pISSN 1229-1153 / eISSN 2465-9223 *J. Food Hyg. Saf.*
Vol. 38, No. 6, pp. 483~488 (2023)
https://doi.org/10.13103/JFHS.2023.38.6.483

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

고추씨 기름의 잔류농약 모니터링

손미희* · 김재관 · 이유진 · 김지은 · 백은진 · 김병태 · 박명기 · 박용배
경기도보건환경연구원 농수산물검사부 안산농수산물검사소

Monitoring of Residual Pesticides in Pepper Seed Oil Products Sold on the Market

Mi-Hui Son*, Jae-Kwan Kim, You-Jin Lee, Ji-Eun Kim, Eun-Jin Baek, Byeong-Tae Kim, Myoung-Ki Park, Yong-Bae Park
Ansan Agricultural and Fishery Products Inspection Center, Gyeonggi province Institute of Health and Environment, Ansan, Korea

(Received September 20, 2023/Revised October 19, 2023/Accepted November 13, 2023)

ABSTRACT-The status of residual pesticides was investigated in four pepper seed oil samples and 36 pepper-flavored oil samples oil distributed on the market from August to December 2022. A total of 179 pesticides were monitored in 40 samples, and 14 pesticides were detected in 39 of the samples, with a detection range of 0.01-2.16 mg/kg. In chili seed oil, 10 pesticides were detected 27 times with a range of 0.11-2.16 mg/kg, and in pepper-flavored oil, 9 pesticides were detected 94 times with a range of 0.01-0.80 mg/kg. The most frequently detected pesticides were tebuconazole, ethion, and difenoconazole, with ethion being detected in large concentrations in products using Chinese raw materials. Ethion, an unregistered pesticide in the Republic of Korea, has not been detected in the Gyeonggi-do area in the past 10 years. It is thought that the detection of ethion can be utilized as an indicator of products made in China. Peppers are a representative agricultural product for which many pesticides are used, and if the pesticides transferred to pepper seeds are not removed, the probability of detecting various types of pesticides in pepper seed oil is very high. Therefore, continuous research is needed to ensure the safety of pepper seed oil.

Key words: Pepper seed oil, Pepper flavored oil, Residual pesticides

고추는 가지과의 일년생 작물로서 전통식품인 김치 및 고추장 등에 사용되는 대표적인 농산물로 우리의 식생활에 없어서는 안되는 매우 중요한 식품으로 풋고추로 많이 애용하고 있으며 완숙된 홍고추는 건조 후 고춧가루 등으로 가공하여 여러 가지 식재료로 활용하고 있다. 건고추의 부산물로 발생하는 고추씨는 그 비율이 건고추의 25.2-25.8%, 조지방 함량이 18.1-29.3%[1,2] 정도 되어 고추씨기름으로 제조하여 활용하고 있다. 고추씨기름은 고추 특유의 향미를 가지고 있어 다양한 음식에 매콤하고 얼큰한 맛과 향을 내는 식재료로 자주 사용되는데 주성분은 linoleic acid로 68.2-72.3% 정도 함유하고 있으며 palmitic acid 12.8-16.2%, oleic acid 9.5-11.8% 그리고 myristic acid와 linolenic acid 및 신미성분인 capsaicin과 tocopherol이 소량 함유되어 있고 대두유와 비슷한 수준의 β-sitosterol, campasterol, stigmasterol, brassicasterol이 함유되어 있는것으로 보고되었다[3,4].

건고추는 2021년 기준 전체 채소재배면적에 대한 비율이 16.9%에 달할 정도로 많이 재배되고 있는데[5], 2022년 고추, 참깨, 고랭지감자 생산량 조사결과[6]에 의하면 고추 생산량은 68,984톤, 재배면적 29,770 ha, 10 a당 생산량이 232 kg으로 경북, 전남, 전북이 전국 생산량의 54.8%를 차지하고 있다. 재배면적과 생산량은 감소추세로 2017년까지 감소하다가 다소 증가하였지만 2013년에 비해 재배면적은 34.4%, 생산량은 41.4% 감소하였다.

