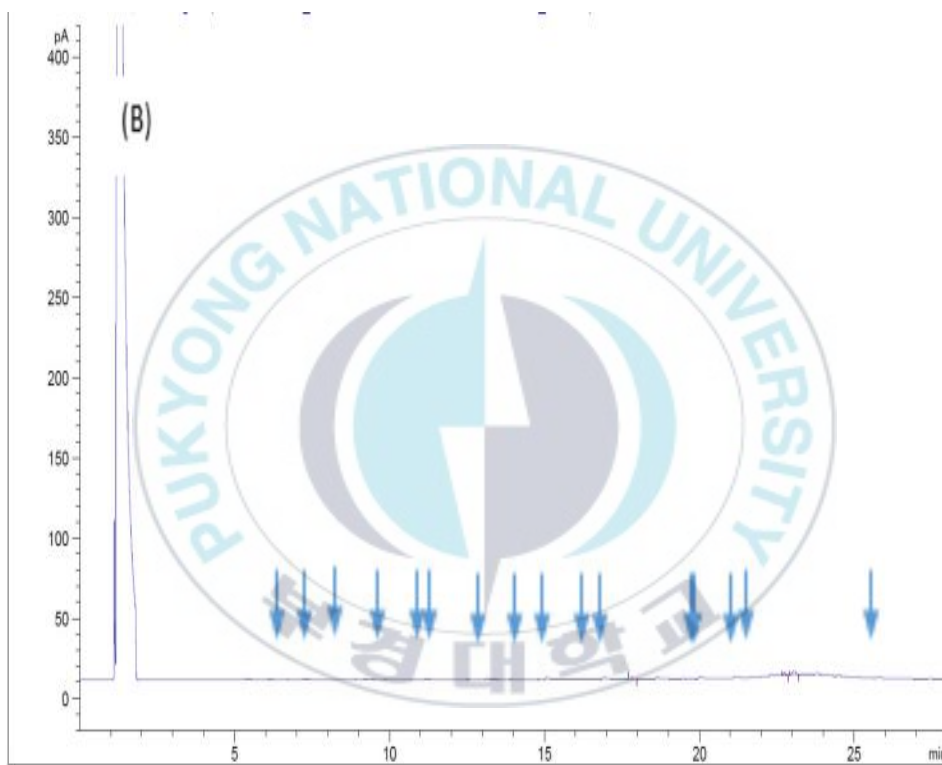


Figure 3. Blank test of GC-NPD analysis for 15 nonpolar organophosphorus pesticides

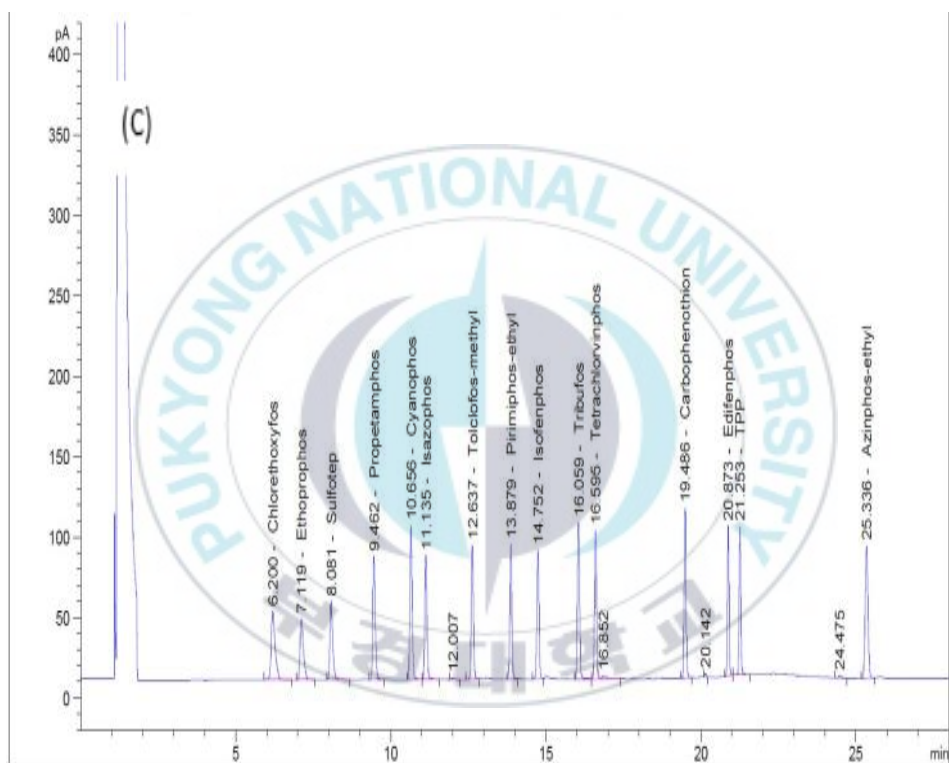


Figure 4. Result of GC-NPD analysis for 15 nonpolar organophosphorus pesticides in potato sample

성분에 대한 표준 검량곡선은 표준 상관계수(R^2)가 0.9992 이상으로 CODEX에서 요구하는 R^2 의 범위(≥ 0.98) 이상으로 높은 직선성을 유지하였다(Fig. 5).

