

건조농산물의 잔류농약 안전성 조사

이효경* · 오문석 · 정진아 · 김기유 · 이성봉 · 김한택 · 강향리 · 손지희 · 이윤미
이미경 · 이병훈 · 김지원 · 박용배
경기도보건환경연구원 수원농수산물검사소

A Safety Survey on Pesticide Residues in Dried Agricultural Products

Hyo-Kyung Lee*, Moon-Seog Oh, Jin-A Jeong, Ki-Yu Kim, Seong-Bong Lee, Han-Taek Kim,
Hyang-Ri Kang, Ji-Hee Son, Yun-Mi Lee, Mi-Kyoung Lee, Byoung-Hoon Lee, Ji-Won Kim, Yong-Bae Park
Suwon Agricultural and Fishery Products Inspection Center,
Gyeonggi-do Institute of Health and Environment, Suwon, Korea

(Received May 1, 2019/Revised June 26, 2019/Accepted August 2, 2019)

ABSTRACT - We performed a safety survey on residual pesticides in dried agricultural products. A total of 110 samples of dried agricultural products distributed in Gyeonggi-do were analyzed for 263 pesticides according to multi class pesticide multiresidue method. Ten types of pesticides were detected in 10 samples. Chlorpyrifos was detected in *Ricinus communis* leaves, chlorpyrifos, hexaconazole, pyridalyl in *Chwinamul* (wild aster), diniconazole, isoprothiolane, lufenuron in radish leaves, hexaconazole in *Cirsium setidens* (Korean thistle), bifenthrin, and chlorothalonil, boscalid, and pyraclostrobin in pepper leaves. The detection rate of pesticides was 9.1%, and among these samples, one was detected over Maximum Residue Limits (MRLs). In the validation study, the values of limit of detection (LOD), limit of quantitation (LOQ), coefficient of determination (R^2) and recovery were in the range of 0.002~0.027 mg/kg, 0.006~0.083 mg/kg, 0.9964~1.0000 and 74.8~118.9%, respectively. The Positive List System (PLS) was newly introduced as part of the safety management of residual pesticide in agricultural products in Korea in 2019. With the application of the PLS, if the MRL is not established, 0.01 mg/kg limit is applied uniformly. In spite, these of strengthened residue limits, the MRLs of dried agricultural products are still insufficient. Therefore, this study could be utilized as basic data for the setting of proper MRLs.

Key words : Dried agricultural products, chlorpyrifos, Maximum Residue Limits (MRLs)

우리 사회는 1인 가구, 맞벌이 가구, 노령 인구 증가로 인해 식생활 패턴이 변화하고 있으며 소비자들은 편의성이 좋은 식품을 선호하고 있다. 사회적 트렌드에 맞게 가정간편식(home meal replacement, HMR) 제품이 다양하게 출시되고 있고, 농산물을 이용한 제품의 경우 맛과 영양이 우수해 수요가 높은 상황이다. 가공식품 중 건조 과채류를 포함한 원물간식 매출은 2014년 3,826억 원에서 2016년 5,367억 원으로 40% 가량 빠르게 성장했으며¹⁾, 건조농산물 메뉴가 다양하게 선보여지고 있다. 가정간편식과 가공식품 시장이 급격하게 성장하면서 부재료로 이용되는

건조농산물 시장도 꾸준히 성장할 것으로 예상된다²⁾.

건조농산물은 우리나라 사람들이 오래전부터 특유한 향미와 질감을 바탕으로 다양하게 조리해온 식품이며³⁾ 보관성이 좋고 장기간 유통이 가능하여 4계절 내내 섭취할 수 있는 장점이 있다. 한국농수산물유통공사에서 실시한 설문조사⁴⁾에 따르면 소비자들은 건조채소를 구입할 때 원산지를 가장 많이 고려하는 것으로 나타났고, 인증 획득 여부와 안전성 검사 여부도 약 30%로 중요하게 생각하고 있다. 수요 증가에 따라 건조농산물의 안전성 문제가 대두되고 있으며 관심의 대상이 되고 있다⁵⁾.

우리나라에서는 농산물의 유해물질 관리를 위해 농약 잔류허용기준(Maximum Residue Limit, MRL)이 설정되어 있다. 그러나 농약 잔류허용기준은 대부분 신선농산물에 대하여 설정되어있고, 건조농산물의 경우 일부 항목에 한해서만 정해져 있다. 기준이 설정되지 않은 항목은 원재료

*Correspondence to: Hyo-Kyung Lee, Suwon Agricultural and Fishery Products Inspection Center, Gyeonggi Province Institute of Health and Environment, Suwon 16561, Korea
Tel: 82-31-290-6606, Fax: 82-31-236-9521
E-mail: hkleee27@gg.go.kr

의 기준에 수분함량을 보정한 잠정기준이 적용된다. 일반적으로 세계 각국 및 Codex Alimentarius Commission (Codex)에서도 대부분 원료 상태의 식품에 대하여 기준을 설정하여 관리하고 있는데, 원료 농산물에 잔류된 농약은 가공되면서 대부분의 농약이 감소되지만 건조나 농축 과정 중에는 오히려 증가되는 경우도 있기 때문에^{6,7)} 유해성에 대한 연구를 지속적으로 해야 할 필요가 있다.

