

이 학 석 사 학 위 논 문

친환경자재에 잔류하는
유해물질 분석

2009 년 8 월

부 산 대 학 교 산 업 대 학 원

원 예 생 명 과 학 전 공

문 경 미

이 학 석 사 학 위 논 문

친환경자재에 잔류하는
유해물질 분석

지도교수 최영환

2009 년 8 월

부산대학교 산업대학원

원예생명과학전공

문 경 미

문경미의 이학석사학위 논문을 인준함

2009 년 8 월

위원장 인

위 원 인

위 원 인

목 차

I. 서론	1
II. 친환경농업 사용자재의 실태	3
1. 친환경농업 사용자재의 특성	3
2. 친환경농업 사용자재의 유통현황 및 종류	5
3. 친환경농업 자재의 문제점 및 선택과 사용요령	7
III. 재료 및 방법	9
1. 실험 재료	9
가. 대상 시료	9
나. 표준물질 및 시약	9
다. 실험대상 성분선정	12
라. 분석장비	16
2. 실험 방법	16
가. 시료 조제	16
나. 분석 방법	16
1) 전처리 방법	16
가) 친환경 액비 전처리 방법	16
나) 친환경 퇴비 전처리 방법	17
다) 친환경농업 재배 토양 전처리 방법	18
2) 기기분석 조건	20

다. 농약 표준물질 그룹편성	24
IV. 결과 및 고찰	25
1. 표준물질의 검량선	25
2. 표준물질 잔류분석법의 회수율 및 검출한계	28
3. 친환경 액비 분석	39
4. 친환경 퇴비 분석	41
5. 친환경농업 재배 토양 분석	42
V. 결 론	46
VI. 요 약	48
참고 문헌	50
ABSTRACT	54

List of Tables

Table 1. Agricultural materials for environmental-friendly agricultural production	5
Table 2. Pesticide, fertilizers and environmental-friendly agricultural materials	6
Table 3. Standards information of pesticides	11
Table 4. Classification of pesticides and special quality	13
Table 5. Analytical conditions for Accelerated Solvent Extractor	20
Table 6. Analytical conditions for Gas Chromatography by μ -ECD	21
Table 7. Analytical conditions for Gas Chromatography by NPD	22
Table 8. Analytical conditions for High Performance Liquid Chromatography	22
Table 9. Analytical conditions for Gas Chromatography mass spectrometry	23
Table 10. Analytical conditions for High Performance Liquid Chromatography mass spectrometry (Carbendazim)	23
Table 11. Classification of compounds by detector's sensitivity	24
Table 12. Calibration curve of pesticides detected in liquid fertilizer, compost and soil	25
Table 13. Recovery percentage and minimum detection amount(MDA) of pesticides	29

Table 14. Physico-chemical properties and toxicological data of carbendazim	40
Table 15. Residual concentration of pesticides in compost for EFAP	42
Table 16. Residual concentration of pesticides in soil for EFAP	43

List of Figures

Fig. 1. Gas chromatogram of E1 group pesticides separated by GC-ECD of standard compounds (A) and extraction from compost (B)	32
Fig. 2. Gas chromatogram of E2 group pesticides separated by GC-ECD of standard compounds (A) and extraction from compost (B)	33
Fig. 3. Gas chromatogram of N1 group pesticides separated by GC-NPD of standard compounds (A) and extraction from compost (B)	34
Fig. 4. Gas chromatogram of N2 group pesticides separated by GC-NPD of standard compounds (A) and extraction from compost (B)	35
Fig. 5. Liquid chromatogram of L1 group pesticides separated by HPLC-UVD of standard compounds (A) and extraction from compost (B)	36
Fig. 6. Liquid chromatogram of L2 group pesticides separated by HPLC-UVD of standard compounds (A) and extraction from compost (B)	37
Fig. 7. Liquid chromatogram of L3 group pesticides separated by HPLC-FLD of standard compounds (A) and extraction from compost (B)	38
Fig. 8. Two enantiomers of endosulfan and its metabolite	45

I. 서론

최근 국민 경제가 발전하고 소득수준이 향상되면서 소비자들은 고품질 안전농산물을 요구하고 있으며, 비록 가격이 일반농산물에 비해 비싸다고 하여도 건강과 환경보전을 위하여 유기농산물 등 친환경농산물을 소비하려는 경향이 차츰 증가하고 있다. 일반 관행농업을 실천하던 농업인들도 수입개방에 대응한 우리농업의 활로를 친환경농업으로 인식하고 점차 친환경농업으로 전환하고 있으며, 이로 인해 친환경농업을 실천하는 농업인과 친환경농산물 생산량이 매년 증가하고 있다.^{1,2,3,4)}

친환경농업은 생태계의 물질순환시스템을 활용하여 농약안전사용기준과 작물별 표준시비량을 준수하여 환경을 보전하고, 병해충종합관리(IPM), 작물양분종합관리(INM), 천적과 생물학적 방제기술의 이용, 윤작 등을 이용하여 농업환경을 지속적으로 보전하는 포괄적인 개념인데 유기농업과 저투입농업으로 크게 구분할 수 있다.²⁾ 유기농업은 화학비료, 유기합성농약(농약, 성장조절제, 제초제), 가축사료첨가제 등 화학합성물질을 전혀 사용하지 않고 유기물과 자연광석 등 자연적인 자재만을 사용하여 농산물을 생산하는 농업이며, 저투입농업은 병해충종합관리 기술 실천으로 농약사용량을 절감하고, 작물양분종합관리 기술 실천으로 화학비료 사용량을 절감하는 등 화학합성물질 사용 최소화로 농업환경오염을 경감하고 자연생태계를 유지·보전하여 보다 안전한 농산물을 생산하는 농업이다.²⁾

친환경 자재 중 유기질비료 5점, 목초액 3점, 현미식초 3점, 미생물제 20점을 대상으로 잔류농약을 조사한 결과 시중에서 미생물제 비료로 등록되어 판매되고 있는 2종에서 cypermethrin, fenarimol이 검출되었다.⁵⁾ 또한 친환경 인증농가에서 생산한 농산물에서 잔류농약이 검출되어 친환경농산물에 대한 소비자의 신뢰도 저하, 인증농가 행정조

치, 재배지 오염 등 정신적·물질적 피해를 입은 사례가 있었다.⁶⁾

농산물 생산증가와 질적 향상, 생산비 절감에 따른 경제적 효과를 높이기 위하여 병·해충 및 잡초 방제는 필수적이며, 이를 위해 물리적, 화학적, 생물학적 방제 수단이 다양하게 강구되고 있다. 이중 화학적 방제 즉 농약은 현대농업에 없어서는 안 될 중요한 농업자재로 인식되어 왔으며, 인구증가에 따라 농산물 수요의 증가로 농약의 생산 및 사용은 해마다 증가되고 있다.⁷⁾

농약은 일정기간 작물체에 잔류하여 약효를 지속시키는 반면 생산물에 잔류하여 식품오염과 환경오염으로 국민의 보건을 위협하는 양면성을 내포하고 있다.⁸⁾ 또한 농약은 생물체내의 지방조직에 축적하여 만성중독을 유발할 가능성이 있기 때문에 사회적인 문제를 야기시키고 있으며, 국내뿐만 아니라 국제적으로도 관심의 대상이 되고 있다.^{9,10)}

따라서 농산물 안전성에 관련한 국제기구에서도 각종 오염물질에 대한 규제기준을 강화하고 있는 추세로 국제적으로는 국제식품규격위원회(Codex)를 중심으로 유기농업과 유기축산의 생산기준이 제정되어 있고, 여기에 쓰일 수 있는 자재의 목록이 만들어져 있다.¹¹⁾ 우리 정부도 친환경농업 사용자재에 대한 관리 방안을 마련하여 추진하고 있으며, 국내에 이미 수많은 자재들이 자가 제조나 친환경농업단체 등을 통하여 농가에서 사용, 농업기술센터에 의해 보급·사용되고 있다.^{12,13)}

따라서 본 연구에서는 경남지역 친환경농업 실천농가에서 사용하고 있는 다양한 친환경 자재인 액체비료와 퇴비, 토양을 수집하여 친환경 자재별 그 특성에 맞는 잔류 농약분석을 하여 친환경 농산물의 안전성 강화로 친환경농업의 발전 방향을 제시하고자 한다.

II. 친환경농업 사용자재의 실태

1. 친환경 농업자재의 특성

친환경농업기술은 친환경자재와 불가분의 관계에 있다. 생명의 기본 요소인 태양과 물, 토양도 자재의 일종이라 말할 수 있으며, 작물의 생장을 촉진시키거나 병충해를 관리하거나 억제시키는 농자재(즉 관행재배에서 농약과 비료로 통용되는 농자재)도 친환경자재가 될 수 있다.

친환경농산물 사용기준에서의 허용자재는 유기농산물, 무농약농산물에서는 화학농약이나 화학비료를 사용할 수 없다. 친환경자재는 친환경농업육성법상의 친환경농업육성법시행규칙 제7조에 유기농산물, 무농약농산물, 저농약농산물 생산 시 사용가능한 자재로 구분하여 그 사용기준을 정하고 있으며 무농약농산물의 병해충관리를 위하여 사용이 가능한 자재는 유기농산물 기준과 같다. 또한 저농약농산물은 유기합성제초제를 제외한 농약을 사용할 수 있다.

친환경농업에 사용되는 자재들은 그 기능이 매우 복합적이어서 농업 이외에도 다방면에서 사용된다는 특징을 가지고 있다.

친환경자재라 함은 친환경농산물 생산을 위해 사용될 수 있는 자재로써 인축과 자연에 해가 없으며 농작물에 양분공급, 병해충억제 및 생육촉진 등에 이용되는 환경친화적 물질을 말한다. 유기농산물생산을 위해 사용될 수 있는 자재는 더욱 제한적인 바, 화학적 공정을 거친 자재는 제외된다.

농업환경보전과 농약·비료 사용으로 인한 환경오염 경감 등을 위해 정부에서 환경친화적인 농업을 지원함에 따라 천연물질 등 농약적·비료적 효능을 기대하는 다양한 형태의 검증되지 않은 친환경 유사자재들이

유통되고 있다. 이들 자재는 병해충 발생 억제, 작물양분공급, 생육촉진 강화 등 대부분이 기존의 비료나 농약적 효과 또는 비료와 농약의 효과를 동시에 발현하는 것을 목적으로 한다. 또한 대개 사용목적이 광범위하고 대부분 유기성 자재라서 주성분의 최소량 또는 유해성분의 최대량에 대한 객관적인 규제제시가 어려우며, 약효발효 주성분과 살충·살균 효과가 불분명하여 만병통치약으로 과대선전 되는 사례가 많다.²⁾

친환경자재는 자연으로부터 원료물질을 추출하여 제조하므로 즉 토양 미생물을 부엽토 등에서 채취하여 쌀겨, 흑설탕 등으로 배양, 이에 따라 엄격히 정형화된 제조원료, 공정, 사용방법이 없는 경우가 많고 자가제조가 아닌 경우에도 제조업체별로 상이한 공정과 독특한 제조방법을 채택하여 특허의 형태로 등록을 하는 특성이 있다.

친환경농업육성법상의 친환경자재는 농업인이 생산한 농산물에 단지 유기농산물이나 무농약농산물이라고 표시할 수 있는 권한을 부여받을 뿐이고 농업인을 대상으로 판매행위를 하려면 별도로 농약관리법이나 비료관리법의 통제를 받아야 한다. 비료관리법상의 비료라 함은 식물에 영양을 주거나 식물의 재배를 돕기 위하여 흙에서 화학적 변화를 가져오게 하는 물질과 식물에 영양을 주는 물질을 말한다. 농약관리법상의 농약이라 함은 균, 곤충, 응애, 선충, 바이러스, 잡초, 기타 농림수산식품부령이 정하는 동식물(병해충)의 관리에 사용되는 살균제, 살충제, 제초제 기타 농림수산식품부령이 정하는 약제와 농작물의 생리기능을 증진하거나 억제하는데 사용되는 약제를 말한다. 이상의 규정에 의하면 토양이나 작물체에 투여되는 모든 농자재는 비료나 농약관리법에 귀속 받을 수밖에 없다. 그러므로 친환경자재는 친환경농업육성법에서 인정받아도 그 친환경자재가 농약적인 기능이 있으면 농약으로 등록해야하며 비료적인 기능이 있으면 비료로 등록하여야 한다. 친환경농자재에 대한 별도의 관리규정

이 설정되기 전까지는 친환경농자재의 관리와 활용에 대한 혼란은 계속 될 수밖에 없다.

