pISSN 1229-1153 / eISSN 2465-9223 *J. Food Hyg. Saf.*
Vol. 36, No. 1, pp. 9~16 (2021)
https://doi.org/10.13103/JFHS.2021.36.1.9

Journal of Food Hygiene and Safety
Available online at http://www.foodhygiene.or.kr

LC-MS/MS를 이용한 유통 건고추와 고춧가루의 잔류농약 평가

장미라* · 김은희 · 신재민 · 박영혜 · 박혜원 · 김진경 · 홍미선 · 유인실 · 신용승
서울시보건환경연구원

Evaluation of Residual Pesticides in Dried Chili Peppers and Chili Powders Using LC-MS/MS

Mi-Ra Jang*, Eun-Hee Kim, Jae-Min Shin, Young-Hye Park,
Hae-Won Park, Jin-Kyoung Kim, Mi-Sun Hong, In-Sil Yu, Young-Seung Shin
Seoul Metropolitan Government Research Institute of Public Health and Environment, Seoul, Korea

(Received May 22, 2020/Revised July 13, 2020/Accepted December 16, 2020)

ABSTRACT - The monitoring of residual pesticides in dried chili peppers and chili powders, which are circulated in Seoul from 2018 to 2019, was conducted for safety evaluation. As a result of analyzing for 71 kinds of pesticide residues in 101 cases of samples, pesticides were detected in 87 samples; however, no samples exceeded the MRLs (Maximum Residue Limits). Detection rates of pesticides in dried chili peppers and chili powders were 73.3% and 91.5%, respectively. The detection rate of residual pesticides in chili powders was a little higher than that in dried chili peppers. Twelve types of pesticides were detected, however, those pesticides were acceptable to use on peppers, according to the Crop Protection Guidelines. The most frequently detected pesticide was pyraclostrobin followed by flubendiamide, azoxystrobin, and chlorantraniliprole. The risk for detected pesticides was estimated as the ratio of ADI (Acceptable Daily Intake) to food intake rate. The ADI value resulting by intake of dried chili peppers and chili powders was in the range of 5.66E-05 to 3.34E-02, which was within a safe level.

Key words : Pesticide, Chili powders, Dried chili peppers, LC-MS/MS

최근 웰빙식품에 대한 선호도 증가와 식습관 및 식품 소비 트랜드 변화로 국민들은 신선하고 안전한 농산물을 찾는 경향이 크다. 고추는 우리나라 농업생산액의 2%를 차지하는 주요 작목으로 국민 식생활에 필수적인 농산물이며 국가적으로도 배추, 무, 마늘, 양파와 더불어 주요 채소로 수급이 관리되고 있다[1]. 건고추의 단순 분쇄를 통해 생산되는 고춧가루는 김치와 고추장 등 우리나라에서 소비되는 주요 식품의 주원료 중 하나로서 가장 소비량이 많은 향신료이다[2]. 전통 발효식품인 김치, 고추장의 색과 맛, 질 등을 좌우하는 주요 재료이며 일반 조미료, 인스턴트식품 등의 첨가물로도 이용되고 있다.

*Correspondence to: Mi-Ra Jang, Seoul Metropolitan Government Research Institute of Public Health and Environment, Gwacheon 13818, Korea
Tel: +82-02-968-5096, Fax: +82-02-964-8174
E-mail: jangmr@seoul.go.kr

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

고추는 생육 초기 필요에 따라 풋고추나 홍고추 상태로 수확되고, 홍고추는 남겨두었다가 건조용으로 수확하는 연속 수확작물이다. 고춧가루는 건고추를 생산, 수확하여 건조, 분쇄, 저장 등의 과정을 거치면서 여러 오염물질에 노출될 수 있어 품질 문제가 발생되어왔다[3]. 고추에는 많은 바이러스를 매개하는 진딧물의 번식이 강하여 거의 전 생육기간에 걸쳐 발생한다. 또한 각종 병해와 해충의 피해가 많은 작물이기 때문에 농약 사용이 필수적으로 필요하다[4]. 이에 따라 잔류하는 농약의 분포가 다양하고 검출률이 매우 높은 것으로 보고되고 있다.

고춧가루의 농약 잔류허용기준(MRLs)은 식품공전에서 가공식품의 농약 잔류허용기준 적용 방법에 따라 원료식품의 잔류허용기준 범위 이내에서 잔류를 허용할 수 있다. 고춧가루의 경우 고추의 7배 높은 농약잔류허용기준을 적용하고 있어, 제조 과정 중의 수분 손실에 대한 부분을 반영하여 잔류허용기준이 설정되어 있다. 현재 고추의 개별 농약잔류허용기준이 설정되어 있는 농약은 211종이며, 건고추에서는 30종의 농약성분에 대한 잔류허용기준이 설정되어 있다. 그 외 기준이 설정되지 않은 농약은 2019년 1월

1일부터 모든 농산물에 대해 허용물질목록 관리제도(PLS, Positive List System)가 시행됨에 따라 0.01 mg/kg의 기준이 적용되고 있다[5,6].

