

충남도내 유통 과일류의 잔류농약 안전성 조사

이강범* · 김남우 · 송낙수 · 이중호 · 정상미 · 신명희 · 최선실 · 김지희 · 성시열
충청남도보건환경연구원

A Safety Survey of Pesticide Residues in Fruit Products Circulated in Chungcheongnam-do Province, Korea

Kang-Bum Lee*, Nam-Woo Kim, Nak-Soo Song, Jung-Ho Lee, Sang-Mi Jung, Myoung-Hee Shin,
Seon-Sil Choi, Ji-Hee Kim, Si-Youl Sung

Chungcheongnam-do Health and Environment Research Institute, Hongseong, Korea

(Received July 18, 2019/Revised August 16, 2019/Accepted August 28, 2019)

ABSTRACT - In this study, 195 pesticide residues in fruit samples (n=150) at local markets in Chungcheongnam-do Chungnam, Korea were monitored using a multi-residue method combined with GC-MS/MS and LC-MS/MS. Among 150 fruit samples, 40 types of pesticides were detected in 63 samples and the detection rate was 42.0%. However, the amounts were below the maximum residue limit (MRL). Detection rates for pesticides in each type of fruit were as follows ; citrus fruits (55.2%), pome fruits (41.3%), berries (38.7%) and stone fruits (36.0%). Although the sample size was small (n=2), pesticide residues were not detected in tropical fruits. Occurrences of detection of pesticide residues in apple showed the highest level, and mainly, insecticides were detected most frequently. The most commonly detected pesticides residues were bifenthrin (21), pyraclostrobin (17), novaluron (13), boscalid (10), chlorfenapyr (9), trifloxystrobin (9), furathiocarb (9), acetamiprid (8) and chlorpyrifos (8). Five types of residual pesticides (bifenthrin, chlorfenapyr, deltamethrin, fenpropathrin and fenvalerate) were detected in quince, and out of these five, fenpropathrin exceeded the MRL based on the Positive List System (PLS). These results suggested that pesticide residues in fruit samples should be continuously monitored, although residue levels in 63 other fruit samples were evaluated as being within a safe level.

Key words : Fruits, Pesticide residues, Multi-residue method, Maximum residue limit (MRL)

과일류는 다양한 영양성분을 포함하고 있으며, 최근에는 웰빙 트렌드에 따라 과일섭취에 대한 관심이 꾸준히 증가하고 있다. 2000년대 이후로 자유무역협정 체결 확대 등으로 수입되는 과일 품목과 양이 늘어나고 있으며, 1인당 연간 과일 소비량은 2000년 58.4 kg에서 2015년 66.8 kg으로 지속적으로 증가하고 있다¹⁾. 과일의 종류별 수요는 맛과 다양성 등에 따라 소비 양상이 변화하고 있으며, 이에 따라 새로운 열대 과일류의 수입이 증가하고 있다. 과일은 항산화영양소(카로티노이드, 비타민 A, C, E, 셀레늄), 식이섬유, 식물생리활성물질(피토에스트로겐, 플라보노이드, 클로로필 등), 엽산 등의 물질들을 함유하여²⁾ 심장

병과 뇌졸중, 심혈관질환, 암과 같은 질병을 예방하고, 다이어트와 노화방지 등의 목적으로 과일의 섭취를 권장하고 있다³⁾.

과일을 하루에 200 g씩 섭취하는 것으로 심장병 위험 16%, 뇌졸중 위험 18%, 심혈관질환 위험 13%, 암 위험 4%, 조기 사망위험은 15%가 감소한다고 보고되어 있다⁴⁾. 이처럼 과일에 대한 관심이 높아짐과 동시에 과일을 재배할 때 사용하는 농약의 안전성에 대한 불안감도 증가하고 있다. 식품의약품안전처는 잔류농약에 대한 소비자 인식 조사에서 87.6%가 잔류농약에 대한 불안과 우려를 표시했으며, 나이가 많고 학력이 높을수록 잔류 농약에 더 예민한 반응을 보였다고 발표했다⁵⁾.

농약은 병해충으로부터 농산물을 보호하고, 높은 작물 수확량을 보장하기 위해 널리 사용된다. 농산물의 생산, 수확 및 처리과정 등 농작물 재배의 모든 과정에서 사용되며, 농작물의 품질향상을 위한 필수품이다. 그러나 지나친 농약

*Correspondence to: Kang-Bum Lee, Chungcheongnam-do Health and Environment Research Institute, 8 Hongyegongwon-ro, Hongbuk-eup, Hongseong, 32254, Korea
Tel: 82-41-635-6854, Fax: 82-41-635-7959
E-mail: bumbaa@korea.kr

의 사용은 농산물 중 잔류농약의 양을 증가시킬 수 있고, 그로 인해 암, 선천적 기형, 심장장애, 파킨슨병 및 알츠하이머병 등 인체에 유해하게 작용할 수 있다⁶.

