



출하단계 들깨잎의 잔류농약 위해성 평가 및 부적합 원인 조사

김단비* · 김택겸¹ · 진용덕 · 권혜영 · 이효섭

농촌진흥청 국립농업과학원 농산물안전성부, ¹농촌진흥청 연구정책국

Risk assessment of Residual Pesticide and Investigation of Violation Cause for Perilla Leaf during the Shipping Stage

Danbi Kim*, Taek-Kyum Kim¹, Yong-duk Jin, HyeYong Kwon and Hyo Sub Lee

Department of Agro-food Safety and Crop Protection, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Wanju, Korea

¹Research Policy Bureau, Rural Development Administration, Jeonju, Korea

(Received on August 6, 2018. Revised on September 10, 2018. Accepted on September 13, 2018)

Abstract This study was carried out to assess residual pesticide's safety and investigate violation cause for perilla leaf during the shipping stage. The pesticide residues were analyzed using QuEChERS method and HPLC-MS/MS. In recovery tests, the 97 pesticides were in the normal range of recovery rate (70-120%) and relative standard deviation (RSD) value (less than 20%) for perilla leaf. Of the 192 perilla leaf samples, 36 pesticides were detected and ranged from 0.01 to 9.73 mg/kg. Among those, 15 pesticides are unregistered for perilla leaf and ranged from 0.01 to 2.82 mg/kg. In registered pesticides, their detection levels were less than their maximum residue limit (MRL) and ranged from 0.01 to 9.73 mg/kg. The risk assessment was carried out with unregistered pesticides for perilla leaf. In the risk assessment, all pesticides were less than 0.2% of their acceptable daily intakes (ADI), representing that residual pesticides wouldn't be dangerous. In investigation on violation cause, the causes of the violation were unregistered pesticide use, non-compliance with pre-harvest interval (PHI), ignorance of the appropriate methods for controlling disease and pest.

Key words Perilla leaf, Pesticide residues, Risk assessment, Violation

서 론

전 세계적으로 식품의 안전성에 대한 소비자들의 관심이 높아지면서 국내에서는 식품 내의 농약 등 위해요소에 대해 안전성을 인증 받은 GAP 인증 농산물 및 친환경 농산물의 재배 및 판매가 확대되고 있다. 농식품에 존재할 수 있는 위해요소 중 농약은 농작물의 병해충 방제를 위해 인위적으로 살포되는 물질로써(Kwon et al., 2011) 농산물 중에 잔류하여 식품의 형태로 사람의 체내에 직접 흡수되므로 농약 잔류에 대한 안전성 확보가 중요하다. 때문에 개별 농약의 1일 섭취허용량(acceptable daily intake, ADI)과 국민 평균체중, 식품별 1일 섭취량, 농산물 중 실제 농약 잔류량을 고려

하여 농약의 잔류허용기준(maximum residue limit, MRL)을 정하고 있으며(New pesticide 2004), 현재 국내에는 471 성분에 대한 MRL이 설정되어 있다(MFDS 2018). 국내 농식품 안전관리에 있어서 2018년까지는 MRL이 설정되지 않은 경우 Codex 기준 > 유사농산물의 최저 기준 > 해당농약의 최저 기준의 순으로 잠정기준을 적용하나, 2019년부터는 Positive List System (PLS) 제도를 시행함에 따라 MRL이 설정되지 않은 경우 일률기준 0.01 mg/kg을 적용하여 이를 초과하는 농산물의 유통을 원칙적으로 금지함으로써 농식품 안전관리가 더욱 강화된다.

2010년부터 국가잔류조사의 일환으로 매년 유통·판매단계의 생산량 및 소비량 상위 54개 품목에 대하여 잔류농약 250여 성분을 조사하고 있다. 이러한 조사를 하는 이유는 농산물에 잔류하는 유해물질의 실태조사를 통하여 보다 과학적으로 농산물의 안전관리를 하며, 주요 농산물의 안전성

*Corresponding author
E-mail: danbi6334@korea.kr

수준을 파악하여 안전기준 설정 등 제도개선 및 관련 정책에 활용하기 위해서이다(NAQS 2018).

이 연구는 생산량 및 소비량 상위 54개 품목 중 출하단계의 들깨잎을 선정하여 검출된 농약의 ADI 대비 섭취량을 파악함으로써 농약의 위해성을 평가하고 깻잎에서 부적합이 발생하는 원인을 파악하기 위해 수행하였다.

재료 및 방법

시험 재료

분석 대상 농약은 농산물 및 토양에서 다빈도로 검출되는 농약 124종을 선정하였다(Table 1). 분석에 사용한 표준품은 Dr. Ehrenstorfer (Germany) 및 WAKO (Japan)에서 구입하였으며, 각각의 표준품은 acetone, acetonitrile, methanol을 이용하여 1,000 mg/L의 stock solution으로 제조한 후, stock solution들을 하나로 혼합하고 acetonitrile로 재용해하여 10 mg/L의 혼합표준용액으로 제조하였다.

분석에 사용한 용매 acetone, acetonitrile, methanol은 Dr. Ehrenstorfer (Germany)의 HPLC grade를 이용하였으며, formic acid는 Sigma Aldrich ($\geq 98\%$, St. Louis, USA)에서 구입하였으며 glacial acetic acid는 Merk (100%, Germany)에서 구입하여 이용하였다. 증류수 제조 장치는 Milli-Q system (Millipore, Bedford, USA)을 사용하였다.