한국경제연구원(KERI) 농업관측센터에서 조사한 고춧가루에 대한 소비자 선호도 조사에서 국내산 고춧가루가 수입산보다 2-3배 높은 가격임에도 불구하고 국내산 선호비중이 99%를 차지하고 있는 것으로 나타나 소비자들은 가격보다는 안전성과 같은 품질을 더 중시하는 것으로 나타났다[7].

고추 재배시 사용되는 농약(작물보호제)은 병해충 및 잡초의 방제를 통한 작물의 생산성 및 품질 향상, 노동력 절감을 위해 절대적으로 필요한 물질이지만 근본적으로 생물 방제를 목적으로 하기 때문에 생물학적 독성을 가지고 있다[8]. 따라서 다소비 식재료인 고춧가루의 안전성을 높이기 위해서는 원재료인 고추의 안전성 확보가 필수이며 이를 위해서는 원재료부터 최종 완제품에 이르기까지 유해물질에 대한 지속적인 안전관리 및 모니터링이 필요하다.

이에 본 연구에서는 서울시 전통시장 및 대형마트에서 유통되고 있는 고춧가루 및 건고추에 대해 잔류농약 모니터링을 실시하고 검출된 농약에 대해 산출한 %ADI로 위해성을 평가하여 안전성 실태를 확인하였다.

Materials and Methods

시험재료

서울 강북지역 전통시장, 대형마트 및 중소형 유통매장에서 2018년 11월에 고춧가루 26건과 건고추 25건, 2019년 11월에 고춧가루 45건과 건고추 5건을 포장단위인 0.6-3.0 kg 상태로 구입하여 냉장보관하면서 잔류농약을 실험하였다.

분석대상 농약 및 표준품

본 연구에서 liquid chromatograph-tandem mass spectrometer (LC-MS/MS)로 동시분석 가능한 2,3,5-trimethacarb 등 71종의 농약을 분석대상농약으로 하였다. 분석대상 농약 표준품은 100 μg/mL의 혼합표준품을 Accustandard (New Heaven, CT, USA)에서 구입하여 표준원액으로 사용하였다. 검량선 작성을 위해 혼합표준원액을 0.005, 0.02, 0.05, 0.075, 0.1 μg/mL의 농도가 되도록 5단계 농도로 희석하여 사용하였다.

시약 및 기기

시료의 전처리 과정 중 추출 및 정제를 위하여 사용한 acetonitrile (J.T.Baker, Phillipsburg, NJ, USA), methanol (KANTO CHEMICAL, Tokyo, Japan), dichloromethane (KANTO CHEMICAL, Tokyo, Japan)은 잔류농약용을 사용하였다. 시료 전처리에 사용된 NH_2 SPE (solid-phase extraction) cartridge (1,000 mg/6 mL)는 Agilent 사 제품 (Agilent Technologies Inc., Santa Clara, CA, USA)을 구입하여 사용하였다. 분석에 사용된 LC-MS/MS는 Thermo scientific TSQ Altis (Thermo Fisher scientific, San Jose, CA, USA)이다.

잔류농약 분석

건고추는 꼭지를 제거하고 약 500 g을 분쇄기(Robot Coupe Blixer 5 Plus, Vincennes, France)를 사용하여 고춧가루 형태로 분쇄 후 시료로 사용하였다. 시료 전처리 및 분석은 건고추와 고춧가루 약 10 g 정도에 물 40 mL를 넣고 1시간 동안 습윤화한 후 식품공전의 식품 등 잔류농약 시험법 7.1.2.2. 다종농약다성분 분석법(Multi class pesticide multi residue methods) 제2법 중 아세토니트릴 추출법에 따라 실시하였다[9]. 71종 농약을 대상으로 한 기기분석 조건은 Table 1과 같다. 정성 및 정량분석을 동시에 진행하기 위해 질량분석기를 통과한 precursor ion으로부터 생성되는 product ion 2개 또는 3개를 선정하였다. 이들 이온 중 강도가 높은 이온을 정량분석 이온으로 설정하고, 다른 이온을 정성분석 이온으로 설정하여 SRM (Selected Reaction Monitoring)을 통해 분석을 실시하였다.

Table 1. Analytical conditions of LC-MS/MS

Instrument	Thermo scientific TSQ Altis		
Ionization	Electrospray ionization (H-ESI)		
Positive Ion (V)	3500		
Negative Ion (V)	3000		
Sheath gas (Arb)	40		
Aux gas (Arb)	15		
Sweep gas (Arb)	1		
Ion transfer tube temp. (°C)	325		
Vaporizer temp. (°C)	350		
Scan type	Selected reaction monitoring (SRM)		
Column	Accucore aQ C_{18} (2.1 × 100 mm, 2.6 μm)		
Column oven	40°C		
Injection vol.	2 μL		
Flow rate	0.3 mL/min		
Mobile phase	A: 0.1% formic acid, 5 mM ammonium formate in water B: 0.1% formic acid, 5 mM ammonium formate in methanol		
Gradient program	Time (min)	A (%)	B (%)
	0.0	90	10
	0.5	90	10
	5.0	45	55
	7.0	45	55
	9.0	5	95
	12.0	5	95
	12.1	90	10

