pISSN 1229-1153 / eISSN 2465-9223 *J. Food Hyg. Saf.*
Vol. 37, No. 4, pp. 238~248 (2022)
https://doi.org/10.13103/JFHS.2022.37.4.238

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

# 울산지역 건조농산물 가공품의 잔류농약 분석

**김대교* · 김선화 · 김수희 · 최재선 · 김희정 · 김영민**

# A Research on the Residual Pesticide Content of Dried Agricultural Products from Ulsan

Dae-Kyo Kim*, Seon-Hwa Kim, Su-Hui Kim, Jae-Seon Choi, Hui-jeong Kim, Young-Min Kim
*Department Agricultural Products Inspection, Ulsan Research Institute of Public Health and Environment, Ulsan, Korea*

(Received July 14, 2022/Revised August 08, 2022/Accepted August 16, 2022)

**ABSTRACT -** This study was conducted to evaluate the safety of 208 types of residue pesticides on 150 dried agricultural products in Ulsan. The pesticide residues were detected using GC-MS/MS, LC-MS/MS, GC/ECD, GC/NPD, and LC/PDA. The detection rate was 19.3% (29 of 150 samples), and 28 types of pesticides were detected. Two of the 29 pesticide residues exceeded the maximum residue limit (MRL). Difenoconazole was detected in Ulleungdo aster, and chlorothalonil and chlorpyrifos were detected in chili pepper leaves. In the vegetable group, the frequency of pesticide residues was found to be the highest in dried leafy vegetables, followed by dried fruiting vegetables other than cucurbit vegetables, and then dried stalk and stem vegetables. The pesticide types detected in the commercial dried agricultural products were fungicide (60%), insecticide (23.8%), and acaricide (16.3%). In the validation study, the values of limit of detection (LOD), limit of quantitation (LOQ), coefficient of determination ($R^2$), and recovery rate were in the range of 0.0001-0.0409 mg/kg, 0.0003-0.1241 mg/kg, 0.994-0.999, and 81.58-116.79%, respectively. The ratio of estimated daily intake (EDI)/acceptable daily intake (ADI) was 0.00002-0.31395%.

**Key words:** Dried agricultural products, Pesticide residues, Risk assessment, %ADI, Processing factor

최근 코로나19 발생으로 인해 건강에 대한 관심이 높아짐에 따라 건강한 먹거리의 판매량이 증가하고 있다. 그 중 원물간식의 경우 원물만을 이용하여 단순 가공 처리하여 섭취하는 건강 간식으로 한국농수산물유통공사의 발표에 따르면 코로나19 발생 전후 원물간식의 순위가 9단계 상승하여 4위를 차지했다[1]. 식품외식산업 주요통계에서 기타 건조식품류를 빠르게 성장할 것이라고 기대되는 식품시장으로 선정하였으며, 2024년까지 연평균 성장률 7.8%로 예상했다[2]. 우리나라 농산물은 출하 후 유통과정에서 25%이상 높은 손실률을 보이고 있으며 이는 매년 7조원 이상인 것으로 조사된 바 있다[3]. 또한 건조농산물은 가공전과 비교하여 5-14배 내외로 가치가 상승하는 것으로 나타났다[4]. 따라서 농산물을 건조하여 판매하는 것은 공급자로 하여금 농산물의 가치상승, 유통 및 보관과정에서의 손실 최소화라는 이점이 있으며 소비자로 하여금 맛과 영양이 우수한 식품을 사계절 내내 섭취할 수 있는 이점이 있다.

농산물은 과육의 공기 중 노출과 조직손상에 기인된 효소적 갈변, 조직의 연화 등의 생리적인 변화로 유통기한이 짧은 특성이 있어 건조하게 되면 저장성을 향상시킬 수 있지만, 가공 중 수분이 손실되어 농산물 내 성분들이 농축되게 된다[5]. 이로 인하여 자외선이나 높은 온도에 잘 분해되지 않는 특성을 가진 농약이 잔류하게 될 수 있고, 지용성이 크거나 긴 잔류성으로 인해 지방조직에 축적되어 만성중독을 일으키기도 한다[6]. 따라서 건조농산물에 대한 잔류농약 안전성 확보가 필수적이지만, 현재 수분보정만을 통하여 기준이 적용되고 있고, 농산물의 건조방법, 건조 환경, 건조하는 품목의 특성 등을 고려한 가공계수가 적용되지 않고 있는 실정이다.

건조농산물을 대상으로 실시한 안전성 조사는 이전에도 지속적으로 있어왔다. 2017년 광주보건환경연구원의 Gang 등[7]의 연구결과에서는 200건 중 32건의 농산물에서 잔류농

*Correspondence to: Ulsan Research Institute of Public Health and Environment, 157 Munsu-ro, Nam-gu, Ulsan, 44642, Korea
Tel: +82-52-229-6205, Fax: +82-52-229-5309
E-mail: kimdk3505@korea.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.

약이 검출되었고 이중 4건에서 부적합 항목이 검출되었고 2019년 경기도보건환경연구원에서 실시한 연구[8]에서는 110건 중 10건에서 잔류농약이 검출되었으며, 이중 1건에서 부적합 항목이 검출되었다. 광주에서 4건 중 1건의 검체를 제외하면 잔류허용기준(Maximum Residue Limit, MRL)내 건조기준이 없어 수분보정을 통한 잠정기준이 적용되었다. 이처럼 건조농산물에서 발생한 부적합 검체의 경우 대부분 수분보정을 통한 기준이 적용되고 있다.

따라서 본 연구에서는 유통 신선농산물과 건조농산물의 잔류농약 검출경향을 분석하고 수분보정을 통해 잠정기준이 적용되고 있는 잔류허용기준(MRL)을 재평가하여 건조농산물 가공품의 안전성을 모니터링 하고자 한다.

## Materials and Methods

### 대상시료

2021년 6월부터 11월까지 울산지역에서 유통되는 건조 농산물 가공품 중 원물간식, 차류, 건조나물류를 대형마트, 로컬푸드 매장에서 총 150건 수거하였다. 수거한 건조농산물의 품목별 건수는 곡류 7건, 서류 1건, 견과종실류 1건, 과일류 18건, 채소류 92건, 버섯류 21건, 향신식물 2건, 차 8건이었다. Table 1은 본 연구에서 분석한 건조농산물을 대분류, 소분류로 나누어 품목별로 분류한 것이다.

