



경기도내 유통 생즙 원료 농산물의 잔류농약 실태조사 및 위해성 평가

유경신* · 박포현 · 김기유 · 임부건 · 강민성 · 이유진 · 강충원 · 김운호 · 이선영 · 서정화 · 박용배 · 윤미혜
경기도보건환경연구원 구리농수산물검사소

Monitoring and Risk Assessment of Pesticide Residues in Agricultural Products for Raw Juice in Gyeonggi-Do, Korea

Kyong-Shin Ryu*, Po-Hyun Park, Ki-Yu Kim, Bu-Geon Lim, Min-Seong Kang, You-Jin Lee, Choong-Won Kang,
Youn-Ho Kim, Sun-Young Lee, Jeong-Hwa Seo, Yong-Bae Park, and Mi-Hye Yoon

Guri Agro-fishery Products Inspection Center, Gyeonggi-Do Institute of Health and Environment, Guri, Korea
(Received May 1, 2018/Revised June 6, 2018/Accepted August 10, 2018)

ABSTRACT - This study was conducted to monitor the current status of pesticide residues in a total of 297 agricultural products for raw juice from January 2017 to September 2017. Pesticide residues in samples were analyzed by multiresidue method for the determination of multiclass pesticide with an aim to detect 220 pesticides using GC/ECD, GC/NPD, TOF/MS, LC/PDA, LC/FLD, and LC/MS-MS. The analysis revealed the presence of nine pesticides in 14 samples. The detected pesticides were chlorpyrifos, cyflufenamid, chlorothalonil, pendimethalin, azoxystrobin, pyridalyl, imazalil, fludioxonil and procymidone. The kinds of detected crops were mandarin, carrot, apple, celery, chicory, orange and grape. Risk assessment evaluated human health exposure with the ratio of EDI (Estimated daily intake) to ADI (Acceptable daily intake) of pesticides detected and the range of %ADI (the ratio of EDI to ADI) values was 0.0011~6.7087% and safety level.

Key words : Pesticide residues, Agricultural products, Raw juice, Risk assessment.

WHO (World Health Organization)에 의하면 건강이란 단순히 질병이 없거나 허약하지 않다는 것에 그치지 않고 신체적, 정신적 및 사회적으로 온전한 상태를 뜻한다. 특히 최근에는 웰니스(wellness)란 개념이 정의되어 신체적, 정신적, 감성적, 사회적, 지적 영역에서의 건강한 상태를 추구하기 시작했다. 즉 건강을 유지하면서 삶의 질을 높이기 위한 체계적이고 지속적인 노력을 포괄한다. 따라서 개인은 보다 능동적으로 건강관리를 위한 다양한 활동을 하고 있으며, 이러한 활동의 일환으로 체중, 식습관, 영양, 스트레스 등을 관리하고 있다¹⁾.

특히 이중에서 건강에 직접적인 영향을 미치는 식품에 대한 관심이 점차 높아지고 있는데 서구화된 식습관으로 현대인들의 체내 영양 불균형이 갈수록 심화되고 있어 건강 유지에 필요한 비타민과 무기질 등의 영양소를 쉽게 섭취할 수 있는 생즙을 많이 애용하고 있다. 생즙은 익히

지 아니한 채소나 과일 등에서 착즙한 것으로, 가열 또는 조리공정에 따른 맛과 영양성분의 변화가 없는 상태의 주스로 풍부한 영양소가 그대로 있어 야채와 과일을 직접 먹는 것보다 많은 양을 쉽게 섭취할 수 있고, 체내에서 소화 흡수되는 속도가 빠른 장점이 있다.

가정에서는 주스기를 이용하여 직접 생즙을 제조하거나 판매되는 제품을 구입하여 쉽게 섭취할 수 있는데, 이를 대표할 수 있는 착즙주스기의 매출액은 점점 성장하고 있으며, 시판되는 비가열과채주스의 판매액도 꾸준히 증가하고 있다²⁾. 특히 저온유통시스템(Cold chain system), 초고압살균(HPP, High Pressure Processing), 무균충진시스템(Aseptic 공법)등의 기술발달로 유통기한이 연장되면서 시판되는 비가열과채주스의 종류도 증가하고 있다.