1-2. 검출한계 및 정량한계

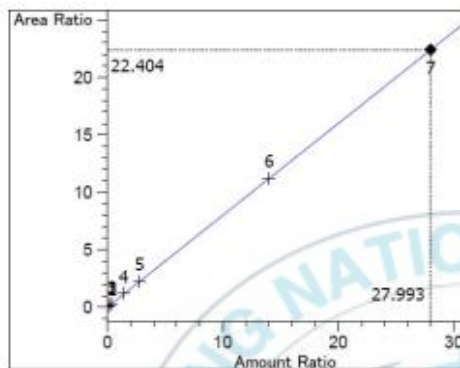
검출한계(LOD)는 S/N ratio가 3이상, 정량한계(LOQ)는 S/N ratio가 10 이상을 기준으로 측정하였으며, 아래의 계산식에 따라 계산하였다

$$A \left(\frac{mg}{Kg} \right) = X (ng) * \frac{B (mL)}{C (uL)} * \frac{1}{D (g)}$$

여기서, A는 결과값, X는 기기상의 검출량, B는 희석배수, C는 주입량 그리고 D는 시료의 무게다. 그 결과는 Table 3과 같다.

1-3. 정확성

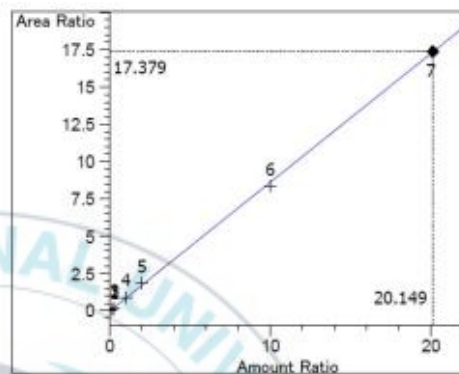
회수율 시험은 표준품 혼합용액을 1, 10 그리고 50 LOQ가 되도록 첨가하여 수행하였고(Table 4) 대구대학교의 회수율 결과를 토대로 교차검증을 실시하였다. 실험실간 교차검증 적정 회수율 범위는 CODEX 가이드라인(CAC/GL 40-2003) 및 식품 등 시험법 마련 표준절차에 관한 가이드라인 (식품의약품안전평가원, 2016)에 따라 처리농도 1 LOQ는 60 ~ 120%, 반복 간 변이계수 46%, 10 LOQ는 70 ~ 120%,