우리나라의 경우 가공식품의 잔류허용기준을 설정할 때, 가공 전·후의 농약 잔류량 변화를 비교하여 산출한 가공 계수를 원료의 기준에 곱하여 1일최대섭취량(Theoretical Maximum Daily Intake, TMDI)이 1일섭취허용량(Acceptable Daily Intake, ADI)의 80% 이하 수준이 되도록 Codex를 참고하여 설정한다^{8,9)}. Codex에서는 세계 각국의 가공식품에 대한 자료를 토대로 국제기준을 설정하는데 먼저 Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO)/World Health Organization (WHO) 합동 잔류농약전문가위원회(Joint Meeting FAO/WHO on Pesticides Residues, JMPR)가 세계 각국의 자료를 검토한 후 과학적으로 증명된 기준안을 국제식품규격위원회 농약 잔류분과위원회(Codex Committee on Pesticide Residues, CCPR)에 제안하고 국가 간 협의를 통해 최종적으로 결정한다¹⁰⁾. 과일과 채소는 국가별로 소비 형태가 다르고 가공 계수가 표준화되어 있지 않아 지속적으로 자료를 수집하고 있는 실정이다¹¹⁾.

식품의약품안전처는 농약 허용물질목록 관리제도(Positive List System, PLS)를 도입했으며 2019년 전면 시행됨에 따라 모든 농산물에 대한 농약 잔류허용기준이 강화되고 농약 사용에 주의가 필요하다. PLS란 국산 또는 수입식품에 대해 잔류허용기준이 설정된 농약 이외에는 원칙적으로 사용을 금지하고 일률기준인 0.01 mg/kg으로 관리하는 제도로 원료 농산물뿐 아니라 가공식품에도 동일하게 적용된다.

건조농산물의 경우 국내 수요 증가로 잔류농약에 대한 안전성 확보가 대두되면서 많은 농약의 잔류허용기준 마련이 시급히 요구된다. 또한, 아직 소면적 재배 작물이 많기 때문에 농약 사용에 대한 계도가 지속적으로 이루어져야 하며, 건조농산물에 대한 체계적인 관리와 잔류농약 실태 파악이 필요한 상황이다.

이에 본 연구에서는 경기도 내에서 유통되는 건조농산물의 잔류농약 모니터링을 실시하여 농약에 대한 안전성을 확보하고 향후 기준 설정을 위한 기초자료로 제공하고자 한다.

Materials and Methods

실험재료

2018년 1월부터 10월까지 경기도 내 대형유통매장 및 로컬푸드 매장 11곳에서 건조농산물 18품목 110건을 수거하였고, 수거 목록은 Table 1에 표시하였다.

Table 1. The sample list collected in dried agricultural products

Group	Sample	Number of samples
Leafy vegetables	Radish leaves	11
	<i>Cirsium setidens</i>	9
	<i>Chwinamul</i>	8
	<i>Ricinus communis</i> leaves	3
	Pepper leaves	3
	Bujigaengi	3
	Rape leaves	1
Leaf & stem vegetables	Welsh onion	1
	Bracken	9
	Taro stem	6
	Sweet potato stalk	5
Root vegetables	Radish root	11
	Balloon flower	1
Fruits vegetables	Squash	7
	Eggplant	7
Mushrooms	Oak mushroom	14
	Tree ear	3
Potatoes	<i>Helianthus tuberosus</i>	8
Total		110

농약 표준품 및 시약

분석 농약은 총 263종으로 표준품은 (주)태산(Anyang, Korea)의 stock solution 1,000 mg/L 제품을 사용하였으며, gas chromatograph (GC)는 electron capture detector (ECD) 103종, nitrogen phosphorus detector (NPD) 86종을 분석하였고, liquid chromatograph (LC)는 photodiode array detector (PDA) 60종, fluorescence detector (FLD) 14종을 분석하였다.

잔류농약 분석에 사용된 시약은 acetonitrile (ACN, Honeywell, Charlotte, NC, USA), dichloromethane (Honeywell), acetone (Wako, Osaka, Japan), hexane (Wako), methanol (Wako), sodium chloride (Junsei, Tokyo, Japan), anhydrous sodium sulfate (Junsei) 및 전 기저항이 18.2 MΩ인 3차 증류수를 사용하였다. 시료의 정제과정에서 사용된 SPE (solid phase extraction)는 florisil cartridge (1 g, 6 mL, Agilent, Santa Clara, CA, USA), amino-propyl cartridge (1 g, 6 mL, Agilent)를 사용하였다. LC 이동상은 0.2 μm nylon membrane filter (Whatman, Maidstone, UK)로 여과 후 탈기하여 사용하였다.