생즙의 원료로 사용되는 농산물은 병해충, 잡초 등의 방제와 농산물의 품질향상, 수확량 증대 및 노동력 절감을 위해 농약은 필수불가결하게 사용되고 있다. 그러나 농약은 농자재라는 유익성을 가지는 반면 인간과 환경적인 면에 위해성을 가지고 있는 양면성이 있다³⁻⁵⁾. 이처럼 건강을 위한 농산물을 안전하게 섭취할 수 있도록 국가에서는 잔류농약허용기준(MRLs, Maximum Residues Limits) 및

*Correspondence to: Kyong-Shin Ryu, Guri Agro-fishery Products Inspection Center, Gyeonggi-Do Institute of Health and Environment, Guri 11916, Korea
Tel: 82-31-290-6622, Fax: 82-31-569-0212
E-mail: ksryu97@gg.go.kr

농약안전사용 기준을 설정하여 관리하고 있다⁶⁾. 각 나라별로 재배환경, 발생하는 병충해 종류가 다르므로 방제하는 농약의 종류와 양도 달라서 각 국가별로 기준이 설정되어 있는데 우리나라에서는 식품의약품안전처의 「식품의 기준 및 규격」과 농촌진흥청의 「농약등의 안전사용기준」으로 관리하고 있다. 여기에 나라마다 다른 기준들은 안전성 관리에 문제를 야기할 수 있어서 각 국은 자국의 농산물안전성 확보를 위해 기준이 설정되지 않은 농약이 0.01 mg/kg 이상 잔류하는 농산물의 판매 등을 금지하는 Positive list, 자국에 허용기준이 설정되어 있지 않은 농약에 대해서 불검출을 원칙으로 하는 Zero tolerance 등을 도입하여 농산물의 안전성 확보에 주력하고 있다⁷⁾. 외국 농산물의 수입이 많은 우리나라에서는 2019년 1월 1일부터 모든 농산물에 허용물질목록 관리제도(PLS, Positive List System)을 시행한다⁸⁾. 이처럼 농약의 안전한 사용을 위해 노력하고 있으나 생즙은 농산물을 바로 섭취하는 것보다 많은 양을 한 번에 섭취하게 되므로 잔류농약에 대한 관리가 더욱 중요하다고 여겨진다.

따라서 본 연구는 2017년 1월부터 9월까지 경기도 내에 유통되고 있는 생즙 원료로 사용가능한 농산물중 12품목 297건의 농산물을 대상으로 식품공전의 다중농약 다성분 분석법을 이용하여 농약 220종에 대한 잔류실태를 조사하고 위해성평가를 실시하여 소비자들의 막연한 불안감을 해소하고, 안전성 평가자료 및 잔류농약에 대한 안전성 확보에 기초자료를 제공하고자 한다.

Materials and Methods

시료

2017년 1월부터 9월까지 경기도에서 유통되고 있는 생즙 원료 농산물 12품목 297건을 대상으로 실험하였다. 시

료별 수거현황 및 분류는 Table 1과 같다.

분석대상 농약 및 시약

분석대상 농약은 경기도보건환경연구원 수원 농수산물 검사소의 분석항목인 220종(2017년 현재)을 대상으로 하였다.

GC (gas chromatography)/ECD (electrochemical detector), NPD (nitrogen phosphorus detector)와 LC (liquid chromatography)/PDA (photodiode array detector), FLD (fluorescence detector)로 분석 가능한 220종(ECD 분석항목: 82종, NPD: 75종, UV: 51종, FLD: 12종)의 농약 표준물질은 Dr. Ehrenstorfer (Germany), Wako (Japan), Accustandard (USA) 및 태산(Korea) 제품을 사용하였다.

잔류농약 분석에 사용된 시약은 acetonitrile (Burdick & Jacson, USA), dichloromethane (Burdick & Jacson, USA), acetone (Wako, Japan), hexane (Wako, Japan), methanol (Wako, Japan) 등을 사용하였고, 그 외의 시약들은 모두 잔류농약 분석용 및 GR (guaranteed reagent)급을 사용하였다. 시료의 정제과정에서 SPE (solid phase extraction)는 florisil cartridge (1000 mg, 6 mL, Agilent, USA), aminopropyl cartridge (1000 mg, 6 mL, Agilent, USA)를 사용하였다.

잔류농약 분석방법

시료는 식품공전(7.1.2.2)의 다중농약 다성분분석법(Multi class pesticide multiresidue methods)- 제2법에 따라 분석하였다⁹⁾. 검체 1 kg을 대형분쇄기(Robot coupe, USA)로 분쇄하여 약 50 g을 정밀하게 달아 acetonitrile 100 mL를 가하여 2,000 rpm으로 2분간 균질(OMNI, USA)하였다. 균질물을 여과한 여액은 sodium chloride 15 g이 담긴 분액 깔때기에 넣어 1분간 심하게 흔들여 층분리 하였다.

Table 1. The number of samples collected for the monitoring of pesticides residues

Agricultural Products	No. of samples	Non-certified	Environment-friendly certified		
			Total	Organic	Pesticide-free
Mandarin	25	21	4	0	4
Carrot	28	27	1	0	1
Strawberry	9	8	1	0	1
Water dropwort	15	13	2	0	2
Apple	49	49	0	0	0
Celery	11	10	1	0	1
Cabbage	44	23	21	5	16
Orange	12	12	0	0	0
Chicory	12	10	2	2	0
Kale	9	7	2	2	0
Tomato	60	50	10	0	10
Grape	23	18	5	2	3
Total	297	248	49	11	38

Acetonitrile층 (상층)을 20 mL 취하여 40°C이하 수욕상에서 감압 농축하였다.

