안전 농산물 생산을 위한 유해화학물질 관리

Management on hazardous chemicals for production of safe produce

조남준*, 홍수명, 김원일, 박병준

Namjun Cho*, Sumyeong Hong, Wonil Kim, Byungjun Park

농촌진흥청 국립농업과학원 화학물질안전과

Chemical Safety Division, National Academy of Agricultural Science, RDA

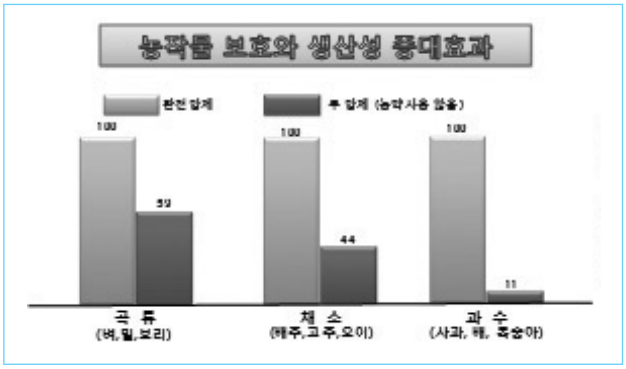
서 론

경제발전에 따른 산업화와 도시화로 다양한 오염물질이 생활환경 중으로 방출됨에 따라 농업생산 환경에서도 중금속, 유기화합물 등의 오염물질이 증가하고 있다. 이러한 오염물질들은 아토피, 알레르기 등의 질병 발생을 증가시키거나 자연상태에서 분해되지 않고 생태계의 먹이사슬을 통해 동식물 체내에 축적되어 면역체계 교란 등을 초래하는 원인으로 인식되고 있어 이들에 대한 경각심이 높아지고 있다. 또한 경제발전과 함께 안전한 먹거리를 통한 건강한 삶에 대한 소비자의 관심도 높아짐에 따라 농산물과 재배환경 중의 잔류농약, 중금속 등 유해물질의 안전관리에 대한 관심도 매우 높아졌다.

유해물질이란 농산물의 안전성을 위협하는 요소 중 하나로써 소비자에게 질병을 일으키거나 건강상의 해를 일으킬 수 있는 오염물질을 뜻한다. 농산물에 오염되는 화학물질은 생산과정에서 의도적으로 처리하는 농약의 잔류, 퇴비나 부산물 비료 중에 포함된 중금속뿐만이 아니라 비의도적으로 오염되는 산업용 폐기물, 공장 연소가스 등에 포함된 유해한 물질들이 있다. 이러한 유해화학물질은 환경오염으로부터 먹이사슬을 통해 인체노출 또는 먹거리를 통한 식이노출이 이루어지며, 섭취하는 양과 기간에 따라 급성 또는 만성적인 독성학적 위해를 일으킬 수 있다. 이러한 물질은 농식품 중의 잔류농약, 중금속, 방사선물질, 곰팡이독소, 산업용 화학물질, 동물용 의약품, 환경호르몬 등 매우 다양하며, 농산물의 재배생산, 저장, 유통, 가공 과정 등 매우 다양한 오염경로를 가지고 있다.

이와 같은 다양한 유해물질로부터 안전한 농산물 생산을 위해 농산물우수관리제도(GAP), 위해요소중점관리기준(HACCP), 친환경농산물인증제도 등 농산물 안전을 위한 다양한 정책이 시행되고 있다. 그러나 쌈채소의 미등록 농약 검출, 기업에서 생산 유통한 고춧가루에서 농약성분 검출, 미국에서 쌀 및 그 가공품의 발암성 무기비소 검출, 중국산 김치의 납성분 검출 등 농식품 안전사고가 지속적으로 발생하여 농산물에 대한 안전관리 문제가 지속적으로 제기되고 있다. 이러한 식품안전 사건들은 농산물에 대

