

최 종
연구보고서

농산물 잔류농약 정보사전 구축 및 잔류농약
관리시스템 개발

Development of Pesticide Information
Database and Residue Management System
for Agricultural Commodities

연구기관
대구대학교

농림부

제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 “농산물 잔류농약 정보사전 구축 및 잔류농약 관리시스템 개발”
과제의 최종보고서로 제출합니다.

2004 년 8 월 30 일

주관연구기관명 : 대구대학교

총괄연구책임자 : 이 영 득

연 구 원 : 김 정 한

연 구 원 : 김 장 역

협동연구기관명 : (주)랩프런티어

협동연구책임자 : 박 종 세

요 약 문

I. 제 목

농산물 잔류농약 정보사전 구축 및 잔류농약 관리시스템 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

현대 농업에 있어 농약은 농산물의 증산 및 품질향상을 위하여 필수 불가결한 생산 자재로서 자리잡고 있으나 본질적으로 독성화합물인 농약이 살포될 경우 농작물에 잔류되어 사람에게 만성독성학적 위해를 일으킬 가능성이 있다. 이러한 잔류농약에 대한 농산물의 안전성을 확보하기 위해서는 잔류수준 평가를 위한 신뢰성 있는 잔류농약검사가 필연적으로 요구되고 있다. 현행 농산물의 잔류농약검사는 대상 작물과 사용농약에 대해 다성분 잔류농약 분석법을 이용하여 실시되고 있다. 이 경우 잔류농약의 분석은 그 결과가 나오기까지 시간이 오래 걸리기 때문에 시장에서 유통 중인 농작물을 수거하여 잔류 농약을 확인하더라도 시간적으로 그 농산물은 이미 유통·소비되어 사전에 적절한 조치를 취할 수 없는 경우가 빈번히 발생하고 있다. 따라서 농작물이 적정시간에 유통·소비되어 소비자에게 안전한 식생활을 보장하기 위해서는 보다 신속한 다성분 분석법의 개발이 시급히 요구된다. 또한 우리나라 농경실정이 최대한 반영되어 대상 작물 및 분석대상 농약이 효율적으로 선정되고 해당 농약의 분석조건이 최적화 된 한국형 잔류농약분석방법 개발이 필요하다. 아울러 농산물의 농약 생산, 사용 현황 및 잔류농약 위해성에 대한 정확한 정보가 부족함에 따라 발생하는 잔류농약에 의한 건강 장애를 예방하고 사후관리를 위하여 체계적인 농약관련 정보의 구축이 필요하며 이러한 정보에 근거한 관리방안 제시도 절실하다. 따라서 농산물의 생산, 사용현황 및 위해성정보를 집대성한 농약정보사전을 구축하고 농산물별 잔류농약에 대한 효율적인 분석방법을 확립함과 동시에 각 농산물에 대한 잔류농약의 위해성 정보, 잔류농약 분석방법, 분석결과와 데이터베이스화를 통해 관리방안등을 제시할 수 있는 잔류농약관리시스템(Residue Management System)을 개발하는 것은 실질적으로 요구되는 연구과제이다.

효율적인 다성분 분석법과 연계된 농약관리시스템은 표준화된 최적 분석법을 적용하여 분석결과와 투명성과 데이터 처리의 신뢰도를 보장할 수 있다. 또한 잔류농약 분석 수행을 위한 실험실의 인적/물적 자원을 효과적으로 관리함과 동시에 잔류농약

분석 과정을 최대한 자동적으로 수행토록 하여 분석 생산성을 최대화 할 수 있다. 아울러 잔류농약분석에 따라 산출되는 각종 데이터를 데이터베이스화하여 유용한 지식 생산시스템(농산물별 잔류농약검출현황, 잔류농약관리)을 구축할 수 있으며 농약정보 데이터베이스와 연계운용 하므로써 국내의 농산물 중 잔류농약에 대한 체계적 관리에 실질적 역할을 담당할 수 있다.

Ⅲ. 연구개발 내용 및 범위

국내 각 농산물의 농약 사용현황, 건강장애, 독성 및 국내외 잔류농약 허용기준등을 포함한 잔류농약의 정보 데이터베이스를 구축하고 위해성 정보에 따른 관리대상 잔류농약을 선정하고자 하였다. 대표적 농산물 5군 24종에 대한 효율적인 다성분 잔류농약분석방법을 확립함과 동시에 포괄적 잔류자료 처리 및 관리가 가능한 잔류농약관리 시스템(Residue Management System)을 개발하고자 하였다.

1. 국내의 농약 등록, 사용 및 잔류농약의 위해성 정보 데이터베이스 구축
 - 국내 농약등록 및 사용정보 데이터베이스
 - 농약의 이화학특성 데이터베이스
 - 농약의 독성 및 건강장애정보를 포함한 데이터베이스
 - 농약의 잔류분석법 데이터베이스
2. 위해성 정보에 따른 관리대상 잔류농약 선정
3. 효율적인 다성분 잔류농약분석방법 확립
 - 잔류농약분석에 대한 QA/QC System 확보
 - 농산물 분류에 따른 최적의 분석법 확립
4. 포괄적인 관리가 가능한 Residue Management System 개발
 - 각 농산물별 관리대상 잔류농약 및 위해성 정보 제공
 - 실험자에게 해당 농산물의 잔류농약 분석가이드 제시
 - 분석기기로부터 분석데이터를 자동으로 입수하여 검증된 방법으로 데이터 처리
 - 잔류농약 허용기준에 따른 자동 적부 판정
 - 잔류농약 시험성적서의 자동 생산
 - 잔류농약 시료로부터 발생된 데이터/정보의 데이터베이스화

- 축적된 데이터/정보로부터의 유용 지식시스템 생산
 - 농산물별 잔류농약 검출 현황
 - 잔류농약 관리 : 계절별, 산지별, 생산자별, 농산물별
- 실험실의 품질보증시스템 요소 관리

5. 개발된 잔류농약 분석법 및 Residue Management System의 검증
- 개발된 잔류농약분석법이 입력된 Residue Management System의 검증

IV. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

1. 연구개발 결과

본 연구에서 수행된 잔류농약 정보사전 구축 및 잔류농약 관리시스템 개발을 통해 도출된 연구결과는 다음과 같다.

(1) 농약정보데이터베이스 구축

- 농약의 등록 및 사용현황데이터베이스
 - 농약품목수 660종, 정보 22개 항목, 조회 4개 항목, 총 수록자료 14,520건
- 이화학특성데이터베이스
 - 농약유효성분수 320종, 이화학특성 22개 항목, 조회 9항목, 총 수록자료 7,040건
- 독성데이터베이스
 - 농약유효성분수 320종, 독성 15개 항목, 조회 8개 항목, 총 수록자료 4,800건
- MRL데이터베이스
 - 한국을 포함한 OECD 10개국 MRL자료, 조회 2개 항목, 총 수록자료 13,790건
- 농약잔류분석법데이터베이스
 - 유효성분 63종, 분석과정 9개 항목, 조회 1개 항목, 총 수록자료 567건
- 검색, 입출력 및 update 기능을 지원하는 통합데이터베이스 구축
 - 데이터베이스간 검색, 입출력 및 update 기능통합

(2) 다성분 잔류농약분석법 확립

- 대표 농산물 5군 24종에 대한 다중잔류분석법 확립
 - 분석대상 농약성분수 : 199종
 - 적용농산물
 - 잎뿌리 채소류 : 배추, 상추, 들깨잎, 차, 감자, 당근, 마늘, 양파
 - 열매채소·곡류 : 고추, 딸기, 오이, 참외, 토마토, 쌀, 밀, 옥수수
 - 과실·고유지 농산물 : 사과, 배, 복숭아, 포도, 감귤, 감, 귤, 참깨
- 잔류농약분석법에 대한 QA/QC system 확립
 - 다성분잔류분석법에 대한 표준작업지침서(standard operation procedure, SOP) 확립

(3) 잔류농약관리시스템 개발

- 분석관리시스템 핵심모듈 개발
 - 시스템의 검색 분류체계, 잔류농약성분 분류체계, 잔류농약분석방법 체계, 의뢰자 분류체계 모듈
- 자료전송 및 관리모듈 개발
 - 데이터시스템간 자료전송, 실험실 직원, 자원 및 기기관리모듈
- 잔류농약관리시스템의 실용화
 - 농산물별 다성분 잔류분석법 이식 및 분석체계 확립
 - 분석자료 생산 및 처리체계 구축
 - User interface, 입출력 및 접속체계 확립

2. 활용 분야

본 과제를 수행하면서 도출된 연구결과는 다음과 같이 활용될 예정이다.

- 농산물 생산자, 소비자 및 유관기관에서 실질적 농약정보 매체로 활용
- 잔류농약 분석기관에서의 표준화된 다성분잔류농약 분석법의 실제적 이용
- 농산물 중 잔류농약 안전성 확보를 위한 잔류농약 정보와 분석시스템의 통합활용
- 잔류농약 분석 자료의 데이터베이스화에 따른 통합 잔류농약관리 체계로 활용

SUMMARY

I. Title

Development of Pesticide Information Database and Residue Management System for Agricultural Commodities

II. Background and objectives

Pesticide is one of indispensable tools to maintain not only steady production but quality control of agricultural products. Being concomitant with its use, however, possibility of chronic risks which is inevitably resulted from the residue in the harvest have continuously provoked public concerns. Reasonable management of pesticide residues, in terms of sorts of compounds as well as their levels in the agricultural commodities, therefore, is quite necessary to ensure safety of consumers ingesting the residue in the food even in minute amount everyday. Pesticide management system could be established through classification of each pesticide based on the degree of potent risk possibly caused by the use, monitoring and/or surveillance of the residue in the agricultural product, estimation of dietary intake, and followed by feedback control of pesticide use aided by the scientific evaluation.

Even though rough the prediction might be, pesticides currently used in agriculture could be graded by potential chronic risk, expressed as residue level multiplied by chronic toxicity, as far as scientific informations are provided. Occurrence or residue level of the pesticide residue primarily depends on physiochemical properties of the active ingredient and use pattern which determine persistence and application dose in the crop, respectively. Relative chronic toxicity could be evaluated by comparison of acceptable daily intake(ADI) or no-observable effect level(NOEL). As such informations currently available are, unfortunately, scattered in literatures and documents separately handled by different organizations, there needs to be combined and processed in usable forms. Consequently, an integrated database which not only contains every informations related with pesticides registration, use pattern, physiochemical properties, acute/chronic toxicity, and residue regulation status but also has functions to query and

process would be the most convenient form for classification of pesticides by possible chronic risks as well as for management of pesticide use.

Monitoring and surveillance of pesticide residues in agricultural products are essential to provide practical estimation of residue levels and evaluation of dietary intake and, as a consequence, reliable analytical methods are prerequisite to perform these tasks. For screening of pesticide residues in agricultural products, multiresidue analytical methods, rather than individual methods adopted for precise determination, are commonly employed to cover as many pesticidal compounds to be analyzed as applied during cultivation, and hence to enhance analytical efficiency. In practical aspect, the analytical operation for pesticide residues, especially for surveillance purpose, should be also carried out as rapidly as possible, considering that most agricultural products show basically short shelf-life for market. Although some methods proposed by various organizations are reliable, most multiresidue methods comprise complicated sample preparation steps to maintain analytical precision and, as a result, have faults on analytical speed. If the method is applied for surveillance, most agricultural products consumed in raw state will be no longer in the market when the analysis is finished. Therefore, high-speed multiresidue methods with acceptable precision should be newly developed to accommodate such practical requirements.

Acquisition and processing of residue data in interpretable formats are indispensable to establish the efficient pesticide management system in a viewpoint that vast amount of data are produced by even a single monitoring or surveillance study. Management of analytical laboratory is also required to keep reliability in analytical operation. Furthermore, data evaluation for residue tolerance and chronic toxicity is necessary to provide practical parameters for residue management policy closely associated with pesticide use. A client-server based system software to collect and manipulate residue data, which linked to analytical methods and pesticide informations, would be the best approach for residue management.

In aspects that pesticide information, residue analysis, and data processing are not only key components but closely associated each other to establish a practical management system for pesticide residues in agricultural products, it is necessary that those studies should be performed simultaneously in a single research project.

III. Scope of the research

The study was carried out to develop a practical management system for pesticide residues in three categories which included construction of pesticide information database, development of multiresidue analytical method and system software for residue management.

Pesticide information database primarily covered use pattern of pesticides domestically registered, which included formulation, applied crop, application dose, safe use standard and others, to provide general informations related with use control and residue occurrence. Subroutine databases containing physicochemical properties and acute/chronic toxicities of active ingredients are also comprised in the database to give basic parameters for prediction of persistence, analysis, and chronic hazards. Worldwide regulation status of pesticide residues, which are represented by ADI of the active ingredient and maximum residue limits(MRLs) in respective agricultural products, are compiled to provide references for residue management. Analytical method currently available in the literature are also collected for residue analysts. The database was programmed to provide functions necessary to update, query, user-defined input/output, communication and others. The database was also designed to operate both on a stand-alone PC or the client-server system.

Development of multiresidue analytical methods was performed for 24 crop harvests representing 5 major groups of agricultural products consumed in large scale or in raw state. Total of 199 pesticidal compounds are subjected to the multiresidue method using high-resolution gas-liquid chromatography(GLC). Considering speed and ease of operation, optimization of analytical procedure was conducted for instrumental analysis, sample extraction and purification. Each procedure was standardized to minimize analytical variations between laboratories or personnels. Recovery study was also carried out to validate the proposed method.

Residue management system(RMS) software was designed to handle production and processing of residue data analyzed by the built-in multiresidue method which was established during this study as well as to manage analytical laboratory for data reliability such as sample record, personnel and instrument management. The software was developed in compliance with good laboratory practice(GLP) being employed in near future. The system was also programmed to have capability to automatically estimate the residue level for MRL violation. User-friendly interface and communication module for access under the client-server basis was included

in the software for convenient operation. In the study validation test was separately conducted to confirm the practical system operation.

IV. Output of the research

Major outputs of the study performed in three categories which included construction of pesticide information database, development of multiresidue analytical method and RMS software are as follows ;

Pesticide information database

- Registration/Use database : 660 pesticide items, 22 fields, 4 query fields and 14,520 total records
- Physicochemical property database : 320 pesticidal compounds, 22 fields, 9 query fields and 7,040 total records
- Toxicity database : 320 pesticidal compounds, 15 fields, 8 query fields and 4,800 total records
- MRL database : MRL data for 10 countries, 2 query fields and 13,790 total records
- Analytical method database : 63 compounds, 9 fields, 1 query field, 567 total records
- Main functions : integrated query between sub-databases, update, user-defined input/output, transfer to the third party, stand-alone operation on PC

Multiresidue analytical method

- Development of rapid multiresidue analytical methods for 199 pesticidal compounds in 24 crop harvests using high-resolution GLC equipped with electron-capture and nitrogen-phosphorus detectors
 - Leafy and tuber vegetables : Chinese cabbage, lettuce, perilla leaf, tea leaf, potato, carrot, garlic, onion
 - Fruit vegetables and cereals : pepper, strawberry, cucumber, melon, tomato, rice, wheat, corn
 - Fruits and fatty crops : apple, pear, peach, grape, tangerine, persimmon, orange, sesame
- Validation of the method through recovery study for the respective analyte

- Standardization of the analytical procedure as precisely described in the standard operation procedure(SOP)

Residue management system(RMS)

- Development of core modules for management of residue analysis
Identification system modules : sample history, analyte identification, method employed, and the client information
- Development of modules for data transfer and laboratory management
 - Data transfer module between sub-systems
 - Management modules for personnels, resources and instruments
- Establishment of RMS
 - Transfer of the multiresidue methods
 - System setup for data production/processing, user interface, data input/output, system access
 - Validation of the system operation through practical application of pesticide analysis

VI. Use of the research output

The output derived from studies on the construction of pesticide information database, development of multiresidue analytical method and system software for residue management could be applied to various fields associated with the pesticide use. Pesticide information database would be usefully utilized as an integrated information source for farmers and consumers as well as for governmental and research organizations. The multiresidue analytical method provides inspection organizations which are responsible for safety of agricultural products with reliable screening tool for pesticide residues. Coupled with the information database and multiresidue analytical methods, RMS could be efficiently used by organizations to evaluate the occurrence and level of pesticide residues and consequently to lead practical pesticide management. Scientific approach and techniques used in this study would be also applied to the research fields related with the pesticide science.

CONTENTS

Chapter 1. Overview of the research	15
Part 1. Requisites for the research	15
1. Scientific aspect	15
2. Economical and industrial aspects	16
3. Social and cultural aspects	16
Part 2. The purpose and scope of the research	17
1. Objectives	17
2. Practical scope	17
Chapter 2. The current status and demand for the research	19
1. Pesticide residue regulation	19
2. Multiresidue analytical methods for pesticides	19
3. Information related to the chronic hazard of pesticides	20
4. Residue management system	20
Chapter 3. The ongoing and output of the research	21
Part 1. Outlines of the research progress	21
Part 2. Materials and methods	24

1. Pesticide information database	24
2. Multiresidue analytical method for pesticides	26
3. Residue management system	28
Part 3. Results and discussion	29
1. Design and construction of pesticide information databases	29
2. Optimization and standardization of multiresidue analytical methods for pesticides	38
3. Architecture and establishment of residue management system	74
Chapter 4. Output evaluation to the research protocol and contribution to the related fields	81
1. Estimation of the research achievement	81
2. Contribution to the related fields	82
Chapter 5. Use plan of the research output	84
Chapter 6. References	85
Chapter 7. Appendices	88
Appendix 1. Recoveries and relative standard deviations of pesticides from fortified agricultural samples for validation of the multiresidue analytical method	88
Appendix 2. Standard operation procedure(SOP) of the multiresidue analytical method for pesticides in agricultural products	106

목 차

제 1 장 연구개발과제의 개요	15
제 1 절 연구개발의 필요성	15
1. 기술적 측면	15
2. 경제·산업적 측면	16
3. 사회·문화적 측면	16
제 2 절 연구개발의 목표 및 내용	17
1. 연구개발 목표	17
2. 연구개발 내용	17
제 2 장 국내외 기술개발 현황	19
1. 농약관리 현황 및 문제점	19
2. 잔류농약 검사방법 현황 및 문제점	19
3. 농약의 위해성 및 관리정보	20
4. 농약사용 및 잔류농약 관리시스템	20
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	21
제 1 절 연차별 연구개발 목표와 내용	21
제 2 절 연구방법	24

1. 농약정보 DB 구축 및 관리대상 농약 선정	24
2. 잔류농약 최적 분석법 확립	26
3. 잔류농약 관리 시스템 (Residue Management System, RMS) 개발	28
제 3 절 연구결과 및 고찰	29
1. 농약정보 DB 구축 및 관리대상 농약 선정	29
2. 잔류농약 최적 분석법 확립	38
3. 잔류농약 관리 시스템 (Residue Management System, RMS) 개발	74
제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도	81
1. 연구개발목표의 달성도	81
2. 관련분야에의 기여도	82
제 5 장 연구개발결과의 활용계획	84
제 6 장 참고문헌	85
제 7 장 부록	88
1. 농산물에 대한 대상농약별 회수율 및 분석오차	88
2. 다성분 잔류농약분석법의 표준작업 지침서 (SOP)	106

제 1 장 연구개발과제의 개요

제 1 절 연구개발의 필요성

1. 기술적 측면

농약은 작물의 증산, 품질향상, 생산비의 절감목적뿐만 아니라 저장 및 유통과정 중에서도 사용되고 있으며, 현대 농업의 필수 불가결한 요소로서 자리잡고 있다. 그러나 본질적으로 독성 화합물인 농약은 오·남용에 따른 중독이나 환경 오염문제를 제외하더라도 농작물에 잔류되어 그 정도에 따라 이를 소비하는 사람에게 만성독성학적 위해를 일으킬 가능성이 있다. 이와 같은 부작용을 방지하고 안전한 농업환경과 식생활을 유지하고자 농약의 안전사용 기준(농약관리법 제18조, 법률 제5945호)이나 작물 잔류허용 기준(식품위생법 제7조, 법률 제5982호)을 설정하여 시행하고 있으며 이 규정의 준수를 감독, 확인하기 위하여 다양한 농작물과 가공 식품에 대한 잔류 농약 검사를 주로 국가 기관의 차원(식품의약품안전청, 국립농산물품질관리원, 보건환경연구원)에서 수행하고 있다. 근래에 들어 농약의 종류와 적용 작물의 수가 계속 증가하고 농약의 독성 연구가 심층화됨에 따라 더욱 정밀한 잔류 농약 검사가 절실히 필요하며 강화되고 있는 실정이다. 그러나 이러한 잔류농약의 분석은 고도의 전문 인력, 고가의 장비 및 시설, 다량의 유기용매 소비 등에 따른 고투자가 필요할 뿐 아니라 이에 따른 각종 유해 폐기물의 발생으로 인한 2차 환경문제의 유발 가능성 등이 제기되어 경제적, 사회적 부담을 주고 있다.

현행 농산물의 잔류농약분석(식품 등의 기준 및 규격, 식품의약품안전청고시 제99-8호)은 대상 작물과 사용농약에 대해 특성화된 분석방법을 적용하기보다는 다성분 잔류농약 분석을 실시하고 있으므로, 불필요한 대상농약성분도 검사·확인하여야 하며, 잔류농약 분석결과의 정밀도와 신뢰성을 유지하기 위해 분석시간이 오래 걸리기 때문에 시장에서 유통 중인 농작물을 수거하여 잔류 농약을 확인하더라도 시간적으로 그 농산물은 이미 유통·소비되어 사전에 적절한 조치를 취할 수 없는 경우가 발생하고 있는 바, 소비자의 불신을 초래하는 등 사회적 문제를 야기할 뿐 아니라 농민들에게 불필요한 경제적 손실이 발생한다. 따라서 농작물이 신선하고 안전한 상태로 적정시간에 유통·소비되어 소비자에게 안전한 식생활을 보장하기 위해서는 보다 신속하고 경제적이면서 대상 작물 및 분석대상 농약의 효율적 선정과 해당 농약의 분석조건이 최적화된 우리나라 농경실정을 최대한 반영한 한국형 잔류농약분석방법 개발이 필요하다. 또한 농산물 농약 생산, 사용 현황 및 잔류농약 위해성에 대한 정확한 정보가 부족함에 따라 잔류농약에 의한 건강 장애를 예방하고 사후관리를 위한 체계적인 정보

구축이 필요하며 이러한 정보에 근거한 관리방안 제시도 절실하다. 그러므로 농산물 잔류농약 위해성 정보, 분석방법, 관리방안등을 포함한 전체적 정보에 대한 잔류농약 관리시스템을 개발하여 특정 농산물에 대한 잔류 가능한 농약정보, 위해성 정보에서부터 분석, 분석결과에 따른 관리대책 등이 제시될 수 있는 체계가 필요하다. 따라서 본 연구과제에서는 농산물의 생산, 사용현황 및 위해성정보를 집대성한 농약정보사전을 구축하고 본 연구에서 확립된 농산물 잔류농약에 대한 효율적인 분석방법을 대상 작물과 해당농약에 대하여 제시하며 각 농산물에 대한 잔류농약의 위해성 정보, 잔류농약 분석방법, 분석결과의 데이터베이스화를 통해 관리방안등을 제시할 수 있는 잔류농약관리시스템(Residue Management System)을 개발하고자 한다.

2. 경제·산업적 측면

표준화된 최적 분석법의 확립과 결과의 잔류농약관리 시스템(Residue Management System)을 마련하여, 신속하고 간단하게 농산물 안전성을 검색하여 안전성이 미확인된 농산물을 유통시킨 후 부적격한 농산물로 판명되어 입을 수 있는 생산자의 경제적 피해를 방지함과 아울러 막대한 양으로 수입되고 있는 외래 농산물에 대한 신속, 정확한 검사와 관리를 통하여 불량 농산물의 유입을 사전에 합법적으로 대처할 필요가 있다. 또한 현행 잔류농약분석법 시행에 따른 고비용·저효율의 관리방식도 크게 개선되어야 한다. 실제 분석의미가 없는 농약이나, 반드시 분석결과가 있어야 할 농약들에 대한 선별로 효율성을 확립하고 신속하게 분석결과를 얻을 수 있는 기기분석조건의 구축으로 분석시험비용의 절감 및 고급인력의 손실을 막아야 하며, 농약 독성 및 위해성, 그리고 최적 분석방법, 분석결과의 데이터베이스화 등의 모든 정보를 포함한 Residue Management System개발이 경제·산업적 측면에서 반드시 선행되어야 할 것이다. Residue Management System은 언급된 표준화된 최적 분석법의 적용 투명성과 데이터 처리의 신뢰도를 보장함과 동시에 잔류농약 분석 수행을 위한 실험실의 인적/물적 자원에 대한 효과적인 관리 수행과 잔류농약 분석 과정을 최대한 자동적으로 수행토록 하여 분석 생산성을 최대화 할 수 있으며 잔류농약분석 시 발생하는 각종데이터를 데이터베이스화하여 유용한 지식생산시스템(농산물별 잔류농약검출현황, 잔류농약관리)을 구축할 수 있어 농산물 잔류농약에 대한 관리방안 제시에도 큰 역할을 할 수 있다. 또한 분석법에서 요구하는 품질관리절차를 충족시켜 분석결과의 신뢰도를 확보할 수 있어 경제·산업적 측면에서도 매우 큰 이점을 얻을 수 있다.

3. 사회·문화적 측면

농작물 중 잔류 농약의 정보사전 구축 및 표준 분석법의 확립과 관리 체계의 개발

을 통하여 안전성이 확보된 농산물을 보급함으로써 계층 간(생산자와 소비자), 지역 간(생산지와 소비지)의 갈등을 줄이고, 위해성 농산물을 소비함으로써 당할 수 있는 소비자의 건강상의 피해를 사전에 차단하여 건강하고 신뢰성 있는 생산 및 소비문화를 구축하는 것이 필요하다. 이러한 목적을 달성하기 위해서는 농산물내 잔류농약에 대한 정확한 정보제공이 필요하며 농산물과 관련된 해당 이해당사자들이 실험실에서 보고된 분석결과에 대한 신뢰성을 갖는 것이 무엇보다 중요하고 이를 위해서는 체계적인 정보사전 구축과 표준화된 최적 분석법의 확립 및 해당 분석법 적용의 투명성과 데이터 처리의 신뢰도를 객관적으로 증빙할 수 있는 Residue Management System의 개발이 절실하다.

제 2 절 연구개발목표와 내용

1. 연구개발 목표

국내 각 농산물의 농약 사용현황, 건강장애, 독성 및 국내외 잔류농약 허용기준등을 포함한 잔류농약의 정보 데이터베이스화 사전 구축 및 위해성 정보에 따른 발생 가능한 건강장애 검토 및 관리대상 잔류농약 선정하여 5군 24종의 다소비 식품에 대한 효율적인 잔류농약분석방법 확립하고자 한다. 또한 포괄적인 관리가 가능한 잔류농약관리시스템(Residue Management System) 개발하고 개발된 잔류농약 분석법 및 Residue Management System의 검증과 실무적용을 가능케 하고자 한다.

2. 연구개발 내용

첫째, 국내 각 농산물의 농약 생산, 사용현황 및 잔류농약의 위해성 정보 데이터베이스화 사전을 구축하여 국내 농약생산, 사용현황, 국내외 잔류농약 허용기준을 포함한 정보 데이터베이스화, 농약의 독성 및 건강장애정보를 포함한 데이터베이스 구축하였다.

둘째, 효율적인 잔류농약분석방법 확립을 통해 잔류농약분석에 대한 QA/QC System 확보 및 농산물 분류에 따른 최적의 분석법을 확립하였다.

셋째, 포괄적인 관리가 가능한 Residue Management System 개발을 함으로써 각 농산물별 관리대상 잔류농약 및 위해성 정보 제공, 실험자에게 해당 농산물의 잔류농약 분석가이드 제시, 분석기기로부터 분석데이터를 자동으로 입수하여 검증된 방법으로 데이터 처리, 잔류농약 허용기준에 따른 자동 적부 판정, 잔류농약 시험성적서의

자동 생산, 잔류농약 시료로부터 발생된 데이터/정보의 데이터베이스화 및 축적된 데이터/정보로부터의 유용지식 시스템 생산을 통한 농산물별 잔류농약 검출 현황과 잔류농약 관리(계절별, 산지별, 생산자별, 농산물별, 실험실의 품질보증시스템 요소 관리)를 가능케 하였다.

제 2 장 국내외 기술개발 현황

1. 농약 관리 현황 및 문제점

현재 잔류농약에 대한 관리는 217종의 농약에 대하여 잔류허용기준(식품위생법 제 7조, 법률 제5982호)을 설정하여, 허용기준을 초과한 경우에는, 제조·수입·가공·사용·조리·보존·판매 중지 등의 규제가 주어지며, 사용이 등록된 387종의 농약에 대하여 해당 작물마다 안전사용기준(농약관리법 제18조, 법률 제5945호)을 설정하여, 수확·생산물중 농약잔류분이 인체에 유해를 주지 않도록 농약의 사용량 및 사용방법을 규제하고 있다. 그러나 안전사용기준이 설정된 387종의 농약 중 농약 잔류허용기준이 설정된 것은 241종에 불과하여 상호보완적인 관리가 되지 않고 있는 실정이다. 국가기관(1개 기관)에서 1999년 시행한 농산물에 대한 잔류농약검사 현황을 보면, 5,843건의 검사를 실시하여 50건(0.9%)이 허용기준을 초과하였으나 안전사용기준이 설정된 농약과 적부 판정이 가능한 잔류허용기준 설정 농약에 차이가 있기 때문에 전체적인 평가가 이루어 졌다고는 볼 수가 없다. 실제 농민들이 사용하고 있는 농약에 대한 안전사용기준이 정립되어야 하며, 안전사용기준설정 농약에 대한 농약 잔류허용기준이 빠른 시일 내에 제정되어야 생산자는 물론 소비자에게 정확한 정보를 줄 수 있고, 잔류농약 규제기관이 제 기능을 할 수 있을 것이다.

2. 잔류농약 검사방법 현황 및 문제점

현행 잔류농약분석(식품 등의 기준 및 규격, 식품의약품안전청고시 제99-8호)은 깻잎, 양배추, 상추, 썩갓, 고추, 파 등의 엽경채소류에 대하여 kit를 이용한 효소반응검사인 1차 신속검사와 가스크로마토그래피를 이용한 2차 정밀검사를 실시하고 있다.

1차 신속검사는 3시간이 소요되며 유기인계 및 카바메이트계 농약 30여종을 검사하고 양성반응이 있을 경우 2차 정밀검사를 시행한다. 2차 정밀검사는 9시간에 걸쳐 160종 농약에 대한 다성분 동시분석을 하고 있으나, 1차·2차 검사를 모두 행할 경우 장시간이 소요되는 어려움이 있으며 1차 신속검사의 경우, 30종의 농약이 분석가능하나, 이외에는 잔류한다 하여도 검출되지 않을 가능성이 크다. 마찬가지로 2차 정밀검사도 다성분 검사를 하고 있지만, 실제 사용농약과 많은 차이가 있다. 즉 현재 엽경채소류 재배에는 130종의 농약이 사용되고 있으나, 검사 가능한 농약은 53종에 불과하고 나머지 77종의 농약은 다성분 검사법으로는 검출이 어려운 실정이다. 이렇듯 현행 방법은 소요시간이 오래 걸리고 고비용·저효율의 문제점이 있으므로 정확한 정보조사

를 통한 분석대상 농약의 선정과 비전문가도 쉽게 활용할 수 있는 신속한 잔류농약분석방법의 개발이 시급한 실정이다.

3. 농약의 위해성 및 관리정보

현행 농약사용지침서(농약공업협회)가 사용되고 있으나, 농약의 독성 및 인체 건강장애의 예방, 그리고 사후관리방법에 대해서 정보가 부족하다. 국내외 폭넓은 자료조사를 통해 농약의 생산, 사용현황, 독성, 건강장애, 농약사용지침, 사후관리방법에 대한 전체적인 자료 집대성이 필요하며, 이 내용은 전산화를 통하여 농산물 생산자 및 소비자, 그리고 관련기관에서 간편하게 이용할 수 있어야 한다.

4. 농약사용 및 잔류농약 관리시스템

전체적인 농약관리시스템이 없는 상태이고 국내 유통 농산물 및 수출입 농산물의 안전성에 대한 국민의 관심과 욕구 증대에 따른 농약 분석분야와 분석대상 물량이 대폭 확대되고 있으므로 이러한 추세에 부응하기 위해, 농약관련 모든 정보와 수반되는 비용과 시간 및 인력문제에 대한 부담을 해결하기 위해 보다 신속하고 경제적인 분석법과 잔류농약에 대한 위해성정보, 분석의 투명성, 신뢰성 보장 및 유용지식시스템등을 총체적으로 제공하는 잔류농약전용의 관리시스템(Management System)의 개발이 절실히 필요한 실정이다.

제 3 장 연구개발 수행내용 및 결과

제 1 절 연차별 연구개발 목표와 내용

본 연구개발 목적은 국내에서 사용 중인 농약의 등록, 사용현황 및 위해성 정보를 체계적으로 수집 정리한 농약정보사전을 구축하고 이로부터 관리대상 농약을 선정하여 농산물 중 잔류농약에 대한 효율적 분석방법을 대상 작물과 해당 농약에 대하여 개발, 적용함과 동시에 각 농산물에 대한 잔류농약 정보, 분석 방법 및 결과의 데이터베이스화를 통해 포괄적이며 체계적인 잔류농약 관리시스템 (Residue Management System)을 개발하는 것이다. 이를 위하여 본 연구과제는 농약정보 데이터베이스 구축, 잔류농약 분석법 개발 그리고 잔류농약 관리시스템용 software 개발의 3분야로 나누어 진행되었으며 Table 1과 같은 연차별 연구개발 목표를 세우고 본 연구를 수행하였다.

Table 1. 연차별 연구개발 목표와 내용

구 분	연구 개발 목표	연구개발 내용 및 범위
1차 년도 (2001년)	농약정보 database 구축 및 관리대상 농약 선정	<ul style="list-style-type: none"> ● 농약정보 자료조사 및 DB 구축 <ul style="list-style-type: none"> - 국내농약생산, 사용현황 - 잔류농약의 독성 ● 관리대상 농약 선정 <ul style="list-style-type: none"> - 연구대상 농산물 및 농약 선정
	잔류 농약 분석 방법 확립	공 통
	잎뿌리채소류	<ul style="list-style-type: none"> ● 국내외 잔류농약 분석법 및 문제점, 개선방안 ● 분석법 개발 <ul style="list-style-type: none"> - 농산물 시료채취 및 전처리방법, 농약 유사구조분류, 최적화된 동시 분석방법, 결과처리 및 품질보증시스템 ● 확립된 분석방법의 검증 ● 농산물별 잔류농약 분석법 SOP작성
	열매채소·곡류	배추 및 상추의 전처리 및 분석법 확립
	과실·고유지 농산물	고추 및 딸기의 전처리 및 분석법 확립
	과실·고유지 농산물	사과 및 배의 전처리 및 분석법 확립

Table 1. 연차별 연구개발 목표와 내용 (계속)

구 분	연구개발목표	연구개발 내용 및 범위
1차년도 (2001년)	Residue Management System 개발	<ul style="list-style-type: none"> ● 잔류농약 관리 시스템 개발 <ul style="list-style-type: none"> - 잔류농약 관리 시스템 전체 디자인 <ul style="list-style-type: none"> · 검색 분류체계, 잔류농약 성분 분류 체계, 잔류농약 분석방법 체계, 의뢰자(생산자/산지) 분류체계 등 - 시스템 핵심 모듈 개발 <ul style="list-style-type: none"> · 실험실 직원 보안, 잔류농약 시료 등록 및 접수 · 잔류농약 분석 작업 할당, 잔류농약 분석방법 설정, 잔류농약분석 데이터 처리 방법 설정 등 - 잔류농약 분석 시스템간 커뮤니케이션 <ul style="list-style-type: none"> · 분석시스템으로부터의 automatic result entry (자동결과치 입력)
		<ul style="list-style-type: none"> ● 농약정보사전 update (CD-ROM) <ul style="list-style-type: none"> - 국내농약생산, 사용현황 - 잔류농약의 독성 - 농약의 이화학특성 ● 관리대상 농약선정 <ul style="list-style-type: none"> - 연구대상농산물의 농약 선정
2차년도 (2002년)	잔류 농약 분석 방법 확립	<ul style="list-style-type: none"> ● 분석법 개발 <ul style="list-style-type: none"> - 농산물 시료채취 및 전처리방법, 농약 유사구조분류, 최적화된 동시 분석방법, 결과처리 및 품질보증시스템 ● 확립된 분석방법의 검증 <ul style="list-style-type: none"> - 농산물별 잔류농약 분석법 SOP작성
		<ul style="list-style-type: none"> ● 들깨잎, 차 및 감자의 전처리 및 분석법 확립
		<ul style="list-style-type: none"> ● 오이, 참외 및 토마토의 전처리 및 분석법 확립
		<ul style="list-style-type: none"> ● 복숭아, 포도 및 감귤의 전처리 및 분석법 확립

Table 1. 연차별 연구개발 목표와 내용 (계속)

구 분	연구개발목표	연구개발 내용 및 범위	
2차년도 (2002년)	Residue Management System 개발	<ul style="list-style-type: none"> • 잔류농약 관리 시스템 추가 모듈 개발 <ul style="list-style-type: none"> - 실험실 직원관리 시스템 - 실험실 자원관리 시스템 - 실험실 기기관리 시스템 • 시스템 데이터 입력 <ul style="list-style-type: none"> - 연구 1차년도 확립된 분석방법 - 연구 1차년도 도출 잔류농약 데이터 	
3차년도 (2003년)	농약 정보 database 구축 및 관리대상 농약 선정	<ul style="list-style-type: none"> • 농약정보사전 update (CD-ROM) <ul style="list-style-type: none"> - 잔류농약의 독성 및 건강장해 - 국내외 잔류농약 허용기준 - 농약잔류분석법 • 관리대상 농약 선정 <ul style="list-style-type: none"> - 연구대상 농산물 및 농약 선정 	
	잔류 농약 분석 방법 확립	공 통	<ul style="list-style-type: none"> • 분석법 개발 <ul style="list-style-type: none"> - 농산물 시료채취 및 전처리방법, 농약 유사구조분류, 최적화된 동시분석방법, 결과처리 및 품질보증시스템 • 확립된 분석방법의 검증 <ul style="list-style-type: none"> - 농산물별 잔류농약 분석법 SOP작성
		잎뿌리채소류	당근, 마늘 및 양파의 전처리 및 분석법 확립
		열매채소·곡류	쌀, 밀 및 옥수수의 전처리 및 분석법 확립
		과실·고유지 농산물	감, 콩 및 참깨의 전처리 및 분석법 확립
	Residue Management System 개발	<ul style="list-style-type: none"> • 잔류농약관리 시스템 <ul style="list-style-type: none"> - 시스템 데이터 입력 <ul style="list-style-type: none"> · 연구과제에서 검증된 분석방법 설정 · 연구 2차년도/3차년도상반기 확립된 분석방법 · 연구 2차년도/3차년도상반기 도출 잔류농약 데이터 • 개발된 잔류농약분석법이 입력된 Residue Management System의 실제 적용 및 검증 	

제 2 절 연구방법

1. 농약정보 DB구축 및 관리대상 농약 선정

가 농약정보 데이터베이스

농약 정보에 대한 초기단계의 데이터베이스는 농약등록 및 사용현황 데이터베이스와 잔류독성 및 건강장애에 대한 기준 자료인 일일섭취허용량 및 잔류허용기준 데이터베이스로 나누어 진행하였다. 농약 등록 및 사용현황에 대한 데이터베이스를 구축하기 위한 소프트웨어로는 Visual Basic (Ver. 6.0, Enterprise용)과 MS Access를 사용하였다. 농약 등록 및 사용현황에 대한 필드를 22항목으로 설정하였으며 조회 항목은 품목명, 작물명, 유효성분명 및 적용대상의 4개 항목으로 설정하였다. 입출력 및 조회는 각각 프로그래밍 하여 양식화하였다. 기본 자료의 source는 2000년도 농약사용지침서를 근간으로 하고 기타 농업과학기술원 등의 입수자료를 추가하였다. 일일섭취허용량 및 잔류농약 허용기준에 대한 데이터베이스는 MS Excel을 이용하여 구축하였으며 자료항목은 ADI와 농산물 102종에 대한 허용기준의 총 103항목으로 하였다. 한편, 위의 두 데이터베이스 중 농약성분에 대한 기초적 정보를 별도로 제공하기 위하여 연구계획서에 추가하여 유효성분의 이화학 특성 및 독성에 대한 데이터베이스를 작성하였다. 사용 소프트웨어는 Visual Basic (Enterprise, Ver. 6.0)과 MS Access를 이용하였으며 이화학 특성 및 독성에 대한 필드를 유효성분 화학명, 분자구조, 분자량, 증기압, log Pow, 급성 독성 등 20항목으로 설정하였다. 분자구조를 도시, 입력하기 위하여 화학용 program으로 ChemOffice 2001 (Ver. 6.0, Ultra)을 별도로 사용하였다. 정보자료는 Pesticide Manual 12th edition을 기준으로 하되 농약 등록 시 자료 중 공개 가능 자료를 일부 추가 이용하였다.

농약 정보에 대한 2차년도 신규 데이터베이스는 농약의 이화학적 특성 데이터베이스와 농약의 독성정보 데이터베이스로 나누어 수행되었으며 1차년도에 구축한 농약등록 및 사용현황 데이터베이스와 일일섭취허용량 및 잔류농약허용기준 데이터베이스에 대하여는 보완 및 업데이트가 추가로 수행되었다. 농약의 이화학적 특성 데이터베이스는 일반사항, 명명법 및 물리화학적 특성의 3부류로 대별한 후 각 부류에 대한 항목을 세분, 총 필드수를 22개 항목으로 설정하였으며 조회항목은 증기압, log Pow 및 용해도의 3개 항목으로 설정하였다. 입출력 및 조회는 각각 양식화 프로그래밍 하였으며 화면 및 프린터출력이 모두 가능하도록 하였다. 기본 자료의 source는 Pesticide Manual 12th edition을 기준으로 하고 농약 등록 시 자료 중 공개 가능 자료를 일부 추가 이용하였다. 데이터베이스에는 총 332종 농약에 대한 상세 정보가 입

력되었다. 농약의 독성정보 데이터베이스는 크게 포유독성 및 생태독성의 두 부류로 나누고 세부항목으로 15개의 필드로 프로그래밍 하였다. 조회항목으로는 경구독성, 피부와 안구에 대한 영향, 흡입독성, 최대무작용량, 일일섭취허용량, 조류독성, 어독성 및 꿀벌독성의 8개 항목으로 설정하였다. 독성 데이터베이스에는 전체 320종 농약에 대한 상세 정보가 입력되어 있으며 화면 및 프린터 출력이 가능하도록 프로그래밍 하여. 초기에 구축한 농약 등록 및 사용현황에 대한 데이터베이스에 대하여는 새로운 프로그래밍 기법을 도입, 대대적인 보완작업을 수행하였으며 그 결과 데이터베이스의 효율성과 입출력 기능이 크게 향상되었다. 또한 2차년도 기간 중 새로이 등록된 농약들에 대한 추가 정보 입력을 수행하였다. 아울러 일일섭취허용량 및 잔류농약허용기준 데이터베이스에 대하여도 update 작업이 수행되었다.

농약정보 데이터베이스 구축의 최종년도에 있어서는 건강장애 지표인 MRL 데이터베이스와 농약잔류분석법 데이터베이스의 구축시도와 함께 기 구축된 데이터베이스의 update 및 데이터베이스들의 연동을 시도하였다. 건강장애 지표인 MRL 데이터베이스에서는 Codex 및 한국을 포함한 OECD 관련 10개국의 MRL정보를 수록하고 있다. 전체 수록 자료는 총 13,790건이었으며 검색방법은 각 나라별로 작물명과 농약명에 따른 검색 및 화면과 프린터 출력이 가능하도록 하였다. 농약잔류분석법 데이터베이스에는 유효성분 기준으로 63종의 농약성분에 대하여 크게 9개의 항목으로 나누어 농약성분의 시료형태별로는 총 126건을 수록하였으며 각 항목별 잔류분석법의 총 수록 정보는 567건이었다. 또한 update기능을 부여하여 새로운 분석법들에 대한 추가적인 입력이 가능하도록 하였다. 또한 공시농약, 계통, 시료형태, 공시재료의 4개 항목을 검색항목으로 설정하여 범위지정 검색이 가능하도록 하였으며, 검색된 내용은 화면 및 프린터 출력이 가능하도록 하였다. 데이터베이스 프로그램의 연동은 초기 Microsoft Windows 2000에서 Microsoft Windows XP로 기본 운영체계를 전환하였으며 응용프로그램으로는 MS Access XP소프트웨어를 사용하였다.

