

온라인 판매 농산물 잔류농약 실태 및 안전성 평가

박덕웅* · 김애경 · 김태순 · 양용식 · 김광곤 · 장길식 · 하동룡 · 김은선 · 조백식

광주보건환경연구원 농수산물검사소

Monitoring and Safety Assessment of Pesticide Residues on Agricultural Products Sold via Online Websites

Duck Woong Park*, Ae Gyeong Kim, Tae Sun Kim, Yong Shik Yang, Gwang Gon Kim, Gil Sik Chang, Dong Ryong Ha, Eun Sun Kim and Bae Sik Cho

Agro-Fishery Products Inspection Center, Health and Environment Research Institute of Gwangju, Gwangju, 502-153, Korea

(Received on January 14, 2015. Revised on February 25, 2015. Accepted on March 12, 2015)

Abstract This study was carried out to monitor the current status of pesticide residues in selling agricultural products via online and assessed their safety in 2014. A total of 124 samples were purchased six times from March to August 2014 twenty online shopping malls randomly. These samples were analysed 208 pesticides by multiresidue method using a GC-ECD/NPD and a LC-MS/MS and confirmed by a GC-MSD. As a result of analysis, residual pesticides samples were 11 (8.9%) such as leek, young radish, welsh onion etc, of which 2 samples (1.6%) such as sesame bud (Chlorothalonil), artemisia (Chlorpyrifos) were violated Korea Maximum Residue limits (MRLs). 11 kinds of pesticides (19 times) were detected in 11 samples. Risk assessment evaluated human health exposure with the ratio of EDI (Estimated daily intake) to ADI (Acceptable daily intake) of pesticides detected. %ADI (the ratios of EDI to ADI) were 0.04-95.70% and some samples represented a fairly dangerous levels. In particular, Chlorothalonil in the sesame bud was shown as a significant risk close to 100% of %ADI. Accordingly, it is recommended to strengthen a safety check on agricultural products in online sales.

Key words online, agricultural products, pesticide residues, MRLs, %ADI

서 론

최근 국내 식품 중에서 지속적으로 유해물질이 검출되는 등 식품 안전에 대한 소비자들의 걱정이 커지고 있다. 특히 농산물 생산에 사용되는 인위적으로 합성된 유기화합물인 농약에 대한 소비자들의 불안감이 커지고 있고, 이에 따라 친환경 농산물에 대한 소비자들의 선호도가 높아지는 추세에 있다. 그렇지만 농약은 병해충 및 잡초를 제거하기 위한 필수 불가결한 자재이고, 농산물 생산량 증대에 중요한 역할을 하고 있다. 그래서 농약은 채소 및 과일류의 안정적 생산을 위해 그 사용이 허가되어 있고, 일부 농민들의 농약 오

남용을 방지하여 국민건강에 피해를 주지 않도록 각 농약의 사용량, 사용 횟수, 수확기에 따른 살포 횟수 및 시기 등에 관한 농약안전사용기준과 농약의 최대잔류허용기준(Maximum Residue limits, MRLs)을 설정하여 사용방법과 사용량을 엄격히 규제하고 있다(FAO/WHO 2004; Bhanti and Taneja 2007). 채소 및 과일류는 다른 식품과 다르게 열처리를 하지 않고 세척 후 바로 섭취하는 경우가 많아서 혹시 잘못된 세척 방법과 과도한 농약 살포로 인체 농약 노출이 되었을 때 심각한 부작용을 나타낼 수 있기 때문에 점차 선진국과 관련 국제기구에서는 농업보호와 식품 안전성을 확보하기 위해 노력하고 있고, 미국과 일본은 각각 영(零)허용체제(Zero Tolerance System)와 PLS(Positive List System)를 시행하는 등 관리대상 유해물질의 종류를 확대하고 규제기준을 강화하고 있다(Seung et al. 2010).

우리나라에서도 현재 식품의약품안전처, 농촌진흥청 및

*Corresponding author

Fax: +82-62-655-7549

E-mail: vetpo2005@korea.kr

시·도보건환경연구원에서 유통 농산물에 대하여 국가 차원의 잔류농약 모니터링 사업을 실시하고 있다. 각 시도에 있는 도매시장의 경매 전후의 농산물, 일반 시장과 마트에서 유통되는 농산물, 학교 식자재로 사용되고 있는 농산물 등 일반 소비자들의 먹거리로 사용되는 농산물에 대한 검사를 지속적으로 하고 있다. 하지만 이처럼 농산물 안전성 확보에 대한 노력에도 최근 소비자들의 구매가 증가하고 있는 온라인거래(전자상거래) 농산물에 대한 검사는 미비한 실정으로 안전성이 확보되지 않은 실정에 있다.

전자상거래(Electronic Commerce: EC)는 전자거래의 방법으로 상행위하는 것으로 온라인 네트워크를 통해 이루어지는 모든 형태의 거래를 일컫는다. 1989년 탄생한 전자상거래는 전 세계가 인터넷을 기반으로 다양하게 응용되기 시작, PC와 이용자들이 확산되면서 전자상거래 시장이 더욱 급속도로 확산되는 추세에 있다(Park and Choi 2006). 이러한 추세는 온라인을 통한 농산물 유통에도 새로운 환경을 제공하고 거래를 활성화하는데 크게 이바지하고 있다. 이에 따라 농협, 대형마트, 각 지방자치단체 등도 인터넷 쇼핑몰을 개설하고 있고, 농산물 판매의 큰 판로처로 이용하고 있다. 특히, 온라인을 통한 농산물 거래는 생산자와 소비자가 직거래하는 채널로도 이용되어 재래식 유통과 비교하면 판매 과정을 대폭 축소하고, 저비용으로 상품을 홍보하는 마케팅 전략을 수립함으로써 농가의 수취가격 향상과 유통이윤의 절감 효과가 기대되며 농산물 유통을 획기적으로 개선하여 공급자와 소비자 모두에게 유용한 수단으로 인식되고 있다(Kim and Kim 2004). 하지만 이러한 온라인 거래는 편리하지만 소비자가 물건을 직접 확인하고 구매할 수 없어서 안전성을 확보하는데 취약한 구조에 놓여 있고 소비자가 안전성에 대한 불안감을 가질 수밖에 없다.