시료 전처리를 위해 QuEChERS (AOAC)법을 이용하였으며, 추출을 위해 Agilent QuEChERS Extract Kit AOAC pouch (6 g $MgSO_4$, 1.5 g NaOAc)와 Agilent QuEChERS dispersive SPE 2 mL Fatty samples (50 mg C18EC, 50 mg PSA, 150 mg $MgSO_4$)을 사용하였다.

잔류농약 조사 농산물은 국가잔류조사의 품목 중 한 품목이며, 잔류농약 검출율(20.0%) 및 부적합율(1.0%)이 보고되는 들깨잎을 선정하였으며(Park et al., 2015), 세 지역(금산, 진주, 밀양)에서 192점의 시료를 수거하여 분석하였다.

회수율 실험 및 잔류량 분석

들깨잎 시료에 대해 회수율 실험을 진행하였다. 먼저 시료를 고르게 분쇄하기 위해 시료를 냉동한 후 드라이아이스를 첨가하여 분쇄하였다. 분쇄된 시료 15 g을 50 mL 원심분리 튜브에 칭량을 하고 혼합표준용액 150 μ L을 첨가하였다(blank 시료에는 acetonitrile 150 μ L 첨가). 이 후 1% glacial acetic acid를 함유한 acetonitrile 15 mL 첨가하여 300 rpm에서 30분 동안 진탕 추출하였다. 진탕 추출한 50 mL 원심분리 튜브에 6 g의 $MgSO_4$, 1.5 g NaOAc를 첨가하여 손으로 2분간 격렬히 진탕 후 3,500 rpm에서 5분간 원심분리하였다. 원심분리 한 상정액 1 mL를 취하여 50 mg C18, 50 mg PSA, 150 mg $MgSO_4$ 이 포함된 2 mL tube에 첨가 후 30초간 vortex mixer를 이용하여 진탕하고(blank 시료는 900 mg $MgSO_4$, 150 mg PSA이 포함된 15 mL 튜브에 150 mg C18 첨가 후 상정액 8 mL 첨가) 1,200 rpm에서 5분간 원심분리(blank 시료는 3,500 rpm에서 5분간 원심분리)하였다. 2 mL 유리 바이알에 원심분리 한 상정액 500 μ L를 담고 2 mg/L triphenylphosphate (acetonitrile 용해) 50 μ L, acetonitrile 50 μ L, 0.1% formic acid 포함 acetonitrile 400 μ L 첨가하였으며, LC-MS/MS를 이용하여 분석하였다. 혼합표준용액을 acetonitrile로 용해하여 농도 수준별로 준비하고 무처리 시료 추출용매를 이용하여 matrix matched standard를 만들고 정량분석에 이용하였다. 잔류량 분석 방법은 회수율 실험

Table 1. 124 Pesticides used in this study

Classification	Pesticides
Insecticide (61)	Acephate, Acetamiprid, Azinphos-methyl, Benfuracarb, Buprofezin, Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Chlorfluazuron, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos-methyl, Clothianidin, Diazinon, Diflubenzuron, Dimethylvinphos, EPN, Ethiofencarb, Ethoprophos, Etoxazole, Fenazaquin, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenthion, Flufenoxuron, Fosthiazate, Furathiocarb, Hexaflumuron, Imidacloprid, Indoxacarb, Isoprocarb, Lufenuron, Malathion, Methamidophos, Methidathion, Methomyl, Methoxyfenozide, Novaluron, Omethoate, Oxamyl, Parathion, Parathion-methyl, Phenthoate, Phosalone, Phosphamidone, Pirimicarb, Pirimiphos-methyl, Profenofos, Pymetrozine, Pyraclofos, Pyrethrins, Pyridaben, Pyridaphenthion, Pyriproxyfen, Quinalphos, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirifos, Teflubenzuron, Terbufos, Thiacloprid, Thiamethoxam
Fungicide (42)	Azoxystrobin, Bitertanol, Boscalid, Carbendazim, Carpropamid, Cyazofamid, Cymoxanil, Cyprodinil, Diethofencarb, Difenoconazole, Dimethomorph, Diniconazole, Edifenphos, Ethaboxam, Fenarimol, Fenbuconazole, Fludioxonil, Fluquinconazole, Flusilazole, Hexaconazole, Iprobenfos, Isoprothiolane, Kresoxim-methyl, Metalaxyl, Metconazole, Myclobutanil, Nuarimol, Ofurace, Oxadixyl, Pencycuron, Prochloraz, Procymidone, Propamocarb, Propiconazole, Pyraclostrobin, Pyrimethanil, Tebuconazole, Tetraconazole, Triadimefon, Tricyclazole, Trifloxystrobin, Triflumizole
Herbicide (20)	Alachlor, Butachlor, Chlorpropham, Dimethametryn, Fluazifop-butyl, Mefenacet, Methabenzthiazuron, Metolachlor, Metribuzin, Molinate, Napropamide, Pendimethalin, Piperophos, Pretilachlor, Prometryn, Pyributicarb, Sethoxydim, Simazine, Terbutylazine, Thiobencarb
Plant growth regulator (1)	Paclbutrazol

결과를 통해 분석법이 검증된 농약들에 한하여 동일한 방법으로 진행하였다.

기기분석

분석에 사용된 기기는 Agilent 1200 HPLC와 Agilent

6410 triple-quadrupole mass spectrometer이었다. LC-MS/MS에 사용된 이동상은 0.1% formic acid를 함유한 증류수와 acetonitrile이며 positive mode에서 분석하였다(Table 2, Table 3).