* Correspondence to: Namjun Cho
Chemical Safety Division, National Academy of Agricultural Science, RDA,
249, Seodun-dong, Gwonseon-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do, 441-707, Korea
E.mail: yabb@korea.kr



<그림 1> 농산물 생산에서 농약의 효과

<그림 2> 농약사용에 의한 노동력 절감

한 소비자들의 신뢰도와 농산물의 가치를 하락시켜 농업인들에게는 직접적인 피해를 가져다준다. 따라서 농산물의 부가가치와 소득향상이라는 관점에서 안전성 확보는 절실히 요구되고 안전한 먹거리 생산을 위한 유해물질 안전관리는 소비자와 생산자 모두에게 매우 중요한 과제이다.

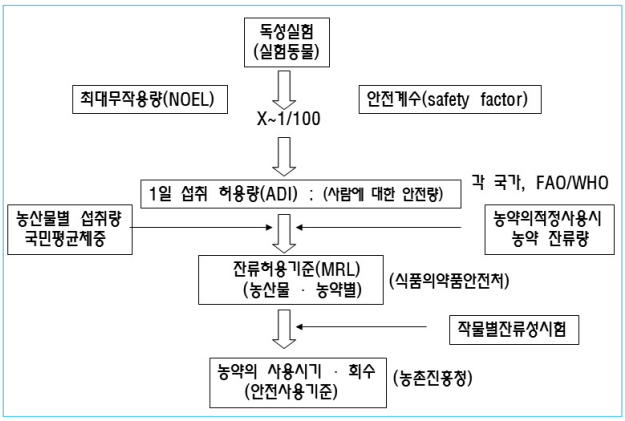
유해물질 안전관리

가. 잔류농약 안전관리

현대 농업에서 농약은 농산물의 생산에서 매우 큰 역할을 해 오고 있다. 농촌진흥청에서 수행한 연구보고서에 의하면 농약을 사용하지 않고 농산물을 재배하면 그 생산량이 곡류 41%, 채소류 56%, 과수류 89%까지 감소하는 것으로 나타났다(그림 1). 또한 제초제의 사용은 농업생산활동 중 제초작업에 소요되는 노동시간을 1950년대 300평을 농사짓는데 50시간 걸리던 것이 30분~2시간 정도로 감소시켰다(그림2). 이와 같이 농약은 병해충, 잡초방제 등 농작물의 보호, 생산성 증대, 고품질 농산물 생산, 저장성 향상, 농업의 노동력 절감을 위해 필연적으로 사용되고 있는 농자재이다. 따라서 농산물 생산 후 남은 잔류농약이 문제가 될 수 있어 잔류농약에 대한 안전관리는 잔류허용기준과 농약안전사용기준 설정으로 철저히 관리되고 있다.

농약의 잔류허용기준 설정은 〈그림 3〉과 같은 절차를 통해 설정하고 있다.

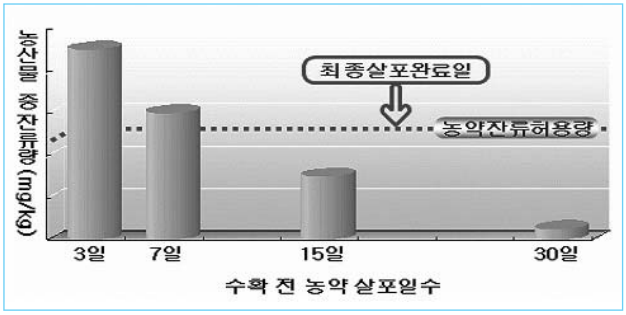
또한 농약안전사용기준은 수확기 농산물이 농약의 잔류허용기준을 초과하지 않도록 하기 위하여 작목별로 농약의 살포횟수와



<그림 3> 농약잔류허용기준 설정 절차

수확 전 최종 살포시기(일수)를 제한하는 기준이다(그림 4). 우리나라는 새로운 농약을 등록하는 경우, 적용 작물을 추가하는 경우에 안전사용기준의 설정을 의무화하고 있으며, 현재 안전사용기준에 필요한 860여 품목에 대한 안전사용기준이 완료되어 있으며 안전사용기준이 필요 없는 농약은 사람이 식용으로 하지 않는 잔디에 사용되는 약제나 미생물제, 무기농약 또는 수확물에 잔류가 되지 않는 농약 등이 있다.

