

인천광역시 학교급식 농산물의 잔류농약 실태조사 및 위해성 평가

박병규^{1,2,*} · 권성희¹ · 염미숙¹ · 한세연¹ · 강민정¹ · 서순재¹ · 주광식¹ · 허명제¹

¹인천광역시보건환경연구원 삼산농산물검사소, ²세종대학교 식품생명공학과

Monitoring and risk assessment of pesticide residues in school foodservice agricultural products in Incheon

Byung-Kyu Park^{1,2,*}, Sung-Hee Kwon¹, Mi-Sook Yeom¹, Se-Youn Han¹, Min-Jung Kang¹,
Soon-Jae Seo¹, Kwang-Sig Joo¹, and Myung-Je Heo¹

¹Samsan Agricultural Products Inspection Center, Incheon Metropolitan City Institute of Public Health and Environment

²Department of Food Science and Biotechnology, Sejong University

Abstract This study was conducted to monitor residual pesticides in a total of 527 school foodservice agricultural products from 2019 to 2020 in Incheon. Pesticide residues in the samples were analyzed by the multi-residue method in the Korean food code for 373 pesticides using GC-MS/MS, LC-MS/MS, GC-ECD, GC-NPD, and HPLC-UV. By monitoring the pesticides, 12 (2.3%) of the 527 pesticides were detected, and 2 (0.4%) samples exceeded the maximum residue limit. Twelve types of pesticides were detected in the agricultural products of carrot, chard, chili pepper, chwinamul, crown daisy, parsley, perilla leaves, and spinach. As a means of risk assessment through the consumption of agricultural products detected with pesticide residues, the proportion of estimated daily intake to acceptable daily intake was estimated in the range of 0.0000–39.7425%. Results showed no particular health risk through the consumption of school foodservice agricultural products with pesticide residues.

Keywords: school foodservice, pesticide residues, monitoring, risk assessment

서 론

집단급식은 어린이집, 학교, 사무실, 병원 등 특정집단을 대상으로 학생, 근로자 등에게 식사를 제공하는 것을 말하며 학교급식이 대표적인 사례라고 할 수 있다. 학교급식은 성장기에 있는 학생들의 올바른 식습관과 영양을 공급하여 신체발육을 촉진하고 미래의 인재를 양성한다는 목적으로 1998년부터 전면 시행되었고 학교급식의 위생 및 안전을 확보하고자 2003년부터 Hazard Analysis Critical Control Point (HACCP)이 실시되고 있다(Kim과 Lee, 2011). 2019년 기준으로 전국 11,835개 학교에서 1일 평균 547만명이 급식을 실시하고 있으며 그 중 인천광역시 520개 학교에서 31.8만명이 급식을 실시하고 있다(ME, 2020). 최근에는 우수하고 안전한 식재료의 공급이 학교급식의 안전성과 질을 높일 수 있는 주요 방법으로 그 중요성이 강조되고 있으며 특히 청소년기의 균형 있는 영양섭취는 신체발달 뿐만 아니라 사회적, 정서적 발달에 중요한 영향을 미치므로 학교급식은 학생건강에 중요 요소로 인식되고 있다(Park 등, 2003). 학교급식에 사용되는 대부분의 식재료는 지역별 학교급식 식자재 공급센터를 통해 공급되고 있으나(Seo와 Moon, 2014) 불량 식재료에 의한 식품안전

사고를 예방하기 위해 식재료의 생산, 유통 등 모든 단계에 걸쳐 안전시스템 확보가 요구되고 있다(Kim 등, 2006). 따라서 학교급식에 사용되는 농산물의 안전성을 확보하기 위해 2007년부터 무농약, 지리적 표시 및 이력추적관리 농산물, GAP 인증 농산물을 사용하도록 권장하고 있다(MEST, 2010). 또한, 식품의약품안전처에서는 농산물의 안전성을 확보하기 위해 매년 생산단계 농산물과 유통 농산물의 안전관리계획을 수립하여 학교 등 집단급식소 납품 농산물에 대한 잔류농약 검사를 실시하도록 식품안전관리지침(MFDS, 2020)을 시행하고 있다. 인천광역시에서는 학교급식을 위해 학교별 입찰을 통해 농산물 공급업체를 선정하고 필요한 농산물을 납품받아 사용하고 있다. 「인천광역시 친환경무상급식 지원에 관한 조례」에 따라 쌀 등 일부 농산물에 대해 유기농, 무농약 농산물을 사용하고 있으나 가격, 예산확보 등의 문제로 급식에 사용하는 농산물은 대부분 일반 농산물을 사용하고 있는 실정이다.

농약은 채소 및 과일류의 생산성을 높이기 위해 사용이 허가되고 있으나 농약의 과잉사용 등을 방지하여 국민건강에 피해가 발생하지 않도록 각 농약의 사용량, 사용 시기, 사용 횟수 등에 대한 농약안전사용기준과 농약의 최대잔류허용기준을 설정하여 엄격히 규제하고 있다(Bhanti와 Taneja, 2010). 세계 각국은 지속적인 모니터링 검사 등을 실시하여 잔류농약 오염현황 및 그 추이 변화를 파악, 분석하여 그 결과를 식품안전정책의 기초자료로 사용하고 있으며 농약이 최대잔류허용기준 이상으로 검출된 농산물은 유통차단, 압류·폐기 등을 통해 유통 농산물의 안전성을 확보하고 있다.