잔류농약 분석방법

시료의 전처리에는 식품공전의 다중농약다성분 분석법 제

2법(7.1.2.2)¹²⁾에 따라 실시하였다. 검체 약 1 kg을 분쇄하여 10 g을 취하고 증류수 40 mL를 넣어 2시간 방치한 후 ACN 100 mL을 가하여 2분간 균질하였다. 균질액을 감압여과한 후 sodium chloride 15 g을 넣은 분액깔때기에 옮겨 강하게 흔들고 층이 분리될 때까지 정치하였다. ACN을 anhydrous sodium sulfate에 통과시켜 탈수하고 별도의 ACN을 가하여 100 mL로 하였다. ACN을 GC와 LC용 각각 20 mL 씩 취하여 40°C 이하 수욕상에서 질소농축하였다. 정제과정은 GC의 경우 미리 florasil cartridge를 hexane 5 mL와 20% acetone/hexane 5 mL로 활성화시킨 후 질소농축한 시료를 20% acetone/hexane 4 mL에 용해하여 cartridge 상단에 넣고 용출시켜 시험관에 받았다. 다시 20% acetone/hexane 5 mL로 용출하여 동일 시험관에 받아 40°C 이하 수욕상에서 질소농축하였다. 잔류물은 20% acetone/hexane 4 mL로 용해한 후 0.2 µm polytetrafluoroethylene (PTFE) filter (Whatman)로 여과하여 시험용액으로 하였다. LC의 정제과정은 dichloromethane 5 mL로 amino-propyl cartridge를 미리 활성화시킨 후 위의 질소농축한 시료를 1% methanol/dichloromethane 4 mL로 용해하여 cartridge 상단에 넣고 용출시켜 시험관에 받았다. 다시 1% methanol/dichloromethane 7 mL로 용출하여 동일 시험관에 받아 40°C 이하 수욕상에서 질소농축하였다. 잔류물은 methanol 4 mL로 용해한 후 0.2 µm PTFE filter로 여과하여 시험용액으로 사용하였다.

기기 분석 조건

잔류농약은 gas chromatograph (Agilent)와 liquid chromatograph (Waters, Milford, MA, USA)로 분석하였다. GC는 ECD로 유기염소계 잔류농약, NPD로 유기인계 잔류농약을 분석하였고, column은 모두 DB-5 (30 m

× 0.25 mm, 0.25 µm, Agilent)를 사용하였다. 잔류농약이 검출된 시료는 time of flight mass spectrometer (TOF-MS, Leco, St. Joseph, MI, USA)로 확인하였고, column은 Rtx-5MS (30 m × 0.25 mm, 0.25 µm, Restek, Bellefonte, PA, USA)를 사용하였다.

LC는 PDA와 FLD로 분석하였고, PDA column은 BEH C18 (2.1 × 100 mm, 1.7 µm, Waters), FLD column은 carbamate analysis (3.9 × 150 mm, 5.0 µm, Waters)를 사용하였다. 잔류농약이 검출된 시료는 Quattro micro API Mass spectrometer (Waters)로 확인하였고, column은 BEH C18 (2.1 × 50 mm, 1.7 µm, Waters)를 사용하였다. 각 기기의 분석 조건은 Table 2, 3과 같다.

유효성 검증

분석방법에 대한 유효성 검증은 잔류농약이 검출된 농약을 대상으로 식품공전 잔류농약 분석법 실무 해설서¹³⁾에 따라 실시하였다. 회수율은 불검출 시료에 표준용액을 각각 0.1, 0.5, 1.0 mg/kg 수준으로 처리 후 시험법과 동일하게 분석하였다. 검출한계(limit of detection, LOD) 및 정량한계(limit of quantitation, LOQ)는 국제의약품규제조화 위원회(international council for harmonisation of technical requirements for pharmaceuticals for human use, ICH)에서 제시한 아래의 산출 방법에 따라 구하였다.

$$\text{LOD} = 3.3 \delta/S$$

$$\text{LOQ} = 10 \delta/S$$

δ = The standard deviation of the response

S = The slope of the calibration curve

Table 2. Analysis conditions of gas chromatograph

Instrument	GC/ECD			GC/NPD			GC/TOF/MS		
Inlet	split (1:2), 270°C 1.0 µL injection			splitless, 250°C 1.0 µL injection			splitless, 250°C 1.0 µL injection		
Flow rate	N ₂ 1.0 mL/min			N ₂ 1.0 mL/min			He 1.5 mL/min		
Column	DB-5 (30 m × 0.25 mm, 0.25 µm)			DB-5 (30 m × 0.25 mm, 0.25 µm)			Rtx-5MS (30 m × 0.25 mm, 0.25 µm)		
	Rate (°C/min)	Temp. (°C)	Hold (min)	Rate (°C/min)	Temp. (°C)	Hold (min)	Rate (°C/min)	Temp. (°C)	Hold (min)
Oven temperature (Temp.)		160	1		130	1		70	1.5
	4.7	240	4	8	180	1	20	180	1
	13	280	20	4	210	3	10	265	1
				10	300	8	5	300	4.5
Detector	300°C N ₂ 60 mL/min			310°C N ₂ 5.0 mL/min, H ₂ 3.5 mL/min, Air 60 mL/min			Rrasferline Temp. 250°C Ion Source Temp. 220°C		

