pISSN 1229-1153 / eISSN 2465-9223 *J. Food Hyg. Saf.*
Vol. 36, No. 1, pp. 60~67 (2021)
https://doi.org/10.13103/JFHS.2021.36.1.60

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

인천 지역에 유통 중인 향신식물 및 향신료가공품 잔류농약 안전성 조사

여은영[1]* · 정승혜[2] · 장진섭[1] · 권성희[2] · 박병규[2] · 이수연[1]
박정은[1] · 서순재[2] · 김정임[1] · 김명희[1] · 주광식[2] · 허명제[1]
[1]인천광역시보건환경연구원 남촌농수산물검사소
[2]인천광역시보건환경연구원 삼산농산물검사소

Monitoring of Pesticide Residues on Herbs and Spices in the Incheon Metropolitan Area

Eun-young Yeo[1]*, Seung-Hye Jung[2], Jin-Seob Jang[1], Sung-Hee Kwon[2], Byung-Kyu Park[2], Soo-Yeon Lee[1], Jeong-Eun Park[1], Soon-Jae Seo[2], Jung-Im Kim[1], Meyong-Hee Kim[1], Kwang-Sig Joo[2], Myung-Je Hur[1]
[1]*Division of Namchon Agri-fishery Products Inspection, Incheon Metropolitan City Institute of Public Health and Environment, Incheon, Korea*
[2]*Division of Samsan Agricultural Products Inspection, Incheon Metropolitan City Institute of Public Health and Environment, Incheon, Korea*

(Received July 24, 2020/Revised September 24, 2020/Accepted December 31, 2020)

ABSTRACT - In this study we investigated pesticide residues on herbs and spices disrtibuted in the Incheon Metropolitan area. A total of 112 samples were purchased from off-line and on-line markets from January to October 2020. In accordance with the implementation of the Positive List System (PLS), the proper usage of pesticides is now being enforced. It is assumed that unregistered pesticides are being used on herbs and spices due to the low number of registered pesticides in the agricultural industry. Pesticide residue levels were not detected in 99 samples but 11 kinds of pesticides in 6 samples (13 times) exceeded the MRLs. The pesticides that were used in accordance with the PLS were Diazinon, Diethofencarb and Pyridalyl. However, unregistered pesticides were on the herbs and spices. Therefore, it is necessary to educate producers of herbs and spices on the appropriate use of pesticides. It is also necessary to establish MRLs on herbs and spices.

Key words : Herbs and Spices products, Pesticide residues, MRLs

농업에 있어서 농약은 농산물의 생산성 증진과 농작물 재배의 편리성 등으로 인해 없어서는 안 될 중요한 약제로 사용되고 있다. 생산적인 측면에서 인력을 직접 투입하는 방법에 비해 저비용·고효율의 효과를 나타내고 있으나, 과다하게 잔류되지 않도록 정해진 살포용량과 살포시기를 지켜주어야 한다[1]. 생산자의 적절한 농약 사용으로 고품질의 농산물 생산이 이루어짐과 동시에 이를 섭취하는 소비자에게도 건강한 먹거리가 제공될 수 있도록 지속적인 모니터링과 안전성 확보가 필요하다[2].

잔류농약이란 식품에 농약의 잔류가 일정 농도 남아 있는 것을 말하며 농약잔류허용기준(Maximum Residue Limit, MRL)은 식품을 섭취하는 소비자의 안전을 위하여 유통되는 농산물에 잔류 할 수 있는 농약의 양을 법으로 정한 것이다. 이는 농작물 재배시 농약이 적절히 사용되는지 여부를 확인할 수 있는 이중 역할을 하고 있다.[3] 농산물의 생산량 증대 및 우수한 상품성 유지를 위하여 사용되는 농약으로부터 발생할 수 있는 식품안전 사고를 예방함과 동시에 농업환경 변화에 따른 신속한 대응방안을 마련하기 위하여 각 나라마다 식품중의 농약잔류 허용기준을 설정하여 관리하고 있다[4]. 우리나라에서는 식품의약품안전처 『식품의 기준 및 규격』과 농촌진흥청의 『농약 등의

*Correspondence to: Eun-young Yeo, Division of Namchon Agri-fishery Products Inspection, Incheon Metropolitan City Institute of Public Health and Environment, Incheon 21620, Korea
Tel: +82-32-440-8516, Fax: +82-32-440-8508
E-mail: blueyey@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.

안전사용기준』으로 잔류농약을 관리하고 있다. 나라마다 다른 기준들은 안전성 관리에 문제를 야기할 수 있어서 각 국은 자국의 농산물안전성 확보를 위해 기준이 설정되지 않은 농약이 0.01 mg/kg 이상 잔류하는 농산물의 판매 등을 금지하는 Postive list, 자국에 허용기준이 설정되어 있지 않은 농약에 대해서 불검출을 원칙으로 하는 Zero tolerance 등을 도입하여 농산물의 안전성 확보에 주력하고 있다[5,6]. 우리나라에는 2019년 1월 1일부터 모든 농산물에 허용물질목록 관리제도(PLS, Positive List System)를 시행하고 있다[7].