잔류농약이란 농산물에 농약이 일정 농도 남아 있는 양을 말

*Corresponding author: Byung-Kyu Park, Samsan Agricultural Products Inspection Center, Incheon 21320, Korea

Tel: 82-32-440-5604

Fax: 82-32-440-8801

E-mail: iampbk@korea.kr

Received April 5, 2021; revised June 4, 2021;

accepted June 7, 2021

하며 농약잔류허용기준(Maximum Residue Limit, MRL)은 유통 농산물에 잔류할 수 있는 농약의 최대량을 의미한다(Park 등, 2005). 식품의약품안전처에서는 잔류농약 안전관리 강화를 위해 2016년 12월 31일부터 열대과일류와 견과종실류에 대해 농약 허용물질목록 관리제도(Positive List System, PLS)를 도입하였고 2019년 1월 1일부터 모든 농산물에 PLS를 도입했다(Park 등, 2020). PLS는 국내 또는 수입 농산물에 사용되는 농약 성분을 등록하고 잔류허용기준이 설정되지 않은 농약이 검출될 경우 허용 기준을 0.01 mg/kg로 일률적으로 적용하는 제도로 잔류농약 허용기준을 강화하였다(Park 등, 2020). 이와 더불어 식품의약품안전처, 농산물품질관리원 등에서 농산물 중 잔류농약에 대하여 지속적으로 사용실태를 감시하고 있다. 특히 각 시, 도 보건환경연구원에서는 공영도매시장에 농산물검사소를 설치하여 경매 전 농산물 뿐만 아니라 관내 유통 중인 농산물을 상시 수거하여 잔류농약 모니터링을 실시하고 있으며 잔류농약이 잔류허용기준을 초과하여 검출될 경우 즉각 조치를 취할 수 있도록 감시체계를 구축하고 있다(Park 등, 2019).

일반적으로 채소와 과일은 가열처리를 하지 않고 바로 섭취하는 경우가 많기 때문에 잔류농약에 노출될 경우 인체에 위해를 가할 가능성이 있으므로(Kim 등, 2019) 농산물의 잔류농약 안전성 확보는 매우 중요하다고 할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 학생들의 성장과 영양 균형을 위하여 인천광역시 초·중학교 등에 학교급식 식재료로 사용되고 있는 곡류, 채소류 등의 농산물을 대상으로 잔류농약 실태조사를 실시하였으며 그 결과를 기초로 검출농약에 대한 섭취량을 추정하고 위해평가를 실시하여 학교급식 농산물의 안전성 확보에 기여하고자 하였다.

재료 및 방법

실험재료

본 실험에 사용한 재료는 2019년부터 2020년까지 인천광역시 초·중학교 등에 식재료로 공급되는 농산물을 대상으로 군·구별 농산물 공급업체를 선정하여 수거하였다. 농산물은 신선한 상태로 수거하였으며 곡류 212건, 서류 34건, 두류 22건, 채소류 259건 총 527건에 대해 잔류농약을 검사하였으며 수거목록은 Table 1과 같다.

농약 표준품 및 시약

식품공전 일반시험법의 다중농약다성분 분석법 제2법으로 분석 가능한 농약 373종을 대상으로 검사를 실시하였다. 잔류농약 검사에 사용한 농약 표준품은 AccuStandard (New Haven, CT, USA)의 순도가 확인된 제품을 사용하였다. 농약 추출을 위한 용매인 acetonitrile (ACN, Honeywell, Muskegon, MI, USA), acetone (Honeywell), dichloromethane (DCM, Honeywell), *n*-hexane (Honeywell), methanol (Honeywell), sodium chloride (Junsei, Tokyo, Japan), water (Honeywell, Ulsan, Korea)는 high performance liquid chromatograph (HPLC) grade 시약급을 사용하였다. Gas chromatograph (GC), liquid chromatograph (LC) 분석을 위해 검체의 정제에 사용한 solid phase extraction (SPE)는 florisil 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 제2법(MFDS, 2019)에 따라 실시하였다. 농산물의 가식부위 1 kg을 분쇄하여 약 50 g을(건조는 약 10 g을 취하고 DW 30 mL를 넣어 2시간 방치) 취하고 ACN 100 mL를 가하여 혼합추출분쇄기로 3분간 균질화한 다음 여지(General Electric Healthcare Life Science, Chicago, IL, USA)가 깔려있는 부흐너깔때기로 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 mL을 취하여 40°C 수욕상에서 감압농축하였다.

GC 분석용 시료의 잔류물에는 acetone/*n*-hexane (20/80, v/v) 4 mL를 가하여 용출시킨 후, *n*-hexane 5 mL와 acetone/*n*-hexane (20/80, v/v) 5 mL로 미리 활성화한 florisil 카트리지(1 g, 6 mL)에 가하여 초당 1-2방울의 속도로 용출시켜 시험관에 받았다. 다시 acetone/*n*-hexane (20/80, v/v) 5 mL를 용출하여 동일 시험관에 모은 용출액을 40°C 수욕상에서 감압농축하고 잔류물을 acetone/*n*-hexane (20/80, v/v) 2 mL로 용해시킨 후 0.2 µm syringe filter (Advantec, Otowa, Tokyo, Japan)로 여과하여 시험용액으로 하였다.

