

서울 강서지역 유통 콩나물 및 숙주나물중 카벤다짐 잔류실태 조사 및 위해성 평가

황래홍* · 박성규

서울특별시 보건환경연구원

Monitoring and Risk Assessment of Carbendazim Residues in Soybean Sprout and Mungbean Sprout from Markets in Western Seoul

Lae-hong Hwang* and Sung-kyu Park

Seoul Metropolitan Government Research Institute of Public Health and Environment

(Received July 22, 2019/Revised August 13, 2019/Accepted August 20, 2019)

ABSTRACT - This study was conducted to monitor the carbendazim residues in soybean and mungbean sprouts using LC-MS/MS method. Eighty-two samples were collected from markets in western Seoul. No carbendazim was detected in mungbean sprouts, however, it was detected in 6 among 59 soybean sprout samples showing a 10.2% of detection rate. Among these 6 carbendazim- detected soybean sprout samples, five exceeded the maximum residue limit presenting 83.3% of violation rate. The mean concentration in the detected samples was 0.063 mg/kg (0.012 ~ 0.104 mg/kg) and 5 of the 6 detected samples came from bulk sold products. None of the samples came from domestic products; three were from imported products and 3 were from unidentified sources. Risk assessment for the carbendazim from soybean sprout dietary intake was deemed safe and at less than 1 %Acceptable Daily Intake

Key words : Carbendazim, Soybean sprout, Pesticide, LC-MS/MS

콩나물과 숙주나물은 비타민과 무기질의 공급원으로서, 식생활의 서구화로 인해 고지방 고칼로리 위주의 식사를 하게 되는 현대인에게 균형잡힌 영양을 제공할수 있는 식품이다¹⁾.

콩나물에는 비타민 C와 아스파라긴산이 풍부하게 함유되어 있어 우리 몸에서 알코올을 해독하는데 도움을 줄수 있으며, 다량의 섬유소가 함유되어 있으므로 숙변 완화 및 변비 예방에 효과가 있는 것으로 알려져 있다²⁾. 숙주나물의 경우에도 섬유소가 풍부하고 열량이 낮으며 지방대사에 관여하는 비타민 B₂가 들어있어 비만인 사람들의 다이어트에 좋은 것으로 알려져 있다³⁾.

콩나물과 숙주나물은 대두와 녹두를 발아시켜 싹을 틔운 것으로 과거에는 소규모로 재배하여 왔으나 점차 대규모로 생산 보급되고 있는데 이 과정에서 일부 재배업자들은 부패를 방지 하거나 성장을 촉진하기 위하여 종자소독제를 사용하고 있는 것으로알려져 있다¹⁾. 콩나물에 사용

되는 대표적 종자소독제인 카벤다짐은 곡류 및 과실재배 등에 광범위하게 사용되는 벤지미다졸계 침투성 살균제로서 미국에서는 이들 벤지미다졸계 농약이 잔독성, 기형독성, 발암성 등에 대한 논란이 계속되고 있다⁴⁻⁵⁾.

일반적으로 잔류농약은 생산성 증진과 농작물 재배의 편의성 등으로 인해 없어서는 안 될 중요한 약제로 사용되고 있으나 오남용의 경우 농산물에 잔류하여 인체에 유해를 끼칠 우려가 있으므로 이들 농약에 대한 철저한 사후관리와 감시체계는 반드시 필요하다⁶⁻⁷⁾.

현재까지 국내에서 콩나물에 대한 카벤다짐의 잔류실태 파악이나 위해도 평가에 대한 보고는 전무한 실정이다.

이에 본 연구에서는 최근 정밀분석에 많이 사용되고 있는 LC-MS/MS를 이용하여 서울시 강서지역 대형유통점 및 재래시장에서 유통중인 콩나물과 숙주나물에 대한 카벤다짐의 잔류실태를 조사하고 그 위해성을 평가하여 안전먹거리 확보를 위한 기초자료로 활용코자 한다.

*Correspondence to: Lae-hong Hwang, Seoul Metropolitan Government Research Institute of Public Health and Environment, 30, Janggunmaeul 3-gil, Gwacheon-si, Gyeonggi-do, 13818, Korea
Tel: 82-2-2640-6600, Fax: 82-2-2640-6604
E-mail: chadoli64@seoul.gov.kr

Materials and Methods

시험재료

2019년 1월 부터 6월 까지 서울시 일부 대형유통매장

Table 1. Sample collection

Commodity	No. of samples	Market	No. of samples	Origine	No. of samples
Soybean sprout	59	Retail store	44	Import	15
		Traditional market	15	Domestic	13
				Unknown	31
Mungbean sprout	23	Retail store	16	Import	8
		Traditional market	7	Domestic	4
				Unknown	11

및 재래시장에서 유통하는 콩나물과 숙주나물 82건(Table 1)을 수거하여 카벤다짐 분석에 사용하였다.