### 표준물질 및 시약

본 연구에 사용된 잔류농약 208항목 표준품은 Accustandard (New Haven, CT, USA) 제품을 사용하였다. 표준용액은 GC (Gas chromatography)의 경우 20% Acetone (Merck, Darmstadt, Germany) 함유 Hexane (Merck), LC (liquid chromatography)의 경우 100% Methanol (Merck)에 희석하여 사용하였다. GC 분석항목은 143항목, LC 분석항목은 55항목으로 선정하였다.

사용된 시약은 ACN (Acetonitrile), DCM (Dichloromethane), Methanol, Acetone, Hexane, NaCl (Sodium chloride),

**Table 1.** List of dried agricultural products for analysis

| Main category | Subcategory | Commodity (raw material) |
|---|---|---|
| Cereal grains (7) | - | Maize (4), Buckwheat (3) |
| Potatoes (1) | - | Yam (1) |
| Nuts and Seeds (1) | Peanut or Nut (1) | Chestnut (1) |
| Fruits (18) | Pome fruits (10) | Persimmon (5), Quince (1), Pear (2), Apple (2) |
| | Citrus fruits (1) | Mandarin (1) |
| | Stone fruits (4) | Jujube (3), Plum (1) |
| | Berries and other small fruits (2) | Aronia berry (1), Grape (1) |
| | Assorted tropical and sub-tropical fruits (1) | Pineapple (1) |
| Vegetables (92) | Flowerhead brassicas (4) | Broccoli (1), Cabbage (3) |
| | Leafy vegetables (22) | Gondre (6), Chili pepper leaves (1) Silkworm thorn (1), Radish (4), Uleungdo aster (1) Rapeseed leaves (1), Chwinamul (7), Kale (1) |
| | Stalk and stem vegetable (12) | Sweet potato vines (4), Bracken (5) Taro stem (3) |
| | Root and tuber vegetables (27) | Chinese bellflower (3), Garlic (2), Burdock (2) Radish (root) (14), Beet (root) (5), Ginger (1) |
| | Fruiting vegetables, Cucurbits (9) | Bitter melon (2), Squash (7) |
| | Fruiting vegetables other than Cucurbits (18) | Eggplant (10), Chili pepper (8) |
| Mushrooms (21) | - | Tree ear (2), Enoke (2), Oak mushroom (16) Chaga (1) |
| Herbs and Spices (2) | Herbs | Ben moringa leaves (1), Laurel leaves (1) |
| Tea leaves (8) | - | Chrysanthemum tea (1), Puer tea (2) Persimmon leaf tea (2), Tangerine pea tea (1) Jerusalem artichoke tea (2) |

Sodium Sulfate Anhydrous (Kanto Chemical, Tokyo, Japan) 등이며, 정제용 카트리지의 경우 GC용으로 SPE-Florisil (1000 mg, 6 mL tube, Agela Technologies, Tianjin, China)이 LC용으로 SPE-$NH_2$ (1000 mg, 6 mL tube, Agela Technologies, Tianjin, China)를 사용하였다.

### 분석용 시료 조제 및 기기분석조건

시료의 전처리는 식품공전[9]의 7.1.2.3 다성분 시험법(Multi class pesticide multi-residue methods) 제3법 중 아세토니트릴 추출법을 이용하였으며 그 과정은 Fig. 1과 같다. 정성검사는 Gas chromatography-tandem mass spectrometer system (GC-MS/MS, Agilent US 7000 Triple Quadrupole, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) 143항목, Liquid chromatography–tandem mass spectrometry (LC-MS/MS, Waters TQ-XS, Ltd., Miliford, MA, USA) 65항목, 정량검사는 Nitrogen phosphorus detector (GC/NPD, Agilent 6890, Agilent Technologies) 55항목, Electron capture detector (GC/ECD, Agilent 7890, Agilent Technologies) 102항목, Ultraperformance liquid chromatography/photodiode array detector (LC/PDA, Waters UPLC/PDA Detector, Ltd., Miliford, MA, USA) 51항목으로 실시하였다. 기기분석 조건은 Table 2, Table 3과 같다.

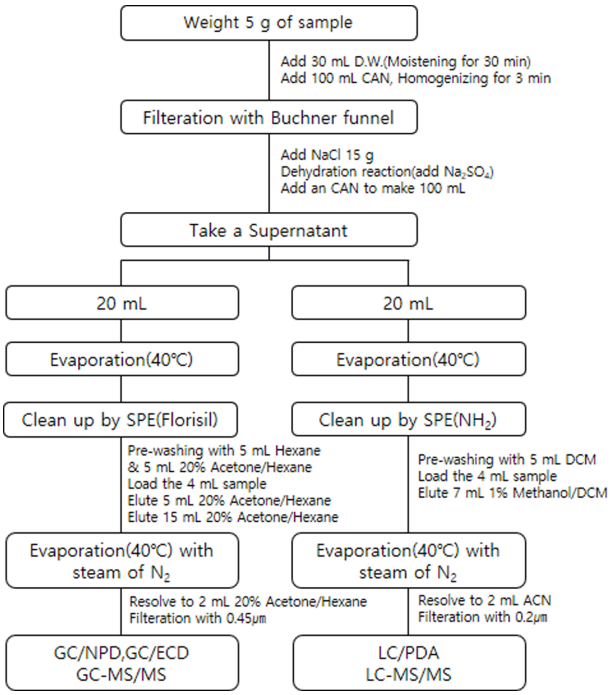


**Fig. 1.** Schematic diagram for sample extraction.

### 유효성 검증

잔류농약 분석법에 대한 유효성 검증은 식품공전 잔류농약 분석법 실무해설서의 분석법에 따라 검증하였다[10]. 검출한계(Limit of Detection, LOD) 및 정량한계(Limit of Quantification, LOQ)는 ICH (International Conference on Harmonization)[11]에서 제시한 아래의 산출방법으로 측정하였다.

$$LOD = 3.3\times(\delta/S)$$
$$LOQ = 10\times(\delta/S)$$

δ: The standard deviation of the response
S: The slope of the calibration curve

직선성은 표준검량선의 회귀방정식으로부터 얻은 상관계수(Correlation Coefficient, $R^2$)값으로 확인하였다. 회수율은 잔류 농약이 검출되지 않은 시료에 시험 농약의 표준용액을 검출한계의 5-10배, 50-100배 수준이 되도록 처리한 후 앞서 기술한 잔류농약분석법과 동일한 방법으로 3회 반복하여 측정하였다.