세계적으로 농약의 사용은 계속 증가하여 1960년부터 2000년까지 그 소비량은 약 20배 증가하였다⁷. 국내에 등록되어 사용 중인 농약의 종류 또한 1981년에 230종에서 점차 증가하여 2000년에 959종, 2017년에는 1,944종으로 계속 증가하고 있다⁸. 잔류 농약의 모니터링은 소비자 건강의 잠재적인 위험을 줄이는데 많은 기여를 하고 있고, 이것을 강화하는 것으로 농산물에 대한 농약의 사용 빈도 및 양을 통제할 수 있다. 지난 수십 년 동안 많은 국가에서 잔류농약을 줄이기 위해 노력하고 있다⁹. 미국의 경우, 무관용 원칙(Zero Tolerance System)에 따라 허용 기준이 정해지지 않은 농약은 불검출로 적용하고 있고, 일본은 2006년, 유럽은 2008년부터 Positive List System (PLS)제도를 도입하여 잔류허용기준이 없는 농약에 대하여 0.01 ppm 아래로 기준을 적용하고 있다¹⁰. 우리나라 또한 식품의약품안전처와 농촌진흥청에서 잔류허용기준을 설정하여 관리하고 있으며, 2019년부터 PLS제도를 전면 도입하여 실행하고 있다. 본 연구는 2018년 충청남도에서 유통되는 과일류에 대한 잔류농약 실태를 조사하여 소비자의 과일 먹거리 안전성 확보에 기초자료로 제공하고자 수행되었다.

Materials and Methods

시료

2018년 2월부터 12월까지 충남도내 15개 시·군의 대형 유통마트, 재래시장, 천안농수산물도매시장(Cheonan, Korea) 등에서 유통되는 과일류 13품목 150건을 대상으로 하였다. 세부적으로 사과류 63건(42.0%), 장과류 31건(20.7%), 감귤류 29건(19.3%), 핵과류 25건(16.7%), 열대과일류 2건(1.3%) 이었다(Table 1).

분석대상 농약

분석대상 농약은 식품공전 다중농약다성분 분석법(제2법)으로 분석이 가능한 195종을 대상으로 하였다(Table 2).

표준물질 및 시약

195종 농약의 표준품은 AccuStandard (New Haven, CT, USA), Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Germany) 및 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA)의 제품을 사용하였다. 농약 추출을 위한 시료 전처리 과정 중 추출 및 정제 과정에서는 acetonitrile (Fisher, Pittsburgh, PA, USA), methanol (Fisher, Pittsburgh, USA), acetone (Fisher, Pittsburgh, PA, USA), dichloromethane (Wako, Osaka, Japan), hexane (Wako, Osaka, Japan) 등을 사용하였고, 층 분리는 sodium chloride (Wako, Osaka, Japan)를 이용하였다. 시료의 정제는 solid phase extraction (SPE)를 이용하였는데, 이 때 사용된 카트리지는 aminopropyl cartridge (Phenomenex, Torrance, CA, USA)와 florisil cartridge (Phenomenex, Torrance, CA, USA)를 사용하였다.

잔류농약 분석

시료의 전처리 및 분석은 식품공전 다중농약다성분 분석법 제2법(7.1.2.2)에 따라 실시하였다¹¹. 검체 1 kg을 분쇄 한 후 50 g을 취하고, 여기에 acetonitrile 100 mL를 추가 한 후 2-3분간 균질화하고 감압 여과하였다. 여액을 염화나트륨 10-15 g이 들어있는 500 mL 분액갈대기에 옮기고 마개를 막아 강하게 섞은 후 층이 완전히 분리가 될 때까지 정치하였다. Acetonitrile층을 무수황산나트륨에 통과시켜 탈수하고 최종 부피가 100 mL이 되도록 acetonitrile을 첨가하였다. acetonitrile층 20 mL를 각각 취하여 40°C 이하 수욕상에서 감압 농축하였다.

농축한 시료의 정제는 GC 분석을 위해 잔류물 20% acetone/hexane 4 mL로 용해한 후, hexane 5 mL, 20% acetone/hexane 5 mL로 활성화 시킨 florisil cartridge에 초당 1-2방울 정도의 속도로 용출시켜 시험관에 받았다. 다시 카트리지가 젖어 있는 상태에서 20% acetone/hexane 5 mL로 용출하여 동일 시험관에 받아 40°C 이하 수욕상에서 질소 농축하였다. 용매가 완전히 건조된 잔류물을 20% acetone/hexane 4 mL를 넣어 용해하여 0.2 µm PTFE filter (Whatman, Maidstone, UK)에 여과하여 시험용액으로 하였다. LC 분석을 위해서는 잔류물을 1% methanol/dichloromethane 4 mL로 용해한 후, dichloromethane 5 mL

Table 1. Fruit samples per group tested for the pesticides

Groups	Commodity
Pome fruits (63)	Apple (31), Persimmon (16), Pear (15), Quince (1)
Berry fruits (31)	Grape (21), Strawberry (8), Chinese matrimony vine (2)
Citrus fruits (29)	Mandarin (29)
Stone fruits (25)	Peach (16), Plum (4), Jujube (2), Schisandra (2), Apricot (1),
Tropical fruits (2)	Kiwi (2)
Total	150