나. 관리대상 농약선정

농약 등록, 사용 현황, 독성 및 MRL 데이터베이스 구축과정에서 조회항목에 농약 및 작물명을 삽입하여 농산물별 잔류관리 대상 농약들을 집계하였으며 잔류농약 허용기준에 대한 데이터베이스를 이용하여 잔류독성을 검색하였으며, 기존의 데이터베이스의 update를 통해 보다 효율적으로 수행되어졌다. 잔류농약 분석법 확립을 위한 대상농약의 선정시에는 해당 농산물에 등록 사용되는 농약성분을 위주로 하되 3개국립연구소의 분석법에서 분석대상농약을 추가하였다.

2. 잔류농약 최적분석법 확립

가. 국내·외 잔류농약 최신 분석법 동향 및 관리현황

잔류농약 최적분석법 확립에 앞서 국내·외 잔류농약 최신 분석법 동향 및 관리현황에 대한 문헌조사를 하여 이를 토대로 최적 분석법을 확립하였다.

나. 농산물별 분석대상 농약 선정 및 그룹핑

1차년도에는 농약정보 DB 구축 및 관리대상 농약 선정과정에서 해당 6종 농산물에 등록 사용되는 농약성분을 포함하고 현재 식품공전 83번상에 분석대상 농약, 농산물품질관리원(119종) 및 농업과학기술원(178종) 대상 농약성분들을 추가하여 총 196종의 GC로 분석 가능한 농약(성분수로 199 성분)을 선정하였으며, 이들에 대해 동시 다성분 분석이 가능하도록 농약성분 특성 및 검출기별로 그룹핑을 하고 이에 대한 표준 분석시스템을 구성하였으며 6종의 농산물을 대상으로 동시 다성분 분석법을 개발하였다.

2차년도 1차년도에 선정된 농약 성분 총 199종을 대상으로 새로이 선정된 9종의 농산물을 대상으로 동시 다성분 분석법을 확립하고자 하였다. 1차년도의 동시다성분 분석법을 보완하여 분석의 효율성과 재현성을 향상시켰다.

3차년도 추가적으로 선정된 9종 농산물을 대상으로 1차년도에 선정된 농약 성분 총 199종을 대상으로 동시 다성분 분석법을 확립하고자 하였다. 또한 1, 2차년도의 동시 다성분 분석법을 보완하여 더욱 신뢰성 있는 분석법을 개발하였다.

다. 농산물별 시료 전처리 방법의 확립

분석대상물질로 선정한 199종의 농약성분(BHC는 α , β , γ 및 δ 의 4개 isomer를 개별 분석한 후 총 잔류량으로 환산하게 됨.)들을 물리·화학적인 특성(농약의 화학적 활성기, log Pow 등)으로 구분한 후, 그 대표성을 가지는 18종의 농약을 선정하여 잔류농약 동시 다성분 분석법을 위한 시료 전처리 방법의 확립에 활용하였다. 이 과정에서 최적 분석법의 확립 및 분석시스템 구축을 위하여 국내 대표적 3개 국립분석기관의 잔류농약 분석방법을 조사/검토한 후 각 분석법별로 다양한 시도를 통하여 신속하고 경제적이며 효율적이면서 표준화된 동시 다성분 분석법을 확립하고자 하였다.

1차년도의 전처리 방법은 시료 중 잔류농약성분의 용매추출법을 확립하기 위하여 다성분 분석법에 주로 사용되는 수용성 유기추출용매인 acetone과 acetonitrile 각각

100ml를 기본 추출용매로 설정하고, 서로를 혼합하여 그 조성비를 변화시키면서 대표성 농약 18종을 첨가, 추출하는 실험을 통하여 동시 다성분 분석을 위한 최적의 추출용매 조건을 선정하였다. 흡착크로마토그래피에 의한 정제법의 확립을 위하여 흡착제로 Florisil을 공시, 대표성 농약 18종에 대하여 Florisil SPE cartridge(1g packing)와 Florisil 습식충진법(10g)에 의한 정제 및 용출 용매 조성 변이에 따른 각 농약의 회수율을 확인 실험을 통하여 시료 정제방법을 최적화하였다.

2차와 3차년도에서는 대상 농산물 시료 18종 중 잔류농약성분의 용매추출법을 확립하기 위하여 1차년도 다성분 분석법에서 사용된 acetonitrile/acetone 혼합액을 기본 추출용매로 적용하되 시료 종류별로 대표성 농약 20종을 첨가, 추출하는 실험을 통하여 회수율 및 불순물 혼입 정도를 조사 평가하였으며 일부 농산물 시료에 대하여는 보다 개선된 추출용매를 새로이 선정하였다.

추출액의 정제를 위하여는 1차년도의 시료(배추, 상추, 고추, 딸기, 사과 및 배)에 적용했던 액-액 분배 및 흡착크로마토그래피에 의한 정제법을 준용하되 농산물 시료 및 대상 농약에 따라 각 단계별 개선 및 신속화 연구를 추가로 수행하였다. 즉 열매 채소·곡류 농산물(참외, 오이, 토마토, 쌀, 밀 및 옥수수) 시료에 대하여는 액-액 분배과정을 생략하는 신속 정제법을 확립하였으며, 과일·고유지 및 잎뿌리 농산물(복숭아, 포도, 감귤, 감, 콩 참깨, 들깨잎, 차, 감자, 당근, 마늘 양파) 시료에 대하여는 Florisil 흡착크로마토그래피법을 개선하여 각 농약의 회수율을 향상시키면서 불순물 혼입을 최소화하는 시료 정제방법을 최적화하였다.

라. 잔류농약 동시 다성분 표준분석방법 및 분석시스템 구축

선정한 분석대상 농약성분들을 최종분석에 사용되는 GC 검출기의 종류에 따라 동시 다성분 분석이 가능하도록 분류하였으며 잔류농약 분석방법의 일부 개선 및 표준 분석 시스템을 활용한 실제 분석을 통하여 동시 다성분 분석을 위한 기기 분석 조건을 확립하였다. 또한 확립된 분석법의 활용도를 높이고 신뢰성을 보장하기 위하여 작업자에게 실질적으로 적용할 수 있는 표준작업지침서(SOP)를 제작하였다.

마. 시험자(Intra-laboratory validation)간 비교시험

최종 확립한 시험방법의 유효화를 검정하기 위하여 잎뿌리 채소를 대상으로 시험자간의 비교시험을 진행하여 확립된 분석의 정밀도 및 정확도를 검증하였다.

3. Residue Management System 개발

사용자 요구사항을 도출하고 분석하기 위해 유사 시스템을 토대로 기본 설계를 진행하였다. 선정된 시스템은 실험실의 분석시험관리 및 정보관리를 위해 상용화된 환경·식품 분야의 LIMS(Lab Information Management System)을 대상으로 하였으며, 그 기능과 구조를 충실히 검토하여 RMS 설계에 반영하였다.

농산물 잔류농약 분석실험을 위한 자동화되고 전문화된 통합 시스템 구현을 목표로, 사용자 및 관리자 기능 설계 및 구현에 중점을 두고 개발을 진행하였으며, 일반 실험실에 공히 적용되는 분석 실험업무를 모형으로, 필요한 기능들을 추가하였다. 즉 1차년도 핵심모듈을 개발하였으며 이어 2차년도에는 잔류농약 관리시스템에 추가로 요구되는 모듈로서 실험실 직원관리, 실험실 자원관리 및 실험실 기기관리를 효율적으로 수행할 수 있는 모듈들을 개발하였다. 또한 1차년도와 2차년도에 개발된 시스템에 데이터를 입력하여 실질적인 프로그램의 이용이 가능하도록 하였다. 아울러 데이터시스템간 자료전송 기능을 개발하여 분석시스템에서 일정한 포맷의 파일형식으로 지정폴더에 저장하면 시간 설정을 통하여 자동으로 데이터베이스에 입력되도록 하였다. 3차년도에는 3차년도의 도출 잔류농약 데이터 추가적으로 입력을 완료하였으며 개발 완료에 따른 메뉴얼, 데이터베이스 설계기술서 및 소스코드를 작성하였다. 최종 결과물의 완성도를 높이기 위해 잔류농약 분석을 실시하는 기관에 설치 시험, 그리고 검토 과정을 병행하면서 시스템의 개발과정을 완료하였다. 그리고 검토과정에서 나타난 개선점을 바탕으로 각 모듈별 기능 및 사용법을 개선하였다.

본 연구과제의 시스템 기능상 특성화된 부분을 설계에 중점적으로 반영하여, 상세 설계를 진행하였으며, 그 수행 결과물로서 시스템의 기능적인 내용이 기술된 소프트웨어 설계 기술서(Software Design Description)와 database의 설계 구조 내용이 기술된 데이터베이스 설계 기술서 (Database Design Description) 그리고 잔류농약 관리 시스템(Residue Management System, RMS)의 사용자 및 관리자 화면 설계 내용이 기술된 인터페이스 설계 기술서 (Interface Design Description)가 별첨과 같이 작성되었다. 또한 개발한 잔류농약 관리시스템 software를 정보통신부 프로그램심의조정위원회에 등록하였다.

이 기술서를 바탕으로 최종 결과물의 완성도를 높이기 위해 구현(Implementation) 과 시험(test), 그리고 검토화(walk-through) 과정을 병행하면서 시스템 개발과정을 진행 완료하였다.

제 3 절 연구결과 및 고찰

1. 농약정보 DB 구축 및 관리대상 농약 선정

농약정보 데이터베이스 구축에 있어서는 2004년 현재 국내 각 농산물에 등록되어 있는 농약의 등록 및 사용현황, 이화학적 특성, 잔류독성 및 건강장애, 농약잔류분석법 데이터베이스의 구축을 완료하였다.

농약의 등록 및 사용현황에 관한 데이터베이스는 2004년 국내에서 사용되는 농약의 등록상황, 적용 작물, 사용방법 및 안전사용기준 등 사용현황에 대한 데이터베이스 구축을 완료하였다. 총 농약품목수는 660품목이었으며 정보항목은 총 22개 필드로 구성하여 전체 수록 자료는 총 14,520건이었다. 정보항목 중 품목명, 작물명, 유효성분명, 적용대상의 4개 항목을 조회대상으로 설정하여 자료검색 및 프린터 출력이 가능하도록 하였다.

이화학적특성 데이터베이스는 유효성분 기준으로 320종의 농약성분에 대하여 22개의 이화학 특성항목을 입력하였으며 총 수록 정보는 7,040건이었다. 전체 수록 자료는 총 7,040건으로 입력되어졌으며 검색 방법은 크게 일반 검색과 범위지정 검색으로 분류하였다. 일반 검색은 일반명, 계통, CAS등록번호, 개발코드, 분자식, log P, 증기압, 용해도, 구조식의 9개 항목으로 원하는 항목만을 나타낼 수 있는 검색출력선택 기능과 농약의 물리화학적 특성을 대표적으로 나타낼 수 있는 증기압, log P 및 용해도 항목에 대해서는 범위지정검색 기능 그리고, 검색한 리스트를 나타내는 출력 화면은 위의 일반검색 항목 9개중 구조식을 뺀 8개의 항목에 대하여 화면에 출력할 수 있도록 검색리스트 출력선택 기능을 부여하였다.

독성 데이터베이스에는 320종의 농약성분에 대하여 15종의 독성항목이 입력되었으며 포유류독성과 생태독성으로 분류 구성하여 총 수록 정보는 4,800건이었다. 독성데이터베이스는 단일테이블을 사용하여 구성하고 검색 방법은 크게 일반 검색과 범위지정 검색으로 분류하여 일반 검색은 입력한 일반명에 해당하는 독성정보 file 전체를 화면에 출력할 수 있게 하였으며 검색은 모두 8개의 항목으로 경구독성, 피부 및 안구영향, 흡입독성, 최대무작용량, 일일섭취허용량, 조류, 어독성 및 꿀벌독성으로 구성하여 모두 범위지정 검색 가능하도록 하였다.

건강장애 지표인 MRL 데이터베이스에서는 Codex (유효성분기준 104종의 농약성분에 총 작물별 1,071건) 및 한국을 포함한 OECD 관련 10개국의 (호주 : 유효성분기준 223종의 농약성분에 총 작물별 1,169건, 캐나다 : 유효성분기준 98종의 농약성분에 총 작물별 791건, EU : 유효성분기준 103종의 농약성분에 총 작물별 992건, 프랑스 : 유효성분기준 192종의 농약성분에 총 작물별 738건, 독일 : 유효성분기준 209종의 농약

성분에 총 작물별 825건, 한국 : 유효성분기준 263종의 농약성분에 총 작물별 4,263건, 뉴질랜드 : 유효성분기준 97종의 농약성분에 총 작물별 269건, 일본 : 유효성분기준 114종의 농약성분에 총 작물별 1,495건, UK : 유효성분기준 82종의 농약성분에 총 작물별 489개 항목, 미국; 유효성분기준 181종의 농약성분에 총 작물별 1,688건)의 MRL 정보를 수록하고 있다. 전체 수록 자료는 총 13,790건이었으며 검색방법은 각 나라별로 작물명과 농약명에 따른 검색 및 화면과 프린터 출력이 가능하도록 하였다.

농약잔류분석법 데이터베이스에는 유효성분 기준으로 63종의 농약성분에 대하여 크게 9개의 항목으로 나누어 농약성분의 시료형태별로는 총 126건을 수록하였으며 각 항목별 잔류분석법의 총 수록 정보는 567건이었다. 또한 update기능을 부여하여 새로운 분석법들에 대한 추가적인 입력이 가능하도록 하였다. 또한 공시농약, 계통, 시료형태, 공시재료의 4개 항목을 검색항목으로 설정하여 범위지정 검색이 가능하도록 하였으며, 검색된 내용은 화면 및 프린터 출력이 가능하도록 하였다.

농약정보 데이터베이스에는 메뉴에 대한 각 항목을 아이콘화 하여 사용자가 보다 편리하고 쉽게 프로그램을 접하고 사용할 수 있게 하는 툴바기능, 키보드 입·출력시 기능키들의 사용여부를 한눈에 확인할 수 있게 하여 보완 및 수정에 있어 편의성을 주는 상태창 기능, 검색부분에서 각 항목에 대한 여러 사항들을 한번에 효율적으로 검색이 가능하게 팝업창기능을 추가하여 1, 2차년도의 프로그램에서보다 전반적으로 사용자 편의에 대한 측면을 강화하였다. 여기에 프로그램 전체에 대한 도움말 항목을 추가하여 농약정보 데이터베이스의 구체적인 사용방법을 상세 설명하였다. 데이터베이스 프로그램의 구축은 초기 Microsoft Windows 2000에서 Microsoft Windows XP로 기본 운영체제를 전환하였으며 응용프로그램으로는 Visual Basic 6.0 SP5, MS Access XP, MS Word XP 및 ChemOffice Ultra 6.0 소프트웨어를 사용하였다.

초기 데이터베이스 구축시 데이터베이스, 프로그램 소스 및 설치프로그램의 총 파일크기는 29.9MB이었다. 1차년도에 사용한 프로그램 방식으로 2차년도에 이화학 및 독성 데이터베이스를 새로이 구축하고 1차년도 데이터베이스 update하였을 때 총 파일크기는 229MB에 달하였다. 따라서 파일크기 증대에 따른 입출력 및 검색 속도의 저하를 최소화하기 위하여 기존 프로그래밍 방식의 개선 작업을 수행한 결과, 2차년도 자료를 합하여 총 62.5MB로 downsizing함과 동시에 데이터베이스 실행 속도도 크게 높일 수 있었다. 즉, 1차년도에 구축된 프로그램 실행파일은 비주얼베이직 6.0에서 지원하는 패키지 및 배포 마법사로 비주얼스튜디오 6.0 환경에서만 지원하는 설치작성프로그램이다. 이 프로그램은 실행파일을 윈도우에 설치될 때 작업한 내용, 작성된 비주얼베이직 6.0파일, *.cab으로 압축된 파일을 모두 묶어서 사용함으로써 보다 쉽게 시스템파일과 실행파일 그리고 실행에 필요한 파일들을 설치하여 주나 파일의 크기가 커지는 단점이 있다. 2차년도에 사용된 Installfactory 2.70은 설치파일을 제작하는데 있어 좀 더 전문성이 요구되기는 하나 비주얼스튜디오 6.0에서 지원하는 패키지 및

배포방법사보다는 내부적으로 압축하는 방식이 강화되어 있고 이 프로그램은 필요한 시스템파일과 실행파일들을 중간 단계 없이 직접 지정해 주기 때문에 프로그램을 실행할 때 파일들을 최적화 시켜준다. 따라서 비주얼스튜디오 6.0에서 지원하는 패키지 및 배포방법사가 임의로 만들어 주는 것보다는 적은 용량을 가지게 되며 프로그램 실행속도 또한 빨라지는 뚜렷한 장점이 있었다. 3차년도에도 Installfactory 2.70을 사용하여 설치파일을 제작하였으며, 추가된 데이터와 시스템 파일을 기존의 데이터베이스와 하나로 묶어서 중복되는 데이터를 최소화함으로써 추가된 데이터베이스의 크기를 감소시켰다. 뿐만 아니라 2차년도에서 설치파일에 포함된 불필요한 실행참조파일(OCX, DLL)을 제거함으로써 설치파일의 크기를 최소화 하였다.

구축된 데이터베이스는 일반적인 농약사전에서부터 전문가용인 stand-alone S/W 및 server 이식용에 이르기까지 그 활용범위가 넓으므로 key word 검색과 주요 특정 자료치에 대한 일반명 및 수치 검색이 가능하며 이용목적에 따른 다양한 검색기능을 부여함과 동시에 농약별 전체 내용의 출력이 가능하도록 하였다. 데이터베이스의 총 용량은 116.8MB로 설치파일(16.3MB), 소스파일(100.5MB), Installfactory report파일(3.36KB), 및 readme파일(0.428KB)로 구성되어 있으며 비주얼베이직 6.0 서비스팩 5로 업데이트 된 컨트롤을 사용하여 Access2000과 Access XP의 데이터에 대한 호환성을 높여 시스템 기본운영체계의 변환에도 문제가 없을 뿐만 아니라 다양한 운영체제에 대응할 수 있도록 하였다. 농약정보 데이터베이스 개발 연구결과는 데이터베이스 설계 기술서 및 소스코드(총 141쪽)를 포함하고 있으며 hardcopy 각 1부와 함께 CD-ROM으로 첨부하였으며 이 CD-ROM에는 농약 정보 데이터베이스 설치프로그램을 함께 수록하였다. 구축된 농약정보 데이터베이스를 토대로 분석법 개발 대상 농산물에 대한 분석 및 관리대상 농약 정보를 협동 및 위탁연구기관에 제시하였다.

첨부 (별첨 CD수록)

- 데이터베이스 설계 기술서 및 소스코드
(Database Design Description & Source Code, 1.26MB)
- 데이터베이스 실행파일(116.8MB)
- 프로그램사용 manual 1부

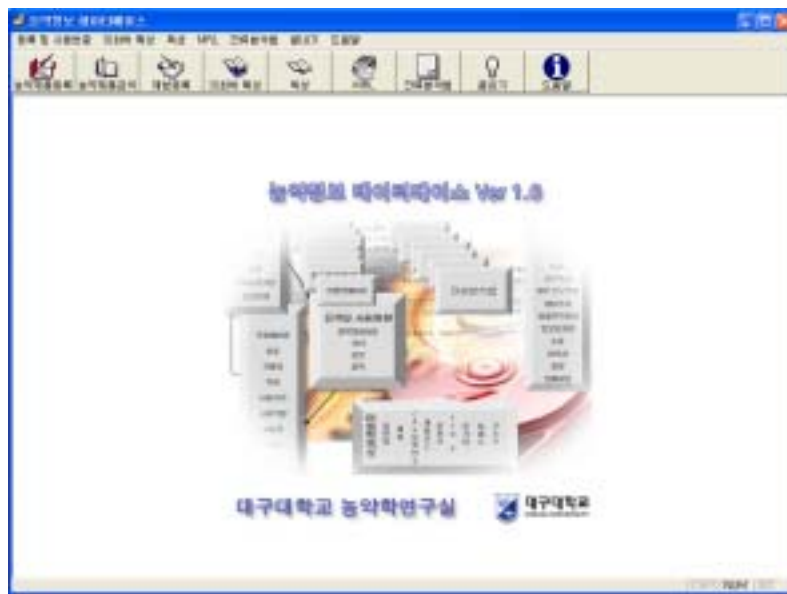
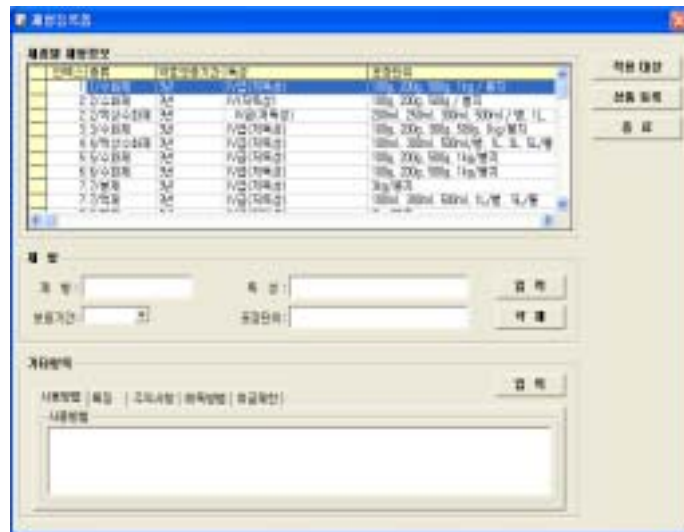
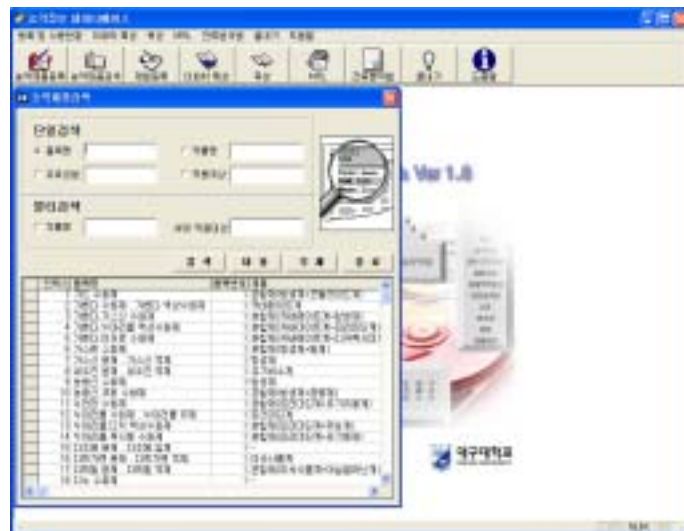


Fig. 1. 농약정보 Database 메인 화면

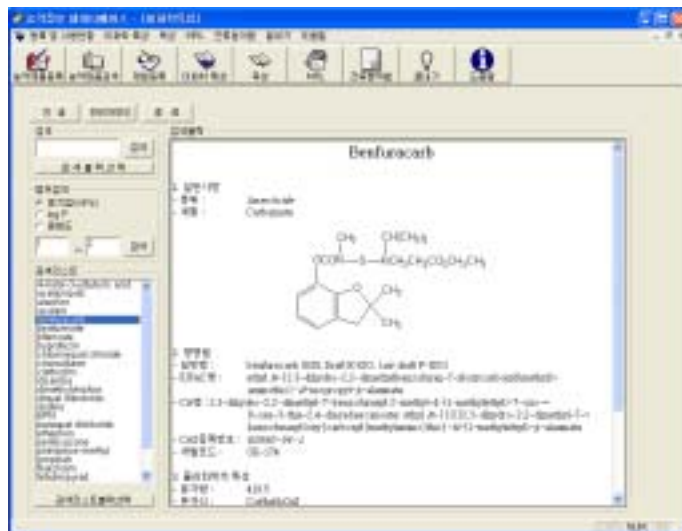


등록 및 사용현황 자료화면 1



등록 및 사용현황 자료화면 2

Fig. 2. 농약 등록 및 사용데이터베이스 예시



농약의 물리화학특성 자료화면 1

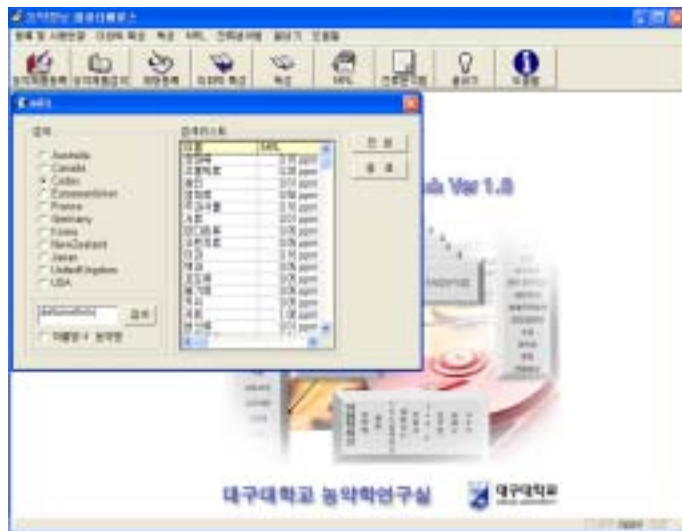


농약의 물리화학특성 자료화면 2

Fig. 3. 농약의 이화학특성 데이터베이스의 검색선택 자료화면 및 구조식의 예시

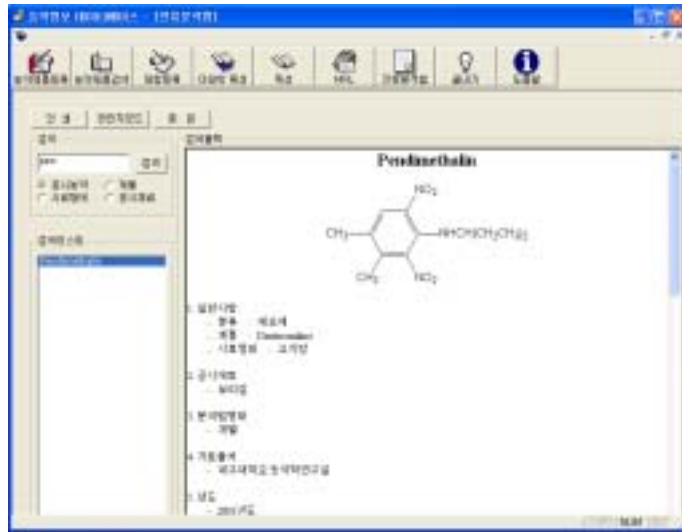


건강장애 자료화면 1



건강장애 자료화면 2

Fig. 5 건강장애 데이터베이스의 검색선택 자료화면 예시



농약잔류분석법 자료화면 1



농약잔류분석법 자료화면 2

Fig. 6. 농약잔류분석법 자료화면 및 검색선택 자료화면 예시

2. 잔류농약 최적 분석법 확립

가. 국내·외 잔류농약 분석법 자료조사 및 평가

농산물 중 잔류농약은 어느 특정 농산물에 존재가 예상되는 농약이 아니라 불특정 다수의 농약들이 다양한 농산물에서 발견되기 때문에 본 연구과제에서는 다수의 농약을 동시에 분석할 수 있는 동시 다성분 분석법의 개발을 당연한 목표로 하였다. 기존의 동시 다성분 분석법은 시료전처리에 번거로운 과정이 많이 포함되어 시간이 많이 걸리며 환경에 위해한 다량의 유기용매 폐기물이 발생하여 실험에 필요한 공간, 노동력 및 비용 등이 많이 소요되는 단점이 있었다. 이러한 단점을 보완하기 위한 다성분 분석법의 개발 연구가 국내외에서 활발히 진행 중이므로 본 연구에서는 이러한 다중 분석법을 조사 평가하여 가장 효율적이면서도 간편 신속한 방법으로 확립하고자 하였다.

1) 국외 잔류농약 분석법

국외에서의 다성분분석법으로는 Fillion 등이 Canadian Food Inspection Agency의 pesticide residue monitoring program을 위해 개발한 분석법이 있으며 이 방법은 GC-MSD 및 HPLC-Fluorescence를 이용하여 총 251개 농약성분을 동시에 분석하도록 고안된 방법이다. 또한 Kadenczki 등의 동시분석법이 있는데 이는 1985년에 헝가리에서 개발된 방법을 더 확대하고 독일 등에서 collaboration study를 행한 내용을 포함한다. 전처리된 시료의 효율적인 기기분석법으로는 Agilent Technologies의 GC-AED, GC-MS를 이용한 567종의 농약과 내분비계 장애물질 분석법은 정제된 농약성분을 GC 정성 프로그램인 RTL(Retention Time Locking)을 이용하여 분석하는 방법이 알려져 있으며 또한 Cairns 등이 250여개의 농약들을 GC-ITD를 이용하여 몇몇 황 함유 농약들을 제외한 나머지 농약들에 대하여 0.1mg/kg수준까지 분석한 보고가 있다. Sicbaldi 등은 MSPD(matrix solid-phase dispersion) 추출 후 DB-5, DB-1701 칼럼을 장착한 dual column 시스템으로 GC-ECD 및 TSD를 이용하여 분석한 바 있으며 이러한 dual column시스템은 농약분석 뿐만 아니라 복잡한 시료 분석시 확인 작업에 유용하게 사용될 수 있는 장점이 있다.

잔류농약분석법 개발 및 적용 분야에 대하여 미국 FDA(Food and Drug Administration)에서는 유통중인 식품에 대한 잔류농약의 중요성 및 잔류량을 평가하기 위한 목적으로 PAM(Pesticide Analytical Manual)을 제작하여 사용하고 있다. PAM Method는 폭넓은 응용성을 가진 동시 다성분 잔류농약에 대한 분석방법

(MRMs, Multi Residue Methods)을 제공하며 단성분에 대해 특화된 분석방법도 함께 제공한다. 또한 각 주별로는 자체 개발하거나 수정된 농약분석방법을 사용하기도 하는데 캘리포니아주의 경우 CDFCA(California Department of Food and Agriculture)에서 개발한 동시 다성분 분석방법을 사용하여 150여종의 농약을 동시에 분석하는 시스템을 운영중이다. PAM의 내용은 크게 추출, 정제 및 기기분석 부분으로 나뉘지며 각 스텝별로 다양한 방법을 열거하고 각 과정의 개별 방법들을 다음 단계의 각기 다른 방법들과 유기적으로 연결시켜 최종적으로 한 가지 농약성분에 대하여 서로 다른 다양한 분석방법이 가능하도록 디자인되어 있다. 분석자는 시료의 매질 및 대상 성분에 따라 적절한 방법을 찾고 해당 방법을 통한 대상 농약의 회수율 등을 확인 한 후 분석에 이용 가능하다.

일본에서는 식품위생법에 의해 잔류허용치가 규제되는 농약수는 2001년 10월 현재 217종이며 이에 대한 잔류농약동시분석법을 일체분석법으로 명하여 정밀검사를 실시하고 있다. 일본에서 사용되는 분석법은 150여종의 농약 및 16종의 대사물 스크리닝 분석에 적용함을 목적으로 고체상 카트리지를 이용한 시료전처리방법 및 GC/MSD에 의한 동시분석방법을 사용하고 있으며 전 과정에 대한 자동화를 검토 중에 있다.

스웨덴의 경우 농약관리규제국(Pest Management Regulatory Agency)에서 잔류농약 다성분 분석법이 고시되고 있으며, 현재 서로 다른 3개의 고정상 카트리지를 이용한 정제방법을 사용하여 분석을 실시하고 있다.

네덜란드에서는 건강보호국(Health Protection)에서 잔류농약 동시분석법을 연구하고 있으며 일반적으로 다성분 분석법(MRM : Multi Residue Method)을 사용하여 약 200여종의 농약을 동시에 분석하고 있다. 분석방법으로는 혼합유기용매(acetone/water)에 의한 추출과정을 거친 후 GC/ECD, GC/NPD, GC/MSD 및 N-methyl 카바메이트계 분석을 HPLC/ Post-column유도체화 시스템(fluorescence detection)을 이용하여 분석을 실시하고 있다

2) 국내 잔류농약분석법

국내에서 사용되고 있는 잔류농약 동시 다성분 분석법은 미국 등 선진국에서 사용되고 있는 분석법을 자체 실정에 맞게 수정하여 사용하는 것이 대부분이다. 대상농약의 수는 농업과학기술원 178종, 농산물품질관리원 119종 및 식품의약품안전청 160여종 등으로 조사되었으나 지속적으로 업데이트되고 있으며 때로는 그 회수율이 정확하게 검증되지 않는 등 표준적 다성분 분석법으로 채택하기 어려운 단점이 있다.

농업과학기술원의 농약 동시 다성분 분석법은 Mills의 방법을 기반으로 acetone으로 시료를 추출하고 비극성 유기용매로 분배한 후 Florisil 및 silica SPE(solid phase-extraction) 카트리지로 정제하고 GC/ECD 및 GC/NPD로 분석하는데 자세하게 기술

된 방법서를 얻을 수 없었다. 농림부 산하 농산물품질관리원에서 사용중인 방법도 acetone으로 추출하여 극성이 낮은 용매로 분배시킨 후 고전적인 습식 Florisil column으로 정제하고 GC/ECD, NPD로 분석하여 농업과학기술원과 유사한 방법으로 알려져 있다.

공인 분석법으로서 인정되고 있는 식품공전상의 농약분석방법은 식품의약품안전청에서 담당하고 있는데 현재 국내 농산물의 잔류농약분석법은 식품의약품안전청 고시 제 2000-18호 식품 중 잔류농약시험법으로 고시되어 있다. 다성분 분석법의 경우 미국의 PAM method 302번을 근거로 한 고전적인 58번 방법과 Mills의 방법을 개선한 California Department of Food & Agriculture(CDFA)의 다성분 분석법을 근거로 한 83번 방법이 대표적이다. 실제로 국내에서 식품 중 잔류농약을 분석하는 국가기관 및 민간기관들은 두 방법 중 하나를 사용하고 있거나 두 방법 중 하나를 자체적으로 수정한 나름대로의 분석방법을 사용하고 있다. 분석법 83번의 경우 짧은 시간내에 적은 용매로 효율적인 분석이 가능하고 자동화가 용이한 장점이 있으나 추출용매인 acetonitrile의 비휘발성으로 인하여 건조 과정 등에 장시간이 소요되는 단점이 있고 단축된 정제과정으로 인하여 과다한 방해물질이 잔존하여 실제 분석이 곤란하거나 분석기기의 유지 보수가 어려운 단점 등이 지적되고 있다. 따라서 본 연구에서는 식품공전을 비롯한 국내 3개 공식정부기관의 분석법과 외국의 분석법을 비교, 개선하여 최적의 다성분 동시분석법을 확립하고자 하였다.

3) 국내·외 잔류농약관리현황

농약사용에 따른 만성독성학적 안전성을 확보하기 위해서 각 국가에서는 과학적 근거자료들을 바탕으로 자국 실정에 맞는 농산물 내 잔류농약 허용기준 설정을 통하여 관리하고 있으며, 각 국가별 세부적인 관리현황을 요약하면 다음과 같다.

미국의 농약관련 기관으로는 관련규격·기준의 설정, 관련자료 수집 및 해석, 식품감시·검사 기능을 수행하는 식품의약청(FDA), 농약을 등록하여 그 사용량을 규제하고 농약잔류허용기준(Tolerance)을 설정하여 농약 사용의 위험성과 유용성을 관리하는 환경보호청(EPA, Environmental Protection Agency) 및 육류, 가금육 등의 분석업무를 담당하고 있는 농림부(USDA : United States Department of Agriculture)의 3곳으로 구성되어 있다. 식용작물에 사용하고자 하는 농약은 해당되는 식품에 대한 잔류허용기준이 먼저 설정되어야 하며 이는 연방식품의약품화장품법(FFDCA) 408조와 409조에 근거한다. 이 잔류허용 기준은 국내·외 농산물에 동일하게 적용하며 미국 내에 기준이 없는 작물이 수입될 때에는 해당 수출국이 제출한 농약 잔류성 자료 및 해당 잔류농약의 섭취로 인한 자국민의 건강을 고려하여 한시적으로 tolerance를 설정, 운영하기도 한다. FFDCA 408조(1954년 제정)의 잔류허용기준 설정 대상은 비가

공 농산물이며 허용량을 초과하거나 허용량이 정해지지 않은 농약이 검출된 품목은 안전하지 않은 것으로 판단한다. 그러나 잔류허용기준 설정 시에는 반드시 건강 위해성뿐만 아니라 농약사용에 따른 유익성 또한 함께 고려하고 있다. 반면 FFDCA의 409조(1959년 제정)는 식품첨가물을 규제하는 조항으로서 허용기준설정 대상은 가공식품이며 출하 전 승인요건(Premarket Approval Requirement)으로 요구하고 있다. 미국은 1996년 8월 FFDCA 및 연방농약법(FIFRA : Federal Insecticide, Fungicide and Rodenticide Act)을 개정한 식품보호법(FQPA : The Food Quality Protection Act)을 제정하였으며 이에 따라 EPA는 원료(비가공식품)와 가공식품에 대해 설정된 잔류허용기준의 공표를 위하여 건강에 기초한 새로운 기준을 활용하고 있으며 이러한 기준에 근거하여 기존의 잔류허용기준을 전면 재평가하고 긴급 농약에 적용되는 예외 규정을 마련하고 있으며 그 첫 대상으로 신경독성을 가지는 유기인계 농약에 대하여 전면 재평가 중에 있다.

일본의 농약관련 정부의 규제기관은 크게 3기관으로 분류되며, 농약의 검사제도 확립과 표시사항을 엄격히 하기 위하여 1948년 제정된 농약취체법에 근거하여 농림부에서 농약의 등록업무를 관장하고 있다. 농약의 잔류허용기준설정은 식품위생조사회에서 기준(안)을 작성하여 후생성으로 통보하면 후생성에서 행정절차를 거쳐서 결정한다. 한편 1971년 인축폐해 및 자연환경의 오염을 방지하기 위하여 농약사용 규제에 관한 규정을 강화한 법 개정을 추진하면서 환경청이 설립되어 운영 중에 있다.

유럽연합(EU)에서는 식품의 안정성확보를 위한 규제와 제도에 관한 모든 문제를 검토하여 식품 첨가물의 통일 잠정목록, 식품표시 규제의 통일, 유전자조작미생물의 이용에 관한 안전성 평가의 통일, 식품 중 잔류수의약품 규제의 통일 및 식품 중 잔류농약 규제의 통일 등이 EEC 회의령(Directive/EEC)에 의해 실시되고 있다. 농약의 잔류허용기준 설정은 전체 소비자 대중을 적절히 보호하기 위해 과학적 기초를 바탕으로 설정하고 있으며 식품 중 MRLs(Maximum Residue Limits)의 설정은 최근까지 17,000개 이상의 MRLs가 133종 농약과 다양한 식품을 대상으로 설정되어 있다.

국내의 경우 현재 국내 농산물의 잔류농약분석은 식품의약품안전청 고시 제 2000-18호에 의해 전면 개정된 식품공전 내 식품 중 농약잔류시험법으로 고시되어 있다. 분석방법은 단성분 분석 및 다성분 분석으로 나뉘어 코드화되어 있으며 다성분 분석의 경우 두개 이상의 농약성분을 분석하는 방법을 통칭하고 있으나 실질적으로 50가지 이상의 농약을 분석하는 방법은 미국의 PAM Method를 근거로 한 고전적인 58번 방법과 CDFA(California Department of Food and Agriculture)방법을 식품의약품안전청에서 수정한 83번 방법이 대표적이며 식품 중 잔류농약을 분석하는 국가기관 및 민간기관들은 실제로 두 방법 중 하나를 사용하고 있거나 두 방법을 자체적으로 수정한 나름대로의 분석방법을 적용하고 있는 실정이다. 두 방법의 특징은 58번의 경우 복잡한 식품시료내의 방해물질을 효과적으로 제거할 수 있는 반면 시간, 노력 및

용매 등이 지나치게 사용되어야 하는 단점이 있으며 83번 방법의 경우 짧은 시간내에 적은 용매로 효율적인 분석은 가능하나 단축된 정제과정으로 인한 과도한 방해물질의 잔존이 문제로 지적될 수 있다.

잔류농약의 규제 및 관리에 대하여는 2002년도에 식품의약품안전청 고시에 의하여 49종 농약에 대하여 농산물의 농약잔류허용기준이 개정, 신설되었다. 또한 차와 인삼에 대하여 2종 농약에 대한 농약잔류허용기준이 신설되었다.

나. 농산물별 분석대상 농약 선정

농약정보 DB 구축 및 관리대상 농약 선정과정에서 해당 6종 농산물에 등록 사용되는 농약성분을 포함하고 현재 식품공전 83번상에 분석대상 농약, 농산물품질관리원(119종) 및 농업과학기술원(178종) 대상 농약성분들을 추가하여 총 196종의 GC로 분석 가능한 농약(성분수로 199 성분)을 선정하였으며, 이들에 대해 동시 다성분 분석이 가능하도록 농약성분 특성 및 검출기별로 그룹핑을 하고 이에 대한 표준 분석시스템을 구성하였다. 즉 실질적으로 최종 분석에 사용되는 GC의 검출기 종류에 따라 ECD 분석대상 농약(acetochlor 등 106종) 및 NPD 분석대상 농약(acephate 등 93개)으로 분류하여 연구를 수행하였으며 대상 농약 목록은 Table 2와 같다.

다. 농산물별 시료 전처리 방법의 확립

분석기기인 GC에서의 chromatography 특성, 흡착크로마토그래피에서의 용출 특성, 그리고 수용성 유기용매에 대한 추출효율에 가장 밀접하게 연관되어있는 특성은 화합물의 극성정도이며 이에 대한 실용적 척도는 log Pow 값으로 알려져 있다. 대상 성분들의 극성은 log Pow 값이 3 이상인 비극성 성분이 150여종으로 대부분을 차지하였고, log Pow 1~3 범위인 중간 극성의 성분이 34종, 1 이하인 극성 성분이 10종이었다. 따라서 이러한 극성 정도와 대상 농약의 화학적 계열, 그리고 분석기기의 검출기 종류를 고려하여 Table 3에 나타낸 바와 같이 총 18종의 대표성분을 선정하였다.

선정된 18종 대표 성분을 대상으로 국내 공인분석기관의 잔류농약 분석방법을 조사/검토한 후 각 분석법별로 다양한 시도를 통하여 신속하고 경제적이며 효율적인 표준화된 시료 전처리법을 확립하였다. 국내 공인기관의 잔류 농약 동시다성분 분석법 중 농업과학기술원(이하 농과원)의 분석법은 성분 추출 후 컬럼을 이용하여 여러 단계의 fraction을 나누어 별개로 GC 분석함으로써 분석시간 및 노동력이 과도하게 소모되므로 신속 간편 다성분 분석법 개발 목적에 부합하지 않아 제외하였다.