2. 친환경 농업자재의 유통현황 및 종류

친환경 농업자재의 유통경로를 보면 산야초 등 순수한 자연산물을 재 취, 자가제조 하거나 작목반을 통해 공동생산 공급하는 형태가 있고, 농 자재 생산업체가 직접 공급·판매하거나 농협 또는 농약상 등 농자재 도·소매상을 통해 주로 공급하며, 친환경농업 단체에서 회원용으로 공 급하기도 하는 등 경로가 다양하다. 친환경농자재의 종류는 친환경농업 육성법 시행규칙에 고시되어 있으며, 농약적 효과와 비료적 효과로 구분 하면 대략 반반 정도이다. 주요자재의 연간 생산량은 목탄 7,400톤, 목초 액 7,500톤, 키토산 86톤이다. 이들 자재를 용도별로 대별하면 Table 1에 서 보는바와 같다.²⁾

Table 1. Agricultural materials for environmental-friendly agricultural production

용도	자재의 종류
농약	목초액, 키토산, 산화전위수, 바이오그린활성수, 현미식초
비료성분공급	수용성인산, 그린칼슘, 아미노산, 청초액비
농약+비료효과	천혜녹즙, 한방영양제, 토착미생물배양제, 유산균
생육촉진	미네랄 A·B·C·D, 과일효소, 바로돈, 천연식초
토양개량	목탄, 피트모스, 맥반석
기타	담 배추출물, 발효깨묵, 해조류 추출물

Table 1 이외에도 수많은 물질들이 친환경농업 유사자재로 사용되고 있

으며, 그중 목초액·키토산 등 일부 농자재는 미량요소·4중복합비료 원료로 공급되거나, 토양미생물제제 등으로 유통되고 있는 실정이다. 친환경 농자재와 기존 등록된 농약 및 비료와의 차이점을 비교해 보면 Table 2와 같이 구분된다.²⁾

Table 2. Pesticide, fertilizers and environmental-friendly agricultural materials

농약·비료	친환경자재
구분·효능 명확	특성·유효성분 불분명
대량생산공장	소량 주문 개인생산
확실한 유통경로	다양하고 임의적 경로(업체, 자가제조, 작목반 등)
품질관리용이	품질관리 곤란

친환경 농업자재의 종류는 다양하다. 농가가 비료나 농약대신 사용하는 농자재는 구입 또는 자가제조하는 형태로 토양개량제나 농약 대응으로 사용하는 농자재는 목초액, 해초추출물, 식물추출물, 어류추출물, 계분가공비료, 유황, 현미식초, 키토산, 부식산, 고삼추출물, 데리스추출물, 차나무추출물, 제충국추출물, 맥반석, 활성탄 미생물제, 석회보르도액 한약제 추출물 등으로 다양하다.

이중 목초액, 현미식초, 키토산 등은 구입비중이 높고 다양한 상표명으로 출시되고 있으며, 반면 천혜 녹즙, 한방영양제 등은 자가제조 비율이 높은 편이다.

실제적으로 키토산, 목초액, 미생물제제, 천연물질, 아미노산 등 대부분의 친환경자재는 비료관리법상의 미량요소나 4중복비의 공정규격으로 등

록되어 있다. 왜냐하면 비료법의 4중복비나 미량요소를 등록하기 위해서는 비교적 간단한 공정규격, 설비와 재배실험만을 거치면 되지만 농약으로 등록하려면 원제등록과 제품등록을 해야 하므로 농업계 대기업을 제외하고는 농약으로 등록하기가 거의 불가능하다.¹⁴⁾

2009년 2월 농촌진흥청에 친환경유기농자재 목록 공시현황 보면 작물병해관리용자재 79, 작물병해충관리용자재 5, 작물생육용자재 212, 작물충해관리용자재 78, 토양개량 및 작물생육용자재 253, 토양개량용자재 20, 기타자재 2건을 포함 총 649개의 목록이 공시되어 있으며 40개의 제조업체가 있다.¹⁵⁾

3. 친환경 농업자재의 문제점 및 선택과 사용요령

친환경농업에 사용될 수 있는 자재는 사용목적이 포괄적이고 함유된 성분도 복잡적이며, 효과발현이 일정치 않는 등 시험결과 재현성이 없는 문제가 있다. 품질인증시 사용한 자재에 대한 확인이 곤란하고 품질에 대한 감시감독 주체가 없어 이들 자재의 품질관리가 어렵다. 작물의 종류, 재배조건, 제조원, 투입량, 제조방법, 토양 및 기상여건 또는 생산자의 재배기술에 따라 효과의 변이폭이 심하여 객관성 있는 품질기준 설정 또한 곤란한 실정이다.

친환경자재의 효과에 대한 견해는 관련업계, 생산자, 연구자, 사용 농업인 등 보는 시각에 따라 차이가 크며 친환경농산물을 재배하고 농가에서도 견해차이가 있다. 따라서 효과를 확신할 수 없으나 대체적인 시험결과를 종합해보면 목초액, 키토산 등 친환경농자재는 단용 효과보다는 농약·비료와의 혼용시 일부 상승효과가 있는 것으로 사료된다. 그러므로 단용보다는 보조적·부수적 효과를 목적으로 사용하여야 할 것이다.

친환경농산물 생산을 위한 자재는 친환경농업법상 지정되어 사용되도록 하고 있으나 아직까지 안전성이 확실히 검증되지 않았고 그 효과도 불분명하므로 병해충방제 또는 양분공급용으로 전적으로 이들 자재에만 의존해서는 안 될 것이며, INM, IPM 개념에 의한 친환경적 농약·비료와 혼용 또는 교호사용 하여야 할 것이다.

유기농산물을 생산하고자 할 경우 근본적으로 두과작물, 녹비작물, 심근성작물 등으로 적절한 윤작을 기본으로 한 토양관리가 가장 바람직하며, 부수적·보조적으로 사용가능한 친환경적 농자재를 사용하여야 한다. 일정한 판매장소 없이 차량으로 이동 농가에 직접판매하는 자재이거나 모든 병해충 또는 식물생육에 효과가 있는 것처럼 표기된 자재나, 등록번호가 없는 제품 또는 영세업자가 제조한 조약한 제품 등은 구입을 삼가하고 농협, 생산자단체, 관련협회 등에서 공급한 품질규격이 표시된 제품을 구입·사용하는 것이 좋다.

퇴비와 경우 주목적은 유기질공급에 의한 토양 물리성 개선에 있으며 질소성분은 1%내외이나 퇴비를 토양물리성 개선제로 보지 않고 화학비료의 대체원으로 생각하여, 퇴비를 과다 사용할 경우 작물에 이용되지 않은 불순물 등에 의하여 오히려 화학비료보다 심각한 피해를 가져올 수도 있다.

퇴비와 적정량의 저농도 비료의 혼합사용은 오히려 토양의 지력유지에 효과적이므로 농업기술센터, 농협, 사료회사 등을 통한 정확한 토양검증을 실시하여, 자기 논, 밭에 알맞은 시비량을 결정한 후 적정량의 비료를 시비하여야 할 것이다.²⁾

Ⅲ. 재료 및 방법

1. 실험 재료

가. 대상 시료

경남지역 친환경 농산물재배 농가를 대상으로 재배토양 40점, 농산물 재배과정에서 사용하는 친환경 자재인 액비 40점, 퇴비 20점을 실험 시료로 사용하였다.

액비와 퇴비는 친환경농가에서 사용하는 친환경자재 상품으로 출시되어 있는 자재와 상품으로 출시되지는 않았지만 사용하거나, 직접 자가 제조한 친환경자재를 대상으로 하였으며, 자가제조한 유기질퇴비는 더미를 대상으로 표면, 심층, 바닥 부분에서 2 kg을 채취하였다. 토양시료는 친환경실천농가가 친환경인증 심사를 위해 중금속민원검정의뢰를 받은 토양을 사용하였다.

본 실험에서는 실험상 친환경자재가 액체상태로 사용되고 있는 자재인 4종 복합비료, 키토산, 목초액, 현미식초 등을 「액비」로 총칭하여 전처리 방법을 동일시하여 잔류농약을 분석하였다.

나. 표준물질 및 시약

잔류농약 분석에 필요한 표준물질은 Dr. Ehrenstorfer사 (Germany)와 Wako사 (Japan)로부터 구입하였으며, 각각 녹는 용매에 따라 acetone, acetonitrile, methanol, dimethylformamide에 녹여 표준용액을 조제하고 일정한 농도로 acetone, acetonitrile에 희석하여 사용하였다. 본 실험에 사용된 표준물질은 Table 3에서 보는 바와 같다.

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

Table 3. Standards information of pesticides

Compounds	Capacity	Purity (%)	Compounds	Capacity	Purity (%)
Fthalide	0.20	99.0	Ethoprophos	0.10	93.0
Isoprothiolane	0.10	97.5	Diazinon	0.25	96.0
Chlorfenapyr	0.20	99.0	Tolclofos-methyl	0.25	99.5
Diniconazole	0.10	98.5	Chlorpyrifos	0.25	99.0
Nuarimol	0.10	99.0	Methidathion	0.10	98.5
Fenpropathrin	0.25	99.0	Buprofezin	0.10	99.0
Cyfluthrin	0.25	97.5	Tebuconazole	0.25	98.5
Pyridaben	0.10	99.0	EPN	0.10	96.5
Indoxacarb	0.10	99.5	Cadusafos	0.10	98.5
Azoxystrobin	0.10	99.0	Iprobenfos/IBP	0.10	89.0
Lufenuron	0.10	99.2	Parathion	0.10	99.0
Flufenoxuron	0.10	98.5	Triflumizole	0.10	98.5
Vinclozolin	0.25	99.5	Acetamiprid	0.10	99.0
Tetraconazole	0.10	98.0	Pyrimethanil	0.10	98.0
Tolyfluanid	0.25	98.5	Diflubenzuron	0.25	98.0
Procymidone	0.25	99.5	Teflubenzuron	0.25	98.0
Endosulfan a+b	0.25	97.5	Thiamethoxam	0.10	98.0
Endosulfan s	0.10	97.5			
Oxadiazon	0.10	99.0	Carbendazim	0.25	97.5
Kresoxim-methyl	0.10	99.4	Boscalid	0.10	98.0
Bifenthrin	0.10	99.5	Trifloxystrobin	0.10	99.5
Tetradifon	0.25	98.0	Methomyl	0.10	98.0
Fenarimol	0.10	97.5	Carbofuran	0.25	98.5
Cypermethrin	0.10	91.0	Carbaryl	0.25	98.5
Fenvalerate	0.25	98.5	Fenobucarb/BPMC	0.25	99.0
Difenoconazole	0.25	99.5	Fluquinconazole	0.10	98.5

다. 실험대상 성분선정

실험에 사용된 농약성분의 선정은 국립농산물품질관리원 경남지원에서 분석한 2007년 경남지역 농산물 안전성 조사결과 친환경농산물에서 검출 빈도가 높은 농약과, 농업과학기술원의 「농업환경변동조사사업('99~'02)」에서 “토양 중 농약 잔류량 조사”, 환경부 「비점오염원 배출량 통계 자료('02)」 등을 참고하여 검출된 살충제 28종, 살균제 21종, 제초제 1종 등 총 50종의 농약을 선정하였으며¹⁶⁾, 각 성분별 특성은 Table 4에서 보는 바와 같다.¹⁷⁾

2007년 경남지역 농산물 안전성 조사결과 친환경농산물에서 검출된 성분을 조사한 결과 검출 빈도가 높은 농약은 Cabendazim > Procymidone > Endosulfan > Tebuconazole > Kresoxim-methyl > Chlorpyrifos, Fenobucarb/BPMC, Tetraconazole, Acetamipride > Fenvalerate > Difenconazole 등으로 나타났기¹⁶⁾ 때문에 위의 성분을 집중적으로 분석하였다.