이에 본 연구에서는 20곳의 온라인 쇼핑몰에서 구매 및 수거한 농산물 22종 124건을 대상으로 GC-ECD, NPD와 LC-MS/MS로 동시 다성분 분석 가능한 농약 208종 분석과 위해성 평가를 실시하였다. 대상 시료는 2014년도 식품안전관리지침에 수록된 최근 3년 전국 부적합 현황을 참고하여 엽채류와 엽경채류의 농산물을 선정하였고, 위해성 평가는 본 연구 과정 중에 검출된 농약의 잔류량, 일일식품섭취량, 작물별 최대허용기준, 노출량 등을 이용하여 평가하였다. 이러한 연구결과를 바탕으로 우리나라에서 온라인으로 유통되고 있는 농산물의 안전성 실태를 파악하고 앞으로 국가적 농산물 안전성 검사 체계 개선을 위한 기초자료 마련에 이바지하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

2014년 3월부터 8월까지 6차례 소비자들이 선호하는 대

형 온라인 쇼핑몰과 친환경 농산물온라인 쇼핑몰 등 온라인 판매처 20곳에서 판매하고 있는 친환경 농산물을 포함하여 엽채류, 엽경채류 22종 농산물 124건(엽채류 98건, 엽경채류 26건)을 구매 및 수거하였다. 이중 친환경 농산물은 61건이었다. 인터넷 검색 구매 및 수거 방법은 2014년도 식품의약품안전처 식품안전관리지침 III.3. 식품 등의 수거·검사의 ‘인터넷 수거·검사 요령’을 근거로 시행하였다. 인터넷 쇼핑몰 등에서 구매한 제품을 검사하여 그 결과에 따라 행정 처분을 할 경우, 검사한 제품이 영업자가 생산·판매한 제품과 다르다는 주장이 예상되므로 검사 결과와 관련한 분쟁 소지를 없애기 위해 아래 사항에 유의하였다.

① 제품의 동일성 입증 자료 확보

인터넷사이트 화면 캡처, 구매영수증, 택배영수증, 수거한 제품의 사진 등을 캡처하여 구매 및 수거한 제품이 영업자가 판매한 제품이라는 것을 입증하였다.

② 영업자에게 당해 제품이 유통제품 구매 및 수거검사를 위하여 수거되었다는 사실 고지

수거증 사본(인터넷으로 구입했다는 내용(구입 사이트 명시) 기재)을 등기우편 등으로 송달하였고 모든 시료는 신선 상태로 구매 및 수거하였으며 시료별 수거내용은 Table 1과 같다.

택배로 수집된 시료는 4에서 냉장상태로 보관하면서 48시간 이내에 시험 분석하였다(MFDS 2014).

분석대상 농약 및 시약

분석대상 농약은 Table 2에 제시한 바와 같이 GC-ECD, NPD, LC-MS/MS로 다성분동시분석이 가능한 208종 농약을 대상으로 하였으며, 표준품은 Dr. Ehrenstorfer사(Germany)와 Wako사(Japan)제품을 사용하였고 추출용 시약 및 그 외 분석에 사용한 acetone, n-hexane, dichloromethane, acetonitrile 등은 HPLC급 용매와 특급시약을 사용하였다. 시료정제를 위해 가스크로마토그래피 분석에는 florisor cartridge (WAT 043405, Waters, USA), 액체크로마토그래피 분석에는 amino propyl cartridge (8B-S009-JCH, Phenomenex, USA)를 사용하였다.

시료 추출 및 정제

시료 전처리에는 식품공전의 식품 등 잔류농약 시험법 4.1.2.2 다중농약다성분 분석법(Multi class pesticide multi residue methods)-제2법 중 acetonitrile 추출법으로 처리하였다.

시료 50 g에 acetonitrile 100 mL를 넣은 후 혼합추출분쇄기로 2-3분간 균질화하였다. 이를 여지가 깔린 부크너 깔때기로 감압 여과하고, 여액에 NaCl 10-15 g 넣고 1분간 세계 흔들어 섞었다. 약 1시간 정치하여 acetonitrile과 물 층을 분

Table 1. The number of samples collected for the monitoring of pesticide residues in agricultural products sold via online websites

Agricultural products		No. of samples		
		Common	Environmentally friendly	Total
Stalk and Stem Vegetables	Water Dropwort	2	4	6
	Celery	3	3	6
	Welsh Onion	3	4	7
	Leek	3	4	7
Leafy Vegetables	Bomdong	1	0	1
	Chicory	3	1	4
	Whorled mallow	2	5	7
	Shepherd's purse	0	2	2
	Saltmarsh Sandspurry	2	0	2
	Ssamchoo	5	1	6
	Ssambaechu	3	4	7
	Sesame bud	5	1	6
	Artemisia	1	0	1
	Young radish	3	4	7
	Ulgaribaechu	3	4	7
	Chwinamul	6	0	6
	Leaf beet	3	4	7
	Chamnamul	4	3	7
	Lettuce	2	5	7
	Spinach	3	4	7
	Crown daisy	4	3	7
Perilla leaves	2	5	7	
Total		63	61	124

리한 후, 상등액(acetonitrile층)을 취하여 40°C 이하의 수욕 중에서 감압 농축하여 용매를 날렸다.