향신식물은 음식에 첨가해 독특한 맛이나 향기를 더하기 위해 재배되는 작물이며, 식품의약품안전처는 농약 잔류허용기준 적용을 보다 명확하게 관리하기 위해 식물성 분류 중 향신료를 향신식물로, 소분류로 허브류, 향신열매, 향신씨, 향신뿌리, 기타 향신식물로 개정 및 신설하여 관리하고 있다[8]. 건조 또는 분말 형태로 가공되어 향신료가공품으로도 판매되고 있다. 향신료 이용의 다양화, 음식의 세계화, 외식 산업 발전 등으로 시장 규모가 증가하고 있는 실정이다. 이에 본 연구에서는 향신식물 및 향신료가공품을 수거하여 검출 농약과 잔류허용기준 초과 농약의 실태를 조사하여 잔류허용기준 설정의 기초 자료로 활용하고자 한다.

Materials and Methods

실험재료

2020년 1월부터 10월까지 인천광역시 내 농산물 도매시장, 대형마트 및 온라인 마켓에서 향신식물 및 향신료가공품 112건을 대상으로 잔류농약 분석을 진행하였으며, 수거한 향신식물의 품목은 허브류(생것) 57건, 허브류(건조) 32건, 향신열매 11건, 향신씨 6건, 향신뿌리 2건, 기타향신식물 4건이었다(Table 1).

Table 1. The list of agricultural products collected as samples

Type	Each Group	Sample names	Number of samples
Herbs and spices	Fresh herbs	Coriander	11
		Mint	10
		Basil	8
		Dill	7
		Rosemary	5
		Time	5
		Lemonbarm	3
		Oregano	3
		Lemongrass	2
		Korean mint	1
		Lavender	1
		Flower	1
	Dried herbs	Rosemary	7
		Bay leaf	5
		Time	5
		Oregano	3
		Basil	3
		Moringa leaf	2
		Flower	2
		Lavender	1
		Lemongrass	1
		Rooibos	1
		Savoury	1
		Mint	1
	Fruit spices	Black pepper	7
		Chinese pepper(fruits)	2
		Star anis	2
	Seed spices	Cumin seed	3
		Cardamom	1
		Coriander seed	1
		Nutmeg	1
	Root and rhizome spices	Turmeric	2
	Other herbs and spices	Cinnamon	2
		Clove	2

농약 표준품 및 시약

식품공전 일반시험법의 다종농약다성분 분석법 제2법으로 분석 가능한 농약 400종을 대상으로 검사를 실시하였다. 우선, 질량분석기를 이용하여 정성분석한 후 검출된 농약에 한하여 정량분석을 실시하였으며 기체크로마토그래프-질량분석기(GC-MS/MS)로 291종, 액체크로마토그래프-질량분석기(LC-MS/MS)로 109종을 검사하였다.

잔류농약 검사에 사용한 400종의 농약 표준품은 AccuStandard (New Haven, CT, USA)의 순도가 확인된 제품을 사용하였다. 다종농약다성분 분석법에 사용된 water (Honeywell, Ulsan, Korea), acetonitrile (ACN, Honeywell, Muskegon, MI, USA), dichloromethane (DCM, Honeywell), hexane (Honeywell), methanol (Honeywell), acetone (Junsei, Tokyo, Japan), sodium chloride (Junsei)의 HPLC grade 시약을 사용하였다. GC, HPLC 분석을 위해 검체의 정제에 사용한 SPE (solid phase extraction)는 florisil cartridge (1 g, 6 mL, Bekolut, Haupststuhl, Germany), aminopropyl (NH_2) cartridge (1 g, 6 mL, Bekolut)를 사용하였다.

잔류농약 분석방법

시료의 전처리는 식품공전 일반시험법의 다종농약다성분 분석법 제2법[9]에 따라 실시하였다. 다종농약다성분 분석법 제2법 중 아세토니트릴 추출법은 Acetonitrile로 추출 후 florisil 및 amino-propyl 고정상이 충진된 카트리지를 이용하여 정제한 다음, 기체크로마토그래프(GC, gas chromatograph) 및 액체크로마토그래프(LC, liquid chromatograph)로 측정하는 시험법이다. 검체 약 50 g(건조는 10 g을 정밀히 측량하고, DW 20 mL을 넣어 2시간 방치)을 정밀히 달아 ACN 100 mL을 가하여 혼합추출분쇄기로 3분간 균질화한 다음 여지(GE Healthcare Life Science, Chicago, IL, USA)가 깔려있는 부흐너깔때기로 감압 여과하였다. 그 후 여액을 sodium chloride 15 g이 들어 있는 분액깔때기에 취하여 심하게 진탕한 다음 완전히 층 분리가 이루어질 때까지 정치하였고, ACN 층을 GC와 LC 분석용으로 각각 20 mL을 취하여 40°C 수욕상에서 감압 농축하였다.

GC 분석용 시료의 잔류물에는 acetone/n-hexane (20/80, v/v) 9 mL을 가하여 용해한 후, n-hexane 5 mL 와 acetone/n-hexane (20/80, v/v) 5 mL로 미리 활성화 시킨 florisil 카트리지(1 g, 6 mL)에 취하여 초당 1-2방울의 속도로 용출시켜 시험관에 받았다. 받은 용출액을 다시 40°C 수욕상에서 감압농축하고 잔류물을 acetone/n-hexane (20/80, v/v) 2 mL에 용해하여 시험용액으로 하였다.