Table 4. Classification of pesticides and special quality

분류	성분	계통	적용작물	병해충
Insecticide	Chlorfenapyr	피롤계	오이, 파, 배 등	오이총채벌레, 파밤나방
	Fenpropathrin	피레스로이드계	사과,감귤 등	응애,진딧물
	Pyridaben	피리다지놀계	수박, 사과, 고추 등	점박이응애, 차면지응애
	Cyfluthrin	피레스로이드계	사과, 감 등	사과굴나방, 노린재류
	Indoxacarb	옥사디아진계	수박,배추 등	밤나방,아메리카잎굴파리
	Lufenuron	벤자마이드계	오이, 대파, 배추 등	파밤나방, 배추좀나방
	Flufenoxuron	아셀우레아계	사과, 배추 등	굴나방, 응애, 배추좀나방
	Endosulfan	유기염소계	담배, 팽나무 등	거세미나방, 애바구미
	Bifenthrin	피레스로이드계	배추, 고추 등	진딧물, 배추흰나비
	Tetradifon	유기염소계	사과, 감귤 등	응애류
	Cypermethrin	피레스로이드계	배추, 인삼 등	풍뎅이류,진딧물,심식나방
	Fenvalerate	피레스로이드계	사과, 감귤 등	굴나방
	Ethoprophos	유기인계	고추, 마늘, 감자 등	뿌리혹선충, 거세미나방
	Diazinon	유기인계	배추 등	배추흰나비, 벼룩잎벌레
	Chlorpyrifos	유기인계	사과, 배추 등	진딧물, 파밤나방
	Methidathion	유기인계	오이, 사과 등	진딧물, 온실가루이
	Buprofezin	곤충생장조절제	벼	벼멸구, 이화명나방
	EPN	유기인계	배, 담배, 사과 등	가루까지벌레, 진딧물

Table 4. Continued

분류	성분	계통	적용작물	병해충
Insecticide	Cadusafos	유기인계	참외, 수박, 마늘 등	뿌리혹선충, 고자리파리
	Parathion	유기인계	사과, 마늘, 벼 등	잎말이나방, 과자리파리
	Acetamiprid	클로로니코티닐계	포도, 복숭아 등	진딧물, 가루각지벌레
	Diflubenzuron	벤조일페닐우레아계	감귤 등	굴굴나방, 담배나방리
	Teflubenzuron	오소계	감, 배추 등	감꼭지나방, 배추좀나방
	Thiamethoxam	치아니코티닐계	벼, 토마토 등	물바구미, 진딧물류
	Methomyl	카바마이트계	배추, 사과 등	진딧물, 담배나방
	Carbofurn	카바마이트계	벼	벼멸구, 이화명나방
	Carbaryl	카바마이트계	벼, 사과 등	흰등멸구, 잎말이나방
Fenobucarb	카바마이트계	벼	흰등멸구, 벼멸구	
Fungicide	Fthalide	유기염소계	벼	도열병
	Isoprothiolane	유기유황계	벼, 사과 등	도열병, 흰날개무늬병
	Diniconazole	트리아졸계	사과, 배 등	붉은별무늬병
	Nuarimol	피리미딘계	사과, 배 등	검은별무늬병, 녹병
	Azoxystrobin	스트로빌루린계	감, 복숭아 등	탄저병, 흰가루병
	Vinclozolin	디카복시미드계	딸기, 고추 등	젓빛곰팡이병
	Tetraconazole	트리아졸계	참외, 오이, 고추 등	흰가루병
	Tolyfluanid	설파마이드계	고추, 오이 등	탄저병, 흰가루병

Table 4. Continued

분류	성분	계통	적용작물	병해충
	Procymidone	디카복시미드계	오이, 토마토, 딸기 등	잣빛곰팡이병
	Kresoxim-methyl	스트로빌루린계	사과, 오이 등	갈색무늬병, 흰가루병
	Fenarimol	피리미딘계	포도, 오이 등	녹병, 검은별무늬병
	Difenoconazole	트리아졸계	오이, 과 등	점무늬낙엽병, 흰가루병
	Tolclofos-methyl	유기인계	감자, 인삼류 등	흑지병, 모잘록병
	Tebuconazole	트리아졸계	사과, 배 등	겉무늬썩음병, 더텡이병
Fungicide	Iprobenfos/IBP	유기인계	벼	도열병
	Triflumizole	트리아졸계	보리, 포도 등	흰가루병, 녹병, 탄저병
	Pyrimethanil	아닐리노피리미딘계	배, 토마토 등	검은별무늬병, 잣빛곰팡이병
	Carbendazim	카바마이트계	사과, 배 등	검은무늬썩음병, 탄저병
	Boscalid	아닐라이드계	딸기, 오이 등	잣빛곰팡이병, 흰가루병
	Trifloxystrobin	스트로빌루린계	배추, 포도 등	탄저병, 갈색무늬병
	Fluquinconazole	퀴나졸린트리아졸계	토마토, 사과 등	일곰팡이병, 갈색무늬병
Herbicide	Oxadiazon	디아졸계	고추, 마늘, 감자 등	일년생 잡초

라. 분석장비

농약성분별 잔류량 분석을 위하여 GC/ECD 및 NPD는 autosampler가 장착된 gas chromatograph (HP-6890, Agilent, USA)와 HPLC/UVD 및 FL은 autosampler가 장착된 high performance liquid chromatograph (HP 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), 토양 전처리에는 ASE 200 (Accelerated Solvent Extractor) Dionex (USA)를 사용하였다.

2. 실험 방법

가. 시료 조제

잔류농약 분석을 위한 토양은 돌, 나무 등의 헝잡물을 제거하고 막자사발을 이용하여 분쇄한 후 체 (10 mesh)걸음 하여 분석용 시료로 하였으며, 퇴비는 체걸음 없이 분쇄한 다음 잔류농약분석에 사용하였으며, 액비는 액비 원액을 적당량 취하여 분석용 시료로 사용하였다.

나. 분석 방법

1) 전처리 방법

가) 친환경 액비 전처리 방법

친환경 자재 (액비) 분석을 위한 전처리는 액비 시료 2 ml를 polyethylene bottle에 칭량하여 acetonitrile 30 ml와 포화 NaCl 15 ml를

추가한 다음 20분간 shaking한 후 centrifuge로 3,000 rpm으로 3분간 원심분리를 한 후 상등액 15 ml 취하여 진공회전농축기로 40℃ 수욕상에서 감압 농축하였다. 농축액을 20% acetone/hexane 5 ml에 재용해한 1 ml를 hexane 5 ml와 20% acetone/hexane 5 ml를 차례로 미리 용출시킨 SPE cartridge (FL, 1 g) 상부에 재용해한 시료를 로딩하여 받고 뒤이어 8 ml의 20% acetone/hexane로 용출시켜 받은 용액을 질소미세농축기로 건조 후, 1 ml의 acetone으로 정용하여 GC 분석에 이용하였다.

남은 4 ml는 진공회전농축기로 40℃ 수욕상에서 용매를 증발시켜 10% dichloromethane/methanol 4 ml에 재용해 그 중 1 ml는 dichloromethane 5 ml로 미리 용출시킨 SPE cartridge (NH₂, 2 g) 상부에 재용해한 시료를 로딩하여 받고 dichloromethane 10 ml을 용출시켜 튜브에 받고 10% dichloromethane/methanol을 용출시켜 분취하여 받은 후 용액을 질소미세농축기로 건조 후, 1 ml의 acetonitrile로 정용하여 HPLC 분석에 이용하였으며, 간섭물질이 많은 시료는 HPLC/MS를 이용하였다. 특히 HPLC 기기분석 후 고농도로 검출된 시료는 희석배수를 달리하여 HPLC/MS를 이용하여 정성·정량 분석하였다.

액비는 다른 자재와 달리 사용방법이 물에 최소 300배, 500배, 1000배 이상 희석하여 토양에 살포하고, 액비 자체에 간섭물질이 많아 다른 분석방법과 달리 농축하지 않고 희석하였다.

나) 친환경 퇴비 전처리 방법

친환경 농업에 사용하는 퇴비를 위한 전처리는 퇴비 시료 40 g을 polyethylene bottle에 칭량 후 acetonitrile 100 ml를 첨가한 후 homogenizer로 5,500 rpm에서 2분간 마쇄한 다음, NaCl 30 g를 추가하여 separatory funnel shaker를 이용 20분간 shaking한 후 centrifuge로

3,000 rpm에서 3분간 원심분리하였다. 상등액 20 ml를 취하여 진공회전 농축기로 40℃이하 수욕조에서 용매를 증발시켜 20% acetone/hexane 2 ml에 재용해 하였고, 그 중 1 ml는 hexane 5 ml와 20% acetone/hexane 5 ml를 차례로 미리 용출시킨 SPE cartridge (FL, 1 g) 상부에 재용해한 시료를 로딩하여 받고 뒤이어 8 ml의 20% acetone/hexane을 용출시켜 받은 용액을 질소미세농축기로 건조 후, 1 ml의 acetone으로 정용하여 GC 분석에 이용하였다.

HPLC 기기를 이용한 친환경퇴비 분석을 위한 전처리는 시료 40 g를 polyethylene bottle에 칭량 후 acetonitrile 100 ml를 첨가한 후 homogenizer로 5,500 rpm에서 2분간 마쇄하여 NaCl 30 g를 추가하여 separatory funnel shaker를 이용 20분간 shaking한 후 centrifuge로 3,000 rpm에서 3분간 원심분리하였다. 상등액 20 ml를 취하여 진공회전 농축기로 40℃이하 수욕조에서 용매를 증발시켜 10% dichloromethane/methanol 2 ml에 재용해 하였다.

dichloromethane 5 ml로 미리 용출시킨 SPE cartridge (NH₂, 2 g) 상부에 재용해한 시료를 로딩하여 받고 10% dichloromethane/methanol을 용출시켜 받은 후 용액을 질소미세농축기로 건조 후, 1 ml의 acetonitrile로 정용하여 HPLC 분석에 이용하였다.

다) 친환경농업 재배토양 전처리 방법

친환경 토양 분석을 위한 전처리는 토양은 수분함유량이 적어 토양 시료 16 g을 22 ml extraction cell에 정확히 칭량하여, accelerated solvent extractor를 이용하여 Table 5의 조건으로 추출하고,¹⁸⁾ 추출용액은 진공회전농축기로 40℃이하 수욕조에서 용매를 증발시켜 20% acetone/hexane 4 ml에 재용해하였다. hexane 5 ml와 20%

acetone/hexane 5 ml를 차례로 미리 용출시킨 SPE cartridge (FL, 1 g) 상부에 재용해한 시료를 로딩하여 받고 뒤이어 8 ml의 20% acetone/hexane을 용출시켜 받은 용액을 질소미세농축기로 건조 후, 4 ml의 acetone으로 정용하여 GC 분석에 이용하였다.

HPLC 기기를 이용한 친환경 토양 분석을 위한 전처리는 토양 시료 16 g을 22 ml extraction cell에 정확히 칭량하여, 가속용매추출기를 이용하여 Table 5의 조건으로 추출하고, 추출용액은 진공회전농축기로 40℃ 이하 수욕조에서 용매를 증발시켜 10% dichloromethane/methanol 4 ml에 재용해하였다. dichloromethane 5 ml와 acetonitrile 5 ml를 차례로 미리 용출시킨 SPE cartridge (NH₂, 2 g) 상부에 재용해한 시료를 로딩하여 받고 뒤이어 8 ml의 10% dichloromethane/methanol을 용출시켜 받은 용액을 질소미세농축기로 건조 후, 4 ml의 acetonitrile로 재용해하여 HPLC 분석에 이용하였다.

Table 5. Analytical conditions for Accelerated Solvent Extractor

구 분	조 건
Oven Temperature	100 °C
Pressure	1500 psi
Static Time	5min (after 5-min pre-heat equilibration)
Flush Volume	60% of the cell volume
Nitrogen Purge	60 sec at 150 psi
Static Cycles	1
Solvent	acetone/hexane(1:1 v/v)

2) 기기분석 조건

GC는 ECD와 NPD를 dual로 장착한 Hewlet Packard사의 Agilent 6890에 HP-5 capillary column (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm)을 사용하였으며, Table 6과 7의 조건으로 분석하였다. HPLC는 UVD와 FLD를 Dual로 장착한 Hewlet Packard사의 1100 series에 Phenomenex Luna column (25 cm, particle size 5 μm, C18)을 사용하였으며 Table 8과 같은 조건으로 분석하였다. GC/MS는 Agilent Technologies 5973 inert로 Table 9의 조건으로, HPLC/MS는 Agilent 1100 series LC/MSD를 사용하였다. HPLC/MS는 각각 감도를 높이기 위해 농약성분에 따른

Fragmentor값을 달리하여 SIM mode를 사용하여 분석하였으며, 친환경 자재의 잔류분석 결과 액비에서 Carbendazim이 고동도로 검출되어 Table 10과 같은 조건으로 Carbendazim을 분석하였다.