수거시 개별 포장제품은 100 g 단위 3개, 비포장 제품의 경우 각각 약 300 g씩을 구매하여 실험에 사용하였는데 대형유통매장의 경우 포장제품을, 재래시장의 경우 모두 비포장 제품을 수거하여 시험재료로 사용하였다.

시약 및 장비

카벤다짐 분석에 사용되는 표준품은 Dr. Ehrenstoffer GmbH (99.5%, Augsburg, Germany)에서 구입하여 methanol로 100 mg/kg의 농도로 제조하여 표준원액으로 사용하였다.

표준원액은 -20°C 이하에서 냉동 보관하고 사용 시 0.1% formic acid 와 5 mM ammonium formate in methanol/water (5/5, v/v) 으로 희석하여 표준용액으로 사용하였다. 분석에 사용되는 acetonitrile은 J.T. Baker (Phillipsburg, NJ, USA)사의 HPLC grade 제품을 사용 하였으며, methanol 과 dichloromethane은 KANTO CHEMICAL (Tokyo, Japan)에서 구입한 잔류농약용을 사용하였다. sodium chloride 와 formic acid 는 JUNSEI (Tokyo, Japan)사의 시약특급을 사용하였으며, ammonium formate (97%) 는 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA)사 제품을 구입하여 사용하였다.

전처리에 사용된 NH₂ SPE (solid-phase extraction) cartridge (1000 mg/6 mL)는 Phenomenex (Torrance, CA, USA)사의 제품을 사용하였으며, 시료의 분쇄와 균질화를 위해 Robot coupe 와 Omni macro homogenizer (Omni, Kennesaw, GA, USA)를 사용하였다. 추출시료의 원심분리에는 Thermo Scientific (Am-Kalkberg, Germany)사의 ST16 centrifuge 를 사용하였다. 시험에 사용된 초자기구, 마이크로 피펫 및 전자저울은 모두 교정 받은 제품을 사용 하였으며, 분석에 사용된 LC-MS/MS 는 Agilent (Banden-Wrttemberg, Germany)사의 6495 Triple Quad LC/MSMS 제품을 사용 하였다.

분석방법

카벤다짐의 분석은 황 등⁸⁾의 LC-MS/MS 분석법을 사용하여 분석하였는데, 시료의 전처리에는 Fig. 1와 같이 수행

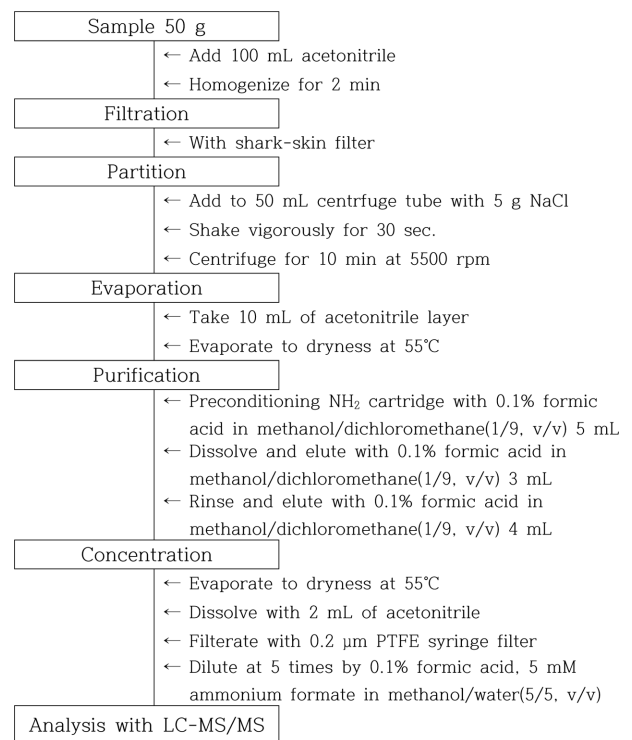


Fig. 1. Schematic sample preparation diagram for carbendazim analysis.