Table 3. Analysis conditions of liquid chromatograph

Instrument	LC/PDA			LC/FLD			LC-MS/MS		
Mobile phase	A: 15% ACN, B: 100% ACN			A: water:methanol:ACN(2:4:4) B: 12% methanol			A: 0.2% formic acid/ 20% methanol B: 0.2% formic acid/methanol		
Flow rate	0.4 mL/min 3.0 μ L injection			1.0 mL/min 10 μ L injection			0.4 mL/min 2.0 μ L injection		
Column	BEH C18 (2.1 mm \times 100 mm, 1.7 μ m)			Carbamate (3.9 mm \times 150 mm, 5.0 μ m)			BEH C18 (2.1 mm \times 50 mm, 1.7 μ m)		
Gradient condition	Time (min)	A (%)	B (%)	Time (min)	A (%)	B (%)	Time (min)	A (%)	B (%)
	0	85	15	0	20	80	0	100	0
	1	80	20	2	50	50	1	60	40
	2	75	25	10	70	30	3	40	60
	4	60	40	12	70	30	5	0	100
	6	55	45	12.1	20	80	6	100	0
	8	50	50	13	20	80			
	10	40	60						
	11	10	90						
	13	10	90						
	13.1	85	15						
	15	85	15						
Detector & wavelength(λ)	Photodiode array detector Absorption ($A\lambda$): 254 nm, 310 nm (Ethaboxam)			Fluorescence detector Excitation ($X\lambda$): 340 nm Emission ($E\lambda$): 455 nm			Mass spectrometry		

Results and Discussion

분석법 검증

분석법의 유효성 검증 실험 결과는 Table 4와 같다. LOD는 0.002~0.027 mg/kg, LOQ는 0.006~0.083 mg/kg으로 나타났다. 국내에서는 식품의 경우 0.05 mg/kg 이하의 검출 한계가 요구되고 있어¹³⁾ 기준에 적합하였다. 검량선의 직선성은 coefficient of determination (R^2)으로 확인하였고, 0.9964~1.0000으로 나타나 양호하였다. 검출농약별 회수율은 Table 5에 나타냈으며 0.1 mg/kg은 74.8~118.9%, 0.5 mg/kg은 83.0~116.4%, 1.0 mg/kg은 86.2~115.8%였다. 분석오차는 전반적으로 1.5~17.3%로 나타났다. Codex에서 회수율 허용기준은 0.1 mg/kg에서 회수율 70~120%, 분석오차 20%, 0.5 mg/kg에서 회수율 70~110%, 분석오차 15%이며, 1.0 mg/kg에서 회수율 70~110%, 분석오차 10%이다¹⁴⁾. 0.5 mg/kg에서 건취나물의 pyridyl과 건고춧잎의 bifenthrin, 1.0 mg/kg에서 건곤드레의 hexaconazole과 건고춧잎의 bifenthrin, chlorothalonil이 기준을 조금 벗어난 것을 제외하고 모두 충족하였다.

건조농산물의 잔류농약 분석 결과

경기도에서 유통되는 건조농산물 110건의 잔류농약 분석 결과를 Table 6에 나타냈다. 총 110건 중 10건에서 농약이 검출되었고 검출률은 9.1%로 나타났다. 건피마자 1건, 건취나물 3건, 무시래기 3건, 건고춧잎 2건, 건곤드레 1건에서 잔류농약이 검출되었고, 검출된 품목은 모두 엽채류였다. 이 중 농약잔류허용기준을 초과한 시료는 1건으로 전체 시료의 0.9%이며 건피마자에서 chlorpyrifos가 부적합 판정되었다.

채소류는 건조 과정에 의해 농약 잔류량이 감소될 수도 있지만 수분함량이 낮아지기 때문에 중량 당 잔류량은 증가한다고 보고된바 있다^{15,16)}. 특히 엽채류의 검출률이 높은 경향은 여러 차례 보고되었으며, 작물의 중량 당 표면적이 넓어 농약 살포 시 부착량이 증가하기 때문이다^{17,18)}.

검출된 농약은 263종의 분석대상 농약 중 10종이 12회 검출되었고 살균제 6종, 살충제 4종이다. 유통 중인 신선농산물에서 검출 및 부적합률이 높은 농약이 건조농산물에서도 주로 검출된 것을 알 수 있었다^{19,20)}.