Table 6. Analytical conditions for Gas Chromatography by u- ECD

Instrument	Agilent 6890 Plus
Detector	u- ECD
Column	HP-5(30 m×0.25 mm I.D 0.25 μ m film thickness)
Temperature	<p>Column 100°C -----> 180°C -----> 250°C -----> 300°C(6min) 15°C/min 4°C/min 10°C/min</p> <p>Injector : 280°C Detector : 310°C</p>
Gas flow rate	<p>Carrier N₂ : 1.0 mL/min Make up N₂ : 60 mL/min</p>
Injection volumn	1.0 μ l split ratio 50 : 1

Table 7. Analytical conditions for Gas Chromatography by NPD

Instrument	Agilent 6890 Plus
Detector	NPD
Column	HP-5(30 m×0.25 mm I.D 0.25 μ m film thickness)
Temperature	Column 100°C -----> 180°C -----> 250°C -----> 300°C(6min) 15°C/min 4°C/min 10°C/min Injector : 280°C Detector : 310°C
Gas flow rate	Carrier He : 1.0 mL/min Make up N ₂ : 60 mL/min
Injection volume	1.0 μ l splitless

Table 8. Analytical conditions for High Performance Liquid Chromatography

Instrument	Agilent 1100 series
Detector	UVD FLD
Column	Phenomenex Luna column(25cm, particle size 5 μ m, C18)
Injection volume	10 μ l
Wavelength	254nm Excitation 340nm Emission 455nm
Mobile Phase	H ₂ O/Acetonitrile : 80/20, 1.2 ml / min (0min) H ₂ O/Acetonitrile : 0/100, 1.2 ml / min (28min) H ₂ O/Acetonitrile : 0/100, 1.2 ml / min (30min)

Table 9. Analytical conditions for Gas Chromatography mass spectrometry

Instrument	Agilent Technologies 5973 inert
Column	HP-5(30 m×0.25 mm I.D 0.25 μ m film thickness)
Oven temperature	100°C -----> 180°C -----> 250°C -----> 300°C (6min) 15°C/min 4°C/min 10°C/min
Injection temperature	280°C
Flow rate	1.0 ml/min
Carrier gas	He
MS source temperature	230°C
Injection volumn	1.0 μ l

Table 10. Analytical conditions for High Performance Liquid Chromatogaphy mass spectrometry (Carbendazim)

Instrument	Agilent 1100 LC-MSD System
Column	Agilent ZORBAX SB-C18 (particle size 3.5 μ m, 4.6×150 mm)
Injection volumn	10 μ l
Wavelength	280 nm
Mobile Phase	H ₂ O(5% Acetic acid포함)/Methanol : 55/45, 0.5 ml/min
Polarity	Positive
SIM Ion	132, 160, 192
Fragmentor	170
Gain	1.0

다. 농약 표준물질 그룹편성

농약 표준물질을 농약성분의 특성에 따라 GC 및 HPLC 기기로 구분한 후, 검출기별 감도에 따라 GC는 ECD와 NPD로, HPLC는 UVD와 FLD로 분석하기 위해서 농약의 성분을 Table 11과 같이 분류하였다.

Table 11. Classification of compounds by detector's sensitivity

Detector	Compound
ECD	Fthalide, Isoprothiolane, Chlorfenapyr, Diniconazole, Nuarimol, Fenpropathrin, Pyridaben, Cyfluthrin, Indoxacarb, Azoxystrobin, Lufenuron, Flufenoxuron, Vinclozolin, Tetraconazole, Tolyfluanid, Procymidone, Enodosulfan, Oxadiazon, Kresoxim-methyl, Bifenthrin, Tetradifon, Fenarimol, Cypermethrin, Fenvalerate, Difenoconazole
NPD	Ethoprophos, Diazinon, Tolclofos-methyl, Chlorpyrifos, Methidathion, Buprofezin, Tebuconazole, EPN, Cardusafos, Iprobenfos/IBP, Parathion, Triflumizole
UVD	Acetamiprid, Pyrimethanil, Diflubenzuron, Teflubenzuron, Thiamethoxam, Carbendazim, Boscalid, Trifloxystrobin
FLD	Methomyl, Carbofuran, Carbaryl, Fenobucarb/BPMC, Fluquinconazole

IV. 결과 및 고찰

1. 표준물질 검량선

잔류농약의 농도를 정량하기 위하여 표준용액을 조제하여 농도별 검량선을 작성한 결과 모두 직선성을 나타내었으며, r^2 값은(correlation) Table 12에서 보는 바와 같이 모두 0.999이상으로 높은 유의성을 나타냈다.

Table 12. Calibration curve of pesticides detected in liquid fertilizer, compost and soil

Pesticides	Calibration curve	r^2 value
Fthalide	$y = 19494.10x - 9.870$	0.99998
Isoprothiolane	$y = 8683.18x - 82.288$	0.99997
Chlorfenapyr	$y = 16445.03x - 45.421$	0.99998
Diniconazole	$y = 11294.91x - 102.105$	0.99996
Nuarimol	$y = 11087.17x + 73.299$	0.99993
Fenpropathrin	$y = 4511.69x - 36.003$	0.99998
Pyridaben	$y = 1872.59x + 108.109$	0.99944
Cyfluthrin	$y = 11330.39x - 422.987$	0.99907
Indoxacarb	$y = 7332.78x - 874.794$	0.99938
Azoxystrobin	$y = 4747.86x - 106.743$	0.99989
Lufenuron	$y = 7715.99x - 356.449$	0.99959
Flufenoxuron	$y = 3488.50x - 18.421$	0.99998
Vinclozolin	$y = 8914.75x + 116.996$	0.99991

Table 12. Continued

Pesticides	Calibration curve	r ² value
Tetraconazole	y = 6752.81x-55.188	0.99985
Tolyfluanid	y = 7679.91x-160.666	0.99983
Procymidone	y = 2925.38x+97.530	0.99936
Endosulfan	y = 10896.17x+32.891	0.99989
Oxadiazon	y = 5425.52x+116.374	0.99965
Kresoxim-methyl	y = 6288.73x-12.677	0.99992
Bifenthrin	y = 3398.44x+25.535	0.99994
Tetradifon	y = 11499.42x+10.087	0.99995
Fenarimol	y = 11743.71x-1.851	0.99999
Cypermethrin	y = 6586.13x-48.426	0.99986
Fenvalerate	y = 6275.11x-111.19	0.99971
Difenoconazole	y = 3686.52x+2.258	0.99994
Ethoprophos	y = 208.839x+9.786	0.99934
Diazinon	y = 211.94x+5.109	0.99964
Tolclofos-methyl	y = 198.42x+2.431	0.99983
Chlorpyrifos	y = 184.96x+1.434	0.99995
Methidathion	y = 183.09x+0.815	0.99999
Buprofezin	y = 17.39x+0.173	0.99996
Tebuconazole	y = 12.82x+0.234	0.99999

Table 12. Continued

Pesticides	Calibration curve	r ² value
EPN	$y = 194.26x + 1.895$	0.99992
Cadusafos	$y = 230.60x + 2.343$	0.99985
Iprobenfos/IBP	$y = 176.87x - 0.772$	0.99998
Parathion	$y = 210.06x + 9.264$	0.99933
Triflumizole	$y = 15.91x - 0.148$	0.99998
Acetamiprid	$y = 37.84x - 0.224$	0.99999
Pyrimethanil	$y = 28.58x - 0.081$	1.00000
Diflubenzuron	$y = 23.57x - 0.248$	0.99997
Teflubenzuron	$y = 16.29x - 0.499$	0.99987
Thiamethoxam	$y = 27.13x + 0.663$	0.99998
Carbendazim	$y = 19.57x - 0.339$	0.99998
Boscalid	$y = 21.073 - 0.033$	0.99999
Trifloxystrobin	$y = 18.97x - 0.074$	0.99999
Methomyl	$y = 285.22x - 4.850$	0.99992
Carbofuran	$y = 208.14x - 1.347$	0.99990
Carbaryl	$y = 197.85x + 3.360$	0.99963
Fenobucarb/BPMC	$y = 219.72x - 8.653$	0.99938
Fluquinconazole	$y = 59.55x - 0.742$	0.99983

2. 표준물질의 잔류분석을 위한 회수율 및 검출한계

농약성분의 특성과 검출기별 감도에 따라 분석기기를 구분한 후 농약 성분별 크로마토그램상의 머무름시간 (RT)에 따라 GC - ECD를 이용한 분석은 E1 그룹 Isoprothiolane 등 9성분, E2 그룹 Lufenuron 등 15 성분, GC - NPD를 이용한 분석은 N1 그룹 Ethoprophos 등 8성분, N2 그룹은 Cadusafos 등 4성분, HPLC - UVD를 이용한 L1 그룹 Acetamiprid 등 4성분, L2 그룹 Thiamethoxam 등 4성분, HPLC - FLD를 이용한 L3 그룹 Methomyl 등 5성분으로 분류하였으며 액비, 퇴비, 토양을 가지고 회수율 시험을 하였다.

본 연구에서 수행한 실험결과 친환경농업자재에 대한 농약 50종의 회수율은 사용한 액비, 퇴비 및 토양 등의 재료에 따라서 달랐으나 Table 13과 같이 70~120%의 회수율을 나타냈다. 세계의 각국 또는 국제기구 등에서 각종 연구수행에 활용된 분석방법의 적합성 여부를 판단하기 위하여 해당 분석법의 회수율 및 변이계수 등의 범위를 설정하여 운영하고 있는데 그 적정범위는 나라 또는 기관마다 조금씩 다르다. 유럽연합 (EU)의 경우 회수율과 정밀도 권장기준인 변이계수 (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.^{19,20,21,22)}

본 실험의 농약별 평균 회수율과 변이계수는 국제기준과 우리나라 기준에 부합되는 적정범위로 실험에 사용된 분석방법이 본 실험에 잘 부합되는 분석법이라고 판단하였다.

각 그룹별 크로마토그램과 퇴비에 대한 회수율 크로마토그램은 Fig 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7과 같다

Table 13. Recovery percentage and minimum detection amount (MDA) of pesticides

Pesticides	Recoveries ¹⁾ (%)			MDA ²⁾ (ng)
	Liquid fertilizer	Compost	Soil	
Fthalide	93.4±2.23 ³⁾	102.5±2.64	93.8±4.02	0.010
Isoprothiolane	104.1±1.53	105.1±2.93	101.3±2.45	0.006
Chlorfenapyr	105.0±1.45	103.6±2.93	102.3±2.06	0.014
Diniconazole	100.7±2.41	94.9±4.59	95.9±1.56	0.010
Nuarimol	103.9±1.55	99.8±4.11	99.6±2.09	0.012
Fenpropathrin	106.4±1.45	102.4±4.07	103.7±1.55	0.012
Cyfluthrin	108.1±1.95	101.1±8.37	106.0±1.75	0.015
Pyridaben	105.1±1.01	99.7±4.48	104.3±1.28	0.016
Indoxacarb	111.0±2.10	110.5±3.03	112.0±3.80	0.010
Azoxystrobin	108.5±2.99	90.3±7.80	90.4±3.45	0.009
Lufenuron	104.1±0.82	95.4±2.68	92.8±2.59	0.011
Flufenoxuron	97.3±0.75	84.4±1.68	87.4±1.82	0.032
Vinclozolin	88.4±1.95	100.1±4.55	76.7±7.83	0.029
Tetraconazole	91.2±4.09	73.4±5.06	74.9±1.72	0.019
Tolyfluanid	101.0±1.12	103.9±5.68	82.2±5.49	0.012

¹⁾ All values are the mean of triplicates.

²⁾ Minimum detection amount.