LC 분석용 시료의 잔류물에는 methanol/DCM (1/99,v/v) 11 mL을 가하여 용해한 후, DCM 5 mL로 미리 활성화 시킨 amino-propyl 카트리지(1 g, 6 mL)에 취하여 초당 1-2 방울의 속도로 용출시켜 시험관에 받았다. 받은 용출액을 40°C 수욕상에서 감압농축하고 잔류물을 ACN 2 mL로 용해한 후 0.2 μm syringe filter (Advantec, Tokyo, Japan)로 여과하여 시험용액으로 하였다.

전처리 과정을 통하여 얻은 시험용액을 정성 및 정량분석의 2단계에 걸쳐 기기분석 하였다. GC 및 LC와 연결된 질량분석기(MS/MS)로 400종의 농약을 정성분석하고 여기서 검출된 농약 성분은 식품공전에서 고시한 바에 따라 ECD (electron capture detector), NPD (nitrogen phosphorus detector), UVD (ultraviolet detector) 중 검출된 농약 성분을 분석 가능한 검출기로 정량하여 확인하였다.

GC-MS/MS (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA)

Table 2. Analytical conditions of GC-MS/MS

Part	7890B (GC)-7000D (MS/MS)
Column	Agilent DB-5MS (250 μm × 30.0 m, 0.25 μm)
Injection volume	1 mL
Flow rate	Carrier gas : He, 0.8 mL/min Collision flow : N_2, 1 mL/min Quench flow : He, 4 mL/min
Injection temperature	250°C
Split mode	splitless
Oven temperature	70°C → 70°C (2 min) → 180°C (8.5 min) → 300°C (39.5 min)
Ion source temperature	250°C

Table 3. Analytical conditions of LC-MS/MS

Part	Vanquish (UHPLC)-TSQ Altis (MS/MS)
Column	Thermofisher Scientific Accucore aQ (2.1 mm × 100 mm, 2.6 μm)
Injection volume	2 μL
Mobile phase	A : 5 mM Ammonium formate in water B : 5 mM Ammonium formate in MeOH
Gradient condition (%B)	20 → 20(0.5 min) → 70(2.5 min) → 95(9 min) → 95(12 min) → 20(12.1 min) → 20(15 min)
Flow rate	0.3 mL/min
Oven temperature	40°C
Ion source type	ESI (Electrospray ionization), Positive ion spray mode (3000 V)
Scan range	50-1650

Table 4. Analytical conditions of GC-ECD and GC-NPD

Part	6890N (ECD)	6890N (NPD)
Column	Agilent DB-5 (250 μm × 30.0 m, 0.25 μm)	
Injection volume	1 μL	
Carrier gas flow	N_2, 1.2 mL/min	
Injection temperature	250°C	270°C
Detector temperature	280°C	300°C
Split mode	split (42.2:1)	splitless
Oven temperature	150°C → 150°C (1 min) → 240°C/min (10.5 min) → 280°C (28 min)	120°C → 120°C (1 min) → 240°C/min (13 min) → 280°C (27 min) → 300°C (30 min)

Table 5. Analytical conditions of HPLC (UVD)

Part	Ultimate 3000 (UHPLC)
Detector	UV-VWD (Variable Wavelength Detector)
Column	Shiseido Capcell Core C_{18} (4.6 mm × 100 mm, 2.7 μm)
Injection volume	10 μL
Flow rate	0.8 mL/min
Mobile phase	A : 5% acetonitrile B : acetonitrile/methanol (8/2, v/v)
Gradient condition (%B)	10 → 80(13 min) → 80(16 min) → 10(16.1 min) → 10(20 min)

는 7890B에 7000D를 연결한 것을 사용하였고, LC-MS/MS (Thermofisher Scientific, Waltham, MA, USA)는 Vanquish UHPLC와 TSQ Altis를 사용하였다. GC (Agilent)는 6890N 모델을, LC (Dionex, Sunnyvale, CA, USA)는 Ultimate 3000 UHPLC를 사용하였다.

분석대상 농약 400종 중 291종은 GC-MS/MS, 109종은 LC-MS/MS로 분석하였으며 주요 분석 조건은 Table 2, 3과 같다. 질량분석기를 이용한 정성분석에서 농약이 검출되면 Table 4, 5의 조건으로 정량 분석하여 확인하였다.

농약잔류허용기준 적용방법

농산물에 잔류한 농약에 대하여「식품의 기준 및 규격」에 따라 개별 기준과 공통 기준을 적용하고 별도로 잔류허용기준을 정하지 않은 경우 0.01 mg/kg 이하를 적용하였다.