LC 분석용 시료의 잔류물에는 methanol/DCM (1/99, v/v) 4 mL를 가하여 용출시킨 후, DCM 5 mL로 미리 활성화한 amino-propyl 카트리지(1 g, 6 mL)에 가하여 초당 1-2방울의 속도로 용출시켜 시험관에 받았다. 다시 methanol/DCM (1/99, v/v) 7 mL를 용출하여 동일 시험관에 모은 용출액을 40°C 수욕상에서 감압농축하고 잔류물을 ACN 2 mL로 용해시킨 후 0.2 µm syringe filter로 여과하여 시험용액으로 하였다.

GC-MS/MS와 LC-MS/MS를 이용하여 정성분석하고 여기서 검출된 농약 성분은 식품공전에서 고시한 바에 따라 질량분석기, ECD (Electron capture detector), NPD (Nitrogen phosphorus detector), UVD (Ultraviolet detector)를 사용하여 정량분석하였다. GC-MS/MS (Agilent Technologies, Santa Clara, California, USA)는 7890B에 7000D를 연결한 것을 사용하였고 LC-MS/MS (ThermoFisher Scientific, Waltham, Massachusetts, USA)는 Vanquish UHPLC와 TSQ Altis를 사용하였다. GC (Agilent)는 6890N 모델을 사용하였고 LC (Dionex, Sunnyvale, California, USA)는 Ultimate 3000 UHPLC를 사용하였다. 잔류농약 정성분석 및 정량분석을 위해 사용한 기기 분석 조건은 Table 2-5와 같다.

유효성 검증

분석방법에 대한 유효성 검증은 학교급식 농산물에서 검출된 농약을 대상으로 식품공전 잔류농약 분석법 실무 해설서(MFDS, 2017)에 따라 실시하였다. 회수율은 잔류농약이 검출되지 않은 시료에 표준용액을 0.1, 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 다음 식에 의하여 계산하였다.

$$LOD=3.3 \delta/S$$

$$LOQ=10 \delta/S$$

$$\delta=\text{The standard deviation of response}$$

Table 1. The list of collected school foodservice agricultural products in Incheon

Type	Group	No. of collected samples	Commodity	No. of analyzed samples		
Cereal grains	-	212	Foxtail millet	1		
			Rice	210		
			Sorghum	1		
Potatoes	-	34	Potato	33		
			Sweet potato	1		
Pulses	-	22	Soybean	22		
Vegetables	Flowerhead brassicas	18	Broccoli	2		
			Cabbage	3		
			Kimchi cabbage	13		
	Leafy vegetables	104	Amaranth leaves	2		
			Chamnamul	7		
			Chard	7		
			Chicory	3		
			Chwinamul	5		
			Crown daisy	4		
			Curled mallow	1		
			Giant butterbur	1		
			Kale	1		
			Lettuce	27		
			Pak-choi	1		
			Parsley	1		
			Perilla leaves	6		
			Radish leaves	6		
			Spinach	32		
			Stalk and stem vegetables	45	Celery	6
					Chinese chives	9
					Water-celery	1
					Welsh onion	29
			Root and tuber vegetables	55	Carrot	32
	Deodeok	1				
	Onion	12				
	Radish root	10				
	Fruiting vegetables, cucurbits	31	Cucumber	6		
			Squash	25		
	Fruiting vegetables other than cucurbits	6	Eggplant	1		
			Chili pepper	4		
			Paprika	1		
Total		527		527		

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 일일섭취추정량(estimated daily intake, EDI)을 산출하였고 개별 농산물의 일일섭취량은 2018년 국민건강통계 국민건강영양조사 제7기 3차년도 자

료를 참고하였다(KDCA, 2020). 그리고 농약의 일일최대섭취허용량(maximum permissible intake, MPI, mg/man/day)은 식품의약품안전처의 잔류농약데이터베이스(MFDS, 2020)에서 제공하는 일일섭취허용량(acceptable daily intake, ADI, mg/kg b.w./day) 자료에 한국인 평균 체중인(KSIS, 2020) 65.8 kg을 곱하여 산출하였다. %ADI는 EDI를 ADI로 나누어 백분율로 나타내었다.

Table 2. Analytical conditions of GC-MS/MS

Instrument	7890B (GC)-7000D (MS/MS)
Column	Agilent DB-5MS (250 μ m \times 30.0 m, 0.25 μ m)
Injection volume	1 μ L
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 \rightarrow 70°C (2 min) \rightarrow 180°C (8.5 min) \rightarrow 300°C (39.5 min)
Ion source temperature	250°C

Table 3. Analytical conditions of LC-MS/MS

Instrument	Vanquish (UHPLC)-TSQ Altis (MS/MS)
Column	ThermoFisher Scientific Accucore aQ (2.1 mm \times 100 mm, 2.6 μ m)
Injection volume	2 μ L
Mobile phase	A: 5 mM Ammonium formate in water B: 5 mM Ammonium formate in MeOH
Gradient condition (%B)	20 \rightarrow 20 (0.5 min) \rightarrow 70 (2.5 min) \rightarrow 95 (9 min) \rightarrow 95 (12 min) \rightarrow 20 (12.1 min) \rightarrow 20 (15 min)
Flow rate	0.3 mL/min
Oven temperature	40°C
Ion source type	ESI (Electrospray ionization), Positive ion spray mode (3800 V)
Scan range	50-1650