최근의 농약잔류연구 동향은 농산물의 잔류량을 분석하여 잔류허용기준의 위배 여부를 평가하는 연구가 아니라 잔류량을 모니터링하여 노출된 농약의 종합적인 위해성 평가를 요구하는 거시적 안전성 평가기법을 활용하고 있으며, QuEChERs의 예와 같이 간편한 정제법을 활용하여 신속하면서도 정확한 새로운 잔류농약다성분 동시분석기술을 개발 중이며 농산물 중 농약잔류량의 적극적인 경감을 위하여 수



<그림 4> 농약안전사용기준 설정

확후 처리과정에서 친환경적인 소재(예, Plasma)를 적용하여 잔류량 자체를 경감하고자 하는 연구가 활발하게 진행되고 있다.

농약의 사용은 다양한 이점이 있음에도 불구하고 소비자들은 농약의 유해성에 더 큰 우려를 하고 있다. 미국에서 조사한 암 발생 원인에 대한 소비자와 전문가의 설문 결과에 의하면 소비자들은 식품첨가물(44%)과 농약(24%)을 주요 암 발생 원인으로 인식하고 있으나 암전문의는 일반음식물(35%) 및 흡연(30%)에 의한 암 발생이 높다고 응답하고 있다. 이와 같이 소비자들은 잔류농약에 대하여 실제보다 더 유해한 것으로 인식하고 있음을 보여주고 있다. 농산물안전성 중 잔류농약에 대한 소비자의 신뢰도를 높이기 위한 노력은 정부, 소비자 및 농업인들이 함께 하여야 한다. 정부는 잔류농약에 대한 올바른 정보를 소비자와 농업인들에게 알려주고 농업인들은 농산물 생산에서 농약안전사용기준을 준수하고 미등록농약의 사용을 금지하여 작물 중 잔류농약이 허용치 이상으로 검출되는 것을 방지한다면 농산물의 잔류농약 안전성 대한 소비자들의 신뢰도는 향상될 것이다.

나. 중금속 안전관리

중금속은 자연계에서 난분해성 물질로 농경지와 농업용수의 오염 원인이 되고 있다. 특히 광업의 발달로 인해 노출된 산성 광산폐수는 인체 및 동식물에 유해한 독성 중금속을 용해시켜 주변 환경에 심각한 피해를 가져온다. 최근 이러한 중금속은 광산지역 뿐만 아니라 각종 유기화합물의 제조에 첨가제로 사용되어 토양 및 지하수에 집적이 가속화, 광역화

표 1. 농산물의 중금속 기준

대상식품	납(mg/kg)	카드뮴(mg/kg)
곡류(현미 제외)	0.2 이하	0.1 이하 (밀, 쌀은 0.2 이하)
서류	0.1 이하	0.1 이하
콩류	0.2 이하	0.1 이하 (대두는 0.2 이하)
과일류	0.1 이하 (사과, 귤, 장과류는 0.2 이하)	-
엽채류(결구 엽채류 포함)	0.3 이하	0.2 이하
엽경채류	0.1 이하	0.05 이하
근채류	0.1 이하	0.1 이하 (양파는 0.05 이하)
과채류	0.1 이하 (고추, 호박은 0.2 이하)	0.05 이하 (고추, 호박은 0.1 이하)
버섯류	0.3 이하(양송이버섯, 느타리버섯, 새송이버섯, 표고버섯, 송이버섯, 팽이버섯, 목이버섯에 한한다)	0.3 이하(양송이버섯, 느타리버섯, 새송이버섯, 표고버섯, 송이버섯, 팽이버섯, 목이버섯에 한한다)
참깨	0.3 이하	0.2 이하

