

이 학 석 사 학 위 논 문

경남지역 수출농산물에 많이 사용되는
농약사용실태조사 및 잔류분석

2009 년 8 월

부 산 대 학 교 산 업 대 학 원

원 예 생 명 과 학 전 공

유 은 주

이 학 석 사 학 위 논 문

경남지역 수출농산물에 많이 사용되는
농약사용실태조사 및 잔류분석

지 도 교 수 이 용 재

2009 년 8 월

부 산 대 학 교 산 업 대 학 원

원 예 생 명 과 학 전 공

유 은 주

유은주의 이학 석사 학위 논문을 인준함

2009 년 7 월 17 일

위원장	손	병	구	인
위 원	박	영	훈	인
위 원	이	용	재	인

목 차

I. 서론	1
1. 연구의 필요성 및 목적	1
2. 연구의 범위	2
3. 일본의 식품안전관리제도	2
가. Positive List System(PLS)	2
나. 농약 검사제도	3
II. 재료 및 방법	5
1. 수출농산물의 잔류농약실태 분석	5
가. 실험 재료	5
1) 분석대상 시료 및 성분	
2) 표준물질 및 시약	
3) 분석 장비	
나. 실험 방법	11
1) 시료 전처리	
2) 표준물질의 검량선 작성 및 회수율 실험	
3) 기기분석 조건	
2. Dinotefuran 간편 분석법 정립	16
가. 실험재료	16
1) 대상 시료 및 성분	
2) 표준물질 및 시약	
3) 분석 장비	

나. 실험 방법	19
1) 시료 전처리	
2) 표준물질의 검량선 작성 및 회수율 실험	
3) 기기분석 조건	
III. 결과 및 고찰	21
1. 수출농산물의 잔류농약실태 분석	21
가. 표준물질의 검량선	21
나. 분석법의 회수율 및 검출한계	24
다. 농약의 검출성분 및 빈도	34
2. Dinotefuran 간편 분석법 정립	45
가. 표준물질의 검량선	45
나. 분석법의 회수율 및 검출한계	46
다. Dinotefuran 분석법 적용	46
IV. 결 론	49
V. 요 약	51
참고 문헌	53
ABSTRACT	55

I. 서론

1. 연구의 필요성 및 목적

WTO체제의 출범과 함께 모든 산업분야는 무한 경쟁체제에 돌입하였으며, 최근 칠레, 미국 등 여러 나라와의 FTA협상은 우리농산물 시장도 예외가 될 수 없음을 의미한다. 우리나라 농산물의 수출량은 2008년을 기준으로 약 139만 톤, 26억 달러로 수입량에 비해 아직은 적지만 지속적으로 물량이 증가하고 있으며, 이는 본격적인 수출 농업의 시대에 진입하였음을 의미한다.¹⁾

각국의 식물 검역 상 병해충 문제와 함께 중요한 검토대상은 병해충 방제를 위해 사용한 농약의 잔류 문제이다. 일본의 Positive List System(PLS) 도입이나, 미국의 Zero tolerance 제도 등을 보면 최근에 더욱 수출 농산물에 대한 규제가 강화되고 있는 실정이다. 안전한 농산물의 확보로 자국의 소비자인 국민을 보호 하며, 검역강화를 통한 수입 제한으로 WTO체제하에서 합법적 절차로 비관세 무역장벽으로 이용한다.^{2, 3)}

수출 농산물에 경쟁력을 갖추고 원활한 통관을 위해서는 수출용으로 재배되는 작물의 경우 상대국에서 허용하는 농약이나 농약잔류 허용기준 등을 고려하여 관리하여야 한다.

따라서 본 연구에서는 경남지역에서 생산되고 있는 농산물중에서 중점적으로 관리되고 있는 수출품목을 선정하고, 농약잔류분석을 통해서 농약사용실태를 파악하여 수출에 적합한 농산물이 생산되고 있는지를 확인하였다. 그리고 다중농약 다성분 시험법에 포함되어 있지 않은 농약 중에서 수출 농산물에 사용되고 있는 농약을 선정하여 간편한 농약 분석법을 만들어 분석의 어려움으로 관리되고 있지 않는 농약성분을

추가하여 수출농산물의 안전성을 제고하고자 한다.

2. 연구의 범위

수출농산물의 농약사용실태조사 연구 범위는 다양한 수출국과 수출품목 중에서 경남에서 주력으로 생산하고 있으며, 가격경쟁력이 있어 많이 수출되고 있는 일본 수출 과채류를 선정하여 조사하였다.⁴⁾

단성분 분석법의 연구는 창원, 김해, 마산지역의 파프리카 농가에서 사용하고 있는 농약을 조사하여, 그 중에서 다중농약 다성분 시험법에 포함되어 있지 않으며, 일본에 허용기준이 있는 Dinotefuran을 선정하였다.⁵⁾

3. 일본의 식품안전관리제도

경남지역에서 생산되는 농산물들은 일본 수출이 주로 되고 있으므로 이해를 돕기 위해 일본의 식품안전관리제도에 대해서 알아보았다.

가. Positive List System(PLS)

일본 정부에서 시행하고 있는 Positive List System(PLS)은 식품별 유해물질의 잔류허용기준(MRLs) 리스트를 설정하고 허용기준을 초과하는 식품의 수입, 유통, 판매를 금지하는 제도로 리스트에 포함되지 않는 유해성분은 일률기준치 0.01 ppm을 적용하는 것이다. 이는 일본 식품위생법 등의 일부를 개정된 법률로 2003년 법률 제 55호, 2003년 5월 30일에 공포되었다. positive list의 의미는 원칙적으로 모든 것을 금지한 상태에서 사용을 허용하는 것에 대해 리스트화 한 것이다. 일본정부의 관리대상 유해물질은 식품 중 잔류농약, 동물용의약품, 사료첨가물 등으로 2005년에 283성분에서 2008년에는 810성분으로 증가했다.

PLS가 시행되기 이전의 경우 250종의 농약과 33종의 동물용 의약품에 기준이 설정되어 있어 그 기준을 초과하는 경우 규제하고, 잔류기준이 설정되어있지 않은 경우에는 농약이 잔류하는 경우라도 유통의 규제를 하지 않았다. 하지만 PLS 시행으로 기준이 설정되어있는 경우에는 잔류허용기준을 초과할 경우 규제하며, 기준이 설정되어있지 않은 경우에는 0.01 ppm으로 일괄 적용하여, 초과하는 경우 유통을 금지하게 되었다. 그러므로 같은 작물이라도 국가마다 등록된 농약과 잔류허용기준이 서로 다르기 때문에 수출을 위한 농산물일 경우 농약사용이 제한적이다.^{3, 6, 7)}

나. 농약 검사제도

일본에서 수입국의 농산물에 잔류하는 농약에 대해서 관리하는 방법으로 크게 모니터링 검사와 검사명령으로 나뉜다. 모니터링 검사는 1단계로 각 항구별로 품목별 수입건수의 5%에 해당되는 물량에 대해 관할검역소에서 시료를 채취하여 약 100여 항목에 대해 잔류농약 검사를 실시한다. 동일 국가로부터 수입되는 동일품목이 1단계 모니터링 검사 시 1회 잔류농약 위반 사례가 발생하게 되면 2단계로 30%로 모니터링 검사를 강화하고 검사비용은 일본 정부가 부담한다.

검사명령의 경우 2단계 모니터링 검사 기간 중에 추가로 1회 위반 시에, 100% 전수검사가 개시되는데, 1년에 2회 이상 동일 성분의 잔류농약이 추가로 검출될 경우 검사명령이 발동하게 된다. 검사명령이 발동된 위반 잔류농약 성분에 대해서는 일본의 인증검사기관에서 검사결과가 나올 때 까지 통관이 보류되며, 검사비용은 수입자가 부담하게 된다.³⁾

우리 정부는 일본과의 협정으로 대일 수출 채소류 품목에 ID를 부여

하여 관리하고 있는데, 이는 국산 채소류의 일본 수출시 일정 수준 이상 자체 안전성관리 체계를 갖춘 수출업체 및 농가에 대해 농수산물유통공사가 일본 후생노동성에서 재배이력을 확인이 가능하도록 수출상품에 부여하는 고유번호로 사전 ID등록으로 일본 통관 시 ID가 부여되어 있는 경우 수출시 통관절차를 간소화할 수 있다. 현재는 파프리카, 방울토마토, 오이에 시행중이다.³⁾

II. 재료 및 방법

1. 수출농산물의 잔류농약실태 분석

가. 실험 재료

1) 분석대상 시료 및 성분

경남지역에서 2007년 1월부터 2008년 12월까지 생산된 수출농산물 중에서 일본수출 농산물 중 과채류 중점품목의 분석건수를 조사하였으며, 이를 바탕으로 가장 분석 건수가 많은 파프리카, 토마토, 가지 3가지를 선정하여 조사하였다. 품목별 분석건수는 표 1과 같다.⁸⁾

표 1. 품목별 분석건수

년 도	품 목	분석건수
2007	메론	2
	호박(쥬키니, 단호박)	12
	풋고추(파리고추 포함)	27
	가지	51
	토마토(방울토마토 포함)	65
	파프리카	169
2008	호박(쥬키니, 단호박)	17
	풋고추(파리고추 포함)	37
	가지	45
	토마토(방울토마토 포함)	76
	파프리카	173

분석대상 성분은 GC, HPLC로 동시 분석이 가능하고 현재 국내에서 생산·유통되고 있는 성분을 위주로 50성분을 선별하여 GC/ECD에 2group, GC/NPD에 1group씩 조제했으며, HPLC 2group으로 조제하였다(table2 참고).^{9, 10, 11)}

2) 표준물질 및 시약

잔류농약 분석에 필요한 표준물질은 Dr. Ehrenstorfer사(Germany)과 Wako사(Japan)로부터 구입하였으며, 각각 녹는 용매에 따라 acetone, acetonitrile, methanol에 녹여 표준용액을 조제하고 일정한 농도로 희석하여 사용하였다. 표준물질의 자세한 정보는 Table 2와 같으며, 농약 성분별 특성은 Table 3과 같다.¹²⁾

추출 및 정제를 위해 사용한 유기용매(acetone, n-hexane, acetonitrile, dichloromethan, methanol)는 잔류농약분석급(pesticide residue analysis grade)을 사용하였고, 염화나트륨(sodium chloride)은 (주)삼전공업사(Korea)시약을 사용하였다. 그리고 column clean-up을 위한 SPE cartridge는 Varian사의 MEGA-BE(FL, 1 g, 6 ml) 및 MEGA-BE(NH₂, 2 g, 12 ml)를 사용하였다.

Table 2. Pesticide standards information

Compounds	Capacity(g)	Purity (%)	Company	Group
Acetamiprid	0.1	99.0	Dr. Ehrenstorfer	HPLC1
Acrinathrin	0.1	98.0	Dr. Ehrenstorfer	ECD1
Azoxystrobin	0.1	99.0	Dr. Ehrenstorfer	ECD2
Bifenthrin	0.1	99.5	Dr. Ehrenstorfer	ECD1
Boscalid	0.1	98.0	Dr. Ehrenstorfer	HPLC1
Carbendazim	0.25	97.5	Dr. Ehrenstorfer	HPLC1
Chlorfenapyr	0.2	99.0	Wako	ECD2
Chlorothalonil	0.25	99.5	Dr. Ehrenstorfer	ECD2
Chlorpyrifos	0.25	99.0	Dr. Ehrenstorfer	NPD
Clothianidin	0.1	99.5	Dr. Ehrenstorfer	HPLC2
Cyazofamid	0.2	99.0	Wako	HPLC1
Cyhalothrin	0.1	98.7	Dr. Ehrenstorfer	ECD2
Cypermethrin	0.1	91.0	Dr. Ehrenstorfer	ECD1
Deltamethrin	0.25	99.0	Dr. Ehrenstorfer	ECD2
Diazinon	0.25	96.0	Dr. Ehrenstorfer	NPD
Dichlofluanid	0.25	99.0	Dr. Ehrenstorfer	ECD1
Diethofencarb	0.1	98.5	Dr. Ehrenstorfer	HPLC2
Difenoconazole	0.25	99.5	Dr. Ehrenstorfer	ECD1
Diflubenzuron	0.25	98.0	Dr. Ehrenstorfer	HPLC2
Dimethomorph	0.1	99.0	Dr. Ehrenstorfer	HPLC1
Endosulfan(a+b)	0.25	97.5	Dr. Ehrenstorfer	ECD1
Endosulfan(s)	0.1	97.5	Dr. Ehrenstorfer	ECD1
Fenpropathrin	0.25	99.0	Dr. Ehrenstorfer	ECD2
Fenvalerate	0.25	98.5	Dr. Ehrenstorfer	ECD1
Fludioxonil	0.1	98.5	Dr. Ehrenstorfer	NPD
Flufenoxuron	0.1	98.5	Dr. Ehrenstorfer	ECD1
Fluquinconazole	0.1	98.5	Dr. Ehrenstorfer	HPLC2
IBP(Iprobenfos)	0.1	89.0	Dr. Ehrenstorfer	NPD
Imidacloprid	0.1	98.0	Dr. Ehrenstorfer	HPLC2