Table 2. LC-MS/MS operating condition for multiresidue analysis

Instrument	Agilent 1200 HPLC with Agilent 6410 triple-quadrupole		
Column	YMC-Pack Pro C18 RS 100 × 3 mm, 3 ml		
Mobile phase	A : water with 0.1% formic acid B : acetonitrile with 0.1% formic acid		
Gradient table	Time (min)	A (%)	B (%)
	0	95	5
	2	30	70
	10	30	70
	15	10	90
	20	5	95
	23	95	5
	25	95	5
Flow rate	0.2 mL/min	Ionspray voltage	4,000 V
Column temp.	40°C	Nebulizer gas pressure	50 psi
Injection volume	10 µl	Gas flow	10 L/min
Ionization mode	ESI Positive	Gas temp.	350°C
Scan type	MRM	Run time	24 min

Table 3. LC-MS/MS MRM analytical condition for multiresidue analysis

	Pesticides	Analytical condition					
		Precursor ion	Quantifier (MS1)	Qualifier (MS2)	Frage (V)	CE (V)	
1	Acephate	184.1	143.1	125	68	4	18
2	Acetamiprid	223.1	126.1	56.2	110	20	20
3	Alachlor	270.1	238	161.9	100	9	13
4	Azinphos-Methyl	318	125.1	261.1	65	16	4
5	Azoxystrobin	404.2	372.2	344.2	134	12	24
6	Benfuracarb	411.3	195.2	252.2	81	22	12
7	Bitertanol	338.2	70.1	99.1	85	9	9
8	Boscalid	343.1	307.1	271.2	188	20	45
9	Buprofezine	305.4	116.1	201.2	112	10	6
10	Butachlor	312.3	238.2	162.2	115	6	20
11	Cadusafos	271.2	159.1	131	110	10	25
12	Carbaryl	202.2	145.2	127.1	52	5	30
13	Carbendazim	192.2	160	105.1	105	18	42
14	Carbofuran	222.2	165.2	123.1	85	8	22
15	Carpropamid	334.1	139	103	110	21	49
16	Chlorfluazuron	542.1	158	385.2	132	20	18
17	Chlorpropham	214.1	172.1	154.1	70	4	16
18	Chlorpyrifos	350	198	97	90	19	32
19	Chlorpyrifos-M	322.1	125	289.9	64	13	13
20	Clothianidin	250	132	169.1	86	12	8
21	Cyazofamid	325.1	108.1	261.1	70	8	4

Table 3. continued

	Pesticides	Analytical condition					
		Precursor ion	Quantifier (MS1)	Qualifier (MS2)	Frage (V)	CE (V)	
22	Cymoxanil	199.1	128.1	111.1	65	4	16
23	Cyprodinil	226.1	93	77	145	41	50
24	Diazinon	305.1	169.1	153.1	125	19	21
25	Diethofencarb	268.2	226.2	180.2	65	4	16
26	Difenoconazole	406.1	251.1	337.2	115	36	16
27	Diflubenzuron	311	158.1	141.1	70	12	44
28	Dimethametryn	256.2	186	68	140	17	50
29	Dimethomorph	388.1	165.2	301.2	95	36	20
30	Dimethylvinphos	331	126.9	169.8	90	9	41
31	Diniconazole	326.1	70.2	159.1	85	32	32
32	Edifenphos	311	282.9	108.9	110	8	33
33	EPN	324.1	157	296.1	113	20	7
34	Ethaboxam	321.1	183.2	200.2	120	24	28
35	Ethiofencarb	226.1	107.2	164.2	70	16	4
36	Ethoprophos	243.1	131	215.1	70	16	4
37	Etoxazole	360.2	141.1	304.2	90	20	16
38	Fenarimol	331	268.2	81.1	175	20	36
39	Fenazaquin	307.2	161.2	131.2	70	12	50
40	Fenbuconazole	337.1	70	125	130	21	29
41	Fenobucarb	208.1	95.1	152.2	70	12	4
42	Fenothiocarb	254.1	72	160	85	13	4
43	Fenthion	279	169.1	247	70	16	8
44	Fluazifop-Butyl	384.1	282.2	328.2	120	20	12
45	Fludioxonil	265.8	228.8	184.8	60	7	24
46	Flufenoxuron	489	141	158	138	48	16
47	Fluquinconazole	376	307.1	108.1	145	24	50
48	Flusilazole	316.1	165	247	130	25	17
49	Fosthiazate	284.1	228.1	104.1	70	4	20
50	Furathiocarb	383.2	195.1	167.1	70	16	24
51	Hexaconazole	314.1	70.1	159	120	18	31
52	Hexaflumuron	461	141.1	158.1	65	50	16
53	Imidacloprid	256.1	175.2	209.1	70	12	12
54	Indoxacarb	528.1	249.1	293.1	95	12	8
55	Iprobenfos	289.1	205.1	91.2	70	4	48
56	Isoprocarb	194.1	95.2	137.2	65	12	4
57	Isoprothiolane	291.1	188.9	230.9	85	17	8
58	Kresoxim-Methyl	314.2	222.1	267	95	12	4
59	Lufenuron	511	158	141	138	16	45
60	Malathion	331.1	99.1	125.1	65	24	28
61	Mefeacet	299.1	148	120	90	9	25
62	Metalaxyl	280.2	220.2	160.2	70	8	20
63	Metconazole	320.2	70.2	125.2	114	27	44
64	Methabenzthiazuron	222.1	165	150	105	17	37
65	Methamidophos	142	94	124.9	95	13	9