* 자료 : 식품의 기준 및 규격(식품의약품안전처 고시 제2013-233호, 2013.11.12)

되고 있다. 이들 중금속은 토양생태계 및 식물생태계를 파괴시킴으로 토양의 황폐화를 가속화시키고 있으며 이는 결국 농경지 파괴로 이어지고 있다. 이러한 농업환경의 중금속 오염도 증가에 따라 소비자들의 농산물 안전성에 대한 우려가 증가하고 있고, 우리나라 뿐 아니라 외국의 농산물 안전성 관련기관인 FAO/WHO(Codex기준), 유럽연합, 미 FDA 및 EPA 등에서 중금속 허용기준에 대하여 중금속의 종류가 확대되고 기준이 강화되고 있다.

우리나라의 농산물에 대한 기준은 1990년에 시행된 수질환경보전법에 현미 중 카드뮴 함량이 1 mg/kg으로 정하였고, 이를 초과할 경우 농산물을 수거, 폐기하였는데 2000년 식품의약품안전청에 '식품의 기준 및 규격의 개정고시'에 의해 백미중의 중금속 잔류허용기준을 카드뮴 0.2 mg/kg 이하로 정하였다. 그 후 2006년 쌀을 포함하여 주요농산물

10개 작목에 대한 카드뮴 및 납의 기준을 확대 시행하였고, 2010년 24개 농산물로 추가 설정된 이후, 현재는 작물군으로 구분하여 설정되었으며 나아가 이들 기준은 농산물의 종류 및 원소(수은, 비소, 구리)등으로 확대하여 크게 강화될 전망이다(표 1).

중금속 안전 관리 연구는 현재 단기적이며 부분적인 연구에서 토양오염, 작물의 흡수, 농산물 안전성 및 위해성 평가 등이 연결된 보다 체계적이고 종합적인 연구가 요구되고 있고, 이에 대한 대응 기술개발이 필요하다. 주기적인 중금속 모니터링을 통해 농산물, 농경지 및 농업용수 중의 중금속 오염현황을 조사하고 이를 통해 우리나라 중금속허용기준을 설정하고 있으며, 작물의 흡수이행연구, 중금속 오염지 복원연구 등 농산물 중금속 경감연구를 활발히 수행하고 있다.

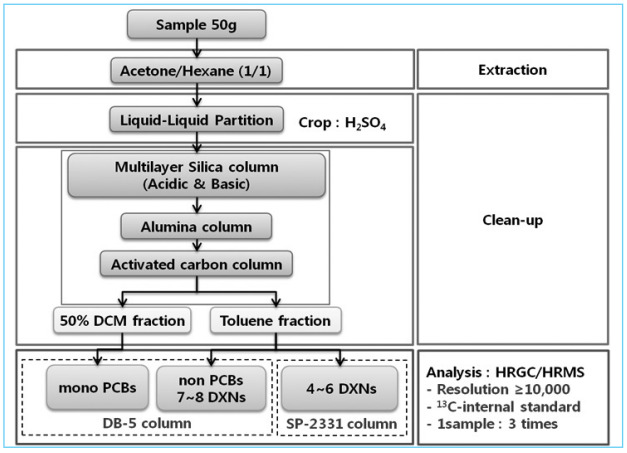
최근 미국산 쌀 및 그 가공품의 발암성 무기비소 보도사건을 계기로 국제적으로 유용하게 사용될 새로운 무기비소 분석법을 개발하였다. 국립농업과학원에서는 독성이 강한 발암물질인 무기비소의 농산물 중 함량을 신속 정확히 측정할 수 있는 분석법으로 농산물 시료를 특정 온도(85℃)에서 일정 시간(30분)동안 전 처리한 후 원심분리와 여과 과정을 거쳐 2종의 분석 장비(HPLC-ICP/MS)를 동시에 사용해 분석하였다. 분석에 소요되는 시간은 1시간 정도이며, 코덱스(Codex, 국제식품규격위원회)에서 인정하고 있는 오차 범위 내의 분석 정확도를 가진다. 특히 분석 정확도가 떨어졌던 기존의 여러 분석법들과 비교해 시료를 '85℃에서 30분 동안 전처리' 하는 과정을 통해 분석 정확도를 높였다. 본 결과는 Food Science & Biotechnology(SCI)에 게재될 예정이며 내년도 코덱스오염물질분과위원회 회의에 국내 공정 분석법으로 제공할 예정이다.