건피마자와 건취나물에서 검출된 chlorpyrifos는 광범위한 살충 작용을 나타내는 유기인계 살충제 중 대표적인

Table 4. Validation parameters of linearity, LOD, LOQ of pesticides detected

Pesticides	Range of linearity (mg/kg)	Coefficient of determination (R^2)	LOD ¹⁾ (mg/kg)	LOQ ²⁾ (mg/kg)
Chlorpyrifos	0.006~5.01	0.9999	0.009	0.026
Diniconazole	0.006~5.01	0.9988	0.020	0.061
Hexaconazole	0.006~5.01	0.9994	0.016	0.049
Isoprothiolane	0.006~5.01	0.9998	0.026	0.080
Pyridalyl	0.006~5.03	0.9964	0.008	0.025
Bifenthrin	0.006~5.01	0.9997	0.007	0.022
Chlorothalonil	0.006~5.02	0.9987	0.002	0.006
Boscalid	0.125~5.00	1.0000	0.014	0.042
Lufenuron	0.125~5.00	1.0000	0.011	0.033
Pyraclostrobin	0.125~5.00	0.9999	0.027	0.083

1) LOD: Limit of detection

2) LOQ: Limit of quantitation

Table 5. Validation parameter of recovery of pesticides detected

Sample	Pesticides	Recovery \pm RSD ¹⁾ (%)		
		Fortification (mg/kg)		
		0.1	0.5	1.0
<i>Ricinus communis</i> leaves	Chlorpyrifos	84.2 \pm 3.1	107.4 \pm 5.7	94.9 \pm 1.5
<i>Chwinamul</i>	Chlorpyrifos	76.2 \pm 6.0	83.0 \pm 6.7	86.6 \pm 3.9
	Hexaconazole	97.7 \pm 1.7	104.0 \pm 2.2	105.1 \pm 1.8
	Pyridalyl	98.0 \pm 5.5	116.4 \pm 3.5	99.7 \pm 3.6
Radish leaves	Diniconazole	84.8 \pm 5.8	94.9 \pm 6.0	101.5 \pm 4.3
	Isoprothiolane	86.9 \pm 6.0	98.1 \pm 6.3	103.7 \pm 3.5
	Lufenuron	84.3 \pm 9.0	84.7 \pm 2.0	86.2 \pm 0.8
<i>Cirsium setidens</i>	Hexaconazole	74.8 \pm 17.3	100.7 \pm 4.9	115.8 \pm 4.9
Pepper leaves	Bifenthrin	89.0 \pm 5.7	113.5 \pm 6.7	112.0 \pm 4.3
	Chlorothalonil	116.5 \pm 2.9	100.9 \pm 7.0	115.0 \pm 4.9
	Boscalid	83.3 \pm 8.0	89.8 \pm 6.6	89.8 \pm 4.5
	Pyraclostrobin	118.9 \pm 9.4	96.4 \pm 5.6	93.4 \pm 4.9

1) RSD: Relative standard deviation

Table 6. Detected pesticides in dried agricultural products

Group	Sample	Pesticide	Concentration (mg/kg)	MRL ¹⁾ (mg/kg)	Suitability
Leafy vegetables	<i>Ricinus communis</i> leaves	Chlorpyrifos	1.2235	0.17	Unsuitable
		Chlorpyrifos	0.2531	0.44	Suitable
	<i>Chwinamul</i>	Hexaconazole	3.0272	5.5	Suitable
		Pyridalyl	1.5349	27.5	Suitable
	Radish leaves	Diniconazole	0.3902	2.3	Suitable
		Isoprothiolane	0.4172	1.6	Suitable
		Lufenuron	0.6434	24.5	Suitable
	<i>Cirsium setidens</i>	Hexaconazole	0.1097	7.1	Suitable
	Pepper leaves	Bifenthrin	0.0903	11.2	Suitable
		Chlorothalonil	0.2868	28.0	Suitable
		Boscalid	0.6495	1.7	Suitable
		Pyraclostrobin	1.2612	84	Suitable

1) MRL: Maximum Residue Level

물질로 비교적 쉽게 분해되므로 지속성이 적어 잔류 위험이 낮지만²¹⁾ 독성이 강하다고 알려져 있다. Jo 등²²⁾의 연구에 따르면 chlorpyrifos의 경우 저장 기간 중 가장 낮은 감소율을 나타낸 농약이며, 분자구조 내에 3개의 염소 원자를 가지고 있기 때문에 생물학적 분해가 어렵고, 다른 유기인계 살충제들과는 달리 분해 반감기가 길어 농산물에서 자주 검출된다고 보고된 바 있다. 최근 3년간 유통된 농산물에서 부적합률이 두 번째로 높은 농약이었으며¹⁹⁾ 잔류허용기준이 낮아서 검출 시 부적합이 될 확률이 높다.

