



ORIGINAL ARTICLES

국내 유통 향신식물 및 천연향신료의 잔류농약 실태조사

정민기* · 김현진 · 성경혜 · 조현노 · 정지윤 · 이서윤 · 이태하 · 김진아 · 박연경

부산광역시 보건환경연구원 엄궁농산물검사소

A Survey on Pesticide Residues in Herbs and Spices being Distributed in Korea

Mig-Gi Jung*, Hyeon-Jin Kim, Gyung-Hye Sung, Hyun-nho Cho, Ji-yun Jeong, Seo-youn Lee, Tae-ha Lee, Jin-a Kim, Yon-koung Park

Office of Eomgung agricultural products inspection, Busan Metropolitan City Institute of Health and Environment, Busan 46616, Republic of Korea.

(Received on August 24, 2023. Revised on September 14, 2023. Accepted on September 15, 2023)

Abstract This study was conducted to investigate pesticide residues on herbs and spices. A total of 84 samples were purchased in Busan and online markets from January to October 2022. 84 samples were analyzed for 478 residual pesticides using the multi-residue method of the Korean Food Code. The results showed that pesticide residues were detected in 27 samples (32.1%) and out of these, 12 samples (14.3%) exceeded the Maximum Residues Limits (MRLs). Out of the 12 samples exceeded MRLs include 4 samples of Korean mint, 3 samples of mint, a sample of dill, a sample of basil, a sample of Thyme, a sample of Bay leaf and a sample of Chinese Pepper. Of the 12 samples, 19 types of pesticide residues exceeded the MRLs, and 17 of these were unregistered pesticides for herbs and spices. Those pesticides are under Positive List System (PLS). The risk assessment of these 19 pesticide residues that exceeded limits was evaluated using %ADI (the ratio of EDI to ADI), with results ranging from 0.0000% to 0.1089%. It is necessary to educate and supervise herb producers on the appropriate use of pesticides. Also, establishing MRLs on herbs and spices needs to be considered.

Key words pesticides residues, Herbs and Spices, MRLs, PLS

서 론

농약은 작물 재배 중에 병충해·잡초를 예방하여 생산량 증가와 품질향상 등을 위해 사용하는 물질로써 효율성 및 경제성이 높은 화학적 방제 수단이며 현대 농업에서 필수불가결한 농자재 중 하나이다(Song et al., 2021). 그러나, 무분별한 농약의 사용은 독성 및 잔류성으로 인한 토양, 수질 등에 환경오염을 일으킬 수 있으며, 농산물을 통해 농약을 섭취하여 인간에게 유해한 영향을 줄 수 있다(Kim et al., 2014).

이에 우리나라는 농산물의 안전성을 위해 1차적으로는 농

약 사용단계에서 사용자가 지켜야 할 농약 안전사용기준을 설정하여 관리하고 있고, 2차적으로는 농산물의 농약 잔류 허용기준(MRLs, Maximum Residues Limits) 설정하여 유통 및 소비단계에서 안전성을 확보하고 있다(MFDS, 2022a). 농약 안전사용기준은 농약관리법에 의거해 농촌진흥청에서 설정 및 관리하고 있으며, 농약 잔류허용기준은 식품위생법에 근거해 식품의약품안전처에서 설정 및 관리하고 있다(MFDS, 2022b). 농수산물품질관리법에 따라 농식품부, 식약처, 시도 등이 농산물 안전성 조사를 진행하여 잔류농약이 허용기준을 초과하면 부적합 농산물로 판정하여 폐기 등으로 전환해 안전성을 확보하고 있다(MOLEG, 2022). 또한 이전에는 잔류농약허용기준이 설정되지 않은 농약이 검출되었을 경우, 국제식품규격위원회(CODEX)기준이나 유사 농산물의 최저기준 등을 적용했었지만, 2019년 1월 1일부터는

*Corresponding author
E-mail: otoptop@naver.com

농산물에 농약허용물질목록 관리제도(PLS, Positive List System)를 시행하여 잔류허용기준 미설정 농약에 대하여 일률적으로 0.01 mg/kg을 적용하여 안전 관리를 강화하고 있다 (Park, 2019).

한편, 해외여행이 보편화되고 미디어 매체 등을 통해 다양한 나라의 음식을 접할 수 있게 되면서 향신식물 및 향신료에 대한 수요는 증가하고 있다(KSA, 2020). 향신식물이란 음식에 풍미를 더해주는 식물을 통칭하며, 향신식물을 단순 가루, 분말한 제품을 천연향신료라고 한다(MFDS, 2022c). 식품의약품안전처에서는 허브류, 향신열매, 향신씨, 향신뿌리, 기타 향신식물로 5개의 소분류에 따라 품목을 세분화하여 잔류농약 허용기준을 설정 및 관리하고 있다(MFDS, 2022c). 식품의약품안전처의 통계(MFDS, 2022d)에 따르면 향신료 시장은 국내 생산량은 2019년 대비 2021년에 약 16.8% 증가했으며, 국내 수입량은 2019년 대비 2021년에 약 22.2% 증가로 향신료 시장의 규모는 꾸준히 증가하고 있다. 그러나 향신식물에는 사용 허가된 농약 수가 적어 PLS (0.01 mg/kg) 기준을 적용하는 농약이 많기 때문에 지속적인 모니터링이 필요한 실정이다(Park MS, 2019).

이에 본 연구에서는 부산지역 및 온라인에서 유통되는 향신식물 및 천연향신료를 대상으로 잔류농약 실태를 조사하여 안전성 확보의 기초자료로 활용하고자 한다.

재료 및 방법

시료 및 분석항목

연구시료는 2022년 1월부터 10월까지 부산광역시 내 전

통재래시장, 대형마트 및 온라인 마켓에서 유통되는 향신식물 및 천연향신료 총 84건을 대상으로 잔류농약 478종 분석을 진행하였다. 총 84건 중 전통재래시장 및 마트에서 47건 구입하였으며 37건은 온라인에서 구입하였다. 분류별로는 허브류 72건, 향신열매 8건, 향신씨 4건이며 생산지별로는 국내산 47건, 수입산(터키, 모로코 등) 37건이었다. 품목별로는 Table 1와 같다.