Chlorothoxyfos

$$y = 7.99844e-1x + 1.36504e-2$$

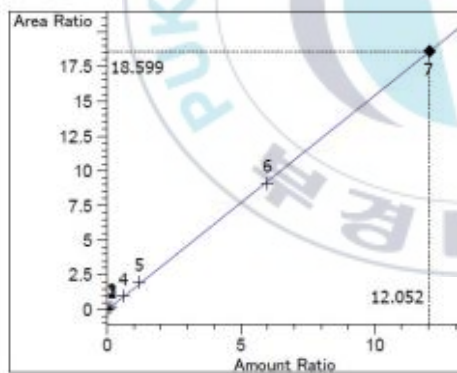
$$r^2 = 1.00000$$



Ethoprophos

$$y = 8.62759e-1x - 4.56387e-3$$

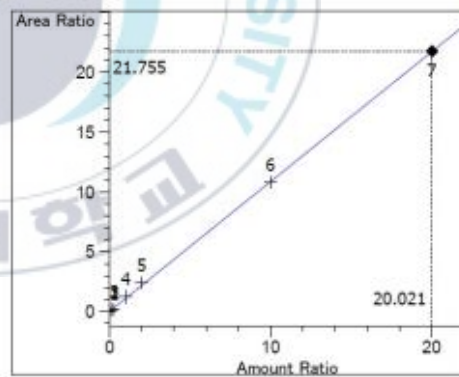
$$r^2 = 0.99980$$



Sulfatep

$$y = 1.54223x + 1.16494e-2$$

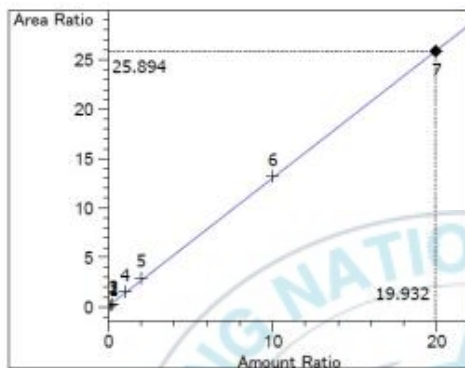
$$r^2 = 0.99990$$



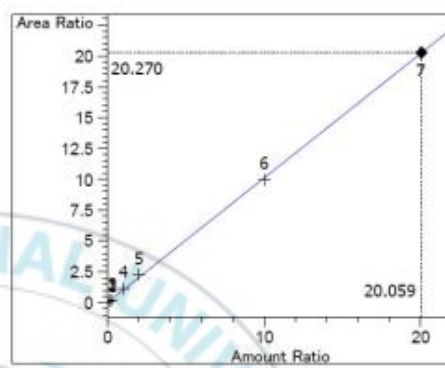
Propetamphos

$$y = 1.08350x - 6.25347e-2$$

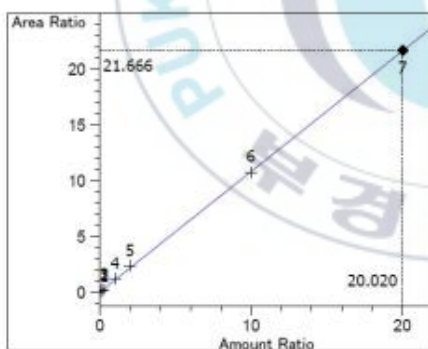
$$r^2 = 0.99992$$



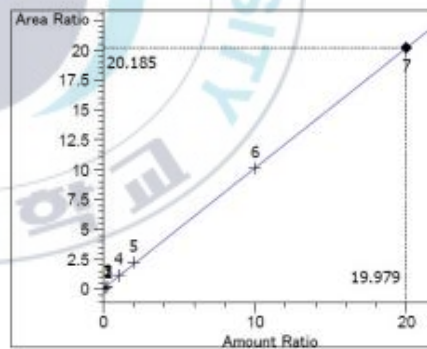
Cyanophos
 $y = 1.29409x + 9.91363e-2$
 $r^2 = 0.99990$



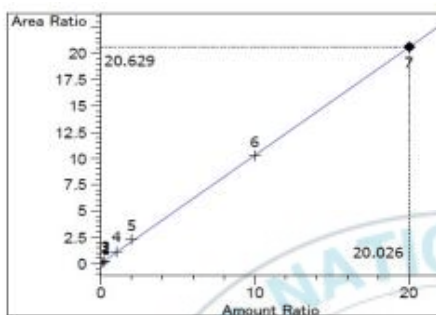
Isazofos
 $y = 1.00811x - 4.83335e-2$
 $r^2 = 0.99989$



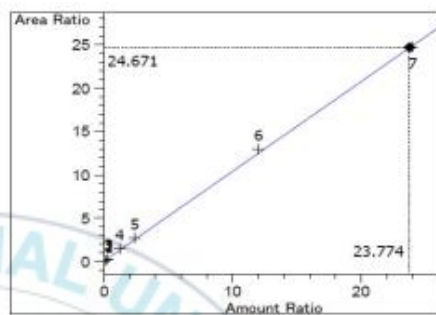
Tolclofos-methyl
 $y = 1.07952x + 5.36866e-2$
 $r^2 = 0.99993$



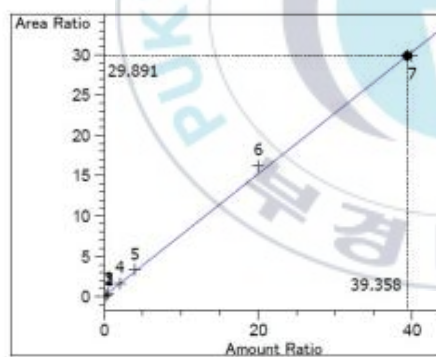
Pirimiphos-ethyl
 $y = 1.00691x - 6.78962e-2$
 $r^2 = 0.99992$



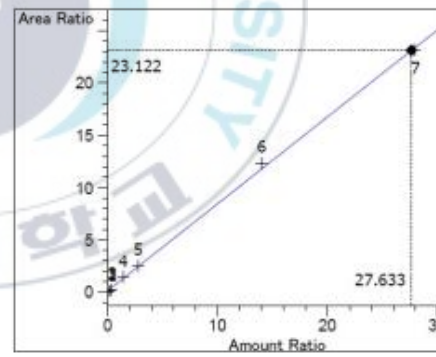
Isofenphos
 $y = 1.02775x + 4.70580e-2$
 $r^2 = 0.99993$



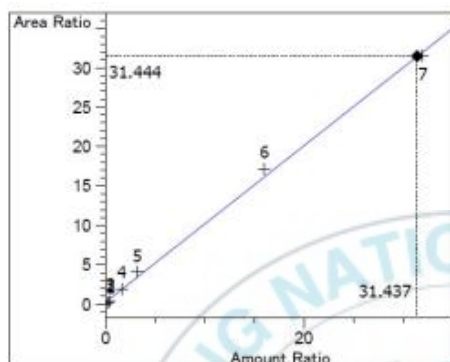
Tribufos
 $y = 1.03313x - 1.09142e-1$
 $r^2 = 0.99973$