Continued

Compounds	Capacity(g)	Purity (%)	Company	Group
Indoxacarb	0.1	99.5	Dr. Ehrenstorfer	ECD1
Isoprothiolane	0.1	97.5	Dr. Ehrenstorfer	ECD2
Kresoxim-methyl	0.1	99.5	Dr. Ehrenstorfer	ECD1
Lufenuron	0.1	99.2	Dr. Ehrenstorfer	ECD1
Methomyl	0.1	98.0	Dr. Ehrenstorfer	HPLC1
Myclobutanil	0.1	97.5	Dr. Ehrenstorfer	NPD
Procymidone	0.25	99.5	Dr. Ehrenstorfer	ECD1
Pyraclostrobin	0.1	97.5	Dr. Ehrenstorfer	HPLC2
Pyridaben	0.1	99.0	Dr. Ehrenstorfer	ECD2
Pyrimethanil	0.1	98.0	Dr. Ehrenstorfer	HPLC1
Pyriproxyfen	0.1	99.0	Dr. Ehrenstorfer	HPLC2
Tebuconazole	0.25	98.5	Dr. Ehrenstorfer	NPD
Tebufenozide	0.1	99.0	Dr. Ehrenstorfer	HPLC2
Tebufenpyrad	0.1	99.5	Dr. Ehrenstorfer	NPD
Teflubenzuron	0.25	98.0	Dr. Ehrenstorfer	HPLC1
Tetraconazole	0.1	98.0	Dr. Ehrenstorfer	ECD1
Tetradifon	0.25	98.0	Dr. Ehrenstorfer	ECD1
Thiacloprid	0.1	98.0	Dr. Ehrenstorfer	HPLC1
Thiamethoxam	0.1	98.0	Dr. Ehrenstorfer	HPLC2
Tolyfluanid	0.25	98.5	Dr. Ehrenstorfer	ECD2
Triflumizole	0.1	98.5	Dr. Ehrenstorfer	NPD
Vinclozolin	0.25	99.5	Dr. Ehrenstorfer	ECD1

표 3. 농약성분별 특성

분류	성분	계통	적용작물 및 <u>병해충</u>
살충제	Acetamiprid	클로로니코티닐계	포도, 복숭아 등 <u>진딧물, 가루깍지벌레</u>
	Acrinathrin	합성피레스로이드계	사과, 고추 등 <u>응애, 꽃노랑총채벌레</u>
	Bifenthrin	피레스로이드계	배추, 고추 등 <u>진딧물, 배추흰나비</u>
	Carbofuran	카바마이트계	벼 <u>애멸구, 벼멸구, 이화명나방</u>
	Chlorfenapyr	피롤계	오이, 과, 배 등 <u>오이총채벌레, 파밤나방</u>
	Chlorpyrifos	유기인계	사과, 배추 등 <u>진딧물, 잎말이나방, 파밤나방</u>
	Chlothidnidin	클로로니코티닐계	벼, 오이, 고추 등 <u>목화진딧물, 온실가루이</u>
	Cyhalothrin	합성피레스로이드계	고추, 배추 등 <u>진딧물, 담배나방, 배추흰나비</u>
	Cypermethrin	피레스로이드계	배추, 인삼 등 <u>풍뎡이류, 진딧물, 십식나방</u>
	Deltamethrin	합성피레스로이드계	고추, 오이, 등 <u>담배나방, 진딧물, 온실가루이</u>
	Diazinon	유기인계	배추 등 <u>배추흰나비, 벼룩잎벌레</u>
	Diflubenzuron	벤조일페닐우레아계	고추 등 <u>굴굴나방, 담배나방, 작은뿌리파리</u>
	Endosulfan	유기염소계	담배, 뽕나무 등 <u>땅강아지, 거세미나방, 애바구미</u>
	Fenpropathrin	피레스로이드계	사과, 감귤 등 <u>응애, 진딧물</u>
	Fenvalerate	피레스로이드계	사과, 감귤 등 <u>굴나방</u>
	Flufenoxuron	아셀우레아계	사과, 배추 등 <u>굴나방, 응애, 배추좀나방, 파밤나방</u>
	Imidacloprid	클로로니코티닐계	사과 오이 고추 등 <u>온실가루이, 진딧물,</u>
	Indoxacarb	옥사디아진계	수박, 배추 등 <u>파밤나방, 아메리카잎굴파리</u>
	Lufenuron	벤자마이드계	오이, 대파, 배추 등 <u>파밤나방, 배추좀나방</u>
	Methomyl	카바마이트계	배추, 사과 등 <u>복숭아혹진딧물, 진딧물, 담배나방</u>
Pyridaben	피리다지놀계	수박, 사과, 고추 등 <u>절박이응애, 차면지응애</u>	
Pyriproxyfen	곤충생장조절제	토마토 가지, 오이 등 <u>온실가루이</u>	
Tebufenpyrad	피라졸계	딸기 수박, 고추 등 <u>응애류</u>	
Teflubenzuron	요소계	사과, 오이 배추 등 <u>나방류, 배추흰나비</u>	
Tetradifon	유기염소계	사과, 감귤 등 <u>응애류</u>	
Thiacloprid	클로로니코티닐계	수박, 고추, 오이 등 <u>진딧물, 오이총채벌레, 온실가루이</u>	
Thiamethoxam	치아니코티닐계	벼, 토마토 등 <u>물바구미, 온실가루이, 진딧물류</u>	

Continued

분류	성분	계통	적용작물 및 <u>병해충</u>
	Azoxystrobin	스트로빌루린계	오이, 가지, 고추 등 <u>노균병, 흰가루병, 녹병</u>
	Boscalid	아닐라이드계	딸기, 오이 등 <u>잿빛곰팡이병, 흰가루병</u>
	Carbendazim	카바마이트계	사과, 배 등 <u>검은무의썩음병, 탄저병, 역병</u>
	Chlorothalonil	유기염소계	감자, 수박, 오이 등 <u>역병, 탄저병, 흰가루병</u>
	Cyazofamid	시아노이미다졸계	배추, 수박, 오이 등 <u>노균병, 역병</u>
	Dichlofluanid	트리할로메칠치오계	토마토, 오이, 고추 등 <u>잿빛곰팡이병, 잎마름병, 노균병</u>
	Diethofencarb	카바메이트계	딸기, 오이, 고추 등 <u>잎마름병, 잿빛곰팡이병</u>
	Difenoconazole	트리아졸계	오이, 과 등 <u>녹병, 접무늬낙엽병, 흰가루병</u>
	Dimethomorph	시나믹에시드계	고추, 오이, 등 <u>역병, 노균병</u>
	Fludioxonil	시아놀피놀계	토마토, 딸기, 오이 등 <u>잿빛곰팡이병, 균핵병</u>
	Fluquinconazole	퀴나졸린트리아졸계	토마토, 수박, 고추 등 <u>흰가루병, 잎곰팡이병</u>
살균제	IBP (Iprobenfos)	유기인계	벼 <u>도열병, 잎집무늬마름병</u>
	Isoprothiolane	유기유황계	벼, 사과 등 <u>도열병, 흰날개무늬병</u>
	Kresoxim-methyl	스트로빌루린계	사과, 오이 등 <u>갈색무늬병, 흰가루병</u>
	Myclobutanil	트리아졸계	메론, 사과, 고추 등 <u>흰가루병, 녹병</u>
	Procymidone	디카복시미드계	오이, 토마토, 딸기 등 <u>잿빛곰팡이병</u>
	Pyraclostrobin	스트로빌루린계	수박, 고추, 오이 등 <u>탄저병, 녹병, 역병</u>
	Pyrimethanil	아닐리노피리미딘계	배, 토마토 등 <u>검은별무늬병, 잿빛곰팡이병</u>
	Tebuconazole	트리아졸계	사과, 배 등 <u>접무늬썩음병, 더듬이병</u>
	Tetraconazole	트리아졸계	참외, 오이, 고추 등 <u>흰가루병</u>
	Tolyfluanid	설펜마이드계	고추, 오이 등 <u>탄저병, 잿빛곰팡이병, 흰가루병</u>
	Triflumizole	트리아졸계	보리, 포도 등 <u>흰가루병, 녹병, 탄저병</u>
	Vinclozolin	디카복시미드계	딸기, 고추 등 <u>잿빛곰팡이병</u>

3) 분석장비

농약성분별 잔류량 분석을 위하여 GC/ECD 및 NPD는 autosampler가 장착된 와 gas chromatograph(HP-6890, Agilent, USA)를 HPLC/UVD 및 FLD은 autosampler가 장착된 high permeance liquid chromatograph (Agilent 1100, Agilent, USA)를 사용하였다. HPLC의 FLD 유도체화를 위하여 Pickering Laboratories 사의 Pinnacle PCX, 그 외에 농약 잔류성분 추출을 위하여 homogenizer(Polytron 3100, Japan), centrifuge(IEC Co, USA), rotary vacuum evaporator (NE series, EYELA, Japan), nitrogen evaporator(Zymark, USA)를 사용하였다.

나. 실험방법

1) 시료 전처리

시료 2 kg을 시료분쇄기(Blixer 5 Plus, robot cope사, 프랑스)로 세절하여 분석용 시료로 하였으며, 시료는 -40 °C 냉동고에 보관하였다.

시료 50 g을 bottle에 담고, acetonitrile 100 ml를 가해 homogenizer를 이용하여 3000 rpm으로 5분간 균질화 하였다. 균질화 한 bottle에 NaCl 25 g~35 g을 넣고 Separatory funnel shaker를 이용하여 20분간 shaking한 후 centrifuge로 3,000 rpm으로 3분간 원심분리 하였다. 상층에 분리된 용매 20 ml를 boiling flask에 취하여, 진공회전농축기로 40 °C 수욕 상에서 감압 농축 하였다.

이 잔류물을 20 % acetone/n-hexane 2 ml로 재용해 하여, 그 중 1 ml는 n-hexane 5 ml와 20 % acetone/n-hexane 5 ml를 차례로 미리 용출시킨 SPE cartridge (FL, 1 g) 상부에 로딩하여 받고 뒤이어 8 ml의 20 % acetone/n-hexane을 용출시켜 받은 용액을 질소미세농축기로

건고 후, 1 ml의 Acetone으로 정용하여 GC 분석에 이용하였다.

HPLC 분석용으로는 추출액 중 20 ml를 boiling flask에 취하여 진공 회전농축기로 40 °C 수욕 상에서 용매를 증발시켜 10 % dichloromethan/methanol 2 ml에 재용해 하였다. dichloromethan 5 ml로 미리 용출시킨 SPE cartridge (NH₂, 2 g) 상부에 재용해한 시료를 넣고 8 ml의 10 % dichloromethan/methanol을 용출시켜 받은 후 용액을 질소미세농축기로 건고 후, 2 ml의 acetonitrile로 정용하여 이용하였다.

2) 표준물질의 검량선 작성 및 회수율 실험

시료 중 농약잔류성분 정량분석을 위한 검량선 작성은 다음과 같이 수행하였다. 500 mg/kg의 stock solution을 조제한 다음 group으로 합성하여 GC의 경우 acetone, HPLC는 acetonitrile로 희석하여 ECD는 [0.03, 0.06, 0.125, 0.25, 0.5, 1 mg/kg] 수준, NPD는 [0.156, 0.313, 0.625, 1.25, 2.5, 5 mg/kg], HPLC는 [0.15, 0.3, 0.6, 1.25, 2.5, 5 mg/kg] 수준으로 working solution을 조제하여 이들 표준용액의 일정량을 취해(GC는 1 µl, HPLC는 10 µl) 기기의 chromatogram상의 peak 면적을 기준으로 각 성분별 표준 검량선을 작성하여 시료의 정량계산에 활용하였다.

선택한 잔류분석법 적정성 여부를 판단하기 위한 회수율 실험은 농약을 살포하지 않은 시료에 GC/ECD는 0.4 mg/kg, GC/NPD와 HPLC는 2 mg/kg 수준으로 합성한 표준물질을 spiking한 후 시료분석 방법과 동일하게 3반복으로 실시하였다.

3) 기기분석 조건

GC는 ECD와 NPD를 Dual로 장착한 Hewlet Packard사의 Agilent 6890에 Agilent technologies DB-5 Capillary column(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)을 사용하였으며, Table 4, Table 5와 같은 조건으로 분석하였다. HPLC는 UVD와 FLD를 Dual로 장착한 Agilent사의 Agilent 1100 series에 Phenomenex Luna column(25 cm, particle size 5 μm , C18)을 사용하였다. 분석조건은 Table 6과 같다. GC/MS는 Agilent사의 6890n GC network system을 장착한 5973 inert에 DB-5MS Capillary column(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)을 사용하였으며 분석조건은 Table 7과 같다.