Table 2. 잔류농약 분석성분 목록

ECD Group # 1			
Alachlor	Butachlor	Chlorobenzilate	Chlorothalonil
Cyfluthrin	Cypermethrin	Dichlofluanid	Dieldrin
Dinocap	Endosulfan-sulfate	Fenarimol	Fenvalerate
Metribuzin	Phenthoate	Profenofos	Quintozene
Triadimefon			
ECD Group # 2			
Anilazine	Anilofos	Captafol	Deltamethrin
Dichlobenil	Disulfoton	α -Endosulfan	Ethalfuralin
Flucythrinate	Fluoroimide	Fluvalinate	Imazalil
Linuron	Methoxychlor	Metolachlor	Oxadiazon
Prochloraz	Procymidone	Propanil	Pyrazophos
Pyributicarb			
ECD Group # 3			
Acetochlor	Aldrin	$\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -BHC	Bromacil
Bromopropylate	Chinomethionat	Cyhalothrin-lambda	α -Cypermethrin
<i>p,p'</i> -DDD	<i>p,p'</i> -DDE	Diclfop-methyl	Dicloran
Endrin	Fthalide	Heptachlor	Heptachlor-epoxide
Iprodione	Nonachlor	Permethrin	
ECD Group # 4			
Acrinathrin	β -Cyfluthrin	Captan	Diclomezine
Dicofol	Difenoconazole	Dimethenamid	Dithiopyr
Etridiazole	Fluazinam	Halfenprox	Phosmet
Prothiofos	Pyridaben	Tefluthrin	Tralomethrin
Trifluralin			
ECD Group # 5			
Bifenox	Bifenthrin	Chlormethoxyfen	Chlorfenapyr
Chlornitrofen	Cyhalothrin	Cypermethrin-zeta	Fenclorim
Fenpropathrin	Fipronil	Folpet	Imibenconazole
Isoprothiolane	Myclobutanil	Oryzalin	Prodiamine
Pyrazoxyfen	Tetradifon		

Table 2. 잔류농약 분석성분 목록 (계속)

NPD Group # 1			
Benfuracarb	Chlorpropham	Cyproconazole	Demeton-s-methyl
Dichlorvos	Diethofencarb	EPN	Ethion
Fenamiphos	Fonofos	Fosthiazate	Iprobenfos
Methidathion	Ofurace	Pendimethalin	Phorate
Pirimiphos-methyl	Tolclofos-methyl		
NPD Group # 2			
Azinphos-methyl	Buprofezin	Carbophenothion	Chlorpyrifos-methyl
Cyprodinil	Etoazole	Isazofos	Isoprocarb
Malathion	Parathion	Pyraclufos	Pyridaphenthion
Pyroquilon	Tebuconazole	Terbufos	Terbutryn
Thiometon	Triadimenol	Trichlorfon	
NPD Group # 3			
Amitraz	Carbosulfan	Dimethametryn	Diphenamid
Edifenphos	Flufenoxuron	Furathiocarb	Hexaconazole
Kresoxim-methyl	Mecarbam	Paclobutrazole	Simazine
Simetryn	Tebufenpyrad	Thiobencarb	
NPD Group # 4			
Chlorfenvinphos	Dimepiperate	Diphenylamine	Fenazaquin
Fenthion	Flutolanil	Penconazole	Phosalone
Phosphamidon	Pirimicarb	Propiconazole	Thifluzamide
Triazamate	Triazophos	Triflumizole	
NPD Group # 5			
Propamocarb-HCl	Mevinphos	Fenobucarb	Ethoprophos
Dimethoate	Diazinon	Etrimos	Prometryn
Esprocarb	Dimethylvinphos	Pirimiphos-ethyl	Isofenphos
Quinalphos	Mepanipyrim	Flusilazole	Oxadixyl
Piperophos			

Table 3. 다성분 동시분석방법 확립을 위한 대표성 농약

번호	일반명	화학적 계열	log Pow	Detector
1	Esfenvalerate	Pyrethroid	6.22	ECD
2	Benfluralin	2,6-Dinitroaniline	5.29	ECD
3	β-Endosulfan	Cyclodiene organochlorine	4.79	ECD
4	Chlorpyrifos	Organophosphorus	4.7	ECD
5	Oxyfluorfen	Diphenyl ether	4.47	ECD
6	Bitertanol	Azole	A : 4.1, B : 4.4 (Isomer)	NPD
7	Pretilachlor	Chloroacetanilide	4.08	ECD
8	Tolylfluanid	N-Trihalomethylthio	3.9	ECD
9	Fenitrothion	Organophosphorus	3.5	ECD
10	Napropamide	Alkanamide	3.3	NPD
11	Fenothiocarb	Carbamate	3.28	NPD
12	Terbuthylazine	1,3,5-Triazine	3.21	NPD
13	Nuarimol	Pyrimidinyl carbinol	3.18	ECD
14	Vinclozolin	Dicarboximide	3	ECD
15	Molinate	Thiocarbamate	2.88	NPD
16	Metobromuron	Urea	2.41	ECD
17	Metalaxyl	Phenylamid	1.75	NPD
18	Acephate	Organophosphorus	-0.89	NPD

국내에서 가장 대표적인 식약청과 농관원의 방법을 Table 4에 비교하였으며, 두 방법간의 차이점은 추출과정에 있어 추출 후 분배과정의 유무 및 정제과정에서 SPE 카트리지와 관중진법의 취사선택이었다. 또한 식약청 방법의 경우 최초 다량의 시료(50g)로 시작하여 중간단계에서 약 10g정도의 일부 시료량에 해당하는 추출용액만을 분취하고 정제과정을 거쳐 분석하는 반면 농관원에서는 비교적 소량(20g)의 시료로 시작하며 NPD의 경우 정제과정을 거치지 않고 직접 분석하는 것이 차이점이었다.

Table 4. 국내 기관별 잔류농약 동시분석 시험방법

분석단계	식품공전 83번	농관원
시료량	50 g	20 g
추출용매	Acetonitrile 100 ml	Acetone 100 ml
여과	흡인 여과(Buchner funnel)	흡인 여과(Buchner funnel)
액-액 분배	NaCl 10 g 첨가 1시간 정치	포화식염수 50ml + 증류수 100ml 첨가 분배 용매 - CH ₂ Cl ₂ 70 ml (2회) 탈수 - Na ₂ SO ₄ Column
농축	Acetonitrile 층에서 20ml를 취하여 농축 2 ml의 20% acetone in hexane에 재용해	농축 건조 후 4 ml hexane에 재용해 (GC/NPD - 2 ml)
정제	<p>Florisil SPE Cartridge (3ml, 500mg) Pre-wash with 5ml Hexane Wash with 5ml of 20% acetone in hexane Load the sample Add 5ml of 20 % acetone in hexane Add internal standard</p> <p>Aminopropyl SPE Cartridge (3ml, 500mg) Pre-wash with 5ml CH₂Cl₂ Load the sample Add 7ml of 1% MeOH in CH₂Cl₂ Add internal standard</p>	<p>Florisil 10g을 hexane으로 습식충전 - Glass Column (15mm × 30cm) Add Na₂SO₄ 1g Load Sample Add 70ml solvent Mixture - Hexane/CH₂Cl₂/CH₃CN(50/48.5/1.5, v/v/v) Add 70ml solvent Mixture - Hexane/CH₂Cl₂/CH₃CN(50/45/5, v/v/v)</p>
농축	N ₂ 기류하 농축 2ml의 20% acetone in hexane에 재용해	N ₂ 기류하 농축 Hexane 2ml에 재용해
분석기기	GLC	GLC

1) 용매별 추출 효율 조사

식약청과 농관원 두 기관의 대표적인 동시 다성분 분석법을 비교하고 최적의 방법을 확립하기 위해 먼저 추출용매의 조성비에 따른 추출 효율을 검토·실험하였다. 즉 두 기관의 다성분 추출법상 추출용매인 acetone과 acetonitrile 각각 100ml를 기본 추출용매로 설정하고 Table 5에 나타낸 바와 같이 그 조성비를 A~G까지 변형시키면서 대표성 농약 18종에 대하여 농관원 방법과 식약청 방법에 적용, 추출하고 정제과정은 생략한 후 chlorpyrifos를 내부표준물질로 하여 기기분석, 회수율을 조사하였다.

Table 5. 추출용매 조성

추출 용매 조성비				
추출용매	식약청		농관원	
	Acetonitrile	Acetone	Acetonitrile	Acetone
A	100	/	/	100
B	90	10	10	90
C	70	30	30	70
D	50	50	50	50
E	30	70	70	30
F	10	90	90	10
G	/	100	100	/

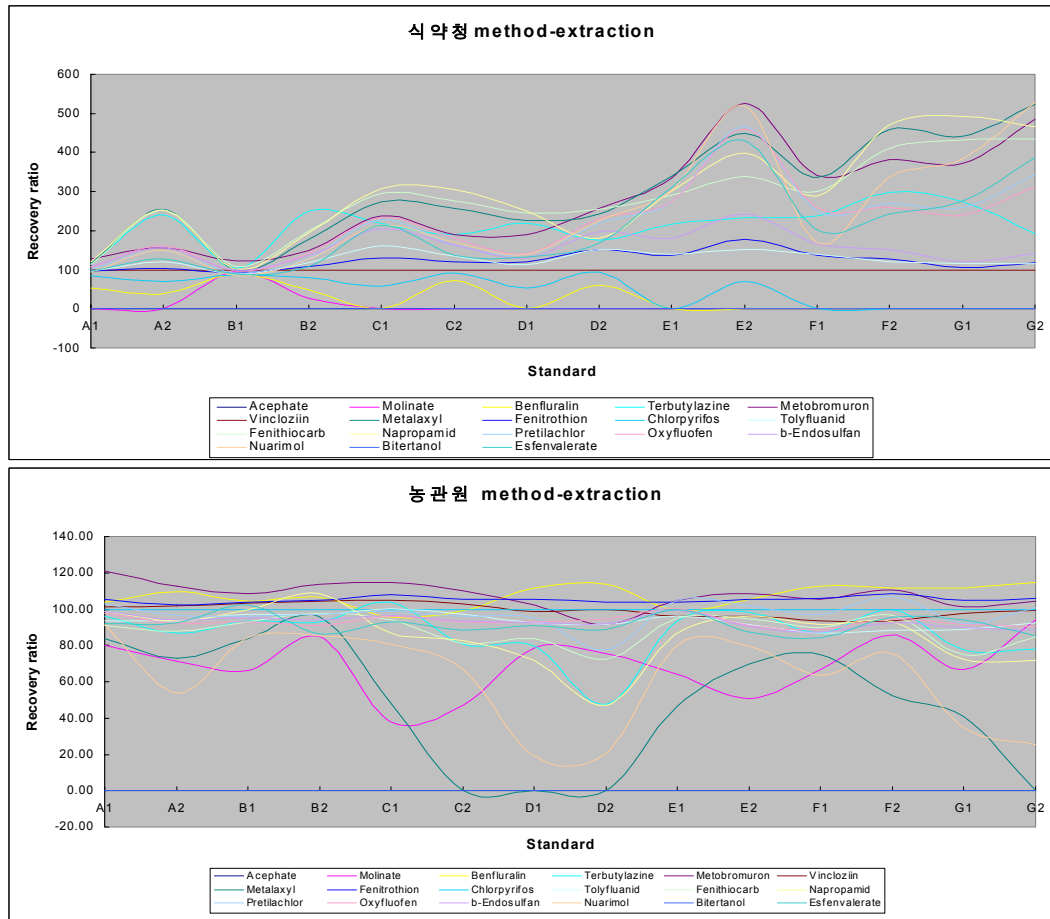


Fig. 7. 대표성 농약에 대한 추출용매 및 방법별 추출 효율 비교

Fig. 7에 나타난 바와 같이 식약청 방법의 경우 acephate와 bitertanol은 전혀 회수되지 않았으며 내부표준물질로 사용한 chlorpyrifos의 회수율이 C, D 및 E등의 용매 조성에서 매우 낮게 관찰되었다. 이에 따라 chlorpyrifos 대신 vinclozolin을 내부표준물질로 하여 회수율을 계산하였다. 실제 유통중인 농산물 검사시 가장 빈번하게 검출되는 농약인 chlorpyrifos는 추출시 acetone의 함량이 높아질수록 회수율이 급격하게 떨어지는 양상을 나타내었다. Thiocarbamate계열의 molinate 및 metalaxyl은 acetone/acetoneitrile(10/90, v/v)의 용매조성 B에서만 정상적인 회수율을 나타내었다. 농관원 방법의 경우 18개 농약 중 acephate와 bitertanol은 어느 용매 조성에서도 회수가 되지 않았으며 metalaxyl의 경우 acetone과 acetoneitrile의 양이 비교적 동등한 양이거나 acetoneitrile양이 100%에 이르는 시점에서의 회수율이 거의 0에 가까운 양상을 나타내었다. 이러한 추출효율 시험결과를 고려할 때 식약청 방법에서는 acetone/acetoneitrile(10/90, v/v) 농관원 방법에서는 acetone/acetoneitrile(90/10, v/v)이 대표성 농약성분에 대하여 가장 우수한 회수율을 나타내는 것으로 판단되었다.

다) 시료 정제 방법 비교

대표성 농약 혼합액에 대하여 Florisil SPE (1g) cartridge와 Florisil 습식충진법 (10g)에 의한 정제과정을 수행하였을 때 각 농약성분의 용출율을 비교한 결과는 Fig. 8과 같다.

식약청 방법으로 Florisil SPE(1g)에 의한 정제시 각 농약이 5ppm 수준으로 존재하도록 대표성 농약혼합액을 첨가한 후 3가지 용출 용매를 공시하였으며 각 용출액을 식품공전 83번 방법에 따라 GC/ECD 및 NPD로 분석, 용출율을 산출하였다. 추출과정에서도 추출이 불가능하였던 acephate와 bitertanol의 경우 Florisil cartridge에 의한 정제에서도 용출되지 않았으며 metalaxyl의 경우도 용출되지 않았다. Thiocarbamate 계열의 극성이 높은 molinate의 경우는 용출 용매조건 A 및 B에서 각각 1회씩의 실험에서 낮은 회수율을 보였으나 용매조건 B에서는 100%에 가까운 회수율을 나타내었으며 기타 농약들 역시 용매조건 B에서 우수한 회수율을 나타내었다.

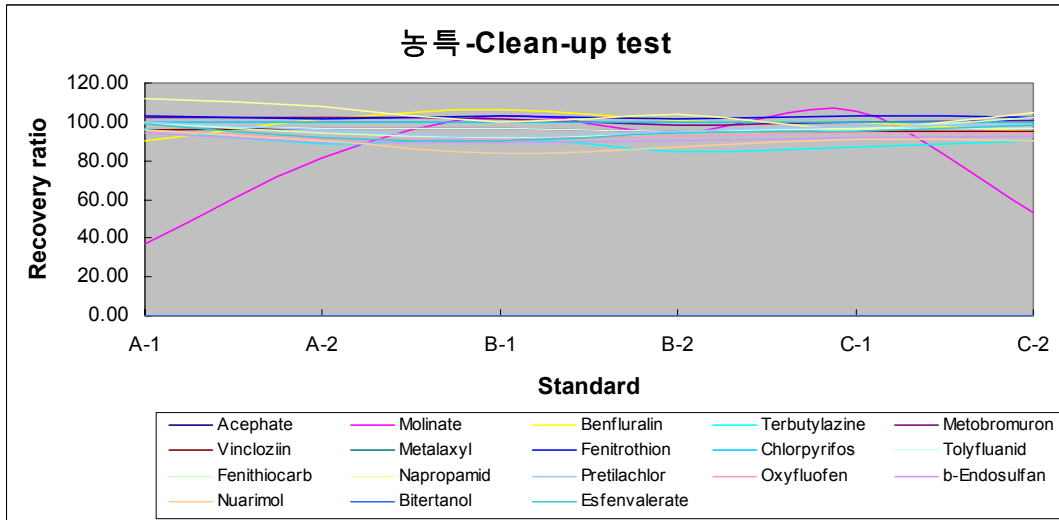
농관원 방법의 경우는 NPD 대상 농약들의 경우는 별도의 칼럼 정제과정 없이 직접 GC-NPD로 분석하며 ECD 대상 농약들의 경우에만 칼럼 정제를 수행한다. Florisil 10g과 1g의 anhydrous sodium sulfate를 glass column(15mm i.d. × 30cm)에 습식 충전하고 GC-ECD용 농약혼합액을 첨가한 후 처음에 hexane/dichloromethane/acetoneitrile(50/48.5/1.5, v/v/v) 혼합용매 70ml로 용출시켰으며 연속하여 hexane/dichloromethane/acetoneitrile(50/45/5, v/v/v) 혼합용매 70ml로 용출시켰다. 용출율은 각각의 용출액을 GC-ECD로 분석, 산출하였으며 3반복으로 실험하였다. Florisil SPE

cartridge에서 86~96%의 안정된 회수율을 나타내었던 nuarimol이 0~35%정도의 낮은 용출율을 나타내었으며 식약청 방법에 비하여 정제과정에 시간이 많이 소요되고 또한 2개 용출액을 별도로 분석하는 번거로움이 단점으로 지적되었다. 따라서 보다 신속하고 우수한 농약 용출율을 나타낸 Florisil SPE cartridge법을 사용하되 불순물 혼입이 상대적으로 적었던 hexane/dichloromethane/acetonitrile(50/48.5/1.5, v/v/v) 혼합용매 7ml로 용출하는 조건으로 정제방법을 우선적으로 선발하였다.

선정한 Florisil cartridge 방법에 대하여 용출액 부피별로 농약성분의 용출율을 조사한 결과, 용출 혼합액 7ml로 용출한 경우 회수율 범위는 대략 80~105 % 수준에서 나타났으며 5ml로 실험한 결과 79~106%로 거의 유사한 회수 경향을 나타내었으므로, Florisil SPE cartridge 방법을 용출 용매 hexane/dichloromethane/acetonitrile (50/48.5/1.5, v/v/v) 혼합용매 5ml로 용출하는 조건으로 정제조건을 최종 확립하였다. 그러나 분석법 개발과정에서 일부 농약에 대한 잔류분석은 곤란하며 또한 농산물 시료에 따라 동일 농약의 회수율 및 재현성이 서로 다르다는 점을 알았다. 따라서 확립한 분석법을 다양한 종류의 농산물에 확대 적용하여 그 유효성을 재검토하였으며, 여전히 검출되지 않거나 평균 회수율을 벗어나는 농약성분을 선별하여 좀 더 개선된 추출 및 정제 단계의 연구를 진행하였다.

즉, 분석대상 작물로 선정한 농산물 시료인 들깨잎, 차 및 감자에 대하여 초기 확립한 시료전처리 방법을 적용하여 각 농약별 회수율 실험을 3반복으로 실시하여 평균 회수율과 분석오차를 산출한 바, 다음과 같은 결과를 얻었다. 매질을 제외한 공시료 (blank test) 분석시 적합한 범위안에 들었던 160여개의 농약 성분 중 분석대상 시료로 사용한 농산물 중 들깨잎에서는 30종 농약성분이 검출되지 않거나 평균 회수율 범위를 벗어나는 것(불검출 11종, 회수율 50% 미만 16종, 회수율 50~70% 3종)으로 확인되었으며, 차에서는 28종 농약성분이 평균 회수율 범위를 벗어나는 것(불검출 11종, 회수율 50% 미만 14종, 회수율 50~70% 3종)으로 나타났다. 감자는 36종 농약성분이 검출되지 않거나 평균 회수율 범위를 벗어나는 것(불검출 10종, 회수율 50% 미만 22종, 회수율 50~70% 3종)으로 확인되어 전반적으로 저조한 회수율을 나타내었는데, 이러한 낮은 회수율은 GC 분석시 시료에 따라 특정 농약성분의 용출 위치에 방해물질이 용출되는 경우가 있어 회수율 값이 범위를 초과하거나 재현성이 떨어지는 현상이 발생하는 것으로 생각된다. 따라서 시료 matrix에 의한 오차를 줄이기 위해서는 성질이 다른 두 가지 이상의 분석용 컬럼을 사용하여 교차 분석할 필요가 있었다.

Florisol SPE (1g) cartridge



- * A : 식품공전 83을 토대로 sample loading 후 20% acetone in hexane 5ml로 용출함.
- * B : 농관원 정제 방법을 토대로 sample loading 후 Hex/CH₂Cl₂/ACN(50/48.5/1.5, v/v/v) 7ml로 용출함.
- * C : 농관원 정제 방법을 토대로 sample loading 후 Hex/CH₂Cl₂/ACN(50/45/5, v/v/v) 7ml로 용출함.

Florisol 습식충진 (10g) column

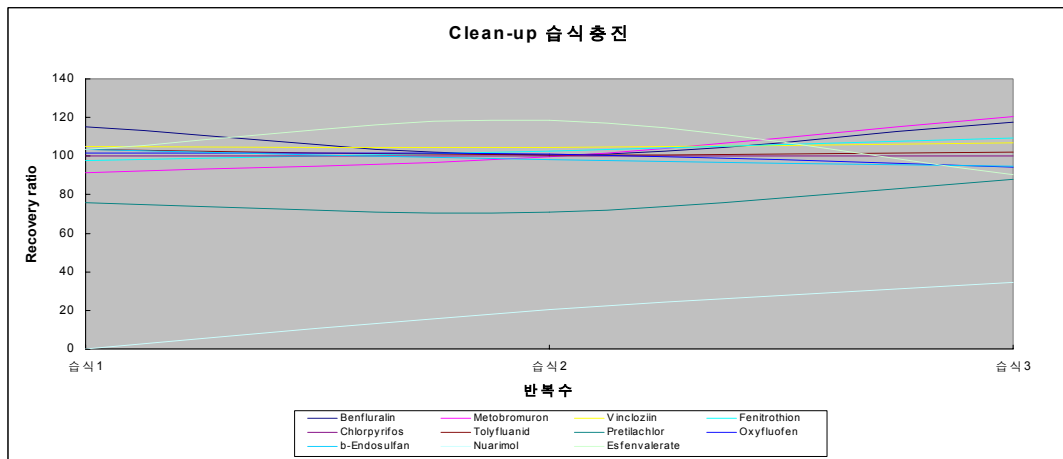


Fig. 8. Florisol SPE (1g) cartridge와 Florisol 습식충진(10g) 상에서 농약별 용출양상 비교

초기 확립한 분석방법의 유효성을 재검토한 결과, 분석대상 농산물인 배추, 상추와 들깻잎, 차 및 감자 등의 농산물 시료에서 공통적으로 20종의 농약성분이 검출되지 않거나 평균회수율 범위(회수율 50% 미만)를 벗어나는 것으로 최종 확인되었다. 이들 성분 중 대다수는 극성이 높은 organophosphorus 계통의 화합물이며 일반적으로 농약성분의 극성도는 분석기기인 GC에서의 chromatography 특성, 흡착 크로마토그래피에서의 용출 특성 그리고 수용성 유기용매에 대한 추출효율 및 정제과정에 가장 밀접하게 연관되어 있는 특성이라 하겠다. 따라서 저조한 회수율을 나타낸 20종의 농약성분을 분석법 개선 연구단계의 대표성 농약으로 선별(Table 6)하여, 잔류농약 동시 다 성분 분석법을 위한 시료 전처리 방법의 확립에 활용하였다. 특히 시료의 추출성분들 중에서 방해물질들은 제거시키고, 원하는 농약물질을 효율적으로 회수하기 위한 단계인 정제방법 검토 및 확인실험 위주로 진행하였다.

Table 6. 분석법 개선 연구단계의 대표성 농약

번호	일반명	화학적 계열	log Pow	Detector
1	Benfurcarb	Carbamate	4.3	NPD
2	Bitertanol	Azole	A: 4.1, B: 4.4	NPD
3	Hexaconazole	Azole	3.9	NPD
4	Flusilazole	Azole	3.74	NPD
5	Penconazole	Azole	3.72	NPD
6	Fenamiphos	Organophosphorus	3.3	NPD
7	Paclobutrazole	Azole	3.2	NPD
8	Cyproconazole	Azole	2.91	NPD
9	Simetryn	1,3,5-Triazine	2.6	NPD
10	Dichlorvos	Organophosphorus	1.9	NPD
11	Metalaxyl	Phenylamide	1.75	NPD
12	Fosthiazate	Organophosphorus	1.68	NPD
13	Pyroquilon	Reductase	1.57	NPD
14	Demeton-s-methyl	Organophosphorus	1.32	NPD
15	Oxadixyl	Phenylamide	0.65-0.8	NPD
16	Phosphamidon	Organophosphorus	0.79	NPD
17	Trichlorfon	Organophosphorus	0.43	NPD
18	Mevinphos	Organophosphorus	0.127	NPD
19	Acephate	Organophosphorus	- 0.89	NPD
20	Propamocarb-HCl	Carbamate	- 2.6	NPD

일반적으로 시료 정제과정은 컬럼의 활성화, 시료 loading, 세정 및 잔류농약의 용리 등의 순서로 진행되며, 시료의 추출성분들 중에서 방해물질들은 통과시키고 농약 물질은 남아있게 한 후, 적당한 유기용매로 농약성분을 용리시켜 분석한다. 정제방법으로는 액체-액체 분배, 컬럼 크로마토그래피(CC) 또는 카트리지를 이용한 고체상 추출법(SPE), 겔침투 크로마토그래피(GPC) 및 박막크로마토그래피(TLC) 등이 있다. 컬럼 크로마토그래피 정제법에 사용되는 충전제로는 alumina, Florisil, charcoal, Celite, MgO 또는 C₁₈ 카트리지가 있으며, 요사이 Florisil 및 silica gel 등을 충전한 일회용 미니컬럼인 cartridge를 사용하여 손쉽게 그 작업을 수행하는 실정이다. 그 중 Florisil SPE cartridge의 경우 비극성 농약이나 약간 극성인 농약에는 범용적으로 적용되나 극성 농약은 다소 회수하기 어려운 것으로 알려져 있다. 따라서 잔류농약 동시 다성분 분석법의 효율성을 극대화하고 문제점으로 지적되었던 극성 농약성분에 대한 회수율을 향상시키기 위하여 용출용매의 조성별(Table 7) 회수율을 알아보았다. 즉, 분석대상 작물 중 회수율이 다소 저조하였던 감자를 대표 농산물로 선정하여 1차년도에 선정한 hexane/dichloromethane/acetonitrile (50/48.5/1.5, v/v/v) 혼합액을 기본 용출액으로 설정하고 acetonitrile 조성비 변화에 따라 용출액에 대한 극성도를 변화시키면서 용출시킨 후 각각의 용출액을 GC-NPD로 분석하여 회수율을 비교·조사하였으며, 추출과정은 기존의 방법으로 진행하였다.

Table 7. 용출 용매 조성비

용출 용매 조성비						
용출용매	A	B	C	D	E	F
Hexane	50	50	50	50	50	50
Dichloromethane	50	48.5	45	40	25	10
Acetonitrile	0	1.5	5	10	25	40

시료 정제 단계의 용출 용매 조성비에 따른 회수율을 확인한 결과(Table 8) hexane/dichloromethane/acetonitrile (50/48.5/1.5, v/v/v) 혼합조성의 용출액에 비해 hexane/dichloromethane/acetonitrile (50/45/5, v/v/v) 조성의 용출액을 사용하였을 때 회수율이 향상되고 다소 안정된 회수율을 나타내었다. 따라서 보다 신속하고 우수한 농약 회수율을 나타낸 Florisil SPE cartridge 법을 사용하되 불순물 혼입이 상대적으로 적었던 hexane/dichloromethane/acetonitrile (50/45/5, v/v/v) 혼합용매 5 ml로 용출하는 조건으로 정제조건을 최종 확립(Fig. 9)하였다.

20g of Sample in the Omni-Mixer Bottle	
	Add 90ml acetone + 10ml ACN Homogenize
Filtration	
	Suction-filter through Whatman GF/A paper
Liquid-liquid partition	
	Transfer sample concentrate to the separate funnel containing 50ml of NaCl saturated water and 100ml of distilled water Extract with 70ml CH ₂ Cl ₂ (2 times) Dehydrate over anhydrous Na ₂ SO ₄ Evaporate at 40 °C Add 4ml of hexane
Clean Up SPE Florisil Cartridge (6ml, 1g)	
	Pre-wash the Florisil cartridge with 5 ml of hexane (2-3 drops/sec) Load the sample (4ml, 1-2 drops/sec) Elute with 5ml hexane/dichloromethane/ACN=50/45/5
Evaporation under Gentle N₂ Stream	
	Add 2 ml hexane Add internal standard
GC-ECD/NPD injection (1ul)	

Fig. 9. 잎뿌리 채소류 및 과실·고유지 농산물 중 다성분 잔류농약 분석법의 시료 전처리과정

열매채소·곡류 중 시료전처리 방법에 대하여도 추출 및 정제과정을 개선하고자 하였다. 즉 1차년도에 정립된 분석법은 20g의 시료를 acetonitrile/acetone (90/10, v/v) 혼합액으로 추출, 농축한 후 dichloromethane으로 분배하여 다시 농축한 후 Florisil SPE cartridge를 사용하여 5ml의 용출 용매hexane/dichloromethane/acetonitrile (50/48.5/1.5, v/v/v)로 용출시키는 방법이었다. 1차년도 확립된 동시 다성분 분석법의

시료 검증 결과 불검출된 농약 성분이 고추에서 22종, 딸기에서 30종, 50%미만 회수율을 나타내는 농약의 수가 고추 26종, 딸기 25종이었으며 140%이상 검출된 농약수도 고추 13종, 딸기 18종으로 많은 편이었다. 또한 유기용매의 사용량이 많으며 정제과정이 다소 복잡하였다. 따라서 2차년도에는 1차년도 분석법을 일부 개선하여 분석 가능한 농약 성분 수를 가급적 늘리고 아울러 분석과정의 간편성도 향상시키고자 하였다. 분석법 개선 연구는 1차년도 분석법 확립시 주로 사용하였던 농산물품질관리원(이하 농관원으로 표기) 및 식약청 식품공전 83번 다성분 분석법을 비교 평가하여 개선사항을 모색하고자 하였다.

시료 추출과정의 개선을 위하여 1차년도 추출 용매 조성비 실험 결과 가장 고른 회수율을 보였던 acetone/acetonitrile 혼합액(90/10, v/v)(농관원)과 acetone/acetonitrile 혼합액(10/90, v/v) (식품공전 83번)을 각각 공시, 1차년도 분석법 개발시의 대표농약 18종을 대상으로 실제 농산물에 대한 이 방법의 효율성을 비교하였다. 즉, 1차년도 대상 작물인 고추, 배추, 딸기, 상추에 18종 대표농약 혼합액을 처리하고 각각의 방법으로 전 처리한 후 분석하여 결과를 비교하였다. (Fig. 10)

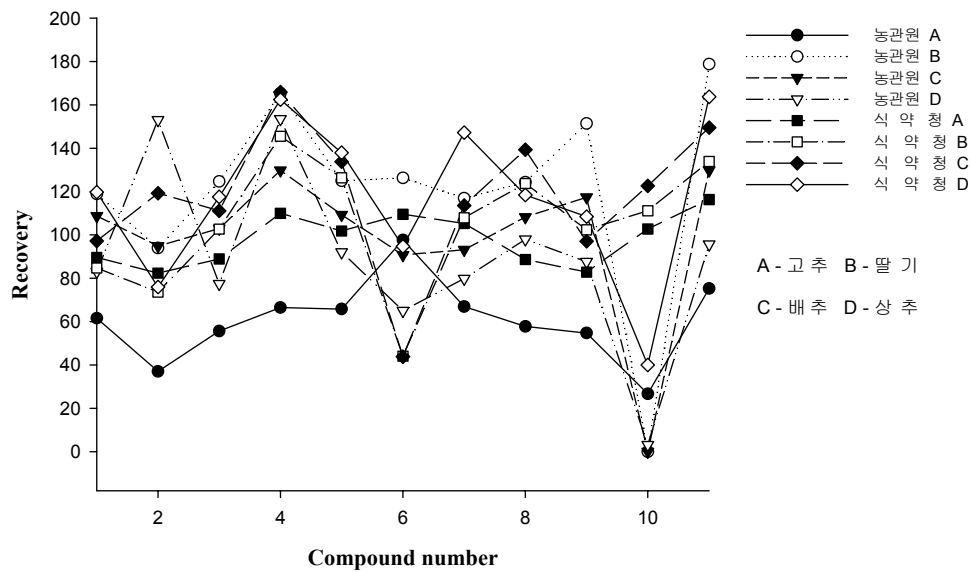


Fig. 10. 용매별 시료 중 잔류농약 추출 효율 비교 (식품 공전 83번과 농관원 분석법)

- 1) Benfluralin, 2) Metobromuron, 3) Vinclozolin, 4) Fenitrothion,
- 5) Chloropyrifos, 6) Tolyfluanid, 7) Pritilachlor, 8) Oxyfluorfen,
- 9) β -endosulfan, 10) Nuarimol, 11) Esfenvalerate

식품공전 83번 추출 용매(acetone/acetonitrile, 10/90)는 7~11 여종이 70~140%의 높은 회수율을 보였으나, tolyfluanid의 경우 딸기에서 44 %, 배추에서 43.8%등으로 다소 낮게 나왔으며 fenitrothion, esfenvalerate의 경우 대부분의 시료에서 130%이상의 높은 회수율을 나타내었다. 농관원 추출용매(acetone/acetonitrile, 90/10)는 nuarimol의 경우 배추, 상추, 딸기에서 회수가 거의 되지 않고 고추에서 26.6%의 회수율을 나타내었다. 식품공전 83번과 마찬가지로 fenitrothion과 esfenvalerate의 경우 딸기, 배추에서 130%이상의 높은 회수율을 보였으며 고추 시료의 경우 다른 시료에 비해 대체적으로 낮은 회수율을 나타내었다. 회수율간의 표준오차에 있어서는 농관원 분석법 경우 2.23~ 21.5%, 식약청 분석법의 경우 2.3~54%로 다소 불안정하였으나 전체적인 회수율의 편차는 농관원 분석법이 더욱 크게 나타났다.

전체적 비교 결과는 농관원 분석법에 비해 식품 공전 83번이 실제 농작물을 이용한 경우 보다 높은 회수율을 보였다. 따라서 식품공전 83번 추출용매를 사용하여 분석법을 다시 확립하고자 하였으나 시료의 양이 많고 acetonitrile 층을 농축하는데 많은 시간이 소요되는 단점이 있었다. 이를 보완하기 위하여 시료의 양을 50g에서 20g으로, 농축하는 acetonitrile 추출액을 20ml에서 10ml로 각각 줄였으며 여기에 정제과정으로 1차년도에 이미 확립한 Florisil SPE 용출법을 적용하였다. 변경한 분석법을 적용하여 1차년도 연구시 대표농약 18종을 대상으로 고추, 배추 및 상추 시료에서의 회수율을 조사한 결과는 Table 8과 같다.

Table 8. 변경된 분석법 적용시 고추, 상추 및 배추시료 중 대표농약 18종의 회수율 범위

Recovery range	고 추		상 추		배 추	
	식품공전 83번	2차년도 변경 분석법	식품공전 83번	2차년도 변경 분석법	식품공전 83번	2차년도 변경 분석법
ND*	1	1	3	2	2	3
< 50 %	1	4	2	3	1	3
50~140%	11	12	6	12	9	9
>140 %	5	1	7	1	6	3

변경된 분석법에서는 시료의 양이나 농축하는 acetonitrile 층의 양이 기존 분석법의 절반 정도이기 때문에 분석시간이나 시료의 양이 크게 감소하였다. 또한 대상 농약 중 9~12종 (benfluralin, vinclozolin, napropamid)은 50~140%로 적정 회수율 범위에

있었으며 1~3 종은 기존의 분석법과 새로 확립된 분석법 모두 검출되지 않았다. 기존의 식약청 분석법은 새로운 분석법에 비해 50% 미만의 낮은 회수율을 나타내는 화합물이 1~2종 적었으나 150%이상 높은 회수율을 나타내는 compound가 5~7종으로 많았다. 따라서 전체적으로 볼 때 기존의 식약청 분석법에 비해 새로운 분석법에서 보다 우수한 결과를 얻을 수 있었다. 이러한 결과를 확인하기 위해 새로운 분석법을 적용, 1차년도 대상농약에 대하여 고추, 배추 및 상추 시료 중 회수율을 조사한 결과는 Table 9와 같다.

각 농산물의 시료에서 difenaconazole, acephate, hexazinone 등 7~8종은 검출되지 않았고 대상 농약의 70% 정도는 50~140%, 9% 정도는 140%보다 높은 회수율을 나타내었다. 부분적으로 몇몇 화합물(dinocap, pyributicarb, etridiazole, permethrin)은 불순물에 의한 간섭 정도가 심하여 600%이상의 회수율을 보였다. 그러나 전체적인 결과로 미루어 보아 농관원 분석법을 기초로 1차년도에 확립한 분석법에 비해 분석시간이나 비용, 노동력, 유기용매 사용면에서 단점을 크게 보완 할 수 있었다. 이러한 과정을 거쳐 확립한 2차년도 다성분 잔류분석법의 시료전처리 과정을 Fig. 11.에 도시하였으며 오이, 참외 및 토마토 시료에 대하여 적용하였다.

Table 9. 2차년도 분석법 적용시 고추, 배추 및 상추 시료 중 농약 회수율 범위

Recovery range	고추(%)	상추(%)	배추(%)	Average (%)
ND*	8(4)	7(4)	7(4)	4
< 50 %	42(21)	24(12)	37(18)	17
50~140%	136(69)	147(74)	130(66)	70
>140 %	12(6)	20(10)	24(12)	9

*ND, Not detected

라) 잔류농약 동시 다성분 표준 분석방법 및 분석시스템 확립

분석대상 농약성분의 분리 및 검출에 대한 기기 분석조건은 Table 10과 같다. 다만 ECD의 경우 성분간 분리를 극대화하고 시료 matrix에 의한 system의 오염을 최소화 시켜 분석효율을 향상시키기 위하여 guard column이 부착된 내경 0.25 mm의 모세관 컬럼을 선정, temperature programming 조건을 적용하여 진행하였다

20g of Sample	
	Add 100ml of acetonitrile/acetone (90/10, v/v) Homogenize for 2min
Filtration	
	Suction-filter through Whatman GF/A paper
Salting-out and evaporation	
	Add 10g of sodium chloride Stand for 1 hr Take 10ml aliquot of the extract Evaporate to dryness and reconstitute with 2ml of hexane
Florisil SPE cartridge (6ml, 1g)	
	Pre-wash with 5ml hexane (2-3 drops/sec) Load the sample (4ml, 1-2 drops/sec) Elute with 5ml of hexane/dichloromethane/acetonitrile (50/48.5/1.5)
Concentration	
	Add 2ml Hexane
GC-ECD/NPD injection (1ul)	

Fig. 11. 열매채소·곡류 농산물 중 다성분 잔류농약 분석법의 시료 전처리 과정

. 또한 열매채소·곡류 농산물 중 다성분 기기분석조건에서는 온도 조건으로 분석시보다 화합물간 분리를 최적화하기 위하여 ECD 분석대상 성분에 대하여 일부 조건을 변경, Table 11과 같은 조건으로 사용하였다.

분석대상 농약성분으로 확인한 총 196종의 농약(199성분)에 대하여 구분된 부류(ECD 분석대상 농약 : acetochlor 등 106성분 및 NPD 분석대상 농약 : 93성분)별로 분석성분의 혼합액을 조제하고 상기와 같은 설정된 조건하에서 각 농약성분을 GC에 주입, retention time database를 작성하였다. 또한 본 연구기관의 당해연도 분석대상 작물로 선정한 농산물 시료에 농약성분을 첨가한 후, 확립된 분석방법을 수행하여 회수율과 분석오차를 산출(부록 1)하였고 이를 근거로 확립된 분석방법의 효율성을 검증하였다. 수행한 해당 농산물 시료 중 농약성분에 대한 회수율 및 분석오차 실험결과를 토대로 농산물 시료에 대한 잔류농약 검사시 수행되는 모든 작업, 즉 표준용액 제조, 시료 전처리 및 기기 분석조건, 분석결과 해석 등 전 작업에 대한 표준작업지침서(standard operation procedure, SOP)를 작성하였다(부록 2).

Table 10. 잎뿌리 채소류 및 과일·고유지 농산물 시료 중 다성분 잔류농약 분석시 GC 동작조건

Column	Rtx-5 fused silica capillary column with 10m guard (0.25mm ID × 30m, 0.25 μ m film thickness, Restek Corporation) - ECD DB-5 fused silica capillary column (0.25mm ID × 30m, 0.25 μ m film thickness, J&W Scientific) - NPD	
Temperature	Column	80 $^{\circ}$ C(2min) → 10 $^{\circ}$ C/min → 280 $^{\circ}$ C(10min)
	Injector	260 $^{\circ}$ C
	Detector	280 $^{\circ}$ C
Carrier gas	Nitrogen	1ml/min (ECD)
	Helium	1ml/min (NPD)
Injection mode	ECD	Split (split ratio = 50:1)
	NPD	Splitless (purge delay time : 1 min)
Sample size	1 μ l	

Table 11. 열매채소·곡류 농산물 시료 중 다성분 잔류농약 분석시 GC 동작조건

Column	DB-5 fused silica capillary column (0.25mm i.d. × 30m, 0.25 μ m film thickness, J&W Scientific)	
Temperature	Column	80 $^{\circ}$ C(2min) → 15 $^{\circ}$ C/min → 200 $^{\circ}$ C → 7 $^{\circ}$ C/min → 280 $^{\circ}$ C(15min) (ECD 1, 3 mixture) 80 $^{\circ}$ C(2min) → 10 $^{\circ}$ C/min → 280 $^{\circ}$ C(18min) (ECD 2, 4, 5 mixture) 80 $^{\circ}$ C(2min) → 10 $^{\circ}$ C/min → 280 $^{\circ}$ C(14min) (NPD)
	Injector	260 $^{\circ}$ C
	Detector	280 $^{\circ}$ C
Carrier gas	Nitrogen	1ml/min (ECD)
	Helium	1ml/min (NPD)
Injection mode	ECD	Split (split ratio = 50:1)
	NPD	Splitless (purge delay time : 1min)
Sample size	1 μ l	

본 연구에서 작성된 SOP가 적용되는 작물 및 분석농약수는 Table 12와 같다. 이러한 SOP의 확립은 본 연구결과의 활용도를 높일 수 있고 분석자가 손쉽게 일관성 있게 잔류농약 분석법을 접근하고 익힐 수 있도록 하며 이를 관련 모든 기관이 공유하고 대외적인 표준기준으로 적용하여 표준화된 분석방법의 활용도를 극대화 시킬 수 있는 장점이 있을 뿐만 아니라 분석결과에 대한 신뢰성을 확보하고자 함이었으며 이를 본 연구사업의 결과물로 첨부하였다.