Tetrachlorvinphos
 $y = 7.55831x + 1.43009e-1$
 $r^2 = 0.99926$



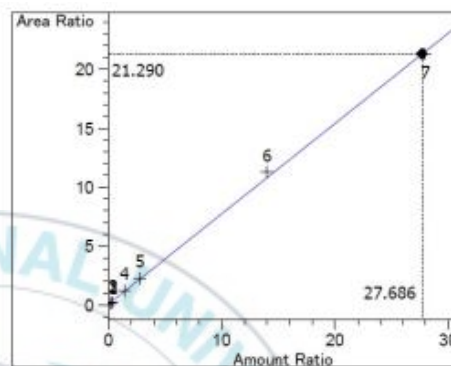
Carbophenothion
 $y = 8.31986x - 1.31255e-1$
 $r^2 = 0.99949$



Fensulfothion

$$y = 9.91354x + 2.79275e-1$$

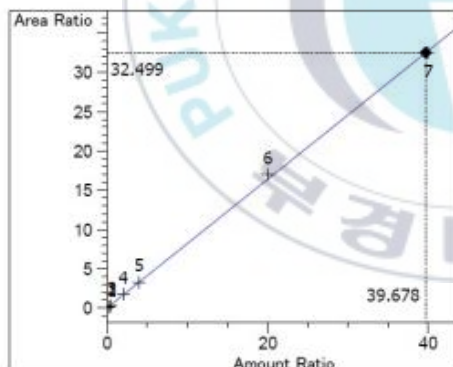
$$r^2 = 0.99926$$



Edifenphos

$$y = 7.65954x - 8.37859e-1$$

$$r^2 = 0.99949$$



Azinphos-ethyl

$$y = 8.17335e-1x + 6.87288e-2$$

$$r^2 = 0.99981$$

Figure 5. Calibration curves of 15 nonpolar organophosphorus pesticides in potato sample

Table 3. Limit of quantitation of 15 nonpolar organophosphorus pesticides

Compound	RT. (min)	Instrumental LOQ (mg/kg)	LOQ (mg/kg)
Chlorethoxyfos	6.1	0.007	0.0028
Ethoprophos	7.0	0.005	0.002
Sulfotep	8.0	0.003	0.0012
Propetamphos	9.4	0.005	0.002
Cyanophos	10.6	0.005	0.002
Isazofos	11.0	0.005	0.002
Tolclofos-methyl	12.6	0.005	0.002
Pirimiphos-ethyl	13.8	0.005	0.002
Isofenphos	14.7	0.005	0.002
Tribufos	16.0	0.006	0.0024
Tetrachlorvinphos	16.5	0.010	0.004
Carbophenothion	19.4	0.007	0.0028
Fensulfothion	19.5	0.008	0.0032
Edifenphos	20.8	0.007	0.0028
TPP(Internal standard)	21.2	–	–
Azinphos-ethyl	25.2	0.010	0.002

Table 4. Recovery results of 14 nonpolar organophosphorus pesticides

Pesticides	Fortified Conc. (mg/kg)	Recovery(%) $\pm$ S.D.									
		Rice		Potato		Soybean		Mandarin		Chili pepper	
Chlorethoxyfos	0.007	108.6	6.2	112.3	2.1	111.5	2.3	103.8	2.9	105.4	0.9
	0.07	107.1	0.3	95.6	0.5	108.7	0.3	102.7	2.1	97.7	0.6
	0.35	103.9	0.4	90.5	0.5	101.1	0.2	98.0	0.4	95.5	0.3
Ethoprophos	0.005	106.5	3.3	106.8	4.4	104.8	3.0	100.2	5.8	101.5	1.7
	0.05	104.9	0.5	97.7	0.8	106.7	0.2	100.4	2.2	97.7	0.3
	0.25	102.1	0.3	93.5	0.2	102.8	0.3	101.6	0.5	99.9	0.3
Sulfotep	0.003	96.5	3.0	95.0	1.9	94.2	1.0	94.5	2.5	94.5	1.1
	0.03	106.1	0.4	96.6	0.4	108.2	0.3	102.4	2.3	98.2	0.3
	0.15	103.9	0.5	94.2	0.3	102.8	0.2	97.5	0.7	100.9	0.3
Propetamphos	0.005	101.3	1.2	98.3	1.3	98.0	0.9	95.7	3.3	99.4	1.9
	0.05	105.4	0.4	97.4	0.1	108.3	0.3	103.2	2.5	98.2	0.2
	0.25	102.7	0.3	95.4	0.1	102.8	0.2	107.9	0.5	100.8	0.2
Cyanophos	0.005	100.3	0.9	101.0	1.8	100.0	0.9	96.7	2.5	88.7	1.0
	0.05	104.1	0.2	95.6	0.2	106.7	0.7	101.0	2.5	98.5	0.3
	0.25	100.9	0.3	93.2	0.2	100.9	0.2	104.9	0.4	99.6	0.3