하였고 분석에 사용된 LC-MS/MS의 기기조건은 Table 2와 같다.

분석시 정성 및 정량분석을 동시에 진행하기 위해 질량 분석기를 통과한 precursor ion 으로 부터 생성되는 product ion 2개를 선정 하였으며, 이들 이온 중 강도가 높은 이온을 정량분석 이온으로 설정하고, 다른 이온을 정성분석 이온으로 설정하여 MRM (multiple reaction monitor)을 통한 positive mode 로 분석을 실시하였다 (Table 3).

위해성 평가

위해성 평가는 식품의약품안전처 고시 위해평가 방법 및 절차 등에 관한 규정(식품의약품안전처 고시 제2018-101

Table 2. Analytical conditions of LC-MS/MS

Instrument	Agilent Technologies 6495 Triple Quad LC/MS		
Ionization mode	Electrospray ionization(AJS ESI, positive)		
Capillary voltage	4000 v		
Drying gas flow	11 L/min		
Drying gas temp.	250°C		
Nebulizer gas	45 psi		
Sheath gas flow	12 L/min		
Sheath gas temp.	350°C		
Scan type	MRM(multiple reaction monitoring)		
Column	poroshell 120 EC-C18(3.0×50mm, 2.7 μm)		
Column oven	40°C		
Injection vol.	1 μL		
Flow rate	0.5 mL/min		
Mobile phase	A: 0.1% formic acid, 5mM ammonium formate in water B: 0.1% formic acid, 5mM ammonium formate in methanol		
Gradient program	Time(min)	A(%)	B(%)
	0.0	90	10
	0.5	90	10
	2.0	50	50
	3.0	5	95
	7.0	5	95
	7.5	90	10
	13.0	90	10

Table 3. Analytical conditions of the multiple reaction monitor (MRM) transitions

Compound name	RT (min)	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	Fragmentor (V)	CE (V)	CA (V)	polarity
Carbendazim	2.2	192.1	160.1	380	15	5	positive
Carbendazim	2.2	192.1	132.1	380	35	5	positive

RT = Retention time

CE = Collision energy

CA = Cell Accelerator

호) 에 따른 평가방법 및 김 등⁹⁾의 논문을 참고하여 콩나물에 대한 위해성 평가를 실시하였다.

세부평가방법은 먼저 콩나물과 숙주나물에서 검출된 카벤다짐의 평균잔류량을 구하고 이들로부터 구한 일일섭취 추정량(Estimated Daily Intake, EDI)을 1일 섭취허용량(Acceptable Daily Intake, ADI) 으로 나누어 구한 %ADI 로 위해평가를 실시하였다.

Results and Discussion

카벤다짐 검출현황

2019년 1월에서 6월 동안 서울 강서지역에서 유통하는

콩나물 59건과 숙주나물 23건 등 총 82건을 수거하여 카벤다짐을 분석한 결과 숙주나물에서는 카벤다짐이 검출되지 않았으며 콩나물에서는 6건에서 카벤다짐이 검출되어 10.2%의 검출율을 나타내는 것으로 조사 되었다(Table 4, Fig. 2).

검출된 카벤다짐의 농도는 최소 0.012 mg/kg, 최대 0.104 mg/kg, 이었으며 평균 0.063 mg/kg 이었다. 검출된 카벤다짐의 농도가 μg/kg의 소량 농도로 검출된 것은 연속적인 물 공급으로 인해 씻겨나가는 콩나물의 재배방식에 기인한 것으로 추정되며 따라서 콩나물에서 카벤다짐을 분석하기 위해서는 일반 HPLC 방법에 비해 감도가 월등한 LC/MS/MS 방법¹⁰⁻¹⁶⁾을 이용하여야 한다는 것을 확

Table 4. Detection of carbendazim residues in soybean and mungbean sprouts

products	No. of sample detected	No. of sample over MRL	Detectionrange (mgkg ⁻¹)	MRL (mgkg ⁻¹)
soybean sprout	6	5	0.012~0.104	0.02*
mungbean sprout.	-	-	-	0.02*

* It is one-tenth MRLs, Because carbendazim MRLs are 0.2 (mgkg⁻¹) set in soybean (including mung bean)¹⁷.