시험법 검증

다종농약다성분 시험법의 검증을 위해서 잔류농약이 검출되지 않은 고춧가루에서 회수율 실험을 수행하였다. 농약성분에 대한 회수율 시험은 최종 농도 0.05 mg/kg과 0.1 mg/kg 수준에서 3반복 분석하여 결과를 확인하였다. 측정된 회수율 및 분석오차는 식품공전 잔류농약 분석법 실무해설서에서 잔류분석법 검증을 위한 허용 범위인 회수율 70-120%, 분석오차 최대허용치 20%를 검증기준으로 적용하였다[10]. 매질효과(matrix effect, ME)는 5단계 농도의 solvent calibration와 matrix matched calibration을 사용하여 확인하였다. 매질효과는 다음과 같이 계산하였다.

ME(%) = [(slope in matrix matched calibration/slope in solvent calibration) - 1] × 100

검출한계(limits of detection, LOD)와 정량한계(limits of quantification, LOQ)는 Standard method에서 제시한 각 표준용액 0.01 mg/kg 농도를 7번 분석하여 standard deviation를 이용한 계산식으로 산출하였다[11].

위해성 평가

잔류농약으로 인한 건고추와 고춧가루의 위해성 평가를 위해 검출된 농약 잔류량과 국민건강영양조사 제7기 2차년도(2017) 원시자료에서 산출한 고춧가루 일일섭취량(1.841 g)을 이용하여 검출농약의 1인 일일섭취추정량(estimated in take, EDI, mg/kg b.w./day)을 추정하였다. 위해도를 보수적으로 평가하기 위해 EDI 산출시 2018년 국민영양통계[12]를 참고하여 일일 채소섭취량(264.97 g)을 적용하였다. 이 추정치를 농산물의 잔류허용기준 중 1인 일일섭취허용량(ADI, mg/kg b.w./day)[5]과 비교하여 고춧가루 섭취량과 채소류 섭취량에 따른 위해도(%ADI)를 산출하였다. 평균 체중은 통계청(KOSIS)의 시도별 성별 연령별 평균 체중 분포현황 자료(2017)을 참고하여 65.43 kg을 기준값으로 사용하였다.

Results and Discussion

분석법 유효성 검증

분석대상 농약들에 대한 시험법 유효성 검증결과는 Table 2에 나타내었다. LOD는 0.0001-0.0032 mg/kg, LOQ는

Table 2. Validation parameters of analytical method

Compounds	Reocvery±RSD[1](%) (n=3)		Matrix effect (%)	Correlation of determination (R^2)	LOD[2] (mg/kg)	LOQ[3] (mg/kg)
	0.05 mg/kg	0.1 mg/kg				
2,3,5-Trimethacarb	72.9±4.2	87.4±2.4	6.7	0.9976	0.0003	0.0010
3,4,5-Trimethacarb	74.1±3.6	89.3±2.4	2.6	0.9990	0.0002	0.0006
Aldicarb	74.9±3.7	72.6±2.5	12.2	0.9994	0.0007	0.0024
Amisulbrom	77.8±3.2	83.5±4.9	1.1	0.9997	0.0029	0.0096
Azoxystrobin	88.6±4.4	86.7±2.1	-0.1	0.9995	0.0003	0.0010
Bendiocarb	70.7±3.7	76.9±2.3	8.7	0.9992	0.0005	0.0017
Bensulide	86.0±3.2	89.2±3.9	-7.2	0.9989	0.0007	0.0022
Bixafen	73.2±2.3	86.5±0.8	-8.5	0.9998	0.0003	0.0010
Boscalid	70.8±3.4	74.4±1.7	-3.4	0.9998	0.0004	0.0015
Carbaryl	71.2±3.8	77.8±2.3	2.0	0.9986	0.0004	0.0015
Carbetamide	70.6±1.8	72.4±4.9	-1.4	0.9938	0.0003	0.0010
Chlorantraniliprole	77.7±3.6	73.3±3.7	-4.8	0.9997	0.0002	0.0008
Chlorobenzuron	81.2±2.6	77.7±6.4	-9.3	0.9972	0.0022	0.0074
Chlorotoluron	80.6±1.1	91.4±2.9	-2.3	0.9996	0.0020	0.0068
Cyazofamid	74.8±4.2	78.4±2.6	-2.6	0.9974	0.0004	0.0014
Cycloprothrin	80.4±3.4	92.7±6.1	-33.0	0.9974	0.0032	0.0107
Cymoxanil	78.4±1.8	70.3±2.6	-31.2	0.9998	0.0002	0.0008
Dicrotophos	78.3±2.3	77.4±3.3	-8.4	0.9995	0.0002	0.0005
Ethaboxam	70.3±3.6	74.6±3.5	1.3	0.9968	0.0008	0.0028
Ethiofencarb	64.3±1.8	71.7±2.8	3.9	0.9989	0.0005	0.0018
Fluacrypyrim	77.1±3.6	90.7±2.7	3.7	0.9994	0.0003	0.0010