### 건조농산물의 수분보정

수분함량은 수분분석기(HE73, Mettler toledo, Greifensee, Switzerland)내에 칭량접시를 넣고 검체 1 g을 정밀히 달아 105°C에서 실시하였다. 수분함량의 계산은 검체를 건조하

**Table 2.** Operating conditions of GC and GC-MS/MS for the analysis of pesticide residues in dried agricultural products

| | GC/ECD | GC/NPD | GC-MS/MS |
|---|---|---|---|
| Instrument | Agilent 7890 | Agilent 6890 | 7000 GC/MS Triple Quad |
| Inlet temp. | 260°C | 260°C | 250°C |
| Column | DB-5 | DB-5 | DB-5MS U1 |
| | (30 m×0.25 mm×0.25 μm) | (30 m×0.25 mm×0.25 μm) | (30 m×0.25 mm×0.25 μm) |
| Oven temp. | 80°C(2min)→7°C/min→250°C →5°C/min→290°C (5 min) | 80°C (2 min)→7°C/min→250°C →5°C/min→290°C (3 min) | 70°C (3 min)→20°C/min→180°C →5°C/min→300°C (3 min) |
| Detector temp. | 280°C | 280°C | 280°C (Interface Temp.) |
| Carrier gas flow | $N_2$ (1 mL/min) | He (1.0 mL/min) | He (0.8 mL/min) |
| Compound | 102 | 55 | 143 |

**Table 3.** Operating conditions of LC and LC-MS/MS for the analysis of pesticide residues in dried agricultural products

| | LC/PDA | | | LC-MS/MS | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Instrument | Waters UPLC/PDA Detector | | | Waters LC-MS/MS TQ-XS | | |
| Column | BEH C18, 2.1×10 mm l.d., 1.7 μm | | | BEH C18, 2.1×10 mm l.d., 1.7 μm | | |
| Mobile phase | A : D.W | | | A : 0.1% Formic acid in D.W | | |
| | B : ACN | | | B : 0.1% Formic acid in ACN | | |
| Gradient | Time (min) | A (%) | B (%) | Time (min) | A (%) | B (%) |
| | Initial | 80 | 20 | Initial | 95 | 5 |
| | 1 | 80 | 20 | 1 | 95 | 5 |
| | 4 | 70 | 30 | 5.5 | 0 | 100 |
| | 5 | 50 | 50 | 7.5 | 0 | 100 |
| | 7 | 38 | 62 | 7.6 | 95 | 5 |
| | 9 | 32 | 68 | 10 | 95 | 5 |
| | 12 | 29 | 71 | | | |
| | 14 | 20 | 80 | | | |
| | 16 | 92 | 8 | | | |
| | 17 | 92 | 8 | | | |
| Flow rate | 0.35 mL/min | | | 0.3 mL/min | | |
| Source temp. | - | | | 150°C | | |
| Compound | 51 | | | 65 | | |

**Table 4.** Moisture content in 25 dried agricultural products with residual pesticides detected

| Sample (Number of sample) | Moisture (%, fresh) | Moisture (%, dried) |
|---|---|---|
| Chwinamul (3) | 83.9 | 10.81 (9.69-11.98) |
| Gomchwi (1) | 89.2 | 6.49 |
| Mandarin (1) | 89 | 4.16 |
| Uleungdo aster (1) | 90 | 12.08 |
| Sweet potato vines (1) | 94.3 | 7.29 |
| Gondre (3) | 90.6 | 10.60 (9.22-11.44) |
| Bitter melon (1) | 93.3 | 11.15 |
| Bracken (1) | 92.3 | 8.20 |
| Chili pepper (5) | 77.4 | 7.304 (5.82-9.70) |
| Radish (root) (3) | 95.3 | 13.42 (12.37-15.35) |
| Eggplant (2) | 93.9 | 14.54 (10.04-19.04) |
| Apple (1) | 85.2 | 2.09 |
| Persimmon leaf tea (1) | 74.24 | 4.48 |
| Chili pepper leaves (1) | 83.6 | 5.54 |

여 수분을 모두 날린 뒤 무게(g)와 건조하기 전 무게의 차를 이용하여 계산하였고 그 결과는 Table 4와 같다[12].

$$\text{수분함량 (\%)} = \frac{\text{칭량접시와 검체의 무게} - \text{건조 후 칭량접시와 검체의 무게}}{\text{칭량접시와 검체의 무게} - \text{칭량접시의 무게}} \times 100$$

건조농산물은 잔류농약허용기준(MRL)에 별도로 정해져 있는 기준을 제외하고는 잠정기준을 적용하였다. 검체의 생체수분함량의 경우 이미 가공처리 되어 건조 전 수분함량을 측정할 수 없으므로 식품성분표(제9판)[13]에 기재되어 있는 보편적인 수분함량을 사용하였다. 잠정기준은 신선채소류 기준에 수분보정계수를 곱하여 계산하였다.

$$\text{수분보정계수} = \frac{100 - \text{건조수분함량(\%)}}{100 - \text{생체수분함량(\%)}}$$

### 위해성 평가

검출된 잔류농약의 위해성 평가는 검출된 각 농약의 평균 검출량(average level detection, ALD)과 건조농산물의 1일 식품섭취량(average food consumption, AFC)을 곱한 후 1인 1일 섭취추정량(EDI, mg/kg b.w/day)을 추정하였고, 이러한 추정치를 식품의약품안전처 잔류물질정보(Pesticides and Veterinary Drugs Information)[14] 중 1인 1일 섭취허용량(ADI, mg/kg b.w/day)에 성인평균체중 60 kg을 곱한 1인 1일 섭취허용량(average dietary exposure, ADE)과 비교하여 아래 식과 같이 위해도(%ADI)를 산출하였다[15].

$$\text{위해도(\% } ADI) = \frac{EDI}{ADE} \times 100$$

농약별 1인 1일 섭취허용량(ADI)는 식품의약품안전처의 잔류농약데이터베이스 자료를 활용하였다. 1인 1일 식품 섭취추정량(EDI)은 질병관리본부 국민영양조사(2019년)[16]를 사용하였다.

## Results and Discussion

### 유효성 검증

본 연구에서 검출된 잔류농약 28항목에 대한 분석결과의 유효성을 확인하기 위해 검출한계, 정량한계, 회수율, 직선성을 구하였으며 결과는 Table 5와 같다. 검출한계는 0.0001-0.0409 mg/kg, 정량한계(LOQ)는 0.0003-0.1241 mg/kg로 나타났고, 직선성은 0.994-0.999의 범위로 나타났다. 검출 농약별 회수율은 81.58-116.79%, 상대표준편차(relative standard deviation, RSD%)는 0.28-2.86%로 나타났다.