Isazophos	0.005	96.7	4.7	109.5	4.7	107.0	3.7	108.4	11.7	107.8	3.9
	0.05	107.2	0.3	99.8	0.3	112.0	0.6	104.8	2.2	100.8	0.4
	0.25	103.4	0.3	97.3	0.1	104.0	0.1	107.0	0.5	102.0	0.3
Tolclofos-methyl	0.005	102.2	2.1	86.1	1.2	85.6	0.3	93.5	2.4	98.1	2.1
	0.05	106.3	0.2	98.5	0.2	108.2	0.4	103.7	2.7	99.3	0.2
	0.25	103.4	0.3	96.2	0.1	103.0	0.2	108.4	0.6	101.6	0.2
Pirimiphos-ethyl	0.005	102.0	1.0	107.9	2.0	107.5	1.7	92.2	3.1	98.7	0.4
	0.05	106.1	0.2	96.0	0.2	109.4	0.3	103.1	2.6	98.8	0.6
	0.25	102.7	0.3	96.3	0.2	103.5	0.3	107.9	0.6	99.7	0.2
Isofenphos	0.005	101.9	2.0	103.2	1.6	102.2	0.7	95.9	2.9	96.9	1.5
	0.05	104.9	0.6	95.2	0.5	107.4	0.5	102.7	3.0	98.0	0.2
	0.25	102.3	0.2	96.0	0.1	102.8	0.6	106.2	0.5	101.1	0.2
Tribufos	0.006	87.9	3.9	109.7	1.6	108.5	1.3	86.2	2.4	95.7	1.4
	0.06	105.6	0.2	89.4	0.1	108.8	0.4	102.6	3.6	101.4	0.1
	0.3	101.6	0.2	92.8	0.2	99.8	7.9	105.1	0.5	93.9	0.4

Tetrachlorvinphos	0.01	92.0	1.3	95.6	1.7	94.6	1.2	91.3	2.6	96.1	1.5
	0.1	103.7	0.5	90.0	0.2	97.4	0.6	99.5	3.0	98.7	0.3
	0.5	99.7	0.7	76.9	0.4	87.7	14.2	84.6	0.5	98.0	0.3
Carbophenothion	0.007	115.4	6.2	114.6	2.1	113.8	1.6	91.3	2.6	118.0	5.6
	0.07	109.4	0.3	92.5	0.2	109.8	0.4	114.8	1.8	109.9	0.3
	0.35	104.2	0.1	94.5	0.1	108.6	14.4	107.3	0.5	99.9	0.3
Edifenphos	0.007	93.5	4.0	101.1	4.1	99.0	3.3	94.7	3.3	107.5	8.5
	0.07	101.9	1.7	92.4	0.3	104.3	1.8	100.1	6.2	105.2	0.4
	0.35	97.6	1.3	84.3	0.8	101.7	0.5	94.2	0.6	100.7	0.4
Azinphos-ethyl	0.01	95.2	2.0	95.9	4.1	95.6	3.7	96.6	2.7	97.0	5.5
	0.1	104.6	0.3	92.9	0.2	94.6	0.8	104.5	2.7	102.2	0.4
	0.5	99.5	0.2	85.6	0.2	91.7	0.7	96.2	0.5	101.6	0.4

반복 간 변이계수 34% 그리고 50 LOQ는 70 ~ 110%, 반복 간 변이계수 25% 이하에 만족하는지 확인하였다. 검증 결과, 15종 시험법의 경우 분석 대상 농약 중 낮은 회수율을 보인 fensulfothion을 제외한 14종 성분에 대한 시험 결과 모두 적정회수율 범위를 만족하였고, 그 결과는 Table 5에 나타내었다.

2. 모니터링

국내 유통 농산물의 시료 수거 지역은 부산, 울산, 창원, 대전, 대구, 광주, 제주 7개 지역으로 각 지역마다 8품목씩 총 56건을 수거하여 GC-NPD를 이용하여 azinphos-ethyl, carbophenothion, chlorethoxyfos, cyanophos, ethoprophos, isazofos, isofenphos, pirimiphos-ethyl, propetamphos, sulfotep, tetrachlorvinphos 및 tribufos, 살균제인 edifenphos 및 tolclofos-methyl을 분석 대상성분으로 분석하였다. 전국 7개 지역에서 수거된 8품목 56건의 농산물을 대상으로 모니터링을 실시한 결과 모든 시료에서 농약이 검출되지 않았다.

식품의약품안전처에서 매년 전국적 규모로 모니터링을 실시하고 있고 2001년부터 2016년까지의 모니터링 결과를 보면 허용기준치를 초과한 부적합 농산물은 2001년 1.4%, 2002년 1.3%, 2003년 1.4%, 2004년 1.5%, 2005년 1.5%, 2006년 1.1%, 2007년 2.1%, 2008년 0.1%,

Table 5. Experimental results of interlaboratory cross-examination of 14 nonpolar organophosphorus pesticides in several food matrices such as hulled rice, madrine, green pepper, potaot and soybean