Table. 12. 확립된 다성분잔류분석법에 적용되는 작물 및 분석 가능한 농약수

농산물 분류	농산물	분석가능 성분수*			불검출 수
		정성/정량	정성	계	
잎뿌리채소류	배추	132	34	166	30
	상추	140	37	177	19
	들깨잎	153	24	177	19
	차	147	29	176	20
	감자	134	43	177	19
	당근	152	33	185	11
	마늘	150	32	182	14
	양파	147	36	183	13
열매채소·곡류	고추	107	67	174	22
	딸기	105	61	166	30
	오이	111	74	185	11
	참외	107	76	183	13
	토마토	100	78	178	18
	쌀	118	69	187	9
	밀	119	69	188	8
	옥수수	124	63	187	9
과실·고유지 농산물	사과	133	46	179	17
	배	127	51	178	18
	복숭아	139	40	179	17
	포도	135	45	180	16
	감귤	137	44	181	15
	감	136	45	181	15
	콩	141	36	177	19
	참깨	132	42	174	22

*정성/정량 : 회수율 70~130% 범위, 표준편차 20% 미만, 정성 : 회수율 70%이하 또는 130% 이상, 표준편차 20%초과

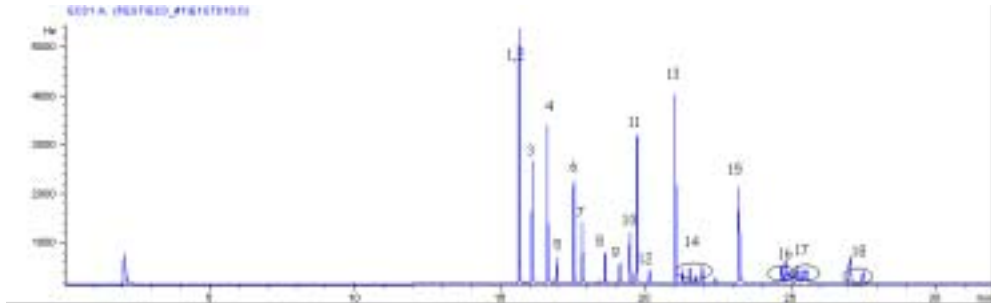


Fig. 12. ECD 분석대상 농약 Group # 1

- Peaks 1) Quintozene, 2) Pentachloronitrobenzene (ISTD), 3) Chlorothalonil, 4) Metribuzin, 5) Alachlor, 6) Dichlofluanid, 7) Penthoate, 8) Triadimefon, 9) Butachlor, 10) Profenofos, 11) Dieldrin, 12) Chlorobenzilate, 13) Endosulfan-sulfate, 14) Dinocap, 15) Fenarimol, 16) Cyfluthrin, 17) Cypermethrin, 18) Fenvalerate,

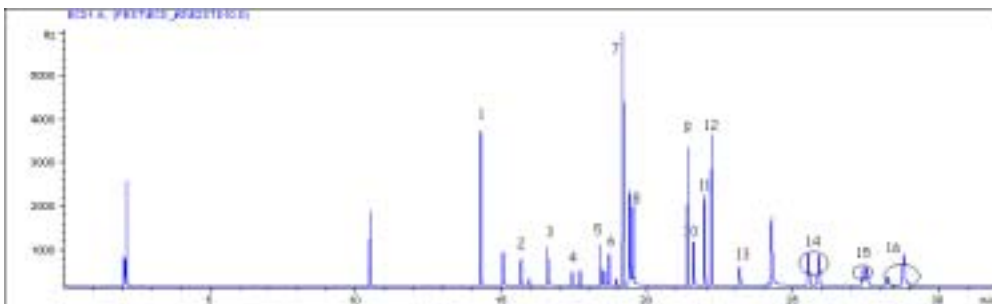


Fig. 13. ECD 분석대상 농약 Group # 2

- Peaks 1) Ethalfuralin, 2) Pentachloronitrobenzene(ISTD), 3) Propanil, 4) Linuron, 5) Anilazine, 6) Procymidone, 7) α-Endosulfan, 8) Oxadiazon, 9) Captafol, 10) Pyributicarb, 11) Methoxychlor, 12) Anilofos, 13) Pyrazophos, 14) Flucythrinate, 15) Fluvalinate, 16) Deltamethrin

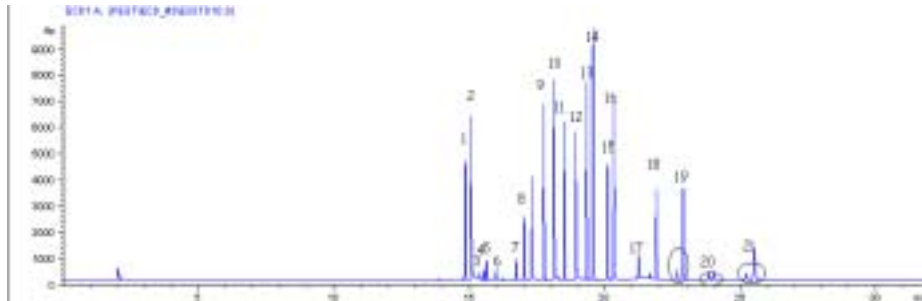


Fig. 14. ECD 분석대상 농약 Group # 3

- Peaks 1) α -BHC, 2) Dicloran, 3) β -BHC, 4) γ -BHC, 5) Pentachloronitrobenzene(ISTD),
 6) δ -BHC 7) Acetochlor, 8) Heptachlor, 9) Aldrin, 10) Fthalide,
 11) Heptachlor-epoxide, 12) Chinomethionat, 13) Nonachlor, 14) p,p' -DDE,
 15) Endrin, 16) p,p' -DDD, 17) Diclfor-methy,l 18) Bromopropylate,
 19) lambda-Cyhalothrin, 20) Permethrin, 21) α -Cypermethrin

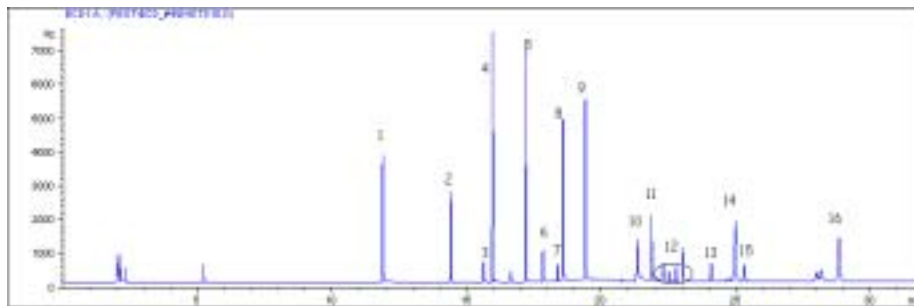


Fig. 15. ECD 분석대상 농약 Group # 4

- Peaks 1) Etridiazole, 2) Trifluralin, 3) Pentachloronitrobenzene(ISTD), 4) Tefluthrin,
 5) Dithiopyr, 6) Dicofol, 7) Fluazinam, 8) Captan, 9) Prothiofon, 10) Diclomezine,
 11) Phosmet, 12) Acrinathrin, 13) Pyridaben, 14) β -Cyfluthrin, 15) Halfenprox,
 16) Tralomethrin

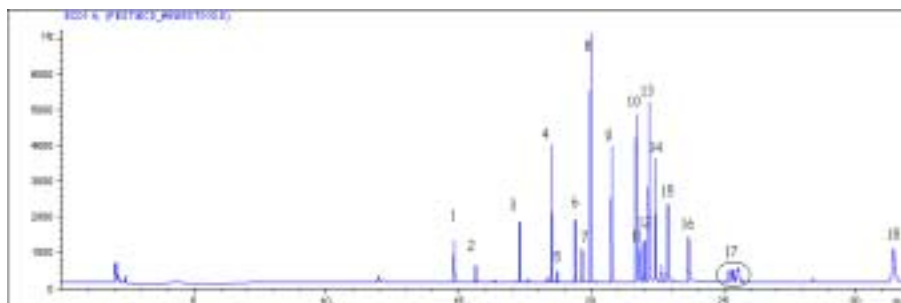


Fig. 16. ECD 분석대상 농약 Group # 5

Peaks 1) Fenclorim, 2) Pentachloronitrobenzene(ISTD), 3) Prodiamine, 4) Fipronil, 5) Folpet, 6) Isoprothiolane, 7) Myclobutanil, 8) Chlorfenapyr, 9) Chlornitrofen, 10) Chlormethoxyfen, 11) Bifenthrin, 12) Fenpropathrin, 13) Bifenox, 14) Tetradifon, 15) Cyhalothrin, 16) Oryzalin, 17) zeta-Cypermethrin, 18) Imibenconazole

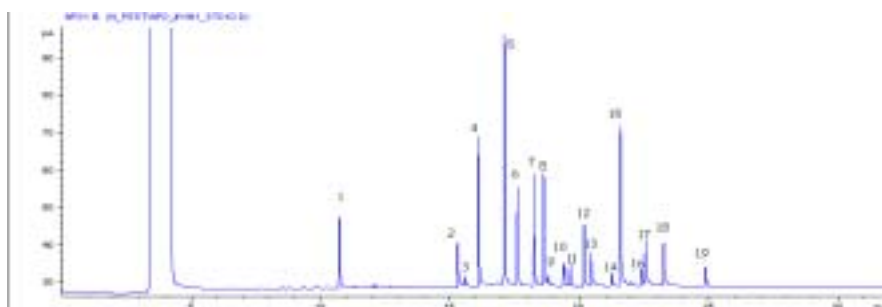


Fig. 17. NPD 분석대상 농약 Group # 1

Peaks 1) Dichlorvos, 2) Demeton-s-methyl, 3) Chlorpropham, 4) Phorate, 5) Fonofos, 6) Iprobenfos, 7) Tolclofos-methyl, 8) Pirimiphos-methyl, 9) Diethofencarb, 10) Fosthiazate, 11) Pendimethalin, 12) Methidathion, 13) Fenamiphos, 14) Cyproconazole, 15) Ethion, 16) Hexazinone, 17) Triphenyl phosphate(ISTD), 18) EPN, 19) Benfuracarb

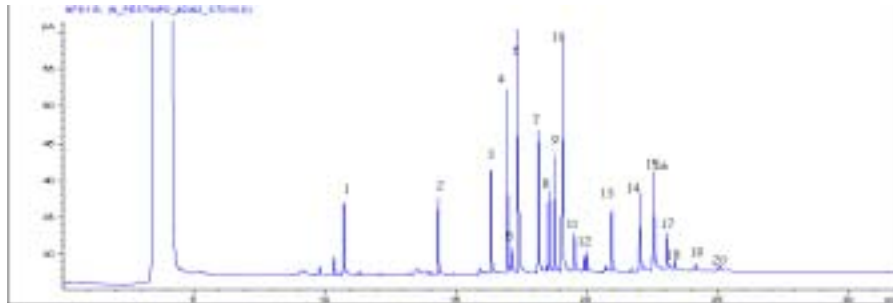


Fig. 18. NPD 분석대상 농약 Group # 2

- Peaks 1) Trichlorfon, 2) Isoprocarb, 3) Thiomefon, 4) Terbufos, 5) Pyroquilon, 6) Isazofos, 7) Chlorpyrifos-methyl, 8) Terbutryn, 9) Malathion, 10) Parathion, 11) Cyprodinil, 12) Triadimenol, 13) Buprofezin, 14) Carbophenothion, 15) Terbuconazole, 16) Triphenyl phosphate (ISTD), 17) Pyridaphenthion, 18) Etoxazole, 19) Azinphos-methyl, 20) Pyraclofos

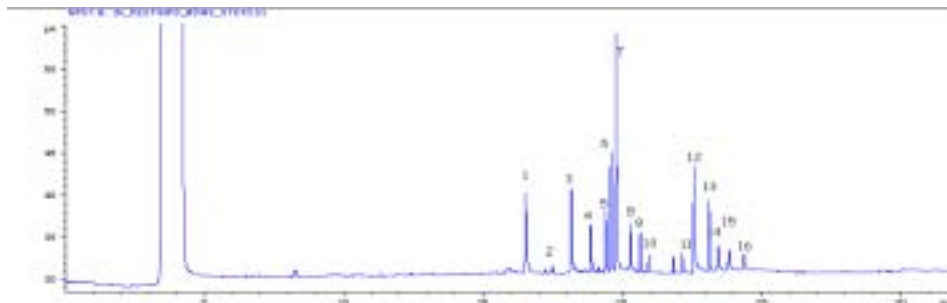


Fig. 19. NPD 분석대상 농약 Group # 3

- Peaks 1) Simazine, 2) Flufenoxuron, 3) Simetryn, 4) Thiobencarb, 5) Diphenamid, 6) Dimethametryn, 7) Mecarbam, 8) Paclobutrazole, 9) Hexaconazole, 10) Kresoxim-methyl, 11) Edifenphos, 12) Triphenyl phosphate (ISTD), 13) Carbosulfan, 14) Tebufenpyrad, 15) Furathiocarb, 16) Amitraz

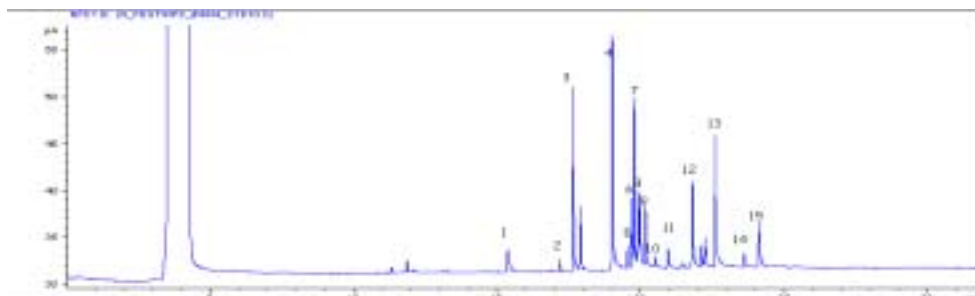


Fig. 20. NPD 분석대상 농약 Group # 4

Peaks 1) Diphenylamine, 2) Phosphamidone, 3) Pirimicarb, 4) Fenthion, 5) Chlorfenvinphos, 6) Penconazole, 7) Dimepiperate, 8) Triflumizole, 9) Triazamate, 10) Flutolanil, 11) Thifluzamide, 12) Triazophos, 13) Triphenyl phosphate(ISTD), 14) Fenazaquin, 15) Phosalone

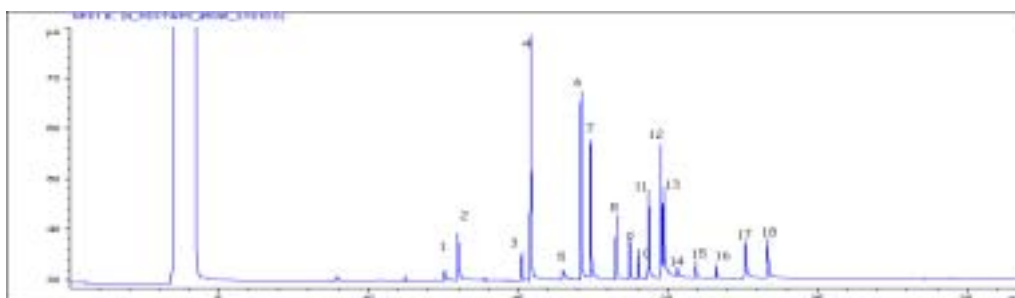


Fig. 21. NPD 분석대상 농약 Group # 5

Peaks 1) Propamocarb-HCl, 2) Mevinphos, 3) Fenobucarb, 4) Ethoprophos, 5) Dimethoate, 6) Diazinon, 7) Etrimos, 8) Prometryn, 9) Esprocarb, 10) Dimethylvinphos, 11) Pirimiphos-methyl, 12) Isofenphos, 13) Quinalphos, 14) Mepanipyrim, 15) Flusilazole, 16) Oxadixyl, 17) Triphenyl phosphate(ISTD), 18) Piperophos

마) 타 시험자(Intra-laboratory validation)간 비교 시험

최종 확립한 시험방법의 유효화를 검증하기 위하여 시험소내 타 시험자간의 비교시험을 진행하였으며, 이는 여러 분석자간의 측정분석 결과를 비교함으로써 실험절차상의 안정성 검토뿐만 아니라 확립된 분석방법의 정밀도 및 정확도등의 신뢰도를 검증하는데 그 목적이 있었다.

따라서 본 연구사업을 통하여 확립된 분석방법의 유효성을 검증하기 위해 15종의 농약성분들을 별도로 선별하였으며, 이를 대상으로 분석대상 작물 중 회수율이 다소 저조하였던 들깨잎 및 양파를 내부 정도관리용 농산물로 선정하여 각 농산물 시료에 농약별 최종농도가 약 5 mg/kg 수준이 되도록 첨가한 후, 본 분석법을 3회 반복 실시하여 각 농산물 시료에 대한 농약별 평균 회수율과 분석오차를 산출하였으며, 그 결과는 Fig 22 ~ Fig 23과 같다. 분석결과 nuarimol을 제외한 14종의 농약 성분들에 대하여 모두 상대표준편차 5% 이하로 시험자간의 매우 고른 분포의 회수율을 나타내었으므로 이로부터 분석방법 및 시스템의 안정성을 확인할 수 있었다.

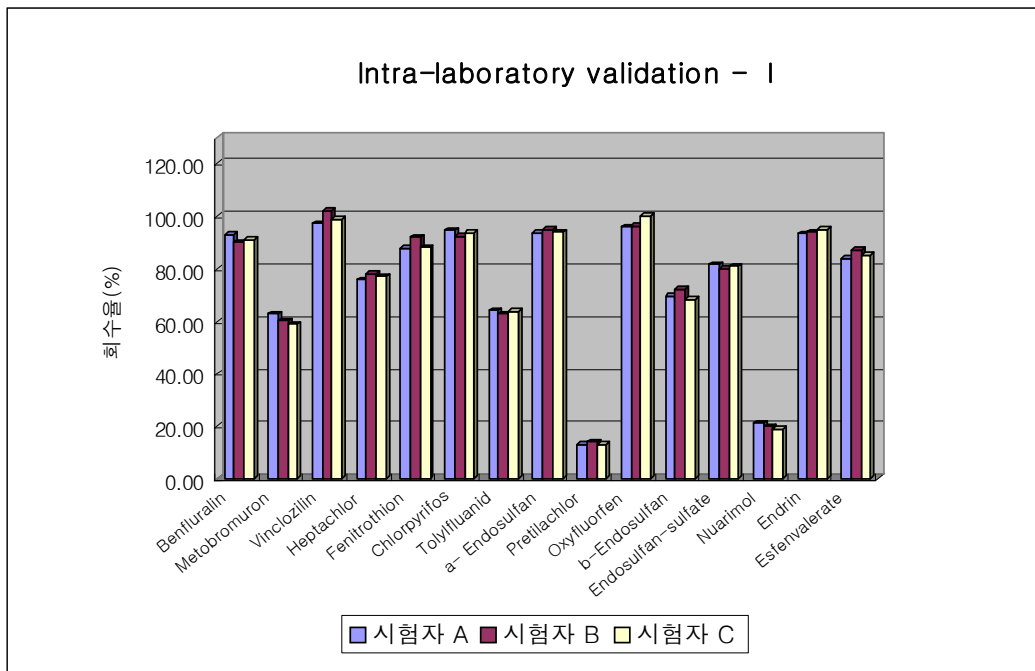


Fig 22. 시험자간 비교시험 결과 (Matrix - 들깨잎)

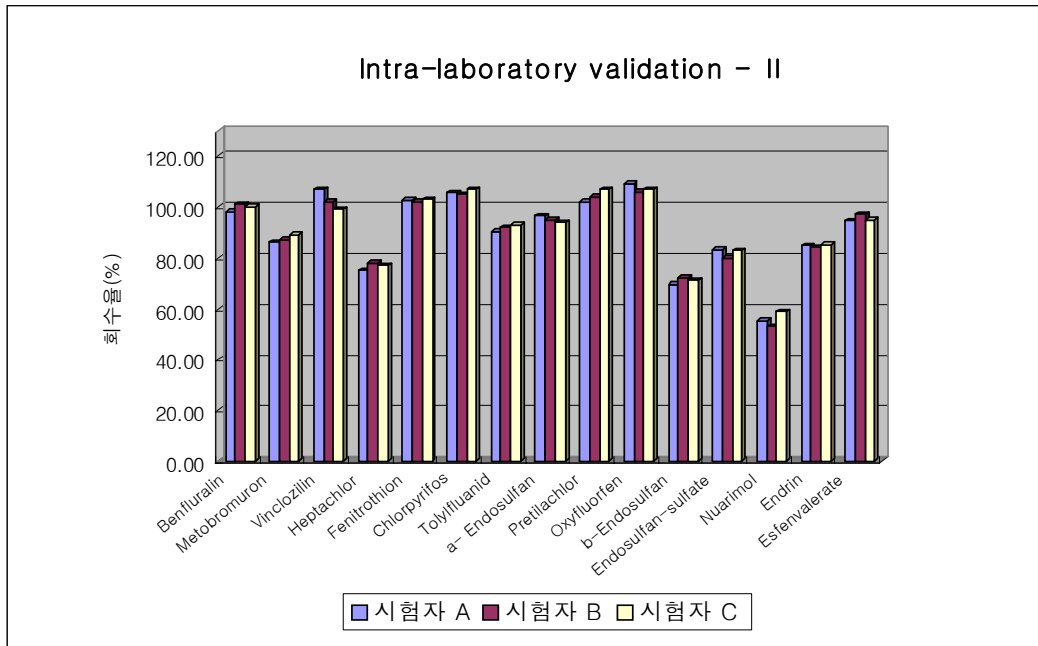


Fig 23. 시험자간 비교시험 결과 (Matrix - 양파)

※ 잎뿌리 채소류 중 잔류농약 분석방법 확립

1) 분석대상 농산물

잎뿌리채소류 중 배추, 상추, 들깻잎, 차, 감자, 당근, 마늘 및 양파를 분석대상 작물로 선정하였으며, 각 농약에 대한 회수율 실험을 통하여 동시다성분 분석법 확립 및 그 효율성을 검증하였다.

2) 확립된 분석방법의 검증

본 연구사업을 통하여 확립된 분석방법의 유효성을 검증하기 위해 당해연도 분석대상 작물로 선정한 농산물 시료에 대하여 각 농약에 첨가 회수율 실험을 통하여 분석방법의 효율성을 검증하였다. 즉, 시료 matrix가 회수율에 미치는 영향을 점검하고 확립된 분석방법의 유효성을 확보하기 위해 시료에 농약별 최종농도가 약 5 mg/kg 수준이 되도록 첨가하고 각 시료에 대하여 본 분석법을 3회 반복 실시하여 각 농산물

시료에 대한 농약별 평균회수율과 분석오차를 산출하였으며 그 결과는 <붙임 1>과 같다.

분석대상 시료로 사용한 농산물 중 배추에서는 38종 농약성분이 검출되지 않거나 평균 회수율 범위를 벗어나는 것(불검출 13종, 회수율 50% 미만 15종, 회수율 50~70% 8종, 회수율 130% 이상 2종)으로 확인되었으며, 상추에서도 38종 농약성분이 평균 회수율 범위를 벗어나는 것(불검출 5종, 회수율 50% 미만 18종, 회수율 50~70% 6종, 회수율 130% 이상 9종)으로 나타났다. 이러한 낮은 회수율의 원인으로는 농약의 특성이 본 연구에서 확립한 추출 및 정제과정에 부합하지 않은 점에 기인하는 것으로 판단된다. 또한 일부 농약성분에서는 GC 분석시 시료에 따라 chromatogram상 농약성분의 용출 위치에 방해물질이 같이 용출되는 경우가 발견되어 회수율이 허용범위를 초과하거나 재현성이 떨어지는 현상이 발생하였다. 들깨잎에서는 29종 농약성분이 검출되지 않거나 평균 회수율 범위를 벗어나는 것(불검출 9종, 회수율 50% 미만 14종, 회수율 50~70% 6종)으로 확인되었으며, 차에서는 33종 농약성분이 평균 회수율 범위를 벗어나는 것(불검출 10종, 회수율 50% 미만 9종, 회수율 50~70% 14종)으로 나타났다. 감자는 36종 농약성분이 검출되지 않거나 평균 회수율 범위를 벗어나는 것(불검출 8종, 회수율 50% 미만 15종, 회수율 50~70% 13종)으로 확인되었다. 당근에서는 27종 농약성분이 검출되지 않거나 평균 회수율 범위를 벗어나는 것 (불검출 9종, 회수율 50% 미만 13종, 회수율 50~70% 5종)으로 확인되었으며, 양파에서는 28종 농약성분이 평균 회수율 범위를 벗어나는 것(불검출 10종, 회수율 50% 미만 11종, 회수율 50~70% 7종)으로 나타났다. 마늘은 28종 농약성분이 검출되지 않거나 평균 회수율 범위를 벗어나는 것(불검출 8종, 회수율 50% 미만 13종, 회수율 50~70% 7종)으로 확인되었다.

상기와 같이 확립한 분석방법의 유효성을 최종 검토한 결과, cyproconazole, imibenconazole, ofurace, oryzalin, pyrozoxyfen 등 6종의 성분은 잎뿌리 채소류의 모든 농산물(배추, 상추, 들깨잎, 차, 감자, 당근, 마늘 및 양파)에서 검출되지 않았으며, 공시료 분석시 적합한 범위 (70~130%) 안에 들었던 dimethoate, benfuracarb, diafenthuron, folpet, hexaconazole, imazalil, metalaxyl 등 15종의 농약은 50% 이하의 다소 저조한 회수율을 나타내었다. 이는 matrix 종류에 따른 분석과정의 적합성 여부에 따른 영향에 의한 것으로 보이며, matrix 종류에 따른 다성분 농약 잔류분석 방법 설정에 있어 더 많은 연구가 필요한 분야이다. 또한 일부 농약성분에서는 GC 분석시 시료에 따라 chromatogram상 농약성분의 용출 위치에 방해물질이 같이 용출되는 경우가 발견되어 회수율이 허용범위를 초과하거나, 재현성이 떨어지는 현상이 발생하였다. 그러나 회수율이 다소 저조한 이들 농약을 제외한 163여종의 농약에 대하여는 본 연구에서 확립한 다성분 잔류분석법을 잎뿌리 채소류의 농산물 시료에 충분히 적용시킬 수 있다고 판단된다.

※ 열매채소·곡류 중 잔류농약 분석방법 확립

1) 분석대상 농산물

열매채소·곡류 중 고추, 딸기, 오이, 참외, 토마토, 쌀, 밀가루 및 옥수수를 본 연구기관의 당해연도 분석대상 작물로 선정하였으며, 각 농약에 대한 회수율 실험을 통하여 동시다성분 분석법 확립 및 그 효율성을 검증하였다.

2) 확립된 분석방법의 검증

당해연도 분석대상 작물로 선정한 농산물 시료에 대하여 분석 대상농약별로 회수율 실험을 수행하여 분석방법의 효율성을 검증하였다. 즉, 시료 matrix가 회수율에 미치는 영향을 점검하고 확립된 분석방법의 유효성을 확보하기 위해 시료에 농약별 최종 농도가 약 5 mg/kg 수준이 되도록 첨가하고 각 시료에 대하여 본 분석법을 3회 반복 실시하여 각 농산물 시료에 대한 농약별 평균회수율과 분석오차를 산출하였으며 그 결과는 <붙임 1>과 같다. 분석 결과 매질을 제외한 공시험에서 검출되지 않았던 bromacil, diafenthiuron, dichlobenil, difenconazole 등 17 종의 대상 농약 중 diafenthiuron, ofurace 등은 딸기, 고추에서 검출되지 않았으나 difenconazole은 딸기(14.9%)에서, propiconazole은 고추(67.8%)에서 소량이나마 검출되어 개선의 여지가 있는 항목이었으며, bromacil, prochloraz, pyrazoxyfen, iprodione 등 10종은 딸기(3.7~126.3%), 고추(3.0~122.8%)에서 다양한 회수율 범위를 나타내었는데 이들 농약의 경우 매질의 존재 여부에 따라 회수율이 영향을 받고 있음을 알 수 있었다. Cyproconazole, dimethoate, fenamiphos, fosthiazate, hexaconazole, hexazinone, mevinphos, penconazole, pyridaphenthion, pyroquilon, terbuconazole, triadimenol 경우 고추, 딸기 시료 모두에서 전혀 검출되지 않아 좀 더 자세한 추출 및 정제 단계의 연구가 필요로 되어졌다.

Fluazinam, imibenconazole, trichlofon, cyproconazole 등 8종은 오이, 참외 및 토마토에서 검출되지 않았다. 각각의 시료에서 회수율 분포를 보면 오이에서는 불검출 11종, 회수율 50%미만 40종, 50~140% 136여종, 회수율 140%이상 9종으로 확인되었으며, 참외에서는 불검출 13종, 회수율 50%미만 40종, 50~140% 137종, 회수율 140%이상 6종으로 확인되었다. 또한 토마토에서는 불검출 18종, 회수율 50%미만 43종, 50~140% 127종, 회수율 140%이상 8종으로 시료 중 가장 저조한 결과를 나타내었다. 이러한 낮은 회수율의 원인으로는 GC/ECD 또는 NPD로 분석시 시료에 따라

chromatogram상 특정 농약성분의 용출 위치에 방해물질이 용출되는 경우가 있어 회수율 값이 범위를 초과하거나 재현성이 떨어지는 현상이 발생하는 것으로 생각되며 좀 더 자세한 추출 및 정제 단계의 연구 등이 필요한 사항이다. 전체 결과를 살펴보면 NPD 대상 농약이 ECD 대상 농약에 비하여 검출되지 않거나 낮은 평균 회수율을 보였으며 3차년도 연구에서는 이러한 점에 대하여 개선을 위한 연구가 필요하였다.

쌀, 밀가루, 옥수수 분석결과 196개의 농약 중 aldrin, diazinon, malathion 등 8여개의 농약이 50% 이상의 평균 회수율을 나타내었으며 반복실험에 대한 상대표준편차(% RSD)는 0.00~47.93%로 나타났으나 이들 중 15% 이상의 % RSD를 보인 농약은 pyridaben(47.93%), dichlorvos(18.23%)등 29여 종이었으나 대부분 만족할 수준의 재현성을 확인할 수 있었다. 나머지 48여종의 농약들이 50~140%의 적정 회수율 범위를 벗어나는 것으로 확인되었으며, 이들 중 acephate, imibenconazole, fenclorim, hexaconazole 8~9여종은 전혀 검출되지 않았다. 분석결과 물에 첨가 분석 시 검출되지 않았던 iminbenconazole, trichlorfon, pirimicarb, dichlobenil등 10여종 중에서 iminbenconazole, trichlorfon, fenclorim, nuarimol 등은 쌀, 밀가루, 옥수수에서 물에서의 분석결과와 마찬가지로 모두 검출되지 않았으나, paclobutrazole은 쌀, hexaconazole은 쌀과 밀가루, dichlobenil은 옥수수에서만 검출되지 않았다. 그러나 검출된 쌀, 밀가루, 옥수수에서 그다지 높지 않은 회수율(paclobutrazole 밀가루-2.04%, 옥수수-27.46%, hexaconazole 옥수수 30.47%, dichlobenil 쌀-47.91 밀가루-51.94%) 나타내었다. 또 flusilazole, prodiamine은 물에 첨가 시에 전혀 검출되지 않았으나 각각 시료에서 24.39~29.59%와 70.79 ~109.45%로 검출되었다. Aldrin(70.03~112.44%), quintozene(89.38~115.1%), BHC(Total, 74.84~104.3%), *p,p'*-DDE(86.34~109.63%) 등 22종은 물로 분석 시 50%미만의 회수율을 나타내었으나 시료 분석 시 50~140%의 적정 수준의 회수율을 나타내었다. 물에 첨가 시 50% 미만의 회수율을 보였던 이런 농약들이 적정회수율을 나타내는 것으로 보아 이들 몇 가지 특이한 농약들의 경우 매질의 존재 여부에 따라 회수율이 영향을 받고 있음을 알 수 있었다. 각각의 시료에서 회수율 분포를 보면 쌀에서는 불검출 8종, 회수율 50%미만 35여종(20%미만 17종), 50~140% 147여종, 회수율 140%이상 6여종으로 확인되었으며, 밀가루에서는 불검출 8종, 회수율 50%미만 43여종(20%미만 18여종), 50~140% 144여종, 회수율 140%이상 1여종으로 확인되었다, 또한 옥수수에서는 불검출 9종, 회수율 50%미만 32여종(20%미만 15여종), 50~140% 153여종, 회수율 140%이상 2여종으로 나타났다. 시료 중 쌀은 대체적으로 다른 시료에 비해 높은 회수율을 나타내었으며 상대적으로 밀가루는 쌀이나 옥수수에 비하여 140%이상 되는 농약의 수는 적고, 50%미만의 농약의 수는 많았다. 시료에 따른 회수율 차이는 GC/ECD 또는 NPD System으로 분석 시 시료에 따라 chromatogram상 특정 농약성분의 용출 위치에 방해물질이 용출되는 경우가 있어 회수율 값이 범위를 초과하거나 재현성이 떨어지는 현상이 발생하는 것으로 생각

되며 좀 더 자세한 추출 및 정제 단계의 연구 등이 필요한 항목이다. 전체 결과를 살펴보면 NPD 대상 농약이 ECD 대상 농약에 비하여 검출되지 않거나 낮은 평균 회수율을 보였다.

※ 과실·고유지 농산물 중 잔류농약 분석방법 확립

1) 분석대상 농산물

과실·고유지 농산물 중 사과, 배, 포도, 복숭아, 감귤, 감, 콩 및 참깨를 본 연구기관의 당해연도 분석대상 작물로 선정하였으며, 각 농약에 대한 회수율 실험을 통하여 동시다성분 분석법 확립 및 그 효율성을 검증하였다.

2) 확립된 분석방법의 검증

분석대상 작물로 선정한 농산물 시료에 대하여 분석 대상농약별로 회수율 실험을 수행하여 분석방법의 효율성을 검증하였다. 즉, 시료 matrix가 회수율에 미치는 영향을 점검하고 확립된 분석방법의 유효성을 확보하기 위해 시료에 농약별 최종농도가 약 5 mg/kg 수준이 되도록 첨가하고 각 시료에 대하여 본 분석법을 3회 반복 실시하여 각 농산물 시료에 대한 농약별 평균회수율과 분석오차를 산출하였으며 그 결과는 <붙임 1>과 같다.

매질을 제외한 공시험(blank test)에서 검출되지 않았던 bromacil, diafenthiuron, dichlobenil, difenconazole 등 17 종의 대상 농약 중 acephate, diafenthiuron, difenconazole, prochloraz, pyrazoxyfen 등 5종의 농약들은 사과, 배 두 가지 시료 모두에서 검출되지 않았으나 metalaxyl은 사과에서 소량(13.5%)이나 검출되어 개선의 여지가 있는 항목이었으며, blank test에서는 검출되지 않았던 bitertanol, dichlobenil, dimethenamide, disulfoton, fluoroimide, iprodione, metolachlor, ofurace 및 propiconazole 등 9종은 사과에서 9.2~84.7%, 배에서 13.4~101.3%의 회수율을 나타내었는데 이러한 농약들의 경우 매질의 종류에 따라 회수율이 영향을 받고 있음을 알 수 있었다. Blank test에서 70~130% 범위의 회수율을 보였던 amitraz, flufenoxuron, furathiocarb, hexazinone, pyraclofos, pyroquilon, simetryn의 경우 사과, 배 시료 모두에서 전혀 검출되지 않아 좀 더 자세한 추출 및 정제 단계의 연구 등이 필요한 항목으로 규명되었다. Blank test에서 회수율 70~130% 범위의 대상 농약 중에서 benfuracarb, cyproconazole, dimethoate, diphenamid, fenamiphos, fenarimol, fosthiazate, hexaconazole, iprobenfos, metobromuron, mevinphos, nuarimol,

paclobutrazole, penconazole, phosphamidone, pirimicarb, propamocarb-HCl, pyridaphenthion, simazine, triazamate, trichlorfon 등은 사과, 배 시료 모두에서 50% 이하의 회수율을 나타내었다. 이는 matrix의 종류에 따른 분석과정의 적합성 여부에 따른 영향에 의한 것으로 보이며 다성분 농약 잔류분석 방법 설정에 있어 matrix에 따른 더 많은 연구가 필요함을 나타내고 있다. Blank test에서 70~130%의 적정 회수율을 보였던 대상 농약 중 dimethametryn, tebufenpyrad, tolylfluanid 등은 사과시료에서는 70~130%의 적정 회수율을 보였으나, 배 시료에서만 다소 낮은 회수율을 보였으며, anilofos, beta-endosulfan 등은 배 시료에서는 적정 회수율을 보였으나 사과 시료에서는 다소 낮은 회수율을 보이는 양상을 나타내었다. 또한 blank test에서 회수율 50% 미만의 결과를 보인 대상 농약 중 diclomezine, imibenconazole, oryzalin 등은 사과 및 배 시료 모두에서 검출되지 않았고, etridiazole, fenclorim, metribuzin 등은 70~130% 수준의 적정 회수율을 나타내었으며, myclobutanil은 50% 미만의 회수율을 나타내었다. 이러한 회수율 차이는 matrix 내 co-extractives의 영향으로 여겨지며 이를 보완하기 위한 보다 구체적인 정제방법의 연구가 실행되어야 할 것이다. Blank test에서 50~70%의 회수율을 보이던 대상 농약 12 가지 중 folpet, oxadixyl, triflumizole 등은 50% 미만의 회수율을 나타내었으나 그 외의 9가지 농약들은 사과 및 배 시료 모두에서 70~130% 수준의 적정 회수율을 나타내어 blank test 결과 보다 좋은 회수율 결과를 나타내었다.

포도, 복숭아, 감귤 시료는 분석 결과 blank test에서 검출되지 않았던 acephate, bromacil, diafenthiuron, dichlobenil, difenaconazole 등 17 종의 대상 농약 중 acephate, imazalil, iprodione, metalaxyl, ofurace 및 pyrazoxyfen 등 6 종의 농약들은 포도, 복숭아 및 감귤 세 가지 시료 모두에서 검출되지 않았으나 diafenthiuron은 포도에서 소량(8.0%)이나마 검출되어 개선의 여지가 있는 항목이었으며, blank test에서는 검출되지 않았던 bitertanol, dichlobenil, dimethenamide, disulfoton, fluoroimide, metolachlor 및 propiconazole 등 7종은 포도에서 9.2~114.9%, 복숭아에서 4.0~116.3%, 감귤에서 7.4~130.5%의 회수율을 나타내었는데 이러한 농약들의 경우 매질의 종류에 따라 회수율이 영향을 받고 있음을 알 수 있다. Blank test에서 70~130% 범위의 회수율을 보였던 butachlor, fenamophos, hexaconazole, hexazinone, pyroquilon 및 terbuconazole 등의 농약들과 50% 이하의 회수율을 보였던 imibenconazole 및 oxadixyl의 경우 포도, 복숭아 및 감귤시료 모두에서 전혀 검출되지 않아 좀 더 자세한 추출 및 정제 단계의 연구 등이 필요한 항목으로 규명되었다. Blank test에서 회수율 70~130% 범위의 대상 농약 중에서 amitraz, benfuracarb, cyproconazole, demeton-s-methyl, dimethoate, fenarimol, flufenoxuron, fosthiazate, metobromuron, mevinphos, nuarimol, paclobutrazole, phosphamidone, pirimicarb, propamocarb-HCl, pyridaphenthion, simazine, simetryn, triadimenol 등은 포도, 복숭

아 및 감귤 시료 모두에서 50% 이하의 회수율을 나타내었다. 이는 matrix의 종류에 따른 분석과정의 적합성 여부에 따른 영향에 의한 것으로 보이며 matrix에 따른 다 성분 농약 잔류분석 방법 설정에 있어 더 많은 연구가 필요한 분야이다. Blank test에서 70~130%의 적정 회수율을 보였던 대상 농약 중 bifenthrin은 포도와 감귤시료에서는 70~130%의 적정 회수율을 보였으나, 복숭아시료에서만 다소 낮은 회수율을 보였고, cyhalothrin, penconazole 등은 포도시료에서만 다소 낮은 회수율을 보이는 양상을 나타내었다. 또한 blank test에서 회수율 50% 미만의 결과를 보인 대상 농약 중 imibenconazole은 세 가지 시료 모두에서 검출되지 않았고, diclomezine, dimethenamid, disulfoton, etridiazole, fenclorim, metolachlor 등은 70~130% 수준의 적정 회수율을 나타내었으며, oryzalin은 물에서와 같이 50% 미만의 회수율을 나타내었다. 이러한 회수율 차이는 matrix 내 co-extracts의 영향으로 여겨지며 이를 보완하기 위한 보다 구체적인 정제방법의 연구가 실행되어야 할 것이다. Blank test에서 50~70%의 회수율을 보이던 대상 농약 12 가지 중 pyrazophos는 그 수준을 유지하였고, oxadixyl은 세가지 시료 모두에서 검출되지 않았으며, triflumizole은 50% 미만의 회수율을 나타내었으나 그 외의 9가지 농약들은 사과 및 배 시료 모두에서 70~130% 수준의 적정 회수율을 나타내어 blank test 결과 보다 좋은 회수율 결과를 나타내었다.

감, 콩, 참깨 시료에 대하여는 분석 결과 1차년도 실험시 blank test에서 검출되지 않았던 acephate, bromacil, diafenthiuron, dichlobenil, difenconazole 등 17 종의 대상 농약 중 acephate, bitertanol, difenconazole, disulfoton, imazalil, metalaxyl, ofurace, prochloraz 및 pyrazoxyfen 등의 9종의 농약들은 3가지 시료 모두에서 여전히 검출되지 않았으나 나머지 8종의 농약들은 시료매질에 따라 어느 한 가지 시료에서만 회수되거나 모두에서 회수되는 등의 다양한 회수율 결과를 보였다. Diafenthiuron의 경우 감 시료에서만 38.5%의 회수율을 나타내었고, bromacil, fluoroimide, iprodione 및 propiconazole의 경우 세 가지 시료 모두에서 25.3~65.5%의 회수율을 나타내었으며, dichlobenil, dimethenamid 및 metolachlor의 경우 역시 세 가지 시료 모두에서 80.5~115.8%의 적정 회수율을 나타내어 이러한 농약들의 경우 매질의 종류에 따라 회수율이 영향을 받고 있음을 알 수 있다. 특히 Blank test에서 70~130% 범위의 회수율을 보였던 dimethametryn, penconazole 및 tebuconazole 등의 농약들의 경우 감, 콩 및 참깨시료 모두에서 전혀 검출되지 않아 시료전처리 및 추출과정 중 분석에 방해가 되는 탄닌 및 유지를 제거하는 단계에서 다른 농약에 비해 분석 감도가 상대적으로 낮은 이러한 농약들이 회수가 되지 않은 것으로 여겨지며 따라서 좀 더 자세한 추출 및 정제 단계의 연구 등이 필요한 항목으로 규명되었다. 물에서 회수율 70~130% 범위의 대상 농약 중에서 amitraz, β -cyfluthrin, cyproconazole, dimethoate, fenamiphos, flufenoxuron, fosthiazate, hexaconazole, hexazinone, metobromuron, nuarimol,

paclobutrazole, phosphamidone, propamocarb-HCl, simetryn, terbutryn 등은 감, 콩 및 참깨시료 모두에서 0~70%의 회수율을 나타내었고 buprofezin, chlorpropham, cyprodinil, *p,p'*-DDD, EPN, flutolanil 및 iprobenfos 등은 한가지 혹은 두 가지 시료에서 120%를 상회하는 회수율을 보였으며, 특히 etoxazole 및 isoprocarb의 경우 세 가지 시료 모두에서 120% 이상의 회수율 결과를 나타내었다. 이는 matrix의 종류에 따른 분석과정의 적합성 여부에 따른 영향에 의한 것으로 보이며 matrix에 따른 다 성분 농약 잔류분석 방법 설정에 있어 더 많은 연구가 필요한 분야이다. Blank test에서 70~130%의 회수율을 보였던 나머지 농약들은 대체적으로 감, 콩 및 참깨시료 모두에서 70~120%의 적정 회수율을 보였으나, 일부 농약들은 시료 매질간에 회수율 편차가 다소 심하게 나타나 한 가지 혹은 두 가지 시료에서 부분적으로 적정회수율에서 벗어나는 경향을 볼 수 있었다. 그러한 경향은 콩 및 참깨시료에서의 회수율은 서로 유사한 경향을 나타내었으나 감시료에서의 회수율은 다소 차이를 나타내었는데, 각 matrix 내의 분석방해물질인 유지 및 탄닌을 제거하는 여과 및 추출 단계의 차이에서 오는 영향으로 여겨진다. 이는 matrix 내에 분석 방해물질을 함유하고 있는 시료의 다 성분 잔류분석을 위해서 더 많은 연구 개발이 필요한 분야이다. 또한 blank test에서 회수율 50% 미만의 결과를 보인 대상 농약 중 etridiazole과 fenclorim은 세 가지 시료 모두에서 70~120%의 적정 회수율을 나타내었고, diclomezine은 콩에서, metribuzin은 콩 및 참깨에서 적정 회수율을 보였으며, imibenconazole의 경우 세 가지 시료 모두에서 검출되지 않았다. 이러한 회수율 차이는 시료전처리 단계에서의 여과 및 추출과정의 차이에서 오는 영향으로 여겨지며 이를 보완하기 위한 보다 구체적인 정제방법의 연구가 실행되어야 할 것이다. Blank test에서 50~70%의 회수율을 보이던 대상 농약 12 가지 중 diethofencarb는 참깨에서, oxadixyl은 콩과 참깨에서 검출되지 않았고, prometryn과 triflumizole은 세 가지 시료 모두에서 그 수준을 유지하였으나, 나머지 농약들은 세 가지 시료 모두에서 70~120%의 적정 회수율을 나타내어 blank test 결과 보다 좋은 회수율 결과를 나타내었다.

첨부부록

- 농산물에 대한 대상 농약별 회수율 및 분석오차
- 다성분잔류분석법의 통합 SOP

3. 잔류농약 관리 시스템 (Residue Management System, RMS) 개발

가. 잔류농약 관리 시스템 모듈 개발

잔류농약 관리 시스템의 구축 초기단계인 1차년도에서는 시스템의 검체 분류체계, 잔류농약 성분 분류 체계, 잔류농약 분석방법 체계, 의뢰자 분류체계 등의 정보를 포함하고 있는 잔류농약 관리 시스템의 전체 디자인을 완료하였으며 실험실 직원 보안, 잔류농약 시료 등록 및 접수, 잔류농약 분석 작업 할당, 잔류농약 분석방법 설정 및 잔류농약 분석 데이터 처리 방법 설정 등을 포함하는 시스템 핵심 모듈을 개발하였다.