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

Instrument	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)

Instrument	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)

결과 및 고찰

유효성 검증

학교급식 농산물에서 검출된 잔류농약에 대한 시험법 유효성 검증결과는 Table 6와 같다. 검량선에 대한 직선성 상관계수는

0.9949-0.9999, LOD는 0.002-0.023 mg/kg, LOQ는 0.006-0.068 mg/kg으로 나타났다. 각 농약에 대한 회수율은 0.1 mg/kg 농도에서 83.5 \pm 5.9-101.3 \pm 1.3% 범위로 나타났으며 1.0 mg/kg 농도에서 87.6 \pm 6.3-105.0 \pm 0.7%로 나타났다. Codex에서 제시하는 잔류농약 시험법 검증에 대한 회수율 허용기준은 0.1 mg/kg에서 회수율 70-

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

Pesticides	Concentration (mg/kg)	Recovery (%)	RSD (%)	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)
Bifenthrin	0.1	95.1	2.6	0.010	0.029
	1.0	98.9	2.5		
Cadusafos	0.1	93.4	0.7	0.004	0.012
	1.0	100.7	1.4		
Chlorpyrifos	0.1	88.7	7.4	0.023	0.068
	1.0	104.4	0.8		
Diazinon	0.1	94.7	0.6	0.002	0.006
	1.0	103.8	0.5		
Fenobucarb	0.1	91.6	3.2	0.018	0.054
	1.0	95.5	1.1		
Fludioxonil	0.1	86.5	4.0	0.017	0.051
	1.0	89.3	1.9		
Fluopyram	0.1	87.7	3.2	0.013	0.040
	1.0	96.2	3.1		
Napropamide	0.1	95.8	1.3	0.007	0.021
	1.0	91.6	3.3		
Pendimethalin	0.1	101.3	1.3	0.005	0.015
	1.0	97.3	1.0		
Phenthoate	0.1	92.5	4.2	0.021	0.062
	1.0	87.6	6.3		
Procymidone	0.1	83.5	5.9	0.015	0.045
	1.0	105.0	0.7		
Pyridalyl	0.1	87.7	2.8	0.012	0.037
	1.0	91.8	3.1		

120%, 분석오차 20%이며 1.0 mg/kg에서 회수율 70-110%, 분석오차 15%이다(CAC, 2003). 우리나라는 회수율 70-120%, 상대표준편차 20% 이하를 요구하고 있어 기준에 적합하였다.

잔류농약 분석결과

2019년 1월부터 2020년 12월까지 인천광역시 내 초·중학교 등에 식재료로 공급되고 있는 학교급식 농산물을 검사하여 잔류농약 실태조사 결과를 Table 7에 나타냈다. 37품목 527건 중 8품목 12건(2.3%)에서 잔류농약이 검출되었으며 이 중 취나물 1건과 파슬리 1건이 잔류농약 기준을 초과하여 부적합 판정(0.4%)되었다. 채소류 중 엽채류는 104건 중에 7건(6.7%), 근채류는 55건 중에 4건(7.3%), 박과 이외 과채류는 6건 중에 1건(16.7%)에서 잔류농약이 검출되었으며 곡류, 두류, 서류 등에서는 잔류농약이 검출되지 않았다. 품목별로는 당근 4건, 취나물 2건, 근대 1건, 고추 1건, 쪽가 1건, 파슬리 1건, 들깻잎 1건, 시금치 1건에서 잔류농약이 검출되었으며 잔류농약 검출율은 파슬리(100%), 취나물(40.0%), 고추(25.0%), 쪽가(25.0%) 순으로 높았다. 여러 종류의 엽채류에서 잔류농약이 검출되었는데 이는 다른 농산물에 비해 표면이 거칠고 넓어 농약 사용시 농산물에 부착 및 잔류량이 높기 때문인 것으로 판단된다. Kim 등(2014)에 의하면 들깻잎 25.0%, 취나물 23.8%, 시금치 14.2%, 근대 8.7%, 쪽가 7.1%, 당근 2.8%의 검출율을 보였고 광주광역시 도매시장 반입 농산물의 잔류농약 검사결과 보고에 따르면 취나물 34.6%, 들깻잎 22.7%,

시금치 21.6%, 쪽가 13.2%의 검출율을 보였다(Yang 등, 2017). 또한, Park 등(2019)의 연구에 따르면 2018년 인천광역시 유통 농산물의 부적합 비율 1.0%와 잔류농약 검출율 13.9%라는 보고와 비교하여 부적합 비율과 검출율이 매우 낮아 학교급식 농산물의 안전성이 확보된 것으로 판단된다. 학교급식 농산물에서 검출된 잔류농약별 검출현황과 검출농약의 MS/MS 분석 상세조건은 Table 8과 Table 9에 나타났다. 373종의 분석대상 농약 중 검출된 농약은 12종이 1회씩 검출되었고 취나물 1건에서 fenobucarb, 파슬리 1건에서 diazinon이 잔류농약허용기준을 초과하여 검출되었다.

취나물에서 부적합이 발생한 fenobucarb는 들깻잎, 매실, 미나리, 보리, 셀러리, 쌀, 쪽가 등의 농작물에 사용 가능한 카바메이트 계열의 살충제(MFDS, 2020)이며 Kang 등(2015)의 연구에 따르면 사과와 썬에서 0.02-0.03 mg/kg 이내로 검출되었다고 보고된 바 있다. 카바메이트 계열의 살충제는 신경전달물질인 acetylcholine esterase를 억제하는 기작을 통해 살충작용을 하며 인축에 대한 독성이 낮으며 유효성분이 신속하게 분해되는 것으로 알려져 있다(Park 등, 2015).