Table 2. (Continued) Validation parameters of analytical method

Compounds	Reocvery±RSD[1](%) (n=3)		Matrix effect (%)	Correlation of determination (R^2)	LOD[2] (mg/kg)	LOQ[3] (mg/kg)
	0.05 mg/kg	0.1 mg/kg				
Fluazinam	58.9±1.6	70.2±1.7	-5.8	0.9994	0.0004	0.0013
Flubendiamide	99.8±7.9	100.3±4.1	7.9	0.9940	0.0009	0.0028
Flufenacet	76.1±3.6	78.8±1.7	7.8	0.9992	0.0008	0.0025
Flufenoxuron	84.2±3.2	88.3±3.1	-26.2	0.9955	0.0012	0.0040
Fluometuron	71.4±3.8	76.5±2.2	-6.0	0.9997	0.0005	0.0016
Fluridone	73.0±2.7	73.8±2.4	-12.5	0.9994	0.0002	0.0007
Hexaflumuron	71.4±2.0	74.7±4.5	-3.9	0.9985	0.0012	0.0041
Imibenconazole	72.5±5.2	74.2±5.5	-10.7	0.9985	0.0003	0.0011
Ipconazole	70.0±4.0	73.0±4.7	-10.9	0.9998	0.0022	0.0074
Isoprocarb	71.8±5.9	73.6±2.4	-4.3	0.9989	0.0001	0.0005
Isoproturon	80.1±3.7	88.5±2.2	27.5	0.9996	0.0005	0.0017
Isoxaben	73.9±4.1	74.9±3.3	-12.5	0.9994	0.0003	0.0009
Lenacil	71.2±3.1	79.4±4.8	-6.4	0.9993	0.0003	0.0009
Lufenuron	71.8±2.5	73.9±3.5	-11.9	0.9974	0.0013	0.0045
Malaoxon	70.1±2.1	73.9±2.3	-9.4	0.9995	0.0003	0.0009
Mepanipyrim	72.9±3.2	76.6±2.5	-1.2	0.9997	0.0004	0.0013
Metamitron	89.0±3.1	82.7±9.9	-12.3	0.9988	0.0003	0.0010
Methabenzthiazuron	73.1±4.3	77.8±2.6	-2.6	0.9986	0.0001	0.0005
Methiocarb	74.0±3.8	78.0±2.3	1.0	0.9998	0.0003	0.0009
Methoxyfenozide	72.4±3.6	76.5±2.8	9.6	0.9997	0.0006	0.0020
Metolcarb	74.5±4.9	72.7±2.4	-9.6	0.9983	0.0004	0.0014
Metominostrobin	73.8±3.8	77.3±2.3	-6.1	0.9991	0.0002	0.0006
Nitenpyram	68.7±4.4	72.2±3.1	-3.3	0.9988	0.0001	0.0005
Novaluron	86.2±1.6	74.8±2.4	0.4	0.9970	0.0022	0.0074
Oxaziclomefone	73.0±2.6	88.8±3.7	-3.7	0.9968	0.0004	0.0015
Phenmedipham	70.4±5.6	71.6±3.0	-1.3	0.9986	0.0004	0.0014
Promecarb	72.3±4.2	87.5±2.4	-1.1	0.9991	0.0005	0.0017
Propaquizafop	74.7±2.7	76.6±3.4	-21.4	0.9982	0.0007	0.0022
Propoxur	67.7±4.3	74.2±2.3	5.7	0.9957	0.0004	0.0014
Prosulfocarb	71.2±4.2	73.8±4.4	1.7	0.9965	0.0003	0.0011
Pyraclonil	72.9±3.8	76.2±2.1	-5.9	0.9982	0.0001	0.0004
Pyraclostrobin	85.2±3.7	86.6±1.8	1.5	0.9997	0.0006	0.0020
Pyraflufen-ethyl	74.2±3.6	77.1±3.5	-16.2	0.9961	0.0005	0.0018
Pyrazolate	73.6±1.9	76.5±5.4	-36.0	0.9980	0.0007	0.0023
Pyribenzoxim	92.2±2.2	90.3±6.0	13.1	0.9991	0.0015	0.0050
Pyributicarb	72.5±2.9	86.3±3.7	-0.5	0.9978	0.0013	0.0042
Pyrimethanil	69.7±4.7	73.5±5.0	10.2	0.9945	0.0005	0.0015
Pyriproxyfen	70.9±3.4	85.1±5.0	3.4	0.9980	0.0012	0.0039
Pyroquilon	72.7±3.0	88.6±2.2	8.3	0.9996	0.0004	0.0012
Quinoclamine	70.0±3.1	76.5±2.1	-11.5	0.9995	0.0006	0.0018
Spirodiclofen	101.9±10.6	90.5±4.9	-12.1	0.9965	0.0023	0.0077