표준품 및 시약

분석 농약의 표준품은 Kemidas (Korea)와 AccuStandard (USA) 제품을 사용하였다. 표준용액은 각각의 농약표준액에 methanol 및 acetonitrile로 희석하여 분석기에 적절한 농도로 사용하였다. 분석에 사용된 용매로 acetonitrile, methanol, water은 Merck (Germany)의 HPLC 등급의 용매를 사용하였다.

잔류농약 분석방법

시료의 전처리 및 분석방법은 식품공전의 제8. 일반시험법의 7. 식품 중 잔류농약 분석법 7.1.2 다중농약 다성분 분석법 7.1.2.2 다중농약 다성분 분석법(Multi class pesticide multiresidue methods)의 제2법에 따라 추출 및 정제하였다(MFDS, 2022)

균질화된 검체 10 g을 정밀히 달아 50 ml 용량의 원심분리관에 넣고 acetonitrile 10 ml을 넣은 뒤 혼합기(Collomix, Germany)에 넣어 1분간 혼합 후 무수황산마그네슘(anhydrous magnesium sulfate) 4 g과 염화나트륨(sodium chloride) 1 g, 구연산이나트륨·1.5수화물(disodium hydrogencitrate sesquihy-

Table 1. The number of agricultural products for pesticide residue analysis

Group	Commodity	Number of samples			Origin (Number of sample)	
		Total	Fresh	Dried		
Herbs	Coriander	9	9	-	Korea (9)	
	Dill	3	3	-	Korea (3)	
	Lemon grass	5	5	-	Korea (1), Vietnam (4)	
	Rosemary	6	2	4	Korea (2), Turkey (3), Morocco (1)	
	Mint	6	6	-	Korea (6)	
	Basil	8	4	4	Korea (4), Egypt (4)	
	Korean mint	17	17	-	Korea (17)	
	Oregano	5	-	5	Turkey (5)	
	Bay leaf	5	-	5	Turkey (5)	
	Thyme	3	2	1	Korea(2), Morocco(1)	
	Star anise	5	-	5	Vietnam (5)	
	Fruit spices	Chinese pepper	3	-	3	Korea (3)
		Pepper	5	-	5	Vietnam (5)
	Seed spices	Cumin	4	-	4	India (3), Turkey (1)
Total		84	48	36		

Table 2. Analytical conditions of GC-MSMS

Parameter	GC (8890) - MSMS (7010B)
Column	Agilent DB-5MS UI (30 m × 250 μm × 0.25 μm)
Inlet temp.	260°C
Flow rate	Carrier gas He : 0.8 mL/min
Oven temp.	60°C (1 min) → 20°C/min → 180°C (0 min) → 5°C/min → 300°C (5 min)
Splitmode	splitless
MS Source temp.	260°C
MS Quad temp.	150°C
Ionization	EI
Mode	MRM

Table 3. Analytical conditions of UPLC-MSMS

Parameter	LC (ACQUITY UPLC I-Class PLUS) - MS/MS (Xevo TQ-S micro)		
Column	UPLC CORTECS C18 1.6 μm (2.1 × 100 mm)		
Flow rate	0.2 mL/min		
Injection vol.	2 μL		
Mobile phase	A1: 0.1% Formic acid, 5 mM ammonium formate In water B1: 0.1% Formic acid, 5 mM ammonium formate In methanol		
Gradient	Time (min)	A (%)	B (%)
	0.0	95	5
	0.65	95	5
	2.00	60	40
	8.00	30	70
	11.00	20	80
	15.00	0	100
	17.00	0	100
	19.00	95	5
Oven temperature	40°C		
Ionization	ESI (Electrospray ionization), Positive, 500 V		
	ESI (Electrospray ionization), Negative, 2500 V		
Mode	MRM		

drate) 0.5 g, 구연산삼나트륨·2수화물(trisodium citrate dihydrate) 1 g이 포함되어 있는 추출 키트(CHROMATIFIC, Germany)에 넣은 후 1분간 혼합 후 4°C, 4000 G에서 10분간 원심분리(Beckman coulter, USA)하여 추출을 진행하였다. 추출된 상층액 6 ml를 무수황산마그네슘 900 mg과 PSA (primary secondary amine) 150 mg가 포함되어 있는 정제 키트(CHROMATIFIC, Germany)에 넣은 후 1분간 혼합기(Collomix, Germany)에서 혼합 후 4°C, 4000 G에서 원심분리(Hanil, Korea)하였다.

분리된 상층액을 0.2 μm PTFE syringe filter (Merck millipore, Germany)로 여과하여 시험용액으로 하였다.

잔류농약 분석기기는 GC-MSMS, LC-MSMS를 사용하였다. GC-MSMS는 Agilent Technologies사의 8890 GC에 7010B GC/TQ를 사용하였고 LC-MSMS는 LC (ACQUITY

UPLC I-Class PLUS)에 MS/MS (Xevo TQ-S micro)를 사용하여 분석하였다. GC-MSMS와 LC-MSMS의 기기분석 조건은 Table 2, 3에 제시하였다.

유효성 검증

분석방법에 대한 유효성 검증은 검출된 잔류농약 중 기준 초과한 농약 19종 성분을 대상으로 식품공전의 잔류농약 분석법 실무해설서(MFDS, 2017)에 따라 실시하였다.

회수율은 잔류농약이 검출되지 않은 방아잎을 시료로 하였다. 19종의 농약 성분을 0.01 mg/kg 수준으로 처리 후 시험법과 동일하게 3회 반복 시험하여 측정하였다.

검출한계(limit of detection, LOD) 및 정량한계(limit of quantification, LOQ)는 ICH (International Conference on Harmonization)에서 제시한 아래의 산출방법에 따라 구하였

다(MFDS 2017; ICH 2019).

$$LOD = 3.3 \times \text{standard deviation of response/slope of the calibration curve}$$

$$LOQ = 10 \times \text{standard deviation of the response/slope of the calibration curve}$$

위해성 평가

잔류농약허용기준을 초과한 농약 성분을 대상으로 김 등 (Kim et al., 2021)과 위해성평가 공통지침서(MFDS, 2019)를 참고하여 위해성평가를 수행하였다. 농약의 평균잔류량과 일일식품섭취량을 이용하여 일일섭취추정량을(estimated daily intake, EDI) 구하였고, 농약의 일일섭취허용량(acceptable daily intake, ADI)를 이용하여 % ADI를 구하였다.