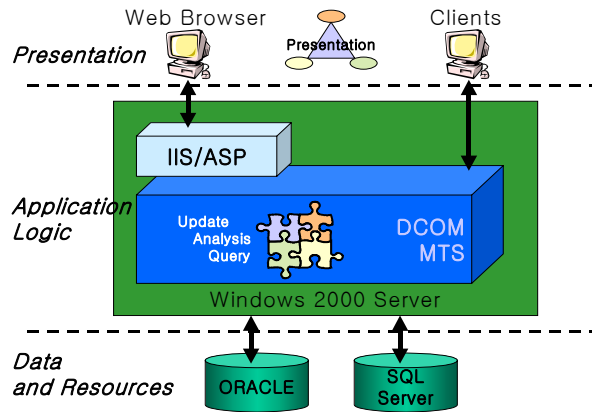


Fig. 24. 시스템 개요 구성도

나. 잔류농약 관리 시스템의 자료전송 및 관리 모듈 개발

2차년도는 사용자 요구사항을 도출하고 분석하기 위해 1차년도에 개발된 핵심모듈과 유사 시스템을 토대로 설계를 계속 진행하였다. 선정된 시스템은 실험실의 분석시험 관리 및 정보관리를 위해 상용화된 환경, 식품분야의 LIMS(Lab Information Management System)을 대상으로 하였으며, 그 기능과 구조를 충실히 검토하여 RMS를 구현하였다. 농산물 잔류농약 분석 실험을 위한 자동화되고 전문화된 통합 시스템 구현을 목표로 실험실 직원관리 시스템, 실험실 자원 관리 시스템, 실험실 기기 관리 시스템 모듈을 개발하였다. 시스템데이터 입력으로 연구 1~2차년도 확립된 분석방법, 도출 잔류농약 데이터를 입력하였다. 또한 데이터 시스템 간 자료전송기능도 완료하였다. 소프트웨어 설계기술서와 데이터베이스 설계기술서 및 인터페이스 설계기술서

를 수정 보완하여 별첨과 같이 작성되었다. 이 기술서를 바탕으로 최종 결과물의 완성도를 높이기 위해 구현과 시험, 그리고 검토 과정을 병행하면서 시스템의 개발과정을 완료하였다. 실험실 직원관리, 실험실 자원관리, 실험실 기기관리를 할 수 있는 모듈을 개발하였는데 본 모듈들은 시스템과 연동하여 사용 가능할 뿐만 아니라 독립적으로도 수행이 가능하게 개발하였다. 이로 인하여 시스템 설치시 사용자의 요구에 따라 기능 추가 삭제가 용이하다. 각 모듈의 기본정보는 실험실 자원관리는 시약관리와 소모품관리로 나누어서 관리하도록 구현하였다. 시약관리와 소모품관리의 기본정보는 사용기한, 보관위치, 제조국, 제조사, 한글이름, 영문이름, 단위, 보관조건 등을 기재하게 하여 시약에 관한 전반적인 내용을 기술할 수 있게 구현하였다. 실험실 기기관리는 월별로 일정을 체크할 수 있는 기기점검 스케줄표와 기기점검 스케줄 등록과 기기수리 이력으로 구성하였다. 기기점검 스케줄표는 기기점검 스케줄을 등록하면 월별일정에 자동으로 나타나게 구성하였다. 기기수리이력은 기기의 문제 발생시 기기별 증상 및 조치 방법을 기록하게 하여 유사 문제 발생시 빠른 대처와 기기의 이력을 체계적으로 보관할 수 있게 하였다. 또한 추가적으로 실험실 직원관리, 실험실 자원관리, 실험실 기기관리를 할 수 있는 모듈 개발하였다. 실험실 자원관리의 경우 시약과 소모품 관리메뉴로 세분화하여 관리할 수 있게 개발하였다. 시약관리는 시약등록 과 입고등록의 두 가지 화면으로 구성된다 시약 등록시 시약을 관리할 수 있는 시약관리코드 분류항목으로 사용되는 분류코드 사용기한, 보관위치, 제조국, 제조사, 한글이름, 영문이름, 단위 ,보관조건 등을 기재하게 하여 시약에 관한 전반적인 내용을 기술할 수 있게 구현하였다. 입고등록은 시약관리코드별 등록번호 수량 단위 등록자를 기록하여 체계적으로 관리할 수 있는 기능을 구현하였다. 소모품 등록은 물품코드, 분류코드, 등록일자, 관리부서, 적정량, 최소유지수량의 항목을 작성하도록 하였다. 또한 입고등록 화면을 두어 체계적인 관리를 할 수 있게 구현하였다. 실험실 기기관리는 그래픽적으로 일정을 볼 수 있는 기기점검 스케줄표와 기기점검 스케줄 등록과 기기수리 이력으로 구성하였다. 기기점검 스케줄표는 기기점검 스케줄을 등록하면 자동으로 화면에 나타나게 구성하였다. 기기수리이력은 기기의 문제 발생시 기기별 증상 및 조치 방법을 기록하게 하여 유사 문제 발생시 빠른 대처를 할 수 있게 구성하였다.

1) 시스템 데이터 입력

데이터 시스템간 자료 전송 모듈을 개발하여 특정 폴더에 분석기기번호, 시료번호, 항목번호 결과치를 입력한 파일을 저장하면 잔류농약관리시스템에서 자동으로 결과값을 데이터베이스에 저장하도록 구현하였다. 1차년도 분석법과 2차년도 분석방법은 한글97, MS Word 파일로 저장하여 시스템에서 항상 관찰할 수 있게 구현하였다.

다. 잔류농약관리시스템의 실제적용 및 검증

시스템 데이터 입력으로 연구 2차년도 확립된 분석방법, 연구 2차년도 도출 잔류농약 데이터를 입력하였고, 3차년도에 확립된 분석법과 3차년도 도출 잔류농약 데이터 입력을 완료하였다. 개발 완료에 따른 메뉴얼, 데이터베이스 설계기술서 및 소스코드를 작성하였다. 최종 결과물의 완성도를 높이기 위해 잔류농약 분석을 실시하는 기관에 설치 시험, 그리고 검토 과정을 병행하면서 시스템의 개발과정을 완료하였다.

검토과정에서 나타난 개선점을 바탕으로 각 모듈별 기능 및 사용법을 개선하였다. 이로 인하여 시스템의 완성도가 높아지고 현 업무의 단순 반복 작업의 시간을 개선하고 사용자의 만족도를 높일 수 있었다. 각 모듈의 성능을 개선하여 필수항목의 입력 및 사용이 편리하며 그림 위주의 메뉴얼을 작성하여 사용자가 쉽게 따라 할 수 있게 구성하였다. 실험실 기기관리의 경우 스케줄을 일별 주기별로 등록가능하게 하였고 달력을 두어 날짜를 클릭하면 그날 해야 할 일들이 자동으로 나타나게 개선했다.

데이터 시스템간 자료 전송 모듈은 시스템에서 통신이 가능한 프로토콜을 작성하여 그 형식에 적합한 데이터파일을 읽어올 수 있게 개선했다. 또한 자동으로 데이터베이스에 저장된 결과값은 로그를 남겨 언제 누가 어떤 데이터를 자동 저장했는지 확인할 수 있도록 개선했다. 분석방법의 경우 PDF 파일로 저장하여 무료제공 소프트웨어인 아크로벳 리더가 설치되어 있으면 사용자가 추가, 삭제, 출력이 용이하도록 개선했다.

1) 잔류농약 관리 시스템

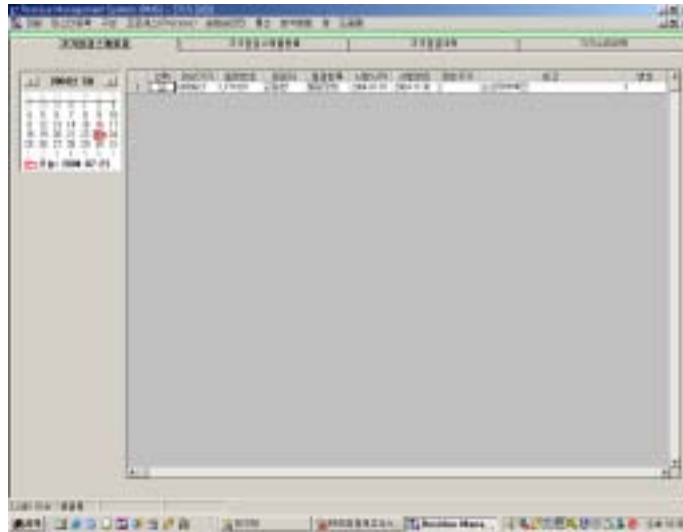


Fig 25. 실험실 기기관리 화면

실험실 기기관리의 경우 관리스케줄표에 달력을 추가하여 해당 날짜를 클릭하면 지정된 스케줄이 자동으로 나타나게 개선하였다.

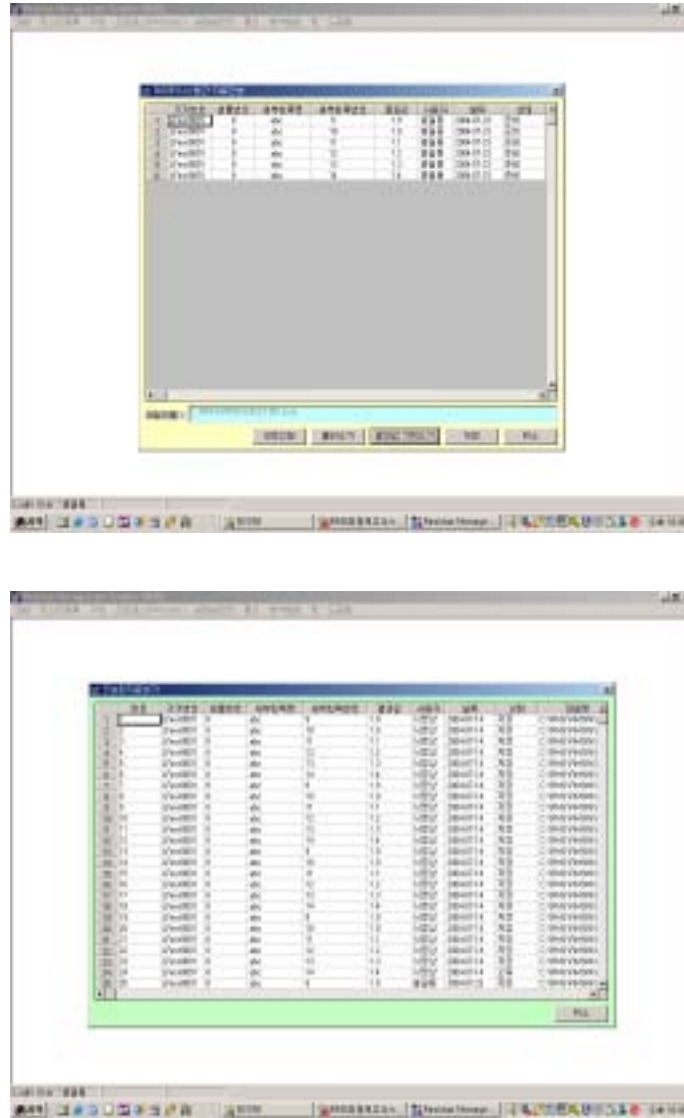


Fig 26. 통신관련 모듈 화면

통신관련 모듈의 경우 기기 분석 결과값을 데이터베이스로 저장한 경우 누가, 언제, 어떤 파일의 어떤 데이터를 저장했는지를 로그로 남겨 확인이 가능하게 개선했다.

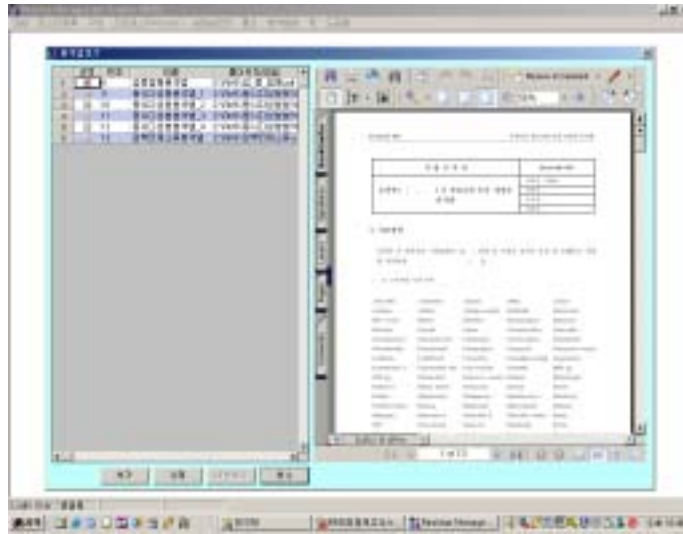


Fig 27. 분석법 보기 화면

분석법 보기의 경우 PDF형식의 파일을 프로그램에서 실행 보기 및 출력등 다양한 형태의 기능을 제공할 수 있게 개선하였다. 사용자가 직접 추가 및 삭제도 가능하다.

2) 시스템 데이터 입력

확립된 분석방법 및 연구 도출 잔류농약 데이터를 PDF 형식으로 입력을 완료했으며 데이터베이스 및 관리 폴더에 자동으로 잔류농약분석방법을 생성하게 구현하였다.

3) 개발 잔류농약 분석법이 입력된 RMS의 실제 적용 및 검증

개발완료와 분석방법이 업로드된 데이터베이스를 이용하여 잔류농약분석을 시행하는 기관에 배포 및 설치하여 사용에 개선이 필요한 부분을 체크하고 분석하여 기능을 개선하고 개선된 프로그램을 이용하여 재적용하여 기존에 시스템을 사용하기전보다 데이터오류의 감소 및 반복입력업무의 시간단축을 확인할 수 있었다. Fig 1, Fig 2, Fig 3 등의 기능을 개선하였다.



Fig 28. RMS 매뉴얼 예시

RMS software의 개발 완료에 따른 상세한 매뉴얼(총 77쪽)을 작성하였고, 자세한 개발연구결과는 데이터베이스설계기술서 및 소스코드(총 242쪽)를 작성하였다. 방대하여 hardcopy 각 1부와 함께 다음과 같이 CD-ROM에 RMS설치 프로그램을 함께 수록하였다.

개발 환경

- OS : Windows 2000 server 또는 Windows 2000 advanced server
- Programming Language : VB(주 언어), VC++(COM 구현시 사용),
- 분석 및 설계 도구 : 프로젝트와 관련된 모든 사람들(소프트웨어 획득자, 연구책임자, 과제참여자, 위탁연구기관, 분석자, 설계자, 구현자 등)과의 명료한 의사소통, 체계적이고 명확한 문서화 작업 등을 위해 Visual Modeler나 Rational Rose 2000을 사용할 수도 있다.

운영 환경

- Client(Win 98 이상)-Server(Window 2000, Window NT)
- 데이터베이스관리시스템 : 주 데이터베이스 시스템으로는 MS사의 SQL Server 에 기준을 두고 설계 및 구현을 진행.
- DB-server, App Server : W2K adv server 또는 W2k server

첨부 (별첨 CD수록)

- 데이터베이스 설계기술서 및 소스코드(Database Design Description, 2.55MB) 1부
- 매뉴얼 (2.39MB) 1부
- RMS 설치 프로그램 (하드디스크 설치 공간 100 MB)

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

1. 연구개발 목표의 달성도

본 과제의 연구개발목표는 국내에서 사용 중인 농약의 등록, 사용현황 및 위해성 정보를 체계적으로 수집 정리한 농약정보사전을 구축하고 이로부터 관리대상 농약을 선정하여 농산물 중 잔류농약에 대한 효율적 분석방법을 대상 작물과 해당 농약에 대하여 개발, 적용함과 동시에 각 농산물에 대한 잔류농약 정보, 분석 방법 및 결과의 데이터베이스화를 통해 포괄적이며 체계적인 잔류농약 관리시스템 (Residue Management System)을 개발하는 것이다. 이를 위하여 본 연구과제는 농약정보 데이터베이스 구축, 잔류농약 분석법 개발 그리고 잔류농약 관리시스템용 software 개발의 3분야로 나누어 진행되었으며 각 분야에 있어서 설정한 연구 개발 및 진행체계에 따라 수행하여야 할 핵심사항의 개발과 결과의 수정 및 실제적인 적용이 연구의 주류를 이루었다.

농약정보 데이터베이스 구축에 있어서는 2004년까지의 현재 국내에서 사용되고 있는 농약성분별 등록상황, 적용작물, 사용방법, 안전사용기준, 이화학 특성, 건강장애에 대한 지표인 일일섭취허용량과 국내 잔류농약 허용기준 및 농약잔류분석법에 대한 데이터베이스의 구축을 완료하여 계획서상의 연구목표를 달성하였다. 아울러 데이터베이스 프로그램의 효율화 작업을 추가적으로 수행하여 동일내용을 수록하면서도 차지하는 용량을 대폭 감소시킴으로써 자료 검색 및 출력 속도를 향상시켰다.

잔류농약 분석법 개발은 1개 협동 및 2개 위탁연구기관에서 총 24종의 농산물을 대상으로 실시하였다. 분석대상 농약은 본 연구에서 구축된 농약 데이터베이스와 국내 식품의약품안전청, 농산물품질관리원 및 농업과학기술원 등 3개 국립연구기관에서의 대상 분석성분을 추가로 고려하여 총 196종을 선정하였다. 대상농약의 물리·화학적 특성에 따른 분석기기로는 기체크로마토그래프(GC)를 선정하였고 ECD(electron capture detector) 및 NPD(nitrogen phosphorus detector)의 2종 검출기를 사용하여 다중잔류분석에 요구되는 기기조건을 최적화하였으며 각 농산물별로 다중분석에 적합하면서도 신속 간편한 시료 전처리 방법을 확립하였다. 각 농산물 시료에 대하여 실제로 임의의 농약성분을 첨가한 후 확립된 분석과정을 수행하여 농약별 회수율과 분석오차, 그리고 검출한계를 산출하였다. 또한 개발된 분석법의 활용성과 재현성을 높이기 위해 작업자가 실무적으로 사용할 수 있는 표준작업지침서(SOP)를 제작하여 분석법 개발과정을 완료하였다.

잔류농약 관리시스템의 개발에서는 실험실 직원관리, 실험실 자원관리, 실험실 기기

관리를 할 수 있는 모듈을 추가적으로 개발함과 동시에 분석시스템에서 일정한 포맷의 파일형식으로 지정 폴더에 저장하면 시간설정을 통해 자동으로 데이터베이스에 입력되는 데이터시스템간 자료 전송기능을 개발을 완료하였다. 동시에 개발된 시스템에 실질적인 자료입력을 완료하여 검색과 실질적 작업이 가능하도록 하였다.

본 과제 연구결과로부터 연구개시 당시 수립되었던 연구목표를 충분히 달성하였다고 판단되며 연구수행으로 잔류농약의 정보와 잔류량 분석 및 조사 평가체계를 통합적으로 운영할 수 있는 시스템으로 활용 될 수 있을 것으로 기대된다.

2. 관련분야에의 기여도

가. 기술적 측면

- 농약 등록, 사용법, 이화학특성, 독성, MRL 및 잔류분석법 등의 각종 농약 정보 제공
- 국내외 농산물에 대한 최적의 동시 다성분 잔류농약 검색기술 확보
- 농약정보, 분석법 및 Management System으로 구성된 농산물 중 잔류농약에 대한 포괄적인 관리 체계 구축
- 잔류농약 관리시스템에 의한 잔류농약 분석 수행 실험실의 품질보증 체계 확립
- 잔류농약 분석과정 자동화에 따른 실험실 생산성 향상 및 분석 객관성 확보
- 농산물 중 잔류농약에 대한 국내 분석 및 관리 관련기술의 향상

나. 경제·산업적 측면

- 잔류농약 관리체계의 표준화로 인한 인력의 효율적 운영 및 비용 절감
- 잔류농약 정보 및 기술 확보에 의한 농산물 수출입 효율성 증대
- 농산물의 안전성 확보에 의한 농업생산물의 신뢰도 향상
- 농약에 대한 다양한 정보 제공으로 안전 농산물의 생산 환경 조성
- 농산물 중 잔류농약 수준의 데이터베이스화 및 관련정보 제공에 따른 국가적 관리정책의 예측성 및 신뢰도 증가

관련분야에 대한 기여도는 본 과제에서 수행된 내용을 기초 자료로 하여 농산물 유통 규모의 대량화 및 신속화에 따라 이에 부응한 통합된 분석·관리 시스템 확보와 농산물 잔류농약의 위해성정보 및 관련 자료에 근거한 관리 방안을 제시할 것으로 예상되며 본 연구결과 각 학회 및 학술대회에 투고하였으며 그 내용은 다음과 같다.

- 프로그램 등록

1. 이영득, 농약정보 데이터베이스 버전 1.0 (2004), 등록번호 : 2004-01-129-004049
2. 랩프린터, 잔류농약관리시스템 버전 1.0 (2004), 등록번호 : 2004-01-129-003234
3. 랩프린터, 잔류농약관리시스템 버전(Residue Management System) (2003),
등록번호 : 2003-01-12-3026
4. 이영득, 랩프린터, 농산물 잔류농약관리시스템 버전 1.0 (2004) 등록번호 :
2004-01-129-004335

- 논문

1. 김민정, 정시섭, 박종세, 김장억, 이영득, 김정한, 오창환, 감자, 2004, 감자 및 당근의
개선된 농약 동시다성분 분석법 적용연구, 한국식품과학회지(2004. 10. 31 게재)
2. Hong, Y. S., Park, H. W., Choi, H., Moon, J. K., and Kim, J. H., 2004,
Multiresidue Analysis in Vegetables by Gas Chromatography, *J. Environ. Agric*
(2004. 9. 30 게재)
3. 박주황, 김택겸, 오창환, 김정한, 이영득, 김장억, 2004, Gas-Liquid Chromatography
를 이용한 사과 및 배 중의 농약 다성분 잔류분석법, 한국환경농학회
(2004. 9. 30 게재)

- 학술발표

1. 박종세, 정시섭, 이영득, 김장억, 김정한, 채봉수, 서영상 (2003) 잔류농약 관리
시스템 개발, 한국환경농학회 2003년 학술발표회 초록집, p. 193
2. 김민정, 정시섭, 오창환, 이영득, 김정한, 김장억, 박종세 (2003) 잎뿌리 채소중 잔류
농약 동시다성분 분석법에 관한 연구, 한국환경농학회 2003년 학술발표회 초록집,
p. 197
3. 오창환, 김민정, 정시섭, 박종세, 김장억, 김정한, 이영득 (2003) 녹차 중 동시다성분
분석법 연구, 한국분석화학회 추계학술대회, p 87
4. 박주황, 김택겸, 오창환, 이영득, 김장억 (2004) Gas Chromatography를 이용한 감,
콩 및 참깨 중의 농약 다성분 잔류분석법, 한국응용생명화학회 춘계학술대회 발표
논문 초록집, p. 167
5. Hong, Y. S., Choi, H., Park H. W., Kim, J. H., Kim, J. E., Oh, C. H., and
Lee, Y. D. (2003) Pesticide multiresidue analysis in lettuce and chinese cabbage
by gas chromatography, 한국식품위생안전성학회 추계학술발표회 초록집, p 91

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

1. 활용 분야

- 가. 농산물 생산자, 소비자 및 유관기관에서 실질적 농약정보 매체로 이용
- 나. 잔류농약 분석기관에서의 표준화된 다성분잔류농약 분석법의 실제적 이용
- 다. 농산물 중 잔류농약 안전성 확보를 위한 잔류농약 정보와 분석시스템의 통합 활용
- 라. 잔류농약 분석 자료의 데이터베이스화에 따른 통합 잔류농약관리 체계로 활용

2. 현장 적용

- 가. 우리나라 농약 등록 및 사용 현황 및 잔류독성 등 농약관련정보 제공
- 나. 현행 잔류농약 분석법의 단점을 보완한 동시 다성분 잔류농약 분석법 제공
- 다. 철저한 QA/QC System을 바탕으로 신뢰성 있는 분석법 활용
- 라. 잔류농약 분석 및 데이터 처리/평가 통합시스템의 제공

제 6 장 참고문헌

1. Association of Official Analytical Chemists(AOAC), 2000, *Official Methods of Analysis*, 17th ed., AOAC Inc., USA.
2. Codex Alimentarius Commission, 2002, *Maximum Residue Limits for Pesticides in Food and Animal Feeds*, FAO/WHO.
3. Tomlin, C.D.S., 2003, *The Pesticide Manual*, 13th ed., British Crop Production Council, UK.
4. Thomas, C. and S. Joseph, 1989, *Emerging Strategies for Pesticide Analysis, A Volume in the Series Modern Methods for Pesticide Analysis*, CRC Press, UK.
5. US EPA, 1981, *Manual of Analytical Quality Control for Pesticides and Related Compounds*, 2nd ed., USA.
6. US FDA, 2002, *Pesticide Analytical Manual, Vol I., Multi-residue Analytical Methods*, USA.
7. Zweig, G. and J. Sherma, 1986, *Analytical Methods for Pesticides and Plant Growth Regulators, Vol. XV, Principles, Statistics and Applications*, Academic Press, USA.
8. Ambrus, A., T. Lantos, J. E. Visi, I. Csatlos, and L. Sarvari, 1981, General method for determination of pesticide in samples of plant origin, soil, and water, I. Extraction and cleanup, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **64**, 733-742.
9. Ambrus, A., T. Lantos, J. E. Visi, I. Csatlos, and L. Sarvari, 1981, General method for determination of pesticide in samples of plant origin, soil, and water, III. Gas chromatographic analysis and confirmation, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **64**, 749-768.
10. Leo M. and L. Nollet, 1992, *Food Analysis by HPLC*, Marcel Dekker, USA.
11. Luke, M.A., J.E. Froberg, G.M. Doose, and H.T. Masumoto, 1981, Improved multiresidue gas chromatographic determination of organophosphorous, organonitrogen and organohalogen pesticides in produce using flame photometric and electrolytic conductivity detectors, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **64**, 1187-1195.

12. Luke, M.A., J.E. Froberg, H.T. Masumoto, 1975, Extraction and cleanup of organochlorine, organophosphate, organonitrogen and hydrocarbon pesticides in produce for determination by gas-liquid chromatography, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **58**, 1020-1026.
13. McMahon, B. and J.A. Burke, 1978, Analytical behavior data for chemicals determines using AOAC multiresidue methodology for pesticide residues in foods, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **61**, 640-652.
14. McMahon, B. and J.A. Burke, 1987, Expanding and tracking the capabilities of pesticide multiresidue methodology used in the food and drug administration's pesticide monitoring programs, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **70**, 1072-1081.
15. Sawyer, L.D., 1985, The Luke *et al.* method for determining multipesticide residues in fruits and vegetables, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **68**, 64-71.
16. Antonio, G., Beatrix, P., Simona, T., 1997, Multi-residue analysis of pesticides in fruits and vegetables by gel permeation chromatography followed by gas chromatography with electron capture and mass spectrometric detection, *J. Chromatogr. A*, **782**, 105-122.
17. Stajnbaher, D., and Zupancic-Kralj, L., 2003, Multiresidue method for determination of 90 pesticides in fresh fruits and vegetables using solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, 185-198.
18. Chun, O. K., Kang, H. G., 2003, Estimation of risk of pesticide exposure, by food intake, to Koreans, *Food and Chemical Toxicology*, **41**, 1063-1076.
19. Sicbaldi, F., Sarra, A., Mutti, D., and Bo, P. F., 1997, Use of gas-liquid chromatography with electron-capture and thermionic-sensitive detection for the quantitation and identification of pesticide residues, *J. Chromatography A*, **765**, 13-22
20. Fillion, J., Sauve, F., and Selwyn, J., 2000, Multiresidue method for the determination of residues of 251 pesticides in fruits and vegetables by gas chromatography/mass spectrometry and liquid chromatography with fluorescence detection, *Journal of AOAC International*, **83**, 698-713.
21. Moye, H. A., 1999, Emerging methods: Extractions and Cleanup. *In Pesticide Residues in Foods Methods, Techniques, and Regulations*, JOHN WILEY & SONS, New York, USA, 139-209.
22. Lehotay, S. J. (1997) Supercritical fluid extraction of pesticides in foods, *J. Chromatogr. A*, **785**, 289-312

23. Seiber, J. N. (1999) The Analytical Approach. *In Pesticide Residues in Foods Methods, Techniques, and Regulations*, JOHN WILEY & SONS, New York, USA, 1-16, 17-61
24. Motohashi, M., Nagashima, H., Parkanyi, C., and Subrahmanyam, B. (1996) Official multiresidue method of pesticides analysis in vegetables, fruits and soil, *J. Chromatogr.A*, **754**, 333-346.
25. Ahmed, F. E. (2001) Analyses of pesticides and their metabolites in foods and drinks, *Trends in analytical chemistry*, **20**(11), 649-661.
26. Sabik, H., Jeannot, R., and Roudeau, B., 2000, Multiresidue methods using solid-phase extraction techniques for monitoring priority pesticides, including triazines and degradation products, in ground and surface waters, *J.Chromatogr. A*, 885, 217-236.
27. Choi, K. I., Bea, H. R., Jeong, S. S., and Sung, K. Y., 2002, Multiresidue analysis of Pesticides Using Gas Chromatography with Electron Capture and Nitrogen Phosphorus Detector, *The Korean Society of Analytical Sciences*, 126.
28. Mary, D. H, 1995, *Laboratory Information Management Systems*, Marcel Dekker.
29. 김영국 외, 2000, 시중 유통 과채류 중의 잔류농약에 관한 연구, 한국식품과학회지, **32**, 763-771.
30. 이철원 외, 1995, 식품중 잔류농약에 관한 연구, 국립보건원, **32**(2), 470-482.
31. 농약공업협회, 2004, 농약사용지침서.
32. 식품의약품안전청, 2002, 식품공전.
33. 윤채혁, 1996, 농약총람, 도서출판 한림.
34. 이영득, 1998, 농산물 중 환경독성물질에 대한 안전성 평가기술개발, III. 농산물 중 잔류농약의 다중분석법 개발, 교육부, 66~96.
35. 農藥殘留分析法研究班, 1995, 最新農藥殘留分析法, 中央法規出版.
36. 이춘식, 2002, 데이터베이스 설계와 구축, 한빛미디어
37. 주경민, 김민호, 박성완, 1998, *Visual basic programming bible ver 6.X*, 영진출판사
38. 강일구, 2002, 엑세스 프로그래밍, 와이미디어
39. 최광일, 1999, *Beginning Visual Basic 6*, 정보문화사

제 7 장 부록

부록 1. 농산물에 대한 대상농약별 회수율 및 분석오차

No.	농약명	회수율(평균±표준편차, %)							
		배추	상추	들깨잎	차	감자	당근	마늘	양파
1	Acephate	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
2	Acetochlor	88.0±3.6	72.0±4.2	89.5±2.7	87.8±1.2	68.0±2.7	82.7±3.4	89.8±4.2	93.0±1.9
3	Acrinathrin	94.6±2.8	85.3±7.6	81.2±3.8	109.2±3.2	83.3±2.3	88.8±5.7	103.7±4.7	100.7±1.5
4	Alachlor	80.5±11.3	86.0±3.4	76.6±0.6	108.9±1.2	70.6±0.9	87.4±2.0	100.7±1.8	103.3±0.9
5	Aldrin	92.2±3.6	82.2±1.5	72.7±1.5	75.7±1.1	75.6±1.8	93.3±3.4	96.5±1.2	105.3±2.4
6	Amitraz	29.2±4.8	35.9±4.2	42.0±4.4	90.1±5.5	83.2±1.5	78.9±1.5	71.1±2.1	57.7±2.3
7	Anilazine	102.1±3.3	70.4±3.5	104.3±1.4	103.5±4.1	96.4±3.0	110.7±3.7	101.5±1.8	109.1±4.5
8	Anilofos	50.9±3.4	75.3±6.3	88.3±3.8	72.0±1.4	87.8±3.0	109.9±2.2	78.2±4.0	103.3±2.4
9	Azinphos-methyl	120.9±5.9	117.1±5.5	87.0±3.4	114.3±2.3	103.5±5.6	99.4±2.6	70.1±1.6	70.3±1.0
10	Benfluralin	77.5±1.2	75.3±1.7	76.8±0.1	79.1±0.9	66.1±1.1	49.5±2.2	24.7±5.8	19.1±5.5
11	Benfuracarb	NR	NR	42.3±2.5	26.8±11.7	13.4±3.8	90.7±1.0	106.5±0.9	106.4±1.6
12	BHC (Total)	97.7±2.6	90.8±1.5	71.3±1.5	60.2±0.7	62.2±1.5	81.5±3.5	109.1±2.1	82.5±2.1
13	Bifenox	101.0±3.6	105.9±3.0	75.4±0.4	103.8±1.7	96.0±2.7	100.7±1.8	83.8±2.0	83.5±15.6
14	Bifenthrin	98.9±6.6	90.2±8.1	75.8±1.1	103.7±1.4	92.6±9.2	95.1±2.5	78.5±5.2	83.8±0.7
15	Bitertanol	NR	61.7±1.1	NR	NR	NR	17.9±6.6	26.1±2.9	NR
16	Bromacil	NR	17.4±1.6	4.0±1.2	4.0±1.6	4.4±2.5	65.2±1.9	38.5±2.8	54.7±1.0
17	Bromopropylate	94.1±7.5	81.0±6.5	74.7±1.8	88.3±0.8	95.5±2.1	84.0±3.6	97.3±2.6	99.7±4.7
18	Buprofezin	74.7±10.2	80.6±10.5	72.5±3.2	74.3±5.9	78.8±7.2	97.4±2.6	96.7±5.1	82.9±3.6
19	Butachlor	118.3±11.5	137.5±6.3	76.6±2.8	83.2±1.7	74.4±1.4	84.4±2.9	78.1±3.6	103.5±1.7
20	Captafol	87.0±3.6	86.4±19.2	76.2±4.6	93.0±5.2	75.0±4.4	116.9±7.4	96.2±5.8	105.7±6.1
21	Captan	83.8±1.3	72.0±6.8	89.1±1.2	103.0±2.8	83.7±2.1	106.9±3.3	83.1±3.4	78.6±2.7
22	Carbophenothion	82.2±5.5	91.6±4.3	76.8±5.3	90.9±5.2	100.9±5.1	84.3±1.6	102.9±2.0	109.1±3.6
23	Carbosulfan	24.3±37.1	83.3±15.6	77.3±2.8	89.9±2.6	74.7±4.6	23.7±5.1	8.1±3.8	29.0±4.5
24	Chinomethionat	114.0±2.2	95.5±4.5	78.0±4.2	98.8±1.7	98.1±1.6	85.9±2.6	84.1±6.7	93.6±2.7
25	Chlomethoxyfen	90.7±9.0	90.3±10.7	73.2±0.2	104.1±1.6	95.5±5.0	91.1±0.8	80.8±2.9	75.4±6.3
26	Chlorfenapyr	96.3±2.4	98.6±5.6	76.9±5.1	103.2±1.3	95.5±3.2	100.4±4.9	85.8±1.3	71.3±0.9
27	Chlorfenvinphos	104.7±9.5	123.5±2.3	71.9±9.8	105.8±1.1	91.3±0.7	116.3±1.4	98.0±2.8	91.6±5.9
28	Chlornitrofen	97.6±3.1	97.3±2.6	115.2±2.8	111.6±0.6	81.1±1.8	83.6±2.3	90.0±3.5	75.7±4.2
29	Chlorobenzilate	110.3±11.7	128.4±5.5	80.4±1.3	82.5±1.1	75.3±1.2	73.5±2.3	96.5±4.8	95.3±3.5
30	Chlorothalonil	86.0±9.8	152.4±3.7	103.7±0.6	109.4±1.3	92.2±2.2	84.2±0.6	94.5±4.2	82.5±0.6
31	Chlorpropham	103.5±2.4	111.3±1.8	104.7±1.5	102.5±1.2	82.7±1.5	93.2±5.9	114.2±6.7	112.8±5.2
32	Chlorpyrifos	90.8±4.4	102.4±1.3	82.7±0.5	84.5±4.3	82.8±1.2	83.2±1.1	95.9±1.5	87.7±1.6
33	Chlorpyrifos-methyl	82.4±6.7	93.6±3.6	89.5±3.2	102.6±2.7	106.3±1.0	110.9±2.1	108.1±1.8	108.9±2.7

*NR, Not recovered.

부록 1. 농산물에 대한 대상농약별 회수율 및 분석오차 (계속)

No.	농약명	회수율(평균±표준편차, %)							
		배추	상추	들깨잎	차	감자	당근	마늘	양파
34	Cyfluthrin	104.3±11.8	130.8±3.2	77.0±1.0	91.3±1.1	73.9±0.9	105.2±1.3	80.9±1.0	111.6±2.3
35	Beta-cyfluthrin	90.2±2.9	77.0±2.4	72.1±0.8	109.3±1.8	71.4±2.1	94.3±2.1	116.9±4.3	88.2±2.3
36	Cyhalothrin	97.9±3.5	100.9±3.5	79.8±2.3	107.8±1.5	103.9±3.0	97.1±1.5	89.2±1.8	86.2±1.5
37	Lambda-cyhalothrin	106.9±6.4	97.6±2.7	74.9±2.4	83.5±1.3	90.4±1.7	91.2±4.0	91.7±2.6	98.3±5.8
38	Cypermethrin	109.2±12.1	138.0±4.8	83.0±3.1	104.4±1.0	76.2±1.0	118.2±3.6	91.1±2.0	103.1±6.7
39	Alpha-cypermethrin	107.9±5.3	102.5±3.2	82.6±3.3	89.4±1.9	89.3±1.6	72.1±5.4	80.6±1.5	86.1±3.5
40	Zeta-cypermethrin	114.7±5.1	75.5±13.5	91.4±1.5	113.2±2.5	88.1±1.8	99.0±3.3	90.5±5.4	97.6±2.2
41	Cyproconazole	NR	26.4±17.3	NR	NR	NR	NR	NR	22.3±3.4
42	Cyprodinil	90.8±15.7	87.2±1.5	76.8±5.2	90.9±4.4	89.1±1.7	103.2±1.8	70.1±2.4	102.5±2.8
43	<i>p,p</i> -DDD	84.8±4.1	70.6±3.6	73.4±3.8	88.6±4.7	79.6±1.5	92.5±6.3	86.0±1.7	97.4±1.7
44	<i>p,p</i> -DDE	101.0±4.0	86.8±1.3	73.1±2.4	87.5±1.0	86.0±2.1	93.1±4.5	93.8±1.2	94.8±1.9
45	Deltamethrin	91.2±6.0	73.5±10.2	93.2±2.8	98.7±0.9	85.4±1.3	96.3±1.6	101.4±1.4	107.6±2.0
46	Demeton- <i>S</i> -methyl	NR	21.3±6.5	8.3±0.6	NR	NR	NR	NR	NR
47	Diaphenthuron	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
48	Diazinon	87.3±10.1	89.2±8.8	81.7±5.9	105.3±1.3	101.1±2.4	102.1±1.5	111.5±0.4	104.3±2.6
49	Dichlobenil	37.4±5.7	57.1±5.0	67.0±4.0	24.6±4.3	30.9±4.0	107.5±0.4	85.3±2.6	105.4±1.8
50	Dichlofluanid	89.8±12.4	122.4±5.0	94.1±0.7	104.2±1.4	86.5±1.0	78.6±1.7	74.9±2.5	63.5±1.2
51	Dichlorvos	NR	78.3±4.3	113.7±2.8	56.1±1.7	64.3±2.9	111.2±4.1	99.1±7.0	95.0±4.5
52	Diclofop-methyl	113.1±0.6	101.7±4.5	82.1±3.0	99.1±2.3	81.1±2.0	103.5±4.4	89.9±5.2	89.8±3.2
53	Diclomezine	NR	NR	97.6±2.9	86.5±0.2	96.3±2.3	111.3±3.7	97.1±1.2	114.2±4.3
54	Dicloran	77.7±3.5	86.9±1.2	70.6±0.5	81.1±1.5	75.1±1.8	72.5±1.8	88.8±1.3	80.2±5.7
55	Dicofol	112.2±0.7	88.5±1.9	85.5±1.9	86.8±2.2	77.4±1.0	102.0±1.4	87.7±1.6	74.1±3.5
56	Dieldrin	94.2±12.3	116.1±5.3	75.9±1.5	88.1±0.9	76.5±1.3	95.7±8.0	100.2±3.1	97.8±2.5
57	Diethofencarb	94.4±13.5	90.1±13.0	75.1±1.2	74.2±3.2	93.1±1.3	110.2±3.0	119.1±6.7	112.6±2.1
58	Difenconazole	NR	NR	NR	NR	NR	59.9±4.8	NR	10.2±3.9
59	Dimepiperate	79.5±8.9	115.6±5.2	76.7±1.3	99.8±2.5	80.1±2.6	72.1±6.4	77.5±1.6	80.5±2.1
60	Dimethametryn	55.6±20.0	89.2±3.1	73.1±1.7	75.4±4.6	66.6±2.4	89.5±2.2	74.2±2.8	112.3±0.9
61	Dimethenamid	38.7±4.7	NR	34.2±2.3	90.8±0.4	NR	121.6±3.2	89.3±1.9	88.4±1.7
62	Dimethoate	53.2±26.4	70.7±6.5	59.1±3.9	45.0±2.8	31.3±3.3	13.3±7.1	51.6±2.0	10.2±3.9
63	Dimethylvinphos	60.6±11.9	105.5±8.6	77.6±6.5	73.4±2.6	87.9±0.7	95.9±3.5	97.2±4.9	76.0±2.4
64	Dinocap	106.5±11.5	120.7±4.5	74.5±5.8	90.0±1.4	78.7±3.6	100.3±7.7	93.8±4.8	103.6±2.8
65	Diphenamid	30.4±22.4	38.0±7.9	37.3±3.1	77.9±1.8	40.7±2.7	90.8±1.2	82.5±3.5	97.4±6.6
66	Diphenylamine	78.2±1.1	99.4±4.4	113.3±2.3	109.1±1.3	113.6±2.4	100.0±0.2	100.2±2.1	92.2±7.4

*NR, Not recovered.

부록 1. 농산물에 대한 대상농약별 회수율 및 분석오차 (계속)

No.	농약명	회수율(평균±표준편차, %)							
		배추	상추	들깨잎	차	감자	당근	마늘	양파
67	Disulfoton	NR	NR	NR	11.8±3.6	15.9±2.9	92.3±3.0	93.0±2.8	101.4±5.7
68	Dithiopyr	87.2±0.6	81.1±0.6	91.3±2.4	102.7±3.3	80.5±1.9	109.7±1.8	88.8±2.4	99.5±2.7
69	Edifenphos	137.2±2.7	133.8±0.9	95.8±3.9	100.7±1.4	74.4±2.9	90.3±0.8	94.7±3.3	91.0±2.8
70	Alpha-endosulfan	69.0±0.8	56.6±0.3	82.5±6.7	88.6±2.0	74.8±1.9	116.4±3.1	108.5±4.3	104.6±1.2
71	Beta-endosulfan	68.2±1.2	75.2±2.7	83.3±2.7	102.3±1.1	91.4±0.6	88.1±2.8	93.4±6.6	98.3±3.0
72	Endosulfan-sulfate	99.4±11.8	121.2±5.0	85.8±3.7	90.6±1.4	81.6±1.0	100.0±3.6	89.3±2.0	102.4±5.7
73	Endrin	110.5±4.7	95.1±1.5	80.2±3.3	95.9±0.5	90.0±1.7	98.4±3.1	90.2±3.6	112.3±1.2
74	EPN	86.1±10.7	94.0±7.2	89.2±6.1	109.7±1.2	106.3±1.4	110.5±3.1	119.8±3.3	91.7±4.4
75	Esfenvalerate	75.2±2.8	87.2±2.8	88.6±1.3	100.2±2.4	98.9±2.6	87.2±4.2	79.1±1.0	94.3±1.8
76	Esprocarb	84.1±7.1	86.5±11.4	84.3±3.3	93.2±4.2	106.2±3.9	70.4±2.0	83.5±2.8	70.5±2.0
77	Ethalfuralin	77.6±1.2	72.7±1.9	95.0±4.7	31.9±2.4	46.8±1.7	112.2±0.4	107.0±2.8	117.7±4.3
78	Ethion	80.1±8.5	83.8±3.7	74.9±3.6	109.0±5.5	94.8±11.3	100.7±5.9	121.8±2.9	121.1±2.4
79	Ethoprophos	66.5±11.7	93.2±13.2	73.3±3.1	64.1±1.3	82.5±2.2	108.8±2.6	111.4±1.8	104.6±2.5
80	Etoazole	70.6±8.7	83.8±1.3	78.8±3.1	97.1±2.6	82.7±1.4	78.6±2.0	94.8±8.4	96.8±4.7
81	Etridiazole	47.2±1.3	92.5±2.0	99.1±2.2	57.6±2.6	72.5±2.4	98.2±1.4	97.0±1.9	92.3±1.8
82	Etrimos	96.0±8.2	100.2±6.4	84.1±5.4	102.6±2.1	104.3±3.8	93.6±3.1	91.8±0.5	98.1±4.9
83	Fenamiphos	NR	9.0±7.0	NR	NR	NR	NR	NR	NR
84	Fenarimol	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
85	Fenzaquin	102.2±3.4	99.7±3.3	93.6±3.5	77.7±4.3	75.7±3.2	79.8±1.8	80.3±4.1	70.1±2.1
86	Fenclorim	78.7±1.2	95.3±3.2	92.2±3.7	105.4±2.7	108.5±2.1	108.9±1.1	86.5±1.8	98.5±2.2
87	Fenitrocarb	100.6±9.7	109.4±10.8	116.4±4.5	96.9±2.1	104.6±3.5	95.2±3.3	79.6±3.7	87.2±2.0
88	Fenitrothion	84.2±2.5	102.3±2.4	83.9±0.1	84.5±4.4	83.9±1.2	80.3±0.3	93.5±3.0	97.5±2.2
89	Fenobucarb	105.0±10.5	119.4±4.1	76.4±5.7	88.4±5.0	37.4±16.2	77.1±2.0	95.7±3.9	86.7±0.9
90	Fenpropathrin	104.6±3.6	98.1±4.9	77.9±0.8	108.9±1.1	97.4±2.8	102.9±1.5	89.0±2.1	96.0±1.7
91	Fenthion	92.8±9.8	71.6±7.7	115.1±4.7	91.9±2.6	133.4±1.8	100.5±3.4	77.3±3.9	106.5±1.0
92	Fenvalerate	104.0±10.8	136.1±8.9	99.0±1.2	102.4±0.9	80.0±0.1	102.1±1.5	76.4±0.5	109.8±2.2
93	Fipronil	89.8±2.8	109.6±4.4	89.9±1.2	71.9±1.5	62.8±0.2	92.9±0.8	76.3±3.9	84.0±2.5
94	Fluazinam	111.4±1.6	80.8±4.8	NR	NR	NR	44.0±3.7	62.3±4.8	NR
95	Flucythrinate	92.4±3.0	85.4±1.5	85.3±3.7	85.3±1.0	75.7±1.4	119.8±2.0	96.7±3.7	104.3±4.0
96	Flufenoxuron	118.5±6.5	103.1±5.5	53.4±4.4	45.1±2.1	31.6±3.7	36.7±5.1	32.7±1.9	57.9±2.0
97	Fluoroimide	NR	49.9±0.8	82.8±4.1	94.4±2.1	86.6±1.9	75.3±1.8	66.1±4.6	66.8±4.5
98	Flusilazole	102.7±1.7	43.6±9.8	33.7±1.5	56.3±3.7	58.2±2.3	10.3±4.5	10.7±2.9	12.6±2.7
99	Flutolanil	103.8±12.5	99.9±7.7	85.7±2.8	82.8±4.4	103.5±0.7	95.9±2.4	72.0±5.4	97.4±3.8

*NR, Not recovered.