Table 2. (Continued) Validation parameters of analytical method

Compounds	Reocvery±RSD[1](%) (n=3)		Matrix effect (%)	Correlation of determination (R^2)	LOD[2] (mg/kg)	LOQ[3] (mg/kg)
	0.05 mg/kg	0.1 mg/kg				
Tebufenozide	76.7±3.6	71.6±3.1	-3.7	0.9994	0.0022	0.0075
Tebuthiuron	73.1±2.7	70.0±3.9	-8.8	0.9983	0.0003	0.0010
Teflubenzuron	82.5±3.6	92.9±3.8	-5.5	0.9969	0.0030	0.0099
Thenylchlor	74.3±3.7	88.9±2.7	0.1	0.9987	0.0008	0.0028
Tiadinil	86.6±3.8	92.6±2.3	-9.2	0.9957	0.0008	0.0027
Tricyclazole	71.1±6.9	73.2±3.3	-0.9	0.9995	0.0002	0.0006
Trifloxystrobin	86.9±4.6	88.6±3.1	2.9	0.9926	0.0005	0.0015
Triticonazole	70.7±2.4	72.6±4.0	-9.9	0.9977	0.0006	0.0019
XMC	71.6±5.2	86.3±2.4	-6.7	0.9944	0.0002	0.0006

[1]RSD (%): Relative standard deviation
[2]LOD: Limit of detection
[3]LOQ: Limit of quantitation

0.0004-0.0107 mg/kg이며 매질을 보정한 검량선의 직선성 결정계수는 모두 0.99 이상이었다. 매질효과는 -36.0-27.5%로 나타났으며 6종의 농약을 제외하고 모두 ±20% 이내로 SANTE 가이드 라인에서 제시한 ME (%) < ±20% 조건을 만족하였다[13]. 회수율 실험결과 0.05 mg/kg 농도에서 58.9-101.9%, 0.1 mg/kg 농도에서 70.0-100.3%로 나타났다. 식품공전 잔류농약 분석법 실무해설서에서 제시하는 허용범위는 회수율 70-120%, 분석오차 20%이하이다[10]. 0.05 mg/kg 농도에서 fluazinam 등 5종 농약이 회수율 허용범위인 70% 미만인 것을 제외하고는 모두 허용범위를 충족하였다.

잔류농약 검출 현황

유통 중인 건고추 및 고춧가루 101건에 대한 잔류농약 모니터링 결과는 Table 3과 같다. 잔류농약 검사를 실시한 결과 건고추 및 고추가루 중 잔류허용기준을 초과한 시료는 없었다. 잔류농약이 검출된 시료는 87건으로 86.1%의 검출률을 나타내었다. 또한 검출된 농약 중 2개의 성분이 함께 검출된 경우가 59.4%를 차지하였다. 건고추와 고춧가루의 원료인 홍고추의 재배기간은 다른 작물에 비해 상대적으로 길어 다양한 병해충에 오랜 기간 노출될 수 있다. 따라서 단일제를 반복해서 사용하면 병해충이 그 약제에 대해 내성이 생겨 약효가 떨어질 수 있으므로 방제효과를 높이기 위해 작용성이 서로 다른 농약을 번갈아 사용하였거나 여러 종의 혼합제를 사용하여 대부분 분석시료에서 2종 이상의 농약이 검출된 것으로 판단된다[14]. 또한 Hong 등[15]은 2가지 이상의 잔류농약이 검출되는 원

Table 3. Detected pesticides in dried chili peppers and chili powders

Pesticides	MRLs (mg/kg)[1]	Detection range (mg/kg)	No. of detected
Pyraclostrobin	3.0	0.05-2.23	71
Flubendiamide	7.0	0.06-3.15	54
Azoxystrobin	7.0	0.05-0.75	37
Chlorantraniliprole	7.0	0.06-0.45	30
Trifloxystrobin	12	0.05-1.05	17
Novaluron	4.9	0.05-1.66	15
Lufenuron	4.0	0.07-0.47	15
Boscalid	21.0	0.06-0.25	5
Tebufenozide	7.0	0.07-0.50	5
Methoxyfenozide	5.0 (dried chili pepper), 7.0 (chili powder)	0.05-0.12	2
Amisulbrom	7.0	0.17	1
Teflubenzuron	1.4	0.28	1

[1] MRLs : maximum residue limits.

Table 4. Risk assessment of the detected pesticides in dried chili peppers and chili powders

Pesticides	Average conc.[1] (mg/kg)	EDI[2] (mg/person/day)		ADI[3] (mg/person/day)	%ADI[4]	
		pepper intake only	vegetable intake only		pepper intake only	vegetable intake only
Amisulbrom	0.006	1.14E-05	1.64E-03	0.1	1.76E-04	0.0
Azoxystrobin	0.068	1.26E-04	1.81E-02	0.2	9.70E-04	0.1
Boscalid	0.008	1.50E-05	2.16E-03	0.04	5.78E-04	0.1
Chlorantraniliprole	0.040	7.33E-05	1.06E-02	2	5.66E-05	0.0
Flubendiamide	0.200	3.68E-04	5.30E-02	0.017	3.34E-02	4.8
Lufenuron	0.029	5.37E-05	7.73E-03	0.015	5.52E-03	0.8
Methoxyfenozide	0.002	4.18E-06	6.02E-04	0.1	6.46E-05	0.0
Novaluron	0.041	7.56E-05	1.09E-02	0.01	1.17E-02	1.7
Pyraclostrobin	0.253	4.65E-04	6.70E-02	0.03	2.39E-02	3.4
Tebufenozide	0.011	2.07E-05	2.97E-03	0.02	1.59E-03	0.2
Teflubenzuron	0.008	1.54E-05	2.21E-03	0.01	2.37E-03	0.3
Trifloxystrobin	0.030	5.46E-05	7.85E-03	0.04	2.10E-03	0.3