유효성 검증

분석방법에 대한 유효성 검증은 잔류농약이 검출된 농약을 대상으로 식품공전 잔류농약 분석법 실무 해설서[10]에 따라 실시하였다. 회수율은 잔류농약이 검출되지 않은 시료에 표준용액을 0.2, 1.0 mg/kg 수준으로 처리 후 시험법과 동일하게 3회 반복 시험하여 측정하였다. 검출한계(limit of detection, LOD) 및 정량한계(limit of quantification, LOQ)는 국제의약품규제조화위원회(International Council for Harmonisation of technical requirements for pharmaceuticals for human use, ICH)에서 제시한 아래의 산출 방법에 따라 구하였다. 표준편차(δ)와 검량선의 기울기(*S*)를 구하여 다음 식에 의하여 계산하였다[11].

$$LOD = 3.3\times\delta/S,$$
$$LOQ = 100\times\delta/S$$

δ = The standard deviation of response

S = The slope of the calibration curve

Result and Discussion

유효성 검증

향신식물 및 향신료가공품 112건의 잔류농약 검사에서 검출된 12종의 농약을 대상으로 GC-ECD는 4종의 농약

Table 6. Recovery rate, LOD and LOQ of pesticides detected

Pesticides	Correlation coefficient (R^2)	Concentration (mg/kg)	Recovery±RSD (%)	LOD[1] (mg/kg)	LOQ[2] (mg/kg)
Chlorfenapyr	1.0000	0.2	85.9±4.6	0.022	0.066
		1.0	86.1±4.1		
Chlorpyrifos	0.9998	0.2	115.8±0.2	0.001	0.005
		1.0	114.4±0.8		
Cypermethrin	0.9975	0.2	98.5±2.8	0.004	0.013
		1.0	97.1±2.5		
Diazinon	0.9999	0.2	108.8±0.9	0.006	0.019
		1.0	106.4±0.8		
Diethofencarb	0.9998	0.2	94.6±1.0	0.005	0.014
		1.0	102.1±0.3		
Ethoprophos	0.9994	0.2	89.3±1.2	0.005	0.017
		1.0	95.6±0.8		
Hexaconazole	0.9952	0.2	93.8±1.1	0.023	0.070
		1.0	92.1±0.9		
Lufenuron	0.9989	0.2	92.3±0.7	0.005	0.014
		1.0	93.4±4.3		
Paclobutrazole	0.9964	0.2	90.6±2.3	0.018	0.055
		1.0	91.5±1.3		
Permenthrin	0.9991	0.2	102.5±0.3	0.002	0.006
		1.0	107.9±0.7		
Pyridalyl	0.9996	0.2	88.5±1.7	0.008	0.018
		1.0	91.8±3.1		

[1]Limit of detection.
[2]Limit of quantification.

(cypermethrin, ethoprophos, permethrin, pyridalyl), GC-NPD는 4종의 농약(chlorfenapyr, chlorpyrifos, diazinon, diethofencarb), LC-UVD는 1종의 농약(lufenuron), 그 외 2종의 농약(hexaconazole, paclobutrazole)은 GC-MS/MS로 이들의 회수율 및 검출한계, 정량한계 실험을 수행하였으며 그 결과는 Table 6과 같다. 농약 11종의 상관계수는 0.9952-1.0000으로 양호한 직선성을 보였다. 분석 농약의 LOD는 0.001-0.023 mg/kg, LOQ는 0.006-0.070 mg/kg 수준으로 나타났다. 국내에서는 식품의 경우 0.05 mg/kg 이하의 검출한계가 요구되고 있어[10] 적절한 분석법으로 시행한 것으로 판단되었다. 상대표준편차(Relative Standard Deviation, RSD%)는 0.2-4.6%, 각 농약에 대한 회수율은 0.2 mg/kg 농도에서 85.9-115.8% 범위로 나타났으며 1.0 mg/kg 농도에서 86.1-114.4%로 나타났다.

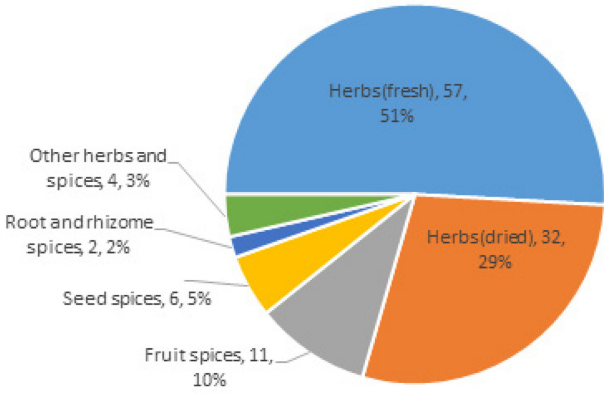

Fig. 1. The each group distribution of samples collected for monitoring of pesticide residues on herbs and spices products in Incheon metropolitan area.

검체 품목별 분포

농산물도매시장, 대형마트 및 온라인 마켓에서 구입한 112건의 품목별 분포는 허브류(생것) 57건, 허브류(건조) 32건, 향신열매 11건, 향신씨 6건, 기타향신식물 4건, 향신뿌리 2건이며, 허브류(생것)(50.9%) 및 허브류(건조)(28.6%)로 많은 비중을 차지하였다(Fig. 1). 농산물 원료를 기준으로 국내산 55건(49.1%), 수입산 57건(50.9%)이었으며 수입산은 터키 12건으로 가장 많았고, 베트남 11건, 이집트 7건, 인도 6건, 모로코 5건, 인도네시아 4건, 중국 3건, 태국 3건, 스페인 2건, 과테말라 1건, 벨기에 1건, 남아프라카공화국 1건, 알바니아 1건 순이었다. 수입산 57건 중에서는 허브류(생것) 2건, 허브류(건조) 31건, 향신열매 11건, 향신씨 7건, 기타향신식물 4건, 향신뿌리 2건 순이었다.

