

인천광역시 유통 엽경채류 농산물의 잔류농약 실태조사 및 위해성 평가

박병규* · 정승혜 · 권성희 · 여은영 · 이한정 · 서순재 · 주광식 · 허명제

인천광역시보건환경연구원 삼산농산물검사소

Monitoring and Risk Assessment of Pesticide Residues on Stalk and Stem Vegetables Marketed in Incheon Metropolitan Area

Byung-Kyu Park*, Seung-Hye Jung, Sung-Hee Kwon, Eun-Young Ye, Han-Jung Lee, Soon-Jae Seo, Kwang-Sig Joo, Myung-Je Heo

Division of Samsan Agricultural Products Inspection,
Incheon Metropolitan City Institute of Public Health and Environment, Incheon, Korea

(Received July 3, 2020/Revised July 22, 2020/Accepted July 27, 2020)

ABSTRACT - This study was conducted to monitor the residual pesticides on a total of 320 stalk and stem vegetables from January 2019 to December 2019 in the Incheon metropolitan area. Pesticide residues in samples were analyzed by the multi-residue method for 373 pesticides using GC-MS/MS, LC-MS/MS, GC-ECD, GC-NPD and HPLC-UV. Risk assessment was also carried out based on the amount of stalk and stem vegetables consumed. The linearity correlation coefficient for the calibration curve was 0.9951 to 1.0000, LOD 0.002 to 0.022 mg/kg, LOQ 0.005 to 0.066 mg/kg and recovery was 82.0 to 108.0%. According to the monitoring of pesticides, 36 (11.3%) of 320 were detected with pesticide residues and 3 (0.9%) samples exceeded the maximum residual limit. The detection frequency for Chinese chives and Welsh onion was higher than that for other stalk and stem vegetables. The frequently detected pesticides were etofenprox, procymidone, fludioxonil, and pendimethalin. As a tool of risk assessment through the consumption of pesticide detectable agricultural products, the ratio of estimated daily intake (EDI) to acceptable daily intake (ADI) was calculated in the range of 0.0062-24.1423%. These results indicate that there is no particular health risk through consumption of commercial stalk and stem vegetables detected with pesticide residues.

Key words : Stalk and stem vegetables, Pesticide residues, Monitoring, Risk assessment

엽경채류 농산물은 고사리, 미나리, 부추, 파, 풋마늘 등이 속하며 잎과 줄기를 식용으로 하는 채소류를 말한다. 식품공전의 농산물 대부분은 곡류, 서류, 두류, 견과종실류, 과일류, 채소류, 버섯류, 향신식품 등으로 구분되며 그 중 채소류의 소분류는 결구 엽채류, 엽채류, 엽경채류, 근채류, 박과 과채류, 박과 이외 과채류로 구분된다¹⁾. 농산물 중 엽경채류는 엽채류와 함께 잔류농약의 검출 비율이 높은 농산물이며 부적합 또한 지속적으로 발생하고 있어

농산물 섭취시 안전성 확보를 위해 철저한 관리가 요구된다²⁾.

농약은 병충해 및 잡초로부터 농작물을 보호하여 농산물 생산성 향상과 재배작업의 편의성을 증대시키는 등 필수불가결한 도구이지만 사용되는 농약에 따라 다르기는 해도 필연적으로 농산물 및 토양에 일부 잔류하여 환경과 인간에게 위해를 발생시킨다^{3,4)}. 현재 1,000여종의 농약이 개발되어 사용되고 있으며 오남용 등 부적절한 사용에 따른 독성으로 사람에게 두통, 구토, 내분비계 이상 등의 질환을 발생시키고 있다^{5,6)}. 농약 오남용에 따른 위해를 방지하고자 각 농약에 대해 사용량, 사용 시기, 사용 횟수 등의 농약안전사용기준을 설정하고 관리하고 있으며 안전한 먹거리에 대한 관심이 증가하면서 농약의 독성문제에 대한 인식과 농산물 잔류농약에 대한 안전성 확보의 중요성이 증가하는 추세이다⁷⁾.

잔류농약이란 농산물에 농약이 일정 농도 남아 있는 양을 말하며 농약잔류허용기준(Maximum Residue Limit,

*Correspondence to: Byung-Kyu Park, Division of Samsan Agricultural Products Inspection, 46, Yeongseongdong-ro, Bupyeong-gu, Incheon 21320, Korea
Tel: 82-32-440-5606, Fax: 82-32-440-8801
E-mail: iamprk@korea.kr

Copyright © The Korean Society of Food Hygiene and Safety. All rights reserved. The Journal of Food Hygiene and Safety is an Open-Access journal distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

MRL)은 유통 농산물에 잔류할 수 있는 농약의 최대 양을 의미한다⁸⁾. 농산물의 생산량 증대 및 우수한 상품성 유지를 위하여 사용되는 농약으로부터 발생할 수 있는 식품안전 사고를 예방함과 동시에 농업환경 변화에 따른 신속한 대응방안을 마련하기 위하여 각 나라마다 식품중의 농약 잔류 허용기준을 설정하여 관리하고 있다⁹⁾. 국내 잔류농약허용기준은 이론적 일일최대섭취량(Theoretical Maximum Daily Intake, TMDI)이 일일섭취허용량(Acceptable Daily Intake, ADI)의 80%를 초과하지 않은 수준에서 설정하도록 되어 있다¹⁰⁾.