파슬리에서 부적합이 발생한 diazinon은 등록된 작물수가 적고 농약 잔류허용기준이 0.02-0.3 mg/kg으로 다른 농약성분에 비하여 매우 낮아 부적합 판정될 확률이 높은 농약으로 곡류, 과일류, 채소류 등 사용 범위가 넓고 원예, 농업, 상업 등에 이용되는 유기인계 농약성분이다. 채소류 채배에 널리 이용되는 diazinon은 포유류, 무척추동물, 조류 등 다양한 생물종에 영향을 주는 것으로

알려진 만큼 철저한 관리가 요구된다(Cox, 2000; Burkepile 등, 2000).

당근은 4개의 시료에서 cadusafos, chlorpyrifos, fluopyram, phenthoate이 검출되었으며 모두 당근에 사용가능한 농약으로 기준 이내로 검출되었다. 당근에서 검출된 chlorpyrifos는 광범위한 살충작용을 나타내는 유기인계 살충제로 Jo 등(2009)의 연구에 따르면 chlorpyrifos는 저장 기간 중 가장 낮은 감소율을 나타낸 농약이며 분자구조 내에 3개의 염소 원자를 가지고 있어 생물학적 분해 반감기가 길기 때문에 농산물에서 자주 검출된다고 보고된 바 있다. 2020년 식품의약품안전처 식품안전관리지침에 따르면 최근 3년간 유통 농산물 중 부적합 빈도가 세 번째로 높은 농약이었으며 잔류허용기준이 낮아서 검출 시 부적합이 될 확률이 높다.

고추에서 검출된 procymidone은 다양한 농산물에서 해충을 방제하는데 사용되는 dicarboximide 계열의 살균제로 물리화학적으로 빛과 열, 습기에 안정하며 토양환경에서 흡착량이 높고 작물에 살포된 후 분해가 서서히 진행되어 약제의 소실 정도가 느린 특징이 있는 것으로 알려지고 있으며 이런 특성으로 인해 농산물 중 잔류성이 높아 검출률이 높게 나오는 것으로 알려져 있다(Han 등, 2003; Kim 등, 2007).

시금치에서 검출된 bifenthrin은 갓, 고추, 배추, 부추, 사과, 취나물 등의 농작물에 사용 가능한 pyrethroid 계열의 저독성 농약으로 사람에게 안전한 것으로 알려져 있으나 최근 신경 및 면역 체계에 독성을 나타낸다고 보고되고 있다(Kuang 등, 2010). Lim 등(2020)에 의하면 시금치에서 azoxystrobin 0.130-0.367 mg/kg, cyazofamid 0.380 mg/kg으로 기준 이내로 검출되었다고 보고하였으나 본 연구에서는 bifenthrin이 0.622 mg/kg으로 검출되었다.

경기도 보건환경연구원 2017년 농산물 잔류농약 통계연보에 따르면 본 연구에서 검출된 bifenthrin, chlorpyrifos, diazinon, procymidone의 검출과 부적합 발생빈도가 높았고 농산물 품목 중 시금치, 엇갈이 배추, 들깻잎에서는 bifenthrin, 감귤, 시금치, 쑥갓에서는 chlorpyrifos, 쑥갓, 열무, 엇갈이 배추에서는 diazinon, 참나물, 고추, 부추에서는 procymidone의 검출율이 높았다고 보고하였다(GIHE, 2018). 또한, Kim 등(2014)에 의하면 서울북부지역 유통농산물에서는 procymidone (0.013-29.521 mg/kg), chlorfenapyr (0.006-2.062 mg/kg), cypermethrin (0.024-1.522 mg/kg), bifenthrin (0.012-0.657 mg/kg), diazinon (0.024-0.953 mg/kg)이 빈번하게 검출되었다고 보고하였다.

Table 7. Detection rate (%) of pesticides in school foodservice agricultural products

Commodity	No. of analyzed samples	No. of detected samples	Detection rate (%)	No. of violated samples
Carrot	32	4	12.5	0
Chard	7	1	14.3	0
Chili pepper	4	1	25.0	0
Chwinamul	5	2	40.0	1
Crown daisy	4	1	25.0	0
Parsley	1	1	100	1
Perilla leaves	6	1	16.7	0
Spinach	32	1	3.1	0
Others	436	0	0.0	0
Total	527	12	2.3	2

Table 8. Detected pesticides in school foodservice agricultural products

Commodity	Pesticides	Mode of action	Concentration (mg/kg)	MRL ¹⁾ (mg/kg)	Violation
Carrot	Cadusafos	NS ²⁾	0.021	0.05	No
	Chlorpyrifos	NS	0.066	0.09	No
	Fluopyram	S ³⁾	0.041	0.05	No
	Phenthoate	NS	0.011	0.03	No
Chard	Fludioxonil	NS	3.054	20	No
Chili pepper	Procymidone	S	0.145	5.0	No
Chwinamul	Fenobucarb	NS	0.364	0.01	Yes
	Pyridalyl	S	0.873	5.0	No
Crown daisy	Napropamide	S	0.019	0.1	No
Parsley	Diazinon	NS	0.062	0.01	Yes
Perilla leaves	Pendimethalin	S	0.025	0.05	No
Spinach	Bifenthrin	NS	0.622	7.0	No