고추는 재배과정에서 진딧물같은 해충과 역병, 탄저병,

*Correspondence to: Mi-Hui Son, Ansan Agricultural and Fishery Products Inspection Center, Gyeinggi-Do Institute of Health and Environment, Ansan 15507, Korea
Tel: +82-31-8008-9771, Fax: +82-31-438-5871
E-mail: amas82@gg.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.

흰가루병, 바이러스병 같은 병충해가 많이 발생하고[7] 있는데 이를 방제하기 위해 상당히 많은 농약을 사용하고 있다. 2022년 경기도보건환경연구원에서 경기도내 공영도매시장 및 마트에서 유통 중인 고추 213건을 검사한 결과 181건에서 농약이 검출되어 85.0%의 검출률을 보였다. 검출된 농약의 종류는 74종이었으며, 평균 검출농도는 0.43 mg/kg이었다. 한 건당 평균 3.5종의 농약이 검출되었고 최대 19종의 농약이 검출될 정도로 고추에는 많은 농약이 사용되고 있는 것으로 나타났으며 클로르페나피르, 플로니카미드, 테부코나졸, 아세타미프리드, 플룩사메타마이드, 아족시스트로빈, 피라클로스트로빈, 테트라코나졸과 같은 살충제와 살균제가 30회 이상 검출되었다. 이와같이 고추 재배과정에서 살포된 농약이 고추 표면이 아닌 씨에 침착되었을 경우 이를 가공한 고추씨 기름에도 잔류될 가능성이 많으며 식품 제조 및 조리과정에서 상당량이 제거된다고 할지라도 미량 남아 있을 수 있는 농약은 건강에 해를 끼칠 수 있어 식품위생상 관심있게 보아야 할 문제로 판단된다. 그러나 2021년 기준 생산량이 58톤에 불과하고[8] 판매액을 기준으로 했을 때 점유율은 0.03%로 전체 식용유지 시장에서 차지하는 비율이 미미한 편에 속해[9] 그 동안 중요한 관심의 대상이 아니었던 것으로 생각된다.

이러한 관계로 현재까지 고추씨기름에 관한 연구는 주로 지질성분[10] 및 향미유제조[11] 등 이화학적인 내용에 관한 것이 주를 이루었고 잔류농약과 같은 미량물질에 관한 연구는 매우 미진한 편이며[12] 유통중인 고추씨 기름에서의 잔류농약에 관한 연구는 아직 보고된 바 없다. 이에 본 연구에서는 온·오프라인에서 유통되고 있는 국산 및 수입산 고추씨기름의 잔류농약 모니터링을 실시하고 그 잔류수준을 파악함으로써 소비자가 안심하고 소비 할 수 있도록 안전성 확보를 위한 기초자료를 제공하고자 하였다.

Materials and methods

재료

2022년 8월부터 12월까지 중·대형마트 및 온라인에서 유통 중인 고추씨 기름 및 고추맛기름(향미유) 40건을 대상으로 하였다. 고추씨기름은 4건으로 모두 국내산이었고, 고추맛기름은 콩기름 및 옥수수기름에 수입산 고춧가루, 고추씨, 올레오레진파프리카, 올레오레진캡시컴 등을 배합하여 만든 제품으로 36건이었다.

표준품 및 시약

분석대상 농약은 GC-MS/MS로 분석가능한 boscalid 등 179종을 대상으로 하였다. 농약 표준품은 kemidas (Suwon, Korea) 제품을 구입하여 사용하였다. 추출용매인 acetonitrile (Honeywell Burdick & Jacson, Muskegon, MI, USA)은 HPLC급을 사용하였고 추출 및 정제는 CHROMAtific (Heidenrod, Germany)사의 Extraction salts (4 g $MgSO_4$, 1 g NaCl, 1 g Na_3Citrate, 0.5 g Na_2HCitrate)와 PSA-MIX-4EN (150 mg PSA, 150 mg C18, 900 mg $MgSO_4$) quick, easy, cheap, effective, rugged and safe (QuEChERS) kit를 사용하였다.