Table 3. continued

	Pesticides	Analytical condition					
		Precursor ion	Quantifier (MS1)	Qualifier (MS2)	Frage (V)	CE (V)	
66	Methidathion	303	85.2	145.1	70	16	4
67	Methomyl	163.1	88.1	106.1	45	3	4
68	Metolachlor	284.1	252	176	95	9	25
69	Metoxyfenozide	369.2	149.2	133.2	70	12	24
70	Metribuzin	215.1	187.2	84.2	95	16	20
71	Molinate	188.1	55	126.1	95	25	13
72	Myclobutanil	289.2	70.1	125.1	110	15	38
73	Napropamide	272.2	171	129	100	13	13
74	Novaluron	493.1	158.1	141.1	120	16	53
75	Nuarimol	315.1	251.9	80.9	150	21	25
76	Ofurace	282.1	160.1	254	110	21	5
77	Omethoate	214	125.1	109.1	70	20	28
78	Oxadixyl	279.1	219.3	132.2	70	4	32
79	Oxamyl	220.1	90.2	72.2	70	4	4
80	Paclobutrazole	294.1	70.2	125.2	90	36	44
81	Parathion	292	236.1	264.2	70	12	4
82	Parathion-Methyl	264	125	232	72	10	14
83	Pencycuron	329.2	125	218	130	35	10
84	Pendimethalin	282.2	212	194.3	133	4	16
85	Phenthoate	321	135.2	79.2	70	16	50
86	Phosalone	368	182.1	111.1	70	12	40
87	Phosphamidone	300.1	174.2	127.1	120	8	16
88	Piperophos	354.1	142.9	170.9	125	29	21
89	Pirimicarb	239.1	182.2	72.2	70	12	50
90	Pirimiphos-Methyl	306.1	108.1	164.2	115	32	20
91	Pretilachlor	312.2	252	176	105	13	21
92	Prochloraz	376.1	70.1	308	93	23	5
93	Procymidon	284.2	256.1	67.3	115	15	35
94	Profenofos	373.9	302.4	345	130	14	5
95	Prometryn	242.1	158	200	130	25	17
96	Propamocarb	189.3	74.1	102.2	115	27	25
97	Propiconazole	342.1	158.9	69	120	33	21
98	Pymetrozine	218.1	105.2	51.2	70	20	50
99	Pyraclofos	361.1	256.8	138.1	140	21	50
100	Pyraclostrobin	388.1	194.2	163.2	65	8	24
101	Pyrethrins	373.2	143.3	161.2	70	20	8
102	Pyributicarb	331.2	108	181	125	29	9
103	Pyridaben	365.2	309	147	100	9	25
104	Pyridaphenthion	341.1	189	205	135	21	17
105	Pyrimethanil	200.1	107.2	82.2	120	24	28
106	Pyriproxyfen	322.2	96	78	105	9	58
107	Quinalphos	299.1	147	162.9	115	21	21
108	Sethoxydim	328.3	282.1	178	95	8	8
109	Simazine	202.1	68	132	115	41	17

Table 3. continued

	Pesticides	Analytical condition					
		Precursor ion	Quantifier (MS1)	Qualifier (MS2)	Frage (V)	CE (V)	
110	Tebuconazole	308.2	70.2	125.2	85	40	50
111	Tebufenozide	353.2	297.4	133.2	60	4	44
112	Tebufenpyrad	334.2	117.2	132.2	130	44	48
113	Tebupirimifos	319.1	153.3	277.2	70	32	12
114	Teflubenzuron	381	158.2	141.2	55	16	44
115	Terbufos	289.1	57.2	103.2	60	24	4
116	Terbuthylazine	230.1	174	68	110	13	49
117	Tetraconazole	372	159.1	70.2	145	44	20
118	Thiacloprid	253	126.2	99.1	90	20	50
119	Thiamethoxam	292	181.2	211.2	70	20	8
120	Thiobencarb	258.1	125.2	89.2	65	16	50
121	Triadimefon	294.1	69	197	105	17	9
122	Tricyclazole	190	136	163	130	33	25
123	Trifloxystrobin	409.1	186.2	206.2	95	16	8
124	Triflumizole	346.1	73.2	278.2	70	12	4

검출농약의 위해성 평가

들깨잎 192점을 분석 한 결과 들깨잎에 등록되어 있는 농약은 모두 MRL 미만으로 안전한 수준이라 판단하고, 등록되어 있지 않은 농약을 대상으로 위해성 평가를 실시하였다. 평가 방법은 먼저 각 성분에 대한 평균 검출량과 들깨잎의 1일 섭취량 2.37 g (KHIDI 2016)을 이용하여 1일 섭취추정량(estimated daily intake, EDI)을 구했으며, 이를 농약의 ADI를 이용하여 %ADI 값으로 위해성을 평가하였다.

잔류농약의 부적합 원인 구명을 위한 설문조사

들깨잎을 수거한 81 농가를 대상으로 잔류농약 부적합이

발생하는 원인을 구명하기 위해 설문조사를 실시하였다. 주요 조사 내용으로는 살포 농약의 종류, 농약살포 횟수와 사용량, 검출된 농약의 사용 이유 등이었다.