농축한 시료의 정제는 GC분석용과 LC분석용으로 구별하여 실시하였다. GC분석용은 hexane 5 mL와 20% acetone/hexane로 활성화한 florasil cartridge에 20% acetone/hexane 4 mL에 녹인 시료액을 주입한 후 용출시켜 시험관에 받았다. 다시 cartridge에 20% acetone/hexane 5 mL를 용출하여 같은 시험관에 받아 40°C 이하 수욕상에서 nitrogen gas를 분사하여 2차 농축했다. 용매가 완전히 제거된 시험

관에 20% acetone/hexane 2 mL를 넣어 녹이고 0.2 µm PTFE filter (Whatman, USA)로 여과하여 시험 용액으로 사용했다. LC분석용은 dichloromethane 5 mL와 1% methanol/ dichloromethane 4 mL로 활성화한 amino-propyl cartridge에 1% methanol/dichloromethane 4 mL에 녹인 시료액을 주입한 후 용출시켜 시험관에 받았다. 다시 cartridge에 1% methanol/dichloromethane 7 mL를 용출하여 같은 시험관에 받아 40°C 수욕상에서 2차 농축했다. 용매가 완전히 제거된 시험관에 acetonitrile 2 mL를 넣어 녹이고 시

Table 2. Analytical condition of GC/ECD, GC/NPD and TOF/MS

Detector type	GC/ECD			GC/NPD			GC/TOF/MS			
Column	DB-5 (Agilent, DB-5, USA) (30 m × 0.25 mm, 0.25 µm)			DB-35 (Agilent, DB-35, USA) (30 m × 0.25 mm, 0.25 µm)			RTX-5MS (RESTEK, RTX-5MS, USA) (30 m × 0.25 mm, 0.25 µm)			
	DB-1701 (Agilent, DB-1701, USA) (30 m × 0.25 mm, 0.25 µm)			DB-5 (Agilent, DB-5, USA) (30 m × 0.25 mm, 0.25 µm)						
	°C/min	next	hold	°C/min	next	hold	°C/min	next	hold	
Oven temp.	initial	150	1	130	1		60	2		
	ramp1	5	200	3	8	180	1	20	180	0
	ramp2	3	230	3	4	210	3	10	300	8
	ramp3	25	275	21	10	300	7			
Injector temp.	270°C			260°C			250°C			
Detector temp.	300°C			320°C			260°C			
Gas flow	N ₂ 60 mL/min			N ₂ 5.0 mL/min H ₂ 3.5 mL/min Air 60 mL/min			He 1.5 mL/min			

Table 3. Analytical condition of UPLC/PDA, HPLC/FLD and UPLC/MSMS

Instrument	UPLC-PDA			HPLC-FLD			UPLC-MS/MS		
Column	BEH C ₁₈ (Waters, BEH C18, Ireland) (2.1 × 100 mm, 1.7 µm)			Carbamate (Waters, Carbamate Analysis, Ireland) (3.9 × 150 mm, 5.0 µm)			BEH C ₁₈ (Waters, BEH C18, Ireland) (2.1 × 100 mm, 1.7 µm)		
Detector	254 nm			Excitation 340 nm, Emission 455 nm					
Flow rate	0.4 mL/min			1.0 mL/min			0.3 mL/min		
	Time (min)	A (%)	B (%)	Time (min)	A (%)	B (%)	Time (min)	A (%)	B (%)
		85	15		40	60		90	10
	1	85	15	2.5	40	60	10	10	90
	3	70	30	3	50	50	12	10	90
	5	55	45	10	70	30	12.1	90	10
Mobile phase	7	40	60	10.5	70	30	14	90	10
	8.5	10	90	11.5	20	80			
	9.5	-	100	12	40	60			
	10	-	100						
	12	85	15						
	A = 15% acetonitrile			A = water: methanol: acetonitrile = 2: 4: 4			A = 0.05% formic acid / Water		
	B = 100% acetonitrile			B = 12% acetonitrile			B = 0.05% formic acid / acetonitrile		

험용액으로 사용했다.