식품의약품안전처에서는 잔류농약 안전관리 강화를 위해 2016년 12월 31일부터 견과종실류와 열대과일류에 대해 농약 허용물질목록 관리제도(Positive List System, PLS)을 도입하였고 2019년 1월 1일부터 모든 농산물에 PLS를 도입했다. PLS란 국내 또는 수입식품에 사용되는 농약 성분을 등록하고 잔류허용기준이 등록되지 않은 농약이 검출될 경우 0.01 mg/kg 기준을 일률적으로 적용하는 제도로 잔류농약 허용기준을 강화하였다¹¹⁾. 이와 더불어 식품의약품안전처, 농산물품질관리원 등에서 잔류농약에 대하여 지속적으로 사용실태를 감시하고 있다. 특히 각 시도 보건환경연구원에서는 공영도매시장에 농산물검사소를 설치하여 공영도매시장 및 관내 유통 중인 농산물에 대하여 잔류농약 모니터링을 실시하고 있으며 잔류농약이 잔류허용기준을 초과하여 검출될 경우 즉각 조치를 취할 수 있도록 감시체계를 구축하고 있다¹²⁾. 이처럼 농약의 안전한 사용을 위해 노력하고 있으나 엽경채류를 포함하는 채소류는 잔류농약이 지속적으로 검출되고 있으며 일부 농산물은 기준을 초과하는 경우가 발생하고 있어 잔류농약에 노출될 경우 인체에 위해를 가할 가능성이 있다. 따라서 농산물의 잔류농약을 모니터링하고 섭취량에 따른 위해평가를 실시하여 안전하고 깨끗한 농산물이 공급될 수 있도록 노력하는 것이 중요하다 할 수 있다. 위해성 평가는 농약이 검출된 농산물을 소비자가 섭취하였을 때의 위해성을 알아보기 위한 안전성 평가로 1990년대 이후 우리나라에서 본격적으로 연구되기 시작하였으며 농산물 일일 추정섭취량을 고려한 위해성 평가 연구가 국내외적으로 많이 보고되고 있다.

따라서 본 연구에서는 2019년 인천지역에서 유통되는 엽경채류 농산물을 대상으로 잔류농약 실태조사를 실시하였으며 그 결과를 토대로 검출농약에 대한 섭취량을 추정하고 위해평가를 실시하여 소비자의 불안감을 해소하고 엽경채류 농산물의 잔류농약에 대한 안전성 확보에 기초 자료를 제공하고자 하였다.

Materials and Methods

실험재료

2019년 1월부터 12월까지 인천광역시 내 삼산농산물검

Table 1. The list of collected agricultural products

Type	Group	Commodity	Number of samples
Vegetables	Stalk and stem vegetables	Been sprouts	1
		Bracken	6
		Butterbur stalk	4
		Celery	9
		Chinese chives	62
		Dureup young shoot	10
		Green garlic	2
		Kohlrabi	12
		Salt sandspurry	11
		Stem of garlic	3
		Sweet potato vines	8
		Water-celery	95
		Welsh onion	95
Wild chive	2		

사소, 대형마트 및 로컬푸드매장에서 유통되고 있는 엽경채류 농산물 14품목 320건을 수거하여 잔류농약을 검사하였으며 수거목록은 Table 1과 같다. 수거한 엽경채류의 품목은 미나리 95건, 파 95건, 부추 62건, 콜라비 12건, 세발나물 11건, 두릅 10건, 셀러리 9건, 고구마줄기 8건, 기타품목은 18건이었다.

농약 표준품 및 시약

식품공전 일반시험법의 다중농약다성분 분석법 제2법으로 분석 가능한 농약 373종을 대상으로 검사를 실시하였다. 우선, 질량분석기를 이용하여 정성분석한 후 검출된 농약에 한하여 정량분석을 실시하였으며 기체크로마토그래프-질량분석기(GC-MS/MS)로 268종, 액체크로마토그래프-질량분석기(LC-MS/MS)로 105종을 검사하였다.

잔류농약 검사에 사용한 373종의 농약 표준품은 AccuStandard (New Haven, CT, USA)의 순도가 확인된 제품을 사용하였다. 다중농약다성분 분석법에 사용된 water (Honeywell, Ulsan, Korea), acetonitrile (ACN, Honeywell, Muskegon, MI, USA), dichloromethane (DCM, Honeywell), hexane (Honeywell), methanol (Honeywell), acetone (Junsei, Tokyo, Japan), sodium chloride (Junsei)의 HPLC grade 시약을 사용하였다. GC, HPLC 분석을 위해 검체의 정제에 사용한 SPE (solid phase extraction)는 florisol cartridge (1 g, 6 mL, Bekolut, Hauptstuhl, Rhineland-Palatinate, Germany), aminopropyl (NH₂) cartridge (1 g, 6 mL, Bekolut)를 사용하였다.