GC 분석대상 처리

잔류물을 20% acetone 함유 n-hexane 4 mL에 녹이고 florisil cartridge에 용출시켜 시험관에 받고, 다시 20% acetone 함유 n-hexane 5 mL를 용출하여 동일 시험관에 모았다. 용출액은 감압농축 후 acetone 2 mL에 녹여서 일정량으로 하여 시험용액으로 사용하였다.

LC 분석대상 처리

잔류물을 1% methanol 함유 dichloromethane 4 mL에 녹이고 amino propyl cartridge에 용출시켜 시험관에 받고, 다시 1% methanol 함유 dichloromethane 7 mL를 용출하여 동일 시험관에 합친다. 용출액은 감압농축 후 2 mL acetonitrile에 녹여서 일정량으로 하여 시험용액으로 사용하였다(MFDS 2013).

기기분석

208종 농약을 대상으로 한 기기분석에 사용한 실험장비는

전자포획검출기(ECD: electron capture detector, Agilent 7890, USA)와 질소인검출기(NPD: nitrogen phosphorus detector, Agilent 7890, USA)가 장착된 가스크로마토그래피 및 질량분석기(Agilent 5973, USA)를 사용하였으며, 휘발성이 낮고 극성이 높으며 열에 대해 불안정한 농약성분 분석은 초고성능 액체크로마토그래피(Acuity Ultra performance LC, USA)가 연결된 질량분석기(Thermo triple quadruple, USA)를 사용하여 Table 3과 4와 같은 조건으로 분석하였다.

잔류허용기준에 의한 부적합 농산물 판정

검출된 농약의 잔류량이 잔류허용기준(The Korea Maximum Residue limits, MRLs)을 초과했을 때 부적합 농산물로 판정하였다. 농산물에 잔류한 농약에 대하여 「식품의 기준 및 규격」에 별도로 잔류허용기준을 정하지 않으면 다음 각 항의 기준을 순차적으로 적용한다(MFDS 2013).

- ① 당해 농산물에 대한 CODEX 기준
- ② 식품공전 별표 4 농산물의 농약잔류허용기준의 그 농약 기준 중 당해 농산물과 제1, 3, 1) 식물성 원료의 분류에서 정한 동일 대분류군(단, 견과종실류, 과실류 및 채소류에 한해 서는 소분류를 우선 적용)에 속한

Table 2. List of selected pesticides used in this study (208 pesticides)

Acetamidrid	Acrinathrin	Boscalid	Bromacil	Bromobutide
Anilofos	Azinphos-methyl	Cadusafos	Captafol	Captan
BHC (α, β, γ, δ 합계)	Bifenthrin	Carbophenothion	Chinomethionat	Chlordane
Bromopropylate	Butocaboxim	Chlorothalonil	Chlorpyrifos	Chlorpyrifos-methyl
Carbaryl	Carbofuran	Clothianidin	Cyazofamid	Cyflufenamid
Chlorfenapyr	Chlorobenzilate	Cyhalothrin	Cymoxanil	Cypermethrin
Chromafenozide	Cinosulfuron	DDT (DDE, DDD 포함)	Deltamethrin	Diazinon
Cyfluthrin	Cyprodinil	Dicofol	Dieldrin	Diethofencarb
Cyproconazole	Dicloran	Dimethoate	Dimethomorph	Dimethylvinphos
Dichlofluanid	Dimethenamid	Diphenylamine	Dithiopyr	Edifenphos
Dimepiperate	Diphenamid	EPN	Esprocarb	Ethaboxam
Diniconazole	Endrin	Ethoprophos	Etoxazole	Etrimfos
Endosulfan (α, β, Sulfate 합계)	Ethion	Fenazaquin	Fenbuconazole	Fenhexamid
Ethiofencarb	Fenarimol	Fenothiocarb	Fenoxanil	Fenoxycarb
Fenamidone	Fenobucarb	Fenthion	Fenvalerate	Ferimzone
Fenitrothion	Fenpyroximate	Fluacrypyrim	Fluazinam	Fludioxonil
Fenpropathrin	Flonicamid	Flumioxazine	Fluquinconazole	Flusilazole
Fipronil	Flufenoxuron	Fluvalinate	Folpet	Forchlorfenuron
Flufenacet	Flutolanil	Heptachlor (epoxide 포함)	Hexaconazole	Hexaflumuron
Flusulfamide	Fthalide	Indanofan	Indoxacarb	Iprobenfos
Fosthiazate	Imibenconazole	Isazofos	Isofenphos	Isoprocarb
Imazalil	Iprovalicarb	Lufenuron	Malathion	Mecarbam
Iprodione	Kresoxim-methyl	Mepronil	Metalaxyl	Metconazole
Isoprothiolane	Mepanipyrim	Methiocarb	Methomyl	Methoxychlor
Mefenacet	Methidathion	Molinate	Myclobutanil	Nitrapyrin
Methabenzthiazuron	Metolcarb	Ofurace	Oxadiazone	Oxadixyl
Methoxyfenozide	Nuarimol	Pacloutrazol	Parathion	Parathion-methyl
Novaluron	Oxaziclomefon	Pentoxazone	Permethrin	Phenthoate
Oxamyl	Pendimethalin	Phosphamidone	Pirimicarb	Pirimiphos-ethyl
Penconazole	Phosmet	Prochloraz	Procymidone	Profenofos
Phosalone	Probenazole	Propoxur	Prothiofos	Pyraclofos
Pirimiphos-methyl	Propisochlor	Pyrazophos	Pyributicarb	Pyridaben
Promecarb	Pyrazolate	Pyrimidifen	Pyriminobac-methyl	Pyriproxifen
Pyraclostrobin	Pyrimethanil	Quintozene	Simeconazole	Spirodiclofen
Pyridaryl	Quinalphos	Tebufenpyrad	Tebupirimfos	Teflubenzuron
Pyroquilon	Tebufenozide	Terbuthylazine	Tetradifon	Thenychlor
Tebuconazole	Terbufos	Thiazopyr	Thifluzamide	Thiodicarb
Tefluthrin	Thiamethoxam	Tolclofos-methyl	Tolyfluanid	Tralomethrin
Thiacloprid	Tiadinil	Tricyclazole	Trifloxystrobin	Triflumizole
Thiometon	Triazophos	Vinclozolin	Zoxamide	Dichlorvos
Triadimefon	3.4.5-Trimethacarb	Aldicarb	Aldrin	
Triflumuron	Azoxystrobin	Bendiocarb	Benzoximate	