Compound	Fortification (mg/kg)	Hulled rice			Mandarin			Green pepper			Potato			Soybean		
		LAB1 ^a	LAB2 ^b	CV	LAB1	LAB2	CV	LAB1	LAB2	CV	LAB1	LAB2	CV	LAB1	LAB2	CV
Azinphos-ethyl	0.004	95.2	115.3	13.5	96.6	117.2	13.6	97.0	117.2	13.3	95.9	108.3	8.6	95.6	116.5	13.9
	0.04	104.6	116.2	7.4	104.5	116.1	7.4	102.2	116.9	9.5	92.9	115.7	15.5	94.6	116.7	14.8
	0.2	99.5	114.6	10.0	96.2	112.9	11.3	101.6	100.8	0.6	85.6	92.3	5.3	91.7	113.8	15.2
Carbophenothion	0.0032	115.4	110.5	3.1	100.6	108.7	5.5	118.0	117.7	0.2	113.8	78.6	25.9	113.8	104.7	5.9
	0.032	109.4	83.6	18.9	114.8	91.5	16.0	109.9	92.5	12.2	109.8	94.4	10.7	109.8	93.0	11.7
	0.16	104.2	74.7	23.3	107.3	78.8	21.7	96.9	74.8	18.2	108.6	70.8	29.8	108.6	85.2	17.1
Chlorthazyfos	0.0028	108.6	115.1	4.1	103.8	116.8	8.3	105.4	116.7	7.2	112.3	107.2	3.3	111.5	110.4	0.7
	0.028	107.1	96.3	7.5	102.7	105.9	2.2	97.7	104.5	4.8	95.6	92.1	2.6	108.7	104.8	2.6
	0.14	103.9	93.6	7.4	98.0	97.8	0.1	95.5	94.0	1.1	90.5	95.5	3.8	101.1	97.5	2.6
Cyanophos	0.002	100.3	112.9	8.4	96.7	108.8	8.3	88.7	111.7	16.2	101.0	108.3	4.9	100.0	106.6	4.5
	0.02	104.1	101.8	1.6	101.0	110.1	6.1	98.5	110.1	7.9	95.6	104.3	6.2	106.7	110.0	2.2
	0.1	100.9	94.8	4.4	104.9	99.6	3.7	99.6	93.8	4.2	93.2	94.6	1.1	100.9	102.8	1.3
Edifenphos	0.0028	93.5	117.5	16.1	94.7	117.5	15.2	107.5	115.0	4.8	101.1	104.2	2.1	99.0	116.0	11.2
	0.028	101.9	118.2	10.5	100.1	116.0	10.4	105.2	110.0	3.2	92.4	113.0	14.2	104.3	116.8	8.0
	0.14	97.6	112.1	9.8	94.2	102.7	6.1	100.7	88.1	9.4	94.3	92.9	6.9	101.7	112.3	7.0
Ethoprophos	0.002	106.5	111.2	3.1	100.2	104.5	3.0	101.5	103.1	1.1	106.8	95.8	7.7	104.8	104.1	0.5
	0.002	104.9	95.2	6.9	100.4	104.9	3.1	97.7	112.7	10.1	97.7	95.7	1.5	106.7	103.5	2.2
	0.1	102.1	91.7	7.6	101.6	97.0	3.3	99.9	94.4	4.0	93.5	94.8	1.0	102.8	99.7	2.2
Isazofos	0.002	96.7	98.5	1.3	108.4	107.7	0.5	107.8	114.8	4.4	109.5	94.7	10.2	107.0	105.4	1.1
	0.02	107.2	99.5	5.3	104.8	111.2	4.2	100.8	110.7	6.6	99.8	102.7	2.0	112.0	108.5	2.2
	0.1	103.4	93.4	7.2	107.0	98.0	6.2	102.0	93.6	6.1	97.3	92.4	3.7	104.0	102.0	1.4