건취나물, 건곤드레에서 검출된 hexaconazole과 무시래기에서 검출된 diniconazole은 triazole계 살균제이다. Hexaconazole은 1,2,4-triazole기를 가지는 침투성 살균제로 약이 묻지 않은 부위에도 효과가 우수하며 곰팡이로 인한 녹병, 흰가루병, 흰비단병 등을 예방하기 위해 사용된다.^{6,23)} 『2017 경기도 농산물 잔류농약 통계연보』²⁴⁾에 따르면 hexaconazole은 취나물에서 검출 빈도가 높은 농약 성분이었으며, 서 등²⁵⁾의 연구에서 건취나물 분석 결과 검출된 농약이 모두 hexaconazole인 것으로 보아 건조 후에도 잔류되는 농약인 것을 알 수 있다. Diniconazole은 등록된 작물 수가 적고 잔류허용기준이 낮아 부적합으로 판정될 확률이 높은 농약이며, 주로 열무에서 잔류허용기준을 초과하여 무 속 작물에 빈번하게 사용되고 있는 것을 알 수 있었다²⁴⁾. Diniconazole은 살균제이자 생장조절제로 식물체 내의 생장촉진 호르몬인 지베렐린 생합성을 억제하는 작용을 하며, 농산물의 상품성을 위해 적절한 크기와 모양을 유지하고자 사용되는 것으로 판단된다²⁶⁾.

건고춧잎에서는 pyraclostrobin, chlorothalonil, boscalid, bifenthrin이 검출되었고 하나의 시료에서 여러 농약이 동시에 검출되어 김 등²⁷⁾의 연구결과와 일치했다. 고추에는 재배 시 가장 문제가 되는 탄저병 예방 차원에서 chlorothalonil, pyraclostrobin이 자주 사용되고 있으며^{2,28)} 그 외에 동시 검출된 성분은 상용화된 혼합제 농약 사용에 기인한 것으로 판단된다.

본 연구에서 엽채류에 검출된 농약들을 살펴보면 대부분 작물에 등록되어 있지 않았고, 유사농산물의 최저 기준에 수분함량을 고려한 잠정 기준을 적용했다. 해당 작물에는 등록되지 않았지만 유사 농산물에 등록되어 있어 사용한 것으로 판단된다. 또한, 기후 변화로 인해 소면적 재배작물은 다양해지고 있으나 병해충 방제에 사용 가능한 농약이 부족하다는 점도 원인으로 작용했을 것이다²⁹⁾. 나물류의 경우 수급 용이성, 유통 및 저장 중 안전성 향상을 위해 건조기술이 끊임없이 개발되고 있으며, 건조나물의 다양한 상품화가 진행되고 있기 때문에 잔류허용기준 설정이 시급한 것으로 생각된다.

건조농산물의 잔류농약 부적합

건조농산물 중 잔류허용기준을 초과한 시료는 1건으로 건

피마자에서 chlorpyrifos가 1.22 mg/kg 검출되었고 엽채류 중 최저 기준인 0.05 mg/kg에 수분함량을 보정한 0.17 mg/kg이 잔류허용기준으로 약 7배 높게 검출되었다. 이를 PLS에 적용해보면 동일하게 부적합이지만 0.01 mg/kg에 수분함량을 보정하여 환산한 0.03 mg/kg까지만 허용되어 기준이 강화된다. 건취나물에서 검출된 chlorpyrifos의 경우는 0.25 mg/kg 검출되었고 0.44 mg/kg이 기준으로 적합이었지만 PLS를 적용해보면 기준이 0.09 mg/kg으로 부적합으로 판정된다. 본 연구에서 적합이었던 검출 농약들을 모두 적용해보면 부적합률은 약 2.7%로 3배가량 증가하는 것을 알 수 있었다.

이처럼 PLS 도입에 의해 건조농산물의 부적합이 증가할 것으로 예상되며 가공된 농산물의 소비가 증가함에 따라 농약의 잔류허용기준을 설정하여 관리하는 것이 안전성을 확보하는데 매우 중요하다³⁰⁾. 요즘은 가격만큼이나 품질이 중요시되고 있으며, 소비자들의 요구에 상응하기 위해서는 작물의 생산성을 향상시키는 농약 사용이 불가피하다. 그러나 소비자들이 안심할 수 있도록 안전한 먹을거리를 공급하는 것도 매우 중요하기 때문에 농약 사용에 대한 양면성이 존재한다. 이에 농민들이 적용 대상 작물에만 농약을 사용할 수 있도록 안전 사용 지침 준수에 관한 지도와 교육이 꾸준히 수행되어야 하며, 작물에 사용 가능한 농약의 수를 늘리고 기준을 추가로 설정하는 등 현실적인 해결책을 위한 노력이 필요하다. 특히 농산물의 경우 건조 기준이 설정된 품목이 많지 않으므로 모니터링 자료를 토대로 새로운 기준을 제시할 수 있도록 지속적인 연구가 진행되어야 할 것이다.