다. 잔류성유기오염물질 안전관리

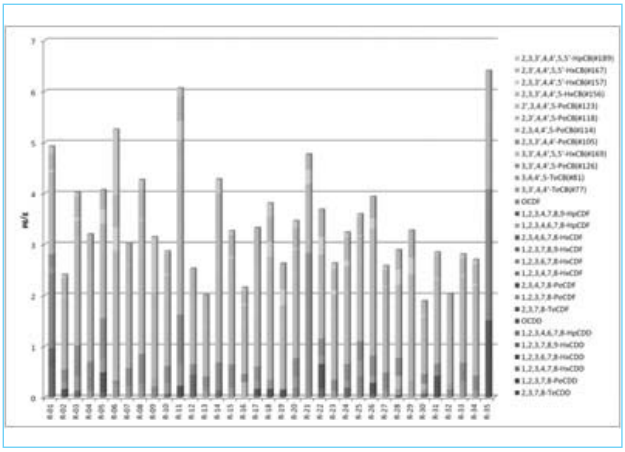
잔류성유기오염물질(Persistent Organic Pollutants, POPs)은 특히 생태계에 오랫동안 남아 지구촌 전체를 위협하므로 이에 대한 심각성이 대두되었고, 이에 대한 문제를 해결하기 위해 2001년 5월 22일 스톡홀름에서 POPs 제조와 사용을 규제하기 위한 협약이 채택되어 2004년 발효되었다. 우리나라는 2001년 4월 10일 스톡홀름협약에 서명하였으며 '잔류성 유기오염물질 관리법'을 제정하여 관리하고 있다. POPs 대상물질은 최초 12종에서 2009년에 전기 · 전자 산업에서 주로 사용되는 과불화합물(PFC)과 브롬화난연제(BFR) 등 9종, 2011년에 농약류인 엔도설판(Endosulfan), 2013년에는 건축자재로 사용되는 헥사브로모사이클로도데칸(HBCD)이 추가되어 23개 물질이 선정되어 있다.

또한 화학적 위해요소 중 내분비 장애물질(Endocrine Disruptors, EDs)은 사람이나 동물의 내분비 호르몬과 비슷하게 작용하는 외인성 화학물질로 사람이나 동물의 내분비계에 영향을 미쳐 인간이나 동물의 번식장애 등 건강에 위해를 주는 물질을 말한다. 세계야생생물보기금(World Wildlife Fund, WWF)에서는 내분비 장애물질로 총 67종의 화학물질을 선정하였다. 여기에는 다이옥신류 등 유기염소계 물질 6종, 농약류 44종, penta-nonylphenol류, phthalate류 등 8종, 중금속 3종, 기타 bisphenol, styrene dimer, styrene trimer, benzopyrene이 포함되어 있다.