부록 1. 농산물에 대한 대상농약별 회수율 및 분석오차 (계속)

No.	농약명	회수율(평균±표준편차, %)							
		배추	상추	들깨잎	차	감자	당근	마늘	양파
100	Fluvalinate	100.0±5.3	105.8±4.8	97.4±3.9	90.2±1.4	80.3±0.9	115.8±2.6	106.6±1.4	95.2±1.6
101	Folpet	18.3±39.4	25.1±110.4	12.8±4.1	15.7±3.2	10.9±5.6	65.6±2.1	15.7±3.2	50.9±1.2
102	Fonofos	74.2±12.1	82.6±5.5	61.9±4.3	101.9±3.5	114.5±1.3	96.2±1.6	118.1±2.5	115.3±2.0
103	Fosthiazate	NR	43.1±16.1	33.1±3.7	NR	51.3±5.1	54.0±2.4	21.7±5.5	31.0±5.0
104	Fthalide	104.5±1.9	87.7±4.3	72.0±0.6	89.8±1.5	71.5±1.0	85.3±2.3	70.7±2.4	69.8±2.5
105	Furathiocarb	103.4±4.9	103.6±7.5	76.1±4.1	73.8±2.4	80.7±3.5	72.5±4.0	79.6±5.0	115.5±2.6
106	Halfenprox	97.9±3.4	72.2±7.1	82.2±2.4	104.7±0.5	84.0±2.7	96.8±1.6	108.8±3.3	98.9±2.9
107	Heptachlor	146.3±4.9	137.1±2.9	96.6±2.7	71.7±2.2	76.4±1.7	97.2±2.9	94.8±4.0	103.1±3.3
108	Heptachlor-epoxide	99.4±3.2	87.5±2.7	73.2±1.9	93.3±1.0	93.9±1.9	91.3±3.3	95.9±1.6	100.9±4.0
109	Hexaconazole	19.7±16.6	23.2±3.1	21.0±2.5	81.3±1.8	43.4±3.1	25.3±5.8	37.7±6.7	46.9±2.8
110	Hexazinone	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
111	Imazalil	NR	NR	NR	NR	NR	16.2±2.2	NR	30.5±0.7
112	Imibenconazole	NR	39.3±11.9	NR	NR	NR	NR	NR	NR
113	Iprobenfos	11.3±20.4	88.8±4.1	84.4±0.9	92.4±1.0	83.5±1.5	106.3±5.1	111.3±3.8	104.3±3.1
114	Iprodione	47.4±25.8	49.7±7.0	90.9±2.5	62.9±0.9	104.1±1.2	78.7±3.3	38.5±3.5	69.5±2.4
115	Isazophos	112.7±6.0	90.0±2.8	86.5±2.7	102.2±1.1	106.2±2.5	94.2±1.4	103.9±3.6	119.3±3.1
116	Isofenphos	95.1±9.9	99.7±4.0	85.3±3.2	86.8±6.4	103.9±7.2	91.1±2.0	97.0±2.8	97.7±2.6
117	Isoproc carb	83.4±5.0	92.4±2.6	82.2±1.5	98.3±0.8	103.4±0.8	103.6±0.6	90.0±4.3	97.3±3.4
118	Isoprothiolane	97.4±2.7	103.2±4.5	84.8±0.3	104.3±2.8	69.7±2.0	90.5±5.2	89.1±2.9	89.7±1.6
119	Kresoxim-methyl	96.9±14.8	120.2±2.8	92.7±1.2	77.6±4.2	86.7±0.8	79.5±2.8	110.7±3.1	98.2±2.3
120	Linuron	72.3±3.7	92.6±1.9	73.5±2.5	81.2±2.2	85.4±0.2	102.3±1.1	95.5±3.3	107.4±6.8
121	Malathion	87.6±6.3	113.7±1.2	91.0±3.5	99.0±4.1	76.3±6.3	102.4±2.4	110.2±1.4	87.9±4.0
122	Mecarbam	97.8±13.7	125.3±2.3	106.4±3.6	110.1±1.6	86.4±2.2	74.6±5.8	95.3±6.6	96.5±0.8
123	Mepanipyrim	91.6±3.2	110.7±1.8	99.4±3.7	94.0±5.3	94.9±4.4	70.0±2.7	99.1±1.2	71.3±1.5
124	Metalaxyl	NR	NR	NR	NR	3.7±2.8	45.3±4.4	49.4±5.1	64.7±2.8
125	Methidathion	94.0±3.0	116.5±8.7	95.3±5.7	109.5±4.6	85.5±1.1	121.1±1.3	119.4±1.8	81.2±3.0
126	Methoxychlor	105.8±1.7	93.0±0.6	99.9±1.7	79.3±1.7	84.6±1.1	106.5±8.3	98.2±4.9	111.3±4.2
127	Metobromuron	29.6±5.3	38.1±2.8	41.3±2.2	116.0±3.4	55.5±2.3	74.2±4.2	80.2±3.9	79.9±1.9
128	Metolachlor	28.1±9.3	75.1±3.5	74.8±2.1	75.5±0.8	83.7±2.0	124.7±5.4	101.8±3.4	98.6±7.1
129	Metribuzin	52.7±7.8	100.1±3.4	87.3±0.2	82.7±0.7	90.9±1.0	70.9±3.4	97.7±1.1	112.4±0.3
130	Mevinphos	NR	73.5±6.2	18.7±1.1	72.9±5.1	63.4±5.1	4.3±5.4	10.1±4.1	24.4±1.6
131	Molinate	51.3±16.7	71.5±8.0	71.3±1.4	70.5±2.2	34.0±3.1	79.5±5.6	99.0±1.3	86.1±1.2
132	Myclobutanil	10.2±34.2	13.4±8.7	71.2±6.8	69.3±0.9	58.6±2.1	76.0±2.8	76.5±2.2	78.6±1.6

*NR, Not recovered.

부록 1. 농산물에 대한 대상농약별 회수율 및 분석오차 (계속)

No.	농약명	회수율(평균±표준편차, %)							
		배추	상추	들깨잎	차	감자	당근	마늘	양파
133	Napropamid	87.8±8.0	81.2±10.5	77.4±4.2	52.7±5.4	83.3±1.4	76.6±2.1	102.2±1.7	105.7±0.9
134	Nonachlor	103.0±2.4	86.6±0.5	81.8±6.3	103.6±0.4	105.4±1.9	81.9±3.5	91.9±3.9	85.6±1.2
135	Nuarimol	29.7±1.9	4.5±87.7	37.8±0.5	50.9±1.9	51.5±1.2	69.0±1.5	93.3±1.2	95.9±2.3
136	Ofurace	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
137	Oryzalin	NR	NR	NR	NR	NR	11.7±6.5	20.5±5.9	24.1±5.9
138	Oxadiazon	107.3±2.8	98.1±1.2	77.6±4.9	76.4±1.5	61.1±1.8	118.7±2.9	113.4±3.2	108.0±1.0
139	Oxadixyl	21.7±12.3	25.3±20.2	42.1±2.7	51.7±4.2	73.7±3.3	3.9±6.0	10.3±6.2	13.3±3.8
140	Oxyfluorfen	70.4±1.6	76.4±1.7	81.5±1.8	92.9±2.1	90.2±0.9	89.1±3.4	90.9±0.7	103.9±1.1
141	Paclobutrazole	20.7±14.6	22.6±10.4	75.9±3.5	58.4±1.8	19.8±3.7	37.4±6.7	57.3±5.7	37.5±3.3
142	Parathion	79.1±4.8	93.3±1.2	92.9±4.4	104.3±2.0	107.2±2.2	104.9±1.1	107.6±4.1	87.9±3.0
143	Penconazole	24.1±14.9	27.7±10.3	61.7±2.2	55.1±5.4	47.9±6.1	44.2±5.9	65.3±3.4	57.1±8.9
144	Pendimethalin	70.6±11.5	77.2±6.5	84.8±7.1	73.2±3.0	100.6±7.3	98.9±6.6	114.8±2.9	103.7±3.1
145	Permethrin	113.5±1.8	127.7±6.3	77.5±2.4	89.2±1.5	91.1±1.6	100.5±7.6	103.7±2.2	107.6±8.1
146	Phenthoate	101.4±10.4	111.4±3.5	87.2±3.0	72.0±1.3	81.1±1.5	100.3±2.4	77.1±3.9	100.6±5.0
147	Phorate	76.4±11.1	64.6±0.6	78.9±1.2	103.1±1.4	97.5±2.4	99.5±2.2	101.8±4.1	124.3±1.3
148	Phosalone	125.2±1.0	121.7±5.0	84.0±4.3	100.9±2.0	81.6±2.0	95.3±5.3	103.7±5.0	112.9±3.5
149	Phosmet	93.8±4.9	83.5±3.9	73.3±3.8	110.9±4.0	68.1±2.4	112.0±4.7	112.6±4.2	112.6±2.6
150	Phosphamidon	NR	NR	NR	8.1±2.4	51.2±2.9	18.9±5.4	31.2±3.4	9.3±6.3
151	Piperophos	94.5±14.3	100.0±11.4	83.3±2.7	80.4±4.2	68.9±1.4	84.9±1.4	85.9±2.6	88.4±3.6
152	Pirimicarb	25.5±11.3	32.5±13.5	88.9±1.8	74.9±2.5	76.9±3.2	56.5±3.2	50.1±3.4	39.7±5.4
153	Pirimiphos-ethyl	91.1±9.5	82.4±6.0	87.7±5.1	96.7±6.7	110.0±2.0	98.0±2.2	86.3±0.9	97.9±2.2
154	Pirimiphos-methyl	76.4±15.8	88.3±6.5	73.3±4.2	100.6±3.2	112.6±1.6	94.9±2.4	99.8±1.5	77.3±2.2
155	Pretilachlor	80.8±1.6	77.3±5.8	87.4±1.3	73.8±1.3	91.3±10.8	68.5±2.7	68.6±1.6	66.0±3.7
156	Prochloraz	NR	NR	3.1±24.8	NR	NR	17.4±3.3	32.0±3.1	9.2±3.8
157	Procymidone	115.3±3.5	71.1±2.4	81.9±3.2	84.9±3.3	69.5±1.7	98.3±0.8	100.9±5.6	124.9±0.8
158	Prodiamine	87.6±1.5	98.7±1.8	82.0±0.7	103.5±1.8	98.0±2.7	105.9±0.9	83.2±1.7	93.4±2.4
159	Profenofos	106.3±11.4	134.1±4.2	73.6±1.6	93.7±1.5	43.3±1.6	99.5±3.0	85.0±4.5	120.4±2.3
160	Prometryn	84.6±13.9	93.9±14.2	74.5±5.4	101.1±2.7	97.9±4.2	95.9±1.4	77.9±2.5	99.4±2.2
161	Propamocarb-HCl	37.9±17.1	53.9±9.7	51.7±2.0	66.7±3.0	75.7±2.3	38.9±2.1	25.3±1.2	39.3±3.9
162	Propanil	80.8±1.2	71.0±2.1	106.3±2.9	92.2±1.3	96.2±3.1	88.6±0.6	123.3±2.8	128.0±2.4
163	Propiconazole	NR	NR	NR	NR	NR	7.9±3.9	NR	NR
164	Prothiofos	97.7±0.9	76.9±10.4	79.1±4.7	106.2±1.3	85.8±2.1	100.7±1.8	86.2±1.7	80.9±3.9
165	Pyraclufos	74.7±7.8	99.7±12.1	75.3±3.2	70.7±1.2	63.8±0.9	63.8±0.9	44.9±3.3	40.9±7.9

*NR, Not recovered.

부록 1. 농산물에 대한 대상농약별 회수율 및 분석오차 (계속)

No.	농약명	회수율(평균±표준편차, %)							
		배추	상추	들깨잎	차	감자	당근	마늘	양파
166	Pyrazophos	66.1±4.9	82.4±0.8	84.6±3.9	97.1±1.2	102.5±1.1	102.6±6.9	117.9±2.9	91.2±5.8
167	Pyrazoxyfen	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
168	Pyributicarb	80.2±4.0	47.4±19.3	74.0±3.7	90.6±1.3	66.9±4.9	118.6±8.4	103.3±4.1	113.8±2.1
169	Pyridaben	94.5±10.2	71.3±5.4	73.2±1.3	102.8±0.4	32.6±6.2	105.8±2.6	113.9±2.0	90.8±2.8
170	Pyridaphenthion	8.5±87.5	55.5±4.6	39.9±0.8	65.6±0.9	64.5±1.4	73.0±5.7	38.5±8.6	58.4±6.0
171	Pyroquilon	NR	12.1±86.7	51.7±4.6	50.0±1.8	61.0±1.7	39.9±6.6	32.2±5.5	42.8±3.7
172	Quinalphos	96.4±8.0	94.9±7.4	80.7±2.9	88.2±5.1	93.6±2.9	85.3±2.9	83.7±2.4	100.0±2.6
173	Quintozene	84.5±14.7	133.3±7.4	80.3±1.3	79.2±1.2	73.1±1.6	95.3±1.8	82.3±6.5	81.3±0.6
174	Simazine	42.1±23.4	32.1±7.9	39.5±2.6	43.3±2.2	40.2±1.8	35.7±6.4	53.7±3.9	18.7±0.6
175	Simetryn	23.9±16.5	33.0±15.6	71.3±3.3	56.8±6.1	69.3±2.4	55.4±3.8	41.1±5.4	57.3±8.9
176	Terbuconazole	93.1±6.7	106.5±3.0	84.9±1.3	75.3±2.4	74.3±1.6	59.4±2.2	26.3±4.9	18.1±2.8
177	Tebufenpyrad	73.0±15.0	87.2±1.4	90.0±3.0	82.8±2.3	84.1±3.5	100.7±2.3	110.8±3.4	117.0±1.5
178	Tefluthrin	82.9±2.0	79.6±2.9	90.4±2.6	103.1±3.1	87.0±1.7	100.9±2.7	101.4±2.9	104.3±2.8
179	Terbufos	85.1±4.3	92.9±0.3	75.3±1.7	105.3±1.6	100.1±4.2	120.3±0.6	88.1±3.6	92.3±2.3
180	Terbuthylazine	81.2±13.9	104.5±9.8	111.1±2.4	70.2±2.5	83.0±3.7	77.1±3.0	84.3±3.2	79.9±1.7
181	Terbutryn	72.9±6.0	83.6±0.8	76.3±0.5	82.1±2.7	75.4±2.4	110.3±2.3	72.5±3.0	103.8±2.7
182	Tetradifon	102.6±3.7	97.2±1.8	70.9±0.5	107.2±1.5	90.2±2.9	102.2±2.4	71.7±5.1	98.6±2.1
183	Thiifluzamide	81.2±6.0	79.7±5.1	81.3±5.3	84.8±2.9	100.5±3.7	95.6±6.7	81.4±3.3	75.7±6.3
184	Thiobencarb	91.8±14.7	118.2±3.6	107.9±2.3	99.9±4.6	79.7±2.4	101.6±1.4	100.9±3.7	91.5±1.8
185	Thiometon	108.1±3.4	64.9±5.5	77.2±4.1	104.5±1.9	94.5±2.9	96.5±0.3	106.2±3.6	85.1±3.0
186	Tolclofos-methyl	78.6±11.9	85.5±3.0	79.7±4.1	103.3±1.2	116.9±1.6	122.2±3.5	101.9±6.9	102.1±2.4
187	Tolyfluandid	73.7±2.8	92.8±0.5	80.2±2.8	103.8±2.3	81.9±4.1	84.4±2.6	88.5±6.2	92.0±6.1
188	Tralomethrin	98.0±1.3	88.2±3.0	86.9±1.5	109.4±0.2	97.5±2.8	102.6±4.8	90.6±2.1	83.6±2.8
189	Triadimefon	NR	64.4±5.4	48.3±0.3	35.2±0.2	78.4±3.5	96.2±2.1	80.3±2.8	101.1±1.4
190	Triadimenol	4.9±173.2	5.1±173.2	7.9±5.3	30.7±2.3	22.1±1.9	45.4±2.0	34.5±4.5	31.7±5.4
191	Triazamate	73.7±2.9	87.3±5.7	74.5±2.4	78.9±1.7	84.9±2.5	89.7±3.0	87.9±4.4	70.7±3.8
192	Triazophos	115.1±1.8	108.8±0.9	81.0±1.6	78.2±3.4	81.2±1.9	75.9±5.7	99.5±6.0	75.9±4.2
193	Trichlorfon	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
194	Triflumizole	NR	NR	72.7±2.2	59.1±2.4	87.6±3.7	31.3±4.9	42.7±3.3	29.1±4.9
195	Trifluralin	87.0±1.5	87.0±1.2	82.8±1.3	74.5±1.1	72.1±2.9	109.3±1.7	95.3±3.5	91.8±4.6
196	Vinclozolin	70.2±3.7	77.4±0.6	81.7±0.7	90.6±1.0	81.1±1.1	78.5±1.0	87.7±7.4	104.1±4.3

*NR, Not recovered.

부록 1. 농산물에 대한 대상농약별 회수율 및 분석오차 (계속)

No.	농약명	회수율(평균±표준편차, %)							
		딸기	고추	오이	참외	토마토	쌀	밀	옥수수
1	Acephate	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
2	Acetochlor	92.2±3.9	57.5±7.4	98.2±5.7	101.6±3.3	105.0±10.2	120.2±6.8	129.3±8.3	105.0±10.2
3	Acrinathrin	107.7±4.1	88.2±18.2	105.7±3.3	104.8±3.1	118.4±5.6	310.9±12.0	70.5±27.8	155.1±1.1
4	Alachlor	110.2±9.3	124.4±5.9	98.5±5.7	96.3±7.6	98.6±6.1	81.0±8.7	96.7±8.0	106.6±9.5
5	Aldrin	91.5±2.5	72.9±4.6	100.6±6.1	93.4±9.7	105.1±11.1	107.5±6.1	112.4±4.0	70.0±11.8
6	Amitraz	NR	60.0±19.7	40.0±20.0	13.4±18.2	13.8±15.0	75.3±5.6	77.1±8.4	28.8±13.8
7	Anilazine	103.6±13.5	83.5±12.3	86.6±0.9	99.9±2.0	76.6±5.9	93.8±1.9	91.0±0.1	100.5±2.5
8	Anilofos	29.2±6.0	115.5±11.0	82.2±3.7	104.8±3.0	103.5±10.3	77.0±1.7	71.8±2.5	98.4±1.3
9	Azinphos-methyl	118.7±5.5	84.0±13.9	91.2±15.3	155.5±16.4	81.6±15.2	109.5±4.3	103.0±4.9	74.7±15.1
10	Benfluralin	71.6±1.7	94.2±1.4	109.5±5.0	103.1±23.5	114.1±7.6	157.7±7.4	115.8±2.6	101.3±1.6
11	Benfuracarb	NR	31.4±5.5	7.1±6.3	5.2±5.0	4.9±15.4	111.5±7.8	93.1±0.4	88.7±2.4
12	BHC (Total)	86.8±4.4	71.4±4.5	110.0±3.4	105.7±3.2	112.8±8.9	91.9±13.1	104.3±8.8	74.8±5.0
13	Bifenox	78.4±2.3	87.1±9.2	103.6±3.1	102.3±1.2	119.1±4.6	78.9±7.7	65.5±7.1	65.0±11.7
14	Bifenthrin	80.5±1.9	81.9±8.1	112.8±6.0	107.5±1.2	119.1±4.6	81.2±7.0	62.1±8.3	71.7±12.2
15	Bitertanol	NR	NR	15.5±2.0	13.1±1.8	13.1±3.1	4.9±1.5	4.8±1.9	4.7±1.9
16	Bromacil	5.9±11.9	3.0±8.7	71.9±13.8	39.5±7.4	91.6±10.4	0.5±0.0	7.8±9.7	10.6±11.9
17	Bromopropylate	99.2±7.0	72.1±3.6	127.8±7.8	119.6±5.0	127.3±3.8	75.9±7.2	73.2±4.5	78.7±3.8
18	Buprofezin	117.8±3.7	90.6±6.6	123.8±4.8	116.9±3.3	99.3±21.5	118.8±1.6	109.4±2.0	104.3±1.0
19	Butachlor	120.8±9.9	139.3±7.0	91.7±4.1	101.1±7.1	103.4±7.8	75.3±15.3	104.0±11.8	113.7±8.0
20	Captafol	13.5±6.9	14.4±9.0	43.9±1.4	66.0±2.1	65.4±2.7	78.8±2.1	70.7±2.0	82.3±2.8
21	Captan	14.0±0.2	39.1±13.2	72.3±5.9	85.7±3.4	76.3±15.4	126.3±2.1	107.1±7.8	112.6±7.7
22	Carbophenothion	99.2±0.9	89.3±6.9	127.7±3.6	134.3±4.9	137.3±7.8	92.2±5.7	96.1±0.7	91.3±8.7
23	Carbosulfan	NR	39.5±15.6	12.8±6.5	10.4±19.8	11.0±1.2	115.9±7.5	117.7±7.9	76.5±7.5
24	Chinomethionat	104.8±3.1	75.4±6.3	107.5±11.6	100.4±8.4	102.3±5.9	89.4±12.0	100.1±2.4	70.3±9.3
25	Chlomethoxyfen	79.9±1.7	90.2±8.5	107.8±0.9	101.8±4.3	114.7±0.5	81.9±6.9	85.9±8.2	82.2±16.7
26	Chlorfenapyr	84.9±1.9	92.5±7.1	108.2±2.3	108.9±3.0	124.3±1.8	111.9±6.5	99.4±7.7	87.6±7.2
27	Chlorfenvinphos	127.5±4.1	94.2±18.4	80.4±5.5	64.1±7.0	76.0±12.0	69.9±2.7	68.4±0.7	70.1±5.6
28	Chlornitrofen	78.4±1.5	84.4±9.2	118.5±1.1	111.9±8.6	116.3±1.8	100.1±9.0	85.9±8.2	82.2±16.7
29	Chlorobenzilate	109.2±6.4	153.7±11.0	100.9±21.6	115.8±9.3	104.5±7.4	85.6±5.8	91.2±5.4	117.9±11.3
30	Chlorothalonil	121.4±1.4	161.6±8.3	264.6±5.2	195.0±14.1	212.8±8.5	76.9±7.3	88.8±5.7	94.7±6.3
31	Chlorpropham	154.9±5.7	103.0±17.0	94.9±3.3	84.4±12.0	92.4±15.2	126.7±2.1	84.0±1.2	99.4±2.5
32	Chlorpyrifos	107.1±1.2	126.3±4.6	131.3±3.7	137.8±4.8	136.5±4.8	155.1±7.6	115.7±6.6	104.6±1.8
33	Chlorpyrifos-methyl	162.5±3.7	115.4±5.0	533.9±8.2	113.7±6.4	109.6±4.7	122.7±3.4	109.9±1.8	104.6±5.2

*NR, Not recovered.

부록 1. 농산물에 대한 대상농약별 회수율 및 분석오차 (계속)

No.	농약명	회수율(평균±표준편차, %)							
		딸기	고추	오이	참외	토마토	쌀	밀	옥수수
34	Cyfluthrin	129.0±5.0	156.7±2.1	112.2±4.8	101.6±2.7	111.3±13.9	48.7±7.7	42.8±4.5	97.8±6.8
35	Beta-cyfluthrin	85.1±3.5	82.0±2.4	116.3±6.7	113.2±5.0	127.2±0.9	50.9±6.4	28.5±43.1	42.0±14.2
36	Cyhalothrin	81.0±5.5	89.4±8.8	109.6±7.4	101.5±2.3	113.5±1.0	69.3±12.0	52.5±10.2	63.3±13.9
37	Lambda-cyhalothrin	100.2±4.5	76.1±3.2	121.4±4.6	118.9±6.5	122.2±4.0	50.8±9.3	40.1±13.5	67.6±5.9
38	Cypermethrin	111.7±4.7	146.8±19.8	120.8±8.8	124.4±12.8	129.1±13.3	73.6±8.7	56.6±2.9	111.5±30.4
39	Alpha-cypermethrin	97.6±5.6	78.7±3.2	145.4±2.8	129.9±10.2	138.4±4.6	40.5±4.4	31.7±3.7	55.1±5.8
40	Zeta-cypermethrin	61.8±6.6	58.0±25.4	126.5±4.6	114.9±3.7	127.3±4.4	34.1±17.0	23.5±3.8	31.4±16.9
41	Cyproconazole	NR	NR	NR	NR	NR	11.8±5.4	9.7±2.2	49.6±1.8
42	Cyprodinil	141.9±8.7	130.0±2.0	105.4±9.6	125.6±6.3	94.3±18.2	103.3±10.6	82.7±3.2	88.4±1.4
43	<i>p,p'</i> -DDD	94.4±0.7	78.8±4.3	96.7±12.0	86.7±2.9	78.2±1.0	63.0±10.5	89.3±12.9	72.0±5.7
44	<i>p,p'</i> -DDE	99.4±2.1	75.0±4.8	111.8±1.6	111.4±3.1	111.7±7.0	105.5±7.5	109.6±5.9	86.3±6.3
45	Deltamethrin	93.4±16.0	118.5±5.4	140.9±11.8	138.7±1.6	152.5±4.5	46.3±7.1	39.6±7.2	65.7±7.5
46	Demeton- <i>S</i> -methyl	95.8±0.1	83.6±33.8	6.2±7.8	5.9±13.2	6.8±19.0	17.1±4.7	17.2±13.4	6.5±2.9
47	Diaphenthuron	NR	NR	50.9±6.6	88.6±20.7	NR	87.0±8.0	0.0±0.1	NR
48	Diazinon	98.6±9.5	108.8±5.9	94.2±12.5	74.6±2.4	52.6±6.3	105.2±8.3	96.4±6.3	88.6±8.2
49	Dichlobenil	59.2±6.9	88.6±5.3	8.7±56.1	3.4±0.7	5.8±2.3	47.9±8.0	51.9±16.6	NR
50	Dichlofluanid	33.0±16.7	119.0±15.6	94.2±2.5	83.7±6.5	93.7±5.8	92.5±5.2	107.1±8.1	126.6±6.4
51	Dichlorvos	99.5±9.6	76.8±12.0	5.9±47.3	14.5±31.5	19.3±39.6	44.3±9.2	45.7±5.5	21.6±18.2
52	Diclofop-methyl	100.7±5.4	78.4±1.8	81.0±10.0	72.0±27.6	78.8±7.8	87.6±12.5	83.7±7.2	78.9±7.8
53	Diclomezine	9.0±3.2	8.8±13.2	102.6±17.5	77.2±9.9	83.1±1.4	67.9±12.2	54.6±0.3	60.0±3.3
54	Dicloran	98.3±1.8	69.9±8.7	104.3±5.2	98.9±10.3	104.4±7.5	109.2±8.5	111.6±2.5	71.8±13.3
55	Dicofol	81.1±6.4	75.1±8.1	92.1±24.6	65.2±14.7	101.5±9.8	126.1±1.8	115.2±13.8	92.3±6.7
56	Dieldrin	115.7±4.3	148.6±1.6	83.5±1.9	87.1±1.4	88.3±6.8	95.2±0.2	155.9±11.1	155.9±2.7
57	Diethofencarb	121.7±11.9	67.1±1.5	95.8±6.9	83.4±3.2	78.0±2.7	111.3±4.8	87.0±4.1	69.9±4.9
58	Difenconazole	14.9±6.5	NR	13.9±12.6	13.6±14.6	14.7±18.0	17.5±7.3	21.0±13.6	19.1±15.6
59	Dimepiperate	232.2±12.0	44.5±7.3	NR	NR	NR	65.0±6.0	71.9±9.8	69.3±5.5
60	Dimethametryn	107.6±2.3	92.1±0.6	92.7±6.7	81.8±3.2	71.5±17.1	107.0±6.1	125.7±9.7	82.2±7.8
61	Dimethenamid	77.2±18.9	52.0±18.1	53.3±34.4	NR	NR	93.1±4.4	19.3±42.2	62.7±14.5
62	Dimethoate	NR	NR	11.6±1.1	12.7±2.6	12.5±4.1	25.3±5.4	24.5±0.1	24.4±0.2
63	Dimethylvinphos	121.4±7.3	24.5±6.6	52.1±17.1	53.3±1.3	34.7±4.7	132.9±5.1	113.3±5.7	107.9±2.3
64	Dinocap	100.7±7.0	145.1±20.7	499.4±7.0	514.8±4.4	608.5±15.1	82.0±5.3	174.0±14.6	124.8±15.2
65	Diphenamid	43.3±14.0	67.7±11.2	9.1±13.2	8.3±4.6	8.3±3.7	55.4±15.7	13.4±22.2	61.1±10.4
66	Diphenylamine	105.1±5.3	111.4±9.8	9.1±13.2	8.3±4.6	8.3±3.7	83.4±7.8	71.4±9.0	61.4±1.6

*NR, Not recovered.

부록 1. 농산물에 대한 대상농약별 회수율 및 분석오차 (계속)

No.	농약명	회수율(평균±표준편차, %)							
		딸기	고추	오이	참외	토마토	쌀	밀	옥수수
67	Disulfoton	95.0±10.9	122.8±2.5	92.3±13.2	8.3±4.6	107.8±4.0	90.4±4.1	83.0±5.0	77.1±14.7
68	Dithiopyr	86.6±5.4	83.8±3.8	104.9±5.8	87.9±5.8	106.4±6.3	131.0±0.8	112.2±7.3	89.0±10.5
69	Edifenphos	190.4±4.5	211.5±9.2	118.8±10.5	81.3±4.8	79.3±6.8	132.8±12.6	111.7±12.9	131.5±6.5
70	Alpha-endosulfan	75.4±7.1	102.8±4.1	95.0±5.7	93.3±3.8	95.7±4.9	82.9±3.7	76.9±4.3	71.4±5.8
71	Beta-endosulfan	57.9±10.8	91.3±1.4	104.2±2.6	107.7±7.9	112.8±6.0	130.8±8.5	94.4±5.1	91.9±2.6
72	Endosulfan-sulfate	NR	19.3±5.8	96.4±5.7	99.0±1.4	98.5±7.7	78.7±2.9	97.4±4.7	117.2±6.1
73	Endrin	77.9±2.5	71.5±6.1	129.5±9.8	114.3±2.7	114.2±8.3	109.5±12.1	116.5±4.9	91.9±6.1
74	EPN	72.4±3.3	63.2±3.2	95.3±6.8	91.9±3.5	93.2±1.4	115.7±0.4	94.2±1.1	93.0±5.4
75	Esfenvalerate	82.0±7.3	121.8±3.4	150.4±9.4	138.4±9.1	151.8±13.3	48.3±9.6	63.4±15.6	75.4±5.7
76	Esprocarb	80.2±4.1	94.5±18.4	93.8±7.5	97.3±14.9	47.2±2.1	97.5±7.4	81.8±6.4	79.1±3.0
77	Ethalfuralin	86.4±6.7	108.1±1.8	85.2±9.3	73.5±32.9	87.9±6.2	97.2±1.0	91.6±2.3	76.8±12.4
78	Ethion	99.7±1.9	79.3±13.3	90.4±3.2	92.6±2.1	90.1±2.0	118.7±2.1	89.6±6.4	102.4±4.9
79	Ethoprophos	111.2±4.5	70.0±19.6	55.6±17.1	50.2±24.2	26.3±7.0	85.7±3.8	83.3±4.1	75.5±11.8
80	Etoazole	111.1±9.0	78.1±7.0	133.3±4.5	160.7±5.8	131.8±9.5	105.5±3.3	103.5±1.3	101.2±6.2
81	Etridiazole	66.6±13.9	13.7±1.8	123.0±1.9	91.8±23.9	46.2±19.2	83.7±15.4	73.9±23.5	52.8±0.7
82	Etrimos	105.5±5.6	116.8±4.2	97.7±9.7	79.5±1.5	48.0±11.0	79.6±5.2	74.2±4.4	70.3±4.4
83	Fenamiphos	NR	NR	NR	NR	NR	10.2±1.6	8.0±4.4	8.8±5.2
84	Fenarimol	NR	77.0±31.5	9.3±8.3	NR	NR	20.1±5.2	11.0±11.0	32.9±26.7
85	Fenazaquin	82.1±3.2	69.8±3.3	83.3±0.7	75.9±11.8	89.4±5.0	74.1±5.1	77.7±3.4	84.6±3.6
86	Fenclorim	128.4±3.5	148.3±10.0	87.1±1.8	70.9±10.1	92.8±1.1	NR	NR	NR
87	Fenitrocarb	84.4±3.5	89.6±8.3	104.7±4.3	92.7±14.1	88.9±13.1	105.5±14.4	119.9±6.0	116.5±2.6
88	Fenitrothion	131.1±3.9	116.4±9.0	117.8±5.0	130.6±10.8	125.4±4.6	152.3±7.4	116.3±2.8	108.5±1.8
89	Fenobucarb	107.1±11.8	97.5±5.9	86.8±14.4	72.4±16.3	64.5±15.0	127.7±6.6	62.2±12.5	70.9±11.4
90	Fenpropathrin	79.4±3.1	91.0±9.3	110.5±2.2	113.9±3.9	129.9±5.5	77.3±10.1	58.4±8.9	72.3±11.6
91	Fenthion	146.8±1.8	117.4±12.2	64.9±13.8	80.2±10.7	92.2±11.0	83.4±6.3	77.1±3.4	73.4±5.4
92	Fenvalerate	138.2±1.5	187.2±3.4	157.2±4.5	154.2±0.8	156.1±4.9	43.5±9.1	40.1±12.2	105.9±33.3
93	Fipronil	56.1±3.7	74.6±39.7	69.9±3.9	66.4±1.2	59.3±9.8	120.6±9.5	107.0±6.6	82.1±7.6
94	Fluazinam	57.3±11.5	44.8±2.4	NR	NR	NR	64.4±6.0	61.6±16.2	53.7±13.9
95	Flucythrinate	90.9±11.2	122.3±6.1	135.3±3.4	131.3±4.5	137.0±4.7	91.2±5.9	94.6±6.5	91.2±4.0
96	Flufenoxuron	165.4±2.8	123.1±10.7	67.3±4.5	42.6±6.2	46.2±19.5	102.3±11.6	113.0±15.9	80.8±5.0
97	Fluoroimide	28.9±11.5	48.7±12.2	74.1±4.7	101.9±10.6	88.8±7.6	30.9±1.8	36.0±5.3	62.9±4.3
98	Flusilazole	NR	26.5±3.3	4.5±1.1	3.0±11.3	8.7±21.2	24.4±3.3	25.2±2.9	29.6±11.0
99	Flutolanil	120.9±1.8	109.1±6.7	96.9±2.3	73.8±4.3	88.3±12.5	95.1±0.6	91.7±7.6	89.1±15.2

*NR, Not recovered.

부록 1. 농산물에 대한 대상농약별 회수율 및 분석오차 (계속)

No.	농약명	회수율(평균±표준편차, %)							
		딸기	고추	오이	참외	토마토	쌀	밀	옥수수
100	Fluvalinate	155.0±10.4	109.4±7.4	139.4±7.4	127.8±0.8	130.9±2.6	62.5±14.1	81.5±5.3	88.7±1.0
101	Folpet	NR	NR	167.8±5.7	201.5±8.7	235.8±0.9	75.3±0.0	62.4±0.0	51.2±0.0
102	Fonofos	148.8±3.0	89.3±13.2	82.8±11.3	82.6±3.0	83.5±20.2	115.0±6.1	94.1±3.8	98.1±0.7
103	Fosthiazate	NR	NR	6.2±4.5	5.4±3.2	5.4±0.7	10.6±0.4	8.4±0.6	10.1±23.2
104	Fthalide	95.3±4.1	68.6±7.2	108.8±6.6	100.4±3.2	100.7±6.5	88.0±10.1	94.7±3.4	66.1±7.2
105	Furathiocarb	71.0±6.6	48.8±18.3	135.7±10.3	120.5±4.6	134.1±5.4	98.9±5.5	109.8±4.1	91.1±17.1
106	Halfenprox	66.6±5.5	58.6±7.2	130.4±5.0	124.7±5.4	142.1±8.0	83.7±27.7	0.4±0.2	99.3±5.2
107	Heptachlor	58.8±15.2	98.1±14.2	110.0±3.5	96.1±10.7	109.1±2.8	105.1±11.0	118.4±7.9	72.0±16.7
108	Heptachlor-epoxide	92.8±1.2	128.0±6.2	104.7±3.8	98.4±4.0	101.3±9.9	100.7±6.1	110.6±2.0	74.5±8.7
109	Hexaconazole	NR	NR	10.5±14.4	7.8±20.6	NR	NR	NR	30.5±21.7
110	Hexazinone	NR	NR	11.1±38.6	13.7±7.5	NR	23.9±3.4	18.7±2.9	16.1±1.0
111	Imazalil	5.3±17.5	87.6±5.4	116.9±0.7	96.9±3.3	97.4±4.0	5.0±4.9	3.7±1.3	93.3±4.7
112	Imibenconazole	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
113	Iprobenfos	17.2±11.5	37.1±10.8	59.4±18.9	50.8±15.3	24.2±8.8	112.3±8.9	87.1±1.4	31.5±5.0
114	Iprodione	107.9±7.0	63.9±11.5	88.1±7.4	98.7±6.5	102.1±5.4	0.4±22.3	36.7±10.7	14.7±10.0
115	Isazophos	183.0±0.3	128.6±3.2	108.1±4.4	114.0±5.3	104.4±2.8	118.9±5.1	98.9±4.5	97.2±6.8
116	Isofenphos	85.5±6.2	103.7±4.0	111.1±2.3	102.8±4.7	74.3±1.4	78.0±8.6	67.7±7.4	103.7±2.2
117	Isoprocab	107.2±6.7	86.0±1.8	79.8±7.6	85.7±10.1	69.3±6.0	82.6±2.0	80.5±1.9	66.8±18.3
118	Isoprothiolane	86.0±1.4	91.0±3.8	96.4±1.1	95.0±2.9	115.9±6.4	110.9±6.5	100.1±3.9	83.4±5.2
119	Kresoxim-methyl	141.9±0.9	92.9±5.3	127.5±1.1	119.7±6.4	127.6±8.0	94.0±4.2	127.6±8.0	74.8±9.0
120	Linuron	48.6±31.5	58.1±14.3	36.2±3.3	7.7±112.3	5.6±27.3	89.0±7.3	100.5±6.4	94.0±2.2
121	Malathion	187.2±3.4	130.6±4.3	139.7±2.1	122.2±3.9	105.6±4.9	100.0±8.9	98.2±0.7	89.3±9.0
122	Mecarbam	119.5±1.8	103.9±4.1	116.3±3.4	102.9±3.3	112.8±5.3	104.9±5.6	129.4±7.7	84.7±6.0
123	Mepanipyrim	96.8±8.7	103.3±5.7	109.7±5.0	102.4±3.8	53.1±2.1	58.7±4.5	55.3±7.2	55.3±1.2
124	Metalaxyl	16.8±9.9	24.0±10.3	6.4±4.5	8.6±2.3	8.0±9.9	12.0±15.3	11.9±17.5	11.1±4.0
125	Methidathion	110.8±3.2	71.6±9.6	93.3±11.8	77.2±8.2	73.6±10.0	93.7±2.3	73.7±3.1	86.9±1.7
126	Methoxychlor	107.7±10.4	NR	97.1±2.4	111.9±2.3	104.1±3.8	100.5±2.8	91.3±3.3	104.5±8.3
127	Metobromuron	11.8±4.1	36.7±23.3	105.1±19.3	86.0±9.4	96.4±4.9	119.4±5.2	100.8±3.8	91.3±1.8
128	Metolachlor	65.6±28.6	51.3±4.0	75.5±2.6	71.1±11.2	80.6±2.3	92.7±1.2	74.9±6.6	90.9±0.3
129	Metribuzin	26.8±11.9	125.0±2.4	23.6±8.7	62.6±1.5	45.8±12.5	53.8±9.4	15.6±16.5	22.9±16.1
130	Mevinphos	NR	NR	12.3±6.2	11.8±3.0	12.3±6.2	21.9±0.8	21.9±1.4	22.2±1.0
131	Molinate	88.2±6.6	86.5±2.0	58.2±26.7	42.3±44.2	31.2±2.9	91.8±28.3	107.6±3.4	97.0±3.5
132	Myclobutanil	39.5±3.0	4.6±7.2	11.8±16.4	10.3±4.9	17.7±8.1	4.9±10.0	6.2±2.4	12.8±3.9

*NR, Not recovered.