Table 2. List of target pesticides for monitoring in this study

Classification	Instrument	Pesticide
Insecticide (93)	GC/MSMS	Acrinathrin, Aldrin, Azinphos-methyl, Bifenthrin, BHC, Bromopropylate, Cadusafos, Carbofenothion, Chlordane, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos-methyl, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cypermethrin, DDT, Deltamethrin, Diazinon, Dichlorvos, Dicofol, Dieldrin, Dimethoate, Dimethylvinphos, Disulfoton, Endosulfan, Endrin, EPN, Esprocarb, Ethion, Ethoprophos, Etoxazole, Etrimfos, Fenamiphos, Fenitrothion, Fenpropathrin, Fenothiocarb, Fenoxycarb, Fenthion, Fenvalerate, Fipronil, Flonicamid, Fluacrypyrim, Fluvalinate, Fosthiazate, Heptachlor, Indoxacarb, Isazofos, Isofenphos, Malathion, Mecarbam, Methidathion, Methoxychlor, Parathion, Parathion-methyl, Permethrin, Pirimiphos-ethyl, Pirimiphos-methyl, Phenthoate, Phosalone, Phosmet, Phosphamidone, Pirimicarb, Profenofos, Propoxur, Prothiofos, Pyridaben, Pyridalyl, Pyrimidifen, Simeconazole, Tebupirimifos, Tefluthrin, Tralomethrin, Triazophos
	LC/MSMS	Acetamiprid, Carbofuran, Chlorantranilprole, Clothianidin, Fenobucarb, Flubendiamid, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Isoprocarb, Lufenuron, Methomyl, Methoxyfenozide, Novaluron, Pyriproxyfen, Spirodiclofen, Spiromesifen, Telfubenzuron, Thiachloprid, Thiamethoxam
Herbicide (30)	GC/MSMS	Alachlor, Anilofos, Bromacil, Bromobutide, Butachlor, Cinmethylin, Chlorothalonil, Diclofop-methyl, Dimethenamid, Diphenamid, Dithiopyr, Ethalfluralin, Flufenacet, Mefenacet, Metribuzin, Indanofan, Molinate, Pendimethalin, Piperophos, Prometryn, Propanil, Propisochlor, Pryminobac-methyl, Simazine, Thiazopyr, Thiobencarb, Trifluralin
	LC/MSMS	Diuron, Methabenzthiazuron, Pyributicarb
Fungicide (67)	GC/MSMS	Captan, Chinomethionat, Cyflufenamid, Cyprodinil, Cyproconazole, Dicloran, Diethofencarb, Diniconazole, Diphenylamine, Edifenphos, Fenamidone, Fenarimol, Fenbuconazole, Fludioxonil, Flutolanil, Flusilazole, Fthalide, Furathiocarb, Hexaconazole, Imazalil, Iprobenfos, Iprodione, Isoprothiolane, Kresoxim-methyl, Mepronil, Metalaxyl, Metconazole, Methylpentachlorophenyl sulfide, Metrafenone, Myclobutanil, Nuarimol, Ofurace, Penconazole, Picoxystrobin, Prochloraz, Procymidone, Pyraclofos, Pyrazophos, Tetradifon, Terbufos, Tolclofos-methyl, Tolyfluanid, Triadimefon, Triflumizole, Triflumuron, Quintozene, Vinclozolin
	LC/MSMS	Amisulbrom, Azoxystrobin, Benzoximate, Boscalid, Cyazofamid, Cymoxanil, Dimethomorph, Ethaboxam, Fenhexamid, Ferimzone, Fluazinam, Fluquinconazole, Mepanipyrim, Prothioconazole, Pyraclostrobin, Pyrimethanil, Pyroquilon, Tebufenozide, Tricyclazole, Trifloxystrobin
Acaricide (3)	GC/MSMS	Fenazaquin, Tebufenpyrad Fenpyroximate
Plant growth regulator (2)	GC/MSMS	Paclobutrazole, Uniconazole

로 활성화 시킨 aminopropyl cartridge에 초당 1-2방울 속도로 용출시켜 시험관에 받았다. 다시 카트리지가 젖어 있는 상태에서 1% methanol/dichloromethane 7 mL로 용출하여 같은 시험관에 받아 40°C 이하 수욕상에서 질소 농축하였다. 용매가 완전히 건고된 잔류물에 1% methanol/dichloromethane 4 mL를 넣어 용해 한 후 0.2 µm PTFE filter (Whatman, Maidstone, UK)에 여과하여 시험용액으로 하였다.

기기분석

분석에 사용된 GC/MSMS는 Agilent Technologies (Santa Clara, CA, USA) 7890B Triple quadrupole 장비로 잔류농약 152종을 분석하였고, LC/MSMS는 Thermo scientific

(Waltham, MA, USA) TSQ Endura triple quadrupole 모델을 사용하여 잔류농약 43종을 분석하였다, 기기의 분석 조건은 Table 3, 4와 같다.