GC/ECD와 GC/NPD (Agilent, 7890A, USA)를 사용하여 유기염소(organophosphorous)계와 유기인(organochlorine)계 잔류농약을 분석하였고 잔류농약이 검출된 시료는 TOF/MS (Time-of-flight mass spectrometry, Leco, PEGASUS HT, Singapore)로 성분을 확인하였다. HPLC UV로 분석 가능한 농약과 carbamate계 잔류농약은 UPLC/PDA (Ultra Performance Liquid Chromatography-PDA, Waters, Acquity, USA),와 HPLC/FLD (High Performance Liquid Chromatography-FLD, Waters, Acquity, USA)를 사용했고 검출된 시료는 UPLC/MSMS (Ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, Waters, Alliance system M2695, USA)로 성분을 확인했다, 기기 분석조건은 Table 2, 3과 같다.

농약잔류허용기준 적용원칙

농산물에 잔류한 농약에 대하여 「식품의 기준 및 규격」에 별도로 잔류허용기준을 정하지 않은 경우 다음 각 항의 기준을 순차적으로 적용한다⁸⁾.

- ① 당해 농산물 (개별 농산물 그 자체를 의미하며 그룹으로 설정된 농산물은 제외)에 대한 CODEX 기준
- ② 농산물의 농약 잔류허용기준의 해당 농약 기준 중 당해농산물과 식물성 원료의 분류에서 정한 동일 대분류군 (단, 소분류가 있을 경우 소분류를 우선 적용)에 속한 농산물의 최저기준
- ③ 상기의 규정에 해당되지 않은 농약의 경우에는 농산물의 농약 잔류허용기준의 그 농약 기준 중 최저기준을 적용한다 (단, 해당 농약의 기준 중 기타 농산물의 기준이 있을 경우에는 기타 농산물의 기준을 우선적 적용)

회수율 및 검출한계

농약성분의 회수율은 잔류농약 분석에서 검출된 9종의 농약을 대상으로 식품공전 잔류농약 분석법 실무해설서에 따라 실험하였다. 잔류농약이 검출되지 않은 시료에 표준

물질을 정량한계의 5~10배 및 50~100배 농도에서 각각 3 반복 처리하여 측정하였다¹⁰⁾.

검출한계(limit of detection; LOD)와 정량한계(limit of quantification; LOQ)는 ICH (International Conference on Harmonization)에서 제시한 아래 산출 방법에 따라 구하였다¹¹⁾.

$LOD = 3.3 \delta/S$ $LOQ = 10 \delta/S$ <p style="margin: 0;">δ: The standard deviation of th response</p> <p style="margin: 0;">S: The slope of the calibration curve</p>

위해성평가

농산물에서 검출된 농약의 위해성 평가는 평균잔류량을 바탕으로 일일섭취추정량(estimated daily intake: EDI)과 농약의 일일섭취허용량(acceptable daily intake: ADI)을 이용하여 %ADI를 산출하여 평가하였으며, 산출식은 아래와 같다¹²⁾. 그리고 농약의 일일최대섭취허용량(maximum permissible intake: MPI)은 ADI에 한국인 평균 체중인 55 kg (KFDA 2004)을¹³⁾ 곱하여 산출하였다.

$EDI = \text{평균잔류량(mg/kg)} \times \text{일일식품섭취량 (g/day)}/1,000$ $MPI = ADI \times 55 \text{ kg}$ $\%ADI \text{ (Hazard index)} = (EDI/ADI) \times 100$ $\%MPI = (EDI/MPI) \times 100$

Results and Discussion

회수율 및 검출한계

시험법 검증을 위하여 생즙 원료 농산물 12품목 297건의 잔류농약 검사에서 검출된 9종의 농약을 대상으로 회수율 및 검출한계, 정량한계 실험을 수행하였으며 그 결과는 Table 4와 같다. 각 농약에 대한 회수율은 92.64~105.32%, 상대표준편차(Relative Standard Deviation, RSD%)는 1.07~9.94%, 검출한계는 0.0005~0.0275 mg/kg, 정량한

Table 4. Recoveries and LOD^{a)}, LOQ^{b)} of pesticides

No.	Pesticides	Recovery (%)	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)	Correlation coefficient (r)
1	Azoxystrobin	94.21 ± 1.10	0.0275	0.0833	0.9999
2	Chlorothalonil	105.32 ± 9.94	0.0005	0.0016	0.9994
3	Chlorpyrifos	98.01 ± 1.07	0.0033	0.0100	0.9985
4	Cyflufenamid	97.53 ± 9.58	0.0033	0.0100	0.9968
5	Fludioxonil	93.52 ± 6.50	0.0214	0.0648	0.9999
6	Imazalil	97.96 ± 4.23	0.0044	0.0134	0.9992
7	Pendimethalin	92.64 ± 1.77	0.0030	0.0091	0.9996
8	Procymidone	94.23 ± 9.05	0.0041	0.0124	0.9978
9	Pyridalyl	101.24 ± 9.83	0.0090	0.0272	0.9976