결과 및 고찰

회수율 실험 결과

들깨잎에서 농약 97성분이 70-120%의 회수율 및 20% 이하의 RSD를 나타내어 본 분석법이 적합함을 검증하였다. Matrix matched standard를 이용하여 검량선을 작성하였으며, 직선성은 모두 $R^2=0.99$ 이상으로 양호하였다(Table 4).

Table 4. Recoveries of pesticides at two fortification levels in perilla leaf

	Pesticides	0.01 mg/kg		0.1 mg/kg	
		Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)
1	Acephate	101.29	5.06	85.48	6.21
2	Acetamiprid	105.1	18.62	102.97	1.57
3	Alachlor	103.37	12.02	93.33	3.88
4	Azoxystrobin	82.66	8.24	90.96	7.64
5	Benfuracarb	80.12	6.43	78.17	14.73
6	Bitertanol	94.26	7.24	91.98	5.83
7	Boscalid	114.77	5.15	91.07	4.65
8	Butachlor	108.61	2.38	90.53	0.82
9	Cadusafos	87.73	6.39	93.53	2.63
10	Carbofuran	106.74	4.59	106.7	1.06
11	Carpropamid	94.56	1.46	96.75	2.3

Table 4. continued

	Pesticides	0.01 mg/kg		0.1 mg/kg	
		Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)
12	Clothianidin	104.61	18.67	109.91	2.58
13	Cyazofamid	99.08	6.49	95.95	1.09
14	Cyprodinil	77.5	3.39	86.12	5.77
15	Diazinon	85.82	3.82	95.3	6.4
16	Diethofencarb	110.05	1.1	95.92	2.26
17	Difenoconazole	99.68	2.67	87.62	3.86
18	Dimethametryn	85.89	2.43	85.79	4.86
19	Dimethoate	113.06	3.55	95.07	2.55
20	Dimethomorph	94.36	3.06	96.93	2.27
21	Dimethylvinphos	117.13	11.61	89.25	4.28
22	Diniconazole	89.68	5.91	91.98	1.31
23	Edifenphos	104.52	10.54	97.54	2.82
24	Ethaboxam	105.28	7.98	87.45	4.81
25	Ethiofencarb	78.28	4.7	83.32	2.01
26	Ethoprophos	109.24	7.44	85.71	6.08
27	Etoxazole	80.02	13	92.37	1.86
28	Fenarimol	99.51	4.98	91.32	2.2
29	Fenazaquin	93.78	6.14	83.02	2.73
30	Fenbuconazole	87.36	1.53	88.19	5.29
31	Fenobucarb	103.97	1.99	102.92	1.61
32	Fenothiocarb	94.27	1.95	94.75	3.35
33	Fluazifop-Butyl	101.28	0.75	88.92	5.23
34	Fludioxonil	96.67	15.81	86.98	14.7
35	Flufenoxuron	83.26	7.29	99.75	2.4
36	Fluquinconazole	82.64	14.05	90.3	3.41
37	Flusilazole	90.34	1.13	89.44	2.81
38	Fosthiazate	83.38	7.02	99.01	1.27
39	Furathiocarb	90.65	7.52	94.22	5.81
40	Hexaconazole	91	4.22	86.83	2.14
41	Imidacloprid	102.05	9.69	102.15	14.31
42	Indoxacarb	83.9	4.96	102.82	0.88
43	Iprobenfos	93.91	9.19	97.12	0.48
44	Isoprocarb	114.74	8.98	90.37	5.01
45	Isoprothiolane	94.08	3.59	99.27	3.93
46	Lufenuron	97.01	5.79	83.46	18.32
47	Malathion	99.66	6.62	99.53	2.51
48	Mefenacet	98.14	2.33	95.28	1.94
49	Metalaxyl	90.22	4.32	93.24	5.58
50	Metconazole	105.47	4.02	89.45	5.21
51	Methabenzthiazuron	92.66	2.75	91.99	3.54
52	Methamidophos	85.06	4.48	80.59	5.51
53	Methomyl	101.86	9.63	117.9	3.73
54	Metolachlor	93.14	6.38	95.03	3.11
55	Metribuzin	85.95	11.35	87.29	6.99

Table 4. continued

	Pesticides	0.01 mg/kg		0.1 mg/kg	
		Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)
56	Myclobutanil	99.84	12.72	91.51	4
57	Napropamide	96.15	4.41	93.03	3.55
58	Novaluron	99.9	9.75	101.5	1.12
59	Nuarimol	89.71	8.12	92.08	4.96
60	Ofurace	96.46	4.27	91.74	5.49
61	Oxadixyl	101.8	6.77	97.39	2.94
62	Paclobutrazole	87.03	5.62	88.81	5.18
63	Parathion	85.12	15.58	109.53	4.46
64	Pencycuron	76.9	4.89	85.84	8.09
65	Pendimethalin	106.92	13.17	85.96	5.22
66	Phosalone	113.76	11.78	98.76	2.24
67	Phosphamidone	79.94	4.35	96.93	2.08
68	Piperophos	89.7	3.45	94.05	4.56
69	Pirimicarb	77.38	9.81	107.5	11.85
70	Pretilachlor	95.29	1.5	90.4	1.89
71	Prochloraz	79.12	2.73	89.37	0.72
72	Prometryn	89.68	4.63	89.6	3.62
73	Propiconazole	90.12	0.36	92.71	3.83
74	Pyraclufos	82.06	11.63	93.38	3.24
75	Pyraclostrobin	89.25	6.08	93.47	2.18
76	Pyributicarb	112.96	2.37	88.35	3.03
77	Pyridaben	77.25	2.96	88	1.88
78	Pyridaphenthion	96.65	3.93	91.7	2.35
79	Pyrimethanil	88.25	8.76	82.97	9.08
80	Pyriproxyfen	80.55	2.84	87.03	1.47
81	Quinalphos	102.2	1.46	93.1	5.91
82	Sethoxydim	83.55	5.52	80.2	8.85
83	Simazine	97.73	3.33	91.98	2.4
84	Tebuconazole	85.18	6.93	93.44	0.07
85	Tebufenpyrad	78.94	10.36	80.44	4.96
86	Tebupirimifos	82.06	4.56	99.01	1.1
87	Teflubenzuron	96.54	9.3	99.76	8.96
88	Terbufos	86	1.07	106.55	3.54
89	Terbuthylazine	91.28	2.3	92.36	3.93
90	Tetraconazole	93.91	8.33	98.42	0.48
91	Thiacloprid	87.63	11.28	101.37	1.02
92	Thiamethoxam	116.28	15.52	95.65	13.01
93	Thiobencarb	105.15	2.4	86.59	10.24
94	Triadimefon	101.86	4.25	91.31	3.27
95	Tricyclazole	85.79	4.55	77.59	6.62
96	Trifloxystrobin	100.84	5.24	88.52	4.2
97	Triflumizole	81.31	7.38	79.16	3.38