국내 잔류농약 분석법 기준에서는 식품의 경우 0.05 mg/kg 이하의 검출한계를 만족하면서 잔류허용기준의 1/2-1/10까지 검출하도록 규정하고 있다. 유럽연합(European union, EU)과 국제연합식량농업기구(Union national food and agriculture organization, FAO), 식품공전 잔류농약 분석법

**Table 5.** Validation parameters of linerarity, LOD, LOQ and recoveries of pesticides detected

| Analysis Instrument | Pesticide | Recovery±RSD (%) (n=5) | Correlation coefficient ($R^2$) | LOD (mg/kg) (n=7) | LOQ (mg/kg) (n=7) |
|---|---|---|---|---|---|
| GC/NPD | Tebuconazole | 81.58±2.20 | 0.997 | 0.0038 | 0.0115 |
| | Difenoconazole | 85.85±1.18 | (1)0.998<br>(2)0.999 | 0.0180 | 0.0547 |
| | Cyprodinil | 83.44±1.74 | 0.998 | 0.0027 | 0.0082 |
| | Buprofezin | 104.82±1.15 | 0.999 | 0.0012 | 0.0035 |
| | Fosthiazate | 99.29±1.08 | (1)0.998<br>(2)0.996 | 0.0013 | 0.0038 |
| | Metalaxyl | 103.90±1.92 | 0.999 | 0.0082 | 0.0248 |
| GC/ECD | Chlorfenapyr | 106.35±0.60 | 0.999 | 0.0012 | 0.0037 |
| | Flonicamid | 104.63±2.46 | 0.996 | 0.0055 | 0.0166 |
| | Hexaconazole | 91.46±2.86 | 0.999 | 0.0008 | 0.0024 |
| | Chlorpyrifos | 91.01±0.86 | 0.996 | 0.0006 | 0.0019 |
| | Myclobutanil | 90.37±1.46 | 0.998 | 0.0030 | 0.0091 |
| | Profenofos | 110.46±1.06 | 0.997 | 0.0051 | 0.0154 |
| | Prochloraz | 86.55±0.34 | 0.998 | 0.0006 | 0.0017 |
| | Fenvalerate | 86.95±0.31 | (1)0.999<br>(2)0.998 | 0.0001 | 0.0003 |
| | Chlorothalonil | 94.07±1.80 | 0.998 | 0.0009 | 0.0027 |
| | Iprodione | 84.41±0.34 | 0.999 | 0.0009 | 0.0026 |
| | Cyhalothrin | 97.29±1.36 | (1)0.999<br>(2)0.998 | 0.0008 | 0.0023 |
| | Cypermethrin | 82.82±2.42 | (1)0.998<br>(2)0.998<br>(3)0.994<br>(4)0.994 | 0.0180 | 0.0544 |
| LC/PDA | Pyraclostrobin | 116.79±1.22 | 0.996 | 0.0273 | 0.0827 |
| | Azoxystrobin | 97.04±0.85 | 0.995 | 0.0182 | 0.0552 |
| | Clothianidin | 82.44±1.64 | 0.995 | 0.0366 | 0.1109 |
| | Acetamiprid | 99.23±1.39 | 0.999 | 0.0287 | 0.0870 |
| | Lufenuron | 115.50±0.99 | 0.998 | 0.0226 | 0.0684 |
| | Chlorantranilip role | 82.90±0.65 | 0.996 | 0.0143 | 0.0433 |
| | Trifloxystrobin | 103.54±0.40 | 0.999 | 0.0088 | 0.0268 |
| | Tricyclazole | 106.62±1.93 | 0.998 | 0.0409 | 0.1241 |
| | Etofenprox | 108.13±0.28 | 0.996 | 0.0059 | 0.0177 |
| | Novaluron | 105.38±1.03 | 0.999 | 0.0231 | 0.0701 |

실무 해설서[10]의 회수율과 상대표준편차의 기준은 각각 70-120%와 20% 이내이다[17]. 따라서 본 연구의 분석조건은 적합한 것으로 판단되었다.

### 건조농산물 분류별 잔류농약 분석 결과

울산지역에서 유통되는 건조농산물 150건을 대상으로 208종의 잔류농약을 분석하여 총 29건에서 잔류농약이 검출되어 19.3%의 검출률을 보였고, 검체별로 검출된 농약의 종류와 수는 Table 6와 같다. 분류별로 보면 채소류에서 24건(16%), 과일류에서 4건(2.67%), 차류에서 1건(0.67%)검출 되었다. 품목별로 보면 박과이외과채류인 고추에서 7건(24.1%), 엽채류인 취나물에서 4건(13.8%), 곤드레에서 3건(10.3%), 대추, 무(잎), 가지에서 2건(6.9%), 귤, 부지깽이, 고구마줄기, 여주, 고사리, 무(뿌리), 사과, 감잎차, 고추잎(3.4%)순으로 검출률이 높았다. 일반적으로 고추는 8월에서 10월 사이에 수확되며 작물특성상 연속 수확되기 때문에 농약 안전 사용기준을 지키기 어려워 잔류농약 검출률이 일반 과채류에 비하여 높은 것으로 알려져 있다[18].

**Table 6.** Analyzed sample number and detection rate of pesticide residues in dried agricultural products

| Main category | Subcategory | Commodity (Number of detection /Number of sample) | Pesticide | Detection rate (%) |
|---|---|---|---|---|
| Cereal grains (7) | - | Maize (0/4) | | 0 |
| | | Buckwheat (0/3) | | 0 |
| Potatoes (1) | - | Yam (0/1) | | 0 |
| Nuts and seeds (1) | Peanut or Nut | Chestnut (0/1) | | 0 |
| Fruits (18) | Pome fruits | Persimmon (0/5) | | 0 |
| | | Quince (0/1) | | 0 |
| | | Pear (0/2) | | 0 |
| | Citrus fruits | Apple (1/2) | Tebuconazole | 0.67 |
| | | Mandarin (1/1) | Flonicamid | 0.67 |
| | Stone fruits | Jujube (2/3) | Tebuconazole (2) Pyraclostrobin (2) Difenoconazole, Prochloraz Myclobutanil, Etofenprox | 1.33 |
| | | Plum (0/1) | | 0 |
| | Berries and other small fruits | Aronia berry (0/1) | | 0 |
| | | Grape (0/1) | | 0 |
| | Assorted tropical and sub-tropical fruits | Pineapple (0/1) | | 0 |
| Vegetables (92) | Flowerhead brassicas | Broccoli (0/1) | | 0 |
| | | Cabbage (0/3) | | 0 |
| | Leafy vegetables | Gondre (3/6) | Tebuconazole (2), Azoxystrobin, Chlorfenapyr, Hexaconazole, Fenvalerate | 2.00 |
| | | Chili pepper leaves (1/1) | Chlorpyrifos* Chlorothalonil* | 0.67 |
| | | Silkworm thorn (0/1) | | 0 |
| | | Radish (leaves) (2/4) | Difenoconazole, Chlorantraniliprole | 1.33 |
| | | Uleungdo aster (1/1) | Difenoconazole* Pyraclostrobin, Azoxystrobin, Chlorfenapyr, Acetamiprid | 0.67 |
| | | Rapeseed leaves (0/1) | | 0 |
| | | Chwinamul (4/7) | Azoxystrobin (2), Lufenuron, Myclobutanil, Fosthiazate | 2.67 |
| | | Kale (0/1) | | 0 |
| | Stalk and stem vegetable | Sweet potato vines (1/4) | Cypermethrin | 0.67 |
| | | Bracken (1/5) | Cyprodinil | 0.67 |
| | | Taro stem (0/3) | | 0 |