본 연구에서 실시한 향신식품의 일일섭취량에 대한 자료가 제한적이어서 2020년 국민건강영양조사(KDCA, 2020)에서 발표된 후추의 섭취량을 대표로 하여 일일섭취량을 일괄적으로 0.13 g/person/day로 정하였다. ADI는 농촌진흥청

고시(RDA, 2020)의 농약의 일일섭취허용량(ADI)을 참고하였으며 한국인의 평균 성인 체중인 60 kg을 적용하였다(MFDS, 2019). 국내 ADI가 설정되지 않은 농약인 pyrazophos는 합동잔류농약전문가회의(JMPR) 기준(FAO&WHO, 1993)을 적용하였다.

잔류농약허용기준 적용

검출된 잔류농약은 식품의약품안전처에서 고시 「식품의 기준 및 규격」에 따라 농약 잔류허용기준을 적용하였으며, 기준이 설정되지 않은 농약 및 국내 미등록 농약의 경우 농약 허용물질관리제도(Positive List System, PLS)에 따라 일괄 0.01 mg/kg을 적용하였다. 천연향신료 중 허브류의 경우에는 10배 농약 잔류허용기준을 적용하였다(MFDS, 2022c).

결과 및 고찰

유효성 검증

분석방법의 유효성 검증을 위해 향신식품 및 향신료가공품

Table 4. Recovery rate, LOD and LOQ of pesticides detected

Pesticides	Instrument	Concentration (mg/kg)	Recovery ± RSD ^{a)} (%)	LOD ^{b)} (mg/kg)	LOQ ^{c)} (mg/kg)
Alachlor	GC-MSMS	0.01	103.4 ± 1.3	0.0003	0.0009
Chlorfenapyr	GC-MSMS	0.01	96.5 ± 2.7	0.0004	0.0011
Difenoconazole	GC-MSMS	0.01	108.9 ± 2.0	0.0002	0.0006
Fenitrothion	GC-MSMS	0.01	92.1 ± 1.8	0.0002	0.0007
Kresoxim-methyl	GC-MSMS	0.01	98.1 ± 1.4	0.0003	0.0009
Procymidone	GC-MSMS	0.01	102.4 ± 0.7	0.0002	0.0006
Pyrazophos	GC-MSMS	0.01	87.9 ± 2.4	0.0005	0.0015
Tebuconazole	GC-MSMS	0.01	103.8 ± 2.4	0.0003	0.0010
Acetamiprid	LC-MSMS	0.01	103.3 ± 1.1	0.0003	0.0011
Dinotefuran	LC-MSMS	0.01	103.3 ± 1.1	0.0005	0.0015
Emamectin benzoate	LC-MSMS	0.01	100.8 ± 0.8	0.0002	0.0008
Etofenprox	LC-MSMS	0.01	106.6 ± 1.9	0.0003	0.0009
fludioxonil	LC-MSMS	0.01	73.1 ± 7.6	0.0006	0.0018
Fluxametamide	LC-MSMS	0.01	104.1 ± 1.0	0.0006	0.0019
Imidacloprid	LC-MSMS	0.01	105.5 ± 2.3	0.0003	0.0010
Lufenuron	LC-MSMS	0.01	94.1 ± 10.7	0.0014	0.0042
Pydiflumetofen	LC-MSMS	0.01	111.0 ± 2.0	0.0005	0.0017
Terbufos	LC-MSMS	0.01	111.6 ± 2.6	0.0018	0.0053
Terbufos oxon	LC-MSMS	0.01	114.9 ± 0.7	0.0013	0.0038
Terbufos oxon sulfone	LC-MSMS	0.01	102.5 ± 0.9	0.0003	0.0010
Terbufos oxon sulfoxide	LC-MSMS	0.01	102.4 ± 1.1	0.0019	0.0059
Terbufos sulfone	LC-MSMS	0.01	110.8 ± 2.2	0.0004	0.0011
Terbufos sulfoxide	LC-MSMS	0.01	107.8 ± 0.9	0.0003	0.0009
Thiacloprid	LC-MSMS	0.01	111.6 ± 2.7	0.0003	0.0011

^{a)}RSD: Relative standard deviation ^{b)}LOD: Limit of detection ^{c)} LOQ: Limit of quantitation

에서 검출된 잔류농약 중 허용기준을 초과한 19종의 농약성분을 대상으로 실시하였다. GC-MSMS로는 8종, LC-MSMS로는 11종으로 회수율 및 검출한계, 정량한계 실험을 수행하였으며 그 결과는 Table 4와 같다. 검출한계(LOD)는 0.0002~0.0019 mg/kg, 정량한계(LOQ)는 0.0006~0.0059 mg/kg로 나왔으며 각 농약에 대한 회수율은 0.01 mg/kg에서 73.1~111.6% 범위이며, 상대표준편차는 0.7~10.7%로 나타났다.

잔류농약 검출 실태

2022년 1월부터 10월까지 부산광역시 내 전통재래시장, 대형마트 및 온라인 마켓에서 유통되는 향신식물 및 천연향신료 84건에 대해 잔류농약 분석을 실시한 결과는 Table 5에 나타내었다. 84건 중 잔류농약 검출은 27건(32.1%)이고 잔류농약 허용기준 초과는 12건(14.3%)였다. 분류별로는 허브류 72건 중 21건(29.2%)에서 검출되었으며 그 중 11건(15.3%)이 기준초과 했다. 향신열매에서 8건 중 4건(50.0%)에서 검출되었으며 그 중 1건(12.5%) 기준초과 하였다. 향신씨에서는 4건 중 2건(50.0%) 검출되었고 기준초과한 품목은 없었다. 월계수잎(터키산) 1건을 제외하고는 11건 모두 국내 생산지였다. 배 등(Bae et al., 2021)에서 보고한 향신식물 잔류농약 실태조사 결과에서 검출률 31.6% 및 부적합률이 6.1%로 검출률은 비슷했지만 부적합률은 2배 이상의 차이를 보였으며 여 등(Yeo et al., 2021)이 보고한 향신식물 및 향신료가공품의 잔류농약 안전성 조사의 경우 검출률은

15.2%, 부적합률은 11.6%로 부적합률은 비슷하였으며, 본 연구와 마찬가지로 1건을 제외한 부적합 제품의 생산지는 국내였다.