¹⁾MRL: Maximum residue limit

²⁾NS: Non-systemic pesticide

³⁾S: Systemic pesticide

Table 9. Analytical conditions of the multiple reaction monitoring transition for pesticides detected

Pesticides	RT(min)	MW	Precursor ion (<i>m/z</i>)	Product ion (<i>m/z</i>)	Collision energy (eV)
Bifenthrin	22.71	422.9	190	126	10
			181	166	15
				167	15
Cadusafos	11.589	270.4	159	131	15
				97	15
Chlorpyrifos	15.307	350.6	314	258	15
				285	15
Diazinon	12.742	304.3	304	179	30
				137	30
Fenobucarb	10.733	207.3	121	103	15
				91	15
Fludioxonil	18.057	248.2	248	154	10
				182	10
Fluopyram	17.096	396.7	173	145	20
			173	95	35
Napropamide	18.374	271.4	128	72	20
			271	72	35
Pendimethalin	16.294	281.3	252	208	5
				191	5
Phenthoate	16.74	320.4	274	121	10
				246	10
Procymidone	16.892	284.1	283	96	10
				283	10
Pyridalyl	28.416	491.1	204	147	15
				175	15

잔류농약의 위해성 평가

학교급식 농산물에서 검출된 잔류농약 12종에 대한 위해평가를 실시하여 Table 10에 나타냈다. 각 농약에 대한 위해성 평가는 일일섭취추정량(EDI)를 일일섭취허용량(ADI)로 나누어 %ADI (Hazard index)을 산출한 결과 0.0000-39.7425%로 모든 조사 농산물에서 안전한 수준으로 평가되었다. 당근에서 검출된 cadusafos가 39.7425%로 가장 높았고 시금치에서 검출된 bifenthrin이 32.5928%이었으며 근대, 들깨잎, 쑥갓 등에서 검출된 잔류농약의 %ADI는 10%미만이였다. Seo와 Moon (2014)에 따르면 서울지역 학교급식 농산물의 잔류농약 %ADI를 분석한 결과 3.8% 이하로 나타났다고 보고하였다. 또한, Kim 등(2019)에 따르면 광주광역시 학교급식 농산물의 잔류농약 %ADI가 최고 64.18%라고 보고하여 본 실험의 %ADI가 다소 낮거나 유사한 결과를 나타내었다. 당근에서 cadusafos의 위해도가 다른 잔류농약에 비해 높은 이유는 성인 1인 섭취허용량이 0.0004 mg/kg b.w./day로 비교적 낮고 식품섭취량이 다른 농산물에 비해 높는데 기인한 것으로 보인다. 취나물과 파슬리에서 fenobucarb와 diazinon이 기준치를 초과하여 검출되었으나 %ADI값은 각각 3.2760, 0.0000%로 나타나 취나물과 파슬리만을 섭취하였을 때 위해성은 낮은 것으로 평가되었다. 특히, 파슬리는 향신의 목적으로 소량 사용하거나 식품의 장식용도로 사용하는 경우가 많아 직접 섭취하는 양은 극히 적으므로 위해도는 무시할 수준으로 생각된다. 일반적으로 식품

과 환경 등 노출에 따른 %ADI가 100%를 초과할 경우 위해하다고 판단하므로(Chun 등, 2003) 본 연구에서 검출된 잔류농약 성분들의 섭취수준은 안전하다고 사료된다. 또한, 농산물은 일반적으로 세척을 하여 섭취하므로 세척과정을 통해 농산물의 비침투성 농약 잔류량을 크게 줄일 수 있어(Krol, 2000) 실제 농약의 위해성은 더 낮아질 것으로 예상된다. 섭취량이 많은 농산물의 경우 소량의 농약이 검출되더라도 일일섭취추정량이 커질 수 있으며 소비자의 기호, 계절 등에 따라 농산물의 섭취량이 달라져 위해성이 증가할 수 있을 것으로 보인다. 따라서 안전한 농산물의 생산과 공급, 소비를 위해서는 농민들의 정확하고 안전한 농약 사용이 필수적이라고 할 수 있으며 지속적인 잔류농약 실태조사 및 위해평가를 실시하여 부적합 농산물의 유통차단 등 농산물의 안전성을 확보하기 위한 노력이 필요할 것으로 판단된다.

요 약

본 연구에서는 인천광역시 초·중학교 등에 식재료로 공급되고 있는 학교급식 농산물의 안전성을 확보하기 위하여 37품목 527건을 대상으로 잔류농약 실태조사를 실시하고 섭취량에 따른 위해평가를 실시하였다. 농산물 전처리 및 잔류농약 분석은 다중농약다성분 분석법으로 검사 가능한 373종의 잔류농약을 분석하였다. 학교급식 농산물 527건 중 12건(2.3%)에서 잔류농약이 검출

Table 10. Risk assessment for pesticides detected in school foodservice agricultural products