농산물의 최저기준

- ③ 식품공전 별표 4 농산물의 농약잔류허용기준의 그 농약 기준 중 최저기준

회수율, 검출한계 및 정량한계의 측정

분석법 검증은 농촌진흥청고시 제2014-36호, 제5조 시험기준과 방법 별표14에 근거하여 시험하였으며 잔류농약이 검출되지 않은 상추에 시료의 함유량 기준 농도가 약 0.08~

Table 3. Analytical conditions of GC (ECD, NPD, MSD)

Detector	GC-ECD	GC-NPD	GC-MSD
Inlet Temp.	250°C	250°C	250°C
Det. Temp.	300°C	300°C	300°C
Flow rate	1.0 mL/min	1.0 mL/min	1.0 mL/min
Column	DB-5MS	DB-5MS	DB-5MS
Oven Temp	190°C (0 min)	185°C (0 min)	190°C (0 min)
	7°C/min	4°C/min	10°C/min
	290°C (13 min)	240°C (3 min)	290°C (3 min)
		20°C/min	
		290°C (5 min)	

Table 4. Analytical conditions of UPLC-MS/MS.

UPLC-MS/MS			
Mobile Phase	A-98 : 2 (MeOH : D.W.) 1% Formic acid B-MeOH (1% Formic acid)		
Flow rate	0.45 mL/min		
Inj. Vol.	10 µl		
Column	Aquity UPLC-BEH C18 (2.1 × 50 mm × 1.7 µm)		
	Time (min)	A (%)	B (%)
	0.0	95	5
	0.2	95	5
Gradient	3.0	0	100
	3.5	0	100
	3.6	95	5
	5.0	95	5

0.5 mg/kg가 되도록 검출된 농약을 첨가한 뒤 3회 반복 시험하였다. 적정 회수율 범위는 70% 이상, 반복 회수율 수직간 변이계수는 10% 이내로 하였다.

검출한계(limit of detection, LOD)와 정량한계(limit of quantification, LOQ)는 각 농도별 표준용액을 사용하여 6회 반복 분석하여 얻은 크로마토그램을 기초로 하여 ICH (International Conference on Harmonization)에서 제시한 산출방법으로 측정하였다. 적정 검출한계는 0.05 mg/kg 이내로 하였다.

$LOD = 3.3\sigma/S$ $LOQ = 10\sigma/S$ $\sigma = \text{the standard deviation of the response}$ $S = \text{the slope of the calibration curve}$
--

잔류농약의 안전성 평가

시험한 농산물에서 검출된 농약의 위해성 평가는 모니터 링 결과 검출량을 바탕으로 일일섭취추정량(estimated daily intake: EDI)과 농약의 일일섭취허용량(acceptable daily intake: ADI)을 이용하여 %ADI를 산출하여 평가하였으며, 산출식은 아래와 같다. 그리고 농약의 일일최대섭취허용량(maximum permissible intake: MPI)은 ADI에 한국인 평균 체중

인 55 kg (KFDA 2004)을 곱하여 산출하였다.

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

결과 및 고찰

회수율, 검출한계 및 정량한계

각 농약성분의 회수율, 검출한계 및 정량한계는 Table 5에서와같이 시험·분석한 농산물에서 검출된 잔류농약 11성분의 표준품 혼합용액을 시료에 첨가하여 본 연구에서 수행한 실험방법에 따라 수행하였다. GC-ECD로는 2농약(Procyimdon, Chlorothalonil) GC-NPD로는 1농약(Chlorpyrifos), 그 외 8농약은 LC-MS/MS로 분석한 결과 각 농약별로 상이한 경향을 나타내었으며, 회수율 및 검출한계, 정량한계는 Tabel 5에 나타낸 바와 같다. 검출된 농약 11종의 상관계수는 0.9923~1.0000으로 양호한 직선 성을 보였다. 분석한 농약의 LOD는 0.002~0.04 mg/kg 수준으로 기준으로 삼았던 0.05 mg/kg 이내였으며, 회수율은 80.7~100.7%, 변이계수는 10% 이내로 나타나 본 실험은 적절한 분석법으로 시행한

Table 5. Validation parameters such as LOD¹⁾, LOQ²⁾ and recoveries of pesticides detected in lettuce

No.	Pesticide	Pesticide residues (mg/kg)	Correlation coefficient (r ²)	LOD (mg/kg) (n = 6)	LOQ (mg/kg) (n = 6)	Recovery ± RSD (%) (n = 3)
1	Chlorpyrifos	0.38	1.0000	0.035	0.107	96.7 ± 2.3
2	Procymidone	4.4	0.9995	0.004	0.011	97.0 ± 1.5
3	Chlorothalonil	3.2~8.7	0.9955	0.002	0.007	99.9 ± 5.1
4	Azoxystrobin	0.08~1.5	0.9990	0.03	0.09	87.2 ± 6.0
5	Flufenoxuron	0.15	1.0000	0.04	0.13	82.63 ± 7.7
6	Cymoxanil	0.1	0.9959	0.01	0.04	93.8 ± 7.5
7	Acetamiprid	0.1	0.9985	0.03	0.09	94.5 ± 3.1
8	Tiadinil	0.2	0.9940	0.04	0.13	81.3 ± 4.2
9	Dimethomorph	0.1~0.4	0.9975	0.03	0.1	100.7 ± 1.9
10	Fenpyroximate	0.1	0.9980	0.03	0.09	80.67 ± 2.6
11	Thiamethoxam	0.1	0.9923	0.02	0.07	86.1 ± 3.1