품목별 잔류농약 검출 및 초과 실태

품목별 검출 내용을 보면 14개의 품목 중 11개의 품목에서 잔류농약이 검출이 되었으며, 그 중 7개 품목에서 12건이 잔류농약 기준초과를 하였다. 레몬그라스, 로즈마리, 오레가노에서는 검출이 되지 않았다(Table 5, 6).

방아는 17건 중 7건(41.2%)에서 14종의 농약이 18회 검출되었으며 그 중 4건이 잔류허용기준초과로 부적합률은 23.5%였다. 기준초과한 농약은 8종으로 pyrazophos 0.26 mg/kg (기준: 0.01 mg/kg), procymidone 0.14 mg/kg (기준: 0.01 mg/kg), fludioxonil 0.51 mg/kg (기준: 0.01 mg/kg), kresoxim-methyl 0.46 mg/kg (기준: 0.01 mg/kg), emamectin benzoate 0.57 mg/kg (기준: 0.05 mg/kg), pydiflumetofen 0.02 mg/kg (기준: 0.01 mg/kg), chlorfenapyr 0.24 mg/kg (기준: 0.01 mg/kg), thiachloprid 0.38 mg/kg (기준: 0.01 mg/kg)로 허용기준을 초과하였다. emamectin benzoate를 제외한 7종이 방아에 사용할 수 없는 농약이었다.

민트는 6건 중 3건(50.0%)에서 5종의 농약이 6회 검출되었으며 그 중 3건이 잔류허용기준 초과로 부적합률은 50.0%였다. etofenprox 0.06 mg/kg (기준: 0.01 mg/kg), dinotefuran 2.20 mg/kg (기준: 0.01 mg/kg), imidacloprid 1.13 mg/kg (기준: 0.01 mg/kg), lufenuron 0.12 mg/kg 및 0.67 mg/kg (기준:

Table 5. Detection and Violation rate of pesticides residues in commodity

Commodity	No. of sample	No. of detection (%)	No. of violated samples (%)	Origin of violated sample
Herb	72	21(29.2)	11(15.3)	Korea,Turkiye
Korea mint	17	7(41.2)	4(23.5)	Korea
Coriander	9	4(44.4)	-	Korea
Mint	6	3(50.0)	3(50.0)	Korea
Dill	3	1(33.3)	1(33.3)	Korea
Basil	8	3(12.5)	1(12.5)	Korea
Thyme	3	1(33.3)	1(50.0)	Korea
Lemon grass	5	0(0.0)	-	-
Bay leaf	5	1(20.0)	1(20.0)	Turkiye
Star anise	5	1(20.0)	-	-
Rosemary	6	0(0.0)	-	-
Oregano	5	0(0.0)	-	-
Fruit spices	8	4(50.0)	1(12.5)	Korea
Pepper	5	3(60.0)	-	-
Chinese pepper	3	1(33.3)	1(33.3)	Korea
Seed spices	4	2(50.0)	-	-
Cumin	4	2(50.0)	-	-
Total	84	27(32.1)	12(14.3)	Korea,Turkiye

0.01 mg/kg), fluxametamide 10.66 mg/kg (기준: 0.01 mg/kg) 로 허용기준을 기준초과 하였다. 기준초과한 5종의 잔류농약 모두 민트에는 사용할 수 없는 농약으로 PLS 기준을 적용했다.

딜은 3건 중 1건(33.3%)에서 6종의 농약이 검출되었으며, 6종 모두 향신식물에 적용할 수 없는 농약으로,alachlor 0.07 mg/kg (기준: 0.01 mg/kg), fenitrothion 0.10 mg/kg (기준: 0.01 mg/kg), tebuconazole 0.02 mg/kg (기준: 0.01 mg/kg), terbufos 0.14 mg/kg (기준: 0.01 mg/kg), fluxametamide 0.02 mg/kg (기준: 0.01 mg/kg)가 검출되어 잔류허용기준(PLS)을 초과하였다.

바질은 8건 중 3건(37.5%)에서 5종의 농약이 검출되었으며, 이 중 1건에서 fluxametamide 2.11 mg/kg (기준: 0.01 mg/kg) 검출되어 허용기준을 초과하였다.

타임에서는 3건 중 1건(33.3%) 검출되었으며 bifenthrin 0.01 mg/kg (기준: 0.01 mg/kg), fluxametamide 0.07 mg/kg (기준: 0.01 mg/kg) 검출되었으며 fluxametamide가 잔류농약허용기준을 초과하였다.

월계수잎에서는 5건 중 1건(20.0%)에서 acetamiprid 3.56 mg/kg (기준: 0.50 mg/kg) 검출되어 잔류허용기준을 초과하였다.

산초의 경우 3건 중 1건(33.3%)에서 fenitrothion 4.83 mg/kg (기준: 0.01 mg/kg), difenoconazole 0.03 mg/kg (기준: 0.01 mg/kg), etofenprox 0.49 mg/kg (기준: 0.01 mg/kg) 로 검출된 모든 3종의 잔류농약에서 허용기준치를 초과하였다.

고수, 팔각회향, 후추 및 쿠민씨 4개의 품목에서는 pendimethalin, thiamethoxam, imidacloprid 등 잔류농약이 검출되었지만 모두 기준이하 검출로 적합하였다.

향신식물 및 천연향신료에서 허브류 11건, 향신열매 1건에서 기준초과하였으며, 허브류 중 월계수잎 1건(터키산, 건조), 산초열매(국내산, 건조) 1건을 제외하고는 10건 모두 국내에서 생산된 신선제품이었다. 배 등(Bae et al., 2021)이 보고한 연구에서도 부적합이 1건을 제외하고는 모두 국내에서 생산한 신선 허브류였으며, 농약은 lufenuron을 제외하고는 모두 다른 농약이었다. 건조제품보다 신선제품이 부적합률이 높은 이유 중 하나는 건조제품은 가공을 거치면서 일반적으로 농약의 절대량은 감소하며 그 정도는 농산물 및 농약마다 차이가 있을 수 있다(Park et al., 2009)고 알려져 있다.