^{a)}Limit Of Detection

^{b)}Limit Of Quantification

Table 5. Results of pesticide residues in agricultural products

No.	Sampling month	Agricultural products	Detected pesticides	Concentration (mg/kg)	MRL (mg/kg)
1	February	Mandarin	Chlorpyrifos	0.0136	1.0
2	April	Carrot	Cyflufenamid	0.0385	0.1
3	January	Apple	Chlorothalonil	0.1407	2.0
4	April	Apple	Chlorothalonil	0.1988	2.0
5	September	Apple	Chlorothalonil	0.4800	2.0
6	September	Apple	Chlorothalonil	0.3897	2.0
7	March	Celery	Procymidone	0.0478	5.0
8	August	Celery	Pendimethalin	2.6307	0.2
9	April	Orange	Imazalil	0.3277	5.0
10	July	Chicory	Pyridalyl	0.5338	15
11	August	Chicory	Azoxystrobin	4.7464	20
12	August	Chicory	Azoxystrobin	2.8135	20
13	September	Grape	Procymidone	0.057	2.0
14	September	Grape	Fludioxonil	0.2462	5.0

계는 0.0016~0.0833 mg/kg, 검량선의 상관계수(r)는 0.9968~0.9999로 분석되었다.

유럽연합(European Union, EU)과 국제연합식량농업기구(Union National Food and Agriculture Organization, FAO)의 회수율과 상대표준편차의 기준은 70~120%와 20% 이내이며¹⁴⁾, 미국 식품의약국(Food and Drug Administration, FDA)의 적합한 회수율 범위기준은 80~110%이다¹⁵⁾. 우리나라는 회수율 70~120%, 상대표준편차 20% 이하이다¹⁶⁾. 따라서 본 실험은 적절한 분석법으로 시행한 것으로 판단되었다.

잔류농약 분석결과

경기도에서 유통되고 있는 생즙 원료 농산물 12품목 297건을 수거하여 잔류농약 검사를 실시한 결과는 Table 5와 같다. 분석대상 중 잔류농약이 검출된 농산물은 7품목 14건으로 전체 분석 시료의 4.7%였으며, 친환경농산물에서는 농약이 검출되지 않았다. 이를 과일류와 채소류로 나누어 비교해 보면, 과일류는 2.7%, 채소류는 2.0%으로 비슷한 검출수준을 보였고 부적합으로 판정된 셀러리를 제외하면 잔류허용기준대비 검출량이 과일류는 평균 9.5%, 채소류는 16.2%으로 나타났는데 이는 채소류에 비해 과실류가 단위 중량당 표면적이 작기 때문인 것으로 판단된다¹⁷⁾. 농약잔류허용기준을 초과하는 시료는 1건으로 전체 분석시료의 0.3%를 차지하였으며, 이는 최근 3년간 식품의약품안전처에서 발표한 농산물 부적합률 2014년 0.94%, 2015년 1.21%, 2016년 1.20%보다 낮은 것으로 확인되었다¹⁸⁾.

품목별로는 딸기 9건, 미나리 15건, 양배추 44건, 케일 9건, 토마토 60건에서는 농약이 검출 되지 않았으며, 감귤 25건 중 1건(4.0%), 당근 28건 중 1건(3.6%), 사과 49건 중 4건(8.2%), 셀러리 11건 중 2건(18.2%), 치커리 12건 중 3건(25.0%), 오렌지 12건 중 1건(8.3%), 포도 23건 중

2건(8.7%)가 검출되었다. 사과에서는 4건이 검출되어 가장 검출건수가 많게 나타났으며 4건 모두 chlorothalonil이 검출되었다. 셀러리는 procymidone과 pendimethalin이 1건씩 검출되었으며 pendimethalin이 검출된 1건은 부적합으로 판정되었다. 셀러리는 생육기간이 길고 병충해에 약해 농약의 사용이 빈번한 것으로 알려져 있으며, 부적합 비율이 높은 품목으로 분류되어 꾸준히 모니터링 되고 있다^{19,20)}. 검출된 농산물 중 해당 품목의 농약잔류허용기준이 설정되어 있는 경우는 12건 이었으며 검출 농약의 기준이 설정되어 있지 않아 해당 작물 유사분류의 최저기준을 적용한 경우가 2건 이었다. 유사분류의 최저기준을 적용한 경우에는 해당 농약에 대한 잔류허용기준이 매우 낮아지므로 부적합 처리될 가능성이 높아지게 되며 이를 방지하기 위해서는 재배농가들이 농약사용지침을 반드시 준수하도록 지도감독을 강화하여야 할 것이다.