[1] {(Number of sample below LOD×1/2LOD)+Σ(detected concentration)}/ number of total sample.
[2] Average concentration(mg/kg)×daily food intake/1,000.
[3] ADI(mg/kg bw/day)×65.43 kg(average body weight of Korean adults).
[4] (EDI/ADI)×100.

인을 혼합제 농약 사용이나 주변의 다른 농작물에 살포된 농약으로 부터 오염, 농작물간의 교차 오염, 저장기간 중 오염 등으로 추정하였다. 건고추는 30건 중 22건에서 잔류농약이 검출되어 검출률이 73.3%이었으며, 고춧가루는 71건 중 65건에서 잔류농약이 검출되어 91.5% 검출률을 나타내었다. 건고추의 잔류농약 검출률이 고춧가루보다 다소 낮게 나타났으며, 이는 고추의 상품가치를 높이기 위해 수확 후 세척 건조 작업을 하는 건고추에 비해 육안으로 판단이 어려운 고춧가루는 품질이 떨어지는 상품을 분쇄, 혼합가공하여 제품화하는 경향이 있는 것으로 판단된다. Lee 등[14]의 연구에서는 이와 달리 건고추와 고춧가루의 잔류농약 검출률이 각각 88.4%, 88.8%로 비슷한 수준으로 나타났으며, Kim 등[16]의 연구에서는 건고추와 고춧가루의 잔류농약 검출률이 각각 44.4%, 47.6%으로 나타났다. Gang 등[17]이 연구한 건조 채소류의 잔류농약실태조사에서도 건조 채소류 중 건고추의 검출률이 71.4%로 가장 높았으며 다양한 농약이 검출된 것으로 나타났다. Kim 등[18]의 농약 모니터링 조사 결과에서 유통 건고추 및 고춧가루에서 각각 농약별 검출률이 11-100%, 13-100% 수준으로 나타났으며, Lee 등[19]은 유통 고춧가루 시료 55.3%에서 농약성분이 검출되었다고 보고한 바 있다. 이처럼 잔류농약 검출률은 기후, 병해충 유무, 사용농약 및 분석대상 농약 등에 따라 차이가 생길 것으로 판단된다. 본 연구에서 잔류농약 검출률은 다른 연구에 비해 다소 높게 나타났지만 잔류허용기준을 초과하는 제품은 없어 고추 재배시 농약사용 지침 준수가 잘 이루어지고 있다고 보인다.

본 연구에서 건고추 및 고춧가루 시료에서 검출된 농약은 12종으로 모두 작물보호제 지침서에 따른 고추에 사용가능한 살충제 7종, 살균제 5종이었다[20]. 살충제는 flubendiamide, chlorantraniliprole, novaluron, lufenuron, tebufenozide, methoxyfenozide, teflubenzuron이 주로 검출되었으며, 살균제는 pyraclostrobin, azoxystrobin, trifloxystrobin, boscalid, amisulbrom이 검출되었다. 검출된 농약의 잔류허용기준은 건고추에 대해 설정되어 있는 농약이 5종이었으며, 가공식품의 농약 잔류허용기준 적용에 따라 고추의 잔류허용기준의 7배를 적용하는 농약이 7종이었다. 이중에서 methoxyfenozide 잔류허용기준은 건고추와 고추에 대해 설정되어 있으나, 고춧가루 기준을 고추의 7배 값을 적용할 경우 7.0 mg/kg으로 건고추의 기준인 5.0 mg/kg과 차이가 나는 것으로 나타났다. 가장 다빈도로 검출된 농약은 pyraclostrobin로 총 71건의 시료에서 검출되었고, 그 다음으로 flubendiamide, azoxystrobin, chlorantraniliprole 순으로 빈번히 검출되었다. 본 연구의 결과와 비슷하게 Gang 등[17]은 pyraclostrobin이 높은 빈도로 검출되었음을 보고하였으며 Lee 등[14] 연구에서도 검출된 살균제는 pyraclostrobin, azoxystrobin, trifloxystrobin이 주로 검출되었다고 보고하였다.