Commodity	Pesticides	Average concentration (mg/kg)	Food daily intake (g/day)	ADI ¹⁾ (mg/kg b.w./day)	EDI ²⁾ (mg/day)	MPI ³⁾ (mg/man/day)	%ADI ⁴⁾	%MPI ⁵⁾
Carrot	Cadusafos	0.021	7.57	0.0004	0.00016	0.026	39.7425	0.6040
	Chlorpyrifos	0.066		0.0100	0.00050	0.658	4.9962	0.0759
	Fluopyram	0.041		0.0100	0.00031	0.658	3.1037	0.0472
	Phenthoate	0.011		0.0030	0.00008	0.197	2.7757	0.0422
Chard	Fludioxonil	3.054	0.19	0.4000	0.00058	26.320	0.1451	0.0022
Chili pepper	Procymidone	0.145	4.24	0.1000	0.00061	6.580	0.6148	0.0093
Chwinamul	Fenobucarb	0.364	1.26	0.0140	0.00046	0.921	3.2760	0.0498
	Pyridalyl	0.873		0.0280	0.00110	1.842	3.9285	0.0597
Crown daisy	Napropamide	0.019	0.52	0.3000	0.00001	19.740	0.0033	0.0001
Parsley	Diazinon	0.062	0.00	0.0002	0.00000	0.013	0.0000	0.0000
Perilla leaves	Pendimethalin	0.025	2.76	0.1300	0.00007	8.554	0.0531	0.0008
Spinach	Bifenthrin	0.622	5.24	0.0100	0.00326	0.658	32.5928	0.4953

¹⁾ADI: Acceptable daily intake (mg/kg b.w./day)²⁾EDI: Estimated daily intake, average concentration (mg/kg)×food daily intake (kg/day)³⁾MPI: Maximum permissible intake (mg/man/day)=ADI×65.8 kg⁴⁾%ADI: %Acceptable daily intake (Hazard index)=(EDI/ADI)×100⁵⁾%MPI: %Maximum permissible intake=(EDI/MPI)×100

되었으며 취나물 1건과 파슬리 1건은 잔류농약허용기준을 초과하여 부적합 판정(0.4%)되었다. 채소류 중 엽채류는 104건 중 7건(6.7%), 근채류는 55건 중 4건(7.3%), 박과 이외 과채류는 6건 중 1건(16.7%)에서 잔류농약이 검출되었으며 곡류, 두류, 서류 등에서는 잔류농약이 검출되지 않았다. 검출 농약에 대한 위해성 평가 결과 %ADI (Hazard index)는 0.0000-39.7425%로 학교급식 농산물 섭취로 인한 인체 위해성은 낮은 것으로 판단되었다. 또한, 농산물은 일반적으로 세척하여 섭취하므로 세척을 통해 농산물의 잔류농약을 크게 줄일 수 있고 조리 과정을 통해 잔류농약이 제거될 수 있으므로 실제 농약의 위해성은 더 낮아질 것으로 예상된다. 그러나 농산물은 소비자의 기호, 계절 등에 따라 섭취량이 달라져 위해성이 증가할 수 있을 것으로 보인다. 따라서 안전한 농산물의 생산과 공급, 소비를 위해서는 농민들의 올바른 농약 사용이 필수적이라고 할 수 있으며 지속적인 잔류농약 실태조사 및 위해평가를 실시하여 부적합 농산물의 유통차단 등 농산물의 안전성을 확보하기 위한 노력이 필요할 것으로 판단된다.

References

- Bhanti M, Taneja A. Contamination of vegetables of different seasons with organophosphorous pesticides and related health risk assessment in northern India. *Chemosphere* 21: 36-44 (2010)
- Burkpile DE, Moore MT, Holland MM. Susceptibility of five non-target organisms to aqueous diazinon exposure. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 64: 114-121 (2000)
- Chun OK, Kang HG. Estimation of risks of pesticide exposure by food intake to Koreans. *Food Chem. Toxicol.* 41: 1063-1076 (2003)
- Codex Alimentarius Commission (CAC). Guidelines on good laboratory practice in pesticide residue analysis (CAC/GL 40-1993, Rev.1-2003). Italy (2003)
- Cox C. Diazinon : Toxicology. *J. Pestic. Reform.* 20: 15-21 (2000)
- Gyeongdo Institute of Health and Environment (GIHE). 2017 annual report of the pesticide residues in agricultural products. Suwon, Korea. pp. 57-83 (2018)
- Han KT, Lee KS, Lee EK, Lee YJ, Ko KY, Won DJ, Lee JW, Kwon