Table 4. Analytical conditions for Gas Chromatography by u- ECD

Section	Analysis condithion
Instrument	Agilent 6890 Series plus (with 7683series auto sampler)
Detector	Micro-cell electro capture detector (μECD)
Column	DB-5(30 m×0.25 mm I.d., 0.25 μm film)
	Injector : 280 $^{\circ}\text{C}$, Detector : 310 $^{\circ}\text{C}$
Temperature	oven : initial temp. 100 $^{\circ}\text{C}$, 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ to 180 $^{\circ}\text{C}$, 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ to 250 $^{\circ}\text{C}$, 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ to 300 $^{\circ}\text{C}$ post 300 $^{\circ}\text{C}$, 3 min
Flow rate	Carrier gas : N_2 , 1.0 ml/min Make up gas : N_2 , 60 ml/min
Split ratio	50:1
Injection volume	1 μl

Table 5. Analytical conditions for Gas Chromatography by NPD

Section	Analysis condition
Instrument	Agilent 6890 Series plus(with 7683series auto sampler)
Detector	NPD
Column	DB-5(30 m×0.25 mm I.d., 0.25 μ m film)
	Injector 280 °C, Detector 310 °C
Temperature	oven : initial temp. 100 °C, 15 °C/min to 180 °C, 4 °C/min to 250 °C, 10 °C/min to 300 °C post 300 °C, 3 min
	Carrier gas : He, 1.0 ml/min
Flow rate	Make up gas : N ₂ , 60 ml/min Regent gas - H ₂ : 3.1 ml/min Air 100.0 ml/min
Split ratio	splitless
Injection volume	1 μ l

Table 6. Analytical conditions for HPLC

Section	Analysis condition			
Instrument	Agilent 1100 Series , Agilent			
Detector	UVD		FLD	
Column	Phenomenex, Luna, C18, particle size 5 μ m, 4.6×250 mm			
	H ₂ O		CH ₃ CN	flow rate
Mobile Phase	0	20	80	1.2 ml/min
	24	0	100	1.2 ml/min
Wavelength	254 nm		Excitation	340 nm
			Emission	455 nm
Injection volume	10 μ l			

Table 7. Analytical conditions for Gas Chromatography by MSD

Section	Analysis condition
Instrument	Agilent 6890n(with 7683series auto sampler)
Detector	MSD(5973inert)
Column	DB-5MS(30 m×0.25 mm I.d., 0.25 μ m film)
	Injector 280 $^{\circ}$ C
Temperature	oven : initial temp. 100 $^{\circ}$ C, 15 $^{\circ}$ C/min to 180 $^{\circ}$ C, 4 $^{\circ}$ C/min to 250 $^{\circ}$ C, 10 $^{\circ}$ C/min to 300 $^{\circ}$ C post 300 $^{\circ}$ C, 3 min
Flow rate	He Carrier gas, 1.0 ml/min
Split ratio	splitless
Injection volume	1 μ l

2. Dinotefuran 간편 분석법 정립

가. 실험 재료

1) 대상 시료 및 성분

농약 단성분 분석법을 정립할 대상을 찾기 위해서 대상 품목의 결정은 경남지역에서 생산되는 농산물 중에서 일본으로 많이 수출되고 있는 파프리카를 선정하였다. 분석 성분은 창원, 김해, 마산지역의 파프리카 농가에서 많이 사용하고 있는 농약을 조사하기 위해 농민들이 직접 작성한 농약사용대장을 참고하였다. 농가에서 주로 사용한 농약 중에서 다중농약 다성분 시험법에 포함되어 있지 않으며, 일본에서 허용기준이 있어 국내에서 사용하고 있는 성분 중 dinotefuran으로 선정하였다.

2) 표준물질 및 시약

잔류농약 분석에 필요한 표준물질은 Wako사(Japan)로부터 구입하였으며, Purity 99.0 %, Capacity는 0.1 g이었다. 표준물질은 acetonitrile에 녹여 100 mg/kg의 stock solution을 조제하고 일정한 농도로 희석하여 사용하였다. dinotefuran은 네오니코티노이드계의 살충제로 고추류의 진딧물, 오이의 온실가루이, 감귤의 귤굴나방, 감의 깍지벌레, 노린재류 등에 사용되며 그 특성은 Table 8과 같다.^{12, 13)}

추출 및 정제를 위해 사용한 유기용매(dichloromethan, methanol, acetonitrile)는 잔류농약분석급(pesticide residue analysis grade)을 사용하였고, 염화나트륨(sodium chloride)은 (주)삼전공업사(Korea)시약을 사용하였다. 그리고 column clean-up을 위한 SPE cartridge는 Varian사의 MEGA-BE(NH₂, 2 g, 12 ml)를 사용하였다.

3) 분석 장비

HPLC/UVD는 autosampler가 장착된 high performance liquid chromatograph(Agilent 1100, Agilent, USA)를 사용하였다. 그 외에 농약 잔류성분 추출을 위하여 homogenizer(Polytron 3100, Japan), centrifuge(IEC Co, USA), rotary vacuum evaporator (NE series, EYELA, Japan), nitrogen evaporator(Zymark, USA)를 사용하였다.

Table 8. Physico-chemical properties and toxicological data of dinotefuran

Chemical structure	
Common name	Dinotefuran(C ₇ H ₁₄ N ₄ O ₃)
Chemical name	<i>N</i> -methyl- <i>N'</i> -nitro- <i>N''</i> -[(tetrahydro-3-furanyl)methyl] guanidine
Properties	<p>Mol. wt : 202.2</p> <p>M.P : 94.5-101.5 °C</p> <p>Partition Coefficient (Kow) : logP = -0.644(pH 7)</p> <p>S.g./density : 1.33</p> <p>Solubility : in purified water 54.3±1.3 g/L(20 °C)</p> <p>pKa : No dissociation in range pH 14. to 12.3</p>
Toxicology	<p>Acute oral LD₅₀ for male rats 2804, female rats 2000, male mice 2450, female mice 2275 mg/kg.</p> <p>Skin and eye : Acute percutaneous LD₅₀ for male and female rats>2000 mg/kg.</p> <p>Not a skin sensitizer(guinea pigs)</p>

나. 실험 방법

1) 시료 전처리

시료 2 kg을 시료분쇄기(Blixer 5 Plus, robot cope사, 프랑스)로 세절하여 분석용 시료로 하였으며, 시료는 -40 °C 냉동고에 보관하였다.

시료 50 g을 bottle에 담고, acetonitrile 100 ml를 가해 homogenizer를 이용하여 3000 rpm으로 5분간 균질화 하였다. 균질화 한 bottle에 NaCl 25~35 g을 넣고 Separatory funnel shaker를 이용하여 20분간 shaking한 후 centrifuge로 3,000 rpm으로 3분간 원심분리 하였다. 상층에 분리된 용매 20 ml를 boiling flask에 취하여, 진공회전농축기로 40 °C 수욕 상에서 감압 농축 하였다.

이 잔류물 중 20 ml를 boiling flask에 취하여 진공회전농축기로 40 °C 수욕 상에서 용매를 증발시켜 10 % dichloromethan/methanol 2 ml에 재용해 하였다. dichloromethan 5 ml로 미리 용출시킨 SPE cartridge (NH₂, 2 g) 상부에 재용해한 시료를 넣고 8 ml의 10 % dichloromethan/methanol을 용출시켜 받은 후 용액을 질소미세농축기로 건조 후, 2 ml의 acetonitrile로 정용하여 이용하였다.

2) 표준물질의 검량선 작성 및 회수율 실험

시료 중 잔류성분 정량분석을 위한 검량선 작성은 다음과 같이 수행하였다. 100 mg/kg의 stock solution을 acetonitrile로 희석하여 [0.16, 0.3, 0.6, 1.25, 2.5, 5, 10 mg/kg] 수준으로 working solution을 조제하여 이들 표준용액의 일정량을 취해(10 µl) 기기의 chromatogram상의 peak 면적을 기준으로 각 성분별 표준 검량선을 작성하여 시료의 정량 계산에 활용하였다.

선택한 잔류분석법 적정성 여부를 판단하기 위한 회수율 실험은 농약을 살포하지 않은 시료에 2 mg/kg 수준으로 합성한 표준물질을 spiking한 후 시료분석 방법과 동일하게 3반복으로 실시하였다.

3) 기기분석 조건

Agilent사의 Agilent 1100 series에 Phenomenex Luna column(25 cm, particle size 5 μ m, C18)을 사용하였다. 분석조건은 Table 9 와 같다.

Table 9. Analytical conditions for HPLC

Section	Analysis condithion			
Instrument	Agilent 1100 Series , Agilant			
Detector	UVD			
Column	Phenomenex, Luna, C18, particle size 5 μ m, 4.6 \times 250 mm			
		H2O	CH3CN	flow rate
Mobile Phase	0	10	90	1.2 ml/min
	7	10	90	1.2 ml/min
	15	10	100	1.2 ml/min
Wavelength	254 nm, 270 nm			
Injection volume	10 μ l			

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 수출농산물의 잔류농약실태 분석

가. 표준물질의 검량선

잔류농약의 농도를 정량하기 위하여 표준용액을 단계별로 조제하여 검량선을 작성한 결과 모두 직선성을 나타내었으며, R²값은 Table 10 과 같다. 유의수준을 보여주는 R²값은(correlation) 0.99900~1.00000로 높은 유의성을 나타내었다.

Table 10. Calibration curve of pesticides detected in paprika and tomato and egg plant

Pesticide	Calibration curve	R ² value
Lufenuron	$y = 12590.54x - 290.68$	0.99975
Flufenoxuron	$y = 6107.32x + 47.84$	0.99992
Vinclozolin	$y = 13548.09x + 349.47$	0.99968
Dichlofluanid	$y = 12211.59x - 282.47$	0.99971
Tetraconazole	$y = 10534.88x + 30.273$	0.99992
Procymidone	$y = 5272.66x - 79.95$	0.99903
Endosulfan-a	$y = 22314.09x - 50.41$	0.99997
Endosulfan-b	$y = 22313.90x - 39.57$	0.99997
Endosulfan-S	$y = 20327.64x - 135.66$	0.99998
Kresoxim-methyl	$y = 4805.69x + 64.78$	0.99982
Bifenthrin	$y = 5684.32x + 64.95$	0.99986
Tetradifon	$y = 17916.52x + 99.69$	0.99998
Acrinathrin	$y = 10448.16x - 342.24$	0.99954
Cypermethrin1	$y = 11910.51x - 56.06$	0.99970

Continued

Pesticide	Calibration curve	R ² value
Cypermethrin2	y = 11911.91x-52.72	0.99969
Cypermethrin3	y = 11921.85x-47.55	0.99972
Cypermethrin4	y = 11889.77x-25.70	0.99962
Fenvalerate1	y = 11283.32x-136.78	0.99945
Fenvalerate2	y = 11282.43x-115.90	0.99945
Difenoconazole1	y = 6649.11x-4.73	0.99993
Difenoconazole2	y = 6649.15x-5.32	0.99993
Indoxacarb	y = 10679.09x-419.06	0.99954
Chlorothalonil	y = 21730.98x-3358.60	0.99900
Tolyfluanid	y = 12190.66x-332.71	0.99976
Isoprothiolane	y = 5240.20x+110.67	0.99990
Chlorfenapyr	y = 19902.34x+8.57	0.99997
Fenpropathrin	y = 5369.56x+8.42	0.99995
Cyhalothrin	y = 14197.27x-617.33	0.99936
Pyridaben	y = 2679.93x+18.92	0.99986
Deltamethrin1	y = 14030.62x-21.77	0.99911
Deltamethrin2	y = 13966.84x-476.26	0.99940
Azoxystrobin	y = 6260.51x-71.21	0.99992
Diazinon	y = 683.62x+10.46	0.99970
IBP(Iprobenfos)	y = 353.06x-22.06	0.99928
Chlorpyrifos	y = 482.68x+10.12	0.99974
Triflumizole	y = 16.92x-5.08	0.99991
Fludioxonil	y = 26.54x-2.28	0.99990
Myclobutanil	y = 47.47x-2.13	0.99986

Continued

Pesticide	Calibration curve	R ² value
Tebuconazole	y = 30.11x-2.90	0.99975
Tebufenpyrad	y = 27.47x-8.23	0.99991
Methomyl	y = 186.25x+19.07	0.99929
Carbendazim	y = 14.13x-6.40	0.99983
Acetamiprid	y = 38.25x-1.05	0.99994
Thiacloprid	y = 32.71x-4.22	0.99999
Dimethomorph1	y = 24.58x-5.71	0.99999
Dimethomorph2	y = 24.59x-2.76	0.99999
Pyrimethanil	y = 32.06x-4.97	0.99999
Boscalid	y = 22.58x-1.93	0.99999
Cyazofamid	y = 5.25x-1.56	0.99985
Teflubenzuron	y = 16.83x-2.21	0.99999
Thiamethoxam	y = 39.07x-1.28	0.99997
Chlothianidin	y = 30.02x-7.69	0.99998
Imidacloprid	y = 22.65x-2.90	0.99998
Diethofencarb	y = 17.10x-6.71	0.99997
Fluquinconazole	y = 47.33x-7.80	1.00000
diflubenzuron	y = 24.87x-7.01	0.99999
Tebufenozide	y = 13.33x-1.99	1.00000
Pyraclostrobin	y = 12.58x-7.53	1.00000
Pyriproxyfen	y = 5.55x-1.22	1.00000

나. 분석법의 회수율 및 검출한계

회수율 실험은 농약을 처리하지 않은 시료에 GC/ECD group은 0.4 mg/kg, GC/NPD와 HPLC group은 2 mg/kg 수준으로 합성한 표준물질을 spiking한 후 시료분석 방법과 동일하게 3반복으로 실시하였다.