분석기기 및 조건

GC-MS/MS (TSQ9000, Themofisher scientific, Waltham, MA, USA)를 이용하여 정성 및 정량분석하였으며 분석조건은 Table 1과 같다. 시료의 혼합 및 추출을 위해 볼텍스 믹서(Scientific Industries, Bohemia, NY, USA)를 사용하였다. 원심분리기는 탁상형인 IST-4075R (Hanil SME, Anyang, Korea)를 사용하였다. 질소가스 발생장치는 Nitrostation (Labsolutions, Gwangmyeong, Korea)를 사용하였고 TurboVap LV (Biotage, Uppsala, Sweden)를 사용하여 시료를 농축하였다.

분석방법

시료 약 10 g을 50 mL 용량의 코니칼튜브에 넣고 acetonitrile 20 mL을 넣은 뒤 4,000 rpm에서 2분간 vortexing하였다. 4°C, 3,100 × g로 10분간 원심분리 한 후 -20°C에서 24시간 냉동하여 고추씨유를 냉동시켰다. 상층의 acetonitrile을 QuEChERS extraction salt Kit (4 g $MgSO_4$, 1 g NaCl, 1 g Na_3Citrate, 0.5 g Na_2HCitrate)가 담겨져 있는 코니칼튜브에 넣은 뒤 충분히 혼합하고 다시 4°C에서 10분간 3,100 G로 원심분리하였다. 상층의 acetonitrile 10 mL를 시험관에 넣고 40°C에서 질소 농축 후 acetonitrile 2 mL로 용해시켰다. 이 용액에 QuEChERS Purification Kit (150 mg PSA, 150 mg C18, 900 mg $MgSO_4$)를 넣고 30초간 vortexing한 후 0.2 μm 멤프레인필터(PTFE, 0.2 μm)로 여과하여 시험용액으로 하였다.

Table 1. Analytical condition of GC-MS/MS

Parameters	Condition			
Injection temp.	280°C			
Injection vol.	1 μL			
Injection mode	splitless			
Column	TG-5(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm)			
Flow rate	1.0 mL/min			
Oven temp.		Rate (°C/min)	Temperature (°C)	Hold (min)
	Initial		70	0
	1	20	160	0
	2	5	300	5
Detector temp.	Transfer line: 280°C Source temp.: 280°C			

유효성 검증

회수율 시험은 잔류농약이 검출되지 않은 고추와 대두유를 이용하여 고추씨기름을 제조한 후 유효성 검증용 시료로 사용하였다. 검출된 농약을 대상으로 시료에 표준용액을 0.01, 0.1, 0.5 mg/kg 수준으로 처리하여 각 5 반복 시험하여 측정하였고, 검량선의 직선성은 결정계수(coefficient of determination, R^2)로 확인하였다. 검출한계(limit of detection, LOD)와 정량한계(limit of quantification, LOQ)는 International Conference on Harmonization (ICH)[13]에 따라 3.3×σ/S (σ: The standard deviation of the response, S: The slope of the calibration curve)로 산출한 값을 검출한계로 하고 10×σ/S로 산출한 값을 정량한계로 하였다.

Results and Discussion

유효성 검증

고추씨기름에서 검출된 잔류농약을 중심으로 수행한 시험법의 유효성 검증결과는 Table 2와 같다. 검량선의 직선성(R^2)은 0.99이상, 검출한계는 0.003-0.005 mg/kg, 정량한계는 0.009-0.014 mg/kg 수준이었으며 회수율은 72.5-128.8%, 상대표준편차(relative standard deviation, RSD%)는 ±12.5% 이하로 나타났다. Boscalid와 deltamethrin을 제외하고 잔류농약분석법 실무해설서[14]에서 규정한 검량선의 직선성 R^2가 0.98 이상, >1-≤1000 μg/kg 처리수준에서 회수율 60-120%, RSD 18-32%이내를 충족하는 수준으로 나타났다.