1) = Limit of detection, 2) = Limit of quantification

Table 6. Pesticides detected in agricultural products

Sampling month	Agricultural products	Pesticide detected	Concentration (mg/kg)	MRL (mg/kg)
March	Chwinamul	Procymidone	2.2	5.0
		Azoxystrobin	0.6	3.0
April	Chwinamul	Azoxystrobin	1.5	3.0
July	Chwinamul	Thiamethoxam	0.1	1.0
		Azoxystrobin	0.1	3.0
March	Leek	Procymidone	4.4	5.0
March	Perilla leaves ¹	Azoxystrobin	0.08	20
		Flufenoxuron	0.15	20
April	<u>Artemisia</u>	<u>Chlorpyrifos</u>	0.38	0.01
		Cymoxanil	0.1	0.5
		Acetamiprid	0.1	3.0
		Tiadinil	0.2	1.0
May	Young radish	Dimethomorph	0.1	2.0
June	Young radish	Dimethomorph	0.4	2.0
May	Sesame bud	Dimethomorph	0.1	20
		Fenpyroximate	0.09	7.0
		Chlorothalonil	3.2	5.0
August	<u>Sesame bud</u>	<u>Chlorothalonil</u>	8.7	5.0
June	Welsh Onion	Dimethomorph	0.07	3.0

것으로 판단되었다.

품목별 분석 결과

온라인 쇼핑몰 20곳에서 거래되고 있는 22품목 124건의 농산물을 구매 및 수거하여 잔류농약 모니터링 검사를 실시하였다. 총 124건의 온라인 판매 농산물 중 113건(91.1%)에서 잔류농약이 검출되지 않았으며, 11건(8.9%)의 시료에서 잔류농약이 검출되었다. 품목별로는 22종 중 7종(31.8%)에서 잔류농약이 검출되었고, 15종(68.2%)에서는 검출이 되지

않았다(Table 6). 7종 중에서 2종은 엽경채류이고, 5종은 엽채류였다. 깻순, 취나물, 열무 등 엽채류의 경우에는 엽경채류에 비해서 잎사귀 등의 표면적이 넓어 농약 살포시 농약이 넓게 부착되어 검출률이 높은 것으로 판단되었다. 품목별로 결과를 보면 취나물 6건을 검사하여 3건, 깻순 6건을 검사하여 2건, 열무 7건을 검사하여 2건에서 잔류농약이 검출되어 각각 50%, 33.3%, 28.6% 순으로 검출률을 나타냈고, 취나물에서 검출률이 가장 높았다. 모두 일반 농산물에서 검출되었고, 친환경 농산물에서는 농약이 검출되지 않았

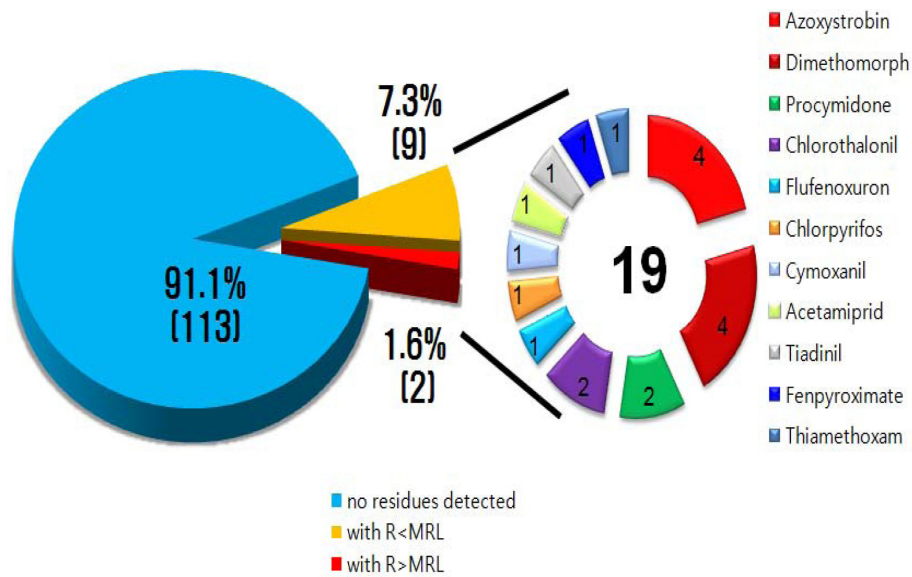


Fig 1. The ratio of samples detected and types of pesticides detected.

다. 시기별로는 3월 3건, 4월 2건, 5월 2건, 6월 2건, 7월 1건, 8월 1건으로 3월부터 8월까지 달별로 고르게 검출되었다.

검출된 농약의 잔류수준은 허용 기준치 이상의 농약이 잔류한 농산물 쪽의 Chlorpyrifos, 깻순의 Chlorothalonil을 제외하고 허용 기준 대비 평균 20.8% 정도 수준이었다.

농약 성분별 분석 결과

본 연구에서 검출된 농약성분은 대상 농약 총 208종 중 Dimethomorph 등 11종의 농약이 19회 검출되었다. 가장 빈도가 높게 검출된 농약 성분은 Azoxystrobin, Dimethomorph로 각각 4회 검출되었다(Fig. 1).