한편, 식품의약품안전처에서는 작물의 그룹별 및 개별의 잔류농약허용기준을 설정하고 있다. 향신식물의 경우 그룹별 잔류허용기준을 보면 향신식물의 경우 2종, 향신씨 22종, 향신열매 20종, 향신뿌리 3종, 허브류 3종으로 개별 기준 뿐만 아니라 그룹별로도 농약의 사용이 제한적이다(MFDS, 2022d). 연구에서 검출된 11개의 품목에서는 사용이 허용된

농약의 수는 4종~23종으로 들깨잎의 경우에는 110종, 사과 134종, 배추 147종이 해당 작물에 사용가능한 농약(MFDS, 2022d)으로 등록된 것과 비교하여 적은편이었다. 따라서 향신식물의 안전성을 확보하기 위해서는 작물에 따른 사용 가능한 농약 확인, 혼용 사용 금지 등 생산단계에서 농약 안전 사용기준을 준수할 수 있도록 교육 및 감독을 강화해야 될 것으로 생각된다.

농약 성분별 잔류 및 허용기준 초과 실태

방아, 고수, 민트, 딜, 바질, 타임, 월계수잎, 팔각회향, 후추, 산초, 쿠민씨 11품목에서 31종의 잔류농약이 57회 검출되었다(Table 6). 검출된 잔류농약은 사용 목적에 따라 살충제 16종, 살균제 13종, 제초제 2종 분류되었으며(Table 7) 배 등(Bae et al., 2021) 및 여 등(Yeo, 2021)의 향신식물 잔류농약 실태조사 연구와 마찬가지로 살충제가 가장 많이 검출되었다.

잔류허용기준을 초과한 농약은 7개 품목에서 19종의 농약이 25회 검출되었으며 살충제는 11종으로 chlorfenapyr, fenitrothion, acetamiprid, dinotefuran, emamectin benzoate, etofenprox, fluxametamide, imidacloprid, lufenuron, terbufos, thiacloprid가 검출되었으며, 살균제는 7종으로 difenoconazole, kresoxim-methyl, procymidone, pyrazophos, tebuconazole, fludioxonil, pydiflumetofen, 제초제는 1종alachlor가 검출되었다.

사용 목적별로 살펴보면 dinotefuran, imidacloprid, acetamiprid, thiacloprid는 네오니코티노이드(Neonicotinoid)계 저독성 살충제로 인과류 등 다양한 농작물에 사용되며 신경 전달물질 수용체를 차단하며 포유류보다 곤충에 더 강한 독성을 나타낸다(Kim, 2010). fluxametamide은 아이소자졸린(Isoxazoline)계 저독성 살충제로 신경계를 교란시켜 특히, 채소류에 생기는 나비목 등에 곤충에 우수한 방제효과를 나타낸다고 알려져 있다(Kim et al., 2017; RDA, 2022). fenitrothion, terbufos은 유기인계 보통 독성 살충제로 신경전달물질 Acetylcholinesterase를 저해하는 작용이 있다(RDA, 2022). etofenprox는 피레스로이드계 저독성 살충제로 곤충의 기문이나 피부로 침투하여 이온전달체계를 와해시키는 작용기작을 가지며 인체에는 비교적 안전하며 나방 등에 살충력이 강하다고 알려져 있다(Ban, 2022; Wang et al., 2011). emamectin benzoate는 저독성 살충제로 염소통로를 활성화시켜 해충의 신경을 마비시킨다(RDA, 2022). lufenuron은 저독성 살충제로 유충의 키틴합성을 저해하여 곤충 생육에 영향을 끼치며(Oh et al., 2022). chlorfenapyr 피롤계 저독성 살충제로 수소이온구배형성을 저해한다고 알려져 있다.

difenoconazole, tebuconazole은 트리azole계 저독성 살균제로 높은 안정성을 가지고 있으며 내분비계 교란물질로 작용할 수 있다고 보고된 바가 있다(Wang et al., 2011). Pro-

Table 6. Result of residual pesticides detected on herbs and spices

Group	Commodity	Pesticides	No.of detection	Detected concentration	MRL ^{a)} (mg/kg)	Result
Herbs	Korea mint	Azoxystrobin	3	0.02~0.38	20	Suitable
		Penthiopyrad	3	0.03~0.14	15	Suitable
		Tebuconazole	1	0.02	15	Suitable
		Pyrazophos	1	0.26	0.01(PLS)	Unsuitable
		Procymidone	1	0.14	0.01(PLS)	Unsuitable
		Difenoconazole	1	0.01	0.01(PLS)	Suitable
		Fludioxonil	1	0.51	0.01(PLS)	Unsuitable
		kresoxim-methyl	1	0.46	0.01(PLS)	Unsuitable
		Emamectin benzoate	1	0.57	0.05	Unsuitable
		Lufenuron	1	0.01	0.01(PLS)	Suitable
		Pydiflumetofen	1	0.02	0.01(PLS)	Unsuitable
		Chlorfenapyr	1	0.24	0.01(PLS)	Unsuitable
		Thiacloprid	1	0.38	0.01(PLS)	Unsuitable
		Pyraclostrobin	1	0.07	20	Suitable
		Herbs	Coriander	Pendimethalin	3	0.01~0.02
Thiamethoxam	1			0.01	0.01(PLS)	Suitable
Chlorantraniliprole	1			0.01	10	Suitable
Mint	Etofenprox		1	0.06	0.01(PLS)	Unsuitable
	Dinotefuran		1	2.20	0.01(PLS)	Unsuitable
	imidacloprid		1	1.13	0.01(PLS)	Unsuitable
	Lufenuron		2	0.12, 0.67	0.01(PLS)	Unsuitable
	Fluxametamide		1	10.66	0.01(PLS)	Unsuitable
Dill	Alachlor		1	0.07	0.01(PLS)	Unsuitable
	Fenitrothion		1	0.10	0.01(PLS)	Unsuitable
	Tebuconazole		1	0.01	0.01(PLS)	Suitable
	Tebuconazole		1	0.02	0.01(PLS)	Unsuitable
	Terbufos		1	0.14	0.01(PLS)	Unsuitable
	Fluxametamide		1	0.02	0.01(PLS)	Unsuitable
Basil	Kresoxim-methyl		2	0.04, 0.06	0.10(PLS) ^{b)}	Suitable
	Benthiavalicarb-isopropyl	2	0.08(2)	0.10(PLS) ^{b)}	Suitable	
	Metalaxyl	1	0.03	0.50	Suitable	
	Sulfoxaflor	1	1.32	15	Suitable	
	Fluxametamide	1	2.11	0.01(PLS)	Unsuitable	
Thyme	Bifenthrin	1	0.01	0.01(PLS)	Suitable	
	Fluxametamide	1	0.07	0.01(PLS)	Unsuitable	
Star anise	Fludioxonil	1	0.03	20	Suitable	
Bay leaf	Acetamiprid	1	3.56	0.50	Unsuitable	
Fruit spices	pepper	imidacloprid	1	0.02	0.9	Suitable
		Metalaxyl	3	0.01~0.1	0.8	Suitable
	Chinese pepper	Fenitrothion	1	4.83	0.01(PLS)	Unsuitable
		Difenoconazole	1	0.03	0.01(PLS)	Unsuitable
		Etofenprox	1	0.49	0.01(PLS)	Unsuitable
Seed spices	Cumin	Chlorpyrifos	2	0.20, 0.04	5.0	Suitable
		Acetamiprid	1	0.06	2.0	Suitable
		Thiamethoxam	1	0.04	0.7	Suitable