**Table 6.** (Continued) Analyzed sample number and detection rate of pesticide residues in dried agricultural products

| Main category | Subcategory | Commodity (Number of detection /Number of sample) | Pesticide | Detection rate (%) |
|---|---|---|---|---|
| Vegetables (92) | Root and tuber vegetables | Chinese bellflower (0/3) | | 0 |
| | | Garlic (0/2) | | 0 |
| | | Radish (root) (1/14) | Difenoconazole | 0.67 |
| | | Beet (root) (0/5) | | 0 |
| | | Ginger (0/1) | | 0 |
| | | Burdock (0/2) | | 0 |
| | Fruiting vegetables, Cucurbits | Bitter melon (1/2) | Chlorfenapyr | 0.67 |
| | | Squash (0/7) | | 0 |
| | | Eggplant (2/10) | Azoxystrobin, Flonicamid | 1.33 |
| | Fruiting vegetables other than Cucurbits | Chili pepper (7/8) | Tebuconazole (5) Difenoconazole (4) Pyraclostrobin (6) Azoxystrobin (3) Chlorfenapyr (3) Clothianidin (3), Flonicamid (2) Acetamiprid (2), lufenuron (2), Cyprodinil, Trifloxystrobin, Profenofos, Buprofezin Chlorantraniliprole Tricyclazole, Metalaxyl Cyhalothrin, Novaluron Hexaconazole, Chlorpyrifos | 4.67 |
| Mushrooms (21) | - | Tree ear (0/2) | | 0 |
| | | Enoke (0/2) | | 0 |
| | | Oak mushroom (0/16) | | 0 |
| | | Chaga (0/1) | | 0 |
| Herbs and Spices (2) | Herbs | Ben moringa leaves (0/1) | | 0 |
| | | Laurel leaves (0/1) | | 0 |
| Tea leaves (8) | - | Chrysanthemum tea (0/1) | | 0 |
| | | Puer tea (0/2) | | 0 |
| | | Persimmon leaf tea (1/2) | Difenoconazole, Buprofezin, Iprodione | 0.67 |
| | | Tangerine pea tea (0/1) | | 0 |
| | | Jerusalem artichoke tea (0/2) | | 0 |
| Total (150) | - | Commodity (29/150) | Pesticide (80) | 19.33 |

*nonconformity (Unsuitable)

**잔류농약 성분별 분석 결과**

잔류농약이 검출된 29건의 시료에서 농약성분의 종류는 28항목이고, 검출된 모든 전체항목의 수는 80항목이다. 식품의약품안전처의 잔류물질정보[14]를 참고하여 목적별로 분류하면 살균제성분의 잔류농약이 60.0%, 살충제성분이 23.8%, 살충제, 살비제로 작용하는 성분이 16.3% 검출 되었다. 2020년 울산지역에서 유통된 농산물 중 잔류농약이 검출된 항목은 총 401건으로 이를 목적별로 분류하면 살

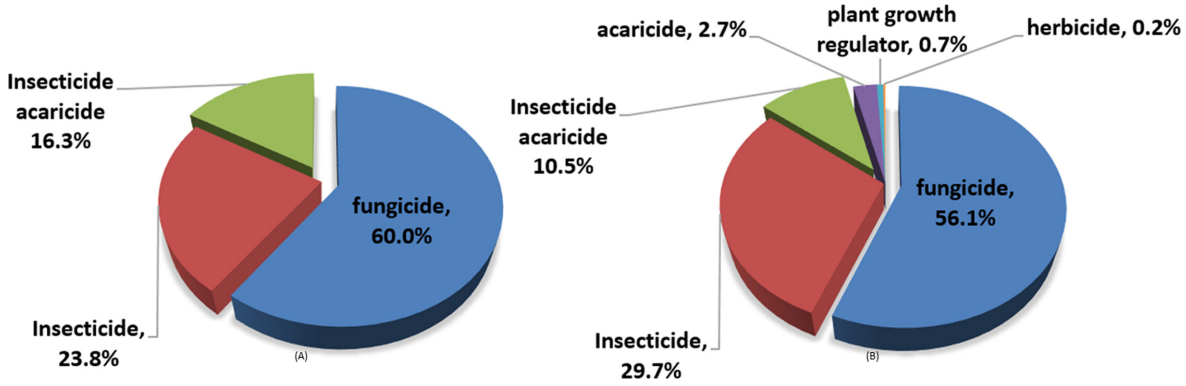


**Fig. 2.** Ratio functional class residues detected in agricultural products. (A) study data, (B) 2020 data

균제성분이 56.1%, 살충제성분이 29.7%, 살충제, 살비제로 작용하는 성분이 10.5%, 살비제성분이 2.7%, 식물생장조절제 0.7%, 제초제 0.2% 검출되었다. 따라서 목적별 분류로 보았을 때, 건조농산물과 신선농산물은 유사한 비율로 검출되었음을 알 수 있다. Fig. 2는 검출된 잔류농약의 사용목적에 따른 분류로 본 연구와 울산지역 2020년 농산물 잔류농약 검출 데이터를 나타낸 것이다.