Compound	Fortification (mg/kg)	Hulled rice			Mandarin			Green pepper			Potato			Soybean		
		LAB1 ^a	LAB2 ^b	CV	LAB1	LAB2	CV	LAB1	LAB2	CV	LAB1	LAB2	CV	LAB1	LAB2	CV
Isofenphos	0.002	101.9	117.5	10.1	95.9	103.6	5.5	96.9	115.0	12.1	103.2	96.8	4.5	102.2	109.7	5.0
	0.02	104.9	98.3	4.6	102.7	104.8	1.4	96.0	111.2	10.4	95.2	99.6	3.2	107.4	104.9	1.7
	0.1	102.0	91.5	7.7	106.2	95.3	7.7	96.9	93.2	2.8	96.0	80.5	12.4	102.8	99.8	2.1
Primiphos-ethyl	0.002	12.0	99.8	111.1	92.2	102.6	7.6	98.7	117.0	12.0	107.9	113.4	3.5	107.5	108.9	0.9
	0.02	106.1	95.0	7.8	103.1	107.2	2.8	98.8	116.7	11.7	96.0	100.3	3.1	109.4	106.6	1.8
	0.1	102.7	88.8	10.3	107.9	95.6	8.5	99.7	94.6	3.7	96.3	96.4	0.1	103.5	99.1	3.1
Propetamphos	0.002	101.3	84.5	12.8	95.7	96.1	0.3	99.4	101.0	1.1	98.3	79.5	15.0	98.0	91.2	5.1
	0.02	105.4	90.7	10.6	103.2	100.3	2.0	98.2	100.7	1.8	97.4	95.9	1.1	108.3	101.4	4.7
	0.1	102.7	86.6	12.0	107.9	91.5	11.6	100.8	89.4	8.5	95.4	81.4	11.2	102.8	98.9	2.7
Sulfotep	0.0012	95.5	104.3	5.5	94.5	100.2	4.1	94.5	100.4	4.3	95.0	102.8	5.6	94.2	106.0	8.3
	0.012	106.1	99.0	4.9	100.4	87.4	9.8	98.2	94.1	3.0	96.6	99.7	2.2	108.2	101.0	4.9
	0.06	103.9	90.3	9.9	102.8	75.2	21.9	100.9	82.4	14.3	94.2	94.3	0.1	97.5	99.5	1.4
Tetrachlorvinphos	0.004	92.0	117.2	17.0	91.3	112.5	14.7	116.7	101.0	10.2	95.6	96.9	1.0	94.6	111.1	11.3
	0.04	103.7	116.0	7.9	99.5	106.5	4.8	98.7	102.1	2.4	90.0	107.3	12.4	97.4	111.8	9.7
	0.2	99.7	107.1	5.1	84.6	91.5	5.5	98.0	81.2	13.3	76.9	91.0	11.9	87.7	103.7	11.8
Tolclofos-methyl	0.002	102.2	109.8	5.1	93.5	111.9	12.7	98.1	111.3	8.9	86.1	103.9	13.2	85.6	111.6	18.6
	0.02	106.3	103.7	1.8	103.7	113.7	6.5	98.5	111.6	8.8	98.5	105.4	4.8	108.2	110.9	1.7
	0.1	103.4	102.9	0.3	108.4	106.0	1.6	96.2	100.1	2.8	96.2	102.5	4.5	103.0	94.8	5.9
Tribufos	0.0024	87.9	96.4	6.5	86.2	108.8	16.4	95.7	97.7	1.5	109.7	110.6	0.6	108.5	106.8	1.1
	0.024	105.6	84.6	15.6	102.6	107.2	3.1	101.4	114.4	8.5	89.4	104.4	10.9	108.8	101.5	4.9
	0.12	101.6	79.7	17.1	105.1	97.7	5.2	93.9	92.7	0.9	92.8	93.4	0.5	99.8	95.1	3.4

^a Lab 1: Busan Regional Food and Drug Administration

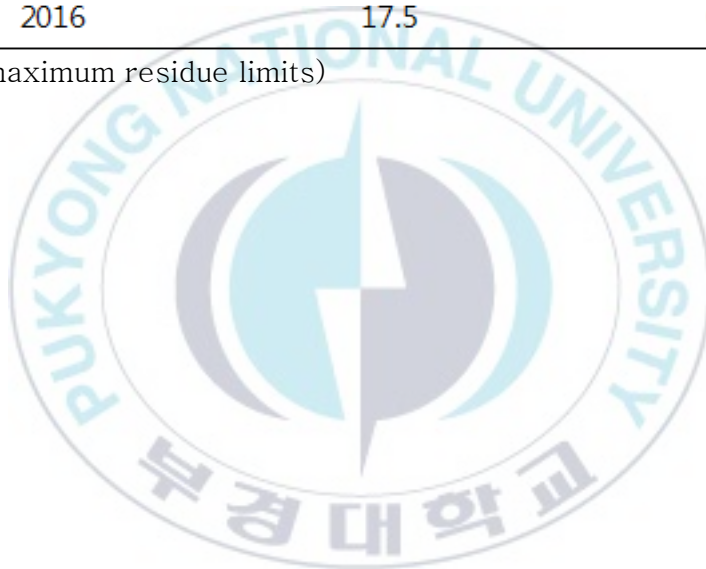
^b Lab 2: Daegu University

2009년 0.6%, 2011년 0.3%, 2012년 0.3%, 2013년 0.89%, 2014년 0.6%, 2015년 0.5%, 2016년 0%로 나타났다. 이와 비교해 볼 때 낮은 검출률을 보이며 부적합률 또한 점차 줄어드는 경향을 보이고 있다. 또한 2012년부터 2016년까지의 잔류농약 검출률과 부적합률을 보았을 때 2015년 이전의 잔류농약 모니터링 대상 농산물들은 검출률이 상대적으로 높은 채소류 및 과일류 품목이 적어 낮은 반면에 2015년에는 43.5%로 가장 높은 검출률을 보였다(Table 6). 잔류농약 분석 시험법의 발전과 안전관리의 향상으로 인해 점차 증가한 요인이 있으나 농약을 사용하는 농민들의 의식변화와 정부차원에서의 잔류농약 안전관리가 철저하게 이루어진 결과로 부적합률은 점차 감소하는 추세이다.