잔류농약 분석방법

시료의 전처리는 식품공전 일반시험법의 다중농약다성분 분석법 제2법¹³⁾에 따라 실시하였다. 다중농약다성분 분석법 제2법 중 아세트니트릴 추출법은 ACN으로 추출 후 florisil 및 amino-propyl 고정상이 충전된 카트리지를 이용하여 정제한 다음, 기체크로마토그래프(GC, Gas chromatograph) 및 액체크로마토그래프(LC, Liquid chromatograph)로 측정하는 시험법이다. 검체 1 kg을 분쇄하여 약 50 g을 정밀히 측정하고 ACN 100 mL를 가하여 혼합추출분쇄기로 3분간 균질화 한 다음 여지(GE Healthcare Life Science, Chicago, IL, USA)가 깔려있는 부호너깔때기로 감압여과하였다. 그 후 여액을 sodium chloride 15 g이 들어 있는 분액깔때기에 취하여 심하게 진탕한 다음 완전히 층 분리가 이루어질 때까지 정치하였고, ACN 층을 GC와 LC 분석용으로 각각 20 mL를 취하여 40°C 수욕상에서 감압 농축하였다.

GC 분석용 시료의 잔류물에는 acetone/*n*-hexane (20/80, v/v) 9 mL를 가하여 용해한 후, *n*-hexane 5 mL와 acetone/*n*-hexane (20/80, v/v) 5 mL로 미리 활성화 시킨 florisil 카트리지를(1 g, 6 mL)에 취하여 초당 1-2방울의 속도로 용출시켜 시험관에 받았다. 받은 용출액을 다시 40°C 수욕상에서 감압농축하고 잔류물을 acetone/*n*-hexane (20/80, v/v)

v) 2 mL에 용해하여 시험용액으로 하였다.

LC 분석용 시료의 잔류물에는 methanol/DCM (1/99, v/v) 11 mL를 가하여 용해한 후, DCM 5 mL로 미리 활성화 시킨 amino-propyl 카트리지를(1 g, 6 mL)에 취하여 초당 1-2방울의 속도로 용출시켜 시험관에 받았다. 받은 용출액을 40°C 수욕상에서 감압농축하고 잔류물을 ACN 2 mL로 용해한 후 0.2 µm syringe filter (Advantec, Otowa, Tokyo, Japan)로 여과하여 시험용액으로 하였다.

전처리 과정을 통하여 얻은 시험용액을 정성 및 정량분석의 2단계에 걸쳐 기기분석 하였다. GC 및 LC와 연결된 질량분석기(MS/MS)로 373종의 농약을 정성분석하고 여기서 검출된 농약 성분은 식품공전에서 고시한 바에 따라 ECD (Electron capture detector), NPD (Nitrogen phosphorus detector), UVD (Ultraviolet detector) 중 검출된 농약 성분을 분석 가능한 검출기로 정량하여 확인하였다.

GC-MS/MS (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA)는 7890B에 7000D를 연결한 것을 사용하였고, LC-MS/MS (ThermoFisher Scientific, Waltham, MA, USA)는 Vanquish UHPLC와 TSQ Altis를 사용하였다. GC (Agilent)는 6890N 모델을, LC (Dionex, Sunnyvale, CA, USA)는 Ultimate 3000 UHPLC를 사용하였다.

분석대상 농약 373종 중 268종은 GC-MS/MS, 105종은

Table 2. Analytical conditions of GC-MS/MS

Part	7890B (GC)-7000D (MS/MS)
Column	Agilent DB-5MS (250 µm × 30.0 m, 0.25 µm)
Injection volume	1 µL
Flow rate	Carrier gas : He, 0.8 mL/min Collision flow : N ₂ , 1 mL/min Quench flow : He, 4 mL/min
Injection temperature	250°C
Split mode	Splitless
Oven temperature	70°C → 70°C(2 min) → 180°C(8.5 min) → 300°C(39.5 min)
Ion source temperature	250°C

Table 3. Analytical conditions of LC-MS/MS

Part	Vanquish (UHPLC)-TSQ Altis (MS/MS)
Column	ThermoFisher Scientific Accucore aQ (2.1 mm × 100 mm, 2.6 µm)
Injection volume	2 µL
Mobile phase	A : 5 mM Ammonium formate in water B : 5 mM Ammonium formate in MeOH
Gradient condition (%B)	20 → 20(0.5 min) → 70(2.5 min) → 95(9 min) → 95(12 min) → 20(12.1 min) → 20(15 min)
Flow rate	0.3 mL/min
Oven temperature	40°C
Ion source type	ESI (Electrospray ionization), Positive ion spray mode (3000 V)
Scan range	50-1650

Table 4. Analytical conditions of GC-ECD and GC-NPD

Part	6890N (ECD)	6890N (NPD)
Column	Agilent DB-5 (250 μ m \times 30.0 m, 0.25 μ m)	
Injection volume	1 μ L	
Carrier gas flow	N ₂ , 1.2 mL/min	
Injection temperature	250°C	270°C
Detector temperature	280°C	300°C
Split mode	Split (42.2:1)	Splitless
Oven temperature	150°C \rightarrow 150°C(1 min) \rightarrow 240°C/min(10.5 min) \rightarrow 280°C(28 min)	120°C \rightarrow 120°C(1 min) \rightarrow 240°C/min(13 min) \rightarrow 280°C(27 min) \rightarrow 300°C(30 min)

Table 5. Analytical conditions of HPLC (UVD)

Part	Ultimate 3000 (UHPLC)
Detector	UV-VWD (Variable Wavelength Detector)
Column	Shiseido Capcell Core C ₁₈ (4.6 mm \times 100 mm, 2.7 μ m)
Injection volume	10 μ L
Flow rate	0.8 mL/min
Mobile phase	A : 5% acetonitrile B : acetonitrile/methanol (8/2, v/v)
Gradient condition (%B)	10 \rightarrow 80(13 min) \rightarrow 80(16 min) \rightarrow 10(16.1 min) \rightarrow 10(20 min)

LC-MS/MS로 분석하였으며 주요 분석 조건은 Table 2, 3과 같다. 질량분석기를 이용한 정성분석에서 농약이 검출되면 Table 4, 5의 조건으로 정량분석하여 확인하였다.