국문요약

본 연구에서는 건조농산물의 잔류농약 안전성 조사를 위해 경기도에서 유통되는 건조농산물 110건을 수거하여 다중농약다성분 분석법으로 잔류농약 263종을 검사하였다. 조사 결과 총 10건의 시료에서 10종의 잔류농약이 검출되었으며, 건피마자에서 chlorpyrifos, 건취나물에서 chlorpyrifos, hexaconazole, pyridalyl, 무시래기에서 diniconazole, isoprothiolane, lufenuron, 건곤드레에서 hexaconazole, 건고춧잎에서 bifenthrin, chlorothalonil, boscalid, pyraclostrobin이 각각 검출되었다. 검출률은 9.1%였으며, 이 중 건피마자 1건에서 chlorpyrifos가 잔류허용기준을 초과하였고 부적합률은 0.9%로 나타났다. 유효성 검증 실험 결과 검출한계(LOD)는 0.002~0.027 mg/kg, 정량한계(LOQ)는 0.006~0.083 mg/kg으로 나타났으며, 결정계수(R^2)는 0.9964~1.0000으로 나타났다. 회수율은 전반적으로 74.8~118.9%로 나타났다. 2019년부터 PLS가 시행됨에 따라 농산물에 대한 안전성 관리가 강화되었지만 건조농산물의 경우 잔류허용기준이 미비하기 때문에 본 연구는 향후 기준 설정을 위한 기초자료로 제공하고자 한다.