가장 많이 검출된 잔류농약은 살균제이며 총 48건이 검출되었으며 Tebuconazole (12.5%), Pyraclostrobin (11.3%), Difenoconazole (11.3%), Azoxystrobin (10%)순으로 검출되었다. 가장 많이 검출된 Tebuconazole은 고추에서 5건이 검출되었고, 일반적으로 탄저병과 흰가루병을 막기 위해 고추의 생육 전기보다는 후기에 주로 사용(안전사용기준 수확 3일전까지)하며, 잔류농약을 세척하지 않고 건조 가공하는 경우 검출될 확률이 높다. 세척을 하더라도 세제 사용 시 72.2%, 일반 수돗물로 세척 시 61.5% 세척되므로 세척 후에 남은 잔류농약이 건조 가공을 통해 농축되면서 검출된 것으로 판단된다[19]. Pyraclostrobin, Difenoconazole은 각각 고추에서 6건, 4건 검출되었는데, 고추의 탄저병 방제에 사용되어 생육후기인 수확 2일전까지 사용할 수 있어 검출률이 높은 것으로 보인다. 고추에서 3건 검출된 Azoxystrobin은 고추의 역병, 탄저병, 흰가루병에 사용되며 생육후기 수확 3일전까지 사용된다. Difenoconazole과 Azoxystrobin, Pyraclostrobin의 경우 Tebuconazole과 혼합하여 사용되는 약제로, 혼합 사용될 시 생육후기에 사용되어 검출률이 높게 나타난 것으로 판단된다[20].

### 잔류농약 부적합 건조농산물

잔류농약이 검출된 29건의 건조농산물 중 2건에서 기준치를 초과하여 검출되었다. 건부지깽이에서 Difenoconazole이 7.28 mg/kg로 검출되었다. 부지깽이는 취나물과 형태가 유사하여 혼동할 수 있지만, 식품공전 내 식품원료의 분류에 따르면 쑥부쟁이 기준으로 적용하여야 한다. Difenoconazole의 기준에는 쑥부쟁이가 없고, 소분류인 엽채류 기준도 없으며 대분류에 해당하는 채소류 기준도 없다. 따라서 농약 허용물질목록 관리제도(Positive List System, PLS)에 따라 0.01 mg/kg 기준이 적용되어야 하므로 수분보정기준 0.09 mg/kg으로 기준치를 약 83배 초과하여 부적합으로 판정되었다. 건고추잎 검체에서는 Chlorothalonil이 20.93 mg/kg, Chlorpyrifos가 1.39 mg/kg로 검출되었지만, 건조 기준이 없으므로 잠정기준이 적용되었다. Chlorothalonil, Chlorpyrifos의 기준에는 고춧잎이 없고, 소분류인 엽채류 기준도 없으며 대분류에 해당하는 채소류 기준도 없다. 따라서 허용물질목록 관리제도(PLS)에 따라 0.01 mg/kg 기준이 적용되어야 하므로 수분보정기준 0.06 mg/kg으로 각 기준치의 349배, 23배를 초과하여 부적합으로 판정되었다. 광주보건환경연구원[7]의 '건조채소류의 잔류농약 실태 조사' 연구결과에 따르면 고춧잎에서 Pyridaly1이 38.26 mg/kg 검출되었고 수분 보정된 기준 0.25 mg/kg보다 높아 부적합으로 판정되었다. 고춧잎의 경우 고추용 농약을 사용하여 고추생산의 부산물로 수확하는 경우가 많아 부적합 기준을 넘어서는 경우가 잦은 것으로 알려졌다[21].

### 검출농약의 안전성 평가

잔류농약이 검출된 29건의 시료에 대해 위해도(%ADI)에 근거한 농약별 위해도 평가를 실시한 결과는 Table 7와 같다. 식품의약품안전처의 인체적용제품 위해성평가 공통지침서에 따르면 위해지수는 1을 기준으로 1이상일 경우(100%이상일 경우) 위해하다고 판단하고 1이하는 안전하다고 판단한다[22]. 반면, FAO/WHO에서 위해도(%ADI)가 10% 미만일 경우 위험성을 걱정 할 필요가 없고, 10%를 초과하면 정밀조사와 철저한 법적 규제가 필요하며, 30% 수준에 도달하게 되면 위험경고를 해야 하는 것으로 인식하고 있다[23]. 본 연구에서 분석한 건조농산물의 위해도(%ADI) 범위는 0.00002-0.31395% 로 모두 10% 미만의 경우이므로 건조농산물에 대한 잔류농약 위해성이 낮은 것으로 판단된다. 본 연구 중 부적합으로 판정된 부지깽

**Table 7.** Exposure assessment of residual pesticides in dried agricultural products

| Sample | Pesticide | ALD[1)] (mg/kg) | AFC[2)] (kg) | ADE[3)] (mg/man/day) | EDI[4)] (mg/man/day) | ADI[5)] (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Chili pepper | Tebuconazole | 0.58 | 0.00205 | 1.80 | 1.19E-03 | 0.06606 |
| | Difenoconazole | 0.08 | 0.00205 | 0.60 | 1.54E-04 | 0.02563 |
| | Pyraclostrobin | 1.72 | 0.00205 | 1.80 | 3.52E-03 | 0.19551 |
| | Azoxystrobin | 2.23 | 0.00205 | 12.00 | 4.58E-03 | 0.03815 |
| | Chlorfenapyr | 0.27 | 0.00205 | 1.56 | 5.47E-04 | 0.03504 |
| | Clothianidin | 0.70 | 0.00205 | 5.82 | 1.44E-03 | 0.02466 |
| | Flonicamid | 0.15 | 0.00205 | 1.50 | 3.08E-04 | 0.02050 |
| | Acetamiprid | 0.70 | 0.00205 | 4.26 | 1.44E-03 | 0.03369 |
| | lufenuron | 0.45 | 0.00205 | 0.90 | 9.23E-04 | 0.10250 |
| | Chlorantranilip role | 0.10 | 0.00205 | 120.00 | 2.05E-04 | 0.00017 |
| | Tricyclazole | 0.40 | 0.00205 | 3.00 | 8.20E-04 | 0.02733 |
| | Metalaxyl | 0.90 | 0.00205 | 4.80 | 1.85E-03 | 0.03844 |
| | Cyhalothrin | 0.10 | 0.00205 | 1.20 | 2.05E-04 | 0.01708 |
| | Novaluron | 0.20 | 0.00205 | 0.60 | 4.10E-04 | 0.06833 |
| Jujube | Tebuconazole | 0.15 | 0.00027 | 1.80 | 4.05E-05 | 0.00225 |
| | Difenoconazole | 0.20 | 0.00027 | 0.60 | 5.40E-05 | 0.00900 |
| | Pyraclostrobin | 0.35 | 0.00027 | 1.80 | 9.45E-05 | 0.00525 |
| | Prochloraz | 3.10 | 0.00027 | 0.60 | 8.37E-04 | 0.13950 |
| | Etofenprox | 0.10 | 0.00027 | 1.80 | 2.70E-05 | 0.00150 |
| Gondre | Tebuconazole | 0.05 | 0.00007 | 1.80 | 3.50E-06 | 0.00019 |
| Uleungdo aster | Difenoconazole | 7.28 | 0.00001 | 0.60 | 7.28E-05 | 0.01213 |
| | Chlorfenapyr | 0.10 | 0.00001 | 1.56 | 1.00E-06 | 0.00006 |
| | Acetamiprid | 0.10 | 0.00001 | 4.26 | 1.00E-06 | 0.00002 |
| Chwi namul | Azoxystrobin | 0.10 | 0.00112 | 12.00 | 1.12E-04 | 0.00093 |
| | Lufenuron | 0.20 | 0.00112 | 0.90 | 2.24E-04 | 0.02489 |
| | Myclobutanil | 0.10 | 0.00112 | 1.80 | 1.12E-04 | 0.00622 |
| | Fosthiazate | 0.30 | 0.00112 | 0.25 | 3.36E-04 | 0.13333 |
| Persimmon leaf tea | Difenoconazole | 0.30 | 0.00018 | 0.60 | 5.40E-05 | 0.00900 |
| | Iprodione | 0.20 | 0.00018 | 3.60 | 3.60E-05 | 0.00100 |
| Chili pepper leaves | Chlorpyrifos | 1.39 | 0.00018 | 0.60 | 2.50E-04 | 0.04170 |
| | Chlorothalonil | 20.93 | 0.00018 | 1.20 | 3.77E-03 | 0.31395 |
| Sweet potato vines | Cypermethrin | 0.50 | 0.00110 | 1.20 | 5.50E-04 | 0.04583 |
| Apple | Tebuconazole | 0.10 | 0.04247 | 1.80 | 4.25E-03 | 0.23594 |