취나물, 깻잎 등에서 검출된 Azoxystrobin은 strobilurin계통, 4급(저독성), 어독성급II의 살균제로, 이 살균제는 넓은 살균 spectrum을 가지며 저농도에서도 뛰어난 살균력을 발휘하는 농약성분이다. 한편, 이 농약은 천연물질에서 추출한 유도체로서 작물 및 유익충, 환경에 안전한 약제로 알려져 있으며, 약제 살포 후에도 잎이나 과실에 약흔이 남지 않아 많이 사용되고 있는 농약 성분이다(Clough and Godfrey 1996). 열무, 깻순 등에서 검출된 Dimethomorph는 cinnamic acid 계열, 4급(저독성), 어독성급III의 살균제로 병원균의 생합성 저해로 세포벽 형성을 저해하거나 세포벽 파괴로 약효를 발휘하고 침투이행성이 우수하며, 예방 및 치료를 겸비한 성분으로 알려져 있다. 주로 고추, 감자, 오이 등의 역병, 노균병의 예방치료에 사용되는 성분이다(Kuhn et al. 1991).

Table 6에서와같이 하나의 농산물에서 2종 이상의 농약이 검출되는 경우가 많았다. 쪽 하나의 검체에서 Chlorpyrifos, Cymoxanil, Acetamiprid, Tiadinil 4가지의 농약이 동시에 검출되었고, 깻순에서는 Dimethomorph, Fenpyroximate, Chlorothalonil 3가지의 농약이 동시에 검출되었다. 하나의

검체에서 여러 농약이 동시에 검출되는 주된 이유는 요즘 많이 쓰고 있는 혼합제의 농약을 사용한 원인에 기인한 것으로 판단된다.

잔류허용기준 초과

국내 잔류허용기준(MRL)을 초과한 농산물은 잔류농약이 검출된 농산물 11건 중 2건(1.6%)으로 나타났다(Fig. 1). 쪽에서 Chlorpyrifos는 허용기준 0.01 mg/kg을 38배 초과하여 0.38 mg/kg 검출되었고, 깻순에서 Chlorothalonil은 허용기준 5.0 mg/kg을 1.7배 초과하여 8.7 mg/kg 검출되었다(Table 6). GC-ECD, NPD로 검출하고 GC-MSD로 재확인한 Chlorpyrifos와 Chlorothalonil의 total ion chromatogram(TIC)과 spectrum은 Fig. 2와 같다.

Chlorpyrifos는 3급 보통독성, 어독성 1급 농약으로 물에 잘 녹지 않는 무색 또는 흰색의 결정 형태이며 일반적으로 유기용매에 녹아있는 형태로 살포하거나 도포한다. Chlorpyrifos는 광범위한 살충 작용을 나타내는 40종 이상의 유기인계 살충제(organo-phosphate pesticides) 중 대표적인 물질이다. 유기인계 살충제들은 카바메이트계 살충제와 함께 acetylcholinesterase(AChE) 효소의 억제제로 알려져 있다(Taylor 1985). 해충을 방제하는데 사용되고 곡물, 과일 및 채소 등의 작물에 대해서뿐만 아니라 위생을 위한 목적으로도 사용된다. 유기인계 살충제는 유효성분이 신속하게 분해되어 잔류문제가 없는 것으로 알려져 있는데(Lemus and Abdelghani 2000), 본 연구에서 기준치를 수십 배 초과하여 검출된 것으로 판단했을 때는 상품의 보관성을 높이기 위해 출하 직전 살포한 것으로 추측된다.