회수율 및 정량한계

회수율은 잔류농약이 검출된 40종의 농약을 대상으로 하였으며, 식품공전 잔류농약 분석법 실무해설에 따라 실험하였다¹²⁾. 검출한계(LOD)와 정량한계(LOQ)는 International Conference on Harmonization (ICH)에서 제시한 아래의 식에 따라 측정하였고, 그 결과는 Table 5와 같다.

$$\text{LOD} = 3.3 \times \sigma/S$$

$$\text{LDQ} = 10 \times \sigma/S$$

Table 3. Operating conditions of GC-MS/MS using in this study

Instrument	GC-MS/MS		
Column	HP-5MS UI (30m × 0.25 mm × 0.25 μm)		
Detector	Mass quadrupole spectrometry		
Inlet	250°C, splitless, 1 μL injection		
Oven Temp.	Time (min)	Temp. (°C)	Hold (min)
	initial	90	3.0
	20	120	0.0
	8	300	2.0
Gas flow	He 1.5 mL/min		

Table 4. Operating conditions of LC-MS/MS using in this study

Instrument	LC-MS/MS			
Column	Capcell CORE C18 (2.1 × 150mm, 2.7 μm), 35°C			
Detector	Mass quadrupole spectrometry			
Mobile phase	A : 10 mM ammonium acetate + 0.1% formic acid in water			
	B : 2 mM ammonium acetate + 0.1% formic acid in methanol			
Gradient condition	No	Time (min)	A(%)	B(%)
	1	0	85	15
	2	1.0	85	15
	3	1.5	40	60
	4	10.0	10	90
	5	12.0	10	90
	6	12.1	2	98
	7	16.0	2	98
	8	16.1	85	15
	9	20.0	85	15
Infection volume	5 μL			
Flow rate	300 μL/min			

σ : The standard deviation of response, S: The slope of the calibration curve

검출된 농약의 회수율은 78.15-110.05%, LOD는 0.002-0.005 mg/kg, LOQ는 0.005-0.016 mg/kg이며, 검량선의 상관계수는 0.9911-0.9999으로 양호한 직선성을 나타냈다. 우리나라에서 허용되는 회수율의 범위는 70-120%이며, 상대 표준편차(relative standard deviation, RSD)는 20%이하이다. 따라서 본 실험은 적절한 분석법으로 시행한 것으로 판단된다.

Results and Discussion

품목별 잔류농약 검출

충청남도에서 유통되고 있는 과일류 13품목 150건에 대하여 잔류농약 검사를 실시하였다. 그 결과 10품목 63건

의 시료에서 40종(중복 검출 포함)의 잔류농약이 검출되어 42.0%의 검출률을 보였고(Table 6) 검출된 잔류농약 모두 식품의약품안전처에서 고시한 잔류농약허용기준에 따라 판정하였다. 잔류농약 허용기준에서 해당농산물 기준이 설정되어 있지 않은 농산물에 대해서는 유사한 농산물의 최저기준을 적용하여 판정하였다. 그 결과 모두 기준 이하였다. 이를 소분류로 나누어 비교해 보면, 감귤류에서 55.2%로 가장 높은 검출률을 보였고 인과류 41.3%, 장과류 38.7% 그리고 핵과류 36.0% 순으로 나타났으며, 표본은 작았지만 열대과일류에서는 잔류농약이 검출되지 않았다.

2014년 인천지역 유통 과일 중 잔류농약 검출률 45.1%¹³⁾, 2015년 국내 다소비 농산물 중 과실류의 잔류농약 검출률 43.2%와 비슷한 검출률을 보였고¹⁴⁾, 2015년 서울시에서 발표된 과일류의 농약 검출률 14.9%보다는 높은 검출률을 보였다¹⁵⁾, 감귤류에서는 감귤 29건 중 16건(55.2%)에서 잔