잔류농약 분석 결과

2020년 1월에서 10월까지 인천광역시 내 삼산·남촌농산물 도매시장, 대형마트 및 온라인 마켓에서 시중에 유통되고 있는 향신식물 및 향신료가공품 112건에 대하여 잔류농

Table 7. Kinds of residual pesticide detected on herbs and spices products

Types	Number of samples	Kinds of detected residual pesticide	Detection ratio(%)	Sample names	Detected pesticide names
Fresh herbs	57	11	28.1	Basil	Hexaconazole Lufenuron Paclobutrazole
				Coriander	Diazinon Diazinon Ethoprophos Pyridalyl
				Dill	Chlorfenapyr Diazinon Diethofencarb
				Lemonbarm	Lufenuron
				Lemongrass	Chlorpyrifos
				Mint	Diazinon Permethrin Lufenuron
				Time	Chlorfenapyr
				Rosemary	Diazinon
Seed spices	6	1	16.7	Cardamom	Cypermethrin

약을 검사한 결과, 잔류농약이 검출된 품목은 허브류(생것) 57건 중 16건(28.1%), 향신씨 6건 중 1건(16.7%)이었다(Table 7). 그리고 잔류농약이 검출된 17건 중 수입산은 2건(과테말라 1건, 태국 1건)이며 국내산은 15건이었다.

품목별로는 허브류(생것)은 바질 3건, 고수 4건, 딜 3건, 레몬밤 1건, 레몬그라스 1건, 민트 2건, 타임 1건, 로즈마리 1건, 향신씨는 카다멈 1건에서 잔류농약이 검출되었다(Table 8).

검출농약을 생물학적 작용에 따라 분류하면 살충제는 chlorpyrifos, chlorfenapyr, cypermethrin, diazinon, ethoprophos, lufenuron, permethrin, pyridalyl 8종, 살균제는 diethofencarb, hexaconazole 2종, 식물생장조정제 paclobutrazole 1종이었다. Park 등[12]의 연구와는 다르게 살충제가 살균제보다 많이 검출되었다.

향신식물 및 향신료가공품에서 검출된 잔류농약별 검출현황은 Table 8에 나타냈다. 400종의 분석대상 농약 중 검출된 농약은 11종이 18회 검출되었다. 레몬밤과 민트에서 검출된 lufenuron은 benzylphenylurea 계열로 곤충의 chitin 합성을 저해하는 저독성 살충제이고[13], 향신씨인 카다멈에서 검출된 cypermethrin은 채소류, 과실류, 종실류 견과류, 콩류 등 거의 모든 작물에 설정되어 있어 광범위하게 사용될 가능성이 높은 농약으로 사람과 가축에 대한 급성독성은 낮지만 어독성이 강한 농약으로 상수원 지역에서는 살포가 금지되어 있는 농약이다. Han 등[14]이 보고한 서울 북부지역 유통 농산물의 농약 잔류실태, Lee 등[15]이 보고한 2009년 유통 농산물 중 잔류농약 실태조사와 Jang 등[16]이 서울지역 유통 채소류의 잔류농약 조사 결과에 따르면 cypermethrin이 모니터링에서 다빈도 검출 농약이라고 보고한 연구 결과에 비해 본 연구결과는 다소 적은 검출률을 보였다.

잔류허용기준 초과

Table 8과 같이 국내 잔류허용기준(MRL)을 초과한 농산물은 잔류농약이 검출된 17건 중 13건으로 나타났다. 잔류허용기준(MRL, Maximum Residue Levels)이 설정되어 있는 농약은 8종이었으며 해당 농산물에 대해 잔류허용기준이 설정되어 있지 않은 3종의 농약은 농약 허용물질목록 관리제도(PLS, Positive List System)에 따라 0.01 mg/kg을 적용하였다.

고수, 딜, 민트 등에서 검출 빈도가 5회인 diazinon은 국내에서 연간 500톤 이상 생산되고 있는 대표적인 유기인계 농약으로 벼, 배추, 사과 등의 재배 시 살충제로 사용되고 있으며, 최근에는 가정에서도 훈증제의 형태로 그 사용량이 증가하고 있다[17]. Park 등[18]에 따르면 다이아지논은 랫드에 단회 경구투여 시 호중구의 감소와 비정상적으로 백혈구가 생성됨을 확인하였으며, 다이아지논에 일시적 노출로 인해 면역 약화 및 감염에 취약하게 되어 2차 질병에 노출될 가능성이 있다고 보고하였다. Kwon 등의

Table 8. Concentration of pesticide residues detected on herbs and spices products