Chlorothalonil은 유기염소계 살균제로서 4급 저독성, 어독성 1급 농약이다. 과일, 야채, 화초류, 벼 및 골프장의 잔

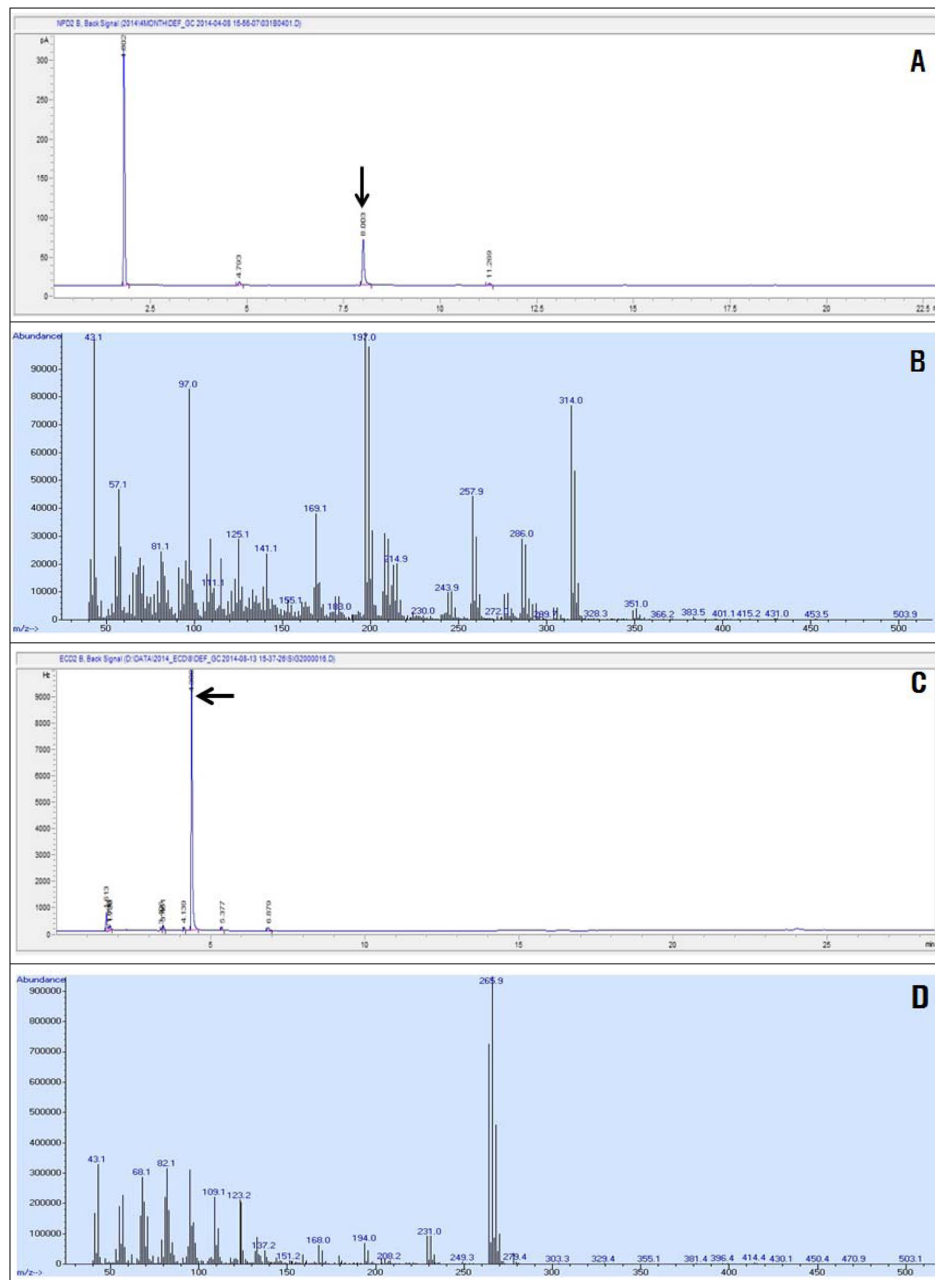


Fig. 2. Typical total ion Chromatograms (TICs) and Mass spectra of 2 samples (Artemisia, Sesame bud) violated Korea Maximum Residue limits (MRLs). A: TIC of Chlorpyrifos detected from Artemisia, B: Mass spectrum of Chlorpyrifos detected from Artemisia, C: TIC of Chlorothalonil detected from Sesame bud, D: Mass spectrum of Chlorothalonil detected from Sesame bud.

다 관리 등에 사용된다. Chlorothalonil의 살균 효과는 병원균의 체내에 있는 아미노산이나 단백질에 작용하는 것으로 알려져 있다. Chlorothalonil을 성분으로 하는 농약은 분말 그대로 살포하거나 물에 희석하여 살포한다. 또한, 훈연제 및 훈증제로도 사용되고 있다(MOE 2005). Chlorothalonil은 노균병 등의 예방과 방제에 사용되는데 노균병은 비교적 저온(8~18°C)에서 습도가 높을 때 많이 발생하고, 확산속도가 매우 빨라서 심하게 발생하면 수확을 포기해야 하는 병으로 알려져 있다(Kofoet and Fink 2007). 깻순에서 Chloro-

thalonil이 잔류허용기준 초과 검출되었던 시기가 다른 해 동기간 대비 강수량이 많아서 습도가 높았고, 기온이 높지 않았기 때문에 노균병의 발병 우려가 커서 농가에서 해당 농약을 과다 사용한 것으로 추측된다.

잔류농약 허용기준 초과 농산물은 온라인 쇼핑몰에서 여러 생산자로부터 구매되어 채소포장되는 과정 중에서 생산자가 미표시되는 등 생산자 정보가 빠져 행정조치를 하는데 어려움을 가져왔다.

Table 7. Risk assessment for human health exposure pesticides detected in vegetables

Agricultural commodities	Pesticide detected	Average of detection value (mg/kg)	Food daily Intake ^{a)} (g)	ADI ^{b)} (mg/kgb.w./day)	EDI ^{c)} (mg/day)	MPI ^{d)} (mg/man/day)	%ADI ^{e)}	%MPI ^{f)}
Perilla leaves	Azoxystrobin	0.08	2.2	0.2	0.000176	11	0.0880	0.0016
	Flufenoxuron	0.15	2.2	0.01	0.00033	0.55	3.3000	0.0600
Sesame bud	Dimethomorph	0.10	2.2	0.2	0.00022	11	0.1100	0.0020
	Fenpyroximate	0.09	2.2	0.02	0.000198	1.1	0.9900	0.0180
	Chlorothalonil *With R > MRL	5.95 8.7	2.2	0.02	0.01309 0.01914	1.1	65.4500 95.7	1.19 1.74
Leek	Procymidone	4.40	1.77	0.1	0.007788	5.5	7.788	0.1416
	Chlorpyrifos	0.38	2.2	0.01	0.000836	0.55	8.3600	0.1520
Artemisia	Cymoxanil	0.10	2.2	0.013	0.00022	0.715	1.6923	0.0308
	Acetamiprid	0.10	2.2	0.071	0.00022	3.905	0.3099	0.0056
	Tiadinil	0.20	2.2	0.0072	0.00044	0.396	6.1111	0.1111
Young radish	Dimethomorph	0.25	0.35	0.2	0.0000875	11	0.0438	0.0008
Welsh Onion	Dimethomorph	0.07	10.95	0.2	0.0007665	11	0.3833	0.0070
	Procymidone	2.20	2.2	0.1	0.00484	5.5	4.8400	0.0880
Chwinamul	Azoxystrobin	0.73	2.2	0.2	0.001606	11	0.8030	0.0146
	Thiamethoxam	0.10	2.2	0.012	0.00022	0.66	1.8333	0.0333

a) Food daily intake (g) : Korea national health and nutrition examination survey, KFDA, 2007 etc.

b) Acceptable daily intake.

c) Residual concentration (mg/kg) × daily food intake/1000.

d) Maximum permissible intake = ADI × 55 kg.

e) %ADI (Hazard index) = (EDI/ADI) × 100.