Table 5. Validation parameters of the analytical methodologies for pesticides

No	Pesticides	Recovery (%)	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)	Correlation coefficient
1	Acetamiprid	106.21±1.10	0.005	0.016	0.9911
2	Azoxystrobin	103.33±1.61	0.004	0.013	0.9983
3	Bifenthrin	97.61±8.66	0.004	0.014	0.9916
4	Boscalid	83.32±6.18	0.005	0.016	0.9996
5	Chlorantraniliprole	82.64±3.41	0.004	0.013	0.9984
6	Chlorfenapyr	92.48±5.11	0.002	0.007	0.9992
7	Chlorothalonil	101.36±6.78	0.005	0.017	0.9963
8	Chlorpyrifos	100.11±9.45	0.003	0.010	0.9994
9	Cyflufenamid	78.15±1.44	0.003	0.008	0.9978
10	Cypermethrin	99.45±8.37	0.002	0.008	0.9988
11	Cyprodinil	79.64±5.87	0.002	0.007	0.9991
12	Deltamethrin	88.44±1.93	0.002	0.007	0.9992
13	Dimethomorph	104.54±6.39	0.003	0.010	0.9997
14	Fenpropathrin	91.78±6.84	0.002	0.007	0.9957
15	Fenvalerate	82.48±5.49	0.003	0.012	0.9997
16	Flonicamid	100.14±9.41	0.003	0.009	0.9945
17	Flubendiamide	79.94±7.68	0.004	0.013	0.9951
18	Fludioxonil	101.44±8.23	0.002	0.006	0.9967
19	Flufenoxuron	96.32±4.97	0.004	0.012	0.9945
20	Fluquinconazole	93.06±7.42	0.004	0.010	0.9996
21	Furathiocarb	85.08±4.68	0.003	0.010	0.9994
22	Iprodione	98.50±1.36	0.002	0.006	0.9997
23	Kresoxim-methyl	78.67±1.95	0.004	0.013	0.9966
24	Lufenuron	79.12±1.13	0.003	0.009	0.9991
25	Metconazole	110.05±1.66	0.003	0.008	0.9995
26	Methidathion	98.06±2.44	0.002	0.005	0.9994
27	Methomyl	99.96±1.08	0.003	0.009	0.9984
28	Methoxyfenozide	100.02±1.84	0.005	0.019	0.9996
29	Novaluron	89.46±7.34	0.002	0.007	0.9999
30	Phenthoate	102.38±1.67	0.004	0.010	0.9976
31	Procymidone	100.06±2.06	0.003	0.009	0.9994
32	Pyraclostrobin	92.46±2.18	0.003	0.009	0.9996
33	Pyridalyl	99.30±9.38	0.002	0.006	0.9977
34	Spiromesifen	78.88±5.46	0.002	0.005	0.9996
35	Teflubenzuron	106.33±7.16	0.003	0.008	0.9994
36	Thiacloprid	103.07±1.80	0.002	0.006	0.9991
37	Tiamethoxam	94.48±7.64	0.004	0.010	0.9990
80	Tralomethrin	96.58±1.80	0.004	0.013	0.9999
39	Trifloxystrobin	104.00±5.12	0.002	0.006	0.9995
40	Tiamethoxam	79.07±4.33	0.004	0.012	0.9999

^{a)}LOD: Limit of detection

^{b)}LOQ: Limit of quantification

Table 6. Sample number and detection rate of pesticide residues in fruits

Type	Item	No. of analysis	No. of detection (%)
Citrus fruits	Mandarin	29	16(55.2)
	Apple	31	21(67.7)
Pome fruits	Persimmon	16	2(12.5)
	Pear	15	2(13.3)
	Quince	1	1(100.0)
	Total	63	26(41.3)
Berry fruits	Grape	21	9(42.9)
	Strawberry	8	2(25.0)
	Chinese matrimony vine	2	1(50.0)
	Total	31	12(38.7)
Stone fruits	Peach	16	8(50.0)
	Plum	4	1(25.0)
	Jujube	2	0(0.0)
	Schisandra	2	0(0.0)
	Apricot	1	0(0.0)
	Total	25	9(36.0)
Tropical fruits	Kiwi	2	0(0.0)
Total		150	63(42.0)

류농약이 검출되었고, 인과류 중 사과는 31건 중 21건 (67.7%)에서 잔류농약이 검출되었으며, 배는 15건 중 2건 (13.3%), 감은 16건 중 2건(12.5%), 모과는 수거된 1건에서 잔류농약이 검출되었다. 장과류 중 포도는 21건중 9건 (42.9%)이, 구기자는 2건 중 1건(50.0%), 딸기는 8건 중 2건(25.0%)이 검출되었다. 핵과류 중 복숭아는 16건 중 8건(50%)이 검출되었고, 자두는 4건 중 1건(25.0%)에서 잔류농약이 검출되었으며 오미자, 대추, 살구에서는 잔류농약이 검출되지 않았다.

감귤과 사과의 검출률이 특히 높은데 2014년 보고된 자료에 따르면 과수류의 단위면적당 농약사용량은 감귤이 가장 많았고¹⁶⁾, 다음으로는 사과, 배, 복숭아, 단감 순으로 많았다. 또한 감귤은 수확 전·후로 농약이 광범위하게 사용되고, 저장 유통 과정에서 부패 방지를 위해 많은 농약을 사용하고 있는 실정이며¹⁷⁾, 사과의 경우 재배기간이 길고 병해충 제거를 위해 지속적으로 사용하기 때문으로 생각된다.

농약별 잔류농약 검출

조사대상 과일의 농약별 검출 종류를 살펴보면, 잔류농약 195종을 분석한 결과, 중복 검출된 농약을 제외하고 40종의 농약이 182회 검출되었다. 살충제 사용은 103회 (56.6%), 살균제 74회(40.7%), 제초제 5회(2.7%)로 살충제가 가장 많이 검출되었으며 살비제, 생장조절제는 검출되지 않았다. 이는 과일류 재배 농가가 병해방제 보다는 해