잔류농약에 대한 분석법의 적합성 여부를 판단할 수 있는 근거가 되는 회수율 실험값 및 변동계수의 범위는 유럽연합(EU)의 경우 회수율과 정밀도 권장기준인 변이계수의 (coefficient of variation, CV) 값이 각각 70~110 %와 20 %이내, FAO는 70~120 %와 20 %이내, 우리나라 농촌진흥청의 경우 70~130 %, 10 % 이내, 미국 FDA는 회수율 값을 80~110 %로 운영하고 있다.^{14, 15, 16, 17)}

본 실험방법에 의한 수출 농산물의 농약 성분별 회수율 및 변동계수, 검출한계는 Table 11에 나타내었으며, 그 회수율 값은 71.2~118.7 %, 변이계수는 0.32~9.67 %로 분석법의 적합성 판단 기준에 부합되는 적정범위로 적합한 분석방법이라고 판단하였다.

ECD Group에 포함된 성분의 검출한계는 최소값 Vinclozolin 0.001 mg/kg 부터 최대값 Chlorothalonil 0.031 mg/kg 까지, NPD Group의 경우는 최소 Chlorpyrifos 0.009 mg/kg 부터 최대 Fludioxonil 0.054 mg/kg, HPLC/UVD, FLD Group의 성분은 Methomyl 0.020 mg/kg부터 Cyazofamid 0.274 mg/kg 수준이었다.

각 group별 표준물질의 Chromatogram과 세 품목 중에서 토마토의 회수율에 대한 Chromatogram을 나타내었으며 Fig 1, 2, 3, 4, 5, 6과 같다.

Table 11. Recovery(%), LOD of pesticides

Pesticides	Recoveries ¹⁾ (%)			LOD ²⁾ (mg/kg)
	Paprika	Tomato	Egg plant	
Lufenuron	101.2±1.30 ³⁾	101.9±1.42 ³⁾	103.1±3.52 ³⁾	0.007
Flufenoxuron	94.7±1.27	91.8±1.21	98.3±2.46	0.002
Vinclozolin	96.3±0.59	95.0±0.85	95.6±1.45	0.001
Dichlofluanid	100.9±0.80	87.3±3.94	104.2±2.88	0.007
Tetraconazole	82.3±2.02	78.9±2.44	81.0±3.93	0.003
Procymidone	97.8±0.99	98.6±1.05	101.5±3.02	0.002
Endosulfan-a+b	100.9±0.85	100.1±0.99	99.6±2.45	0.004
Kresoxim-methyl	99.5±0.89	99.2±2.02	98.0±0.57	0.001
Endosulfan-s	99.7±1.23	101.4±0.64	101.6±1.10	0.005
Bifenthrin	101.0±0.81	97.6±0.68	99.1±2.80	0.002
Tetradifon	98.6±1.10	97.2±1.48	97.0±2.22	0.002
Acrinathrin	99.9±1.95	101.5±1.62	104.3±0.85	0.009
Cypermethrin	98.5±2.30	97.7±1.96	99.7±1.14	0.006
Fenvalerate	98.5±2.24	100.7±1.24	103.4±1.94	0.007
Difenoconazole	72.4±2.42	71.2±1.29	74.7±2.40	0.004
Indoxacarb	104.1±1.50	106.7±1.94	108.1±1.58	0.010
Chlorthalonil	108.1±5.48	103.4±6.85	97.3±1.71	0.031

¹⁾ All values are the mean of triplicate.

²⁾ Limit of detection.

³⁾ Mean±CV(coefficient of variation, %)

Continued

Pesticides	Recoveries ¹⁾ (%)			LOD ²⁾ (mg/kg)
	Paprika	Tomato	Egg plant	
Tolyfluanid	100.7±3.17 ³⁾	105.4±2.34 ³⁾	82.0±1.14 ³⁾	0.010
Isoprothiolane	101.9±2.14	108.8±1.88	97.3±0.74	0.009
Chlorfenapyr	101.3±3.11	107.1±1.54	86.1±0.56	0.007
Fenpropathrin	100.3±2.63	108.2±1.49	78.4±0.47	0.007
Cyhalothrin	100.9±1.36	108.0±2.03	79.9±1.08	0.013
Pyridaben	101.4±2.51	106.4±1.38	81.3±1.09	0.005
Deltamethrin	113.6±3.27	113.6±1.45	86.3±0.83	0.012
Azoxystrobin	102.1±2.14	106.2±1.60	96.6±4.56	0.009
Diazinon	79.2±1.17	90.2±4.72	87.5±0.36	0.009
IBP(Iprobenfos)	96.7±6.22	87.3±5.77	98.4±0.64	0.017
Chlorpyrifos	96.0±0.80	96.9±2.64	91.3±0.40	0.003
Triflumizole	101.1±0.44	95.8±1.25	84.7±1.63	0.039
Fludioxonil	103.6±0.54	97.8±1.81	88.6±1.45	0.054
Myclobutanil	80.1±0.49	76.0±1.45	84.1±0.99	0.032
Tebuconazole	90.1±0.60	84.3±1.47	84.9±0.82	0.043
Tebufenpyrad	103.7±0.73	99.0±1.19	84.4±0.60	0.033
Methomyl	92.6±7.52	89.5±2.91	92.9±4.43	0.020

¹⁾ All values are the mean of triplicate.

²⁾ Limit of detection.

³⁾ Mean±CV(coefficient of variation, %)

Continued

Pesticides	Recoveries ¹⁾ (%)			LOD ²⁾ (mg/kg)
	Paprika	Tomato	Egg plant	
Carbendazim	90.2±6.68 ³⁾	94.2±1.34 ³⁾	95.3±4.43 ³⁾	0.039
Acetamiprid	104.2±1.30	103.2±1.65	110.8±6.40	0.036
Thiacloprid	118.7±2.74	103.4±1.29	101.2±1.93	0.036
Dimethomorph	101.9±0.99	101.7±0.97	98.4±2.99	0.035
Pyrimethanil	93.0±6.19	92.4±0.32	100.2±9.18	0.036
Boscalid	102.4±1.05	101.7±1.00	100.6±2.09	0.034
Cyazofamid	107.6±4.91	78.6±9.67	103.4±8.55	0.274
Teflubenzuron	102.2±1.20	101.2±1.04	98.0±2.46	0.127
Thiamethoxam	98.3±1.39	98.0±2.05	97.3±2.16	0.032
Clothianidin	101.6±0.80	99.9±1.40	96.2±2.10	0.034
Imidacloprid	100.8±1.45	96.8±2.14	93.9±2.60	0.037
Diethofencarb	101.7±2.16	101.0±0.50	98.4±1.96	0.037
Fluquinconazole	96.8±1.67	96.8±0.59	95.0±1.35	0.043
Diflubenzuron	100.0±1.30	100.2±0.92	98.8±2.24	0.035
Tebufenozide	99.2±1.66	100.5±0.77	96.7±2.09	0.033
Pyraclostrobin	99.9±1.43	97.2±1.11	98.0±3.14	0.035
Pyriproxyfen	102.8±1.29	100.8±1.01	99.3±2.26	0.109

¹⁾ All values are the mean of triplicate.

²⁾ Limit of detection.

³⁾ Mean±CV(coefficient of variation, %)

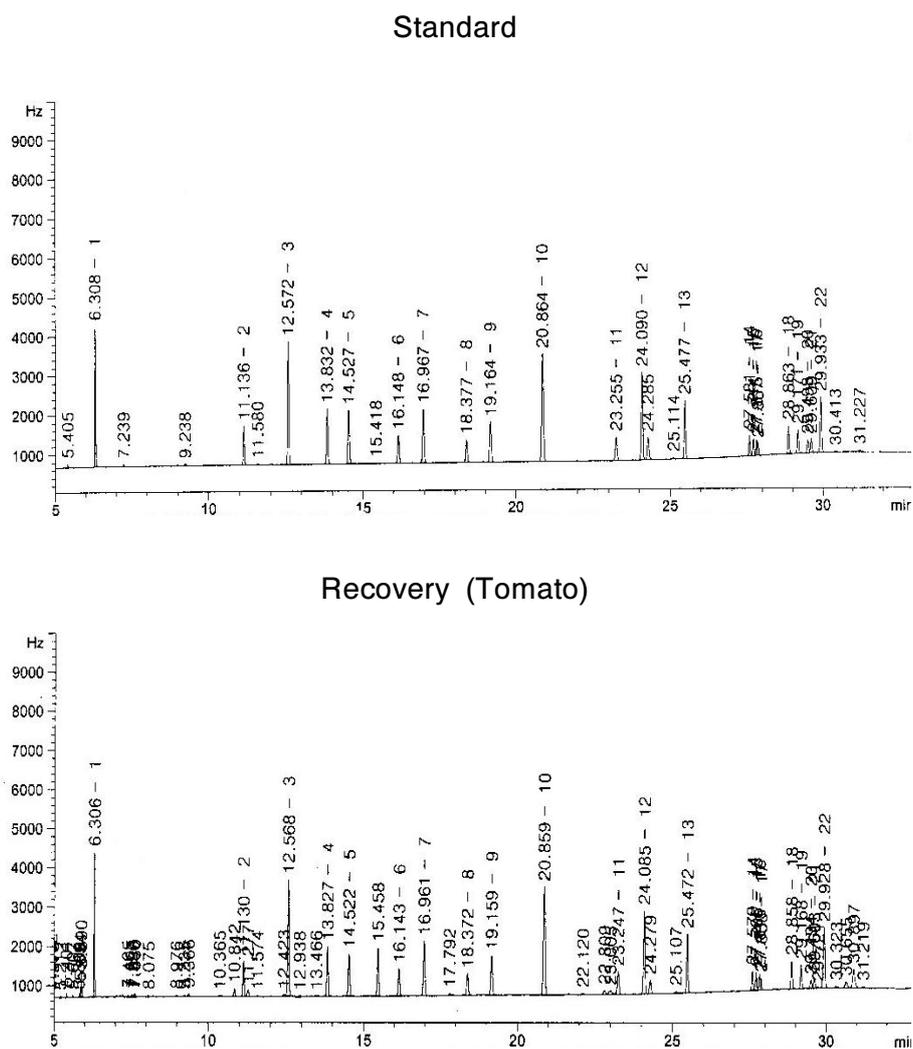
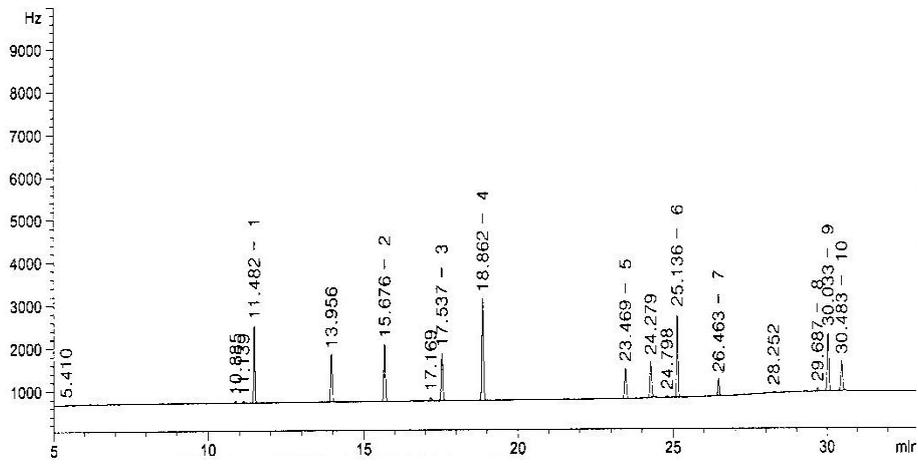