고추씨유의 잔류농약 조사 결과

온오프라인에서 유통중인 고추씨기름 총 40건 대한 잔류농약 실태를 조사한 결과 Table 3 및 4와 같이 39건에서 14종의 농약이 검출된 것으로 나타났다. 검출범위는 0.01-2.16 mg/kg이었으며 주로 검출된 농약은 tebuconazole (36건), ethion (28건), difenoconazole (14건)이었다. 100% 고추씨기름에서는 10종의 농약이 27회 검출되었고 검출범

Table 2. LOD, LOQ, linearity and recovery rate of pesticides detected

Pesticides	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)	Concentration (mg/kg)	Recovery ±RSD (%)	Correlation coeffeicient (R^2)
Boscalid	0.003	0.009	0.01	123.7±9.7	0.9996
			0.1	125.8±10.8	
			0.5	126.9±11.7	
Bifenthrin	0.005	0.014	0.01	108.9±7.9	0.9995
			0.1	111.3±7.8	
			0.5	112.7±7.4	
Chlorpyrifos	0.003	0.010	0.01	105.3±8.1	0.9997
			0.1	104.7±8.6	
			0.5	106.4±7.2	
Chlorfenanpyr	0.004	0.012	0.01	111.5±8.1	0.9996
			0.1	114.9±8.6	
			0.5	115.9±8.2	
Deltamethrin	0.004	0.013	0.01	121.6±10.3	0.9997
			0.1	126.0±11.4	
			0.5	128.8±12.5	
Difenoconazole	0.003	0.010	0.01	92.2±5.1	0.9997
			0.1	91.7±4.3	
			0.5	92.6±6.2	
Ethion	0.004	0.011	0.01	102.8±6.2	0.9996
			0.1	110.8±7.7	
			0.5	109.8±5.5	
Fluopyram	0.004	0.013	0.01	106.1±8.8	0.9997
			0.1	111.1±8.2	
			0.5	111.8±7.8	

Table 2. (Continued) LOD, LOQ, linearity and recovery rate of pesticides detected

Pesticides	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)	Concentration (mg/kg)	Recovery ±RSD (%)	Correlation coeffeicient (R^2)
Fluquinconazole	0.004	0.011	0.01	113.6±6.4	0.9996
			0.1	114.3±5.9	
			0.5	115.8±6.7	
Fluxapyroxad	0.004	0.012	0.01	114.4±7.5	0.9996
			0.1	115.8±8.2	
			0.5	117.2±7.6	
Profenofos	0.004	0.012	0.01	91.6±6.9	0.9997
			0.1	95.9±8.6	
			0.5	99.6±7.2	
Tebuconazole	0.003	0.009	0.01	73.7±5.6	0.9997
			0.1	72.5±4.7	
			0.5	73.8±5.2	
Trifloxystrobin	0.004	0.013	0.01	81.5±6.2	0.9996
			0.1	82.6±6.9	
			0.5	83.3±6.4	

Table 3. Number of samples and range of concentration for pesticides detected in pepper seed oil (mg/kg)

Pesticide	No. of sample detected	Range of conc.	MRL*
Boscalid	4	0.11-0.15	3.0
Bifenthrin	3	0.02-0.08	1.0
Chlorfenanpyr	4	0.22-0.36	1.0
Deltamethrin	1	0.15	0.2
Difenoconazole	3	0.04-0.16	1.0
Diphenylamine	1	0.05	-**
Fluquinconazole	1	0.03	0.7
Profenofos	2	0.03-0.05	2.0
Tebuconazole	4	1.47-2.16	3.0
Trifloxystrobin	4	0.20-0.40	2.0
Total	27	0.02-2.16	

* MRL: maximum residue limits.
** -: No MRL.

Table 4. Number of samples and range of concentration for pesticides detected in pepper flavored oil (mg/kg)

Pesticide	No. of sample detected	Range of conc.	MRL*
Boscalid	1	0.10	3.0
Bifenthrin	5	0.01-0.10	1.0
Chlorpyrifos	1	0.05	1.0
Difenoconazole	11	0.01-0.03	1.0
Ethion	28	0.01-0.70	-**
Fluopyram	10	0.01-0.03	3.0
Fluxapyroxad	4	0.01-0.02	1.0
Tebuconazole	32	0.01-0.80	3.0
Trifloxystrobin	2	0.01-0.14	2.0
Total	94	0.01-0.80	

* MRL: maximum residue limits.
** -: No MRL.