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

Table 13. Continued

Pesticides	Recoveries ¹⁾ (%)			MDA ²⁾ (ng)
	Liquid fertilizer	Compost	Soil	
Procymidone	100.9±0.31 ³⁾	100.8±4.43 ³⁾	94.2±3.74 ³⁾	0.027
Endosulfan	94.2±1.69	100.2±5.62	83.3±6.76	0.018
Oxadiazon	106.5±3.37	102.1±5.29	96.4±3.09	0.022
Kresoxim-methyl	102.3±0.61	101.8±5.99	95.4±4.47	0.018
Bifenthrin	105.6±0.40	101.3±4.57	101.2±3.47	0.018
Tetradifon	105.7±0.71	100.1±4.49	99.5±3.28	0.019
Fenarimol	105.4±0.64	98.2±4.42	98.2±2.91	0.018
Cypermethrin	108.1±1.05	98.5±1.37	101.1±4.41	0.027
Fenvalerate	109.4±0.60	101.5±2.18	101.1±3.36	0.020
Difenoconazole	80.4±0.97	76.8±2.27	71.7±1.03	0.020
Ethoprophos	93.4±5.58	96.8±5.44	88.9±8.33	0.003
Diazinon	93.6±2.59	99.9±4.81	98.1±4.91	0.032
Tolclofos-methyl	95.1±3.78	100.6±5.64	98.8±7.14	0.026
Chlorpyrifos	93.1±2.14	103.8±4.84	105.0±4.22	0.029
Methidathion	90.5±6.97	119.8±5.64	95.3±4.64	0.017
Buprofezin	91.9±1.63	102.6±4.97	110.6±1.56	0.069
Tebuconazole	82.9±2.65	73.1±5.11	81.6±1.40	0.117
EPN	92.9±2.44	94.7±5.55	105.8±2.22	0.030

Table 13. Continued

Pesticides	Recoveries ¹⁾ (%)			MDA ²⁾ (ng)
	Liquid fertilizer	Compost	Soil	
Cadusafos	98.0±3.33 ³⁾	92.0±1.62 ³⁾	82.9±2.28 ³⁾	0.028
Iprobenfos/IBP	96.3±3.60	102.4±1.07	99.1±1.33	0.026
Parathion	97.7±3.34	101.9±0.84	100.5±0.92	0.025
Triflumizole	100.2±4.03	92.5±3.10	91.9±1.63	0.031
Acetamiprid	101.1±2.62	98.4±1.52	98.4±0.91	0.167
Pyrimethanil	101.3±1.00	92.3±7.21	81.9±5.09	0.185
Diflubenzuron	101.4±1.23	96.7±2.99	97.7±0.16	0.203
Teflubenzuron	99.5±1.14	93.4±6.20	97.6±1.40	0.223
Thiamethoxam	111.4±7.23	94.8±3.32	94.0±4.05	0.210
Carbendazim	92.0±1.76	94.8±6.18	96.7±3.96	0.208
Boscalid	106.7±1.69	95.3±3.91	99.3±2.97	0.180
Trifloxystrobin	105.3±6.10	97.0±3.03	97.6±2.30	0.149
Methomyl	100.2±4.42	100.4±0.71	94.5±2.12	0.065
Carbofuran	101.1±4.41	91.1±1.66	95.8±4.63	0.052
Carbaryl	101.5±2.18	117.5±1.87	94.2±2.61	0.030
Fenobucarb/BPMC	101.1±4.41	84.1±1.87	98.3±4.64	0.078
Fluquinconazole	101.5±2.18	86.0±0.75	86.9±5.44	0.058

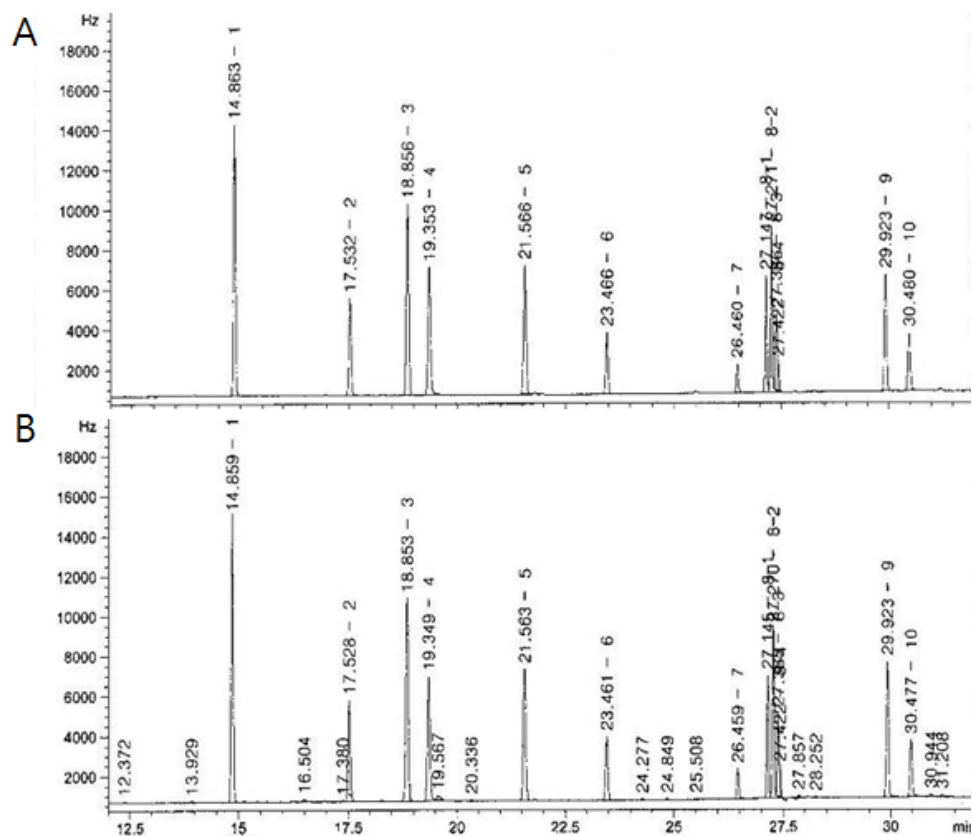


Fig. 1. Gas chromatogram of E1 group pesticides separated by GC-ECD of standard compounds (A) and extraction from compost (B).

1. Fthalide, 2. Isoprothiolane, 3. Chlorfenapyr, 4. Diniconazole,
5. Nuarimol, 6. Fenpropathrin, 7. Pyridaben, 8. Cyfluthrin,
9. Indoxacarb, 10. Azoxystrobin.

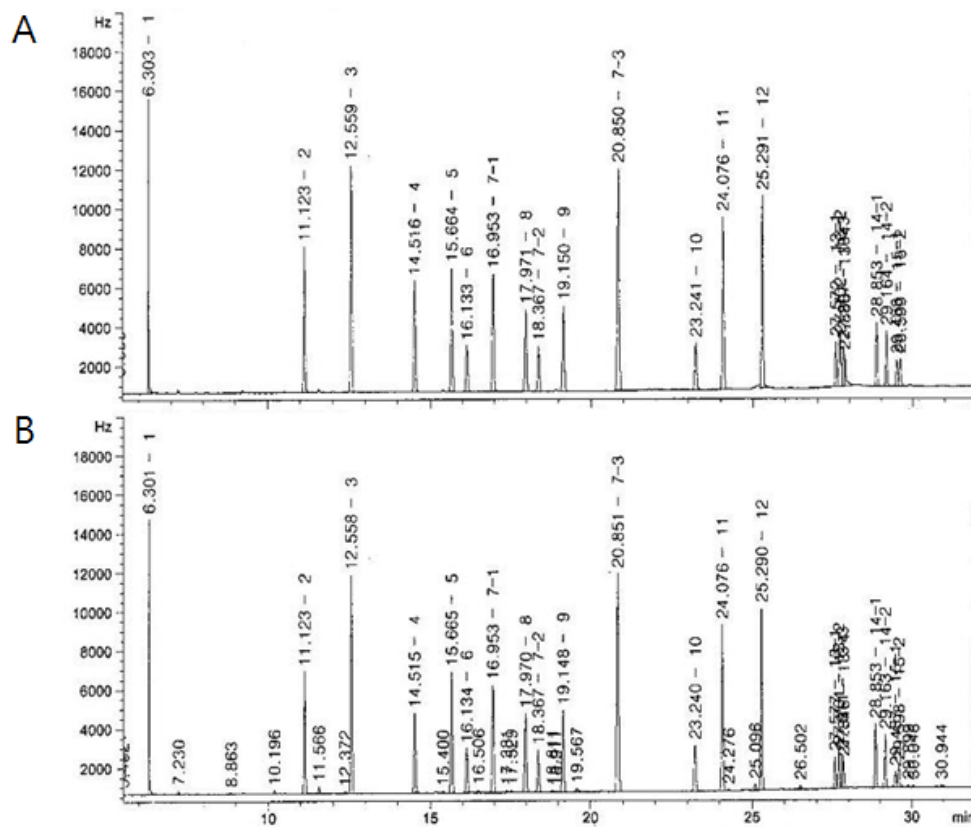


Fig. 2. Gas chromatogram of E2 group pesticides separated by GC-ECD of standard compounds (A) and extraction from compost (B).

1. Lufenuron, 2. Flufenoxuron, 3. Vinclozolin, 4. Tetraconazole
5. Tolyfluanid, 6. Procymidone, 7. Enodosulfan, 8. Oxadiazon
9. Kresoxim-methyl, 10. Bifenthrin, 11. Tetradifon, 12. Fenarimol
13. Cypermethrin, 14. Fenvalerate, 15. Difenoconazole.

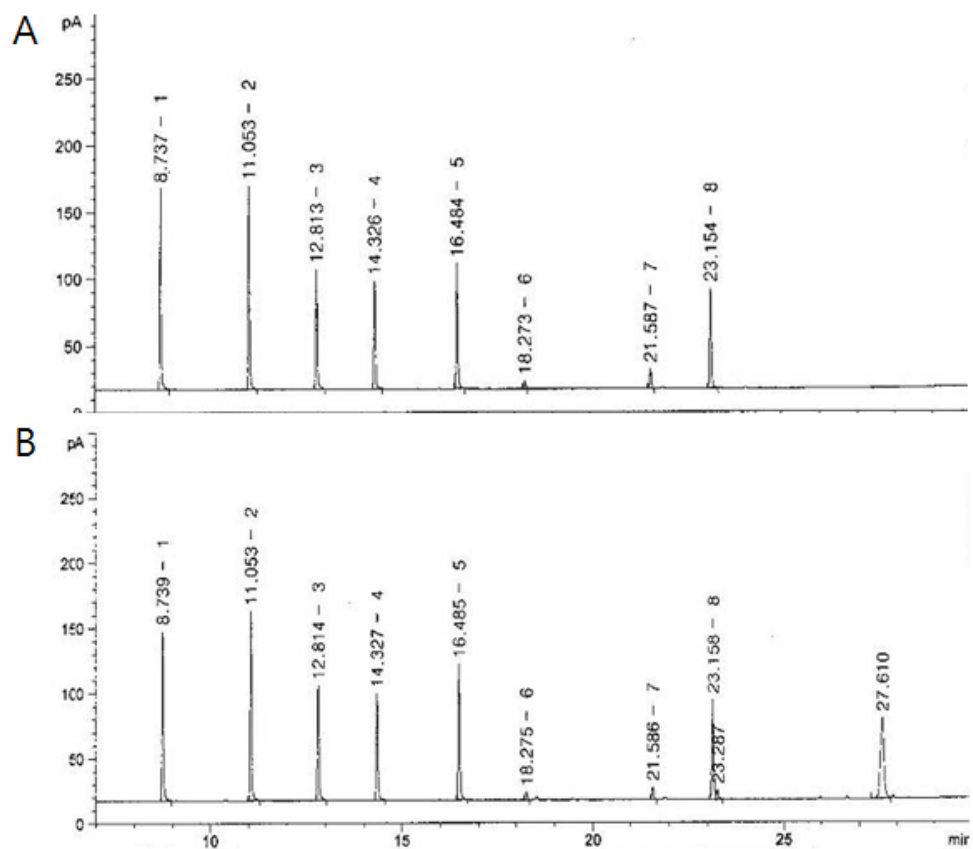


Fig. 3. Gas chromatogram of N1 group pesticides separated by GC-NPD of standard compounds (A) and extraction from compost (B).

1. Ethoprophos, 2. Diazinon, 3. Tolclofos-methyl, 4. Chlorpyrifos
5. Methidathion, 6. Buprofezin, 7. Tebuconazole, 8. EPN.