유효성 검증

분석방법에 대한 유효성 검증은 잔류농약이 검출된 농약을 대상으로 식품공전 잔류농약 분석법 실무 해설서¹⁴⁾에 따라 실시하였다. 회수율은 잔류농약이 검출되지 않은 시료에 표준용액을 0.2, 1.0 mg/kg 수준으로 처리 후 시험법과 동일하게 3회 반복 시험하여 측정하였다. 검출한계(limit of detection, LOD) 및 정량한계(limit of quantification, LOQ)는 국제의약품규제조화위원회(international council for harmonization of technical requirements for pharmaceuticals for human use, ICH)에서 제시한 아래의 산출 방법에 따라 구하였다. 표준편차(δ)와 검량선의 기울기(S)를 구하여 다음식에 의하여 계산하였다.

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

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

δ = The standard deviation of response

S = The slope of the calibration curve

잔류농약의 위해성 평가

검출된 농약의 위해성 평가는 검출된 농약의 평균 잔류량(mg/kg)과 각 농산물의 일일섭취량(g/day)을 곱하여 일

일섭취추정량(estimated daily intake, EDI, mg/kg g/day)을 산출하였고 개별 농산물의 일일섭취량은 2018년 국민건강통계 국민건강영양조사 7기 3차년도 자료를 참고하였다¹⁵⁾. 그리고 농약의 일일최대섭취허용량(maximum permissible intake, MPI, mg/man/day)은 식품의약품안전처의 잔류농약 데이터베이스¹⁶⁾에서 제공하는 일일섭취허용량(acceptable daily intake, ADI, mg/kg b.w./day) 자료에 한국인 평균 체중인¹⁷⁾ 65.8 kg을 곱하여 산출하였다. %ADI는 EDI를 ADI로 나누어 백분율로 나타내었다.

Results and Discussion

유효성 검증

엽경채류 농산물에서 검출된 잔류농약에 대한 시험법 유효성 검증결과는 Table 6과 같다. 검량선에 대한 직선성상관계수는 0.9951-1.0000, LOD는 0.002-0.022 mg/kg, LOQ는 0.005-0.066 mg/kg으로 나타났다. 국내에서는 식품의 경우 0.05 mg/kg 이하의 검출한계가 요구되고 있어¹⁴⁾ 기준에 적합하였다. 상대표준편차(Relative Standard Deviation, RSD%)는 0.3-4.6%, 각 농약에 대한 회수율은 0.2 mg/kg 농도에서 82.0-107.8% 범위로 나타났으며 1.0 mg/kg 농도에서 86.1-108.0%로 나타났다.

잔류농약 분석결과

2019년 1월부터 12월까지 인천광역시 내 삼산농산물검

Table 6. Recovery rate, LOD and LOQ of pesticides detected

Pesticides	Correlation coefficient (R ²)	Concentration (mg/kg)	Recovery±RSD (%)	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)
Azoxystrobin	0.9997	0.2	94.4±0.8	0.005	0.015
		1.0	88.9±2.5		
Boscalid	0.9998	0.2	101.0±3.6	0.017	0.052
		1.0	90.9±1.8		
Chlorfenapyr	1.0000	0.2	85.9±4.6	0.022	0.066
		1.0	86.1±4.1		
Chlorpyrifos-methyl	0.9997	0.2	102.8±1.4	0.002	0.005
		1.0	107.2±0.5		
Etofenprox	0.9973	0.2	107.8±0.9	0.006	0.019
		1.0	105.4±0.8		
Etridiazole	0.9994	0.2	101.5±0.9	0.006	0.020
		1.0	96.0±1.4		
Fludioxonil	0.9983	0.2	84.4±3.1	0.016	0.049
		1.0	89.3±1.9		
Indoxacarb	0.9951	0.2	99.5±1.5	0.010	0.032
		1.0	98.4±3.1		
Isoprothiolane	0.9998	0.2	82.0±2.9	0.016	0.049
		1.0	89.1±3.6		
Lufenuron	0.9989	0.2	92.3±0.7	0.005	0.014
		1.0	93.4±4.3		
Metconazole	0.9998	0.2	86.5±3.2	0.017	0.050
		1.0	86.2±4.2		
Pendimethalin	0.9989	0.2	107.5±1.3	0.010	0.031
		1.0	97.3±1.0		
Procymidone	0.9997	0.2	100.5±0.3	0.002	0.007
		1.0	108.0±0.7		
Pyridalyl	0.9996	0.2	88.5±1.7	0.008	0.018
		1.0	91.8±3.1		
Tebuconazole	0.9999	0.2	91.0±0.5	0.004	0.011
		1.0	95.4±1.4		