위해성 평가

본 연구에서 검출된 농약 12종에 대해 잔류농약 결과값을 활용한 EDI와 %ADI를 산출하여 위해성 평가를 수행

하였다. FAO/WHO에서 보고된 Environmental Health Criteria 240 및 U.S. EPA에서 보고된 가이드 라인에 따라 검출된 농약은 검출량을 적용하였다. 검출되지 않은 농약에 대해서는 가이드 라인에 규정된 해당 농약의 1/2 LOD 값을 평균농도로 가정하고 체중 65.43 kg을 적용하여 %ADI 값을 산출하였다[21,22]. EDI 산출시 고춧가루 섭취량과 보수적 접근으로 채소류의 섭취량을 적용하여 농약별 위해도 평가를 실시한 결과는 Table 4와 같다. 고춧가루 섭취량만 적용시 대부분 농약의 %ADI는 5.66E-05–3.34E-02%로 낮게 나타났으며 보수적 접근을 위해 채소류 섭취량 적용시에는 다빈도로 검출되었던 농약인 flubendiamide의 %ADI가 4.8%로 가장 높게 나타났고 다음으로 pyraclostrobin, novaluron의 %ADI가 각각 3.4%, 1.7%로 높게 나타났다. FAO/WHO에서는 %ADI가 10% 미만일 경우 위험성을 걱정할 필요가 없고, 10%를 초과하면 정밀조사와 철저한 법적 규제가 필요하며 30% 수준에 도달하게 되면 위험 경고를 해야 하는 것으로 인식하고 있다[23]. 본 연구에서 고춧가루 섭취로 인한 잔류농약의 노출은 보수적 접근으로 채소류 섭취량을 적용해도 %ADI가 5% 이하의 낮은 수준으로 위해 우려는 낮아 안전한 것으로 판단된다. Kim 등[18]의 연구에서도 고춧가루의 %ADI가 0.009-1.568%로 나타나 낮은 위해도를 나타내었다. 또한 건고추나 고춧가루의 위해도는 조리 등의 가공 과정을 통해 섭취시 위해도가 더 낮아질 수 있다[24]. 하지만 위해 평가시 식품 섭취량은 소비자의 기호에 따라 많은 차이가 있으므로 고춧가루 등 농산물에 대한 안전한 먹거리 확보를 위해서는 지속적인 잔류농약의 모니터링 및 관리가 필요할 것으로 판단된다.

국문요약

2018년과 2019년에 서울에서 유통 중인 건고추 및 고춧가루에 대해 잔류 농약 안전성 검사를 실시하였다. 총 101건의 시료에 대해 71종 농약을 모니터링한 결과 잔류허용기준을 초과한 시료는 없었으나 잔류농약이 검출된 시료는 87건으로 86.1%의 검출률을 나타내었다. 건고추와 고춧가루 검출률은 각각 73.3%, 91.5% 이었다. 고춧가루의 잔류농약 검출률이 건고추에 비해 다소 높게 나타났다. 검출된 농약은 12종이었으며 모두 작물보호제 지침서에 따른 고추에 사용가능한 살균제 및 살충제이었다. 가장 다빈도로 검출된 농약은 pyraclostrobin이었으며 다음으로 flubendiamide, azoxystrobin, chlorantraniliprole 순이었다. 검출된 농약에 대한 위해성을 ADI(Acceptable daily intake)대비 식이섭취율로 산출하여 평가한 결과, %ADI는 모두 5.66E-05 – 3.34E-02%로 나타나 안전한 것으로 나타났다.

Conflict of interests

The authors declare no potential conflict of interest.

ORCID

Mi-Ra Jang https://orcid.org/0000-0003-3431-6997
Eun-Hee Kim https://orcid.org/0000-0002-9168-6700
Jae-Min Shin https://orcid.org/0000-0002-7780-3050
Young-Hye Park https://orcid.org/0000-0003-4919-6270
Hae-Won Park https://orcid.org/0000-0002-5353-0545
Jin-Kyoung Kim https://orcid.org/0000-0001-6487-141X
Mi-Sun Hong https://orcid.org/0000-0001-5440-3495
In-Sil Yu https://orcid.org/0000-0001-7717-7363
Young-Seung Shin https://orcid.org/0000-0002-3985-0366

References

1. Hong, S.J., Kim, S.H., The analysis on the production and consumption of red-pepper in Korea. *Korean J. Agric. Sci.*, **40**, 405-410 (2013).
2. Kim, S.S., Baek, S.G., Hwang, I.J., Kim, S.R., Jung, G.S., Roh, E.J., Jang, J.Y., Kim, J.S., Lee, T., Fungal occurrence in fresh and dried red pepper. *J. Food Hyg. Saf.,* **34**, 571-574 (2019).
3. Chung, K.M., Lee, J.H., Lee, M.G., Lee, S.Y., 2001. Hazard analysis and determination of critical control point in red-pepper powder processing. Andong National University, Andong, Korea.
4. Korea Food Research Institute, 2011. Development of safety management technology for red pepper processing factory based on quantitative risk assessment. Wanju, Korea.
5. Ministry of Food and Drug Safety, 2019. Pesticides MRLs in agricultural commodities, Cheongju, Korea.
6. Ryu, K.S., Park, P.H., Kim, K.Y., Lim, B.G., Kang, M.S., Lee, Y.J., Kang, C.W., Kim, Y.H., Lee, S.Y., Seo, J.H., Park, Y.B., Yoon, M.H., Monitoring and risk assessment of pesticide residues in agricultural products for raw juice in Gyeonggi-Do, Korea. *J. Food Hyg. Saf.,* **33**, 339-346 (2018).
7. Yoon, S.T., Kim, Y.S., Lee, M.C., Kim, I.S., Effect of effective microorganism applications on growth, yield and fruit nutrient contents in hot pepper. *Korean J. Org. Agric.,* **20**, 313-326 (2012).
8. Yun, B.H., Risk assessment by analysis of pesticide residues, total aflatoxins, and ochratoxin A in red pepper powder. Master's thesis, Chungbuk National University, Cheongju, Korea (2017).
9. Ministry of Food and Drug Safety, 2015. Korean food code. Cheongju, Korea. pp. 257-265.
10. National Institute of Food and Drug Safety Evaluation, 2013. Practice manual for analysis of residual pesticides in Food Code, 4th ed, Cheongju, Korea. pp.80-82.
11. Jang, M.R., Park, K.A., Choi, C.M., Jo, S.A., Lee, K.A.,