References

1. Korea Agro-Fisheries & Food Trade Corporation, 2017. 2017 processed food subdivision market status-The original snack market. Seoul, Korea, pp. 2.
2. Gang, G.R., Mun, S.J., Yang, Y.S., Lee, S.M., Choi, E.A., Ha, D.R., Kim, E.S., Cho, B.S.: Monitoring of Pesticide Residues on Dried Agricultural Products. *Korean J. Pestic. Sci.*, **21**(1), 49-61 (2017).
3. Park, S.Y., Kang, H.R., Ko, K.Y., Gil, K.H., Im, M.H., Lee, K.S.: On the processing and reduction factors of several pesticides with welsh onion. *Korean J. Pestic. Sci.*, **13**(4), 249-255 (2009).
4. Korea Agro-Fisheries & Food Trade Coporation, 2016. 2016 processed food subdivision market status-Dried fruits and vegetables market, Seoul, Korea, pp. 46-47.
5. Park, K.S., Choi, J.H., Suh, J.H., Kim, S.G., Lee, H.K., Shim, J.H.: Studies on the processing factors of pesticide in dried carrot from field trial and dipping test. *Korean J. Pestic. Sci.*, **13**(4), 209-215 (2009).
6. Ryu, J.S., Lee, S.H., Kwak, S.Y., Kang, J.G., Hong, S.H., Hwang, J.I., Kim, J.E.: Residue characteristics of hexaconazole and myclobutanil fungicides during processing of korean cabbage. *Korean J. Pestic. Sci.*, **21**(4), 525-532 (2017).
7. Im, M.H., Ji, Y.J.: A review on processing factors of pesticide residues during fruits processing. *J. Appl. Biol. Chem.*, **59**(3), 189-201 (2016).
8. Ministry of Food and Drug Safety. (2017, 3rd Ed.). Principles for the establishment criteria for foods.
9. Ministry of Food and Drug Safety. (2015). Guidance Document on Magnitude of Pesticide Residues in Processed Commodities.
10. Lee, S.R.: Establishing residue limits and GAP in the use of pesticides. *Korean J. Pestic. Sci.*, **9**(2), 113-121 (2005).
11. Park, S.Y., Park, K.S., Im, M.H., Choi, H., Chang, M.I., Kwon, C.H., Kim, S.G., Lee, H.K., Hong, M.K., Shim, J.H., Kim, J.H.: Studies for the processing factors of pesticides during the milling of wheat grain. *Korean J. Pestic. Sci.*, **13**(2), 70-78 (2009).
12. Ministry of Food and Drug Safety. (2017, No. 2017-57). Ministry of Food and Drug Safety Notification.
13. Ministry of Food and Drug Safety. (2017, 5th Ed.). Analytical Manual for Pesticide Residues in Foods.
14. Codex Alimentarius Commission. (2003, CAC/GL 40-1993). Guidelines on Good Laboratory Practice in Pesticide Residue Analysis.
15. Kim, O.H., Park, S.K., Choi, Y.H., Seoung, H.J., Han, S.H., Lee, Y.J., Jang, J.I., Kim, Y.H., Jo, H.B., Park, G.Y., Yu, I.S., Han, K.Y.: Survey on the pesticides suspected as an endocrine disrupter in agricultural products distributed in Seoul. *Korean J. Pestic. Sci.*, **15**(1), 36-47 (2011).
16. Kim, K.I., Kim, H.T., Kyung, K.S., Jin, C.W., Jeong, C.H., Ahn, M.S., Sim, S.W., Yun, S.S., Kim, Y.J., Lee, K.G., Lee, K.D., Lee, W.J., Lim, J.B.: Monitoring of pesticide residues in peppers from farmgate and pepper powder from wholesale market in Chungbuk area and their risk assessment. *Korean J. Pestic. Sci.*, **10**(1) 15-21 (2006).
17. Lee, M.J., Kim, M.G., Jeong, H.R., Yun, H.J., Kim, N.Y., Kim, H.T., Kim, C.Y., Lee, W.H., Yoon, M.H.: Residual pesticides in dried agricultural products collected from Gyeonggi Province. *Korean J. Pestic. Sci.*, **15**(3), 238-245 (2011).
18. Kim, H.Y., Lee, S.Y., Kim, C.G., Choi, E.J., Lee, E.J., Jo, N.G., Lee, J.M., Kim, Y.H.: A survey on the pesticide residues and risk assessment for agricultural products on the markets in Incheon area from 2010 to 2012. *Korean J. Environ. Agric.*, **32**(1), 61-69 (2013).
19. Ministry of Food and Drug Safety. (2017). 2018 Guidance Document on Safety Management of Food.
20. Park, J.W., Seo, J.H., Lee, D.H., Na, K.I., Cho, S.Y., Bae, M.J.: Evaluation of results in pesticide residues on incongruity commercial agricultural commodities using network analysis method. *Korean J. Food Hyg. Saf.*, **33**(1), 23-30 (2018).
21. Park, D.W., Kim, A.G., Kim, T.S., Yang, Y.S., Kim, G.G., Chang, G.S., Ha, D.R., Kim, E.S., Cho, B.S.: Monitoring and safety assessment of pesticide residues on agricultural products sold via online websites. *Korean J. Pestic. Sci.*, **19**(1), 22-31 (2015).
22. Jo, S.A., Kim, E.H., Kim, K.S., Kim, J.H., Park, S.G.: Change of the concentration of pesticide residues in pepper powder by storage temperature and storage period. *Korean J. Pestic. Sci.*, **13**(3), 127-132 (2009).
23. Korea Crop protection Association.: Agrochemicals Use Guide Book, Korea (2016). Available from <http://www.koreacpa.org> (2019. 2. 1.)
24. Gyeonggi-do Institute of Health & Environment.: 2017 Annual report of the pesticide residues in agricultural products, Korea, pp. 31-83 (2018).
25. Seo, Y.H., Cho, T.H., Hong, C.K., Kim, M.S., Cho, S.J., Park, W.H., Hwang, I.S., Kim, M.S.: Monitoring and risk assessment of pesticide residues in commercially dried vegetables. *Prev. Nutr. Food Sci.*, **18**(2), 145-149 (2013).
26. Yang, Y.S., Gang, G.R., Lee, S.M., Kim, S.G., Lee, M.G., Choi, E.A., Seo, K.W., Kim, E.S., Kim, J.H.: Survey on pesticide residues and risk assessment of agricultural products from wholesale market in Gwangju (2014-2016). *Korean J. Pestic. Sci.*, **21**(4), 341-354 (2017).
27. Kim, S.D., Kim, B.S., Park, S.G., Kim, M.S., Cho, T.H., Han, C.H., Jo, H.B., Choi, B.H.: A study of current status on pesticide residues in commercial dried agricultural products. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **39**(2), 114-121 (2007).
28. Kim, J.T., Lee, K.H., Min, J.Y., Cho, I.J., Kang, B.K., Park, S.W., Nguyen, Van Bach, Kim, Y.S., Hong, S.T., Rho, C.W., Kim, H.T.: Fluctuation of the sensitivity of *Colletotrichum* spp. causing the red-pepper anthracnose to chlorothalonil. *Korean J. Pestic. Sci.*, **8**(3), 231-237 (2004).
29. Kang, N.S., Kim, S.C., Kang, Y.J., Kim, D.H., Jang, J.W., Won, S.R., Hyun, J.H., Kim, D.E., Jung, I.Y., Rhee, G.S., Shin, Y.M., Joung, D.Y., Kim, S.Y., Park, J.Y., Kwon, K.S.,

- Ji, Y.A.: Monitoring and Exposure assessment of pesticide residues in domestic agricultural products. *Korean J. Pestic. Sci.*, **19**(1), 32-40 (2015).
30. Noh, H.H., Kang, K.W., Park, H.K., Lee, K.H., Lee, J.Y., Lee, E.Y., Park, Y.S., Kyung, K.S.: Processing and Reduction factors of azoxystrobin and flutolanil in garlic by freeze-drying. *Korean J. Pestic. Sci.*, **14**(3), 235-240 (2010).