Type	Sample names	Detected pesticide names	Concentration (mg/kg)	MRL[1] (mg/kg)	Origin	Result
Fresh herbs	Basil	Hexaconazole	0.67	0.05	Korea	Unsuitable
	Basil	Lufenuron	0.32	0.05	Korea	Unsuitable
	Basil	Paclobutrazole	0.46	0.05	Korea	Unsuitable
	Coriander	Diazinon	0.04	0.01	Korea	Unsuitable
	Coriander	Diazinon	0.04	0.01	Korea	Unsuitable
	Coriander	Ethoprophos	0.30	0.05	Korea	Unsuitable
	Coriander	Pyridalyl	0.07	0.01	Korea	Unsuitable
	Dill	Chlorfenapyr	0.65	0.05	Korea	Unsuitable
	Dill	Diazinon	0.08	0.01	Korea	Unsuitable
	Dill	Diethofencarb	0.18	0.01	Korea	Unsuitable
	Lemonbarm	Lufenuron	0.02	0.05	Korea	Suitable
	Lemongrass	Chlorpyrifos	0.22	0.04	Thailand	Unsuitable
	Mint	Diazinon Permethrin	0.45 8.65	0.01 0.05	Korea	Unsuitable
	Mint	Lufenuron	0.03	0.05	Korea	Suitable
	Time	Chlorfenapyr	0.03	0.05	Korea	Suitable
	Rosemary	Diazinon	0.14	0.01	Korea	Unsuitable
Seed spices	Cardamom	Cypermethrin	0.02	0.05	Guatemala	Suitable

[1] MRL: Maximum Residue Level.

연구[19]에서 부산지역 유통 농산물에 잔류된 내분비계 장애추정농약의 위해성을 평가한 결과 인체 건강상의 유해한 영향을 가져올 것이라 보이진 않았으나, 다른 농약에 비해 위해도가 높았던 다이아지논의 경우 지속적인 모니터링과 관리가 필요하다고 보고하였다. Chlorpyrifos는 곤충의 acethylcholinesterase 활성을 저해하는 전형적인 유기인계 살충제로서 과수 및 채소류 등 다양한 작물에서 널리 사용되고 있다[20]. 접촉독, 식독 및 흡입독제로 표준사용농도에서는 약해(phototoxicity)가 없으나 고농도에서는 약해의 우려가 있으며, 토양 중에서 60-90일간 효과가 지속되는 잔효성이 긴 약제이다[21]. Jo 등[22]의 연구에 따르면 chlorpyrifos의 경우 저장 기간 중 가장 낮은 감소율을 나타낸 농약이며 분자구조 내에 3개의 염소 원자를 가지고 있기 때문에 생물학적 분해 반감기가 길어 농산물에서 자주 검출된다고 보고된 바 있으며 유통 농산물에서 부적합률이 높은 농약으로 알려져 있다[23].

민트에서 초과 검출된 permethrin는 가지, 고추, 상추, 배 등 농작물에 사용하는 pyrethroid 계열의 살충제이다[24]. 민트에서 diazinon과 permethrin 2가지 농약이 동시에 검출되었는데, 임 등[25]의 연구와 비슷하게 하나의 시료에서 여러 농약이 동시에 검출되었다. 그 주된 이유는 요즘 많이 사용되고 있는 혼합제 농약에 기인한 것으로 보인다. 민트에서 동시 검출된 diazinon은 허브류 개별기준이 없어 PLS 기준으로 0.01 mg/kg이 적용되었고, permethrin은 허브류(생) 개별기준 0.05 mg/kg을 적용하였다.

바질에서 초과 검출된 hexaconazole은 1,2,4-triazole기를 가지는 침투성 살균제로 흰가루병, 검은별무늬병, 붉은별무늬병, 겹무늬썩음병 등의 병해를 제어하기 위해 널리 사용되고 있는 농약으로 알려져있다[26]. 딜에서 초과 검출된 diethofencarb는 페닐카바메이트(phenylcarbamate)계 살균제로서 뿌리나 줄기로부터 흡수되어 식물전체로 이동하는 침투이행성 농약으로 잿빛곰팡이병 발아관의 유사분열을 저해하는 농약이다[27].

인천지역에서 유통되고 있는 향신식물 안전성조사는 Park 등[28]의 연구에서처럼 잔류농약 허용기준 초과 농산물은 온라인 마켓이나 대형마트에서 여러 생산자로부터 구매되어 재소포장되는 과정 중에서 생산자가 미표시되는 등 생산자 정보가 빠져 행정조치 하는데 어려움을 가져왔다.

향신식물의 잔류농약 검출 결과, 잔류허용기준이 설정되어 있는 농약의 잔류량이 허용기준 이하인 것은 농약 안전사용기준인 농약의 살포량, 살포횟수, 살포시기를 기준에 맞게 사용된 것으로 추측된다. 고수 3회, 딜 2회, 민트 1회, 로즈마리 1회로 잔류허용기준이 설정되어 있지 않은 3종의 농약(diazinon, diethofencarb, pyridalyl)은 농약 허용물질목록 관리제도에 따라 0.01 mg/kg을 적용하였다. 농약 안전사용기준을 준수하지 않으면 부적합 처리될 가능성이 많아지게 되며 이를 방지하기 위해서는 재배농가들이 농약사용지침을 반드시 준수하도록 지도 감독을 강화해야 할 것이다. 향신식물의 잔류농약 안전성을 확보하기 위해서는 지속적인 모니터링을 통해 농약 잔류허용기준(MRL) 설정이 필요하다고 판단된다.