Fig. 1. Gas chromatogram of E1 group pesticides separated by GC-ECD

1. Lufenuron, 2. Flufenoxuron, 3. Vinclozolin, 4. Dichlofluanid
5. Tetraconazole, 6. Procymidone, 7. Endosulfan-a 8. Kresoxim- methyl
9. Endosulfan-b, 10. Endosulfan-s, 11. Bifenthrin, 12. Tetradifon
13. Acrinathrin, 14, 15, 16, 17. Cypermethrin, 18, 19. Fenvalerate
- 20, 21. Difenconazole, 22. Indoxacarb

Standard



Recovery (Tomato)

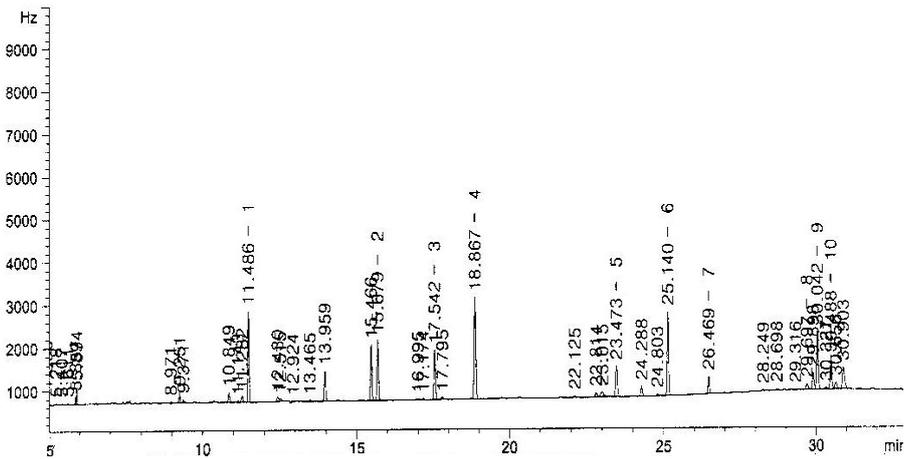


Fig. 2. Gas chromatogram of E2 group pesticides separated by GC-ECD

1. Chlorothalonil, 2. Tolyfluanid, 3. Isoprothiolane, 4. Chlorfenapyr
5. Fenpropathrin, 6. Cyhalothrin, 7. Pyridaben, 8. Deltamethrin
9. Azoxystrobin

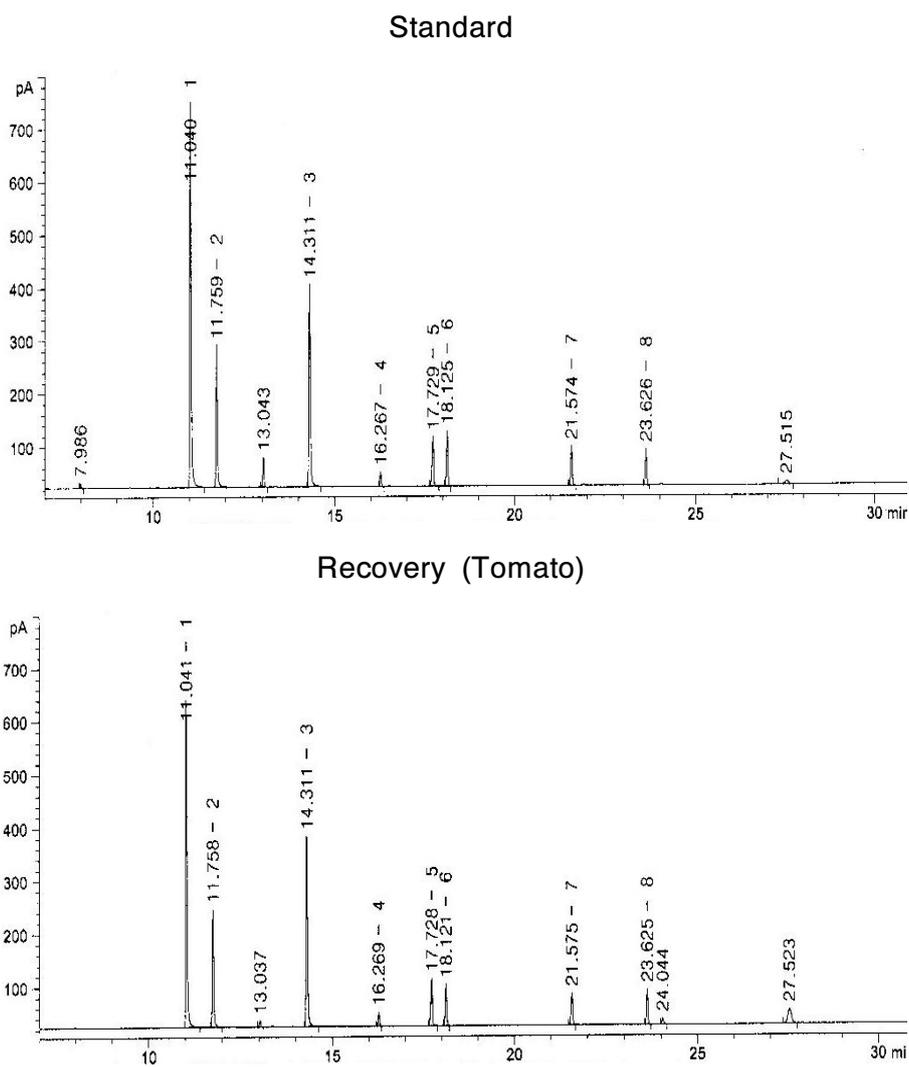


Fig. 3. Gas chromatogram of N group pesticides separated by GC-NPD

1. Diazinon, 2. IBP(Iprobenfos), 3. Chlorpyrifos, 4. Triflumizole,
5. Fludioxonil 6. Myclobutanil, 7. Tebuconazole, 8. Tebufenpyrad

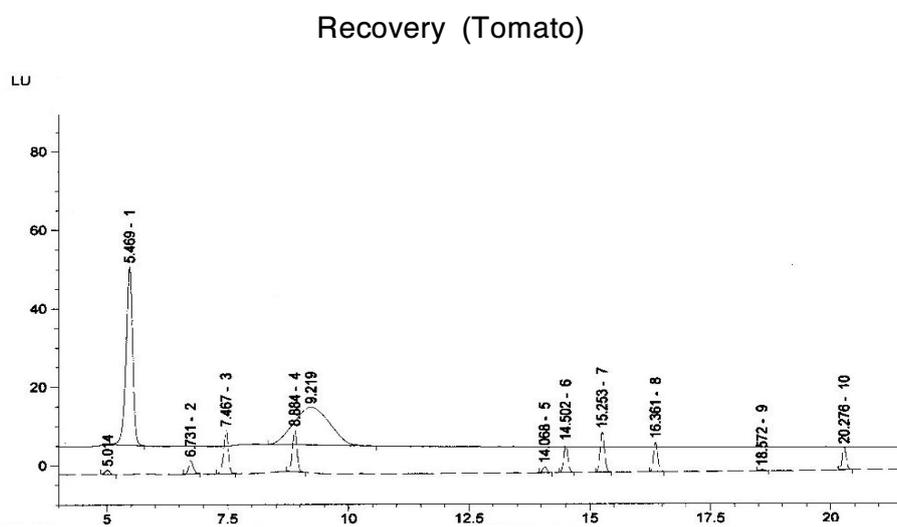
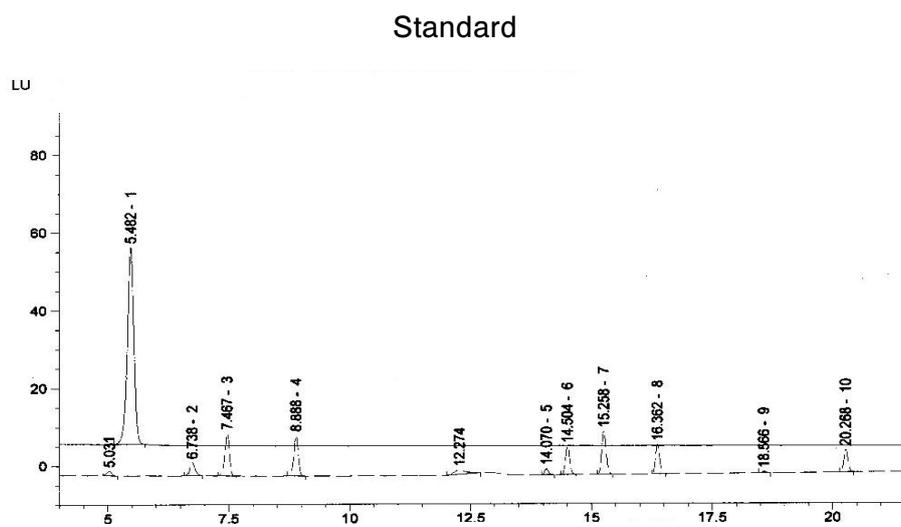


Fig. 4. Liquid chromatogram of L1 group pesticides separated by HPLC-UVD/FLD

1. Methomyl, 2. Carbendazim, 3. Acetamiprid, 4. Thiacloprid,
5. Dimethomorph, 6. Pyrimethanil, 7. Boscalid, 8. Teflubenzuron

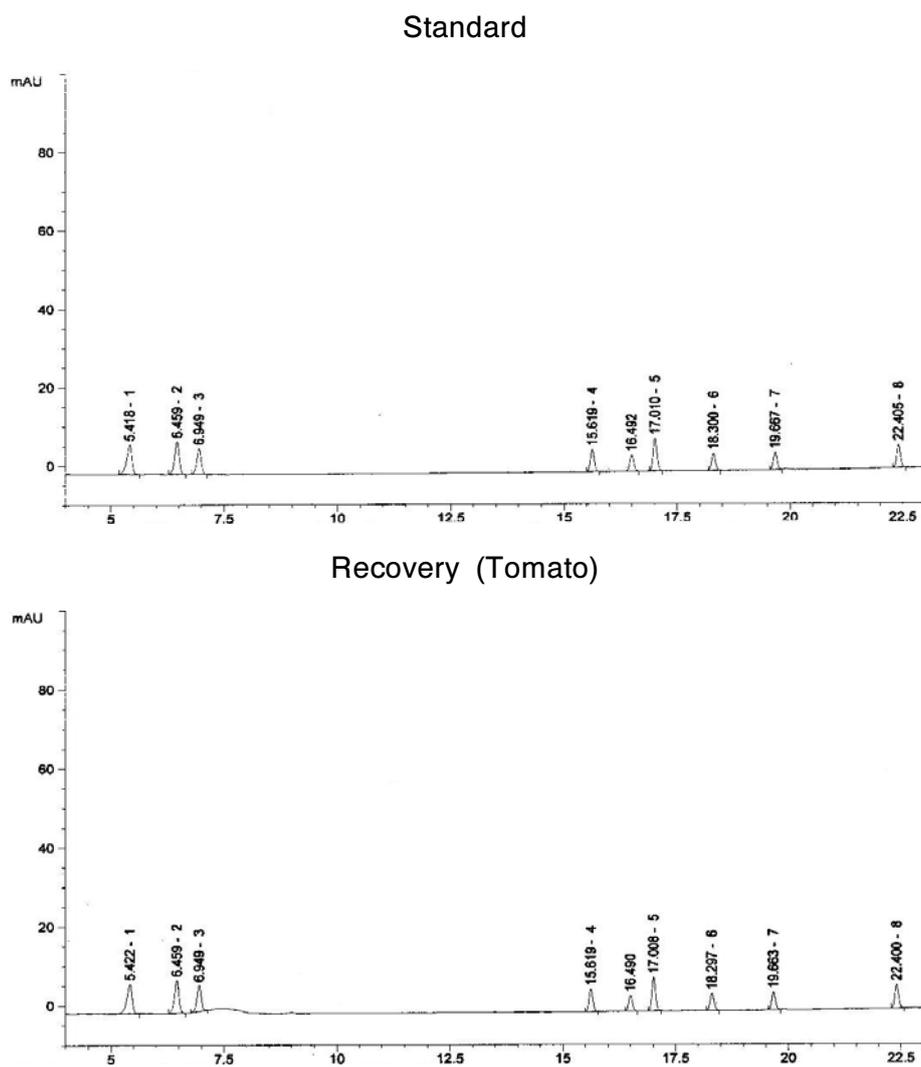


Fig. 5. Liquid chromatogram of L2 group pesticides separated by HPLC-UVD

1. Thiamethoxam, 2. Clothianidin, 3. Imidacloprid, 4. Diethofencarb
5. Diflubenzuron, 6. Tebufenozide, 7. Pyraclostrobin 8. Pyriproxyfen