^{a)}MRLs: Maximum Residue Limits, ^{b)}Dried herb: 10x MRLs applied

Table 7. Classification of the use of pesticides

Classification (Total number of pesticide)	Pesticide	Detected sample (Total number of sample)	Subtotal
Insecticide (16)	Chlorfenapyr ^{a)}	Korea mint(1)	1
	Fenitrothion ^{a)}	Dill(1), Chinese pepper(1)	2
	Acetamiprid ^{a)}	Bay leaf(1), Cumin(1)	2
	Dinotefuran ^{a)}	mint(1)	1
	Emamectin benzoate ^{a)}	Korea mint(1)	1
	Lufenuron ^{a)}	Korea mint(1), Mint(2)	3
	Chlorantraniliprole	Coriander(1)	1
	Etofenprox ^{a)}	Mint(1), Chinese pepper(1)	2
	Terbufos ^{a)}	Dill(1)	1
	Tebufenpyrad	Dill(1)	1
	Fluxametamide ^{a)}	Thyme(1), Mint(1), Basil(1), Dill(1)	4
	Thiacloprid ^{a)}	Korea mint(1)	1
	Sulfoxaflor	Basil(1)	1
	imidacloprid ^{a)}	Pepper(1), Mint(1)	2
	Thiamethoxam	Coriander(1), Cumin(1)	2
	Chlorpyrifos	Cumin(2)	2
	Total	27	
Fungicide (13)	Difenoconazole ^{a)}	Korea mint(1), Chinese pepper(1)	2
	Tebuconazole ^{a)}	Korea mint(1), Dill(1)	2
	Azoxystrobin	Korea mint(3)	3
	Metalaxyl	Basil(1), Pepper(3)	4
	kresoxim-methyl ^{a)}	Korea mint(1), Basil(2)	3
	Fludioxonil ^{a)}	Korea mint(1), Star anise(1)	2
	Pyraclostrobin	Korea mint(1)	1
	Procymidone ^{a)}	Korea mint(1)	1
	Pydiflumetofen ^{a)}	Korea mint(1)	1
	Bifenthrin	Thyme(1)	1
	Pyrazophos ^{a)}	Korea mint(1)	1
	Penthiopyrad	Korea mint(3)	3
	Benthiavalicarb-isopropyl	Basil(2)	2
	Total	26	
Herbicide (2)	Alachlor ^{a)}	Dill(1)	1
	Pendimethalin	Coriander(3)	3
		Total	4

^{a)}exceeded the Maxium Residues Limits (MRLs)

cymidone, pydiflumetofen은 저독성 살균제로 에너지 생성을 저해하며(RDA, 2022) pyrazophos는 살균제(Lee et al., 2004)로 국내 미등록 농약으로 PLS 도입전에는 잠정 잔류허용기준을 두었지만 PLS 도입 이후 사용이 금지 되었다(MFDS, 2022). kresoxim-methyl은 스트로빌루린계 저독성 살균제로 에너지생성 저해작용을 한다(RDA, 2022). fludioxonil는 살균제로 삼투압 신호전달 효소를 저해시켜 살균작용을 나타낸다(RDA 2022).

alachlor는 저독성 제초제로 세포분열을 저해하여 잡초를

방제한다고 알려져 있다(RDA 2022).

fenitrothion, terbufos 인축독성 3급(보통독성)을 제외하고는 모두 인축독성 4급에 해당하는 저독성 농약이었다. 그리고 기준초과된 농약 19종 중 acetmaiprid 및 emamectin benzoate를 제외하고는 17종(89.5%)이 PLS 기준이 적용되었다. 19종의 기준초과된 농약성분은 채소류, 엽채류, 서류 등 광범위한 식물에 사용이 되고 있어(MFDS, 2022d) 향신 식물 작물의 특성을 고려한 농약 등록 및 개발이 필요해 보인다.

Table 8. Pesticides detected in herbs and spices and assessment their risk

Pesticide	Average Conc. of detection ^{a)}	ADI ^{b)} (mg/kg/day)	EDI ^{c)} (mg/day)	%ADI ^{d)}
Alachlor	0.0700	0.0100	1.52E-07	0.0015
Chlorfenapyr	0.2400	0.0260	5.20E-07	0.0020
Difenoconazole	0.0300	0.0100	6.50E-08	0.0007
Fenitrothion	2.5140	0.0050	5.45E-06	0.1089
kresoxim-methyl	0.4580	0.4000	9.92E-07	0.0002
Procymidone	0.1400	0.1000	3.03E-07	0.0003
Pyrazophos	0.2560	0.0040	5.55E-07	0.0139
tebuconazole	0.0220	0.3000	4.77E-08	0.0000
Acetamiprid	3.5620	0.0710	7.72E-06	0.0109
Dinotefuran	2.1970	0.0200	4.76E-06	0.0238
Emamectin Benzoate	0.5720	0.0025	1.24E-06	0.0496
Etofenprox	0.2765	0.0300	5.99E-07	0.0020
Fludioxonil	0.5130	0.4000	1.11E-06	0.0003
Fluxametamide	3.2155	0.0085	6.97E-06	0.0820
imidacloprid	1.1310	0.0600	2.45E-06	0.0041
Lufenuron	0.4360	0.0150	9.45E-07	0.0063
Pydiflumetofen	0.0190	0.0920	4.12E-08	0.0000
Terbufos	0.1400	0.0006	3.03E-07	0.0506
Thiacloprid	0.3790	0.0100	8.21E-07	0.0082