사소, 대형마트 및 로컬푸드매장에서 유통되고 있는 엽경채류 농산물을 검사하여 잔류농약 실태조사 결과를 Table 7에 나타냈다. 14품목 320건 중 6품목 36건(11.3%)에서 잔류농약이 검출되었으며 이 중 부추 1건과 파 2건이 잔류농약 기준치를 초과하여 부적합 판정(0.9%)되었다. 검출농약을 생물학적 작용에 따라 분류하면 살균제 9종이 31회(77.5%), 살충제 3종이 3회(7.5%), 살충제 2종이 3회(7.5%), 제초제 1종이 3회(7.5%) 검출되어 살균제가 가장 많이 검출된 것으로 파악되었다. 잔류농약 검출률은 달래(50%), 셀러리(33.3%), 부추(21.0%)로 높았으며 검출빈도

는 부추 13회, 파 12회, 미나리 6회로 다른 농산물에 비해 높았다. 세발나물, 콜라비, 고사리, 고구마줄기 등 47건에서는 잔류농약이 검출되지 않았다. 잔류농약 검출율과 검출빈도를 고려해 볼 때 검사건수가 적은 달래, 셀러리, 두릅을 제외하면 부추, 파, 미나리에 대한 철저한 잔류농약 관리가 필요한 것으로 나타났다.

엽경채류 농산물에서 검출된 잔류농약별 검출현황은 Table 8에 나타냈다. 373종의 분석대상 농약 중 검출된 농약은 15종이 40회 검출되었고 부추 1건에서 chlorpyrifos-methyl, 파 2건에서 isoprothiolane이 잔류농약허용기준을 초

Table 7. Detection rate(%) of pesticides in stalk and stem vegetables

Commodity	No. of analysed samples	No. of detected samples	detection rate(%)	No. of violated samples
Celery	9	3	33.3	0
Chinese chives	62	13	21.0	1
Dureup young shoot	10	1	10.0	0
Water-celery	95	6	6.3	0
Welsh onion	95	12	12.6	2
Wild chive	2	1	50.0	0
Others	47	0	0.0	0
Total	320	36	11.3	0.9

과하여 검출되었다. 개별 농약 중에서 가장 빈번하게 검출된 농약은 etofenprox 10회(0.040-1.630 mg/kg), procymidone 8회(0.280-3.730 mg/kg), fludioxonil 5회(0.110-3.260 mg/kg), pendimethalin 3회(0.023-0.047 mg/kg)로 나타났다.

Etofenprox는 벼, 사과, 배, 감귤, 배추, 오이, 파 등에 사용하는 pyrethroid 계열의 살충제이며 곤충의 신경시스템을 교란시켜 다양한 종류의 해충에 효과가 있는 것으로 알려져 있다¹⁸⁾. Procymidone는 다양한 농산물에서 해충을 방제하는데 사용되는 dicarboximide 계열의 살균제로 물리화학적으로 빛과 열, 습기에 안정하며 토양환경에서 흡착량이 높고 살포된 환경 내에서 분해가 서서히 진행되어 약제의 소실 정도가 느린 특징이 있는 것으로 알려져 있으며 이런 특성으로 인해 작물 중 잔류성이 높고 검출률이 높게 나오는 것으로 알려져 있다^{19,20)}. Fludioxonil은 fusarium속 등의 성장속도를 감소시키는 원리로 작용하는 phenylpyrrole 계열의 살균제로 과채류에 널리 사용되고 있고 사람과 가축에 비교적 저독성 농약으로 알려져 있으나 광범위하게 사용되고 있으므로 세심한 모니터링이 요구된다²¹⁾. Kang 등²²⁾의 연구에 따르면 procymidone과 fludioxonil은 국내 유통 다소비 농산물에서 높은 빈도로 검출된다고 보고한 바 있으며 최근 2년간 인천에서 유통 중인 농산물에서도 etofenprox와 함께 높은 빈도로 검출되었다. Pendimethalin은 양배추, 당근, 고추, 감자, 옥수수, 마늘, 배추 등에 사용하는 dinitroaniline 계열의 제초제로 잡초를 제거하기 위해 다양한 농작물에 사용되고 되고 있다²³⁾.

부추에서 부적합이 발생한 chlorpyrifos-methyl은 벼, 배추, 양파, 마늘, 복숭아, 포도 등에 사용하는 organophosphate 계열의 살충제, 살응애제²⁴⁾이며 파에서 부적합이 발생한 isoprothiolane은 벼, 사과, 마늘, 양파 등에 사용하는 dithiolane 계열의 살균제²⁵⁾로 식품의약품안전처의 2019년도 농산물 부적합 현황 분석결과에 따르면 부적합이 자주 발생하는 농약성분 중 하나로 알려져 있다. 2017년도 농림축산식품부에서 보고한 국내에서 출하된 농약성분량 조사에서는 살충제 31.3%, 제초제 30.7%, 살균제 29.4% 및

기타제 8.6%로 살충제가 가장 많이 국내에서 생산된 것으로 보고되었다²⁶⁾. 이를 근거로 판단해 보면 국내에서 농산물 재배에 살충제와 제초제가 살균제보다 많이 사용되고 있으나 엽경채류 농산물에 대해서는 살균제가 많이 사용되거나 농산물에서의 잔류성이 살균제가 높아 더욱 빈번하게 검출되는 것으로 판단된다.