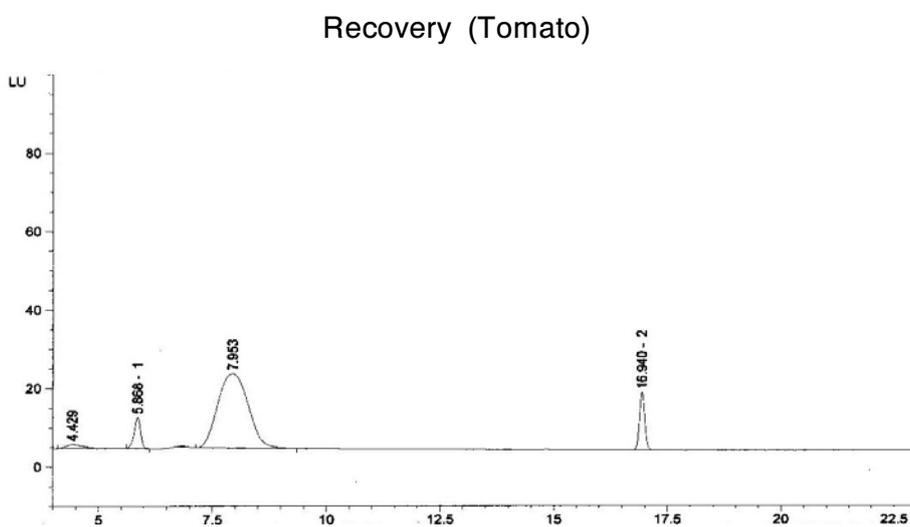
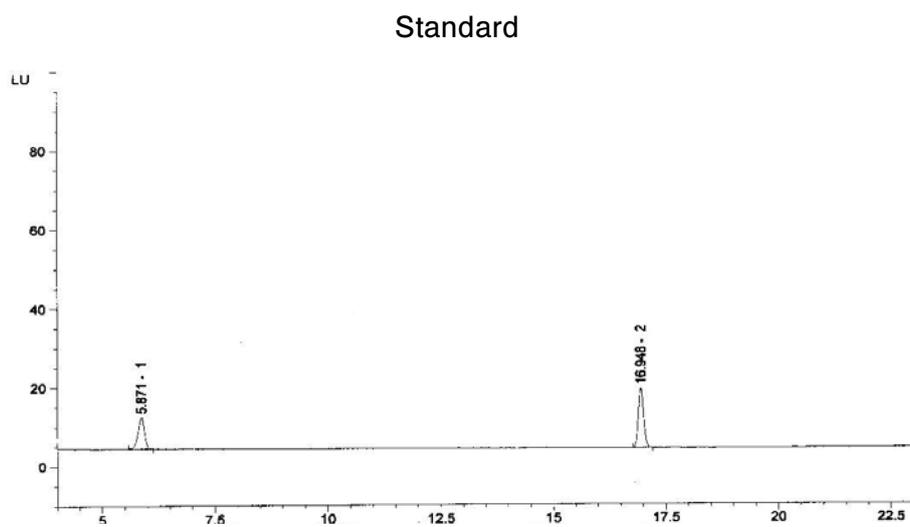


Fig. 6. Liquid chromatogram of L2 group pesticides separated by HPLC-FLD

1. Thiamethoxam, 2. Fluquinconazole

다. 농약의 검출성분 및 빈도

파프리카의 경우 전체 분석건수는 342건이며, 그 중에 농약이 검출된 건수는 284건으로 농약이 검출된 비율은 83.0%이었다. 가장 많이 검출된 농약은 Tetraconazole 275건(80.4%), Chlorfenapyr 249건(72.8%), Imidacloprid 245건(71.6%), Thiamethoxam 216건(63.2%), Acetamiprid 211건(61.7%) 순 이었다. 검출된 농약의 검출범위는 0.006 mg/kg ~ 1.515 mg/kg 이었다. 조사된 파프리카 중에서 1건은 국내 허용기준이 1.0 ppm으로 설정되어있으나 일본허용기준이 설정되어있지 않는 difenoconazole이 0.138 mg/kg이 검출되어 일본수출에 부적합 하였다.

토마토는 전체 분석건수 141건에 농약이 검출된 건수가 80건으로 농약 검출 비율은 56.7%이었다. 많이 검출된 농약은 Procymidone 20건(14.2%), Fluquinconazole 15건(10.6%), Acetamiprid 14건(9.9%), Clothianidin 8건(5.7%) Azoxystrobin 7건(4.9%), Chlorfenapyr 7건(4.9%) 순 이었다. 토마토에서 검출된 농약의 범위는 0.007 mg/kg ~ 0.604 mg/kg으로 나타났다. 본 연구에서 분석한 토마토 내에서 검출된 농약 성분 Fluquinconazole의 경우 일본허용기준이 설정되어 있지 않는데 15건이 검출되어 일본수출에 부적합하였다. 그 외에 분석한 시료 중 1건은 Pyridaben이 0.175 mg/kg이 검출되어 일본수출기준에는 적합하였으나 국내기준에 적합하지 않았다.

가지의 경우 전체 조사건수 96건 중에서 63건이 검출되어 검출비율은 65.6% 이었다. 농약의 검출빈도를 보면 Procymidone 16건(16.7%), Thiamethoxam 16건(16.7%), Pyridaben 15건(15.6%), Chlorfenapyr 13건(13.5%), Acetamiprid 6건(6.3%), Azoxystrobin 6건(6.3%) 이었다. 가지에서 검출된 농약의 범위는 최소 0.008 mg/kg 부터 최대 0.388 mg/kg이었다. 시료 중 Pyridaben이 0.103 mg/kg, 0.108 mg/kg, 0.388

mg/kg 검출로 3건이 일본수출기준에는 적합하였으나 국내기준에 적합하지 않았다.

국내의 사례로 대일 농산물 수출 시 잔류농약 초과검출 현황에 대한 자료를 보면 파프리카의 경우 2006년 2월에 chlorpyrifos가 초과 검출된 이후로 부적합은 없었으며, 수출 전 단계에서 조사결과 2007년도 이후로 전국적으로 7건이 부적합으로 나타났다. 토마토의 경우 대일 수출 방울토마토에서 Fluquinconazole이 2008년 2월, 3월, 10월에 초과검출되었다.⁶⁾

농약 사용 빈도가 가장 높은 파프리카의 경우 농약사용횟수는 많으나 부적합 비율이 낮은 편이었다. 또한 일본에 기준이 설정되어 있더라도, 농촌진흥청에서 사용을 허용하고 있는 농약을 주로 사용하였다. 이는 정부의 관리와 교육, 생산자의 인식으로 인해 부적합 비율이 낮은 것으로 보인다. 토마토의 경우는 수출을 주력으로 생산하기 보다는 국내 출하와 곁하기 때문에 아직 수출국에 맞춰 농약을 사용하여 농산물을 생산한다는 인식이 부족한 것으로 보인다. Pyridaben의 경우 다른 농약에 비해 허용기준설정 품목이 적고 수치가 낮다. 생산자는 안전사용지침을 준수하도록 노력해야하겠고 정부는 합리적인 허용기준 설정을 위한 등록 시험이 필요하겠다.

품목별 검출된 성분과 검출 빈도, 검출량, 일본의 허용기준과 우리나라의 허용기준을 Table 12, 13, 14에 나타내었다.^{5, 18)}

Table 12. Quantity of pesticides residue in paprika

Pesticides	No. of Positive sample	Detection range (mg/kg)	MRLs ¹⁾ (Japan)	MRLs ¹⁾ (Korea)
Acetamiprid	211	0.036~0.555	5	5.0
Acrinathrin	29	0.010~0.137	1	1.0
Azoxystrobin	195	0.009~1.367	3	2.0
Bifenthrin	1	0.016	0.5	0.5
Boscalid	55	0.035~1.182	10	3.0
Carbendazim	27	0.038~1.167	3 ²⁾	5.0
Chlorfenapyr	249	0.007~0.485	1	0.7
Chlorothalonil	3	0.031~0.139	7	7.0
Chlorpyrifos	1	0.039	0.5	0.5
Clothianidin	171	0.034~0.380	3	2.0
Cyazofamid	1	0.284	1	2.0
Cyhalothrin	4	0.013~0.029	1.0	1.0
Cypermethrin	1	0.033	2.0	0.5
Deltamethrin	17	0.013~0.105	0.5	0.2
Diazinon	0	-	0.1	0.5
Dichlofluanid	1	0.302	15	2.0
Diethofencarb	8	0.054~0.126	5.0	5.0

¹⁾ Maximum residue limit.

²⁾ Provisional MRL.

³⁾ Small classification

⁴⁾ Large classification

Continued

Pesticides	No. of Positive sample	Detection range (mg/kg)	MRLs ¹⁾ (Japan)	MRLs ¹⁾ (Korea)
Difenoconazole	1	0.138	0.01 ²⁾	1.0
Diflubenzuron	9	0.035~0.387	1 ²⁾	1.0
Dimethomorph	2	0.067~0.218	1.5	0.5
Endosulfan	0	-	0.5 ²⁾	0.1 ³⁾
Fenpropathrin	0	-	2	1.0
Fenvalerate	8	0.009~0.038	0.50	0.5
Fludioxonil	0	-	0.01 ²⁾	0.5
Flufenoxuron	18	0.017~0.166	1	0.3
Fluquinconazole	0	-	0.01 ²⁾	2.0
IBP(Iprobenfos)	0	-	0.01 ²⁾	0.2 ⁴⁾
Imidacloprid	245	0.037~0.760	3 ²⁾	1.0
Indoxacarb	38	0.012~0.405	1	1.0
Isoprothiolane	0	-	0.01 ²⁾	0.2 ⁴⁾
Kresoxim-methyl	20	0.012~0.282	2	2.0
Lufenuron	88	0.007~0.209	1	0.5
Methomy (Thiodicarb)	0	-	0.7 ²⁾	1.0
Myclobutanil	5	0.045~0.068	1.0	1.0

¹⁾ Maximum residue limit.

²⁾ Provisional MRL.

³⁾ Small classification

⁴⁾ Large classification

Continued

Pesticides	No. of Positive sample	Detection range (mg/kg)	MRLs ¹⁾ (Japan)	MRLs ¹⁾ (Korea)
Procymidone	61	0.008~1.515	5	5.0
Pyraclostrobin	10	0.040~0.266	0.3	0.5
Pyridaben	163	0.009~0.624	3.0	3.0
Pyrimethanil	0	-	0.01 ²⁾	0.3 ³⁾
Pyriproxyfen	0	-	3	0.7
Tebuconazole	29	0.044~0.397	0.5	0.5
Tebufenozide	0	-	1 ²⁾	0.1 ³⁾
Tebufenpyrad	14	0.037~0.211	0.5 ²⁾	0.5
Teflubenzuron	0	-	0.5	0.2 ³⁾
Tetraconazole	275	0.006~0.832	1 ²⁾	1.0
Tetradifon	0	-	1 ²⁾	1.0
Thiacloprid	10	0.051~0.384	5 ²⁾	1.0
Thiamethoxam	216	0.032~0.677	1 ²⁾	1.0
Tolyfluanid	3	0.017~0.134	2 ²⁾	2.0
Triflumizole	21	0.040~0.678	5.0	5.0
Vinclozolin	0	-	3 ²⁾	3.0

¹⁾ Maximum residue limit.

²⁾ Provisional MRL.

³⁾ Small classification

⁴⁾ Large classification

Table 13. Quantity of pesticides residue in tomato

Pesticides	No. of Positive sample	Detection range (mg/kg)	MRLs ¹⁾ (Japan)	MRLs ¹⁾ (Korea)
Acetamiprid	14	0.038~0.152	5	2.0
Acrinathrin	0	-	0.5	0.5
Azoxystrobin	7	0.023~0.115	1	1.0
Bifenthrin	0	-	0.5	0.3
Boscalid	2	0.375~1.017	5	2.0
Carbendazim	5	0.065~0.246	3 ²⁾	5.0
Chlorfenapyr	7	0.007~0.125	1 ²⁾	0.5
Chlorothalonil	0	-	5	1.0
Chlorpyrifos	0	-	0.5	0.5
Clothianidin	8	0.059~0.207	3	1.0
Cyazofamid	0	-	2	0.5
Cyhalothrin	0	-	0.5	0.5
Cypermethrin	0	-	2.0	0.5
Deltamethrin	1	0.012	0.5	0.2
Diazinon	1	0.009	0.1	0.3
Dichlofluanid	0	0.302	15	2.0
Diethofencarb	3	0.096~0.141	5.0	3.0

¹⁾ Maximum residue limit.

²⁾ Provisional MRL.