^{a)} Average concentration (mg/kg) = \sum Detected concentration/number of total sample

^{b)} Acceptable daily intake

^{c)} Estimated daily intake = average concentration (mg/kg) \times 0.00013 (kg/day)/60kg

^{d)} (EDI/ADI) \times 100

한편, 향신식품 등 소면적 작물의 경우, 농약의 사용량이 적어 농약 회사들이 농약 등록에 적극적이지 않기 때문에 잔류허용기준이 설정된 농약수가 제한적이라고 알려져있다 (Lee, 2013; Park et al., 2019) 이에 대응하여 농촌진흥청에서는 1998년부터 농약직권시험을 실시하여 농약을 지속 확대하여 등록하고 있으나 최근 재배작물이 다양해짐에 따라 농가들이 농약 사용 및 재배에 어려움을 겪고 있다(RDA 2020). 따라서 향신식품의 잔류농약 안전성을 확보하기 위해서는 생산단계에서의 농약안전사용 교육뿐만 아니라 향신식품에 대한 농약의 약효 성분 시험, 작물 잔류성 시험 등을 통해 농약등록 확대 및 잔류허용기준의 설정이 필요하다고 생각된다.

위해성 평가

향신식품 및 향신료에서 기준초과한 농약 19종에 대해 위해성평가를 실시하였다. 농약의 평균 잔류량과 식품 일일섭취량을 가지고 일일추정섭취량(EDI)을 구하였고 이를 1인 일일 농약허용섭취량(ADI)으로 나누어 %값으로 평가하였다(Table 8). %ADI로 살펴보면 0.0000~0.1089%로 안전한 수준으로 나왔으며, 산초 및 딜에서 검출된 fenitrothion 항목에서 0.1089%로 가장 높게 나왔다. 김 등(Kim et al., 2011)

이 발표한 다류에 존재하는 잔류농약 노출 안전성 평가에서는 다류에 대한 섭취량 자료 조사가 없어 기타차 및 녹차음료의 일일섭취량의 합인 4.2 g/person/day로 안전성 평가를 진행하였는데, 그 결과 %ADI 0.0001~0.0844% 나왔으며 본 연구와 비슷한 수준이었다. 하지만 본 연구에서도 향신식품 및 향신료에 대한 섭취량의 조사 결과가 제한적이었기 때문에 향후 위해성 평가 부분은 재확인해 볼 필요가 있다고 생각된다.

Author Information and Contribution

Min-Gi Jung, Office of Eomgung agricultural products inspection, Busan Metropolitan City Institute of Health and Environment, Researcher, <https://orcid.org/0009-0001-4841-1437>

Hyeon-Jin Kim, Office of Eomgung agricultural products inspection, Busan Metropolitan City Institute of Health and Environment, Researcher

Gyung-Hye Sung, Office of Eomgung agricultural products inspection, Busan Metropolitan City Institute of Health and

Environment, Researcher

Hyun-nho Cho, Office of Eomgung agricultural products inspection, Busan Metropolitan City Institute of Health and Environment, Researcher

Ji-yun Jeong, Office of Eomgung agricultural products inspection, Busan Metropolitan City Institute of Health and Environment, Researcher

Seo-youn Lee, Office of Eomgung agricultural products inspection, Busan Metropolitan City Institute of Health and Environment, Researcher

Tae-ha Lee, Office of Eomgung agricultural products inspection, Busan Metropolitan City Institute of Health and Environment, Researcher

Jin-a Kim, Office of Eomgung agricultural products inspection, Busan Metropolitan City Institute of Health and Environment, Researcher

Yon-koung Park, Office of Eomgung agricultural products inspection, Busan Metropolitan City Institute of Health and Environment, Director

이해상충관계

저자는 이해상충관계가 없음을 선언합니다.