국문요약

본 연구에서는 시중에 유통 중인 향신식물 및 향신료가공품의 안전성을 확보하기 위하여 인천광역시 지역의 농산물 도매시장, 대형마트 및 온라인 마켓에서 수거한 향신식물 및 향신료가공품 112건을 대상으로 다종농약다성분분석법으로 검사 가능한 잔류농약 400종을 검사하였다. 품목별 수거현황은 허브류(생것) 57건, 허브류(건조) 32건, 향신열매 11건, 향신씨 6건, 기타향신식물 4건, 향신뿌리 2건이며, 허브류(생것)(50.9%) 및 허브류(건조)(28.6%)로 많은 비중을 차지하였다. 잔류농약은 전체 112건 중 4건이 잔류허용기준 이내로 검출되어 3.6%의 검출률을 보였으며 기준을 초과한 농산물은 13건(11.6%)이었다. 총 11종의 농약성분이 검출되었고 검출된 작물은 바질, 고수, 딜, 레몬밤, 레몬그라스, 민트, 타임, 로즈마리, 카디멈이었다.

향신식물의 잔류농약 검출 결과, 잔류허용기준이 설정되어 있는 농약의 잔류량이 허용기준 이하인 것은 농약 안전사용기준인 농약의 살포량, 살포횟수, 살포시기를 기준에 맞게 사용된 것으로 추측된다. 농약 안전사용기준을 준수하지 않으면 부적합 처리될 가능성이 많아지게 되므로 재배농가들이 농약사용지침을 반드시 준수하도록 지도 감독을 강화해야 할 것이다. 향신식물의 잔류농약 안전성을 확보하기 위해서는 지속적인 모니터링을 통해 잔류허용기준(MRLs) 설정이 필요하다고 판단된다.

Conflict of interests

The authors declare no potential conflict of interest.

ORCID

Eun-young Yeo https://orcid.org/0000-0003-2896-8972
Seung-Hye Jung https://orcid.org/0000-0002-9411-4361
Jin-Seob Jang https://orcid.org/0000-0002-5375-5947
Sung-Hee Kwon https://orcid.org/0000-0001-8394-4098
Byung-Kyu Park https://orcid.org/0000-0002-1010-3244
Soo-Yeon Lee https://orcid.org/0000-0001-7808-3975
Jeong-Eun Park https://orcid.org/0000-0003-2971-8246
Soon-Jae Seo https://orcid.org/0000-0003-0584-3069
Jung-Im Kim https://orcid.org/0000-0002-5493-7769
Meyong-Hee Kim https://orcid.org/0000-0002-2814-5960
Kwang-Sig Joo https://orcid.org/0000-0002-6038-0282
Myung-Je Hur https://orcid.org/0000-0003-3801-2798