잔류농약의 위해성 평가

엽경채류 농산물에서 검출된 잔류농약 15종에 대한 위해평가를 실시하여 Table 9에 나타냈다. 각 농약에 대한 위해성 평가는 일일섭취추정량(EDI)를 일일섭취허용량(ADI)로 나누어 %ADI (Hazard index)을 산출한 결과 0.0062~24.1423%로 모든 조사 농산물에서 안전한 수준으로 평가되었다. 파에서 검출된 etofenprox가 24.1423%로 가장 높았으나 몸무게를 고려한 %MPI값은 0.3669%로 나타나 위해성은 낮은 것으로 나타났다. 파와 부추에서 isoprothiolane과 chlorpyrifos-methyl이 기준치를 초과하여 검출되었으나 %ADI값은 각각 1.2269%, 3.2560%로 나타나 파와 부추를 섭취함에 따른 위해성은 낮은 것으로 평가되었다. 이는 농산물에서 농약잔류허용기준(MRL)을 초과하더라도 위해성 평가는 농약 일일섭취허용량(ADI), 농산물 일일섭취량 등을 고려하여 판단하므로 위해성은 낮게 평가될 수 있음을 의미한다. 일반적으로 %ADI가 100%를 넘어설 경우 위해하다고 판단하므로²⁷⁾ 본 연구에서 검출된 잔류농약 성분들의 섭취수준은 안전하다고 사료된다. 또한, 농산물은 일반적으로 세척을 하여 섭취하므로 세척을 통해 농산물의 농약 잔류량을 크게 줄일 수 있어²⁸⁾ 실제 농약의 위해성은 더 낮아질 것으로 예상된다. 섭취량이 많은 농산물의 경우 미량의 농약이 검출되더라도 일일섭취추정량이 커질 수 있으며 개인의 기호, 지역, 계절에 따라 농산물의 섭취량이 달라져 위해성이 증가할 수 있으므로 지속적인 잔류농약 모니터링 및 위해평가를 실시하여 잔류농약의 안전성에 대한 관리가 필요할 것으로 판단된다.

Table 8. Detected pesticides in stalk and stem vegetables

Commodity	Pesticides	Concentration (mg/kg)	MRL ¹⁾ (mg/kg)	Suitability
Celery	Fludioxonil	1.490	5.0	Suitable
	Etridiazole	0.043	0.05	Suitable
	Pyridalyl	1.490	7.0	Suitable
	Azoxystrobin	0.060	3.0	Suitable
	Boscalid	1.400	20	Suitable
	Chlorpyrifos-methyl	0.110	0.05	Unsuitable
	Etofenprox	0.560	7.0	Suitable
			0.450	7.0
Chinese chives	Fludioxonil	0.120	7.0	Suitable
		3.260	7.0	Suitable
	Lufenuron	0.110	0.2	Suitable
		3.320	5.0	Suitable
		3.730	5.0	Suitable
	Procymidone	1.330	5.0	Suitable
		3.180	5.0	Suitable
		3.450	5.0	Suitable
		0.280	5.0	Suitable
		Pyridalyl	0.700	10
Dureup young shoot	Tebuconazole	0.110	5.0	Suitable
	Pendimethalin	0.023	0.05	Suitable
	Chlorfenapyr	0.310	1.0	Suitable
		0.220	2.0	Suitable
		0.260	2.0	Suitable
Water-celery	Etofenprox	0.237	2.0	Suitable
		0.040	2.0	Suitable
	Fludioxonil	0.180	5.0	Suitable
	Azoxystrobin	1.630	2.0	Suitable
		0.290	2.0	Suitable
	Etofenprox	1.630	2.0	Suitable
		0.620	2.0	Suitable
		0.140	2.0	Suitable
	Fludioxonil	0.110	7.0	Suitable
	Indoxacarb	0.060	2.0	Suitable
Welsh onion	Isoprothiolane	0.038	0.01	Unsuitable
		0.189	0.01	Unsuitable
	Pendimethalin	0.047	0.05	Suitable
		0.029	0.05	Suitable
	Procymidone	0.660	5.0	Suitable
		1.880	5.0	Suitable
		0.090	3.0	Suitable
Wild chive	Metconazole	0.090	3.0	Suitable

¹⁾MRL : Maximum residue limit.