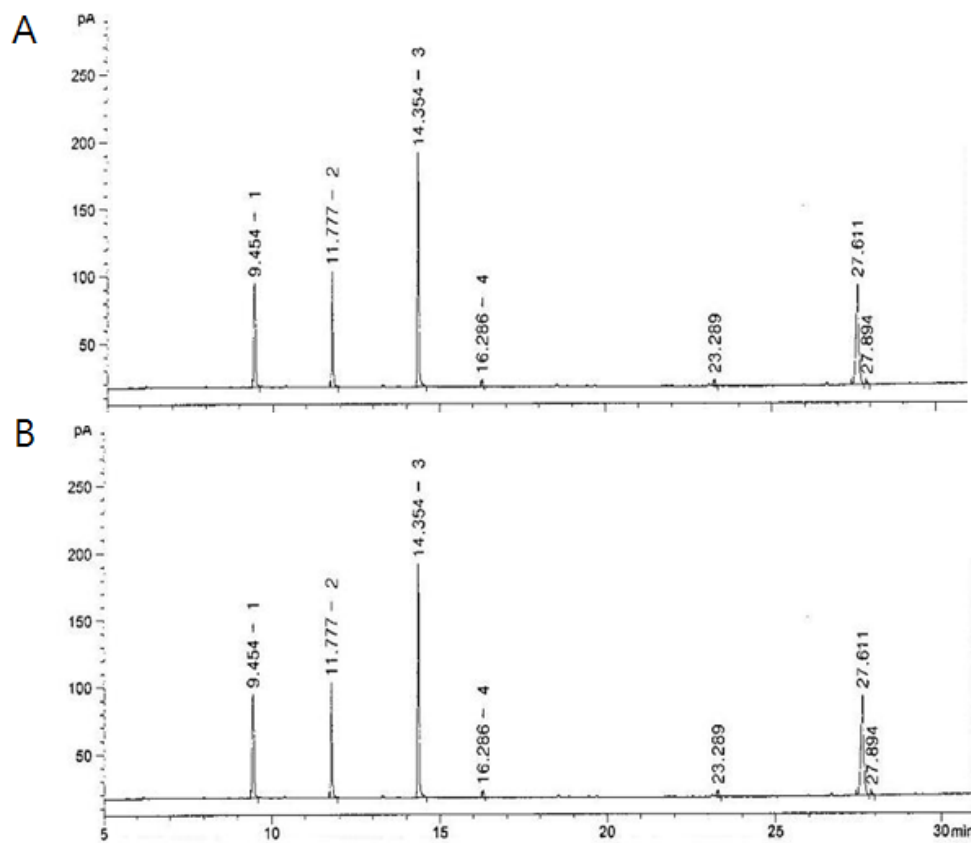


Fig. 4. Gas chromatogram of N2 group pesticides separated by GC-NPD of standard compounds (A) and extraction from compost (B).

1. Cardusafos, 2. Iprobenfos/IBP, 3. Parathion, 4. Triflumizole.

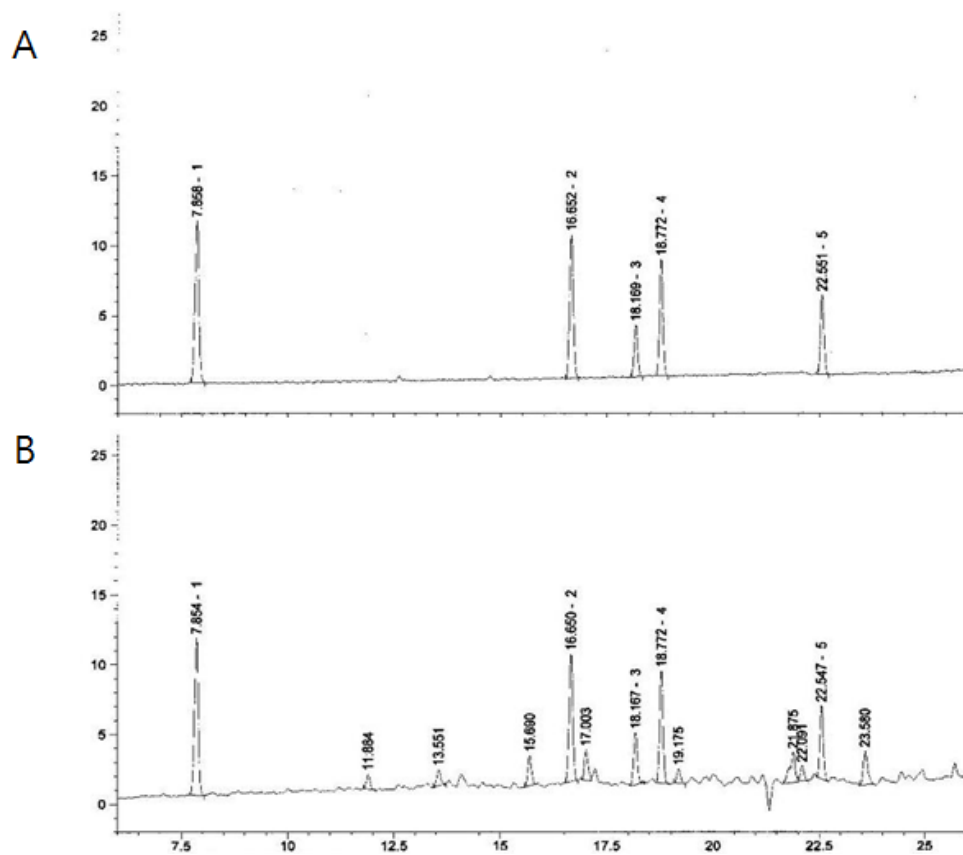


Fig 5. Liquid chromatogram of L1 group pesticides separated by HPLC-UVD of standard compounds (A) and extraction from compost (B).

1. Acetamiprid, 2. Pyrimethanil, 3. Diflubenzuron, 4. Teflubenzuron.

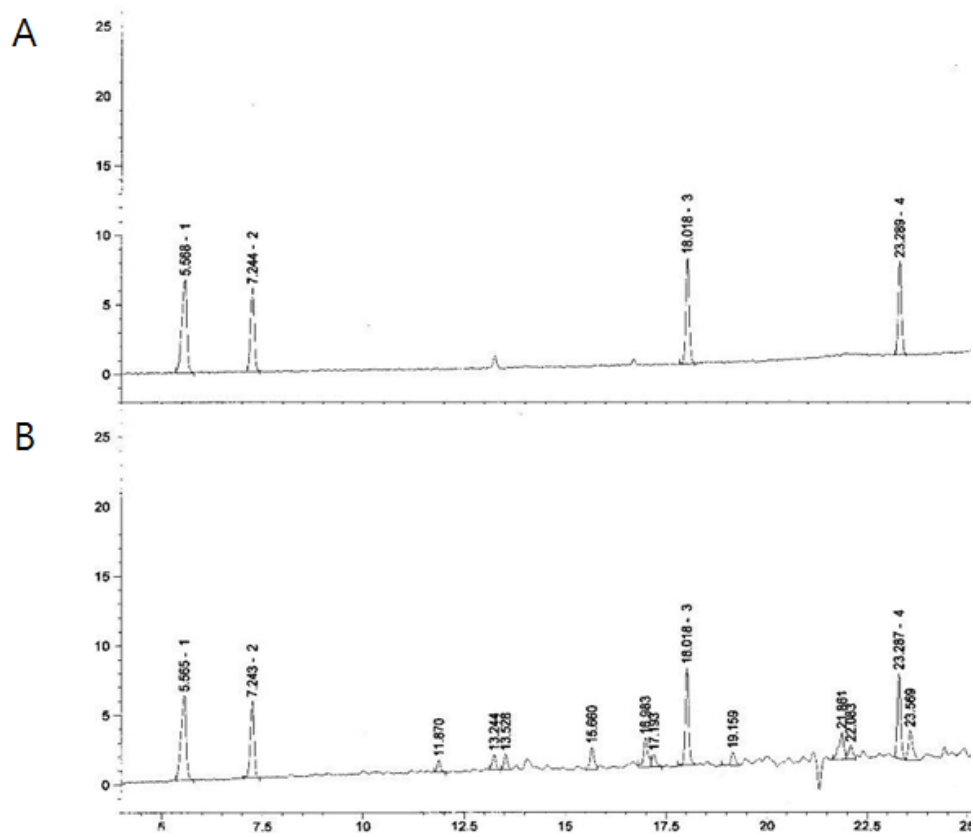


Fig. 6. Liquid chromatogram of L2 group pesticides separated by HPLC-UVD of standard compounds (A) and extraction from compost (B).

1. Thiamethoxam, 2. Carbendazim, 3. Boscalid, 4. Trifloxystrobin.

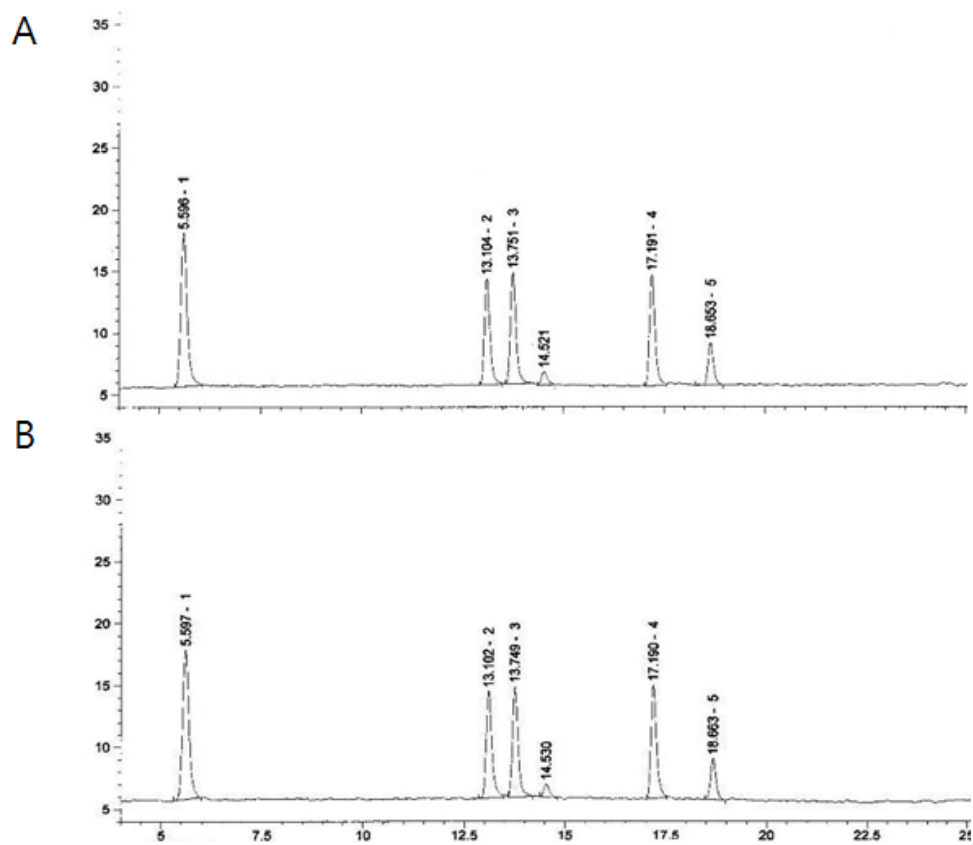


Fig. 7. Liquid chromatogram of L3 group pesticides separated by HPLC-FLD of standard compounds (A) and extraction from compost (B).

1. Methomyl, 2. Carbofuran, 3. Carbaryl, 4. Fenobucarb/BPMC
5. Fluquinconazole.

3. 친환경농업 자재 액비의 분석

경남지역 친환경농산물 실천농가의 재배에 사용되는 액비 40점에 대하여 살충제 29성분, 살균제 20성분, 제초제 1성분 농약 50성분을 분석한 결과 살균제인 Carbendazim이 경남 함안지역에서 친환경농가에서 사용한 액비에서 고농도 약 470 mg/kg로 1건 검출되었다. 국립농산물품질관리원 경남지원에서 시판되고 있는 친환경 무농약 상추에 대한 안전성조사를 실시한 결과 carbendazim이 검출되어 생산 농가를 추적하여 해당 출장소에 통보, 포장에서 재배되고 있는 상추시료를 채취해 분석한 결과 carbendazim이 재 검출되었다. 상추를 재배한 친환경실천농가는 상추재배 중 농약을 사용한 적이 없다고 하여, 상추재배 시 사용된 친환경자재로 등록되지 않은 액비와, 자가로 만든 액비를 수거하여 농약분석을 해본 결과 carbendazim이 미등록된 액비에서 검출되었다.

이러한 결과는 농약뿐만 아니라 액비를 농작물에 희석해서 사용했을 경우에도 농약잔류허용기준(MRL)보다 높은 농도로 검출될 수 있다는 것을 확인 할 수 있었다.