³⁾ Small classification

⁴⁾ Large classification

Continued

Pesticides	No. of Positive sample	Detection range (mg/kg)	MRLs ¹⁾ (Japan)	MRLs ¹⁾ (Korea)
Difenoconazole	0	-	0.5	0.3 ³⁾
Diflubenzuron	0	-	1.0	1.0 ³⁾
Dimethomorph	2	0.035~0.198	3	1.0
Endosulfan	0	-	0.5 ²⁾	0.1 ³⁾
Fenpropathrin	2	0.102~0.111	2	1.0
Fenvalerate	0	-	1.0	1.0
Fludioxonil	5	0.064~0.128	2	0.7
Flufenoxuron	0	-	0.5	0.05 ³⁾
Fluquinconazole	15	0.054~0.269	0.01 ²⁾	0.7
IBP(Iprobenfos)	0	-	0.01 ²⁾	0.2 ⁴⁾
Imidacloprid	0	-	1 ²⁾	1.0
Indoxacarb	1	0.032	0.5 ²⁾	0.2 ³⁾
Isoprothiolane	0	-	0.01 ²⁾	0.2 ⁴⁾
Kresoxim-methyl	0	-	3 ²⁾	0.2 ³⁾
Lufenuron	0	-	0.5	0.2 ³⁾
Methomyl (Thiodicarb)	1	0.02	0.5 ²⁾	0.2
Myclobutanil	0	-	1.0	1.0

¹⁾ Maximum residue limit.

²⁾ Provisional MRL.

³⁾ Small classification

⁴⁾ Large classification

Continued

Pesticides	No. of Positive sample	Detection range (mg/kg)	MRLs ¹⁾ (Japan)	MRLs ¹⁾ (Korea)
Procymidone	20	0.009~0.467	5	5.0
Pyraclostrobin	1	0.048	0.3	1.0
Pyridaben	5	0.022~0.175	1.0	0.05 ³⁾
Pyrimethanil	2	0.227~0.241	2	1.0
Pyriproxyfen	2	0.197~0.604	1	2.0
Tebuconazole	0	-	1	0.2
Tebufenozide	0	-	1 ²⁾	0.1 ³⁾
Tebufenpyrad	0	-	0.5	0.1 ³⁾
Teflubenzuron	0	-	0.5	0.2 ³⁾
Tetraconazole	2	0.021~0.100	1	2.0
Tetradifon	0	-	1 ²⁾	1.0
Thiacloprid	0	-	1 ²⁾	1.0
Thiamethoxam	2	0.043~0.072	0.5 ²⁾	0.2
Tolyfluanid	1	0.120	3 ²⁾	2.0
Triflumizole	6	0.046~0.097	2.0	2.0
Vinclozolin	2	0.033~0.230	3 ²⁾	3.0

¹⁾ Maximum residue limit.

²⁾ Provisional MRL.

³⁾ Small classification

⁴⁾ Large classification

Table 14. Quantity of pesticides residue in egg plant

Pesticides	No. of Positive sample	Detection range (mg/kg)	MRLs ¹⁾ (Japan)	MRLs ¹⁾ (Korea)
Acetamiprid	6	0.040~0.101	5	0.5
Acrinathrin	0	-	0.5	0.3 ³⁾
Azoxystrobin	6	0.016~0.036	2	0.7
Bifenthrin	0	-	0.5	0.1 ³⁾
Boscalid	0	-	2	0.3 ³⁾
Carbendazim	2	0.173~0.221	3 ²⁾	0.5
Chlorfenapyr	13	0.008~0.075	1	0.5
Chlorothalonil	0	-	2	3.0
Chlorpyrifos	0	-	0.2	0.2
Clothianidin	3	0.038~0.082	1	0.3
Cyazofamid	0	-	0.5	0.5 ³⁾
Cyhalothrin	0	-	0.5	0.5
Cypermethrin	0	-	0.5	0.2
Deltamethrin	0	-	0.5	0.2
Diazinon	0	-	0.1	0.1
Dichlofluanid	0	-	15	1.0
Diethofencarb	0	-	5.0	1.0

¹⁾ Maximum residue limit.

²⁾ Provisional MRL.

³⁾ Small classification

⁴⁾ Large classification

Continued

Pesticides	No. of Positive sample	Detection range (mg/kg)	MRLs ¹⁾ (Japan)	MRLs ¹⁾ (Korea)
Difenoconazole	0	-	0.01 ²⁾	0.3 ³⁾
Diflubenzuron	0	-	1 ²⁾	1.0 ³⁾
Dimethomorph	0	-	1.5	0.1 ³⁾
Endosulfan	0	-	0.5 ²⁾	0.1
Fenpropathrin	0	-	2	0.2 ³⁾
Fenvalerate	0	-	1.0	1.0
Fludioxonil	1	0.087	2	0.2
Flufenoxuron	0	-	2	0.05 ³⁾
Fluquinconazole	0	-	0.01 ²⁾	0.1 ³⁾
IBP(Iprobenfos)	0	-	0.01 ²⁾	0.2 ⁴⁾
Imidacloprid	3	0.040~0.136	0.5 ²⁾	1.0
Indoxacarb	0	-	0.5 ²⁾	0.2 ³⁾
Isoprothiolane	0	-	0.01 ²⁾	0.2 ⁴⁾
Kresoxim-methyl	0	-	3 ²⁾	0.2 ³⁾
Lufenuron	0	-	0.5	0.2 ³⁾
Methomyl (Thiodicarb)	3	0.029~0.126	0.5 ²⁾	0.2
Myclobutanil	0	-	1.0	1.0

¹⁾ Maximum residue limit.

²⁾ Provisional MRL.

³⁾ Small classification

⁴⁾ Large classification

Continued

Pesticides	No. of Positive sample	Detection range (mg/kg)	MRLs ¹⁾ (Japan)	MRLs ¹⁾ (Korea)
Procymidone	16	0.013~0.243	5	2.0
Pyraclostrobin	0	-	1.4	0.1 ³⁾
Pyridaben	15	0.012~0.388	1.0	0.05 ³⁾
Pyrimethanil	1	0.241	1	2.0
Pyriproxyfen	0	-	1	1.0
Tebuconazole	0	-	0.5	0.2 ³⁾
Tebufenozide	0	-	1 ²⁾	0.1 ³⁾
Tebufenpyrad	0	-	0.5	0.1 ³⁾
Teflubenzuron	0	-	0.5	0.2 ³⁾
Tetraconazole	1	0.014	1 ²⁾	0.2 ³⁾
Tetradifon	0	-	1 ²⁾	1.0 ³⁾
Thiacloprid	0	-	1 ²⁾	0.1
Thiamethoxam	16	0.034~0.186	0.5 ²⁾	0.2
Tolyfluanid	0	-	0.01 ²⁾	0.5 ³⁾
Triflumizole	0	-	1.0	1.0
Vinclozolin	0	-	0.01 ²⁾	1.0 ³⁾

¹⁾ Maximum residue limit.

²⁾ Provisional MRL.

³⁾ Small classification

⁴⁾ Large classification

2. Dinotefuran 간편 분석법 정립

가. 표준물질의 검량선

Dinotefuran의 농도를 정량하기 위하여 표준용액을 단계별로 조제하여 검량선을 작성한 결과 직선성을 나타내었으며 Fig 7과 같다. 유의수준을 보여주는 R²값은(correlation) 0.99935로 높은 유의성을 나타내었다.

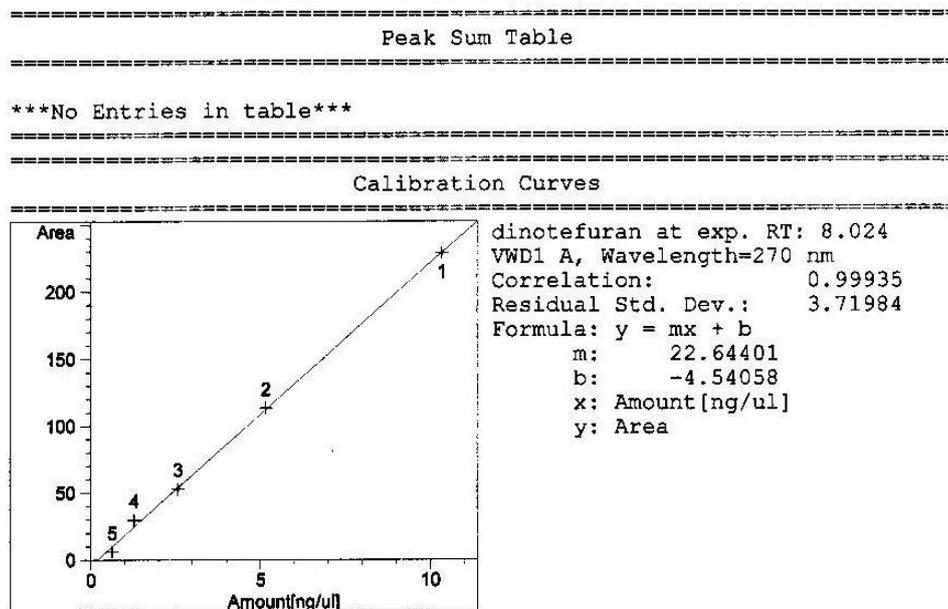


Fig. 7. Calibration curve of Dinotefuran standard by HPLC-UVD

나. 분석법의 회수율 및 검출한계

회수율 실험은 농약을 처리하지 않은 파프리카 시료에 Dinotefuran을 2 mg/kg 수준으로 spiking한 후 시료분석 방법과 동일하게 3반복으로 실시하였다.

본 실험방법에 의한 회수율은 Table 15에 나타내었다. 평균 회수율은 98.8 % 이었으며 변이계수는 2.84이었다. 이 값은 분석법의 적합성 판단기준인 회수율 기준 70 ~ 120 %에 부합되는 적정범위로 적합한 분석방법이라고 판단하였다. Dinotefuran의 최소검출량은 0.305 ng이었으며, 검출한계는 0.061 mg/kg 이었다.

Fig 8에 표준물질의 Chromatogram과 파프리카 시료로 실험한 회수율에 대한 Chromatogram을 나타내었다.

Table 15. Recovery of Dinotefuran

Injection concentration (mg/kg)	Recovery concentration (mg/kg)	Recovery (%)	Mean	Standard deviation	CV ¹⁾
2.0	2.032	101.6	98.8	2.80	2.84
2.0	1.974	98.7			
2.0	1.920	96.0			

¹⁾ Coefficient of variation

다. Dinotefuran 분석법 적용

식품공전에 등재되어 있는 Dinotefuran의 기존 분석법은 여과와 액액 분배 등의 정제 전 여러 가지 방법이 포함되어 있다. 이 실험에서 정립한 분석법의 경우 기존 분석 방법의 번거로운 부분을 제거했으며, 정립

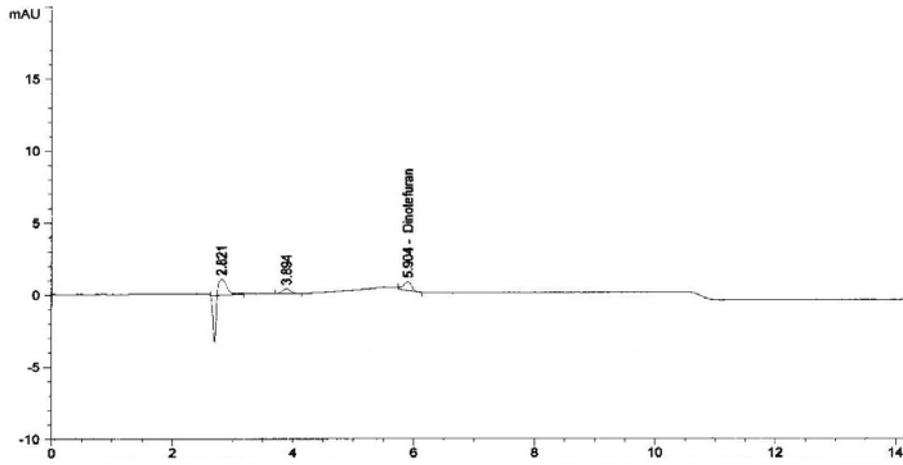
한 방법으로 회수율 테스트 결과 기존의 다중농약 다성분 시험법에 포함될 수 있도록 분석법을 적용하였다.

경남에서 관리되고 있는 파프리카 수출 농가 중에서 57농가를 대상으로 분석하였으며, 총 57건 중에 40건이 검출되어 검출 비율은 70.2%이었다.

분석결과 0.061 mg/kg~1.592 mg/kg 이 검출되었으며, 일본의 허용기준이 3.0 ppm, 우리나라의 허용기준이 2.0 ppm로 모두 적합하였다.

이제까지는 다중농약 다성분 시험법에 포함되어 있지 않아서 관리되지 않았지만, 앞으로 이 분석법을 적용하여 수출에 적합한 농산물이 생산되도록 꾸준한 모니터링이 유지되어야 하겠다.