Table 9. Risk assessment for pesticides detected in stalk and stem vegetables

Commodity	Pesticides	Average concentration (mg/kg)	Food daily intake(g/day)	ADI ¹⁾	EDI ²⁾	MPI ³⁾	%ADI ⁴⁾	%MPI ⁵⁾
				mg/kg b.w./day		(mg/man/day)		
Celery	Fludioxonil	1.490	0.19	0.4	0.00028	26.320	0.0708	0.0011
	Etridiazole	0.043		0.016	0.00001	1.053	0.0511	0.0008
	Pyridalyl	1.490		0.028	0.00028	1.842	1.0111	0.0154
	Azoxystrobin	0.060	2.96	0.2	0.00018	13.160	0.0888	0.0013
	Boscalid	1.400		0.04	0.00414	2.632	10.3600	0.1574
	Chlorpyrifos-methyl	0.110		0.01	0.00033	0.658	3.2560	0.0495
Chinese chives	Etofenprox	0.505		0.03	0.00149	1.974	4.9827	0.0757
	Fludioxonil	1.690		0.4	0.00500	26.320	1.2506	0.0190
	Lufenuron	0.110		0.015	0.00033	0.987	2.1707	0.0330
	Procymidone	2.548		0.1	0.00754	6.850	7.5431	0.1146
	Pyridalyl	0.700		0.028	0.00207	1.842	7.4000	0.1125
	Tebuconazole	0.110		0.03	0.00033	1.974	1.0853	0.0165
Dureup young shoot	Pendimethalin	0.023	0.35	0.13	0.00001	8.554	0.0062	0.0001
	Chlorfenapyr	0.310	1.01	0.026	0.00031	1.711	1.2042	0.0183
Water-celery	Etofenprox	0.189		0.03	0.00019	1.974	0.6371	0.0097
	Fludioxonil	0.180		0.4	0.00018	26.320	0.0455	0.0007
	Azoxystrobin	1.630	10.81	0.2	0.01762	13.160	8.8102	0.1339
	Etofenprox	0.670		0.03	0.00724	1.974	24.1423	0.3669
	Fludioxonil	0.110		0.4	0.00119	26.320	0.2973	0.0045
Welsh onion	Indoxacarb	0.060		0.01	0.00065	0.658	6.4860	0.0986
	Isoprothiolane	0.114		0.1	0.00123	6.580	1.2269	0.0186
	Pendimethalin	0.038		0.13	0.00041	8.554	0.3160	0.0048
	Procymidone	1.270		0.1	0.01373	6.580	13.7287	0.2086
Wild chive	Metconazole	0.090	0.09	0.04	0.00001	2.632	0.0203	0.0003

¹⁾ADI : Acceptable daily intake (mg/kg b.w./day).

²⁾EDI : Estimated daily intake, average concentration (mg/kg) × food daily intake (g/day) / 1000.

³⁾MPI : Maximum permissible intake (mg/man/day) = ADI × 65.8 kg.

⁴⁾%ADI : %Acceptable daily intake (Hazard index) = (EDI/ADI) × 100.

⁵⁾%MPI : %Maximum permissible intake = (EDI/MPI) × 100.

국문요약

본 연구에서는 인천광역시에서 유통되는 엽경채류 농산물의 안전성을 확보하기 위하여 삼산농산물도매시장 등에서 수거한 14품목 320건을 대상으로 잔류농약 실태조사를 실시하고 섭취량에 따른 위해평가를 실시하였다. 농산물 전처리 및 잔류농약 분석은 다중농약다성분 분석법으로 검사 가능한 373종의 잔류농약을 분석하였다. 엽경채류 농산물 320건 중 36건(11.3%)에서 잔류농약이 검출되었으며 파 2건과 부추 1건은 잔류농약허용기준을 초과하였다. 잔류농약 검출빈도는 부추 13회(21.0%), 파 12회(12.6%)로

다른 농산물에 비해 높은 검출빈도 및 검출률을 나타내었고 가장 높은 검출빈도를 나타낸 잔류농약은 etofenprox (10회), procymidone (8회), fludioxonil (5회), pendimethalin (3회)로 나타났다. 실험결과 인천지역에 유통되는 엽경채류 농산물 중 파, 부추, 미나리에 대한 잔류농약 관리가 필요한 것으로 나타났다. 검출 농약에 대한 위해성 평가 결과 %ADI (Hazard index)는 0.0062-24.1423%로 엽경채류 농산물 섭취에 따른 인체 위해성은 낮은 것으로 판단되었다. 또한, 농산물은 일반적으로 세척을 하여 섭취하므로 세척을 통해 농산물의 잔류농약을 크게 줄일 수 있어 실제 농약의 위해성은 더 낮아질 것으로 예상된다. 그러나

농산물은 개인의 기호, 지역 및 계절에 따라 섭취량이 달라져 위해성이 증가 할 수 있으므로 지속적인 잔류농약 모니터링 및 위해평가를 실시하여 농산물의 잔류농약 안전성에 대한 관리가 필요할 것으로 판단된다.

Conflict of interests

The authors declare no potential conflict of interest.

ORCID

Byung-Kyu Park <https://orcid.org/0000-0002-1010-3244>
 Seung-Hye Jung <https://orcid.org/0000-0002-9411-4361>
 Sung-Hee Kwon <https://orcid.org/0000-0001-8394-4098>
 Eun-Young Ye <https://orcid.org/0000-0003-2896-8972>
 Han-Jung Lee <https://orcid.org/0000-0002-7700-6318>
 Soon-Jae Seo <https://orcid.org/0000-0003-0584-3069>
 Kwang-Sig Joo <https://orcid.org/0000-0002-6038-0282>
 Myung-Je Heo <https://orcid.org/0000-0003-3801-2798>