Literature Cited

- Ban SW, Oh AY, Gwak HM, Lee LC, An GYH, et al., 2022. Evaluation of pesticide residues on facility cultivation wild garlic of pyrethroid-based pesticides Bifenthrin and Etofenprox. 2022. Autumn Annual Conference of The KSPS, Kangwon, Korea. 3-4 Nov. p.261-262.
- Bae HJ, KIM YH, Jung YJ, Lee YN, Moon KY, et al., 2021. Monitoring of pesticide residues on herbs and spices. *J. Food Hyg. Saf.* 36(5):392-399.
- Joint FAO/WHO Meeting On pesticide Residues, 1993, Pesticide Residues in food 1993. Rome. P.801-812
- ICH, 2019. Quality Guidelines, Validation of Analytical Procedures,. Available from https://database.ich.org/sites/default/files/Q2_R1_Guideline.pdf.
- Kim JY, Lee SM, Lee HJ, Chang MI, Kang NS, et al., 2014. Monitoring and risk assessment of pesticide residues for circulated agricultural commodities in Korea-2013, *J. Appl. Biol. Chem.* 57(3):235-242.
- Korea Consumer Agency (KSA), 2020. Survey on the Safety of herbs and spices Products. <https://www.kca.go.kr/smartconsumer/sub.do?menukey=7301&mode=view&no=1002976019> (Accessed Dec. 15. 2022).
- Kim JK, Jang MR, Yoon YT, Jo SA, Kim EH, et al., 2021. Monitoring of pesticide residues in commonly consumed medicinal agricultural products distributed in Seoul. *Korean J. Pesticide.Sci.* 25(1):40-54.
- Korea Disease Control and Prevention Agency (KDCA), 2020. National Health and Nutrition Survey. <https://knhanes.cdc.go.kr> (Accessed July. 21. 2022).
- Kim YJ, Lee YH, Kim SS, Kim SW, Lee KL, et al., 2017. Evaluation of the bioactivity and medicinal effects of fluxametamide. 2017 International Symposium and Annual Meeting of The KSPS, Yeosu, Korea. 7 Apr. p.254-254.
- Kim JK, Oh MS, Kim KY, Kim YS, Son MH, et al., 2011. The exposure risk assessment of residual pesticides in tea. *Korean J. Pestic. Sci.* 15(1):28-35.
- Kim JC, So BH, Kim HM, Park JH, Choi SM, et al, 2010, Clinical Characteristics of Patients with Neonicotinoid Insecticide Poisoning. *J Korean Soc Clin Toxicol.* 8(1):24-29.
- Lee SY, Lee SB, Kim YK, Kim HG, 2004. Effect of agrochemicals on mycelial growth and spore germination of a hyperparasite, *Ampelomyces quisqualis* 94013 for controlling cucumber powdery mildew. *Korean J. Pestic. Sci.* 8(1):71-78.
- Lee MG, 2013. Management and regulation on the minor use of pesticides in Korea and foreign countries. *Korean J. Pestic. Sci.* 17(3):231-236.
- Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), 2022a. Food Safety Management Guidelines, p.473-486, Korea.
- Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), 2022b. Food Safety Management Guidelines, p.473, Korea.
- Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), 2022c. Korean food code, p.17, p.191 Cheongju, Korea.
- Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), 2022d. <https://various.foodsafetykorea.go.kr/fsd/#/ext/Document/FC> (Accessed July. 21.2022).
- Ministry of food and drug safety (MFDS), 2017. Analytical practices manual for pesticide residues in food. Cheongju, Korea.
- Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), 2019. Common Guide (lines for Risk Assessment of Human Applications. <https://www.mfds.go.kr> (Accessed July. 21. 2022).
- Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), 2022d. Food production performance (2019-2021). https://www.mfds.go.kr/brd/m_374/list.do (Accessed July. 21. 2022).
- MOLEG, 2022. Agricultural and Fishery Product Quality Control Act. <https://www.law.go.kr/LSW/lsSc.do?menuId=1&dt=20201211&query=%EB%86%8D%EC%88%98%EC%82%B0%EB%AC%BC%ED%92%88%EC%A7%88%EA%B4%80%EB%A6%AC%EB%B2%95&subMenuId=15#undefined>
- Oh AY, Oh JK, Jang HR, 2022. Studies on establishment of

- Pre-Harvest Residue Limit for Insecticide, Lufenuron in Chamnamul by HPLC. 2022.Spring Anunual Conference of The KSPS, Kangwon, Korea. 7-8 APR. p.188-189.
- Park MS, Moon HP, Suh DS, Seok JH, Cheu SM. et al., 2019. The introduction of positive list system and countermeasures in agricultural sector. <http://www.krei.re.kr/krei/researchReportView.do?key=67&pageType=010101&biblioId=521650&pageUnit=10&searchCnd=all&searchKrw=&pageIndex=1&engView=> (Accessed Jun. 22. 2022).
- Park KS, Choi JH, Suh JH, Kim SG, Lee HK, et al., 2009. Studies on the processing factors of pesticide in dried carrot from field trial and dipping test. *Korean J. Pestic. Sci.* 13:209-215.
- Rural Development Administration (RDA), 2020. Crop Residue Analysis of Minor Crop for Pesticide Registration Authority to Establish the Post-Harvest Interval (PHI) and Maximum Residue Limit (MRL), Korea, p.3. <https://scienceon.kisti.re.kr/srch/selectPORSrchReport.do?cn=TRKO202000030550>
- Rural development administration (RDA). 2020, Pesticide law information. <https://psis.rda.go.kr/psis/saf/law/agchmLawordLst.ps?menuId=PS00281> (Aceeded Nov. 5. 2022).
- Rural Development Administration(RDA), 2022. <https://psis.rda.go.kr/psis/saf/law/agchmLawordLst.ps?menuId=PS00281> (Accessed Jul. 20. 2022).
- Song SH, Kim KY, Kim YS, Ryu KS, Kang MS, et al., 2021. Comparative analysis of pesticide residues in agricultural products in circulation in Gyeonggi-do before and after positive list system enforcement. *J. Food Hyg. Saf.* 36(3): 239-247.
- Wang C, Wu QH, Wu CW, Wang Z, 2011. Application of dispersion-solidification liquid-liquid microextraction for the determination of triazole fungicides in environmental water samples by high-performance liquid chromatography. *J. Hazard. Mater.* 185(1):71-76.
- Yeo EY, Jung SH, Jang JS, Kwon SH, Park BK, et al., 2021. Monitoring of pesticide residues on herbs and spices in the Incheon metropolitan area, *J. Food Hyg. Saf.* 36(1):60-67.

국내 유통 향신식물 및 천연향신료의 잔류농약 실태조사

정민기* · 김현진 · 성경혜 · 조현노 · 정지윤 · 이서윤 · 이태하 · 김진아 · 박연경

부산광역시 보건환경연구원 엄궁농산물검사소

요 약 본 연구에서는 2022년 1월부터 10월까지 부산과 온라인에서 유통되는 향신식물 및 천연향신료 84개를 구매하여 잔류농약 478종을 분석을 실시하였다. 그 결과 27건(32.1%)에서 잔류농약이 검출되었으며, 12건(14.3%)에서 잔류농약 허용기준을 초과하였다. 기준초과한 12건의 시료는 방아 4건, 민트 3건, 달 1건, 바질 1건, 타임 1건, 월계수잎 1건, 산초 1건이었다. 기준초과한 시료 12건에서 19종의 농약이 기준초과하였으며, 이 중 17종은 향신식물에 사용이 등록되지 않은 PLS에 해당하는 농약이었다. 초과는 19종의 농약에 대한 위험성 평가는 %ADI로 진행하였으며, 그 결과는 0.0000~0.1089%로 나타났다. 농약 사용 및 관리에 있어서 향신식물 생산자에 대한 교육이 필요하며 향신식물 및 향신료에 대한 잔류허용기준 설정을 고려해야 한다.

색인어 잔류농약, 향신식물, 천연향신료, 잔류허용기준, 농약허용기준강화제도