액비는 액체비료라고 하며, 주로 4종 복합비료에 속하며 미국 등에서는 생력재배를 위하여 개발되었다. 고체비료보다 속효성이며 인산의 시비에도 유리하지만 수용성이기 때문에 비효가 오래가지 않는다.

Carbendazim은 2007년 경남지역 친환경농산물 검출성분에서도 가장 많이 검출된 성분이었으며, 일반농산물에도 다량 검출되는 성분이다. 카바마이트계 살균제로 사과의 탄저병, 겉무늬썩음병, 배의 검은별무늬병, 딸기의 잿빛곰팡이병, 산수유의 탄저병 등에 사용하며, 다른 농약성분과 혼합되어있는 혼합제로도 많이 사용하는 농약으로서 구조식 및 이화학적 성상은 Table 14에서 보는바와 같다.²³⁾

Table 14. Physico-chemical properties and toxicological data of carbendazim

Chemical structure	
Common name	Carbendazim(C ₉ H ₉ N ₃ O ₂)
Chemical name	Methyl 1H-benzimidazol-2-ylcarbamate
Properties	<ul style="list-style-type: none"> . Mol. wt : 191.2 . Form : Crystalline powder . M.P : 302-307°C, V.P : 0.09 mPa (20°C); 0.15mPa (25°C);1.3 mPa (50°C); separate study gives <0.0001 mPa (20°C) . Partition Coefficient (Kow) : logP = 1.38(pH 5) . Solubility : in water 29mg/ℓ (pH 4) 8mg/ℓ (pH 7) 7mg/ℓ (pH 8)(24°C). In dimethylformamide 5, acetone 0.3, ethanol 0.3, chlorform 0.1 . Stability : Decomposes at m.p.:stable for at least 2 y below 50°C. Stable after 7d at 20000 lux. Slowly decomposes in alkaline solution (22°C); DT₅₀ >350 d(pH 5 and pH 7), 124 d (pH 9). Stable in acids, forming water-soluble salts
Toxicology	<ul style="list-style-type: none"> . ADI : (JMPR) 0.03 mg/kg b.w.[1995] . Acute oral LD₅₀ for rats 6400, dogs > 2500mg/kg . Inhalation : LC₅₀ (4h) for rats, rabbits, guinea pigs or cats, no effect with suspension (10 g/ℓ water)

친환경 실천농가에서는 구입하여 사용할 경우 농촌진흥청에 목록 등재된 친환경유기농자재나 안전성이 확실히 검증되어 있는 친환경자재를 사용하는 것이 잔류농약에 있어 안전적이라 할 수 있다.

4. 친환경농업 자재 퇴비의 분석

경남지역 친환경농산물 실천농가에서 사용하고 있는 퇴비 20점에 대하여 살충제 29성분, 살균제 20성분, 제초제 1성분 농약 50성분을 분석한 결과, 살균제 농약인 Isoprothiolane 5회, Tetraconazole 2회, 살충제 농약인 chlorfenapyr 1회, lufenuron 1회 검출되었다 (Table 15).

퇴비의 잔류농약 성분은 재배토양의 검출비율 보다 낮게 나타났고, 검출량도 낮은 농도로 검출되었다. 이러한 결과는 친환경농산물 재배과정에 사용되는 자재(퇴비)중에 잔류한 농약이 토양 또는 농산물로 전이될 가능성은 거의 없을 것으로 추측할 수 있다. 검출빈도가 가장 높은 유기유황계 살균제인 isoprothiolane은 벼 도열병 방제를 위해 사용하는 약제로 친환경농산물 인증농가에서 친환경 농업자재를 제조할 때 일반재배 왕겨 등을 퇴비의 원료로 이용하고 있음을 알 수 있었는데, 벼 재배시에 사용하였던 isoprothiolane이 왕겨에 잔류하여 있었을 가능성이 높은 것으로 생각된다.²⁴⁾ 또한 이번 친환경자재(퇴비) 수거시 조사한 결과 퇴비는 농가에서 자가제조하는 것보다, 우분퇴비, 기타 퇴비를 다량으로 구입하여 사용하는 경우가 많음을 알 수 있었고, 분석결과 퇴비는 농약에 대한 안전성이 어느 정도 확보되었음을 알 수 있었다.

Table 15. Residual concentration of pesticides in compost for EFAP

Sort	Compounds	No. of Detection	Conc. (mg/kg)	
			Mean	Range
Insecticide	Chlorfenapyr	1	0.082	0.082
	Lufenuron	1	0.079	0.079
Fungicide	Isoprothiolane	5	0.035	0.025-0.040
	Tetraconazole	2	0.161	0.021-0.301

5. 친환경농업 재배 토양의 분석

경남지역 친환경농산물 실천농가에서 농산물 재배시 사용되고 있는 토양 40점에 대하여 살충제 29성분, 살균제 20성분, 제초제 1성분 농약 50성분을 분석한 결과, 살충제인 endosulfan 10회, ethoprophos 6회, chlorpyrifos 5회, chlorfenapyr 4회, flufenoxuron 3회, fenvalerate 2회 및 cypermethrin, lufenuron, bifenthrin, fenobucarb/BPMC가 각각 1회 검출되었다. 살균제인 difenoconazole과 fenarimol이 4회, tetraconazole kresoxim-methyl이 3회, isoprothiolane, iprobenfos, fluquinconazole nuarimol이 2회, tebuconazole이 1회 검출되었으며, 제초제인 oxadiazon이 1회 검출되었다. 검출비율로 보면 endosulfan 25%, ethoprophos 15%, chlorpyrifos 12.5% 순서로 나타났다 (Table 16).

살충제의 검출비율이 다른 농약에 비하여 높게 나타났는데 이는 재배 기간이 짧아 친환경농산물 생산이 용이한 채소류 재배과정에서 병해보다는 충해의 발생량이 많고, 농산물의 상품성에 직접적으로 영향을 미치는 충해의 방제를 적극적으로 하고 있는 것으로 사료 된다.

살포된 농약은 처리 대상이나 방법에 관계없이 대부분이 토양에 들어가게 된다. 토양 중 농약의 행동에 영향을 주는 약제의 주요 특성은 일반적으로 용해도, 이온화 정도, 휘발성 및 토양과의 반응성 등이며, 토양

의 특성으로는 점토광물의 종류와 함량, 유기물 함량과 특성, 토양용액의 pH, 토양 수분함량, 토양온도 등을 들 수 있다. 이러한 요인들은 토양환경에서 상호작용을 통하여 복잡한 반응을 거치므로 어느 요인이 농약의 잔류성에 더 중요하게 작용하는지를 결정하기는 어렵다.^{26,27,28,29)}

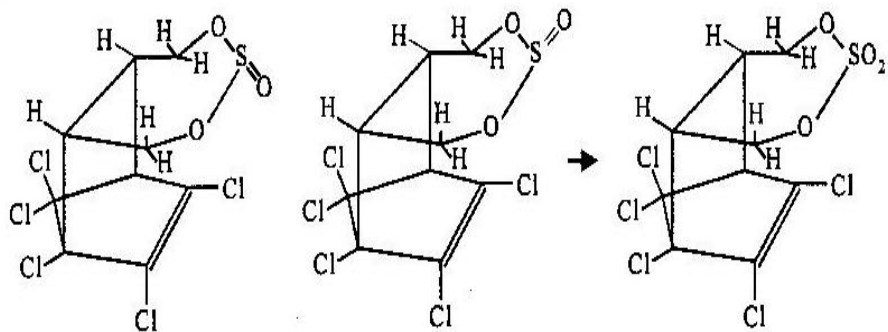
Table 16. Residual concentration of pesticides in soil for EFAP

Sort	Compound	No. of Detection	Conc (mg/kg)	
			Mean	Range
Insecticide	Chlorfenapyr	4	0.023	0.014-0.027
	Luenuron	1	0.016	0.016
	Flufenoxuron	3	0.047	0.046-0.049
	Endosulfan	10	0.035	0.008-0.098
	Bifenthrin	1	0.022	0.022
	Cypermethrin	1	0.266	0.266
	Fenvalerate	2	0.070	0.045-0.095
	Ethoprophos	6	0.043	0.016-0.066
	Chlorpyrifos	5	0.020	0.010-0.042
	Fenobucarb	1	0.025	0.025
Fungicide	Isoprothiolane	2	0.039	0.038-.040
	Nuarimol	2	0.014	0.012-0.015
	Tetraconazole	3	0.026	0.011-0.048
	Kresoxim-methyl	3	0.020	0.015-0.023
	Fenarimol	4	0.059	0.014-0.090
	Difenoconazole	4	0.043	0.043-0.060
	Tebuconazole	1	0.047	0.047
	Iprobenfos	2	0.017	0.010-0.023
Fluquinconazole	2	0.156	0.027-0.284	
Herbicide	Oxadiazon	1	0.045	0.045

토양에서의 농약의 행동 중 가장 중요한 점은 농약이 얼마 동안 잔류되는가 하는 문제이다. 농약의 이동 및 잔류성은 농약의 이화학적 특성, 토양의 특성 및 환경요인에 따라 크게 변화된다.^{29,30,31)}

토양중의 농약 잔류농도를 분석한 결과는 Table 16에서 보는 바와 같이 검출빈도가 높은 endosulfan은 유기염소계 농약으로 사과, 배추, 벼, 담배 등에 진딧물, 벼멸구, 벼룩잎벌레 방제용으로 사용되며, 토양처리제로 토양 중 잔류량이 작물체에 직접 살포하는 약제에 비해 전반적으로 많이 검출되었으며, 이는 일부 시설재배지에서 벼 수확 후 후기작으로 발작물을 재배하는 경우였다. Endosulfan은 수용액상에서 α -endosulfan과 β -endosulfan의 이성질체로 존재한다. 또한 Fig. 8과 같이 자연상태에서 endosulfan이 주요 metabolite로서 endosulfan sulfate로 전환한다.^{32,33)} Endosulfan은 인축 및 어류독성이 강하여 Class I에 속하고, in vitro에서 rat의 간유전자에 현저한 변형을 야기 시키며, gap-junctional intercellular communication의 잠재적인 저해인자로도 알려져 있다.³⁴⁾ 이등 (1994)은 공시어인 참잉어에 대한 독성시험에서 공시약제인 endosulfan의 96시간 LC_{50} 은 7.96 ppb이었으며 LC_{10} 은 4.49 ppb로 아주 강한 어독성임을 보였다.³⁵⁾

토양 중 반감기가 길고 사용약제 유효성분인 endosulfan- α + β 의 분해산물로서 sulfate 형태로 잔류가 지속되며, 현재 안전사용기준으로는 식용작물에 사용을 금하였지만 농가의 관행적인 토양처리 및 작물체 살포(유제)로 인해 여전히 그 검출량 및 빈도가 높은 것으로 나타났다. 대부분 토양 시료에서 분해산물인 endosulfan- sulfate의 검출량이 많은 것으로 미루어, 최근에는 농약을 살포하지 않았으나 endosulfan 반감기가 길어 오래 잔류됨을 알 수 있다.^{36,37)}



α - Endosulfan β - Endosulfan Endosulfan - sulphate

Fig 8. Two enantiomers of endosulfan and its metabolites

V. 결 론

본 연구는 친환경농업에 사용되는 친환경농업 사용자재의 실태와 친환경농업 실천농가 재배 포장에 사용하는 자재 (액비, 퇴비) 및 토양에 대한 유해물질 중 잔류농약에 대한 분석을 실시하여 농약 잔류실태를 조사하고 친환경농산물의 합리적인 관리방안을 제시하고자 하였다.

친환경인증농가에서 사용하는 자재인 액비 40점과 퇴비 20점에 대한 잔류농약 분석 결과 액비 1점에서 1성분, 퇴비 4점에서 5성분의 농약이 검출되었다. 농촌진흥청에 등록된 친환경자재로 시판중인 친환경자재인 액비와 퇴비에서는 농약이 검출되지 않았지만 등록되지 않은 액비에서 carbendazim이 고농도로 검출되었으며, 자가 제조한 퇴비에서도 농약성분이 낮은 농도로 검출되었다.

친환경농산물 인증 농가의 재배포장에서 채취한 토양 40점에 대한 잔류농약을 분석한 결과 검출된 시료가 52.5%로 나타났다. 이는 농산물 재배과정에서 농약이 사용하고 있음을 알 수 있었고, 토양에 사용하는 농약중 반감기가 길어 오래 잔류됨을 알 수 있었다.