부록 1. 농산물에 대한 대상농약별 회수율 및 분석오차 (계속)

No.	농약명	회수율(평균±표준편차, %)							
		딸기	고추	오이	참외	토마토	쌀	밀	옥수수
133	Napropamid	73.8±12.2	30.6±12.5	37.0±25.6	24.0±14.0	55.8±9.7	45.2±10.2	51.7±13.2	39.8±8.7
134	Nonachlor	89.1±0.8	73.2±5.3	104.4±2.3	109.5±2.1	109.8±5.9	109.3±8.8	110.8±5.5	83.3±5.0
135	Nuarimol	11.4±34.8	7.4±5.8	3.5±76.7	1.4±25.6	2.8±86.8	NR	NR	NR
136	Ofurace	NR	NR	16.3±26.2	31.1±21.3	19.2±22.4	58.9±2.3	46.2±5.9	102.4±4.9
137	Oryzalin	4.3±7.7	21.9±6.4	53.3±2.2	50.6±0.2	53.3±16.7	56.6±11.2	40.4±3.1	59.8±15.3
138	Oxadiazon	102.7±4.0	131.5±4.8	100.2±2.7	102.0±4.1	97.0±6.9	89.1±0.6	81.5±2.6	97.3±4.4
139	Oxadixyl	NR	NR	NR	NR	NR	146.6±14.5	106.3±2.2	107.1±2.1
140	Oxyfluorfen	77.2±2.3	99.2±0.9	126.7±4.9	134.2±7.9	137.3±6.1	136.1±7.8	102.6±6.0	96.3±2.8
141	Paclbutrazole	NR	78.2±37.2	10.9±5.3	5.0±6.9	NR	NR	2.0±1.7	27.5±20.6
142	Parathion	158.7±3.4	124.0±2.4	112.8±4.5	127.1±4.3	119.3±2.4	111.0±0.9	103.1±4.7	113.9±1.6
143	Penconazole	NR	NR	4.9±7.2	4.0±4.1	5.1±13.3	68.4±7.5	73.3±4.9	74.8±5.5
144	Pendimethalin	105.9±5.1	83.7±7.6	81.1±3.9	82.5±1.5	81.9±4.9	113.9±1.9	93.0±1.7	104.1±3.3
145	Permethrin	96.8±10.3	67.1±15.0	109.4±5.9	105.2±2.7	113.5±5.1	57.0±13.3	47.7±3.9	59.8±6.0
146	Phenthoate	146.5±6.2	156.7±9.0	104.4±7.8	109.7±10.1	109.1±8.8	65.0±18.2	55.2±0.8	94.2±11.8
147	Phorate	150.3±1.1	93.4±14.5	56.4±22.6	64.3±11.0	67.0±35.3	111.4±1.0	79.5±1.5	76.2±0.4
148	Phosalone	90.1±8.5	87.2±9.6	93.2±8.2	71.5±8.5	84.3±13.7	78.3±9.5	84.9±5.8	90.9±3.6
149	Phosmet	92.4±9.2	76.2±13.0	102.8±5.6	94.5±1.7	99.2±4.3	92.4±4.4	69.9±10.8	102.4±6.4
150	Phosphamidon	NR	116.3±2.3	22.1±2.4	20.5±1.1	20.6±0.4	12.3±4.4	15.1±0.6	16.4±3.1
151	Piperophos	78.6±0.9	35.8±13.9	68.6±7.2	69.8±0.1	50.5±36.3	100.1±4.6	85.2±5.8	91.8±2.9
152	Pirimicarb	13.6±5.7	24.3±59.6	2.0±0.0	1.7±7.3	1.7±6.0	NR	NR	NR
153	Pirimiphos-ethyl	95.9±16.6	104.7±5.6	102.3±4.4	92.9±4.4	60.4±4.7	108.6±7.6	88.3±7.9	89.4±3.6
154	Pirimiphos-methyl	148.3±2.3	89.5±11.8	82.6±1.4	86.1±1.1	70.2±12.9	122.3±1.2	95.9±2.2	99.3±0.6
155	Pretilachlor	68.1±4.4	73.1±0.6	103.6±5.3	118.1±10.2	91.0±1.5	64.6±10.2	110.9±9.1	111.6±7.0
156	Prochloraz	3.7±14.4	5.0±17.7	93.0±2.8	94.2±3.3	88.5±2.5	64.2±4.2	59.2±0.9	87.6±6.5
157	Procymidone	94.0±3.6	118.7±5.6	127.5±1.3	118.9±2.3	114.4±4.5	NR	NR	NR
158	Prodiamine	106.0±1.0	116.9±6.8	104.9±3.1	102.0±4.5	113.8±0.9	109.5±5.8	107.0±6.6	70.8±16.4
159	Profenofos	135.1±9.4	154.2±3.6	108.7±8.5	92.3±21.9	105.1±8.7	87.4±7.5	110.9±3.7	106.1±9.9
160	Prometryn	86.4±7.6	92.9±10.9	91.9±7.0	83.1±5.6	36.9±4.8	109.2±9.6	97.6±7.8	85.3±11.0
161	Propamocarb-HCl	52.7±11.4	67.2±16.4	10.8±22.8	8.5±0.8	9.0±5.6	7.5±13.8	8.0±19.2	11.8±13.5
162	Propanil	90.2±24.3	96.3±22.3	12.4±3.7	80.9±7.0	78.2±7.3	83.2±2.3	71.9±4.3	75.8±1.3
163	Propiconazole	NR	67.8±34.9	7.7±12.2	6.0±14.7	6.2±8.0	52.9±4.2	30.0±6.3	28.5±2.0
164	Prothiofos	87.3±4.8	86.7±3.6	114.8±5.0	101.7±0.8	109.1±6.0	103.5±9.1	83.2±6.7	77.2±4.1
165	Pyraclofos	NR	92.5±6.9	NR	NR	NR	73.4±4.2	76.9±7.2	35.2±30.4

*NR, Not recovered.

부록 1. 농산물에 대한 대상농약별 회수율 및 분석오차 (계속)

No.	농약명	회수율(평균±표준편차, %)							
		딸기	고추	오이	참외	토마토	쌀	밀	옥수수
166	Pyrazophos	81.7±19.0	108.1±5.3	123.7±1.1	123.6±1.7	116.5±1.4	64.0±1.2	60.8±1.4	73.2±2.4
167	Pyrazoxyfen	126.3±10.9	36.8±22.5	NR	NR	NR	49.2±10.3	38.0±9.3	72.3±6.6
168	Pyributicarb	84.4±3.3	117.9±6.4	115.6±9.1	107.9±2.5	109.0±11.8	96.9±0.1	95.8±0.4	108.5±3.2
169	Pyridaben	82.2±7.1	71.0±10.8	131.1±1.6	125.7±5.9	132.8±8.4	77.2±9.0	66.2±47.9	87.6±17.9
170	Pyridaphenthion	NR	NR	NR	17.2±6.6	NR	15.4±2.1	27.2±3.1	24.0±7.4
171	Pyroquilon	NR	NR	188.8±1.8	2.8±5.4	NR	111.8±2.8	112.3±5.2	108.8±4.5
172	Quinalphos	96.7±5.7	97.4±7.9	101.7±5.7	97.4±15.1	58.1±6.0	117.1±7.4	94.3±9.5	70.9±2.0
173	Quintozene	139.5±6.1	162.9±7.8	56.1±1.1	36.1±12.3	36.6±5.8	89.4±0.9	106.4±5.0	115.1±5.5
174	Simazine	36.9±5.8	75.9±0.9	15.3±9.5	5.9±26.0	8.7±8.3	71.7±14.5	19.9±11.7	70.5±8.0
175	Simetryn	55.1±3.9	70.2±15.1	31.2±3.9	6.7±21.3	6.0±17.0	75.2±0.0	39.3±17.9	63.4±11.2
176	Terbuconazole	NR	NR	19.8±15.2	51.3±13.8	43.4±7.0	21.1±3.4	17.8±4.0	12.7±8.3
177	Tebufenpyrad	67.1±0.2	71.0±0.2	126.6±10.2	119.7±3.7	115.5±11.4	100.3±4.5	105.1±2.7	83.3±11.3
178	Tefluthrin	85.2±5.0	86.7±1.5	98.9±1.1	80.0±0.3	94.5±5.9	127.6±2.0	105.2±3.7	75.4±17.2
179	Terbufos	186.8±2.3	135.1±4.6	68.4±12.3	78.0±8.5	72.5±7.8	13.8±1.4	10.7±1.5	9.7±17.6
180	Terbuthylazine	82.2±1.1	54.1±8.4	80.2±4.7	68.8±25.9	73.1±20.7	97.2±3.2	109.6±10.4	118.0±0.7
181	Terbutryn	94.6±15.3	123.6±7.2	91.5±6.1	103.4±9.0	72.2±21.5	111.8±3.9	105.2±6.3	60.9±5.2
182	Tetradifon	78.9±1.8	21.2±8.9	118.3±1.1	112.7±1.9	124.1±1.1	81.4±6.2	65.0±8.5	73.7±13.8
183	Thifluzamide	101.9±11.1	68.3±13.0	18.4±21.1	NR	19.5±17.0	85.5±3.7	76.1±12.3	67.9±4.6
184	Thiobencarb	118.8±1.1	107.8±7.7	135.7±3.6	104.3±5.0	115.0±10.7	104.6±5.0	130.9±6.2	81.2±8.3
185	Thiometon	34.0±5.1	129.5±11.4	39.8±1.8	85.1±12.7	66.0±6.6	95.4±3.3	91.4±1.7	111.4±14.3
186	Tolclofos-methyl	141.1±1.4	85.1±13.8	96.3±3.3	80.9±7.6	81.5±7.7	103.3±0.5	80.8±1.0	82.8±1.3
187	Tolyfluand	35.9±5.1	127.4±11.6	132.0±6.1	132.1±3.4	138.4±9.1	148.8±5.9	112.5±7.5	102.3±0.0
188	Tralomethrin	86.8±5.9	77.5±5.4	129.7±2.3	131.9±2.3	146.6±7.6	34.7±37.5	20.1±17.3	51.6±15.6
189	Triadimefon	NR	141.6±4.6	57.8±5.5	40.0±36.0	30.9±1.4	72.1±9.7	103.7±7.3	51.1±0.0
190	Triadimenol	NR	NR	22.6±6.8	23.4±27.6	21.7±20.4	29.6±9.6	32.8±3.2	14.7±14.3
191	Triazamate	48.8±11.6	NR	36.9±9.0	13.5±9.6	16.8±4.2	82.5±0.5	92.2±4.9	90.7±17.7
192	Triazophos	101.0±4.0	77.7±13.4	88.6±5.6	65.8±8.8	79.0±17.6	75.1±5.3	75.1±3.0	80.3±3.8
193	Trichlorfon	37.3±12.8	101.1±8.6	NR	NR	NR	NR	NR	NR
194	Triflumizole	87.0±9.8	87.3±7.4	12.5±19.5	7.4±1.2	7.2±7.9	88.8±6.6	73.7±8.0	73.3±2.4
195	Trifluralin	85.1±7.3	80.3±4.1	101.1±9.7	84.5±10.6	119.4±13.3	136.6±2.5	119.2±5.7	60.2±8.1
196	Vinclozolin	77.0±1.8	99.8±2.4	109.2±3.6	115.0±4.1	115.2±6.3	151.7±7.1	113.3±6.4	84.9±9.5

*NR, Not recovered.

부록 1. 농산물에 대한 대상농약별 회수율 및 분석오차 (계속)

No.	농약명	회수율(평균±표준편차, %)							
		사과	배	포도	복숭아	감귤	감	콩	참깨
1	Acephate	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
2	Acetochlor	91.2±11.7	92.5±8.3	109.0±4.2	100.6±10.7	114.3±1.9	95.6±10.6	96.2±4.6	93.8±11.8
3	Acrinathrin	94.4±6.9	77.9±5.1	102.9±4.3	93.4±9.8	106.9±6.4	75.9±5.7	89.2±11.3	78.2±4.0
4	Alachlor	90.4±9.7	99.7±17.8	106.6±5.0	113.3±2.6	118.0±11.5	94.0±1.8	104.4±1.9	108.4±2.2
5	Aldrin	82.8±8.8	85.6±4.5	79.3±3.8	90.3±1.8	85.0±7.4	80.1±3.5	70.8±5.9	76.7±4.8
6	Amitraz	NR	NR	29.9±4.9	38.2±6.1	41.8±15.2	NR	54.0±1.1	NR
7	Anilazine	82.2±12.5	85.6±8.3	39.6±17.0	26.5±3.3	55.0±12.5	85.0±18.6	72.4±17.0	54.6±11.9
8	Anilofos	62.1±5.8	77.9±7.6	64.7±5.9	75.5±6.0	74.6±5.3	75.1±8.3	84.4±18.5	93.2±6.0
9	Azinophos-methyl	114.3±3.3	103.5±5.7	102.5±19.4	81.8±20.2	70.7±3.1	91.9±10.4	102.5±2.3	65.1±0.5
10	Benfluralin	79.4±4.8	73.2±3.6	91.8±4.0	91.1±8.3	113.7±3.3	83.0±6.3	97.5±7.2	106.6±2.2
11	Benfuracarb	28.1±5.7	36.1±13.5	6.7±1.3	42.5±16.7	39.6±3.9	70.6±10.4	NR	61.4±11.9
12	BHC (Total)	106.8±14.5	90.6±9.1	53.4±22.7	57.6±2.1	64.1±19.4	81.1±16.1	79.4±4.8	87.9±2.5
13	Bifenox	92.7±4.3	90.9±1.1	64.2±1.7	72.5±6.7	80.3±8.2	84.0±2.6	67.6±2.3	78.9±15.2
14	Bifenthrin	92.3±8.3	79.5±5.2	71.8±4.7	57.0±16.0	93.4±7.8	71.2±0.2	60.6±3.9	74.4±13.1
15	Bitertanol	61.8±6.3	36.9±1.6	14.0±3.2	14.1±3.4	18.5±0.8	NR	NR	NR
16	Bromacil	NR	NR	76.2±1.1	93.9±7.1	72.2±2.1	48.2±6.8	42.2±0.4	49.0±3.4
17	Bromopropylate	82.1±8.2	87.0±8.1	82.6±5.7	78.2±13.5	75.6±7.2	102.3±18.4	112.5±1.5	105.7±16.9
18	Buprofezin	85.0±11.5	87.3±11.0	107.5±6.4	100.8±1.1	99.2±2.8	138.1±17.3	88.7±3.5	138.9±3.3
19	Butachlor	81.9±4.9	97.3±25.8	NR	NR	NR	74.7±3.1	92.3±6.0	90.2±5.1
20	Captafol	80.1±18.1	90.6±17.0	70.4±3.0	75.1±2.4	74.7±4.9	82.6±2.6	71.2±10.2	56.3±0.9
21	Captan	88.8±9.0	83.4±4.3	71.4±2.6	81.9±3.2	77.8±9.8	66.5±8.8	99.9±11.3	89.4±11.0
22	Carbophenothion	75.3±11.9	75.2±11.6	98.3±9.8	85.8±9.1	78.3±5.9	55.1±6.4	79.3±6.3	46.5±1.8
23	Carbosulfan	37.8±5.4	55.1±2.5	2.6±0.7	51.3±11.8	55.3±13.0	83.8±2.5	90.1±8.3	89.5±9.2
24	Chinomethionat	85.6±4.4	79.9±4.4	91.3±9.8	94.2±6.0	97.0±2.7	98.7±5.6	94.6±6.4	95.4±4.9
25	Chlomethoxyfen	90.4±9.3	86.8±5.0	71.3±4.9	74.4±13.5	84.8±9.1	84.7±2.3	76.3±3.3	79.8±9.4
26	Chlorfenapyr	81.0±13.0	80.7±7.1	71.8±1.9	76.8±10.5	79.1±9.0	87.0±1.6	73.6±7.2	86.6±4.0
27	Chlorfenvinphos	73.1±5.3	75.8±4.5	105.3±9.7	95.9±6.0	94.1±5.6	90.5±5.0	107.3±3.2	74.4±8.1
28	Chlornitrofen	85.0±6.9	86.9±1.9	70.2±3.4	74.3±8.7	77.2±4.6	83.2±0.8	74.3±2.2	83.1±3.2
29	Chlorobenzilate	73.0±12.1	71.3±3.2	86.4±18.1	71.0±4.4	85.5±18.6	70.9±3.7	70.9±3.6	71.0±0.2
30	Chlorothalonil	84.4±16.6	101.1±38.9	107.8±12.3	107.0±3.7	77.6±3.4	89.2±7.8	89.0±12.4	95.4±0.8
31	Chlorpropham	64.8±1.4	64.4±0.8	87.4±10.8	68.4±6.5	94.2±2.6	88.1±2.3	126.4±11.4	87.9±12.8
32	Chlorpyrifos	112.4±10.5	92.6±5.4	102.1±6.9	109.7±7.1	108.3±3.1	108.1±8.0	102.9±0.2	106.4±2.5
33	Chlorpyrifos-methyl	85.0±15.3	92.0±6.5	94.1±11.9	95.9±4.8	84.6±8.6	101.9±1.8	95.6±2.2	97.6±6.0

*NR, Not recovered.

부록 1. 농산물에 대한 대상농약별 회수율 및 분석오차 (계속)

No.	농약명	회수율(평균±표준편차, %)							
		사과	배	포도	복숭아	감귤	감	콩	참깨
34	Cyfluthrin	71.2±13.1	83.3±13.0	72.1±5.0	82.2±8.6	98.6±1.9	73.7±1.8	68.4±11.9	54.3±8.4
35	Beta-cyfluthrin	74.8±4.3	77.4±4.1	77.7±7.9	80.1±4.7	76.0±1.3	44.0±2.8	55.9±17.1	33.6±4.5
36	Cyhalothrin	77.8±2.9	82.2±24.6	62.4±0.6	73.4±14.1	78.8±9.8	83.9±0.2	64.8±7.1	51.2±10.8
37	Lambda-cyhalothrin	75.6±4.4	73.5±6.7	71.4±6.1	87.3±5.7	84.2±6.3	67.8±10.6	86.4±19.9	99.4±17.4
38	Cypermethrin	92.0±13.8	99.9±8.5	99.6±1.9	97.4±5.9	100.8±2.3	70.5±0.1	68.0±9.5	61.2±14.3
39	Alpha-cypermethrin	94.9±22.9	88.3±16.0	124.6±14.0	118.9±7.7	121.1±11.5	59.1±0.7	67.1±13.5	70.5±19.4
40	Zeta-cypermethrin	82.1±4.1	79.2±4.9	84.3±1.7	85.2±6.6	213.6±88.5	89.7±1.1	48.8±4.0	77.2±15.2
41	Cyproconazole	16.5±1.0	18.4±3.4	5.4±0.9	5.2±0.3	9.5±1.7	NR	68.4±9.5	NR
42	Cyprodinil	98.1±8.4	102.9±12.4	88.0±10.8	79.3±11.3	64.4±4.3	111.4±2.8	105.3±7.2	121.3±6.7
43	<i>p,p'</i> -DDD	84.0±7.8	74.3±3.9	77.7±8.2	91.1±5.7	78.9±8.9	107.9±7.3	120.8±16.3	122.5±23.3
44	<i>p,p'</i> -DDE	77.0±4.6	78.6±7.8	72.6±7.0	73.2±4.7	71.5±2.4	74.7±8.1	67.8±1.7	76.9±1.5
45	Deltamethrin	83.5±9.8	75.5±2.9	89.1±3.9	92.3±1.9	87.3±1.6	92.0±5.3	89.8±1.6	92.8±2.6
46	Demeton- <i>S</i> -methyl	92.2±8.1	84.6±3.5	3.2±0.5	4.1±0.4	19.5±3.6	74.0±4.8	70.1±8.7	75.1±4.5
47	Diaphenthiuron	NR	NR	8.0±1.5	NR	NR	38.5±5.8	NR	NR
48	Diazinon	109.7±12.8	96.3±18.5	91.5±1.5	85.0±1.1	80.0±1.6	83.8±3.0	90.8±1.5	96.3±10.4
49	Dichlobenil	71.2±5.2	76.2±2.9	78.7±8.3	73.3±3.9	91.0±2.9	96.0±7.5	93.7±0.7	100.7±9.3
50	Dichlofluanid	96.3±4.3	71.5±27.3	99.8±6.2	96.1±3.7	86.3±4.8	79.6±1.7	84.7±2.2	88.0±6.5
51	Dichlorvos	73.5±5.5	89.3±11.8	90.5±1.5	81.4±9.1	103.0±5.3	93.8±6.4	118.1±18.2	111.8±3.1
52	Diclofop-methyl	118.5±18.3	78.6±14.4	91.7±6.1	98.1±4.1	107.3±7.4	49.6±7.6	71.7±41.1	82.0±14.6
53	Diclomezine	NR	NR	110.6±1.4	114.4±8.7	112.4±1.1	67.2±7.3	71.0±13.3	68.6±5.6
54	Dicloran	82.0±10.7	89.1±9.2	83.0±7.0	77.6±1.0	91.1±6.4	89.8±6.2	90.5±0.6	90.9±11.4
55	Dicofol	90.9±9.0	87.2±6.9	99.3±3.4	103.7±2.7	104.2±8.0	107.8±16.2	100.3±5.5	107.7±12.8
56	Dieldrin	76.1±16.3	80.6±9.0	77.3±0.9	71.1±0.5	72.2±1.6	73.7±3.1	71.6±1.1	70.8±0.0
57	Diethofencarb	93.9±3.3	105.2±12.2	80.0±5.5	75.5±10.0	75.5±4.4	54.4±0.3	65.4±6.7	NR
58	Difenconazole	NR	NR	14.9±12.9	24.6±8.8	23.6±13.9	NR	NR	NR
59	Dimepiperate	53.1±0.4	31.7±8.8	97.3±8.0	98.8±3.9	93.0±5.1	81.4±0.3	101.9±0.6	65.1±0.1
60	Dimethametryn	78.3±6.9	47.6±4.6	89.2±7.8	87.3±3.6	87.6±4.7	NR	NR	NR
61	Dimethenamid	84.7±8.3	88.9±5.5	94.5±5.6	116.3±4.7	105.6±2.5	115.8±13.4	108.0±13.9	94.2±1.7
62	Dimethoate	22.5±2.2	15.0±3.6	2.4±0.0	2.4±0.0	2.3±0.1	12.7±0.8	6.1±0.6	13.3±7.3
63	Dimethylvinphos	51.0±2.2	59.0±6.5	73.2±7.0	70.7±1.8	75.1±2.8	86.2±3.0	96.4±2.0	95.9±1.9
64	Dinocap	58.8±10.9	24.6±3.7	72.5±4.8	83.7±14.8	93.4±8.8	85.2±0.3	90.0±7.8	82.6±3.1
65	Diphenamid	49.9±6.8	33.1±10.4	71.8±4.4	91.6±3.6	90.8±9.8	74.4±9.7	85.6±1.0	79.7±1.4
66	Diphenylamine	110.8±4.3	92.9±19.3	94.1±15.8	104.4±9.4	76.2±4.5	95.5±13.4	113.9±3.7	86.2±3.2

*NR, Not recovered.

부록 1. 농산물에 대한 대상농약별 회수율 및 분석오차 (계속)

No.	농약명	회수율(평균±표준편차, %)							
		사과	배	포도	복숭아	감귤	감	콩	참깨
67	Disulfoton	11.4±1.7	26.6±6.1	71.0±9.9	95.7±7.9	88.4±4.7	NR	NR	NR
68	Dithiopyr	85.0±6.7	83.6±13.5	75.8±4.6	80.6±5.5	83.4±1.1	87.5±0.4	110.4±8.5	88.0±13.8
69	Edifenphos	83.1±6.5	90.3±4.9	98.4±9.0	86.6±9.2	84.5±13.2	86.7±7.4	76.3±2.2	62.9±4.8
70	Alpha-endosulfan	87.2±9.5	84.2±0.7	70.1±1.9	75.3±3.8	72.2±1.7	63.1±2.2	79.6±5.7	78.5±4.1
71	Beta-endosulfan	63.4±7.2	76.4±4.8	99.5±3.8	67.6±1.9	77.7±9.6	73.0±2.7	78.2±8.3	82.7±13.9
72	Endosulfan-sulfate	70.5±5.0	72.0±7.4	71.0±2.1	70.6±1.0	70.5±1.4	74.5±7.2	73.4±2.0	71.6±2.2
73	Endrin	93.0±14.3	90.0±8.5	83.8±8.8	88.6±5.3	82.9±2.2	70.1±5.2	78.1±9.8	78.9±10.6
74	EPN	83.8±16.3	88.5±9.6	75.8±4.9	79.9±9.6	75.5±1.2	80.7±3.5	123.7±1.9	71.8±4.5
75	Esfenvalerate	84.6±5.8	74.6±2.6	73.4±5.7	70.8±8.8	72.2±4.9	71.7±8.3	72.5±9.4	79.3±11.7
76	Esprocarb	99.6±17.7	95.1±10.4	81.8±5.3	85.0±0.6	79.6±2.3	75.5±0.5	84.3±3.1	83.5±3.8
77	Ethalfuralin	72.6±3.2	82.0±0.8	90.4±7.7	76.7±8.6	102.0±5.2	84.5±3.6	76.8±0.7	71.5±8.3
78	Ethion	95.6±8.8	87.4±14.2	93.8±6.5	91.4±5.2	92.9±4.1	63.8±3.7	89.3±0.5	75.0±2.5
79	Ethoprophos	78.5±3.8	83.0±7.2	99.3±0.8	91.7±1.7	82.2±3.3	86.8±0.1	94.5±3.1	89.5±17.2
80	Etoxazole	78.6±14.9	77.2±2.2	73.7±6.4	77.0±5.9	68.5±3.2	144.8±15.1	120.4±2.5	158.6±14.5
81	Etridiazole	71.5±5.7	85.5±5.5	80.2±3.2	78.7±6.3	90.5±3.7	121.2±13.3	119.1±10.4	111.0±1.3
82	Etrimos	100.5±13.7	87.3±9.8	88.4±2.7	83.1±0.9	77.5±0.9	80.6±0.1	95.2±0.6	95.6±7.6
83	Fenamiphos	13.4±1.0	9.5±1.3	NR	NR	NR	39.5±0.8	NR	NR
84	Fenarimol	28.9±4.6	18.3±6.1	2.2±1.1	5.0±0.7	1.4±1.0	73.5±2.4	71.0±14.6	55.8±11.9
85	Fenazaquin	94.3±4.9	86.3±7.5	71.9±2.0	63.3±12.8	70.7±3.4	72.2±17.2	80.2±3.1	102.5±6.7
86	Fenclorim	78.6±10.3	86.5±12.2	77.6±9.0	87.0±6.3	90.2±8.0	82.2±0.7	89.3±3.3	88.9±9.9
87	Fenitrocarb	86.4±2.5	89.7±5.8	87.9±1.5	86.7±1.3	90.6±2.3	108.8±10.1	93.5±6.6	106.4±19.1
88	Fenitrothion	96.4±7.5	90.5±6.5	107.3±5.2	103.8±2.0	118.9±11.2	104.1±3.3	97.9±4.2	103.2±12.9
89	Fenobucarb	85.0±9.0	96.4±21.1	97.3±5.5	91.5±0.7	81.1±2.0	61.5±2.2	123.6±2.8	101.7±0.4
90	Fenpropathrin	103.9±11.3	95.4±8.2	70.3±3.7	78.4±5.1	92.5±8.2	86.4±1.1	63.4±2.1	79.8±17.4
91	Fenthion	116.5±9.0	94.5±15.2	80.2±2.9	99.4±4.8	95.7±4.1	88.2±12.9	96.2±0.5	80.9±4.3
92	Fenvalerate	98.7±8.4	120.1±7.8	115.1±2.1	113.5±3.8	110.5±1.4	80.6±5.7	77.7±12.5	61.0±3.6
93	Fipronil	77.1±4.5	82.2±10.1	73.3±3.0	79.4±7.1	83.1±1.5	97.3±0.7	74.7±0.9	84.5±8.3
94	Fluazinam	97.7±6.5	96.6±12.7	108.5±4.8	105.9±1.8	105.8±13.4	86.7±1.6	95.9±1.0	97.0±4.3
95	Flucythrinate	95.7±18.2	72.9±4.1	92.6±6.9	90.1±1.2	89.7±4.3	81.4±11.5	87.8±11.6	104.0±11.2
96	Flufenoxuron	NR	NR	37.0±5.8	39.1±8.4	32.3±11.3	59.2±4.6	NR	NR
97	Fluoroimide	11.4±1.7	32.5±11.3	34.9±15.1	27.5±13.3	65.9±19.7	36.0±12.1	65.5±11.7	61.1±5.4
98	Flusilazole	33.6±8.4	55.7±3.9	NR	NR	3.5±0.8	52.0±3.7	116.3±8.5	101.7±6.5
99	Flutolanil	88.2±16.7	84.3±5.2	73.1±3.6	75.7±4.7	74.5±4.5	103.7±15.5	133.7±34.4	81.7±3.4

*NR, Not recovered.

부록 1. 농산물에 대한 대상농약별 회수율 및 분석오차 (계속)

No.	농약명	회수율(평균±표준편차, %)							
		사과	배	포도	복숭아	감귤	감	콩	참깨
100	Fluvalinate	104.5±12.0	91.1±8.9	95.7±5.3	94.4±3.6	89.6±3.1	79.9±5.5	88.4±5.6	80.2±17.1
101	Folpet	52.8±2.5	46.9±7.1	74.9±5.8	86.9±4.8	84.2±4.4	85.4±2.6	72.5±6.7	83.7±3.7
102	Fonofos	96.7±3.8	109.5±4.0	107.6±6.9	101.5±15.4	102.2±11.8	92.8±1.0	102.9±5.0	99.8±1.1
103	Fosthiazate	11.9±1.5	18.5±2.8	4.2±0.2	4.2±0.3	7.1±1.0	44.5±2.7	42.6±1.1	33.5±7.8
104	Fthalide	79.8±5.8	82.1±4.5	82.9±8.3	84.0±5.7	86.8±3.9	93.6±19.4	108.5±6.9	101.0±13.3
105	Furathiocarb	NR	NR	62.1±10.2	74.2±7.4	68.5±8.6	73.8±4.8	104.8±0.5	99.9±3.8
106	Halfenprox	90.5±14.3	82.8±13.8	146.3±11.4	152.7±10.8	172.8±1.7	63.3±3.8	87.0±2.0	61.8±11.6
107	Heptachlor	78.8±2.4	88.7±8.7	79.4±4.8	80.0±2.1	88.2±8.1	86.0±10.8	83.4±10.1	79.9±5.5
108	Heptachlor-epoxide	78.2±5.8	83.0±11.4	78.2±8.8	83.3±6.4	90.6±4.2	72.9±10.2	71.7±8.1	68.1±6.1
109	Hexaconazole	21.9±11.3	9.3±1.2	NR	NR	NR	58.3±15.0	NR	NR
110	Hexazinone	NR	NR	NR	NR	NR	45.4±3.0	NR	NR
111	Imazalil	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
112	Imibenconazole	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
113	Iprobenfos	36.5±3.2	44.5±2.1	91.2±3.0	86.4±10.8	94.2±1.6	92.2±1.1	122.2±18.3	106.7±8.3
114	Iprodione	56.7±5.1	47.6±10.7	NR	NR	NR	44.5±5.8	58.6±16.5	58.1±26.8
115	Isazophos	84.2±16.5	72.2±2.0	84.7±5.7	90.4±2.0	85.0±5.0	104.4±0.9	97.4±3.9	104.5±0.5
116	Isofenphos	114.4±21.9	97.3±6.6	70.5±3.2	85.2±2.0	81.5±2.1	83.9±1.8	92.3±0.4	97.7±8.0
117	Isoprocab	79.4±6.0	87.1±14.1	90.8±8.2	97.3±4.8	92.9±1.6	125.8±2.8	124.2±4.1	126.0±3.9
118	Isoprothiolane	94.5±8.0	92.9±6.7	88.1±10.7	89.9±7.3	84.0±1.5	87.6±3.9	68.5±1.0	49.1±18.2
119	Kresoxim-methyl	77.2±7.4	94.9±12.8	81.8±6.6	73.5±2.8	72.7±0.5	81.7±3.6	91.6±3.5	101.2±7.3
120	Linuron	86.4±12.9	106.5±26.5	115.4±4.1	126.8±1.5	131.3±12.9	34.0±0.1	44.8±4.1	71.1±14.4
121	Malathion	91.2±3.2	80.6±7.2	100.2±4.0	96.7±9.5	83.6±9.6	100.8±4.9	101.6±3.2	94.2±4.2
122	Mecarbam	88.4±16.7	98.3±3.8	92.0±3.6	94.3±2.1	108.9±8.1	78.7±1.7	90.5±1.0	77.6±1.6
123	Mepanipyrim	76.6±6.9	75.4±3.3	62.6±2.8	71.8±0.8	74.2±4.1	99.4±10.0	97.0±13.1	100.8±17.1
124	Metalaxyl	13.5±2.5	NR	NR	NR	NR	87.4±13.8	77.6±2.7	70.9±8.0
125	Methidathion	107.2±13.2	86.1±17.2	110.0±3.2	104.9±8.4	100.3±6.7	99.5±4.8	98.8±1.2	86.8±3.5
126	Methoxychlor	86.2±15.8	76.8±4.7	74.4±3.7	81.3±11.6	73.4±5.5	93.7±19.6	116.3±16.0	113.7±19.6
127	Metobromuron	26.9±4.6	14.6±3.5	13.9±0.7	15.9±11.9	12.0±3.1	24.0±8.0	16.8±4.2	15.3±2.0
128	Metolachlor	82.1±12.6	101.3±22.4	114.9±3.7	86.1±8.0	130.5±3.0	82.4±11.8	80.5±17.8	81.5±6.4
129	Metribuzin	73.4±7.2	84.9±3.8	60.6±4.5	70.7±1.7	61.3±2.3	58.0±1.2	73.0±0.7	71.2±3.0
130	Mevinphos	18.8±2.1	11.8±0.7	3.2±0.2	3.2±0.1	5.7±1.7	87.1±0.4	80.0±1.9	94.7±6.8
131	Molinate	88.3±7.2	83.5±6.5	78.7±2.0	79.3±6.1	77.3±7.1	91.1±1.5	96.3±5.6	90.5±5.4
132	Myclobutanil	33.1±0.3	26.1±4.0	69.1±3.2	20.7±11.8	74.3±4.9	36.1±1.7	53.4±0.4	45.1±19.4

*NR, Not recovered.

부록 1. 농산물에 대한 대상농약별 회수율 및 분석오차 (계속)

No.	농약명	회수율(평균±표준편차, %)							
		사과	배	포도	복숭아	감귤	감	콩	참깨
133	Napropamid	76.5±8.1	72.5±4.5	70.3±2.3	70.0±0.3	71.6±3.4	80.6±16.0	88.8±6.2	87.7±2.4
134	Nonachlor	78.7±3.8	87.2±10.0	72.1±6.5	71.1±3.1	72.5±4.2	73.2±1.3	73.2±4.9	78.0±8.8
135	Nuarimol	14.4±5.1	6.5±2.6	9.5±5.0	NR	5.4±4.8	3.5±1.3	5.2±4.2	10.6±6.1
136	Ofurace	9.2±4.2	13.4±2.1	NR	NR	NR	NR	NR	NR
137	Oryzalin	NR	NR	14.5±9.6	17.8±7.3	19.5±12.1	16.1±0.7	10.4±0.6	14.9±12.1
138	Oxadiazon	82.6±14.6	73.0±11.2	78.0±8.3	74.4±3.4	68.2±2.2	74.7±10.6	90.4±17.7	100.7±3.1
139	Oxadixyl	25.5±6.3	11.2±0.8	NR	NR	NR	27.7±15.0	NR	NR
140	Oxyfluorfen	76.5±5.4	72.6±1.5	91.6±1.6	74.7±5.2	85.8±8.5	74.0±0.5	82.6±0.1	89.9±9.9
141	Paclbutrazole	27.5±4.9	15.7±4.9	8.7±0.6	13.1±0.2	9.4±0.3	49.1±9.6	57.9±2.0	47.6±2.7
142	Parathion	82.3±10.5	85.7±13.6	111.4±17.1	118.8±6.0	75.5±8.6	103.9±3.8	100.1±4.4	97.4±5.4
143	Penconazole	27.2±6.0	32.3±4.7	40.7±3.7	61.5±4.9	63.7±2.3	NR	NR	NR
144	Pendimethalin	77.5±1.5	94.6±11.0	90.7±3.5	85.6±10.2	87.3±5.2	78.2±4.9	85.1±2.3	89.5±3.0
145	Permethrin	110.6±1.0	94.1±12.8	80.6±2.4	105.8±4.7	104.3±3.7	83.6±2.8	93.8±15.7	97.2±15.5
146	Phenthoate	92.2±14.7	93.1±13.8	52.3±3.5	53.3±0.8	59.1±3.9	78.3±11.0	80.0±2.6	73.5±4.1
147	Phorate	95.4±8.8	102.9±11.2	98.3±3.2	92.8±10.9	104.2±10.2	98.5±0.8	91.5±3.6	85.5±4.3
148	Phosalone	92.7±7.2	99.7±8.5	76.8±7.6	65.7±7.5	77.2±5.3	94.8±17.2	94.6±3.0	95.1±6.7
149	Phosmet	81.8±9.7	72.5±5.2	85.6±6.4	92.2±11.4	90.9±7.4	111.5±4.0	109.0±5.3	83.0±14.0
150	Phosphamidon	23.8±2.2	16.4±2.9	5.1±1.0	4.6±0.5	5.4±1.3	NR	12.1±7.1	23.8±2.3
151	Piperophos	63.0±8.3	65.3±3.6	65.2±3.8	90.8±1.9	87.2±1.2	76.9±0.9	111.9±7.3	98.6±1.3
152	Pirimicarb	30.0±7.2	23.7±2.8	2.5±0.5	20.4±13.2	13.8±11.2	90.3±16.8	88.0±0.2	75.1±3.0
153	Pirimiphos-ethyl	109.7±12.4	99.9±5.0	71.1±3.2	82.0±1.3	77.8±1.7	72.3±1.2	86.0±2.5	92.7±9.3
154	Pirimiphos-methyl	100.7±4.0	83.7±14.4	93.7±8.3	94.5±7.3	89.8±8.2	71.8±1.5	86.6±6.0	89.8±2.8
155	Pretilachlor	77.3±3.6	68.7±5.1	89.8±4.2	88.9±11.0	96.8±6.9	80.9±10.8	91.9±2.5	89.1±7.3
156	Prochloraz	NR	NR	22.7±10.9	26.0±14.1	14.0±1.4	NR	NR	NR
157	Procymidone	81.6±6.5	95.1±18.6	91.1±13.9	96.8±9.8	99.7±2.6	89.2±9.9	81.1±10.3	82.1±9.0
158	Prodiamine	86.0±13.3	95.0±16.3	85.0±9.2	90.3±7.7	92.3±5.9	84.0±0.1	83.1±4.7	86.7±1.1
159	Profenofos	59.6±12.5	61.3±9.1	88.2±5.8	82.0±3.7	90.5±6.6	72.5±2.6	75.7±3.3	69.5±6.2
160	Prometryn	90.3±5.5	88.5±2.5	82.5±4.8	72.6±0.8	71.9±1.8	60.4±1.9	57.6±1.8	65.7±8.2
161	Propamocarb-HCl	26.4±5.1	25.1±4.6	23.0±3.0	46.9±3.3	46.0±14.4	68.8±0.6	37.8±0.3	53.4±10.3
162	Propanil	93.8±9.4	83.4±8.8	94.1±3.7	91.2±7.1	121.6±3.4	94.9±5.2	82.6±10.7	96.6±1.0
163	Propiconazole	75.8±8.0	74.1±10.4	9.2±1.8	4.0±1.4	7.4±2.5	29.0±3.2	60.5±6.3	25.3±2.2
164	Prothiofos	85.6±9.2	92.1±2.7	72.4±1.8	96.2±5.2	80.1±12.9	81.5±4.9	104.2±17.8	74.3±0.8
165	Pyraclufos	NR	NR	52.6±23.8	58.4±20.0	54.1±2.0	47.4±15.1	41.8±3.0	31.7±0.2

*NR, Not recovered.

부록 1. 농산물에 대한 대상농약별 회수율 및 분석오차 (계속)

No.	농약명	회수율(평균±표준편차, %)							
		사과	배	포도	복숭아	감귤	감	콩	참깨
166	Pyrazophos	77.6±7.7	74.9±8.9	77.7±7.0	87.0±14.3	72.0±2.2	95.4±5.0	94.3±4.3	102.4±7.1
167	Pyrazoxyfen	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
168	Pyributicarb	71.3±4.3	90.4±12.8	77.6±7.0	88.4±9.4	85.2±8.8	64.0±2.5	64.9±4.0	73.9±16.7
169	Pyridaben	88.0±8.6	74.7±3.6	112.3±7.8	97.9±10.2	104.9±7.0	73.8±2.4	76.3±8.0	71.8±5.4
170	Pyridaphenthion	40.3±4.0	28.2±6.7	28.9±4.4	40.2±12.1	27.0±2.5	103.9±12.5	95.8±2.6	99.1±6.2
171	Pyroquilon	NR	NR	NR	NR	NR	68.1±8.4	78.4±4.1	57.3±3.7
172	Quinalphos	97.6±16.9	95.3±11.3	71.0±3.9	86.2±1.1	80.1±2.7	79.9±0.7	90.9±2.7	95.9±7.5
173	Quintozene	105.7±11.7	87.5±11.2	89.4±3.7	87.5±6.2	101.0±2.7	76.1±9.0	72.4±0.4	78.2±1.3
174	Simazine	31.1±8.1	9.3±0.4	17.0±5.1	22.3±6.5	40.7±19.0	72.9±6.5	71.1±0.6	61.0±3.9
175	Simetryn	NR	NR	21.6±3.5	35.6±4.7	46.4±10.5	59.8±6.6	48.5±0.7	31.7±0.4
176	Terbuconazole	76.3±7.8	76.1±7.2	NR	NR	NR	NR	NR	NR
177	Tebufenpyrad	78.4±3.0	68.9±2.6	67.4±11.9	55.0±8.7	61.0±10.8	71.1±3.7	92.3±2.1	87.1±1.5
178	Tefluthrin	83.8±7.2	86.9±12.4	69.5±2.2	77.0±3.4	81.1±2.5	63.2±2.9	70.1±0.5	66.0±2.0
179	Terbufos	90.2±9.3	76.5±2.2	95.8±4.6	105.2±5.7	101.5±2.8	78.2±2.7	84.6±1.9	83.2±1.5
180	Terbutylazine	83.9±4.6	81.2±10.4	76.9±0.9	78.8±8.9	78.2±2.7	91.9±14.5	70.1±10.1	72.5±16.1
181	Terbutryn	92.5±5.3	95.8±9.9	88.8±16.2	79.7±5.9	71.1±2.1	14.6±10.6	47.2±16.8	NR
182	Tetradifon	85.4±4.6	87.5±4.1	71.4±4.9	71.7±9.5	79.8±6.6	85.3±4.2	70.7±6.9	85.6±6.8
183	Thifluzamide	99.8±20.8	97.2±14.0	79.3±8.2	73.0±6.5	72.9±4.3	107.2±14.6	109.5±2.3	72.1±9.2
184	Thiobencarb	84.7±4.7	84.5±6.9	105.0±4.5	107.8±14.1	91.9±5.6	76.7±10.7	70.1±8.0	78.7±2.4
185	Thiometon	67.4±8.9	46.3±3.5	67.5±14.9	83.1±4.0	89.9±1.1	62.6±2.7	84.6±6.4	73.9±1.7
186	Tolclofos-methyl	90.9±4.5	100.9±8.2	97.2±2.5	97.1±12.7	99.3±8.5	86.5±2.3	103.9±5.4	101.2±1.9
187	Tolyfluanid	79.4±4.6	59.5±5.4	87.4±3.0	78.5±3.7	89.2±3.1	80.5±3.8	86.8±3.1	94.0±1.0
188	Tralomethrin	114.4±5.5	89.4±5.2	107.9±9.9	90.7±3.3	84.1±11.2	71.4±4.7	76.6±17.4	74.0±15.7
189	Triadimefon	56.3±6.4	65.9±15.3	117.9±5.3	105.7±9.6	76.5±5.2	77.8±0.6	88.0±7.0	79.8±5.5
190	Triadimenol	111.9±7.6	106.2±10.6	11.1±0.3	30.4±13.5	10.9±1.5	81.9±22.1	110.0±2.5	103.5±23.8
191	Triazamate	29.8±8.0	30.8±1.4	50.2±6.0	79.8±6.7	77.1±5.5	76.0±19.1	99.5±5.8	105.8±1.0
192	Triazophos	81.6±3.7	96.9±4.9	94.6±12.0	95.4±5.7	94.0±15.2	91.3±9.5	95.2±9.4	72.2±2.0
193	Trichlorfon	38.4±6.8	15.6±2.2	54.6±10.1	41.4±3.1	41.6±1.8	73.2±3.0	72.1±5.9	74.8±4.8
194	Triflumizole	40.0±8.7	23.7±5.0	NR	33.3±8.6	22.6±5.7	50.1±10.1	57.0±6.3	52.3±1.3
195	Trifluralin	101.1±4.0	96.1±6.6	77.9±10.2	115.6±6.2	97.6±1.4	91.3±5.8	105.4±2.2	90.1±18.9
196	Vinclozolin	78.7±5.4	74.9±4.5	89.8±1.8	79.4±1.2	96.7±7.5	80.6±1.1	85.7±5.2	101.6±1.3

*NR, Not recovered.

부록 2. 다성분 잔류농약분석법의 표준작업 지침서 (SOP)

시 험 규 격 서	Pesticide-001
농산물 중 잔류농약 동시 다성분 분석법	제정일 : 2004.
	개정일 :
	승인자 :
	검토자 :

1. 적용범위

농산물 중 잔류농약 시험방법은 농산물 중 다성분 농약의 정성 및 정량분석 시험에 적용하며, 적용 대상농약 목록은 <표 1>과 같다.