- SD. Pesticide residue survey and estimate intake amount of vegetables in noen wholesale market, Daejeon. *Korean J. Environ. Agric.* 22: 210-214 (2003)
- Jo SA, Kim EH, Kim KS, Kim JH, Park SG. Change of the concentration of pesticide residues in pepper powder by storage temperature and storage period. *Korean J. Pestic. Sci.* 13: 127-132 (2009)
- Kang NS, Kim SC, Kang YJ, Kim DH, Jang JW, Won SR, Hyun JH, Kim DE, Jung IY, Rhee GS, Shin YM, Joung DY, Kim SY, Park JY, Kwon KS, Ji YA. Monitoring and exposure assessment of pesticide residues in domestic agricultural products. *Korean J. Pestic. Sci.* 19: 32-40 (2015)
- Kim KA, Kwak TK, Lee KE. Food purchasing and quality management practices in school food service. *J. Korean Diet Assoc.* 12: 329-341 (2006)
- Kim YH, Lee YK. An evaluation of food delivery worker sanitation management practices that supply food to school foodservices. *Korean J. Nutr.* 44: 74-81 (2011)
- Kim NH, Lee JS, Kim OH, Choi YH, Han SH, Kim YH, Kim HS, Lee SR, Lee JM, Yu IS, 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: 170-180 (2014)
- Kim JH, Lee DV, Lee MY, Ryu KY, Kim TS, Gang GR, Seo KW, Kim JB. Monitoring and risk assessment of pesticide residues in school foodservice agricultural products in Gwangju metropolitan area. *J. Food Hyg. Saf.* 34: 283-289 (2019)
- Kim HY, Yoon SH, Park HJ, Lee JH, Gwak IS, Moon HS, Song MH, Jang YM, Lee MS, Park JS, Lee KH. Monitoring of residual pesticides in commercial agricultural products in Korea. *Korean J. Food Sci. Technol.* 39: 237-245 (2007)
- Korea Disease Control and Prevention Agency (KDCA). 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. Accessed Oct. 1, 2020.
- Korean Statistical Information Service (KSIS). 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. Accessed Sep. 19, 2020.
- Krol JW. Reduction of pesticide residues on produce by rinsing. *J.*

- Agric. Food Chem. 48: 4666-4670 (2000)
- Kuang H, Miao H, Hou X, Zhao Y, Shen J, Wu Y. Determination of enantiomeric fractions of cypermethrin and cis-bifenthrin in chinese teas by GC/ECD. *J. Sci. Food Agric.* 90: 1374-1379 (2010)
- Lim JH, Park PH, Lim BG, Ryu KS, Kang MS, Song SH, Kang NH, Yoo NY, Kim JE, Kang CW, Kim YH, Seo JH, Choi OK, Yoon MH. Monitoring and risk assesment of pesticide residues farmers' market produce in northern Gyeonggi-do. *J. Food Hyg. Saf.* 35: 243-251 (2020)
- Ministry of Education (ME). Available from: https://www.index.go.kr/potal/main/EachDtlPageDetail.do?idx_cd=1543. Accessed Oct. 1, 2020.
- Ministry of Educational Science and Technology (MEST). Instructions for school health and foodservice 2011. Ministry of Educational Science and Technology, Seoul, Korea. pp. 45-46 (2010)
- Ministry of Food and Drug Safety (MFDS). Analytical Manual for Pesticide Residues in Foods. 5th ed. Cheongju, Korea. pp. 78-82 (2017)
- Ministry of Food and Drug Safety (MFDS). Ministry of Food and Drug Safety Notification. 8th ed. General test method. Cheongju, Korea. pp. 325-327 (2019)
- Ministry of Food and Drug Safety (MFDS). Guidelines for Food Safety Management. Cheongju, Korea. pp. 461-490 (2020)
- Ministry of Food and Drug Safety (MFDS). Pesticides and Veterinary Drugs Information. Available from: <http://www.foodsafetykorea.go.kr/residue/prd/mrls/list.do?menukey=1&subMenuKey=161>. Accessed Sep. 19, 2020.
- Ministry of Food and Drug Safety (MFDS). Pesticides and Veterinary Drugs Information. Available from: <https://www.foodsafetykorea.go.kr/residue/search/list.do?searchType=&searchValue=Fenobu-carb&searchFlag=ALL>. Accessed Sep. 19, 2020.
- Park KS, Im MH, Choi DM, Jeong JY, Chang MI, Kwon KI, Hong MK, Lee CW. Establishment of korean maximum residue limits for pesticides in foods. *Korean J. Pestic. Sci.* 9: 51-59 (2005)
- Park BK, Jung SH, Kwon SH, Ye EY, Lee HJ, Seo SJ, Joo KS, Heo MJ. Monitoring and risk assesment of pesticide residues on stalk and stem vegetables marketed in Incheon metropolitan area. *J. Food Hyg. Saf.* 35: 365-374 (2020)
- Park DW, Kim AG, Kim TS, Yang YS, Kim GG, Chang GS, Ha DR, Kim ES, Cho BS. Monitoring and safety assessment of pesticide residues on agricultural products sold via online websites. *Korean J. Pestic. Sci.* 19: 22-31 (2015)
- Park BK, Kim SH, Ye EY, Lee HJ, Seo SJ, Kwon SH, Joo KS, Heo MJ. A study on the safety of powdered agricultural products in Incheon. *J. Food Hyg. Saf.* 35: 136-145 (2020)
- Park JE, Lee MY, Kim SH, Song SM, Park BK, Seo SJ, Song JY, Hur MJ. A survey on the residual pesticides on agricultural products on the markets in Incheon from 2016 to 2018. *Korean J. Environ. Agric.* 38: 205-212 (2019)
- Park MJ, Park KS, Park WJ. Survey on meal habit, nutritional knowledge and health state of elementary school. *Korean J. East Asia Dietary Culture.* 6: 568-576 (2003)
- Seo YH, Moon KD. Monitoring and risk assessment of pesticide in school foodservice products in Seoul, Korea. *Korean J. Food Preserv.* 21: 69-74 (2014)
- Yang YS, Kang GR, Lee SM, Kim SG, Lee MG, Choi EN, Seo KW, Kim ES, Kim JH. Survey on pesticide residues and risk assessment of agricultural products from wholesale market in Gwangju (2014-2016). *Korean J. Pestic. Sci.* 21: 341-354 (2017)