국립농업과학원에서는 작물 및 농경지 환경 중 잔류성유기오염물질과 내분비장애추정물질의 오염실태를 파악하고 대책을 수립하기 위해서 2004년부터 과제를 수행하고 있다. 다이옥신류는 토양, 농산물에서 잔류실태를 분석하기 위한 표준작업순서(SOP, Standard Operating Procedure)를 작성하였으며, 고분해능 질량분석기를 이용하여 다이옥신 17종, 유사다이옥신류 12종, 유기염소계 22종에 대하여 농산물중 잔류 분석법을 구축하고 농업환경과 농산물에 대한 모니터링을 실시하여 위해성을 평가하였다(그림 5). 다이옥신류 17개와 PCBs 12개 동족체에 대한 국내 상위 6종 과일(사과, 배 등)의 다이옥신 노출량은 0.038 pg-TEQ/day/kg body weight로 허용 다이옥신 일일섭취량(TDI, 4 pg-TEQ/day/kg body weight)의 1%로 평가되었다. 또한 쌀과 보리를 통한 다이옥신 노출량은 0.0180 pg-TEQ/day/kg body weight로 허용 다이옥신 일일섭취량 0.45%로 평가되었다.

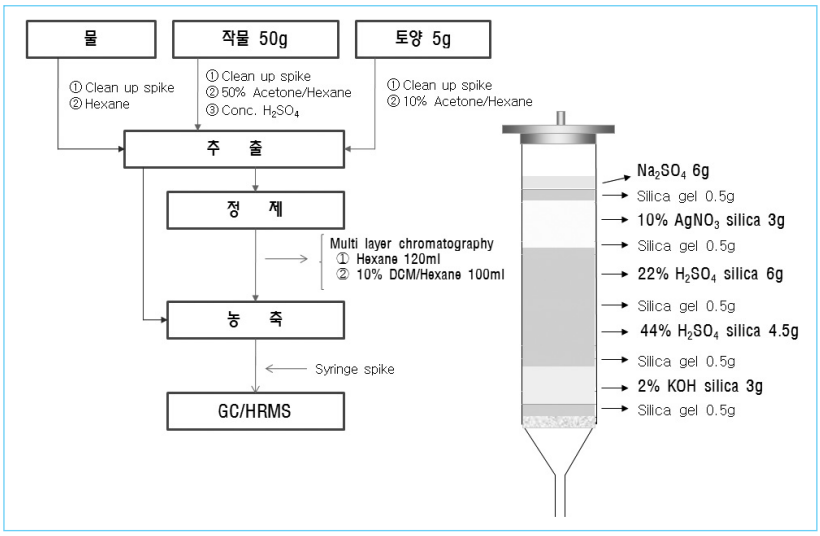


다이옥신류 추출 정제 분석법



곡류중 다이옥신류 분포

<그림 5> 다이옥신류 분석 전처리 방법 및 곡류 중 분포 형태



<그림 6> 난연제 PBDEs 다층 실리카 컬럼에 의한 전처리 시스템

2009년 스톡홀롬 협약에서 POPs 물질로 선정된 난연제인 PBDEs(Polybrominated diphenyl ether) 대한 분석법을 개발하여 농업용수 및 농경지의 모니터링과 농작물의 노출량 평가에 적용하였다. PBDEs는 7종 이성체(28, 47, 99, 100, 153, 154, 183)의 고분해능질량분석기(HRGC/HRMS)를 이용한 분석체계를 구축하기 위하여 각각의 이성체별 다중이온검출(MID, Multiple Ion Detection)의 조건을 설정하였다. 환경 및 작물시료의 전처리를 위하여 산, 염기 실리카를 이용한 다층컬럼을 통하여 70%이상의 회수율 조건의 전처리 시스템을 구축하였으며 구축된 분석시스템을 통하여 시흥 안산공단, 울산 온산공단주변 농경지토양, 관개수, 엽채류를 시료채취하여 분석한 결과, 최대 10ng/g의 농도로 검출되었고 PBDEs 7종의 동족체 중 47번 이성체가 가장 많이 검출되었다(그림 6).