[1)]ALD : average level detection
[2)]AFC : average food consumption (kg/person/day)
[3)]ADE : average dietary exposure
[4)]EDI (Estimated daily intake, mg) = AFC × ALD
[5)]ADI (%) = [EDI÷ADE] × 100

이의 Difenoconazole, 고춧잎의 Chlorothalonil, Chlorpyrifos 항목의 경우 농약의 잔류허용기준(MRL)을 초과하여 검출되었는데 위해도는 각 0.0121%, 0.3140%, 0.0417%로 위해성이 낮은 것으로 확인되었다. 농산물의 표면적이 크고 표면이 거칠거나 털이 있을수록 잔류농약의 잔류량이 많아지고, 실내풍건법, 열풍건조법 등 건조 방법에 따라서

**Table 8.** Exposure assessment of residual pesticides nonconformity in Ulsan and Gwang-ju

| Region | Sample | Pesticide | ALD (mg/kg) | AFC (kg) | ADE (mg/man/day) | EDI (mg/man/day) | ADI (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Gwang Ju | Chili pepper | Pyraclostrobin | 4.50 | 0.00015 | 1.65 | 6.75E-04 | 0.04091 |
| | Chwi namul | Chlorpyriofos | 0.98 | 0.00126 | 0.55 | 1.23E-03 | 0.22451 |
| | Chili pepper leaves | Pyridalyl | 38.26 | 0.00014 | 1.54 | 5.36E-03 | 0.34782 |
| | Radish (leaves) | Chlorpyrifos | 1.49 | 0.00326 | 0.55 | 4.86E-03 | 0.88316 |
| Study (Ulsan) | Uleung do aster | Difenoconazole | 7.28 | 0.00001 | 0.55 | 7.28E-05 | 0.01324 |
| | Chili pepper leaves | Chlorpyrifos | 1.39 | 0.00018 | 0.55 | 2.50E-04 | 0.04549 |
| | Chili pepper leaves | Chlorothalonil | 20.93 | 0.00018 | 1.10 | 3.77E-03 | 0.34249 |

잔류율의 차이가 있기 때문에 건조에 의한 잔류농약의 가공계수는 작물의 표면상태, 표면적, 농약의 증기압, 바람, 열 등이 복합적으로 작용한다[24]. 건조농산물이 건조되는 과정에서 손실되는 수분에 대한 보정을 적용하여 잠정기준을 적용하였지만 실제 건조과정에서 수분만 손실되는 것이 아니라 농약성분 또한 변화하기 때문에 가공계수를 적용하여 보정[25]하여야 할 것으로 보인다.

### 부적합 건조농산물의 안전성 평가

본 조사에서 부적합 3항목이 검출된 것과 더불어 2019년 경기도보건환경연구원[8]에서는 1항목, 2017년 광주보건환경연구원[7]에서는 4항목의 부적합 항목이 검출되었다. 경기도보건환경연구원에서는 피마자 품목에서 Chlorpyrofos가 1.22 mg/kg(기준0.05 mg/kg) 검출되었고, 광주보건환경연구원에서는 건고추에서 Pyraclostrobin이 4.5 mg/kg(기준3.0 mg/kg), 건취나물에서 Chlorpyriofos가 0.98 mg/kg(기준0.01 mg/kg), 고추잎에서 Pyridalyl이 38.26 mg/kg(기준0.05 mg/kg), 무시래기에서 Chlorpyrifos가 1.49 mg/kg(기준0.05 mg/kg)이 검출되었다. 광주보건환경연구원의 건고추 1건을 제외하면 모두 수분보정을 통한 잠정기준이 적용되었다. 부적합 항목을 대상으로 1일 식품섭취량(average food consumption, AFC)을 알 수 없는 피마자를 제외하여 위해도 평가를 실시하면 Table 8와 같다. 본 연구와 광주보건환경연구원에서 부적합으로 판정된 항목들에 대한 위해도 평가결과, 위해도 수준은 1%미만으로 큰 차이가 없었다.

## 국문요약

본 연구에서는 울산지역에서 유통되는 건조농산물의 잔류농약 실태를 조사하기 위해 150건을 수거하여 잔류농약 분석을 실시하였다. 잔류농약 208항목을 식품공전 다성분 분석법을 이용하여 실시하였으며 29건(19.3%)에서 잔류농약이 검출되었다. 품목별로 분류하면 고추 품목에서 7건, 취나물에서 4건, 곤드레에서 3건, 대추, 무(잎), 가지에서 각 2건, 귤, 부지깽이, 고구마줄기, 여주, 고사리, 무(뿌리), 사과, 감잎차, 고추잎에서 각 1건씩 검출되었다. 검출된 잔류농약을 성분별로 분류하면 살균제성분이 60%, 살충제성분이 23.8%, 살충제, 살비제로 작용하는 성분이 16.3% 검출되어 살균제가 가장 많이 검출되었다. 가장 많이 검출된 잔류농약은 Tebuconazole, Pyraclostrobin, Difenoconazole, Azoxystrobin이다. 분석결과 2건에서 3항목의 잔류농약이 잔류허용기준을 초과하여 부적합으로 판정되었으나, 위해도 평가결과 0.00002-0.3140%범위로 나타나 모두 안전한 것으로 판단되었다.