농약 잔류량 조사 결과

들깨잎 시료 192점에서 36성분이 검출되었으며 검출량

범위는 0.01-9.73 mg/kg이었다. 이 중 미등록 농약은 15성분이 검출되었고 그 범위는 0.01-2.82 mg/kg이었으며, 등록

Table 5. Detected pesticides and their MRLs in perilla leaf

No.	Detected pesticides	Concentration(mg/kg)			No. detected	MRL (mg/kg)
		min.	max.	avg.		
1	Acetamiprid	0.01	1.19	0.60	5	10
2	Alachlor	0.01	0.02	0.01	3	- ^{a)}
3	Azoxystrobin	0.01	9.13	2.95	50	20
4	Boscalid	0.02	0.02	0.02	1	30
5	Carbofuran	0.01	0.03	0.02	2	-
6	Clothianidin	0.01	6.24	3.12	37	7
7	Diethofencarb	0.01	2.62	1.32	6	20
8	Difenoconazole	0.01	2.11	1.06	4	7
9	Dimethomorph	0.01	9.73	4.87	27	20
10	Diniconazole	0.01	0.19	0.09	16	-
11	Edifenphos	0.01	0.01	0.01	1	-
12	Ethoprophos	0.01	0.02	0.02	3	-
13	Etoxazole	1.86	2.82	2.34	2	-
14	Fenazaquin	0.31	0.35	0.33	2	3
15	Fenobucarb	0.04	0.10	0.07	2	-
16	Flufenoxuron	0.24	2.24	1.24	6	10
17	Hexaconazole	0.01	0.04	0.02	2	-
18	Imidacloprid	0.01	0.78	0.40	25	7
19	Indoxacarb	0.01	0.50	0.26	5	20
20	Iprobenfos	0.02	0.05	0.03	2	-
21	Isoprothiolane	0.02	0.07	0.04	2	-
22	Lufenuron	0.03	0.77	0.40	2	7
23	Metalaxyl	0.01	0.05	0.03	8	-
24	Myclobutanil	0.02	0.02	0.02	3	20
25	Oxadixyl	0.01	0.01	0.01	1	-
26	Paclobutrazol	0.01	3.90	1.21	17	5
27	Pyraclostrobin	0.01	0.13	0.07	5	20
28	Pyridaben	0.21	0.21	0.21	1	-
29	Pyrimethanil	0.02	0.56	0.29	3	10
30	Tebuconazole	0.01	1.12	0.57	8	15
31	Tebufenpyrad	0.01	1.25	0.55	60	5
32	Tetraconazole	0.02	0.08	0.04	3	15
33	Thiacloprid	0.09	0.59	0.34	2	20
34	Thiamethoxam	0.02	0.02	0.02	1	10
35	Tricyclazole	0.83	0.83	0.83	1	-
36	Trifloxystrobin	0.02	0.02	0.02	1	-
No. detected of each sample		0	5	1.6		

a) Not established MRL.

농약 21성분의 검출량은 MRL 값 미만이었으며 그 범위는 0.01-9.73 mg/kg이었다. 각 시료별 농약 검출 성분 수는 최소 0성분에서 최대 5성분, 평균 1.6성분이었다(Table 5). 들깨잎에서 다수의 농약이 검출된 이유는 들깨잎은 농약 살포 후 수확일의 기간이 비교적 짧은 연속수확 엽채류로써(Son

et al., 2012) 농약이 누적되어 잔류할 가능성이 크며, 잔털이 많고 표면적이 넓어 더 많은 양의 농약이 부착될 수 있기 때문이라고 판단된다. 박 등이 들깨잎 시료 7점을 분석한 결과 본 연구결과에서도 검출된 azoxystrobin과 flufenoxuron이 검출(Park et al., 2015)되어 유사한 결과를 보였으며, 김