Standard



Recovery (Paprika)

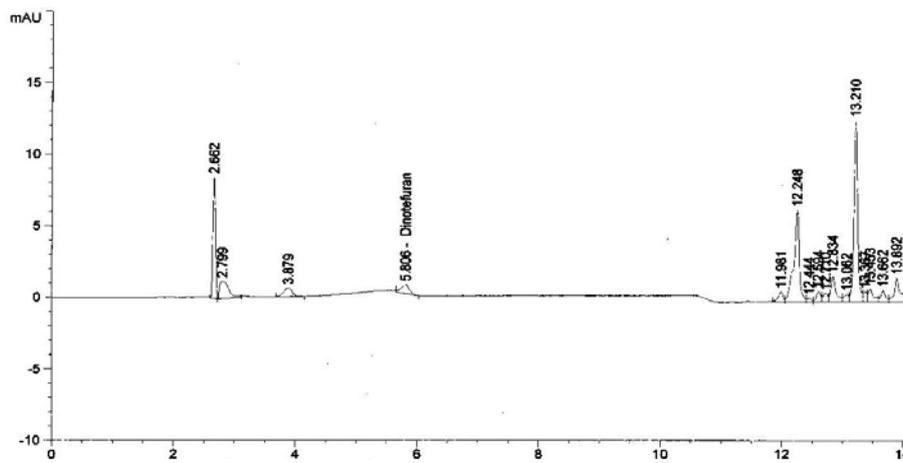


Fig. 8. Liquid chromatogram of Dinotefuran separated by HPLC-UVD

IV. 결 론

수출농업의 시대에서 농산물에 경쟁력을 갖추고 원활한 통관을 위해서는 수출용으로 재배되는 작물의 경우 상대국에서 허용하는 농약이나 농약잔류 허용기준 등을 고려하여 관리하여야 하므로, 수출 대상 농산물의 농약사용실태를 파악하여 수출에 적합한 농산물이 생산되고 있는지를 확인하였다. 그리고 다중농약 다성분 시험법에 없는 농약을 선정하고, 간편한 농약분석법을 만들어 수출농산물의 안전성을 제고하고자 하였다.

본 연구에서는 2007년 1월부터 2008년 12월까지 경남지역에서 생산되는 대일 수출 농산물 중 과채류 품목을 중점적으로 조사하였으며, 파프리카는 342건, 토마토는 141건, 가지의 경우 96건에 대한 50성분의 농약의 잔류량을 분석한 결과이다. 또한 다중농약 다성분 시험법에 포함되어 있지 않는 농약 중에서 dinotefuran을 선정하여 분석한 결과는 다음과 같다.

분석법의 타당성 검증을 위한 각 농약 및 작물별 회수율 시험에서 71~119 % (cv는 0.3~9.7 %) 범위로 양호한 수준을 나타냈으며, 검출한계는 최소 0.001 mg/kg부터 최대 0.274 mg/kg 수준이었다.

수출농산물에 대한 농약잔류실태조사결과 파프리카의 경우 검출비율은 83.0 % 이었으며, 검출빈도는 Tetraconazole > Chlorfenapyr > Imidacloprid > Thiamethoxam > Acetamiprid 이었다. 분석한 시료 중 1건은 일본에 허용기준이 없는 Difenconazole이 검출되어 일본수출 부적합이었다. 토마토에서 검출된 농약은 Procymidone > Fluquinconazole > Acetamiprid > Clothianidin > Azoxystrobin, Chlorfenapyr 순이며, 56.7 %의 검출률을 나타냈다. 그 중에서 두 번째로 많이 검출된 성분인

Fluquinconazole의 경우 일본에 허용기준이 설정되어있지 않아 허용기준 0.01ppm으로 일본수출에 부적합하였다. 가지의 경우 전체 조사건수 중 65.6 %가 검출 되었으며, 그 빈도는 Procymidone, Thiamethoxam> Pyridaben> Chlorfenapyr> Acetamiprid, Azoxystrobin로 나타났다. 토마토 1건과 가지 3건에서 Pyridaben이 국내기준 이상으로 검출되어 국내 부적합이었으며, 일본에는 허용기준이 설정되어있어 적합이었다.

Dinotefuran은 파프리카 57점 중 70.2 %가 검출되었으며, 국내·일본 허용기준에 모두 적합한 농산물이었다.

같은 작물일지라도 국가마다 등록농약 및 잔류허용기준이 서로 달라 농약사용이 제한적이다. 우리나라는 일본정부와의 꾸준한 협상으로 의견을 피력하고 관철시키는 동시에, 생산자에 대한 교육 등의 꾸준한 노력이 필요하며, 생산자는 수출하고자하는 나라에 맞춰서 농약을 사용하여 작물을 생산한다는 인식 전환이 필요하겠다.

V. 요약

수출농산물의 경쟁력을 높이고 원활한 통관을 위해서는 수출용으로 재배되는 작물의 경우 상대국에서 허용하는 농약이나 농약잔류 허용기준 등을 고려하여 관리하여야 한다. 이를 위해 경남지역의 수출 대상 농산물 중 과채류 품목의 농약사용실태를 조사하여 수출에 적합한 농산물이 생산되고 있는지를 파악함으로써 수출농산물의 안전성을 제고하고자 하였다.

파프리카 342건, 토마토 141건, 가지 96건에 대한 50성분의 농약 잔류량을 분석한 결과와, 다중농약 다성분 시험법에 포함되어 있지 않는 농약 중 dinotefuran을 선정하여 간편한 단성분 분석법을 정립하였으며, 이를 이용하여 분석한 결과는 다음과 같다.

분석법의 타당성 검증을 위한 각 농약 및 작물별 회수율 시험에서 71~119 % (cv는 0.3~9.7 %) 범위로 양호한 수준을 나타냈으며, 검출한계는 최소 0.001 mg/kg부터 최대 0.274 mg/kg 수준이었다.

수출농산물에 대한 농약잔류실태조사결과 파프리카의 경우 검출비율은 83.0 % 이었으며, 검출빈도는 Tetraconazole > Chlorfenapyr > Imidacloprid > Thiamethoxam > Acetamiprid 이었다. 분석한 시료 중 1건은 일본에 허용기준이 없는 Difenconazole이 검출되어 일본수출 부적합이었다. 토마토에서 검출된 농약은 Procymidone > Fluquinconazole > Acetamiprid > Clothianidi > Azoxystrobin, Chlorfenapyr 순이며, 56.7 %의 검출률을 나타냈다. Fluquinconazole은 일본에 허용기준이 설정되어있지 않아 일본수출에 부적합하였다. 가지의 경우 전체 조사건수 중 65.6 %가 검출 되었으며, 그 빈도는 Procymidone, Thiamethoxam > Pyridaben > Chlorfenapyr >

Acetamiprid, Azoxystrobin로 나타났다. 토마토 1건과 가지 3건에서 Pyridaben이 국내기준 이상으로 검출되어 국내 부적합이었으며, 일본에는 허용기준이 설정되어있어 적합이었다.

Dinotefuran은 다중농약 다성분 시험법에 포함되어 있지 않아 분석에 번거로움이 많았다. 간편한 단성분 분석법을 정립하였으며 분석법의 적용을 위하여 회수율을 실험한 결과 평균회수율 98.8%로 적합한 분석방법으로 판단되었다. 이와 같은 방법으로 분석한 결과 Dinotefuran은 파프리카 57점 중 70.2 %가 검출되었으며, 국내·일본 허용기준에 모두 적합한 농산물이었다.

경남지역 수출농산물은 주로 일본에 수출되며, 농약 사용실태조사결과 전체 분석건수 중 2.5%가 일본수출 부적합으로 대부분 일본 수출에 적합하였다.

참고문헌

1. www.kati.net 농수산물유통공사. 수출입통계자료.
2. 이미경, 홍무기, 박건상, 최동미, 임무혁, 이서래. 국제기구 및 외국에서 농산물중 농약잔류 허용기준의 설정절차 (Procedures in Establishing Residue Limits of Pesticides on Food Crops in Codex Alimentarius Commission and Foreign Countries). 한국환경농학회지. 2005. 24(1):45-55.
3. www.kati.net 농수산물유통공사. 수출지원정보.
4. 한국산 농산물 해외유통 실태조사. 2005. 농수산물유통공사.
5. 식품공전. 2008. 식품의약품안전청.
6. 수출농산물 농약안전사용기술. 2008. 농촌진흥청 농업과학기술원.
7. www.kati.net 농수산물유통공사. 일본포지티브 리스트 제도.
8. http://10.102.3.40/ApiMate/ForLogin/10_login.asp
국립농산물품질관리원 경남지원.
9. 이희동, 임양빈, 권혜영, 김진배, 경기성, 박승순, 오병렬, 임건재, 김장억. 시설재배에서의 박과 과채류 중 살포농약의 잔류특성. 농약과학회지. 2005. 9(4):359~365.
10. 오경석, 임양빈, 오홍규, 이병무, 경기성, 김남숙, 김백연, 김정원, 류갑희. 농약사용 지표개발을 위한 과채류 농약사용실태 조사분석. 농약과학회지. 2003. 7(1):66~73.
11. 이미경, 황재문, 이서래. 남부지역 시설채소 재배 농가의 농약 사용 실태. 농약과학회지. 2005. 9(4):391~400.
12. 농약사용지침서. 2008. 한국작물보호협회.

13. The Pesticide Manual. C D S Tomlin. p. 336.
14. Philip, W. Lee. Handbook of residue analytical methods for agrochemicals 1. 2003. p.13-17.
15. 농약관리법령 고시 예규집. 2001. 농촌진흥청. p. 242-246.
16. FAO, Joint FAO/WHO food standards programme. Codex Alimentarius commission, pesticide residues in food-methods of analysis and sampling. 2A(1). 2000. p.39-47.
17. FDA, Pesticide analytical manual. Vol. I . Section 103: METHOD APPLICATION IN REGULATORY ANALYSIS(103-1). 1999.
Internet available at <http://cfsan.fda.gov/~acrobat/chapter1.pdf>.
18. Maximum residue limits(MRLs) list of Agricultural chemicals in foods <http://www.m5.ws001.squarestart.ne.jp/foundation/search.html>.
19. 김숙향. 풋고추에서 몇 가지 농약의 생물학적 반감기. 동아대학교 대학원. 석사학위논문. 2005. p. 23.

Usage status investigation and residual analysis of pesticides commonly used for export agricultural products from Gyeongnam area

Eun Ju Yoo

*Major of Horticultural Bioscience,
Graduate school of industrial engineering,
Pusan National University*

Abstract

To enhance competitive-power for export agricultural products and smooth custom processing, it is required to manage cultivating crops to be exported with consideration of acceptable pesticides or acceptable limit for residual pesticides set by import countries. For this, investigate usage status of pesticides for vegetables from the Gyeongnam area agricultural products that

will be exported, and grasp whether agricultural products acceptable for export are produced, so that intend to raise the safety of export agricultural products.

With the result from the analysis of 50 components pesticides residual amount for the 342 items of paprika, 141 items of tomato, and 96 items for eggplant, select dinotefuran from the pesticides not included in multi-component test method for multi-type pesticides. and set up simple multi-component analysis method. The analysis result using this analysis method is following.

In recovery test for each pesticides and corps to prove feasibility of analysis method, the range of ration was 71~119 % (0.3~9.7 % for cv), which was favorable level. And limit of detection was from minimum 0.001 mg/kg to maximum 0.274 mg/kg.

In the result of pesticides residual status investigation for export agricultural product, detection ratio for paprika was 83.0 %, and it detection frequency was Tetraconazole > Chlorfenapyr > Imidacloprid > Thiamethoxam > Acetamiprid. One sample from analyzed samples was not acceptable for export to Japan, as Difenconazole was detected that does not in Japan allowance standard. Pesticides detected from tomato was Procymidone > Fluquinconazole > Acetamiprid > Clothianidin > Azoxystrobin, Chlorfenapyr in order, and its detection ratio showed as 56.7 %. As Fluquinconazole was not set allowance limit in Japan, it was unsuitable for Japan export. For eggplant, 65.6 % of all samples are detected, and their frequency showed as Procymidone, Thiamethoxam > Pyridaben > Chlorfenapyr > Acetamiprid, Azoxystrobin. From one tomato sample and three eggplant samples, Pyridaben was detected above domestic standard, so that it was not acceptable for domestic, but acceptable for Japan as its allowance standard was set.

Because Dinotefuran was not included in multi-component analysis method by one process for various pesticides, there were much troublesome in analysing. Therefore, defined simple uni-component analysis method, which was considered as acceptable analysis method as its average recovery was 98.8 % from the result of retrieval ratio test for analysis method apply. In analyzed result with such method, Dinotefuran was detected from 70.2 % of 57 samples of paprika, and was acceptable agricultural product for both domestic and Japan allowance limit.

Export agricultural products from Gyeongnam area were mainly exported to Japan. And from investment result for pesticides usage status, most of them were acceptable for the export to Japan with 2.5 % of all analyzed samples were not acceptable though.