## Conflict of interests

The authors declare no potential conflict of interest.

## ORCID

DaeKyo Kim https://orcid.org/0000-0001-5761-6955
Seon-Hwa Kim https://orcid.org/0000-0002-5721-1015
Su-Hui Kim https://orcid.org/0000-0002-3003-5103
Jae-Seon Choi https://orcid.org/0000-0003-4642-8232
Hui-jeong Kim https://orcid.org/0000-0001-6721-401X
Young-Min Kim https://orcid.org/0000-0002-9593-1611

## References

1. Bang, N.R., 2021. A Survey on the Safety of dried fruit and vegetables. Korea Consumer Agency, Chungbuk, Korea, pp. 1-19.
2. Korea Agro-Fisheries&Food Trade Corporation, 2021. Major statistics of food and dining industry in 2021, Korea Agro-Fisheries&Food Trade Corporation, ChonNam, Korea, pp. 1-14.
3. Heo, Y.B., Analysis on consumption behaviors of consumers on dried agricultural products. PhD thesis, Kangwon National University, Gangwon-do, Korea (2019).
4. Korea Agro-Fisheries&Food Trade Corporation, 2015. Market status of processed foods in 2015, Korea Agro-Fisher-

ies&Food Trade Corporation, ChonNam, Korea, pp. 1-6.
5. Sun, S.H., Kim, S.J., Kim, G.C., Kim, H.R., Yoon, K.S., Changes in quality characteristics of fresh-cut produce during refrigerated storage. *J. Food Sci. Technol.*, **43**, 495-503 (2011).
6. Park, K.S., Studies for the processing factors of pesticides during the drying and processing of raw agricultural commodities, PhD thesis, Chonnam National University, ChonNam, Korea (2009).
7. 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. *J. Pestic. Sci.*, 21, 49-61 (2017).
8. Lee, H.K., Oh, M.S., Jeong, J.A., Kim, K.Y., Lee, S.B., Kim, H.T., Kang, H.R., Son, J.H., Lee, Y.M., Lee, M.K., Lee, B.H., Kim, J.W., Park, Y.B., A safety survey on pesticide residues in dried agricultural products. *J. Food Hyg. Saf.*, **34**, 340-347 (2019).
9. Ministry of Food and Drug Safety, (2021, December 1). Korean Food Code. Retrieved from https://foodsafetykorea.go.kr/foodcode/01_03.jsp?idx=404
10. Son, Y.W., 2017, Analytical manual for pesticide residues in foods, 5th, Ministry of Food and Drug Safety. Chug-buk, Korea. 78-82
11. The International Council for Harmonisation of Technical Requirements for Pharmaceuticals for human use (ICH), Quality Guidelines, Validation of Analytical Procedures. (2021, December 1). Retrieved from https://database.ich.org/sites/default/files/Q2_R1__Guideline.pdf
12. Lee, E.Y., Noh, H.H., Park, Y.S., Kang, K.W., Lee, K.H., Park, H.K., Kwon, C.H., Im, M.H., Kyung, K.S., Processing and reduction factors of pesticide residues in Chinese matrimony vine and jujube by drying. *J. Pestic. Sci.*, **13**, 159-164 (2009).
13. Rural Development Administration, (2021, December 1). Korean food composition table, Retrieved from http://koreanfood.rda.go.kr/kfi/fct/fctIntro/list?menuId=PS03562
14. Ministry of Food and Drug Safety, (2021, December 1), Pesticides and Veterinary Drugs Information, Retrieved from https://www.foodsafetykorea.go.kr/residue/search/list.do?currentPageNo=1&searchType=&searchValue=&searchFlag=ALL
15. Lee, H.M., Food safety management using risk assessment, *Bul. Food Technol*, **17**, 22-29 (2004).
16. Kwon, D.C., Jung, E.G., 2020. 2019 National Health Statistics, Ministry of Health and Welfare and Korea Disease Control and Prevention Agency, Korea, pp. 18-19.
17. Lee, P., Barefoot, A., Murphy, J., 2003. Handbook of residue analytical methods for agrochemicals. 1st edition, John Wiley & Sons, Hoboken, pp. 13-37
18. 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 (2010), The Annual Report of Busan Metropolitan city Institute of Health & Environment, 20, pp. 62-66 (2010).
19. Seong, G.Y., Choi, G.I., Jung, M.H., Heo, J.H., Kim, J.G., Lee, G.S., Residues and half-lives of bitertanol and tebuconazole in greenhouse-grown peppers, *J. Korean Soc. Appl. Biol. Chem.,* **47**, 113-119 (2004).
20. Korea Crop Protection Association, 2022. Guidelines for 2020 Crop Protection (Pesticides), Korea Crop Protection Association, Seoul, Korea, pp. 78-82, 462-469, 1528-1533.
21. Public Health and Environment Institute of Daegu Metropolitan City, (2021, December 1). There's a way to grow chili leaves without worrying about pesticide residues. Retrieved from https://info.daegu.go.kr/newshome/mtnmain.php?mtnkey=articleview&mkey=scatelist&mkey2=26&aid=231008&bpage=2&stext=
22. Ministry of Food and Drug Safety, (2021, December 1), Common Guidelines for Risk Assessment of Human Products. Retrieved from https://mfds.go.kr/brd/m_1059/view.do?seq=14364&srchFr=&srchTo=&srchWord=&srchTp=&itm_seq_1=0&itm_seq_2=0&multi_itm_seq=0&company_cd=&company_nm=&page=10
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. Nam, H.J., Kwak, Y.J., Kim, C.G., Han, Y.S., Oh, S.H., Jang, J.S., Lim, S.S., Kwon, S.H., Jang, S.E., Yeo, E.Y., Lee, E.J., Kim, S.S., Yoon, S.W., Park, H.S., Go, J.M., Kim, Y.H., Residual patterns of pesticides on vegetables during drying process. *J. Food Hyg. Safety,* **22**, 300-305 (2007).
25. Park, K.S., Choi, J.H., Suh, J.H., Kim, S.G., Lee, H.K., Shim, J.H.. Studies on the processing factors of pesticide in dried carrot from field trial and dipping test. *J. Pestic. Sci.*, **13**, 209-215 (2009).