농약성분별로는 9종의 농약이 검출되었고, 농약의 용도별로는 살균제는 azoxystrobin, cyflufenamid, chlorothalonil, procymidone, imazalil, fludioxonil 6종, 살충제는 pyridalyl, chlorpyrifos 2종, 제초제는 pendimethalin 1종이 검출되어 살균제가 가장 많이 검출된 것으로 나타났다. 성분별로는 chlorothalonil이 4건으로 가장 검출횟수가 높았으며 azoxystrobin과 procymidone이 각각 2건씩 검출되었고, 그 외의 농약들은 모두 1건씩 검출되었다. chlorothalonil은 사과 재배 시에 가장 많이 살포되는 농약중의 하나로서 탄저병, 점무늬낙엽병, 갈색무늬병 등에 많이 살포되는 살균제이다²¹⁾. 김 등²²⁾의 연구에 따르면 사과에 chlorothalonil은 움푹파인 과피에 85.2%, 나머지 과피에 10.4%, 과육 부위에 4.4% 잔류하는 것으로 연구되어 있어 섭취 시 이 부분을 제거하면 chlorothalonil의 대부분이 제거되는 것으로 알려져 있으므로 생즙 원료로 이용시에도 이 부분을 제거하는 것이 농약 섭취를 줄일 수 있을 것으로 판단된다. Azoxy-

Table 6. Risk assessment of pesticide residues in agricultural products

Agricultural products	Detected pesticides	Average of detection value ^{a)} (mg/kg)	Food daily intake ^{b)}	ADI ^{c)} (mg/kgb.w./day)	EDI ^{d)} (mg/day)	MPI ^{e)} (mg/man/day)	%ADI ^{f)}	%MPI ^{g)}
Mandarin	Chlorpyrifos	0.0021	24.68	0.01	0.0000525	0.550	0.5252	0.0095
Carrot	Cyflufenamid	0.0030	8.64	0.041	0.0002938	2.255	0.7165	0.0130
Apple	Chlorothalonil	0.0249	53.87	0.02	0.0013417	1.100	6.7087	0.1220
Celery	Pendimethalin	0.2405	0.18	0.13	0.0000433	7.150	0.0333	0.0006
	Procymidone	0.0062	0.18	0.1	0.0000011	5.500	0.0011	0.0000
Chicory	Azoxystrobin	0.6415	0.28	0.2	0.0001796	11.000	0.0898	0.0016
	Pyridalyl	0.0486	0.28	0.028	0.0000136	1.540	0.0486	0.0009
Orange	Imazalil	0.0293	6.92	0.03	0.0002029	1.650	0.6764	0.0123
Grape	Fludioxonil	0.0209	19.81	0.4	0.0004148	22.000	0.1037	0.0019
	Procymidone	0.0044	19.81	0.1	0.0000879	5.500	0.0879	0.0016

^{a)} {(Number of sample below LOD × 1/2 LOD) + Σ(detected concentration)} / number of total sample

^{b)} Food daily intake (g): 2015 Korea National Health & Nutrition Examination Survey

^{c)} Acceptable daily intake: Pesticide Residue Database. Available from: <http://www.foodnara.go.kr/residue>

^{d)} Estimated daily intake: Residual concentration (mg/kg) × daily food intake/1000

^{e)} Maximum permissible intake = ADI × 55kg

^{f)} %ADI (Hazard index) = (EDI/ADI) × 100

^{g)} %Maximum permissible intake = (EDI/MPI) × 100

strobin은 strobilurin계 살균제로 천연 생리활성물질에서 추출한 유도체로 작물 및 환경에 안전한 저독성 농약으로 널리 사용되고 있으며, procymidone은 물리화학적으로 빛과 열, 습기에 안정한 살균제로 토양환경에서 흡착량이 높고 살포된 환경 내에서 분해가 서서히 진행되어 약제의 소실 정도가 느린 특징이 있는 것으로 알려지고 있으며 이런 특성으로 인해 작물 중 잔류성이 높고 검출률이 높게 나오는 것으로 다양한 농산물에서 해충을 방제하는데 널리 사용되는 dicarboximide계 살균제로 농산물에서 높은 빈도로 검출되는 농약으로 알려져 있다^{23,24}. 오렌지와 감귤에서는 post-harvest 농약인 imazalil과 chlorpyrifos가 검출된 것을 확인할 수 있었다^{25,26}. post-harvest 농약은 수확 후 저장 유통과정에서 부패를 방지하고 최적의 저장 조건에서도 상품가치가 떨어지지 않도록 농산물의 수확직전 또는 수확 후 처리한다. 잔류허용기준을 초과한 pendimethalin은 잡초를 제거하기 위해 사용되는 dinitroaniline계의 선택적 제초제로서 다양한 농작물에 사용되고 있으며²⁷, 검출된 시기인 8월은 고온현상이 지속되고 병해충이 증가하여 농가에서 농약을 많이 살포하는 시기로 사용량에 대한 주의가 요구된다. 2015년도 농림축산식품부에서 보고한 국내에서 출하된 농약성분량 조사에서는 살충제 33.2%, 살균제 30.4%, 제초제 28.2%, 및 기타제 9.2%로서 살충제가 가장 많이 국내에서 생산된 것으로 보고되었다²⁸. 이를 근거로 유추해보면 실제 작물재배에 살충제가 살균제보다 많이 사용되기는 하지만 농작물에 잔류성이 살균제가 높아 빈번하게 검출되는 것으로 판단된다.