Kim, Y.H., Park, H.W., Lee, S.M., Yu, I.S., Jung, K., Development of multi-residue analysis for pesticides by using LC-MS/MS. *Rep. Seoul Metro. Gov. Res. Ins. Public Health Environ*., **53**, 114-124 (2017).
12. Korea Health Industry Development Institute, (2020, November 17). National nutrition statistics. Retrieved from https://www.khidi.or.kr/kps/dhraStat/result1?menuId=MENU01652&gubun=&year=2018
13. Directorate General for Health and Food Safety, 2017. Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues and analysis in food and feed, SANTE/11813/2017. Fellbach, Germany, pp. 20.
14. Lee, M.G., Gang, G.R., Kim, T.S., Yang, Y.S., Kim, S.G., Lee, D.V., Kim, S.S., Seo, K.W., Cho, Y.G., Kim, J.H., Monitoring and risk assessment of pesticide residues in dried pepper and pepper powder in Gwangju. *Korean J. Pestic. Sci.,* **23**, 40-50 (2019).
15. Hong, H.G., Shin, S.W., Kim, K.C., Jeong, I.H., Kim, K.A., Oh, S.H., Yun, S.J., Kim, C.Y., Jang, J.H., Yoon, M.H., Lee, J.B., Survey on the pesticide residues in commercial red pepper powder in Gyeonggido. *Rep. Gyeonggi Prov. Ins. Health Environ*., **24**, 95-102 (2011).
16. Kim, H.J., Cho, H.C., Lee, J.H., Ku, P.T., Na, Y.R., Lee, I.S., Kim, K.A., Hwang, I.Y., Kim, C.H., A study on the pesticide residues of circulating pepper powder in Busan area. *Ann. Rep. Busan Metro. City Ins. Health Environ*., **20**, 62-66 (2010).
17. Gang, G.R., Mun, S.J., Yang, Y.S., Lee, S.M., Choi, E.A., Ha, D.Y., Kim, E.S., Cho, B.S., Monitoring of pesticide residues on dried agricultural products. *Korean J. Pestic. Sci.,* **21**, 49-61 (2017).
18. Kim, K.I., Kim, H.T., Kyung, K.S., Jin, C.W., Jeong C.H., Ahn, M.S., Sim, S.W., Yun, S.S., Kim, Y.J., Lee, K.G., Lee, K.D., Lee, W.J., Lim, J.B., Monitoring of pesticides residues in peppers from farmgate and pepper powder from wholesale market in Chungbuk area and their risk assessment. *Korean J. Pestic. Sci*., **10**, 15-21 (2006).
19. Lee, M.G., Lee, J.H., Chung, K.M., Determination of pesticides residues in red-pepper powder by GC-ECD. *Food Sci. Biotechnol.,* **11**, 220-225 (2002).
20. Korea Crop Protection Association, 2018. Crop protection guidelines. Seoul, Korea.
21. Food and Agriculture Organization of the United Nations and World Health Organization, 2009. Environmental health criteria 240, Principles and methods for the risk assessment of chemicals in food, Chapter 6 Dietary exposure assessment of chemicals in food. International Programme On Chemical Safety, Swiss. pp. 6-19-6-22.
22. Ahn, J.W., Jeon, Y.H., Hwang, J.I., Kim, J.M., Seok, D.R., Lee, E.H., Lee, S.E., Chung, D.H., Kim, J.E., Monitoring of pesticide residues and risk assessment for fruits in market. *Korean J. Environ. Agric.,* **32**, 142-147 (2013).
23. Lee, M.G., Lee, S.R., Reduction factors and risk assessment of organophosphorus pesticides in Korean foods. *Korean J. Food Sci. Technol.,* **29**, 240-248 (1997).
24. Kwon, H.Y., Lee, H.D., Kim, J.B., Jin, Y.D., Moon, B.C., Park, B.J., Son, K.A., Kwon, O.K., Hong, M.K., Reduction of pesticide residues in field-sprayed leafy vegetables by washing and boiling. Korean *J. Food Hyg. Saf.,* **24**, 182-187 (2009).