충방제에 더 많은 농약을 사용하는 것으로 생각된다. 검출빈도가 높은 농약은 bifenthrin(21회), pyraclostrobin(17회), novaluron(13회), boscalid(10회), chlorfenapyr(9회), trifloxystrobin(9회), furathiocarb(9회), acetamiprid(8회), chlorpyrifos(8회), deltamethrin(6회), chlorothalonil(5회), kresoxim-methyl(5회), fenpropathrin(4회), metconazole(4회), methomyl(4회), phenthoate(4회), procymidone(4회) 순이었으며, 그 이외 검출 농약으로는 azoxystrobin, chlorantraniliprole, cypermethrin, fenvalerate, iprodione, teflubenzuron, tebufenozide 등이었다. 검출된 63건의 과일류를 분석한 결과 47건(74.6%)의 시료에서 2종 이상의 잔류농약이 동시에 검출되었으며, 13건(20.6%)에서 2종 농약, 11건(17.5%)에서 3종 농약, 10건(15.9%)에서 4종 농약, 7건(11.1%)에서 5종 농약이 검출되었고 5건(7.9%)에서 6종 이상의 농약이 검출되었다. 6종 이상의 농약이 검출된 시료는 모두 사과였다. 이처럼 2종 이상의 농약을 사용하는 것은 단일제 농약을 반복해서 사용하기 보다는 혼합제 농약을 사용함으로써 재배기간 동안 발생하는 병해충을 효과적으로 방제하고 살충·살균제의 동시사용으로 상승효과와 살포회수, 살포주성분량 감소 등으로 노동력과 재료비 절감 효과를 높일 수 있다고 알려져 있다^{18,19)}.

과일별 잔류농약 검출

과일류에서 검출된 잔류농약의 종류 및 검출농도는 Table

Table 7. Pesticide levels detected in fruits in this study

Group	Item (No. of sample)	Frequency of detection	Pesticide (No. of detection)	Detection range (mg/kg)	MRL (mg/kg)
Pome fruits	Apple (31)	21	Bifenthrin (10)	0.015-0.057	0.5
			Furathiocarb (9)	0.049-0.083	0.5
			Pyraclostrobin (8)	0.029-0.051	2.0
			Trifloxystrobin (7)	0.019-0.105	0.7
			Chlorothalonil (5)	0.017-1.608	2.0
			Novaluron (5)	0.012-0.067	1.0
			Acetamiprid (4)	0.016-0.032	0.3
			Metconazole (4)	0.018-0.038	1.0
			Deltamethrin (4)	0.018-0.022	0.5
			Boscalid (4)	0.016-0.058	1.0
			Teflubenzuron (3)	0.026-0.180	1.0
			Methomyl (3)	0.010-0.019	2.0
			Fenpropathrin (3)	0.018-0.033	1.0
			Chlorantraniliprol (2)	0.015-0.038	1.0
			Iprodione (2)	0.043-0.057	5.0
			Lufenuron (2)	0.017-0.019	0.3
			Chlorpyrifos (1)	0.043	1.0
			Flonicamid (1)	0.015	0.7
			Flubendiamide (1)	0.053	1.0
			Flufenoxuron (1)	0.019	0.7
			Fluquinconazole (1)	0.023	2.0
	Kresoxim-methyl (1)	0.013	2.0		
	Pyridalyl (1)	0.097	1.0		
	Tiamethoxam (1)	0.013	0.5		
	Thiacloprid (1)	0.017	0.7		
	Tralomethrin (1)	0.019	0.5		
	Persimmon (16)	2	Boscalid (1)	0.016	1.0
			Trifloxystrobin (1)	0.028	0.7
	Pear (15)	2	Chlorpyrifos (1)	0.021	1.0
			Spirodiclofen (1)	0.010	1.0
	Quince (1)	1	Bifenthrin (1)	0.010	0.5
			Chlorfenapyr (1)	0.026	1.0
			Deltamethrin (1)	0.015	0.5
		Fenpropathrin (1)	0.080	0.5	
		Fenvalerate (1)	0.037	2.0	
Berry fruits	Grape (21)	9	Kresoxim-methyl (4)	0.347-0.742	5.0
			Procymidone (4)	0.024-0.132	2.0
			Pyraclostrobin (4)	0.019-0.025	3.0
			Boscalid (3)	0.014-0.042	5.0
			Chlorfenapyr (2)	0.020-0.164	2.0
			Azoxystrobin (1)	0.075	3.0

Table 7. (Continued) Pesticide levels detected in fruits in this study

Group	Item (No. of sample)	Frequency of detection	Pesticide (No. of detection)	Detection range (mg/kg)	MRL (mg/kg)
Berry fruits	Grape (21)	9	Chlorantraniliprole (1)	0.027	2.0
			Dimethomorph (1)	0.016	2.0
			Fenvalerate (1)	0.014	1.0
			Fluquinconazole (1)	0.020	1.0
			Trifloxystrobin (1)	0.013	2.0
	Strawberry (8)	2	Boscalid (1)	0.050	5.0
			Chlorfenapyr (1)	0.028	0.5
			Fludioxonil (1)	0.020	2.0
			Spiromesifen (1)	0.155	0.5
	Chinese matrimony vine (2)	1	Bifenthrin (1)	0.015	0.5
			Chlorpyrifos (1)	0.037	0.5
			Cypermethrin (1)	0.134	5.0
			Fenvalerate (1)	0.025	1.0
	Citrus fruits	Mandarin (29)	16	Novaluron (8)	0.023-0.149
Chlorfenapyr (5)				0.017-0.413	1.0
Phenthoate (4)				0.058-0.314	1.0
Acetamiprid (3)				0.021-0.113	0.5
Bifenthrin (3)				0.015-0.031	0.5
Chlorpyrifos (3)				0.018-0.041	1.0
Tebufenozide (3)				0.022-0.034	1.0
Cyflufenamid (2)				0.015-0.053	1.0
Pyraclostrobin (2)				0.011-0.021	2.0
Methidathion (1)				0.010	0.01
Cypermethrin (1)				0.213	2.0
Cyprodinil (1)				0.014	1.0
Stone fruits				Peach (16)	8
	Chlorpyrifos (2)	0.018-0.136	0.5		
	Pyraclostrobin (2)	0.023-0.084	1.0		
	Acetamiprid (1)	0.148	1.0		
	Azoxystrobin (1)	0.916	2.0		
	Boscalid (1)	0.246	1.0		
	Deltamethrin (1)	0.015	0.5		
	Iprodione (1)	0.275	2.0		
	Plum (4)	1	Flubendiamide (1)	0.164	0.7
			Methomyl (1)	0.031	5.0
			Thiacloprid (1)	0.136	1.0
			Azoxystrobin (1)	0.133	1.0
			Bifenthrin (1)	0.023	0.1
			Cypermethrin (1)	0.574	1.0
			Pyraclostrobin (1)	0.172	1.0