Table 6. Results of the monitoring on inspection of pesticide residues from 2012 to 2016 (MFDS)¹⁰

Year	Residues ratio below or at MRL(%)	Residues ratio above MRL(%)
2012	21.8	0.3
2013	29.7	0.9
2014	29.4	0.6
2015	43.5	0.48
2016	17.5	0.0

*MRL(maximum residue limits)



IV. 요약

농산물에서의 잔류농약은 건강에 관심이 많은 현대인에게는 중요한 품질평가 항목을 차지하고 있다. 잔류농약 분석법은 동시다성분 분석법과 단성분 분석법으로 구분된다. 동시다성분 분석법에서는 대상성분들을 물리화학적 특성 범위별로 Grouping 하고 그룹별로 검체 추출, 정제 및 기기분석 과정에 의하여 검체분석을 수행하므로 1 개 분석 대상성분마다 최적의 분석법을 적용하는 것이 힘들다.

따라서 본 연구에서는 분석방법 중의 하나인 가스크로마토그래피와 인-질소 검출기(NPD : Nitrogen-Phosphorus Detector)를 이용하여 물리·화학적 특성의 유사성에 따라 대상성분을 분류하여 비극성 유기인계 농약 16 종 (살충제인 azinphos-ethyl, carbophenothion, chlorethoxyfos, cyanophos, ethoprophos, fensulfothion, isazofos, isofenphos, pirimiphos-ethyl, propetamphos, sulfotep, tetrachlorvinphos 및 tribufos, 살균제인 edifenphos 및 tolclofos-methyl, 그리고 제초제인 bensulide)에 대한 동시다성분 시험법을 확립하여 분석의 신뢰성을 확보하였고 현행 식품공전에 포함 또는 추가되어야 하는 계열법 분석법에 대하여 보다 발전된 분석 기술을 응용하여 분석과정의 간편화 및 체계화를 수행하여 분석효율의 향상 및 개선을 위함에 있다.

시험법의 분석법 검증을 위해 농산물 5종을 대상으로 확립된 시험법은 국제식품규격위원회(Codex) 시험법 가이드라인에 따라 현미, 고추, 꾀, 감자, 대두에 적용하여 직선성, 회수율, 정량 한계 및 재현성 등으로 유효성 검증을 실시하였다. 검증을 한 결과 bensulide가 NPD에서 감도가 좋지 않아 16종에서 제외하였고 bensulide를 제외한 15종의 확인 결과 낮은 회수율을 보인 fensulfothion을 제외한 14종 성분에 대한 시험 결과 모두 만족한 결과를 얻을 수 있었다.

직선성은 0.9992 이상으로 CODEX 에서 요구하는 R^2 의 범위(≥ 0.98) 이상으로 나타났다. 정확도를 확인하기 위한 회수율 시험에서는 74.9 ~ 118.2%로 나타났다. 검출한계(LOD)는 S/N ratio 가 3 이상, 정량한계(LOQ)는 S/N ratio 10 이상을 기준으로 측정하였으며, 그 결과 LOD 는 0.001 ~ 0.003(mg/kg), LOQ 는 0.003 ~ 0.01(mg/kg)의 수준을 보였다. 확립된 시험법을 통해 전국 7 개 지역에서 수거된 8 품목 56 건의 농산물을 대상으로 모니터링을 실시한 결과 모든 시료에서 농약이 검출되지 않았다.

감사의 글

본 연구는 2019년도 식품의약품안전처의 연구개발비(19161식위생019)로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

V. 참고문헌

- [1] Kim JY, Jung YM, Oh HS, Kang ST. 2015. Monitoring and risk assessment of pesticide residues in commercial environment-friendly agricultural products distributed using LC-MS/MS in Seoul metropolitan area. Korean J Food Sci Tech 47(3) 306~320.
- [2] Kim NH. 2014. Monitoring of pesticide residues and risk assessment on agricultural products marketed in the Northern Area of Seoul in 2013. J Food Hygiene and Safety 29(3) 170~180.
- [3] 식품의약품안전청. 2018. 식품의약품안전청연구보고서.
- [4] Kang NS et al. 2015. Monitoring and exposure assessment of pesticide residues in domestic agricultural products. Korean J of Pesticide Science 19(1) 32~40.

[5] Kim SH, Choe WJ, Baik YK, Kim WS. 2008. Monitoring of pesticide residues and risk assessment of agricultural products consumed in South Korea. J Korean Soc Food Sci Nutr 37(11) 1515~1522.

[6] Kim JY. 2015. Monitoring and safety assessment of pesticide residues in environment-friendly agricultural products distributed in Seoul metropolitan area using LC-MS/MS. Seoul National University of Science and Technology.

[7] 식품의약품안전청. 2019. 농·축산물 안전관리를 위한 잔류농약 시험법 검증 및 모니터링 연구 보고서.

[8] Lee YD. 2013. Establishment of official analytical system for pesticide residues in foods. NIFDS. 966-1094.

[9] 식품의약품안전청. 2019. 식품의약품안전청연구보고서.

[10] Ministry of Food and Drug Safety. 2012 to 2016. Residual pesticide monitoring report.