2013년부터는 2009년 POPs 물질로 선정된 과불화합물(PFCs)의 농경지 오염도를 확인하기 위하여 하천수에 대한 PFOS/PFOA 잔류분석법을 확립하였다. 기존의 WAX-SPE법과 HLB-SPE법에 대한 회수율 및 재현성을 시험한 결과 HLB-SPE법의 정제효율이 높았으나 농업용수의 부유물 및 유기물함량이 높은 경우 Envi-carb처리 공정을 추가하여 정제도를 높인 분석법을 개발하였다. 이러한 분석법을 이용하여 국내 오염우려지역을 중심으로 전국 시군의 하수종말처리장 인근 농경지와 농업용수에 대한 PFCs에 대한 모니터링을 실시하고 있다.

맺음말

과학기술의 발전은 새로운 농산물 안전성 문제를 발견하고 사회적인 관심을 증가시킬 수 있기 때문에 농산물 중 유해물질 안전관리는 매우 중요하다. 따라서 농촌진흥청 국립농업과학원에서는 농산물안전성 향상을 위해 신규유해물질 분석법, 유해물질 경감기술 개발, 중금속 관리 기준 설정, 농약 안전사용기준 설정, 친환경농자재의 독성 연구 등 유해물질 안전관리를 위한 기초연구들을 수행하고 있으며, 지역농산물의 안전성강화를 위한 시군 기술센터 대상 잔류농약, 중금속 등 유해물질 분석기술 전수와 분석 네트워크 구축, 농산물 수출 촉진을 위한 수출농산물 농약안전사용 교육 등을 통해 고품질 안전성농산물 생산에 기여하고자 노력하고 있다

농산물안전성은 소비자, 농업인, 정부 어느 하나의 노력으로 해결되는 것이 아니라 모두의 노력이 필요하다. 모두가 농산물의 안전성에 대한 이해와 관심을 가지고 노력한다면 우리나라 농산물에 대한 국내 및 국제적 인지도를 크게 상승시켜 농산물의 부가가치를 높이는데 기여할 것으로 기대된다.

참고 문헌

1. 2011 농업과학연구사업연보. 농촌진흥청 국립농업과학원

2. 2010 농업과학연구사업연보. 농촌진흥청 국립농업과학원

3. 2009 농업과학연구사업연보. 농촌진흥청 국립농업과학원

4. 정영호 등. 농약학. 시그마프레스(2004)

5. 농촌진흥청 농약등록정보 검색서비스. http://npms.rda.go.kr/epmso/

6. 농촌진흥청 농약관리시스템. http://epmso.rda.go.kr/

7. Lehotay S et al. Comparison of QuEChERS sample preparation methods for the analysis of pesticide residues in fruits and vegetables. *Journal of Chromatography* A. 1217, 2548-2560(2010)

8. Kwon H.Y. et al. Multiresidue analysis of 240 pesticides in apple and lettuce by QuEChERS sample preparation and HPLC-MS/MS analysis. The Korean Journal of Pesticide Science. 15(4), 417-433(2011)

9. Hong,S.M. et al. Aqueous degradation of imidacloprid and Fenothiocarb using contact glow discharge electrolysis: degradation behavior and kinetics. Food Sci. Biotchnol.22(6), 21-25(2013)

10. Choi,G.H et al. Investigation on polychlorinated dibenzo-p-dioxin, polychlorinated dibenzofuran and dioxin-like polychlorinated biphenyls in Korean fruits and dietary intake estimation. J. Kor. Soc. Appl. Biol. Chem. 55, 423-427(2012)

11. Choi, G.H. et al. Investigation on polychlorinated dibenzo-p-dioxin, polychlorinated dibenzofuran and dioxin-like polychlorinated biphenyls of grains and estimation of dietary intake for Korean. J. Appl. Biol. Chem. 55 253-261(2012)

12. Park, J.M. et al. Investigation of nonylphenols contamination in solvents and soilid-phase extraction cartridge, and its removal protocols. The Korean Joural of pesticide Science. 15(1), 22-27(2011)