7과 같으며, 사과에서는 bifenthrin, furathiocarb, pyraclostrobin, trifloxystrobin, chlorothalonil, novaluron 등 26종의 잔류농약이 검출되었고 감에서는 boscalid, trifloxystrobin 배에서는 chlorpyrifos, spirodiclofen, 모과에서는 bifenthrin, chlorfenapyr, deltamethrin, fenpropathrin, fenvalerate가 검출되었고 이 중 fenpropathrin는 모과 기준이 설정되어 있지 않아 유사농산물 최저기준인 0.5 mg/kg을 적용으로 적합 이었지만, PLS 적용 시 부적합 대상이었다. 인과류 중 사과에서는 복숭아순나방, 노린재류, 일막이 나방 등 주요 해충 방제하기 위해 사용하는 bifenthrin (살충제), furathiocarb (살충제)가 갈색무늬병, 곁무늬씩음병, 탄저병 방제를 위한 pyraclostrobin (살균제)의 검출횟수가 높았다. 포도에서는 kresoxim-methyl, procymidone, pyraclostrobin, boscalid 등 11종의 잔류농약이 검출되었고, 딸기는 boscalid, chlorfenapyr, fludioxonil, spirodiclofen이 검출되었으며, 구기자에서는 bifenthrin, chlorpyrifos, cypermethrin, fenvalerate가 검출되었다. 장과류에서는 잭빛곰팡이, 갈색무늬병 등의 예방을 위한 살균제의 검출빈도가 높았으며 감귤에서는 novaluron, chlorfenapyr, phenthoate, acetamiprid, bifenthrin 등 12종의 잔류농약이 검출되었고, 수확 전 해충 방제를 위해 사용하는 novaluron, chlorfenapyr, phenthoate 등이 다빈도로 검출되었으며, 수확 후 저장·유통과정에서 생기는 부패 변질을 방지하기 위한 bifenthrin, chlorpyrifos, tebufenozide 등이 검출되었다. 복숭아는 bifenthrin, chlorpyrifos, pyraclostrobin 등 11종의 잔류농약이 검출되었으며 자두는 azoxystrobin, bifenthrin, cypermethrin, pyraclostrobin이 검출되었다. 과일별 검출된 다빈도 잔류농약 검출수는 사과(26종), 감귤(12종), 포도(11종), 복숭아(11종) 순으로 사과에서 가장 많은 종류의 잔류농약이 검출되었고, 2012년에 발표한 경기도 유통과실류 잔류농약 위해평가 결과와 유사하였다²⁰⁾.

본 연구는 충남지역에서 유통되는 과일류에 대해 잔류농약 실태를 평가하였다. 그 결과 잔류농약이 검출된 과일 모두 기준치 이하였고 공중보건에 심각한 위협에 노출될 수준은 아니었지만 다양한 농약이 과일류에 잔류하고 있음을 확인 하였다. 이에 따라 과일에서 잔류농약을 지속적으로 모니터링하여 잔류농약 오염수준을 인지하는 것은 공중보건학적으로 매우 중요하며, 향후 잔류농약의 관리를 위한 중요한 자료로 사용될 수 있을 것이다.

국문요약

본 연구에서는 2018년 충남에서 유통되는 과일류에 대한 잔류농약 실태를 조사하여 보고하고자 한다. 유통 과일류 150건을 실험대상으로 식품공전 다중농약대성분 분석법(제2법)으로 분석이 가능한 195종의 잔류농약을 실험하였다. 150건의 과일 시료 중 63건에서 40종의 잔류농약

이 검출되었으며, 검출률은 42.0%였다. 각 과일의 잔류농약 검출률은 감귤류(55.2%), 인과류(41.3%), 장과류(38.7%), 핵과류(36.0%) 순이었으며 표본이 작지만 열대과일에서는 잔류농약이 검출되지 않았다. 검출빈도가 높은 과일은 사과 21회, 감귤이 16회로 다른 과일에 비해 높은 검출빈도를 보였으며, 검출빈도가 가장 높은 농약은 bifenthrin(21회), pyraclostrobin(17회), novaluron(13회)로 나타났다. 잔류농약이 검출된 시료 중 74.6%의 시료에서 2종 이상의 동시에 검출되었다. 잔류농약이 검출된 63건의 과일 모두 잔류허용기준 이하로 안전한 수준으로 평가되었으나, 잔류농약 검출률이 높고, 농약의 종류가 다양해지고 있어 지속적으로 모니터링이 필요할 것으로 판단된다.