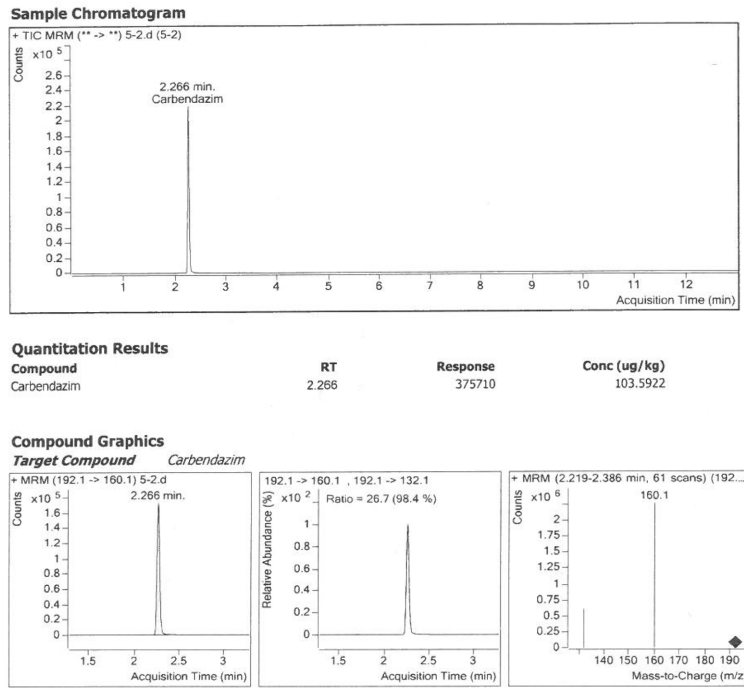


Fig. 2. Mass chromatogram of carbendazim in soybean sprout.

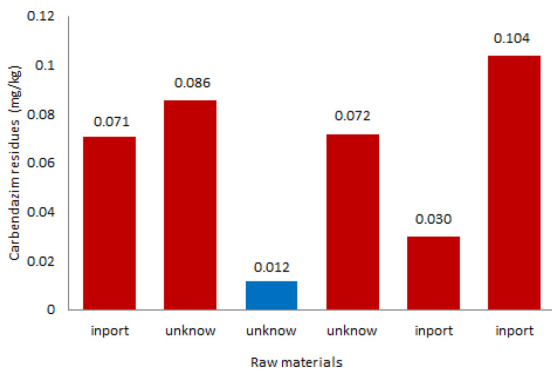


Fig. 3. Detection of carbendazim residues in soybean sprouts by raw materials.

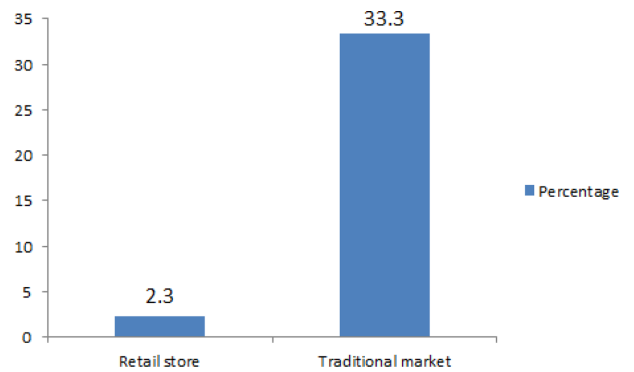


Fig. 4. Percentage of carbendazim residues in soybean sprouts by markets.

인할수 있었다. 본 조사에서 사용된 LC/MS/MS 방법에 의한 검출한계는 0.001 mg/kg이었다⁸⁾.

카벤다짐이 검출된 콩나물의 원료수입국은 중국 등 수입산이 3건, 출처 불명이 3건으로 국내산으로 표시된 제품은 없는 것으로 조사되었다(Fig. 3).

카벤다짐 허용기준을 초과하여 검출된 콩나물은 전체 콩

나물 59건중 5건으로 8.5%의 부적율을 나타내는 것으로 조사 되었으며, 검출 건수에 대비해 83.3%의 높은 부적율을 보이는 것으로 조사 되었는데 이는 콩나물에 대한 카벤다짐의 허용기준이 낮아서 일단 검출되면 부적합 가능성이 높다는 것을 알수 있었다.