적용작물

- 잎뿌리채소 : 배추, 상추, 들깨잎, 차, 감자, 당근, 마늘, 양파
- 열매채소·곡류 : 고추, 딸기, 오이, 참외, 토마토, 쌀, 밀, 옥수수
- 과실 : 사과, 배, 복숭아, 포도, 감귤, 감
- 고유지 농산물 : 콩, 참깨

<표 1> 분석대상 농약 목록

Acetochlor	Acrinathrin	Alachlor	Aldrin	Amitraz
Anilazine	Anilofos	Azinphos-methyl	Benfluralin	Benfuracarb
BHC (Total)	Bifenox	Bifenthrin	Bromopropylate	Buprofezin
Butachlor	Captafol	Captan	Carbophenothion	Carbosulfan
Chinomethionat	Chlomethoxyfen	Chlorfenapyr	Chlorfenvinphos	Chlornitrofen
Chlorobenzilate	Chlorothalonil	Chlorpropham	Chlorpyrifos	Chlorpyrifos-methyl
Cyfluthrin	Beta-cyfluthrin	Cyhalothrin	Lambda-cyhalothrin	Cypermethrin
Alpha-cypermethrin	Zeta-cypermethrin	Cyproconazole	Cyprodinil	<i>p,p</i> -DDD
<i>p,p</i> -DDE	Deltamethrin	Demeton-S-methyl	Diazinon	Dichlofluanid
Dichlorvos	Diclofop-methyl	Diclomezine	Dicloran	Dicofol

Dieldrin	Diethofencarb	Dimepiperate	Dimethametryn	Dimethoate
Dimethylvinphos	Dinocap	Diphenamid	Diphenylamine	Dithiopyr
Edifenphos	Alpha-endosulfan	Beta-endosulfan	Endosulfan-sulfate	Endrin
EPN	Esfenvalerate	Esprocarb	Ethalfuralin	Ethion
Ethoprophos	Etoxazole	Etridiazole	Etrimos	Fenamiphos
Fenarimol	Fenazaquin	Fenclorim	Fenitrocarb	Fenitrothion
Fenobucarb	Fenpropathrin	Fenthion	Fenvalerate	Fipronil
Fluazinam	Flucythrinate	Flufenoxuron	Flusilazole	Flutolanil
Fluvalinate	Folpet	Fonofos	Fosthiazate	Fthalide
Furathiocarb	Halfenprox	Heptachlor	Heptachlor-epoxide	Hexaconazole
Hexazinone	Imibenconazole	Iprobenfos	Isazophos	Isufenphos
Isoprocarb	Isoprothiolane	Kresoxim-methyl	Linuron	Malathion
Mecarbam	Mepanipyrim	Methidathion	Methoxychlor	Metobromuron
Metribuzin	Mevinphos	Molinate	Myclobutanil	Napropamid
Nonachlor	Nuarimol	Oryzalin	Oxadiazon	Oxadixyl
Oxyfluorfen	Paclobotrazole	Parathion	Penconazole	Pendimethalin
Permethrin	Phenthoate	Phorate	Phosalone	Phosmet
Phosphamidon	Piperophos	Pirimicarb	Pirimiphos-ethyl	Pirimiphos-methyl
Pretilachlor	Procymidone	Prodiamine	Profenofos	Prometryn
Propamocarb-HCl	Propanil	Prothiofos	Pyraclofos	Pyrazophos
Pyributicarb	Pyridaben	Pyridaphenthion	Pyroquilon	Quinalphos
Quintozene	Simazine	Simetryn	Terbuconazole	Tebufenpyrad
Tefluthrin	Terbufos	Terbuthylazine	Terbutryn	Tetradifon
Thifluzamide	Thiobencarb	Thiometon	Tolclofos-methyl	Tolyfluanid
Tralomethrin	Triadimefon	Triadimenol	Triazamate	Triazophos
Trichlorfon	Triflumizole	Trifluralin	Vinclozolin	

2. 기체크로마토그래피법 (Gas Chromatographic Method)

2.1 시약 (Reagent)

2.1.1 Acetonitrile (CH_3CN)

잔류농약 분석 등급 또는 이와 동등한 것이어야 하며, 불순물로 분석 대상물질을 포함하지 않아야 한다.

2.1.2 Acetone ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$)

잔류농약 분석 등급 또는 이와 동등한 것이어야 하며, 불순물로 분석 대상물질을 포함하지 않아야 한다.

2.1.3 Hexane (C_6H_{14})

잔류농약 분석 등급 또는 이와 동등한 것이어야 하며, 불순물로 분석 대상물질을 포함하지 않아야 한다.

2.1.4 Methylene Chloride (CH_2Cl_2)

잔류농약 분석 등급 또는 이와 동등한 것이어야 하며, 불순물로 분석 대상물질을 포함하지 않아야 한다.

2.1.6 염화나트륨 (NaCl)

2.1.7 무수황산나트륨 (Na_2SO_4)

2.1.8 Lead Acetate ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

2.1.9 표준용액

(1) 외부표준물 (External Standard) : 대상농약 표준물

(2) 내부표준물 (Internal Standard) : Pentachloronitrobenzene or 4,4-Dibromobiphenyl (ECD 분석대상 농약), Triphenyl phosphate (NPD 분석대상 농약)

※ 감 시료의 경우 내부표준물질을 최종 1 ppm 수준으로 첨가, 콩 및 참깨 시료의 경우 false response의 영향으로 외부표준물질 사용.

2.2 장치(Apparatus) 및 기기(Instruments)

2.2.1 전처리

- (1) 대형분쇄기 (Cutter Mixer)
- (2) 혼합추출분쇄기 (Omni-Mixer)
- (3) 150ml Bottle
- (4) 시험관 교반기 (Vortex Mixer)
- (5) 진공여과 장치
 - 1) Buchner Funnels
 - 2) 여과지 (Whatman No. 41 또는 이와 동등한 것)
 - 3) Vacuum Pump
- (6) 물 증탕기 (Water Bath)
- (7) 질소농축기 (Nitrogen Evaporator)
- (8) Rotary Evaporator
- (9) 전자저울 (Electric Balance)
- (10) 질소(N₂) Gas
- (11) 약수저 (Spatula)
- (12) 시료 보관을 위한 냉장고

2.2.2 표준용액제조

- (1) 바이얼 및 캡 (GC Autosampler용 2ml)
- (2) 피펫

2.2.3 본시험

- (1) Gas Chromatograph
- (2) ECD (Electron Capture Detector)
- (3) NPD (Nitrogen Phosphorus Detector)

2.3 시험방법 (Experimental Method)

2.3.1 시료의 준비

- (1) 채소류 및 과일류 약 1kg을 대형분쇄기(Cutter Mixer)에 넣고 분쇄한다. 단, 사과와 같이 크고 단단한 것들은 먼저 칼로 대강 썬 후 분쇄한다.
- (2) 곡류 약 1kg을 대형분쇄기(Cutter Mixer)에 넣고 분쇄한다.
- (3) 감 시료를 먼저 칼로 대강 썬 후 약 1kg을 대형분쇄기(Cutter Mixer)에 넣고 분쇄한다. 단, 콩 및 참깨시료는 분쇄하지 않은 그대로 보관한다.
- (4) 분쇄한 시료는 각각 밀봉하여 사용 전까지 냉동 보관한다.

2.3.2 전처리 방법

- 잎뿌리채소

- (1) 준비한 시료 약 20g을 측량한 후 혼합추출분쇄기 병에 넣는다.
- (2) 추출용매 (90ml acetone + 10ml acetonitrile 혼합액)를 첨가한 후, 혼합추출분쇄기로 3~5분간 균질화 한다.
- (3) 혼합액을 감압 여과한다.
- (4) 여과한 혼합액을 포화식염수 50ml와 증류수 100ml가 담긴 분액깔대기에 넣고 methylene chloride 100ml로 추출을 한다.
- (5) 추출을 2회 반복한 뒤 추출액을 sodium sulfate funnel에 통과시켜 탈수시키고 농축기를 이용하여 용매가 소량 남을 때까지 농축한다.
- (6) 농축기를 제거하고 최소 5분동안 식힌 후 hexane 4ml를 넣고 혼합하여 벽면의 잔류물을 완전히 녹인다.
- (7) 후로리실 카트리지에 hexane 5ml를 미리 흘려주어 화성화 시킨 다음, 시료를 용출시켜 시험관에 받는다.

- (8) 카트리지에 Hexane : CH₂Cl₂ : ACN = 50 : 45 : 5 5ml를 흘려 주어 동일 시
관에 모은다.
- (9) 용출액을 질소농축기로 농축하여 용매를 제거한 후 hexane 2ml로 씻어낸다.
- (10) 농축액에 내부표준물질을 첨가한 뒤 바이얼에 담아 시험 용액으로 사용한다.

- 열매채소 · 곡류

- (1) 준비한 시료 약 20gdmf 측량한 후 혼합추출분쇄기 병에 넣는다.
- (2) 추출용매 (90ml acetone + 10ml acetonitrile 혼합액)를 첨가한 후, 혼합추출분쇄
기로 3~5분간 균질화 한다.
- (3) 혼합액에 NaCl 10g을 첨가하고 1시간 정치시킨다.
- (4) 상층부에서 10ml을 따서 농축시킨 후 hexane 2ml로 정용한다.
- (5) 후로리실 카트리지에 hexane 5ml를 미리 흘려주어 활성화 시킨 다음, 시료를
용출시켜 시험관에 받는다.
- (8) 카트리지에 Hexane : CH₂Cl₂ : ACN = 50 : 48.5 : 1.5 5ml를 흘려주어 동일 시
험관에 모은다.
- (9) 용출액을 질소농축기로 농축하여 용매를 제거한 후 hexane 2ml로 씻어낸다.
- (10) 농축액에 내부표준물질을 첨가한 뒤 바이얼에 담아 시험 용액으로 사용한다.

- 과실

- (1) 준비한 시료 약 20g을 측량한 후 혼합추출분쇄기 병에 넣는다.
- (2) 추출용매 (90ml acetone + 10ml acetonitrile 혼합액)를 첨가한 후, 혼합추출분쇄
기로 3~5분간 균질화 한다.
- (3) 혼합액을 감압 여과 후, 회전농축기에서 농축하여 추출용매를 유거시킨다.
- (4) 농축한 용액에 증류수 100ml과 포화 lead acetate 용액 2ml를 첨가하여 10분 동
안 정치시킨다.
- (5) 혼합액을 다시 감압 여과 후 celite 면을 acetone 20ml로 washing한다.
- (6) Celite로 여과한 용액을 포화식염수 30ml와 증류수 50ml가 담긴 분액깔대기에
넣고 methylene chloride 50ml로 추출을 한다.
- (7) 추출을 2회 반복한 뒤 추출액을 sodium sulfate funnel에 통과시켜 탈수시키고
농축기를 이용하여 용매가 소량 남을 때까지 농축한다.

- (8) 농축기를 제거하고 최소 3분 동안 식힌 후 hexane 4ml를 넣고 혼합하여 벽면의 잔류물을 완전히 녹인다.
- (9) 후로리실 카트리지에 hexane 5ml를 미리 흘려주어 활성화 시킨 다음, 시료를 용출시켜 시험관에 받는다.
- (10) 카트리지에 Hexane : CH₂Cl₂ : ACN = 50 : 48.5 : 1.5 5ml를 흘려주어 동일 시험관에 모은다.
- (11) 카트리지에 Hexane : CH₂Cl₂ : ACN = 50 : 45 : 5 2ml를 흘려주어 동일 시험관에 모은다.
- (12) 용출액을 질소농축기로 농축하여 용매를 제거한 후 hexane 2ml로 씻어낸다.
- (13) 농축액에 내부표준물질을 첨가한 뒤 바이얼에 담아 시험 용액으로 사용한다.

- 고유지 농산물

- (1) 준비한 시료 약 20g을 측량한 후 혼합추출분쇄기 병에 넣는다.
- (2) 증류수 20 ml와 추출용매 (90ml acetone + 10ml acetonitrile 혼합액)를 첨가한 후, 혼합추출분쇄기로 3~5분간 균질화 한다.
- (3) 혼합액을 감압 여과 후, 회전농축기에서 농축하여 추출용매를 유거시킨다.
- (4) 추출용매를 유거한 용액을 포화식염수 30ml와 증류수 50ml가 담긴 분액깔대에 넣고 hexane 30ml로 추출을 한다.
- (5) 추출을 2회 반복한 뒤 추출액을 sodium sulfate funnel에 통과시켜 탈수시키고 새로운 분액깔대기에 옮긴 후 acetonitrile 50ml로 추출하여 acetonitrile층을 낸다.
- (6) 추출을 2회 반복하여 유지성분을 제거한 후 추출액을 sodium sulfate funnel 통과시켜 탈수시키고 농축기를 이용하여 용매가 소량 남을 때까지 농축한다.
- (7) 농축기를 제거하고 최소 3분 동안 식힌 후 hexane 4ml를 넣고 혼합하여 벽의 잔류물을 완전히 녹인다.
- (8) 후로리실 카트리지에 hexane 5ml를 미리 흘려주어 활성화시킨 다음, 시료를 용출시켜 시험관에 받는다.
- (9) 카트리지에 Hexane : CH₂Cl₂ : ACN = 50 : 48.5 : 1.5 5ml를 흘려주어 동일 시험관에 모은다.
- (10) 카트리지에 Hexane : CH₂Cl₂ : ACN = 50 : 45 : 5 2ml를 흘려주어 동일 시험관에 모은다.

- (11) 용출액을 질소농축기로 농축하여 용매를 제거한 후 hexane 2ml로 씻어낸다.
- (12) 농축액에 내부표준물질을 첨가한 뒤 바이얼에 담아 시험 용액으로 사용한다.

2.3.3 검량선 작성 방법

- (1) 각 표준용액을 혼합하여 working solution을 제조한 뒤 농도별로 5 point의 검량선 표준물을 준비한다.
- (2) ECD 대상 농약의 standard curve는 0.1~10 ppm의 범위에서 작성하고, NPD 대상 농약의 경우는 0.2~10 ppm의 범위에서 작성한다.
- (3) 10ml Volumetric flask에 만든 표준용액을 농도별로 일정량 취하여 GC/ECD 및 NPD에 주입하여 분석한다.
- (4) 모든 표준용액은 Amber vial에 밀봉하여 4℃ 이하에서 보관하며 사용한다.

2.3.4 기기분석조건

- (1) 기기분석조건은 다음과 같다.

<GC/ECD 분석대상 농약>

- 1) Injector : 260℃ (Capillary Inlet)
- 2) Inlet Mode : 잎뿌리채소 및 열매채소·곡류 - Split (50:1)
과실·고유지 농산물 - Split (20:1)
- 3) Column : DB-5 (30m×0.25mm I.D×0.25μm *d_f*) 주된 컬럼
DB-17 (30m×0.25mm I.D×0.25μm *d_f*) 보조 컬럼
또는 상기 컬럼들과 동등한 것.
- 4) Column flow rate: 1ml/min
- 5) Oven : 잎뿌리채소 : 80℃(2min) → 10℃/min → 280℃(10min)
열매채소·곡류 : 80℃(2min) → 15℃/min → 200℃ →
7℃/min → 280℃(15min)

과실·고유지 농산물 : 80°C (2min) → 10°C/min →
280°C (15min)

6) Carrier gas: N₂

7) Injection Volume : 1μℓ

8) Detector : 280°C

※ 과실·고유지 농산물에서는 external standard로서 0.015 ppmchlorpyrifos 1μℓ
를 injection 하였을 때 full scale deflection(FSD)의 10%로서 검출될수 있는 기
기상태에서 분석한다.

<GC/NPD 분석대상 농약>

1) Injector : 260°C (Capillary Inlet)

2) Inlet Mode : Splitless (Purge time : 1.0 min)

3) Column : DB-5 (30m×0.25mm I.D×0.25μm d_f) 주된 컬럼
DB-17 (30m×0.25mm I.D×0.25μm d_f) 보조 컬럼
또는 상기 컬럼들과 동등한 것.

4) Column flow rate: 1ml/min

5) Oven : 앞뿌리채소 및 열매채소·곡류 : 80°C (2min) →
10°C/min → 280°C (10min)
과실·고유지 농산물 : 80°C (2min) → 10°C/min →
280°C (15min)

6) Carrier gas: 앞뿌리채소 : He

열매채소·곡류 및 과실·고유지 농산물 : N₂

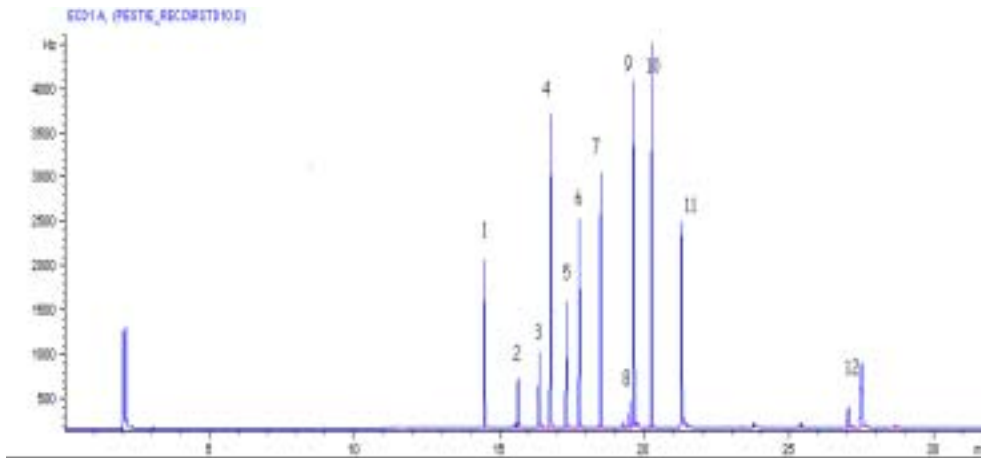
7) Injection Volume : 1 μ l

8) Detector : 280 $^{\circ}$ C

※ 과실·고유지 농산물에서는 external standard로서 0.1 ppm molinate 1 μ l injection 하였을 때 full scale deflection(FSD)의 10%로서 검출될수 있는 기기상태에서 분석한다.

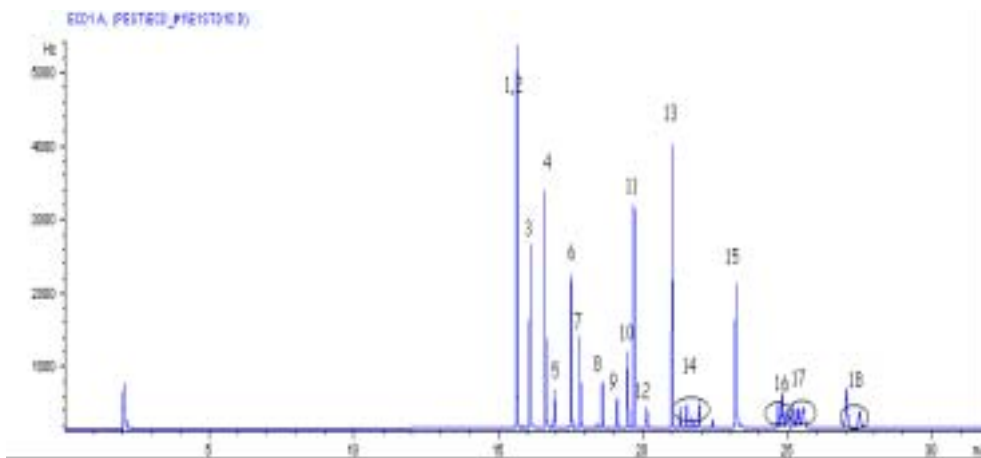
2.3.5 표준물에 대한 Chromatogram

농약의 특성을 고려하여 선정된 분석대상 농약 성분들을 최종분석에 사용되는 검출기의 종류에 따라 동시 다성분 분석이 가능하도록 다음과 같이 ECD 분석대상 농약 6 Group 및 NPD 분석대상 농약 6 Group으로 분류하였으며, 표준물에 대한 DB-5 컬럼의 크로마토그램은 다음과 같다. (Fig. 1~12)



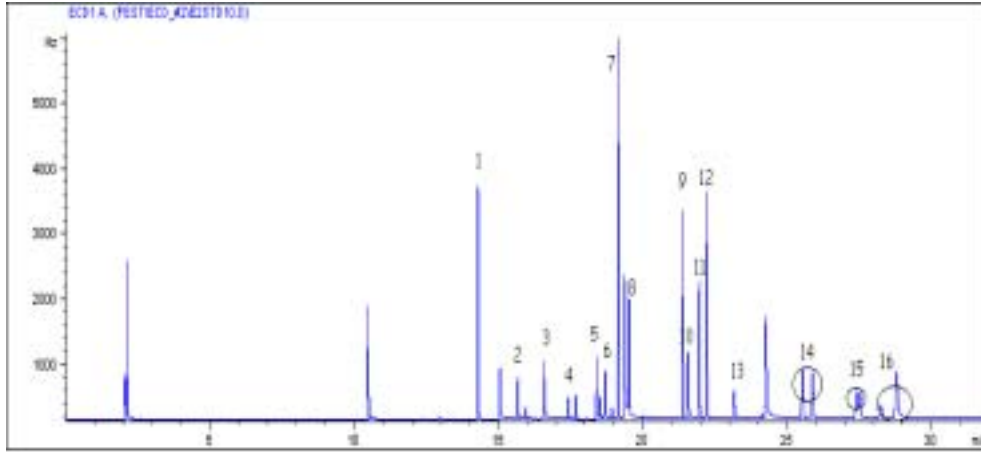
<Fig. 1> ECD 분석대상 Recovery Test Mixture

Peaks 1) Benfluralin, 2) Pentachloronitrobenzene, (ISTD) 3) Metobromuron, 4) Vinclozolin, 5) Fenitrothion, 6) Chlorpyrifos, 7) Tolyfluanid, 8) Pretilachlor, 9) Oxyfluorfen, 10) β -Endosulfan, 11) Nuarimol, 12) Esfenvalerate



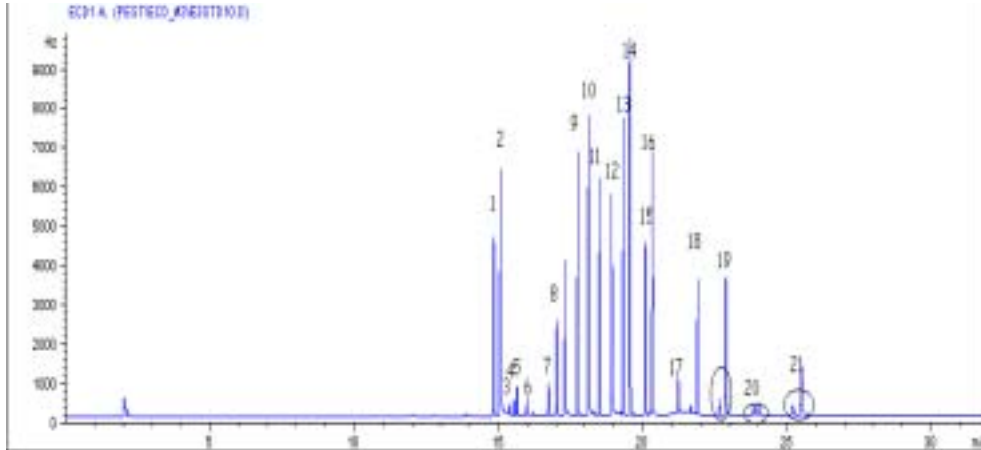
<Fig. 2> ECD 분석대상 농약 Group # 1

Peaks 1) Quintozene, 2) Pentachloronitrobenzene, (ISTD) 3) Chlorothalonil, 4) Metribuzin, 5) Alachlor, 6) Dichlofluanid, 7) Penthoate, 8) Triadimefon, 9) Butachlor, 10) Profenofos, 11) Dieldrin 12) Chlorobenzilate, 13) Endosulfan-sulfate, 14) Dinocap, 15) Fenarimol, 16) Cyfluthrin, 17) Cypermethrin, 18) Fenvalerate



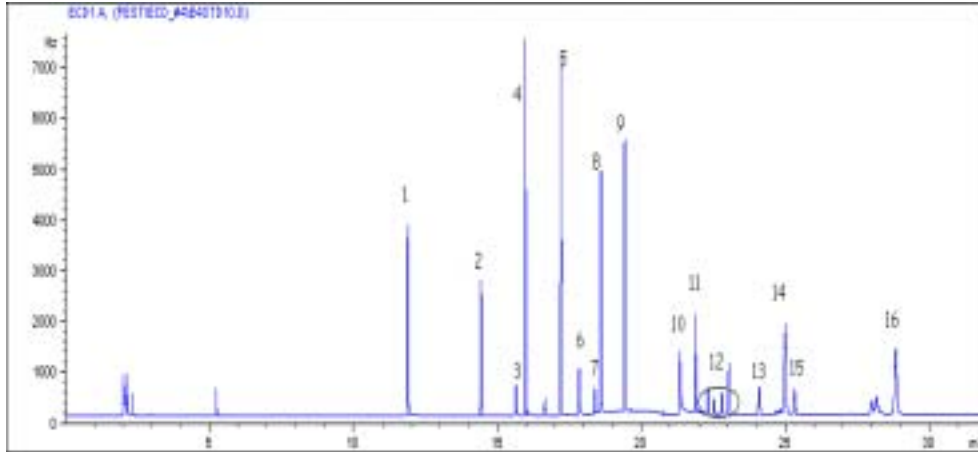
<Fig. 3> ECD 분석대상 농약 Group # 2

- Peaks 1) Ethalfluvalin, 2) Pentachloronitrobenzene, (ISTD) 3) Propanil, 4) Linuron,
 5) Anilazine, 6) Procymidone, 7) α -Endosulfan, 8) Oxadiazon, 9) Captafol,
 10) Pyributicarb, 11) Methoxychlor, 12) Anilofos, 13) Pyrazophos, 14) Flucythrinate,
 15) Fluvalinate, 16) Deltamethrin



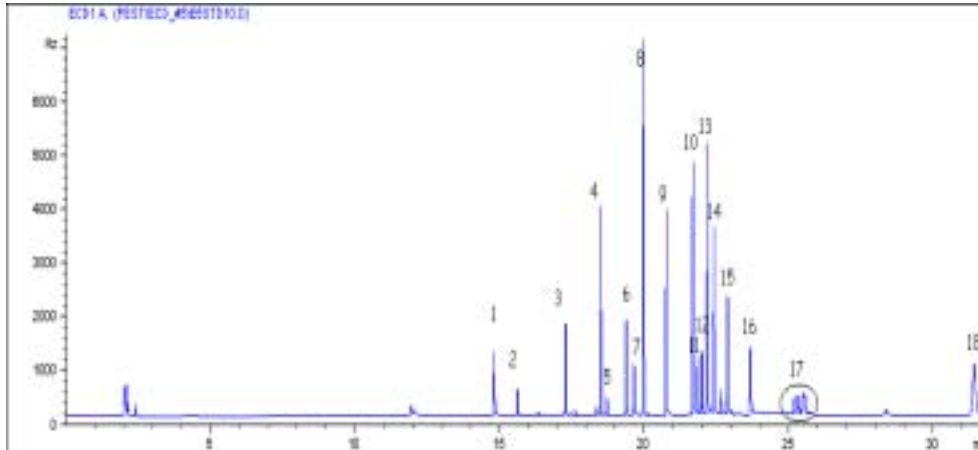
<Fig. 4> ECD 분석대상 농약 Group # 3

- Peaks 1) α -BHC, 2) Dicloran, 3) β -BHC, 4) γ -BHC, 5) Pentachloronitrobenzene(ISTD),
 6) δ -BHC, 7) Acetochlor, 8) Heptachlor, 9) Aldrin, 10) Fthalide, 11) Heptachlor-
 epoxide, 12) Chinomethionat, 13) Nonachlor, 14) p,p' -DDE, 15) Endrin,
 16) p,p' -DDD, 17) Diclfop-methyl, 18) Bromopropylate, 19) Cyhalothrin-lambda,
 20) Permethrin, 21) α -Cypermethrin



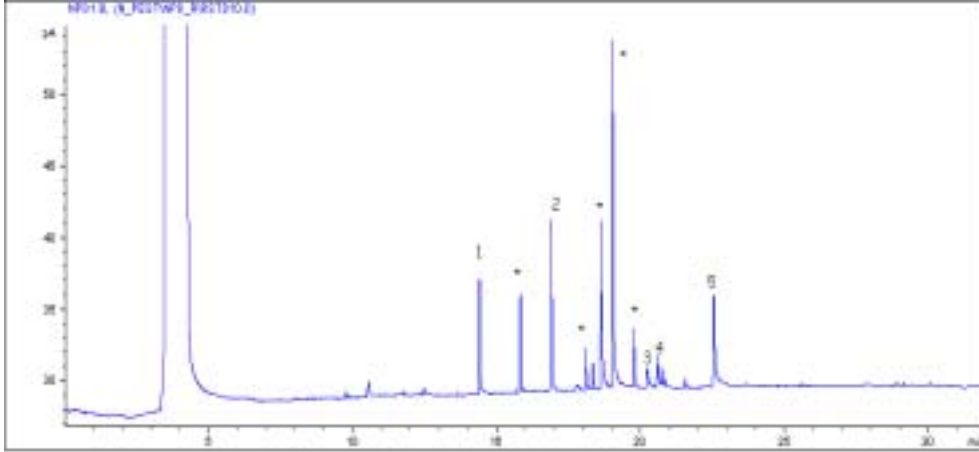
<Fig. 5> ECD 분석대상 농약 Group # 4

- Peaks 1) Etridiazole, 2) Trifluralin, 3) Pentachloronitrobenzene, (ISTD), 4) Tefluthrin, 5) Dithiopyr, 6) Dicofol, 7) Fluazinam, 8) Captan, 9) Prothiofon, 10) Diclomezine, 11) Phosmet, 12) Acrinathrin, 13) Pyridaben, 14) β -Cyfluthrin, 15) Halfenprox, 16) Tralomethrin



<Fig. 6> ECD 분석대상 농약 Group # 5

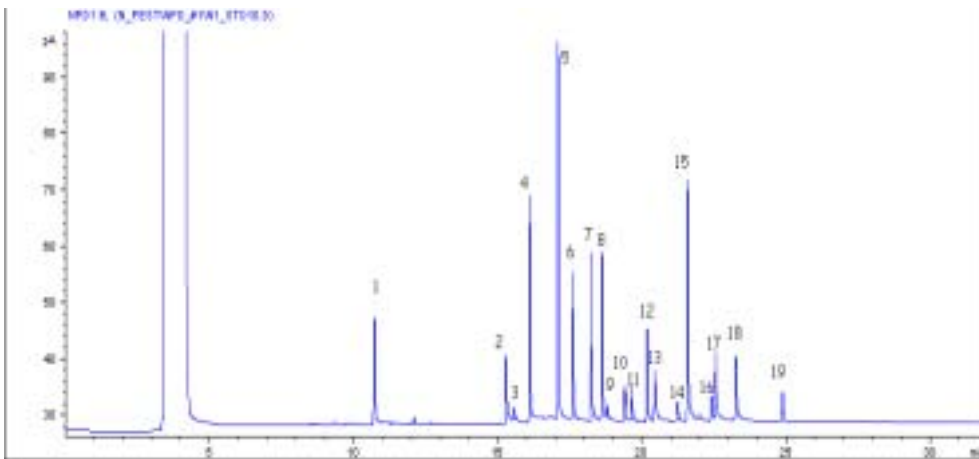
- Peaks 1) Fenclorim, 2) Pentachloronitrobenzene, (ISTD) 3) Prodiamine, 4) Fipronil, 5) Folpet, 6) Isoprothiolane, 7) Myclobutanil, 8) Chlorfenapyr, 9) Chlornitrofen, 10) Chlormethoxyfen, 11) Bifenthrin, 12) Fenpropathrin, 13) Bifen ox, 14) Tetradifon, 15) Cyhalothrin, 16) Oryzalin, 17) zeta-Cypermethrin, 18) Imibenconazole



<Fig. 7> NPD 분석대상 Recovery Test Mixture

Peaks 1) Molinate, 2) Terbutylazine, 3) Fenitrocarb, 4) Napropamid, 5) Triphenyl phosphate, (ISTD)

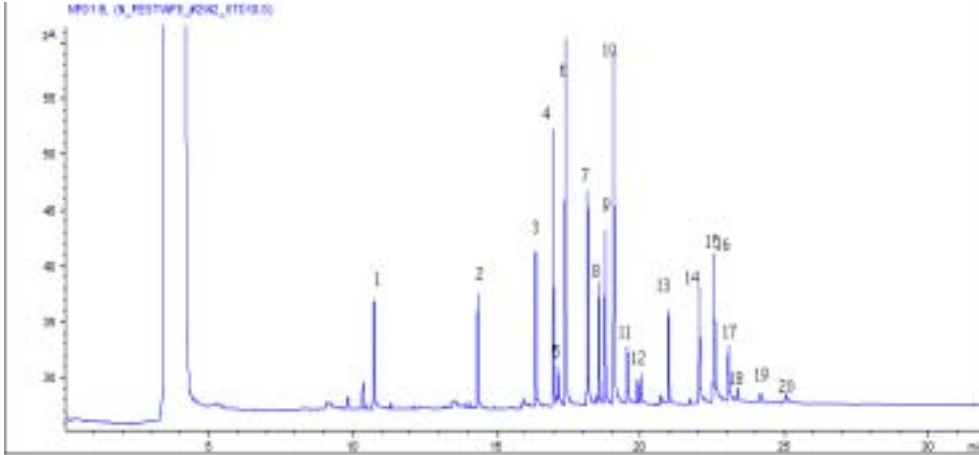
* Recovery Test Mixture로 ECD 분석대상 물질도 함께 검출되었음.
(해당 농약성분명은 ECD Chromatogram에 표기)



<Fig. 8> NPD 분석대상 농약 Group # 1

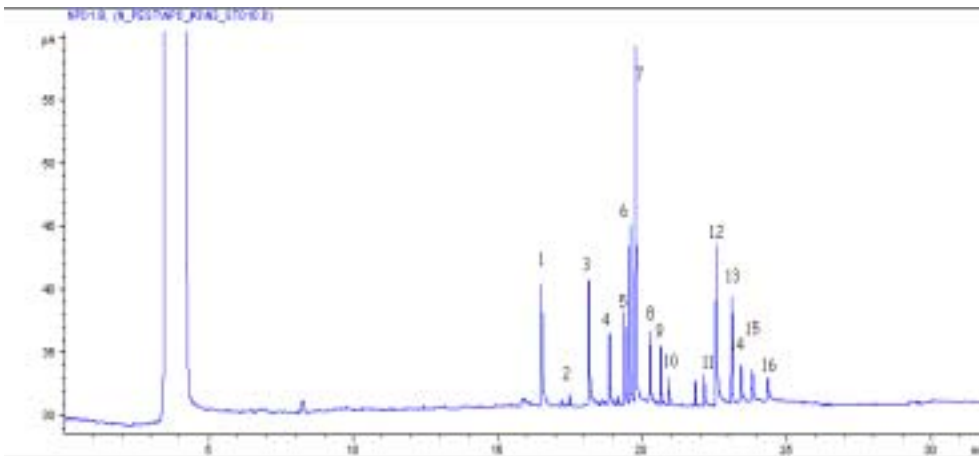
Peaks 1) Dichlorvos, 2) Demeton-s-methyl, 3) Chlorpropham, 4) Phorate, 5) Fonofos, 6) Iprobenfos, 7) Tolclofos-methyl, 8) Pirimiphos-methyl, 9) Diethofencarb, 10) Fosthiazate, 11) Pendimethalin, 12) Methidathion, 13) Fenamiphos, 14) Cyproconazole, 15) Ethion, 16) Hexazinone, 17) Triphenyl phosphate, (ISTD)

18) EPN, 19) Benfuracarb



<Fig. 9> NPD 분석대상 농약 Group # 2

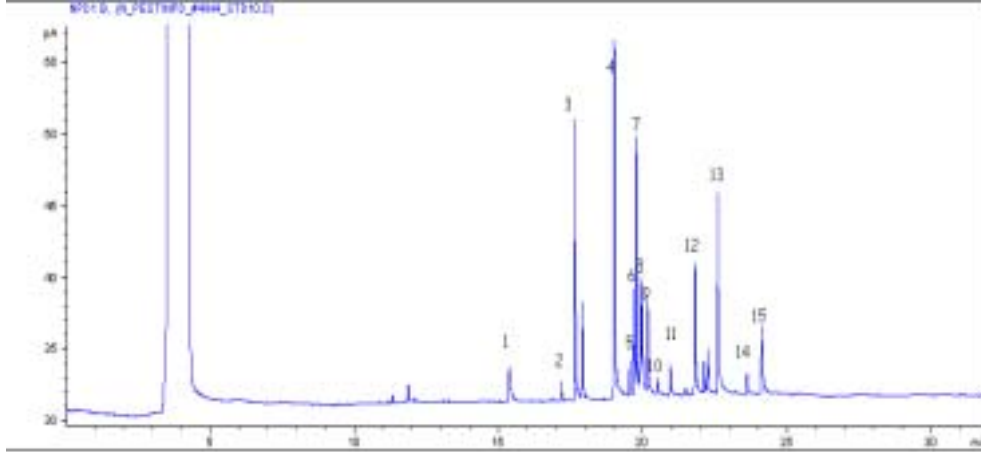
Peaks 1) Trichlorfon, 2) Isoprocab, 3) Thiomefon, 4) Terbufos, 5) Pyroquilon, 6) Isazophos, 7) Chlorpyrifos-methyl, 8) Terbutryn, 9) Malathion, 10) Parathion, 11) Cyprodinil, 12) Triadimenol, 13) Buprofezin, 14) Carbophenothion, 15) Terbuconazole, 16) Triphenyl phosphate(ISTD), 17) Pyridaphenthion, 18) Etoxazole, 19) Azinphos-methyl, 20) Pyraclofos



<Fig. 10> NPD 분석대상 농약 Group # 3

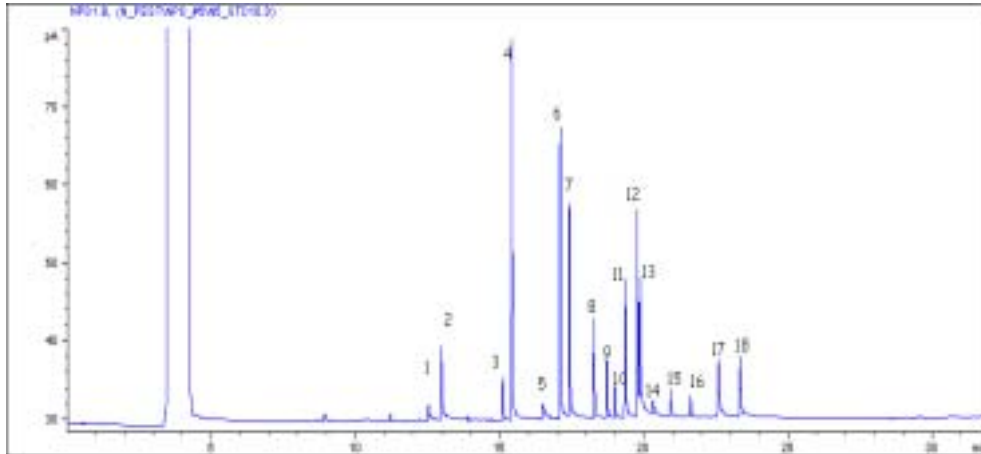
Peaks 1) Simazine, 2) Flufenoxuron, 3) Simetryn, 4) Thiobencarb, 5) Diphenamid, 6) Dimethametryn, 7) Mecarban, 8) Paclobutrazole, 9) Hexaconazole, 10) Kresoxim-methyl, 11) Edifenphos, 12) Triphenyl phosphate, (ISTD)

13) Carbosulfan, 14) Tebufenpyrad, 15) Furathiocarb, 16) Amitraz



<Fig. 11> NPD 분석대상 농약 Group # 4

Peaks 1) Diphenylamine, 2) Phosphamidone, 3) Pirimicarb, 4) Fenthion, 5) Chlorfenvinphos, 6) Penconazole, 7) Dimepiperate, 8) Triflumizole, 9) Triazamate, 10) Flutolanil, 11) Thifluzamide, 12) Triazophos, 13) Triphenyl phosphate, (ISTD) 14) Fenazaquin, 15) Phosalone



<Fig. 12> NPD 분석대상 농약 Group # 5

Peaks 1) Propamocarb-HCl, 2) Mevinphos, 3) Fenobucarb, 4) Ethoprophos, 5) Dimethoate, 6) Diazinon, 7) Etrimos, 8) Prometryn, 9) Esprocarb, 10) Dimethylvinphos, 11) Pirimiphos-methyl, 12) Isofenphos, 13) Quinalphos, 14) Mepanipyrim, 15) Flusilazole, 16) Oxadixyl, 17) Triphenyl phosphate(ISTD), 18) Piperophos

2.3.6 정확도 및 정밀도 측정

(가) 내부표준물질 용액

시료주입에 대한 오차를 줄이기 위해 사용하며, 내부표준물질 용액으로 모든 시료에 동일한 농도를 첨가하여 제조한다.

(나) Blank Test

Laboratory method blank를 2회 이상 반복하여 전체 과정 중에서 있을 수 있는 오염의 정도를 측정한다.

(다) Laboratory fortified sample

분석시료에 검량선 작성을 위해 제조한 혼합표준용액을 일정량 첨가 하고 시료 전처리 과정을 거쳐 제조한다. 첨가된 표준용액 최종 농도는 LFB 제조 농도와 동일하게 제조한다. LFB에서 검출된 농도와 LMF에서 검출된 농도를 사용하여 시료 matrix에 대한 회수율을 평가에 사용한다.

(라) Laboratory fortified blank 용액(이하 LFB)

초순수 증류수에 검량선 작성을 위해 제조한 혼합 표준용액을 일정량 첨가 하고 시료 전처리 과정을 거쳐 제조한다. LFB에서 검출된 농도와 LFM에서 검출된 농도를 사용하여 시료 matrix에 대한 회수율 평가에 사용한다.

(마) Laboratory reagent blank 용액(이하 LRB)

실험실환경과 시료 전처리 시약의 오염정도 측정에 사용한다. 초순수에 시료 전처리 과정과 동일하게 처리된 시약을 모두 포함하게 하여 제조한다. 20개 시료를 1 batch로 설정하고, 1 batch내마다 각 원소의 검량선, LRB가 존재하며, 회수율 평가를 위해 LFM은 최소 개 이상 제조한다.

(바) Instrument check

각 level의 표준물을 2회 이상 시험하여 calibration curve의 직선성(linearity)

을 확인한다. 특별한 경우를 제외하고는 R²값이 0.99 이상이어야 한다.

(사) 회수율 계산

실제 시료에 대한 추출 효율을 확인하기 위하여 시료전처리 전에 모든 시료에 기지농도의 물질을 첨가하고 회수율을 측정하여, 허용범위(70-130%) 내에 드는지를 확인 한 후 범위를 벗어나는 시료에 대해서는 재 실험을 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{\text{측정치}}{\text{첨가량}} \times 100$$

(아) Method detection limit (MDL)

분석대상물질을 spike 하고 시료 전처리 과정과 동일하게 처리하여 제조한다. MDL 측정에 적합한 농도는 최소 s/n ratio 3 이상의 response를 가진, 검량선 작성 가능한 최소농도를 가지고 7번 반복 측정한다.

측정치의 자료를 토대로 다음과 같이 계산한다.

$$\text{MDL} = t \times s$$

$$t = 3.14 \text{ (for } n=7, \text{ 자유도} = 1)$$

$$s = \text{standard deviation}$$

(자) Reporting limit

MDL값의 3배 정도의 농도로 제시하며, reporting limit 이하 농도에 해당하는 값은 N.D (not detection)으로 표시한다.

3. 참고문헌 (Reference)

- 3.1 Association of Official Analytical Chemists (AOAC), 2000, *Official Methods of Analysis*, 17th ed., AOAC Inc., USA.
- 3.2 Balint, Sz., and Gyorfi, L. (1978) *Abstracts*, 4th International Congress of Pesticide Chemistry, Surich, Switzerland, VI-24
- 3.3 Codex Alimentarius Commission, 2002, *Maximum Residue Limits for Pesticides in Food and Animal Feeds*, FAO/WHO.
- 3.4 G. Niessner, W. Buchberger, G.K. Bonn, Rapid Multiresidue Screening method for the determination of pesticide in plant materials, *Journal of Chromatography A*, 737, 215-222, 1996
- 3.5 Kadenczki, L., Arpad, Z., Gardi, I., Ambrus, A., Gyorfi, L., Reese, G., and Ebing, W., (1992) *J. AOAC Int.*, 75, 53-61
- 3.6 Kovacicova, I., Kovac, I., and Barota, V., (1975) in *Environmental Quality and Safety*, Suppl. VII, 86-91
- 3.7 U.S. Department of Health and Human Services, *FDA pesticide analytical Manual* : US GPO, 1994
- 3.8 농산물중 농약잔류허용기준, 1996, 보건복지부
- 3.9 농약공업협회, 2002, 농약사용지침서
- 3.10 식품공전 제 7.일반시험법 중 9.식품중 농약 잔류 시험법 83. 동시 다성분 시험법 (2001)
- 3.11 식품의약품안전청, 2002, 식품공전

주 의

1. 이 보고서는 농림부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 농림부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.