위해성평가 결과

검출된 7품목의 농산물에서 검출된 농약 9종에 대한 위해성을 알아보기 위해 위해성 평가를 실시하였다(Table 6.). 검출된 농약이 잔류하는 해당 농산물을 섭취하였을 때 위해성을 %ADI로 살펴보면 0.0011~6.7087%로 분석되어 6.7087%로 가장 높은 사과를 제외하고는 모두 1% 미만으로 매우 낮은 수준의 %ADI값을 나타내고 있다. 사과에서 chlorothalonil이 ADI대비 6.7087%로 가장 높았으나 이는 사과의 식품섭취량이 53.87 g/day(국민건강영양조사, 2015²⁹)로 높기 때문에 몸무게를 고려한 %MPI값은 0.1220%으로 나타나 위해성은 낮은 것으로 나타났다. 셀러리의 경우 pendimethalin이 기준치를 초과하여 검출되었으나 %ADI값은 0.0333%로 나타나 셀러리를 섭취함에 따른 위해성은 낮은 것으로 판단된다.

일반적으로 %ADI가 100%를 넘어설 경우 위해하다고 판단하므로³⁰, 본 연구에서 검출된 잔류농약 성분들의 섭취수준이 안전하다고 사료된다. 또한 생즙을 만들 때 세척을 통해 농산물의 농약 잔류량을 크게 줄일 수 있으며³¹, 껍질을 제거하고 섭취하는 과일의 경우 껍질을 벗긴 후 섭취하면 농약의 대부분이 제거되므로³² 실제 농약의 위해성은 더 낮아질 것으로 예상된다. 다만 실제 소비자의 기호에 따라 농산물의 섭취량이 달라질 수 있기 때문에 농산물 전반에 걸친 지속적인 모니터링과 관리가 필요할 것으로 보인다.

국문 요약

본 연구는 2017년 1월부터 9월까지 생즙 원료 농산물 12품목 297건에 대한 잔류농약의 실태를 조사한 것이다. GC/ECD, GC/NPD, TOF/MS, LC/PDA, LC/FLD, LC/MSMS를 이용하여 다중농약다성분 분석법으로 220종의 잔류농약을 분석하였고, 검사결과 14건(4.7%)에서 9종의 농약성분이 검출되었다. 검출된 농약은 클로로피리포스, 사이플루페나미드, 클로로탈로닐, 펜디메탈린, 아족시스트로빈, 피리달릴, 이마잘릴, 플루디옥소닐, 프로사이미돈이었으며, 검출된 농산물은 감귤, 당근, 사과, 셀러리, 치커리, 오렌지, 포도였다. 농약 검출량을 바탕으로 일일섭취 추정량(EDI)과 일일섭취허용량(ADI)을 이용하여 위해성평가를 하였으며, %ADI값의 범위는 0.0011~6.7087%로 안전한 수준이었다.