검출된 콩나물을 수거장소별로 보면 재래시장의 비포장

Table 5. Exposure assessment of residual carbendazim in soybean sprout

Classification	No. of assessment	Average concentration ^{a)} (mg/kg)	EDI ^{b)} (mg/day/person)	ADI ^{c)} (mg/55kg/day)	%ADI ^{d)}
All sample	59	0.0068051	1.23853E-06	0.03	0.0041
Detected sample	6	0.0625	1.1375E-05	0.03	0.0379

a) Average concentration (mg/kg)={ (Number of sample below LOD×1/2 LOD)+∑(detected concentration) } / number of total sample

b) EDI (mg/day/person)=average concentration(mg/kg)×daily dose of soybean sprout (kg/day/person)

c) ADI (mg/55kg/day)=ADI (mg/kg b.w./day)×55 kg

d) %ADI = EDI/ADI×100

제품이 15건중 5건(검출률 33.3%)으로 대부분을 차지했으며 대형 유통점에서 판매되는 포장제품은 44건중 1건(검출률 2.3%)으로 조사 되었는데(Fig. 4) 이 경우도 개별포장이 아닌 박스단위 포장으로서 소형으로 개별포장된 제품에서는 카벤다짐이 전혀 검출되지 않았다. 따라서 카벤다짐 잔류로 인한 위해성 우려는 재래시장에서 무게 단위로 판매되는 비포장 콩나물이 문제가 될 것으로 생각된다.

콩나물에서의 위해성 평가

콩나물에 대한 위해성 평가는 식품의약품안전처 고시와 김 등⁹⁾의 방법을 참고하여 실시하였는데 콩나물에서 검출된 카벤다짐의 평균잔류량 으로부터 구한 일일섭취추정량(EDI)을 1일 섭취허용량(ADI) 으로 나누어 구한 %ADI 로 위해평가를 실시하였다.

EDI 산출시 콩나물의 1일평균섭취량은 2014년 국민영양통계(2016.12 한국보건산업진흥원)를 참고하여 10.01 g/day 적용하였으며, ADI 는 식품의약품안전처의 카벤다짐 위해평가사례 및 농산물의 농약 잔류허용기준¹⁷⁾를 참고하여 0.03 mg/kg body weight/day을 적용하였다.

Table 5에 제시한 바와 같이 콩나물에서 검출된 카벤다짐에 대한 위해평가는 %ADI 로 표현 되는데 본 조사에서는 분석에 사용된 콩나물 59건 전체에 대한 위해평가와 검출된 6건에 대한 위해평가로 나누어 실시하였다.

분석에 사용된 콩나물 59건 전체에 대한 %ADI 값은 0.0041로 매우 낮은 것으로 조사 되었으며 검출된 6건의 콩나물에 대한 %ADI 값 역시 0.0379로 1보다 낮은 값으로 조사되어 카벤다짐이 인체에 미치는 위해도는 안전한 수준인 것으로 평가되었다.

콩나물에 대한 카벤다짐의 위해도가 낮은 것은 전술한 바와 같이 재배방식과 식생활 변화에 따른 소비감소에 기인한 것으로 판단되나 변함없이 시민 식생활에 많이 소비되는 식품이며, 카벤다짐 잔류농약의 검출율이 10%(재래시장의 경우 33%) 정도로 높게 나오고 있어 안전한 먹거리 확보를 위해서는 콩나물에 대한 카벤다짐의 지속적인 모니터링이 필요할 것으로 생각된다.

국문요약

LC/MS/MS를 이용하여 2019년 1월부터 6월까지 서울 강서지역에 유통하는 콩나물 및 숙주나물 82건에 대한 카벤다짐 모니터링을 실시한 결과 숙주나물에서는 카벤다짐이 검출되지 않았으며 콩나물에서는 59건중 6건에서 카벤다짐이 검출되어 10.2%의 검출율을 나타내었다. 카벤다짐이 검출된 콩나물 6건중 5건이 허용기준을 초과하여 검출건수 대비 83.3%의 부적율을 나타내었다. 검출된 카벤다짐의 농도는 최소 0.012 mg/kg, 최대 0.104 mg/kg, 평균 0.063 mg/kg 이었으며 6건중 5건이 재래시장에서 유통되는 비포장 제품이었다. 카벤다짐이 검출된 6건의 원료수입국은 수입산이 3건, 출처불명이 3건 이었으며 국내산으로 표시된 제품은 없었다.

카벤다짐이 검출된 콩나물에 대한 위해성 평가결과 %ADI 값이 1 이하로 인체에 미치는 위해도는 안전한 수준인 것으로 평가되었다.