친환경자재를 조사한 결과 친환경농가 특히 채소재배농가에서는 친환경 자재를 자가 조제보다는 상품으로 출시된 자재를 구입하여 사용함을 알 수 있었으며, 토양에서 농약이 검출된 것은 농가에서 직접 작물에 쳐서 잔류한 것과 토양에 처리되는 것으로 보이며, 저농약 인증 농산물 중 채소류 재배농가의 경우 일반적으로 하나의 재배 필지에 여러 작물을 작기를 달리해서 재배하는 경우가 많은데, 친환경작물 재배기간 중에는 안전사용기준을 준수하여 농약을 살포하였더라도 전 작물 재비시에 토양에 잔류된 농약 성분이 후기작에 흡수 이행될 수 있다. 이로 인해 후기작에 안전사용기준이 설정되지 않은 농약성분이 작물체 분석시 검출되어 문제

가 될 가능성이 있다. 저농약 재배시 사용하는 농약 성분을 잘 선정해서 사용해야 하며, 친환경 농가에 대한 관리를 더욱 철저히 해야 하므로, 현행 저농약 친환경농산물 인증시 토양 잔류농약 검사의 필요성에 대한 논의와 유기재배 또는 무농약 농산물에 농약이 검출 시 친환경자재에 대한 잔류농약 검사가 필요하다고 생각되며, 검증되지 않은 친환경자재 사용 자재에 대한 친환경실천농업인 교육이 이루어져야 할 것으로 보인다.

VI. 요약

친환경농업은 선택의 문제가 아닌 시대적 요구로 짧은 기간이지만 농업인들의 노력과 정부의 지원으로 급속하게 발전해왔으며, 친환경농업생산에 가장 중요한 친환경자재 사용이 증가되고 있다. 그러나 친환경농업생산에 사용되는 자재의 안전성에 대한 조사가 많이 이루어지지 않아, 본 논문에서는 친환경농업생산에 사용되는 친환경자재와 토양에 잔류하는 유해물질(잔류농약)을 분석하여 실태를 조사하였다.

농약의 조사대상 성분은 친환경농산물과 토양에서 검출된 농약을 조사하여 50성분을 선정하였고, 경남지역에서 사용하는 친환경자재를 수거하여 각 자재 특성에 맞는 분석법을 정립한 후 GC/ECD/NPD, HPLC/UV/FL, GC/MSD, HPLC/MSD를 이용하여 친환경농업 생산에 사용되는 친환경자재와 재배포장의 토양에 대하여 잔류농약을 분석하여 잔류실태를 조사하였다.

친환경자재 중 액비에 대한 농약 50종의 회수율은 80~109%의 범위로 평균 101%, 퇴비는 73~120%의 범위로 평균 97.5%, 토양은 72~118%의 범위로 평균 95.5%이었고, CV(%)값 평균은 액비는 2.8%, 퇴비는 3.8%, 토양 3.0%로 나타났다.

친환경자재에서 액비 40점 중 1점에서 carbendazim이 470 mg/kg 검출되었고, 퇴비 20점 중 4점에서 4성분 검출되었으며, 성분별 평균 검출량은 isoprothiolane 0.035 mg/kg, tetraconazole 0.161 mg/kg, Chlorfenapyr 0.082 mg/kg, Lufenuron 0.079 mg/kg로 나타났다.

토양 40점 중 잔류농약 검출은 21점에서 20성분이 검출되었으며 검출 성분별 평균 검출량은 endosulfan 0.035 mg/kg, ethoprophos 0.043 mg/kg, chlorpyrifos 0.020 mg/kg, chlorfenapyr 0.023 mg/kg,

flufenoxuron 0.047 mg/kg, fenvalerate 0.070 mg/kg, cypermethrin 0.266 mg/kg, lufenuron 0.016 mg/kg, bifenthrin 0.022 mg/kg, fenobucarb/BPMC 0.025 mg/kg, difenoconazole 0.043 mg/kg, fenarimol 0.059 mg/kg, kresoxim-methyl 0.020 mg/kg, tetraconazole 0.026 mg/kg, isoprothiolane 0.039 mg/kg, iprobenfos 0.017 mg/kg, nuarimol 0.014 mg/kg, fluquinconazole 0.156 mg/kg, tebuconazole 0.047 mg/kg, oxadiazon이 0.045 mg/kg으로 나타났다.

參 考 文 獻

1. 농촌진흥청. 2008. 친환경농업육성법령 및 관계 규정집. p 21, p 22-24.
2. 농경과 원예. 2003. 친환경농업의 길잡이 환경농업총람, p11-12, p 382-383, p 390-391.
3. 농산물품질관리원. 2008. 『Global 농식품 안전관리』 직무역량 강화 특별 교육. p 112.
4. <http://www.enviagro.go.kr>
5. 하상수, 신자행, 진성현. 2000. 친환경농산물에 사용하고 있는 농업 자재 (유기물비료, 목초액, 현미식초, 미생물제)의 잔류농약조사, 국립농산물품질관리원, p 1-4
6. 최옥경, 강정복, 김종화, 김범호, 황선일, 도영숙, 김기유, 정일형, 김선자, 이성봉, 조상훈, 문선애, 김대환. 2006. 친환경 농산물중의 잔류농약조사연구, 경기도보건환경연구원보, p 41-47.
7. 정영호, 김장억, 김정한, 이영득, 임치환, 허장현, 1999, 최신농약학, 도서출판사 일일사. p 1-2.
8. 김숙향, 2005, 풋고추에서 몇가지 농약의 생물학적 반감기, 동아대학교 석사학위 논문, p 1-39.
9. Robert, M. J. 1976, Convulsive of chlorinated hydrocarbon insecticides in the cat central nervoussystem, Toxicol Appl. Pharama 35:96.
10. 이은주, 김우성, 박건상, 오재호, 김대병, 2001, 잔류농약 24성분의 다성분동시분석을 위한 기체크로마토그래피 조건의 최적화, 한국농약과학회지 4(2):11-17.

11. 허장, 정은이, 김창길, 이두순, 2001, 친환경농업 사용자재 등 신자재 관리방안, 한국농촌경제연구원, p 2, p 45.
12. 박양호, 조재규, 이연, 윤홍배, 김석철, 노재승, 친환경농업 기술의 농가 현장실천 체계화 연구. 국립농업과학원. p 1.
13. 이광하, 우리나라 농산물 인증제도의 발전 방향, 친환경.품질인증으로 가는 농업, 2003, 한국인증농산물생산자협회부산·울산경남지부, p 65.
14. <http://www.niast.go.kr>.
15. <http://www.rda.go.kr>.
16. http://10.102.3.40/Apimate/ForLogin/10_login.asp.
17. 농약사용지침서, 2008, 한국작물보호협회, p 57-1015.
18. ASE 200 Accelerated Solvent Extractor Operator's Manual, 1995, Document No.031149, Revision 01, Dionex, Sunnyvale, CA, Sect. 3-5.
19. Philip, W. Lee, 2003, Handbook of residue analytical methods for agrochemicals. 1, p13-17.
20. 농촌진흥청, 2001, 농약관리법령 고시 예규집, p 242-246.
21. FAO, 2000, Joint FAO/WHO food standards programme. Codex Alimentarius commission, pesticide residues in food-methods of analysis and sampling, 2A(1):39-47.
22. FDA, 1999, Pesticide analytical manual. Vol. I. Section 103: METHOD APPLICATION IN REGULATORY ANALYSIS(103-1), Internet available at <http://cfsan.fda.gov/~acrobat/chapter1.pdf>
23. The Pesticide Manual, 2003, C D S Tomlin, p 136.
24. 김재곤, 2004, 친환경농산물 생산에 사용되는 농업자재의 농약 및

- 중금속잔류실태에 관한 연구, 서울산업대학교 환경공학과 석사학위 논문. p 1-59.
25. 이상복, 최윤희, 2001, 호남지역 농경지 토양에 분포된 농약내성균의 밀도와 살균제 Chlorothlonil의 분해, 한국토양비료학회지, 34(3):185-191.
26. 이순화, 박영규, 이철희, 신현진, 하천수의 농약특성에 관한 연구, 영남대학교 공과대학 환경공학과, p 394.
27. 김규섭, 2003, 충남지역의 채소류에 대한 농약잔류실태 및 농업인들의 농약에 대한 인지도 조사 연구, 한밭대학교 대학원 석사학위 논문, p 1-55.
28. 성기용, 과채류중 농약의 잔류특성 및 생물학적 반감기 연구, 2004, 강원대학교 대학원 박사학위 논문, p 1-160.
29. 김진배, 2004. 들깨잎 중 살충제 chlorfenapyr의 잔류특성 및 안전성평가. 전북대학교 대학원 석사학위 논문. p 1-89.
30. Ken Giles D, 1992, Foliar and nontarget deposition from conventional and reduce volume - Pesticide application in greenhouses. J. Agric. Food Chem, 40:2510-2516.
31. 안설화, 안문호, 임일빈, 이상복, 강죽국, 2006, 토양 중 살균제 Pencycuron의 잔류특성, 농약과학회지 10(4):296-305.
32. 이종미, 이해란, 남상민, 수세방법에 따른 깻잎의 잔류농약 제거율 연구, 2003, 한국식품과학회지 35(4):586-590.
33. 안중혁, 이완, 이석중, 이광춘, 최승봉, 신정철, 김영근, 이택수, 김영진, 김성석, 2006, 토양 및 수질 중 유기염소계 농약 Endosulfan의 화학적분해, 강원도보건환경연구원보 17:151-159.
34. Hiroyasu Aizawa, metabolic maps of pesticides, Academic press,

p 91.

35. 류홍원, 이해근, 김성환, 1994, 농약잔류분석 방법, 동화기술, p 96-134.
36. 연구논문집, 2008, 국립농산물품질관리원 농산물안전성연구회, p 104-105.
37. 최근영, 2003, 열무 중 살충제의 잔류농약 분해특성연구, 조선대학교 대학원 석사학위논문. p1-39.

Analysis of Hazardous Pesticides Remaining in Eco-friendly Agricultural Materials

Gyeong Mi Mun

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

Abstract

Environmental-friendly agricultural production (EFAP) has been rapidly improved with the efforts by agriculturist and the governmental support. The use of environmental materials, which is the most important in EFAP, has been increased. However, the safety of the materials used in EFAP has been very limited, this study was carried out to analyze the status of residue pesticides and hazardous substances remained in EFAP and soil.

Fifty substances of pesticide were selected for analysis through the investigation of pesticides detected from environmental-friendly agricultural product and soil. Eco-friendly agricultural materials used in Gyeongnam area

were collected and then analytical methods suitable to the property of each material were established. A pesticide residues in EFAP were analyzed by using GC/ECD/NPD, HPLC/UV/FL, GC/MSD, and HPLC/MSD.

For eco-friendly agricultural materials, retrieval ratios of 50 types of pesticides for liquefied fertilizer were ranged 80~109% at an average of 101%. For compost, retrieval ratios ranged 73~120% at an average of 97.5%, while they were 72~118% at an average of 95.5% for soil. The average of CV (%) values were 2.8%, 3.8%, and 3.0% for liquefied fertilizer, compost, and soil, respectively.

For eco-friendly agricultural materials, 470 mg/kg of carbendazim was detected from one sample among 40 samples of liquefied fertilizer, and four components were detected from four samples among 20 samples of compost. Average amounts of each detected component were 0.035 mg/kg for isoprothiolane, 0.161 mg/kg for tetraconazole, 0.082 mg/kg for chlorfenapyr, and 0.079 mg/kg for lufenuron.

Among 40 samples of soil, 20 components were detected from pesticide residues of 21 samples, and average amounts detected for each component were 0.035 mg/kg for endosulfan, 0.043 mg/kg for ethoprophos, 0.020 mg/kg for chlorpyrifos, 0.023 mg/kg for chlorfenapyr, 0.047 mg/kg for flufenoxuron, 0.070 mg/kg for fenvalerate, 0.266 mg/kg for cypermethrin, 0.016 mg/kg for lufenuron, 0.022 mg/kg for bifenthrin, 0.025 mg/kg for fenobucarb/BPMC, 0.043 mg/kg for difenoconazole, 0.059 mg/kg for fenarimol, 0.020 mg/kg for kresoxim-methyl, 0.026 mg/kg for tetraconazole, 0.039 mg/kg for isoprothiolane, 0.017 mg/kg for iprobenfos, 0.014 mg/kg for nuarimol, 0.156 mg/kg for fluquinconazole, 0.047 mg/kg for tebuconazole, and 0.045 mg/kg for oxadiazon.