References

1. Korea Health Industry Development institute.: Development and institutionalization of wellness anti-aging food industry business model, Korea, 24-96 (2014).
2. Ministry of Food and Drug Safety.: Production of Food and Food Addictives, Korea. (2008-2016).
3. Kim N.H., Lee J.S., Kim O.H., Choi Y.H., Han S.H., Kim Y.H., Kim H.S., Lee S.R., Lee J.M., Yu I.S. and Jung K.: Monitoring of pesticide residues and risk assessment on agricultural products marketed in the northern area of Seoul in 2013. *J. Fd Hyg. Safety.*, **29(3)**, 170-180 (2014).
4. 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. and 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).
5. Aaron B., Beate R., Catharian W. and Laura B.F.: Pesticides and human health. *Occup Environ Med.* **72(2)**, 81-82 (2015).
6. Kim J.Y., Lee S.M., Lee H.J., Chang M.I., Kang N.S., Kim N.S., Kim H.J., Cho Y.J., Jeong J.Y., Kim M.K. and Rhee G.S.: Monitoring and risk assessment of pesticide residues for circulated agricultural commodities in Korea-2013. *J. Appl Biol Chem.*, **53(3)**, 235-242 (2014).
7. Chung S.J., Kim H.Y., Kim J.H., Yeom M.S., Cho J.H. and Lee S.Y.: Monitoring of pesticide residues and risk assessment in some fruits on the market in Incheon, Korea. *Korean J Environ Agric.*, **33(2)**, 111-120 (2014).
8. Ministry of Food and Drug Safety.: Pesticide MRLs in Food, Korea, 3-14 (2017).
9. Ministry of Food and Drug Safety.: Korean Food Code, Korea, 320-347 (2017).
10. Ministry of Food and Drug Safety.: Analytical Practices Manual for Pesticide Residues in Foods, 5th Ed. **3**, 80-81 (2017).
11. International Conference on Harmonisation of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use.: Quality Guidelines, Validation of Analytical Procedures, Available from http://www.ich.org/fileadmin/Public_Web_Site/ICH_Products/Guidelines/Quality/Q2_R1_Guideline.pdf
12. Park D.W., Kim A.G., Kim T.S., Yang Y.S., Kim G.G., Chang G.S., Ha D.R., Kim E.S. and 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).
13. Korea Food and Drug Administration.: Development of Improved Simultaneous Analytical Method of Residue Pesticides in Food. (2004).
14. Food and Agricultural Organization of the United Nations.: Joint FAO/WHO Food Standards Programme CODEX Alimentarius Commission, 53-54 (2010).
15. Lee P., Barefoot A., Murphy J.: Handbook of residue analytical methods for agrochemicals, 1st Ed. John Wiley & Sons, 13-37 (2003).
16. Ministry of Food and Drug Safety.: Analytical Practices Manual for Pesticide Residues in Foods, 5th Ed. Part 7, 81-82 (2017).
17. Hwang K.H., Lee C.Y., Lee E.S., Uhm J.H., Han S.H., Kim K.S., Kim J.H. and Park S.G.: Trend of pesticide residues from agricultural products in Garak wholesale market (2004~2008). *Report of S.I.H.E.*, **44**, 35-43 (2008).
18. Ministry of Food and Drug Safety.: Inspection of agricultural by year, Korea. (2009-2016).
19. Ministry of Food and Drug Safety.: Food safety management guidelines. (2017).
20. National Agricultural Products Quality Management Service.: Report on the Survey on Residues of Hazardous Substances in Agricultural Products, Korea, (2017).
21. Korea Crop Protection Association.: Agrochemicals Use Guide Book, Korea, 250-265 (2016).
22. Kim Y.S., Park J.W., Lee Y.D., Lee K.S. and Kim J.E.: Residue Levels of Chlorpyrifos and Chlorothalonil in Apples at Harvest. *Korean J. Environ. Agric.*, **22(2)**, 130-136 (2003).
23. Han K.T., Lee K.S., Lee E.K., Lee Y.J., Ko K.Y., Won D.J., Lee J.W. and Kwon S.D.: Pesticide residue survey and estimate intake amount of vegetables in Noeun wholesale market, Daejeon. *Korean J. Environ. Agric.*, **22(3)**, 210-214 (2003).
24. Kim H.Y., Yoon S.H., Park H.J., Lee J.H., Gwak I.S., Moon H.S., Song M.H., Jang Y.M., Lee M.S., Park J.S. and Lee K.H.: Monitoring of residual pesticide on commercial agricultural products in Korea. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **39(3)**, 237-245 (2007).
25. Krueve A., Lamos L., Kirillova J. and Heodes K.: Pesticide residues in commercially available orange and evaluation of potential washing methods. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, **56(3)**, 134-141 (2007).
26. Yang Y.S., Seo J.M., Kim J.P., Oh M.S., Chung J.K. and Kim E.S.: A Survey on Pesticide Residues of Imported Agricultural Products Circulated in Gwangju. *J. Fd Hyg. Safety.*, **21(2)**, 52-59 (2006).
27. National Institute of Food and Drug Safety Evaluation.: Tox-

- Info System. Available from <http://www.nifds.go.kr/toxinfo/Tcd.action>
28. National Statistical Office Republic of Korea.: Agricultural Chemical Consumption. Available from http://kosis.kr/statHtml/statHtml.do?orgId=101&tblId=DT_2KAAF05&conn_path=I3
29. Korea Health Industry Development Institute.: Korea National Health and Nutrition Examination Survey (2015). Available from <https://www.khidi.or.kr/kps/dhraStat/result2?menuId=MENU01653&year=2015>
30. Chun O.K. and Kang H.G.: Estimation of risks of pesticide exposure, by food intake, to Koreans. *Food Chem Toxicol.*, **41(8)**, 1063-1076 (2003).
31. Krol J.W.: Reduction of Pesticide Residue on Produce by Rinsing. *J. Agric. Food Chem.*, **48**, 4666-4670 (2000).
32. Yuncheng L., Bining J., Qiyang Z., Chengqiu W., Yong G., Yaohai Z. and Weijun C.: Effect of commercial processing on pesticide residues in orange products. *Eur. Food Res. Technol.*, **234(3)**, 449-456 (2012).