References

1. Korea Rural Economic Institute., Agricultural prospects 2017, Korea, 523-525 (2017).
2. Ismail, T., Sestili, P., Akhtar, S., Pomegranate peel and fruit extracts, a review of potential anti-inflammatory and anti-infective effects. *J. Ethnopharmacol.*, **143(2)**, 397-405 (2012).
3. Key, T.J., Allen, N.E., Spencer, E.A., Travis, R.C., The effect of diet on risk of cancer. *The Lancet.*, **360(9336)**, 861-868 (2002).
4. Vieira, A.R., Vingeliene, S., Chan, D.S.M., Aune, D., Abar, L., Rosenblatt, D.N., Greenwood, D.C., Norat, T., Fruits, vegetables, and bladder cancer risk: a systematic review and meta-analysis. *Cancer Med.*, **4(1)**, 136-146 (2015).
5. Woo, H.D., Lee, J.K., Han, G.D., Consumer awareness survey on safety management of pesticide residue. *J. Food Sci. Ind.*, **43(2)**, 24-40 (2010).
6. Mostafalou, S., Abdollahi, M., Pesticides and human chronic diseases: evidences, mechanisms, and perspectives. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **268(2)**, 157-177 (2013).
7. Hu, R., Huang, X., Huang, J., Li, Y., Zhang, C., Yin, Y., Chen, Z., Jin, Y., Cai, J., Cui, F., Long- and short- term health effects of pesticide exposure: A cohort study from china. *PLoS one*, **10(6)**, e0128766 (2015).
8. Rural Development Administration National Institute of Agricultural Sciences., Pesticide Registration status, Korea, (2017).
9. Kim, H.Y., Lee, S.Y., Kim, C.G., Choi, E.J., Lee, E.J., Jo, N.K., 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).
10. Jeon, Y.H., Hwang, J.I., Ahn, J.W., Kim, H.Y., Do, J.A., Oh, J.H., Hwang, I.G., Im, M.H., Lee, J.K., Lee, Y.D., Kim, J.E., Multiresidue analysis method for determination of unregistered organophosphorus pesticides in Korea for imported agri-food. *Korean J. Environ. Agric.*, **31(3)**, 277-285 (2012).
11. Ministry of Food and Drug Safety., Ministry of Food and Drug Safety Notification (No. 2017-57) (2017).

12. Ministry of Food and Drug Safety., Analytical Manual for Pesticide Residues in Foods, 5th Ed., Korea (2017).
13. Chung, S.J., Kim, H.Y., Kim, J.H., Yeom, M.S., Cho, J.H., Lee, S.Y., Monitoring of pesticide residues and risk assessment in some fruits on the market in Incheon, Korea. *Korean J. Environ. Agric.*, **32(2)**, 111-120 (2014).
14. Kang, N.S., Kim, S.C., Kang, Y.J., Kim, D.H., Jang, J.W., Won, S.R., Hyun, J.H., Kim, D.G., 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).
15. Park, K.A., Lee, J.S., Jung, S.Y., Jo, S.A., Kim, N.H., Kim, Y.H., Park, H.W., Ryu, H.J., Lee, J.M., Yu, I.S., Jung, K., Monitoring of pesticide residues in peel, fruit and pulp of tropical, citrus, and pome fruits. *Rep. S.I.H.E.*, **51**, 71-82 (2015).
16. Ha, H.Y., Park, S.E., You, A.S., Gil, G.H., Park, J.E., Lee, I.Y., Park, K.Y., Ihm, Y.B., Survey of pesticide use in leaf and fruit vegetables, fruits, and rice cultivation areas in Korea. *Weed Turf. Sci.*, **5(4)**, 203-212 (2016).
17. Choi, S.J., Kim, E.J., Lee, J.I., Cho, I.S., Park, W.H., Hwang, I.S., Kim, M.S., Kim, G.H., Determination of post-harvest fungicide in citrus fruits using LC-MS. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **45(4)**, 409-415 (2013).
18. Lee, J.B., Jeong, M.H., Sung, H.J., Lee, H.K., Yang, J.S., Acute toxicity response caused by mixture or tank of several insecticides. *Korean J. Pestic. Sci.*, **5(4)**, 57-61 (2001).
19. Musch, A., Toxicity of mixtures. *Toxicology: Principles and applications*, CRC Press, Boca Raton, 270-287 (1996).
20. Do, Y.S., Kim, J.B., Kang, S.H., Kim, N.Y., Um, M.N., Park, Y.B., Oh, M.S., Yoon, M.H., Risk assessment of pesticide residues in fruits collected in Gyeonggi-do, Korea from 2006 to 2010. *Korean J. Pestic. Sci.*, **6(2)**, 85-97 (2012).