References

1. Ministry of Food and Drug Safety, 2019. Korean Food Code, Cheongju, Korea, pp. 3-17.
2. 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., Jung, K., Monitoring of pesticide residues and risk assessment on agricultural products marketed in the northern area of seoul in 2013. *J. Food Hyg. Saf.*, **29**(3), 170-180 (2014).
3. Lee, H.J., Choe, W.J., Lee, J.Y., Cho, D.H., Kang, C.S., Kim, W.S., Monitoring of ergosterol biosynthesis inhibitor (EBI) pesticide residues in commercial agricultural products and risk assessment. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutri.*, **38**(2), 1779-1784 (2009).
4. Wang, S., Wang, Z., Zhang, Y., Wang, J., Guo, R., Pesticide residues in market foods in Shaanxi province of China in 2010. *Food Chem.*, **138**(2-3), 2016-2025 (2013).
5. Sana, S., Cetin, T., Investigation of pesticide residues in vegetables and fruits grown in various regions of hatay, turkey. *Food Addit. Contam., Part B*, **5**(4), 265-267 (2012).
6. Berrada, H., Fernandez, M., Ruiz, M.J., Molto, J.C., Manes, J., Font, G., Surveillance of pesticide residues in fruits from valencia during twenty months (2004/05). *Food Control*, **21**(1), 36-44 (2010).
7. Gang, G.R., Mun, S.J., Yang, Y.S., Lee, S.M., Choi, E.N., 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).
8. Park, K.S., Im, M.H., Choi, D.M., Jeong, J.Y., Chang, M.I., Kwon, K.I., Hong, M.K., Lee, C.W., Establishment of Korean maximum residue limits for pesticides in foods. *Korean J. Pestic. Sci.*, **9**(1), 51-59 (2005).
9. Lee, J.K., Woo, H.D., Current status for management of pesticide maximum residue limits in foods. *Food Sci. Ind.*, **43**(2), 2-23 (2010).
10. Ministry of Food and Drug Safety, 2017. Principles for the establishment criteria for foods, 3rd Ed., Cheongju, Korea.
11. Park, B.K., Kim, S.H., Ye, E.Y., Lee, H.J., Seo, S.J., Kwon, S.H., Joo, K.S., Heo, M.J., A study on the safety of powdered agricultural products in incheon. *J. Food Hyg. Saf.*, **35**(2), 136-145 (2020).
12. Park, J.E., Lee, M.Y., Kim, S.H., Song, S.M., Park, B.K., Seo, S.J., Song, J.Y., Hur, M.J., A survey on the residual pesticides on agricultural products on the markets in incheon from 2016 to 2018. *Korean J. Environ. Agric.*, **38**(3), 205-212 (2019).
13. Ministry of Food and Drug Safety, 2019. Ministry of Food and Drug Safety Notification, 8th General test method, Cheongju, Korea, pp. 325-327.
14. Ministry of Food and Drug Safety, 2017, Analytical Manual for Pesticide Residues in Foods, 5th ED., Cheongju, Korea, pp. 78-82.
15. Korea Center for Disease, (2020, April 20). Korea Health Statistics 2018. Korea National Health and Nutrition Examination Survey. Available from https://knhanes.cdc.go.kr/knhanes/sub04/sub04_03.do?classType=7
16. Ministry of Food and Drug Safety, (2020, April 20). Pesticides and Veterinary Drugs Information. Available from <http://www.foodsafetykorea.go.kr/residue/prd/mrls/list.do?menukey=1&subMenuKey=161>
17. Korean Statistical Information Service, (2020, April 20). Status of the average weight distribution by gender and age by city. Available from http://kosis.kr/statHtml/statHtml.do?orgId=350&tblId=DT_35007_N132&vw_cd=MT_ZTITLE&list_id=350_35007_A007&seqNo=&lang_mode=ko&language=kor&obj_var_id=&itm_id=&conn_path=MT_ZTITLE
18. Ministry of Food and Drug Safety, (2020, April 20). Pesticides and Veterinary Drugs Information. Available from <http://www.foodsafetykorea.go.kr/residue/search/list.do?currentPageNo=1&searchType=&searchValue=Etofenprox&searchFlag=ALL>
19. Han, K.T., Lee, K.S., Lee, E.K., Lee, Y.J., Ko, K.Y., Won, D.J., Lee, J.W., 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).
20. 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., Lee, K.H., Monitoring of residual pesticide on commercial agricultural products in Korea. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **39**(3), 237-245 (2007).
21. Anna, B., Ursula, B., The fungicide fludioxonil antagonizes fluconazole activity in the human fungal pathogen candida albicans. *J. Medi. Micro.*, **61**(12), 1696-1703 (2012).
22. 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).
23. Ministry of Food and Drug Safety, (2020. April 20). Pesticides and Veterinary Drugs Information. Available from <http://www.foodsafetykorea.go.kr/residue/search/list.do?currentPageNo=1&searchType=&searchValue=Pendimethalin&searchFlag=ALL>
 24. Ministry of Food and Drug Safety, (2020. April 20). Pesticides and Veterinary Drugs Information. Available from <http://www.foodsafetykorea.go.kr/residue/search/list.do?currentPageNo=1&searchType=&searchValue=chlorpyrifos-methyl&searchFlag=ALL>
 25. Ministry of Food and Drug Safety, (2020. April 20). Pesticides and Veterinary Drugs Information. Available from <http://www.foodsafetykorea.go.kr/residue/search/list.do?currentPageNo=1&searchType=&searchValue=isoprothiolane&searchFlag=ALL>
 26. National Statistical Office Republic of Korea, (2020. April 20). Agricultural Chemical Consumption. Available from http://kosis.kr/statHtml/statHtml.do?orgId=101&tblId=DT_2KAAF05&vw_cd=MT_RTITLE&list_id=ZTIT_O&seqNo=&lang_mode=ko&language=kor&obj_var_id=&itm_id=&conn_path=A4
 27. Chun, O.K., Kang, H.G., Estimation of risks of pesticide exposure by food intake to Koreans. *Food Chem. Toxicol.*, **41**(8), 1063-1076 (2003).
 28. Krol, J.W., Reduction of pesticide residue on produce by rinsing. *J. Agric. Food Chem.*, **48**(10), 4666-4670 (2000).