References

- Kim, Y.G., Park, J.T., Hong, S.S.: Determination and confirmation of the carbendazim residue in soybean sprout. *The Korean Journal of Pesticide Science*, 2(3), 79-84 (1998).
- <https://terms.naver.com/entry.nhn?docId=4367107&cid=42776&categoryId=59916> (accessed 10 July, 2019).
- <https://terms.naver.com/entry.nhn?docId=1993447&cid=48180&categoryId=48248> (accessed 10 July, 2019).
- Lee, J.B., Shin, J.S., Jeong, M. Hye., Park, Y.K., Kang, K.Y.: The Effect of Fungicide Carbendazim on Hepatic detoxication systems of rat. *The Korean Society Of Pesticide Science*, 9(4), 338-346 (2005).
- Lee, J.B., Sung, P.N., Jeong, M.H., Shin, J.S., Kang, K.Y.: Effects of carbendazim on DNA, gene and chromosome. *The Korean Society Of Pesticide Science*, 8(4), 288-298 (2004).
- Kim, I.Y., Uung, Y.M., O, H.S., K, S.T.: Monitoring and risk assessment of pesticide residues in commercial environment-friendly agricultural products distributed using LC-MS/MS in seoul metropolitan area. *Korean J. Food Sci.*

- Technol.*, **47**(3), 306-320 (2015).
7. Tu, O.K., Jung, B.K., Kim, G.S., Jeong, E.G., Kim, J.G., Kim, M.H.: Efficiency of eluting solvents for solid-phase extraction during multiresidue analysis of 16 pesticides in cucumber. *Korean J. Environ. Agric.*, **21**, 90-95 (2002).
 8. Hwang, L.H., Lee, S.D., Kim, J.G., Kim, J.Y., Park, S.H., Kim, J.H., Park, J.H., Han, C.H., Kim, M.S.: Determination of Carbendazim in Commercial Agricultural Products by LC-MS/MS. *J. Food Hyg. Saf.* **32**(2), 1-6 (2017).
 9. Kim, J.Y., Hwang, L.H., Yuk, D.H., Lee, J.K., Park, S.H., Kim, J.H., Park, J.H., Park, J.S., Kim, M.S.: A survey on Residual Characteristics of Triazole Pesticides in Commercial Agricultural Products Collected from Gangseo Area in Seoul and Risk Assessment (2011-2015). *Report of S.I.H.E.* **52**, 107-116 (2016).
 10. Kim, I.Y., Uung, Y.M., O, H.S., K, S.T.: Monitoring and risk assessment of pesticide residues in commercial environment-friendly agricultural products distributed using LC-MS/MS in seoul metropolitan area. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **47**(3), 306-320 (2015).
 11. Chen, H., Liu, X., Wang, C., Wang, Q., Jiang, Y., Yin, P., Zhu, L.: Simultaneous determination of thiophanate-methyl and its metabolite carbendazim in tea using isotope dilution ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Chromatographic Sci.*, **165**, 1-8 (2013).
 12. Dujaković, N., Grujić, S., Radišić, M., Vasiljević, T., Laušević, M.: Determination of pesticides in surface and ground waters by liquid chromatography-electrospray-tandem mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta.* **678**, 63-72 (2010).
 13. Dioumaeva, I.: LC/MS/MS of Fungicides and Metabolites in Orange Juice with Agilent Bond Elut Plexa and Poroshell 120. available at WWW.agilent.com/chem., 1-8 (2012).
 14. Hollosi, L., Bousova, K., Ates, Ebru., Mittendorf, K.: Determination of carbendazim and benomyl residues in oranges and orange juice by automated online sample preparation using TLX-LC-MS/MS. available at www.thermoscientific.com., 2-9 (2012).
 15. Nakamura, M., Furuki, Y., Watanabe, F., Mizukoshi, K., Taniguchi, M., Nemoto, S.: Determination of carbendazim, thiophanate, thiophanate-methyl and benomyl residues in agricultural products by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Food Hyg. Saf. Sci.*, **52**(3), 148-155 (2011).
 16. Bienvenida, G.L., Lucía, J.M., Juan, G.R., Marina, V.P., Laszlo, P., Natividad, R.M., Antonio, M.D.: Study on the occurrence of pesticide residues in fruit-based soft drinks from the EU market and morocco using liquid chromatography-mass spectrometry. *J. Food control*, **26**, 341-346 (2012).
 17. Ministry of Food and Drug Safety: Pesticide MRLs in Agricultural Commodities, available at www.mfds.go.kr., 93 (2019).