References

1. Tu, O.K., Jung, B.K., Kim, G.S., Jeong, E.G., Kim, J.G., Kim, M.H., Efficiency of eluting solvents for solid-phase extraction during multiresidue analysis of 16 pesticides in Cucumber. *Korean J. Environ. Agric.*, **21**, 90-95 (2002).
2. Kim, N.H., Lee, J.S., Kim, O.H., Choi, Y.H., Han, S.H., Kim, Y.H., Kim, H.S., Lee, S.R., Lee, J.M., Yu, I.S., Jung, K., Monitoring of pesticide residues and risk assessment on agricultural products marketed in the northern area of Seoul in 2013. *J. Food Hyg. Saf*., **29**, 170-180 (2014).
3. Park, K.S., Im, M.H., Choi, D.M., Jeong, J.Y., Chang, M.I., Kwon, K.I., Hong, M.K., Lee, C.W., Establishment of Korean maximum residue limits for pesticides in foods. *Korean J. Pestic. Sci.,* **9**, 51-59 (2005).
4. Lee, J.K., Woo, H.D., Current status for management of pesticide maximum residue limits in foods. *Food Sci. Ind.,* **43**, 2-23 (2010).
5. 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. *J. Food Hyg. Saf*., **33**, 339-346 (2018).
6. Chung, S.J., Kim, H.Y., Kim, J.H., Yeom, M.S., Cho, J.H., Lee, S.Y., Monitoring of pesticide residues and risk assessment in some fruits on the market in Incheon, Korea. *Korean J. Environ. Agric.,* **33**, 111-120 (2014).
7. Ministry of Food and Drug Safety, 2019. Pesticide MRLs in agricultural commodities, Cheongju, Korea.
8. Ministry of Food and Drug Safety, 2019. Korean food Code. Cheongju, Korea, pp. 369-370.
9. Ministry of Food and Drug Safety, 2019. Korean food Code. Cheongju, Korea, pp. 3-14.
10. Ministry of Food and Drug Safety, 2017. Analytical practices manual for pesticide residues in foods. Cheongju, Korea.
11. The International Council for Harmonisation of Technical Requirements for Pharmaceuticals for Human Use (ICH), (2019, December 23). Validation of analytical procedures. Retrieved from https://database.ich.org/sites/default/files/Q2_R1__Guideline.pdf
12. Park, B.K., Kim, S.H., Yeo, E.Y., Lee, H.J., Seo, S.J., Kwon, S.H., Joo, K.S., Heo, M.J., A study on the safety of powdered agricultural products in Incheon. *Korean J. Food Hyg. Saf*., **35**, 136-145 (2020).
13. Jin, Y.D., Lim, S.J., Kim, S.S., Choi, G.H., Lee, H.W., Jeong, D.Y., Moon, B.C., Ro, J.H., Effect of bagging technique on the residue patterns of thiacloprid and lufenuron in grape fruit (Vitis labrusca L.) *Korean J. Pestic. Sci.,* **21**, 42-48 (2017).
14. Han, S.H., Park, S.K., Kim, O.H., Choi, Y.H., Seong, H.J., Lee, Y.J., Jung, J.H., Kim, Y.H., Yu, I.S., Kim, Y.K., Han, K.Y., Chae, Y.Z., Monitoring of pesticide residues in commercial agricultural products in the northern area of Seoul, Korea. *Korean J. Pestic. Sci.,* **16**, 109-120 (2012).
15. Lee, J.Y., Choe, W.J., Lee, H.J., Shin, Y.W., Do, J.A., Kim, W.S., Choi, D.M., Chae, K.R., Kang, C.S., Research on pesticide residue in commercial agricultural products in 2009. *Korean J. Food Hyg. Saf.,* **25**, 192-202 (2010).
16. Jang, M.R., Moon, H.K., Kim, T.R., Yuk, D.H., Kim, E.H., Hong, C.K., Choi, C.M., Hwang, I.S., Kim, J.H., Kim, M.S., The survey on pesticide residues in vegetables collected in Seoul. *Korean J. Food Hyg. Saf.,* **15**, 114-124 (2011).
17. Ryu, S.P., Oh, Y.K., The study for photodegradation of diazinon using TiO_2 photocatalyst. *Korean J. Environ. Sci.*, **9,** 151-158 (2000).
18. Park, S.J., Kim, S.H., Kim, S.K., Lee, S.I., Park, Y.K., You, A.S., Jeong, S.H., Acute hematotoxicity induced by single oral exposure to diazinon in SD rats. *Korean J. Pestic. Sci*., **23**, 187-194 (2019).
19. Kwon, H.J., Ok, Y.J., Kim, C.H., Park, M.J., H, H.S., Youn, J.B., Cha, K.S., Jo, H.C., Dietary risk assessment for suspected endocrine disrupting pesticides in agricultural products in Busan, Korea. *Korean J. Food Sci. Technol.,* **50**, 28-36 (2018).
20. Kim, K.S., Acute immunotoxic effects of chlorpyrifos in CBA male mice. *Korean J. Environ. Toxicol.*, **13**, 33-44 (1998).
21. Jung, Y.H., Kim, J.E., Kim, J.H., Lee, Y.D., Lim, C.H., Hur, J.H., 2004. Advanced pesticides science, Sigmapress Publishing Company, Seoul, Korea.
22. Jo, S.A., Kim, E.H., Kim, K.s., Kim, J.H., Park, S.G., Change of the concentration of pesticide residues in pepper powder by storage temperature and storage period. *Korean J. Pestic. Sci*., **13**, 127-132 (2009).
23. Ministry of Food and Drug Safety, 2017. 2018 Guidance Document on Safety Management of Food.
24. Ministry of Food and Drug Safety, (2019, December 7). Pesticides and veterinary drugs information. Retrieved from http://www.foodsafetykorea.go.kr/residue/search/list.do?currentPageNo=1&searchType=&searchValue=permethrin&searchFlag=ALL
25. Lim, J.H., Park, P.H., Lim, B.G., Ryu, K.S., Kang, M.S., Song, S.H., Kang, N.H., Yoo, N.Y., Kim, J.E., Kang, C.W., Kim, Y.H., Seo, J.H., Choi, O.K., Yoon, M.H., Monitoring and risk assessment of pesticide residues farmers' market produce in northern Gyeonggi-do. *Korean J. Food Hyg. Saf.,* **35**, 243-251 (2020).
26. Ryu, J.S., Lee, S.H., Kwak. S.Y., Kang, J.G., Hong, S.H., Hwang, J.I., Kim, J.E., Residue characteristics of hexaconazole and myclobutanil fungicides during processing of Korean cabbage. *Korean J. Pestic. Sci.,* **21**, 525-532 (2017).
27. Lee, D.S., Boo, K.H., Residual characteristics of fungicides mixture of carbendazim and diethofencarb in kiwifruit under greenhouse condition. *Korean J. Pestic. Sci.,* **22**, 109-114 (2018).
28. Park, D.W., Kim, A.G., Kim, T.S., Yang, Y.S., Kim, G.G., Chang, G.S., Ha, D.R., Kim, E.S., Cho, B.S., Monitoring and safety assessment of pesticide residues on agricultural products sold via online websites. *Korean J. Pestic. Sci*., **19**, 22-31 (2015).