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

안전성 평가

농약이 검출된 농산물을 소비자가 섭취했을 때의 위해성을 알아보기 위해 안전성 평가를 하였다(Table 7). 잔류농약이 검출된 농산물을 소비자가 섭취했을 때의 위해성은 %ADI를 통해 살펴보면 깻순에서 검출된 Chlorothalonil의 평균값으로 계산한 값이 65.5%로 가장 높았으며, 다음으로 쑥에서 허용 기준을 초과하여 검출된 Chlorpyrifos이 8.4%를 나타내었다. 이는 %ADI(Hazard Index)가 100%를 넘어설 때 위험하다고 판단되고 있는 것을 비추어 봤을 때(Chun and Kang 2003), 본 연구에서 검출된 잔류농약 각 성분의 평균 검출치를 통해 분석한 결과 0.04~65.5%의 범위로 나타나 비교적 안전하였다.

그러나 허용기준치를 초과한 깻순에서 검출된 Chlorothalonil을 평가해보면 95.7%로 100%에 근접하는 수치를 나타냈다. 안전성 결과를 바탕으로 봤을 때 시중에서 유통되는 농산물이나 학교급식에 사용되는 농산물 등과 같이 국가적 모니터링 사업을 통해서 앞으로 지속적인 안전성 관리가 필요할 것으로 판단되었다.

감사의 글

본 연구는 광주광역시보건환경연구원 2014년도 연구사업

의 지원으로 수행하였습니다.

Literature Cited

- Bhanti, M. and A. Taneja (2007) Contamination of vegetables of different seasons with organophosphorous pesticides and related health risk assessment in northern India. *Chemosphere*, 69:63-68.
- Chun, O. K. and H. G. Kang (2003) Estimation of risks of pesticide exposure, by food intake, to Koreans. *Food Chem Toxicol*, 41:1063-1076.
- Clough, J. M. and C. R. A. Godfrey (1996) Azoxystrobin: A novel broad-spectrum systemic fungicide. *Pesticide Outlook*, 7:16-20.
- FAO/WHO (2004) Available at: <http://www.codexalimentarius.org>.
- Japan Ministry of the Environment (MOE, 2005) Chemical fact sheet-Chlorothalonil.
- Kim, D. W. and G. D. Kim (2004) Performance Analysis of agricultural products e-commerce. *Korea Rural Economic institute*, 27:93-109.
- Kofoet, A. and M. Fink (2007) Development of *Peronospora parasitica* epidemics on radish as modelled by the effects of water vapour saturation deficit and temperature. *Eur. J. Plant Pathol*, 117:369-381.

Korea Food and Drug Administration (2004) Development of Improved a simultaneous analytical method of residual pesticides in food.

Kuhn, P. J., D. Pitt, S. Lee, G. Wakley and A. Sheppard (1991) Effects of dimethomorph on the morphology and ultra-structure of phytophthora. Mycol. Res. 95:333-340.

Lemus, R. and Abdelghani, A. (2000) Chlorpyrifos: An Unwelcome Pesticide in Our Homes. Rev. Environ. Health. 15(4):421-33.

Ministry of Food and Drug Safety (MFDS) (2013) Food Code. pp.9-4-10-9-4-19.

Ministry of Food and Drug Safety (MFDS) (2013) Pesticide MRLs in Food, pp. 2.

Ministry of Food and Drug Safety (MFDS) (2014) Food Safety Management Guidelines, pp. 651-652.

Park, S. W. and C. J. Choi (2006) A Study on the Service Quality of Electronic Commerce of Agricultural Products by using e-SERVQUAL. Korean J. Intl. Agri, 18(4):297-303.

Seung, H. J., S. K. Park, K. T. Ha, O. H. Kim, Y. H. Choi, S. J. Kim, K. A. Lee, J. I. Jang, H. B. Jo and B. H. Choi (2010) Survey on Pesticide Residues in Commercial Agricultural Products in the Northern Area of Seoul, J. Fd Hyg. Safety, 25(2):106-117.

Taylor, P. (1985) Anticholinesterase agents. In: A. G. Gilman, L. S. Goodman, T. W. Rall, F. Murad, (Eds.) Goodman and Gilman's: The Pharmacological Basis of Therapeutics, seventh ed. Macmillan, New York, pp. 110-129.

온라인 판매 농산물 잔류농약 실태 및 안전성 평가

박덕웅* · 김애경 · 김태순 · 양용식 · 김광곤 · 장길식 · 하동룡 · 김은선 · 조배식

광주보건환경연구원 농수산물검사소

요 약 본 연구는 2014년도 온라인으로 판매되고 있는 농산물의 잔류농약 실태와 안전성 평가를 시행하였다. 총 124건의 농산물(엽채류 98건, 엽경채류 26건)을 2014년도 3월부터 8월까지 6차례 20곳의 온라인 쇼핑몰을 통해 무작위로 수거 및 전처리 후 GC-ECD/NPD와 LC-MS/MS를 사용하여 208종의 농약을 분석하였다. 실험 결과 깻잎, 깻순, 부추, 쪽, 열무, 대파, 취나물 7종 11건(8.9%)의 농산물에서 11종의 농약 19건이 검출되었다. 농산물 중 2건(깻순, 쪽)에서는 잔류허용기준치 이상의 농약이 검출되었다. 검출된 농약의 EDI(Estimated daily intake)와 ADI(Acceptable daily intake)를 비교하여 안전성 평가를 시행한 결과 %ADI가 100%를 넘는 대상은 없었으나 클로로타로닐이 잔류허용기준치 이상 검출된 깻순에서는 95.7%의 결과를 보이는 등 안전성 관리가 필요한 실정이었다. 본 연구결과는 앞으로 국가 농산물 잔류농약 안전성 검사 정책 결정의 기초자료로 활용될 수 있을 것으로 생각한다.

색인어 온라인, 농산물, 잔류농약, 잔류허용기준, %ADI