Table 6. Risk assessment for unregistered pesticides in perilla leaf

	Pesticides	Average conc. ^{a)} (mg/kg)	Daily food intake (g)	EDI ^{b)} (mg/man/day)	ADI ^{c)} (mg/man/day)	%ADI ^{d)}
1	Alachlor	0.002	2.37	3.94E-06	0.550	0.0007
2	Carbofuran	0.001	2.37	1.88E-06	0.055	0.0034
3	Diniconazole	0.006	2.37	1.33E-05	1.265	0.0011
4	Edifenphos	0.003	2.37	7.21E-06	0.165	0.0044
5	Ethoprophos	0.002	2.37	4.18E-06	0.022	0.0190
6	Etoxazole	0.025	2.37	5.89E-05	2.200	0.0027
7	Fenobucarb	0.002	2.37	4.11E-06	0.770	0.0005
8	Hexaconazole	0.001	2.37	2.90E-06	0.275	0.0011
9	Iprobenfos	0.001	2.37	1.97E-06	1.925	0.0001
10	Isoprothiolane	0.002	2.37	4.59E-06	5.500	0.0001
11	Metalaxyl	0.002	2.37	5.60E-06	4.400	0.0001
12	Oxadixyl	0.001	2.37	2.50E-06	6.050	0.0000
13	Pyridaben	0.002	2.37	3.76E-06	0.275	0.0014
14	Tricyclazole	0.006	2.37	1.50E-05	2.750	0.0005
15	Trifloxystrobin	0.001	2.37	1.39E-06	2.200	0.0001

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

^{b)} Average concentration (mg/kg) × daily food intake (g) / 1000

^{c)} ADI (mg/kg b.w./day) × 55 kg (average body weight of korean adults)

^{d)} (EDI / ADI) × 100

등이 들깨잎 시료 63점을 분석한 결과 dichlorvos가 검출되었다(Kim et al., 2011). 들깨잎의 경우 대부분 생으로 섭취하게 되므로 조리과정을 거쳐 섭취하는 농산물보다 안전성의 확보가 더욱 중요하며 때문에 세척 방법에 따른 농약의 제거율에 대한 연구결과도 보고되었다(Kwon et al., 2013).

검출농약의 위해성 평가 결과

들깨잎 192점을 모니터링 한 후 검출된 미등록 농약 15성분을 대상으로 위해성 평가를 실시하였으며, %ADI 값의 범위는 0.000-0.019%이었다. ADI 값이 가장 작은 ethoprophos의 경우 EDI 값이 평가 농약들 중 중간 보다 높은 범위에 포함됨에 따라 %ADI가 가장 높은 값을 보였으며, ADI 값이 가장 큰 oxadixyl의 경우 EDI 값이 평가 농약들 중 낮은 범위에 포함됨에 따라 %ADI가 가장 작은 값을 보인 것으로 사료된다. EDI 값이 가장 큰 etoxazol의 경우 ADI 값이 중간 보다 높은 범위에 포함됐지만 %ADI가 네 번째로 높은 값을 보였으며, EDI 값이 가장 작은 trifloxystrobin의 경우 ADI 값이 중간 보다 높은 범위에 포함되어 %ADI가 두 번째로 낮은 값을 보였다(Table 6). %ADI가 100%보다 크면 클수록 위해하다고 판단할 수 있으며(Park et al., 2015) 위해성 평가 대상 농약 모두 %ADI가 100%를 넘지 않았으나 깻잎에 허용되지 않은 미등록 농약이므로 추가적인 위해성 평가가 필요하다고 사료된다.

잔류농약의 부적합 원인 구명을 위한 설문조사

빈번하게 잔류농약 부적합이 발생하는 들깨잎의 원인 구명을 위하여 들깨잎 재배 81 농가를 대상으로 설문조사 한 결과 부적합이 발생할 수 있는 원인으로는 크게 세 가지가 있었다.

첫 번째 원인으로는 미등록 농약의 사용이었다. 81농가 중 30%가 미등록 농약을 사용한 적이 있다고 대답하였는데, 미등록 농약을 사용한 이유는 92%가 깻잎에 등록된 농약 중 실질적으로 사용할 수 있는 농약이 적기 때문이었다. 실질적으로 사용할 농약이 적은 이유로는 ‘약효가 없다’가 52%로 가장 많았으며 이는 신규 농약의 등록이 필요함을 보였다. 또한 ‘가격이 비싸다’가 19%, ‘판매하는 농약수가 적다’가 12%였는데 이는 농약 판매처에서 등록된 농약이 모두 판매될 수 있도록 유통 구조의 개선이 필요함을 보였다.

두 번째 원인으로는 안전사용기준의 미준수였다. 약제 살포 기준량을 초과하여 살포한다고 답한 농가는 10%이었으며, 약제 살포 기준횟수를 초과하여 살포한다고 답한 농가는 30%였고, 기준량과 기준횟수 둘 다 초과해서 사용한다고 답한 농가는 5%로 농약의 남용이 이루어지고 있어 농약의 안전사용기준 교육이 필요함을 확인하였다.

세 번째는 각 병해충에 대한 적합한 방제 방법을 모르는 경우가 있었다. 식별 할 수 있는 병해충 수에 대해 3개 이상이라고 답한 농가가 91%였지만, 각각의 병해충에 대한 적절한 방제법에 대해서는 ‘모른다’와 ‘자세히 모른다’고 답한

농가가 55%로 농약 오남용의 가능성이 있다고 판단되었다.

들깨잎의 %ADI 위해성 평가 결과 잔류된 농약이 크게 위험하지는 않다고 판단할지라도 미등록 농약이 검출되었으며, 이는 2019년부터 시행할 PLS 제도를 적용하면 모두 부적합으로 판정될 수 있는 시료였다. 부적합 발생을 줄이기 위해서는, PLS 제도 시행 이전에 농민이 더 많은 농약을 사용할 수 있도록 신규농약등록, 잠정기준 설정 등의 보완책이 필요하다고 사료된다. 또한 농약 사용에 있어서 농민이 살포하여 발생한 의도적인 오염이든 비산, 토양잔류 등에 의한 비의도적인 오염이든 미등록 농약이 검출되지 않도록 관련 연구와 예방방안을 강구해야 하며, 등록된 농약의 경우에도 안전사용기준을 준수하여 잔류량이 MRL을 초과하지 않도록 하는 등 각각의 상황들에 대해 농민들에게 적극적인 교육과 홍보가 필요할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 국립농업과학원 농업과학기술 연구개발사업(과제번호: PJ011312)의 지원에 의해 이루어진 것입니다.

Literature Cited

- Jung, Y. H., J. E. Kim, J. H. Kim, Y. D. Lee, C. H. Lim and J. Y. Huh (2004) New pesticides. Sigma press. Korea. pp.265.
 Korea Health Industry Development Institute (2016) National Nutrition Statistics. <https://www.khidi.or.kr>. Accessed 18 July 2018.
 Kim, H. Y., Y. H. Jeon, J. I. Hwang, J. H. Kim, J. W. Ahn, D. H. Chung and J. E. Kim (2011) Monitoring of Pesticide

- Residues and Risk Assessment for Cereals and Leafy Vegetables of Certificated and General Agricultural Products. Korean J. Environ. Agric. 30(4):440-445.
 Kwon, H. Y., C. S. Kim, B. J. Park, Y. D. Jin, K. A. Son, S. M. Hong, J. B. Lee and G. J. Im (2011) Multiresidue Analysis of 240 Pesticides in Apple and Lettuce by OuEChERS Sample Preparation and HPLC-MS/MS Analysis. Korean J. Pestic. Sci. 15(4):417-433.
 Kwon, H. Y., T. K. Kim, S. M. Hong, C. S. Kim, M. K. Baeck, D. H. Kim and K. A. Son (2013) Removal of Pesticide Residues in Field-sprayed Leafy Vegetables by Different Washing Method. Korean J. Pestic. Sci. 17(4):237-243.
 Ministry of Food and Drug Safety (2018) Maximum Residue Limit. <http://www.mfds.go.kr/index.do>. Accessed 18 July 2018.
 National Agricultural Products Quality Management Service (2018) National Residue Survey. <http://www.naqs.go.kr>. Accessed 19 July 2018.
 Park, D. W., A. G. Kim, T. S. Kim, Y. S. Yang, G. G. Kim, G. S. Chang, D. R. Ha, E. S. Kim and B. S. Cho (2015) Monitoring and Safety Assessment of Pesticide Residues on Agricultural Products Sold via Online Websites. Korean J. Pestic. Sci. 19(1):22-31.
 Park, W. H., I. S. Hwang, E. J. Kim, T. H. Cho, C. K. Hong, J. I. Lee, S. J. Choi, J. A. Kim, Y. J. Lee, M. S. Kim, G. H. Kim and M. S. Kim (2015) Pesticide Residues Survey and Safety Evaluation for Perilla Leaf & Lettuce on the Garak-dong Agricultural & Marine Products Market. Korean J. Pestic. Sci. 19(3):151-160.
 Son, K. A., G. J. Im, S. M. Hong, J. B. Kim, Y. B. Ihm, H. S. Ko and J. E. Kim (2012) Comparison of Pesticide Residues in Perilla Leaf, Lettuce and Kale by Morphological Characteristics of Plant. Korean J. Pestic. Sci. 16(4):336-342.

출하단계 들깨잎의 잔류농약 위해성 평가 및 부적합 원인 조사

김단비* · 김택겸¹ · 진용덕 · 권혜영 · 이효섭

농촌진흥청 국립농업과학원 농산물안전성부, ¹농촌진흥청 연구정책국

요약 이 연구는 출하단계의 들깨잎을 대상으로 QuEChERS (AOAC)법 및 HPLC-MS/MS를 이용하여 잔류농약 실태 조사를 하고 검출된 미등록 농약을 대상으로 위해성 평가를 실시하였다. 또한 들깨잎에서 잔류농약 부적합이 발생하는 원인에 대해 조사를 실시하였다. 회수율 실험에서, 들깨잎 중 97성분이 적정 회수율 범위(70-120%)와 RSD 범위(20% 이하)에 포함되었다. 들깨잎 시료 192점에서 농약 36성분이 검출되었으며 검출량 범위는 0.01-9.73 mg/kg이었다. 이 중 미등록 농약은 15성분이 검출되었고 검출량 범위는 0.01-2.82 mg/kg이었다. 등록 농약 21성분의 검출량은 MRL 값 미만으로 검출량 범위는 0.01-9.73 mg/kg이었다. 들깨잎에서 검출된 미등록 농약들의 위해성 평가 결과 15성분 모두 %ADI 값이 0.02% 미만으로 크게 위험하지는 않다고 판단되었다. 잔류농약 부적합 원인 구명을 위한 조사에서 부적합이 발생할 수 있는 원인으로는 미등록 농약의 사용, 안전사용기준 미준수, 적용 병해충에 대한 적합한 방제법을 몰라 발생한 농약의 오남용이 있었다.

색인어 깻잎, 잔류농약, 위해성 평가, 부적합