위는 0.02-2.16 mg/kg 이었다. 고추맛기름에서는 9종의 농약이 94회 검출되었고 검출범위는 0.01-0.80 mg/kg 이었다. 국산 원료를 사용한 고추씨기름과 수입산 원료를 사용한 고추맛기름에서 검출된 농약의 종류는 약간 상이하게 나타났는데 이는 재배국가 및 지역의 차이에 의한 것으로 판단된다. 고추는 병충해에 약하고 기준이 설정된 농약만도 198성분에[15] 달할 정도로 농약을 많이 살포하는 대표적인 농산물로 최근 3년간 경기도내 유통 고추의 잔류농약 검출률을 살펴보면 2020년 63.7%, 2021년 68.4%, 2022년 85.0%에 달할 정도로 검출률이 매우 높은 작물이다[16-18]. 고추씨유에서 검출된 농약 중 boscalid, chlorfenanpyr, difenoconazole, fluopyram, fluxapyroxad, tebuconazole, trifloxystrobin은 경기도내 유통 중인 고추에서도 다빈도로 검출된 농약이다[18]. 고추맛기름에서 검출된 diphenylamine과 ethion은 국내 미등록농약이며 허용기준이 설정되지 않은 농약으로 diphenylamine은 1건에서 0.05 mg/kg 검출되었고 ethion은 28건에서 0.01-0.70 mg/kg 수준으로 검출되었다.

Ethion은 최근 10년간 경기도내 유통중인 농산물에서 검출이력이 없는 농약으로 정량한계 이하로 검출된 제품을 포함하면 중국산 고추원료를 사용한 대부분의 제품에서 검출된 것으로 나타나 고추씨유 및 고춧가루에서 ethion이 검출됐을 경우 중국산 제품으로 판단할수 있는 지표물질로 활용이 가능할 것으로 판단된다. 현재 유통중인 고추씨 기름에 관한 선행연구가 없어 본 연구 결과와 직접적으로 비교하기는 어려우나 이 등[12]의 보고에 의하면 노지재배 고추에 difenoconazole을 안전사용기준 보다 5배 높은 농도로 살포 후 수확한 생 홍고추의 difenoconazole의 잔류량은 4.43 mg/kg이었고 고추씨 기름에서의 잔류량은 0.0263 mg/kg이라고 보고한 바 있다. 이와같이 고추에 살포된 농약이 수세 및 기름 제조과정에서 대부분 제거된다고 하더라도 압착방식으로 제조하는 고추씨기름에 많은 종류의 농약이 잔류할 가능성이 있기 때문에 앞으로 꾸준한 추적 조사가 필요할 것으로 판단된다.

국문요약

2022년 8월부터 12월까지 시중에서 유통되는 고추씨기름 4건과 고추맛기름 36건에 대한 잔류농약 실태를 조사 하였다. 총 40건의 시료에 대해 179종의 농약을 모니터링한 결과 39건에서 14종의 농약이 검출되었으며 검출범위는 0.01-2.16 mg/kg이었다. 고추씨기름에선 10종의 농약이 27회 검출되었고 검출범위는 0.02-2.16 mg/kg 이었으며 고추맛기름은 9종의 농약이 94회 검출되었고 검출범위는 0.01-0.80 mg/kg 이었다. 가장 빈번하게 검출된 농약은 tebuconazole, ethion, difenoconazole이었으며 중국산 원재료를 사용한 제품에서 ethion이 다수 검출되었다. 국내 미등록 농약인 ethion은 경기도에서 최근 10년간 검출된 적이 없는 농약성분으로, ethion이 검출시 중국산 제품으로 판단할수 있는 지표물질로 활용이 가능할 것으로 사료된다. 고추는 농약이 많이 사용되는 대표적인 농산물 중 하나로, 고추씨로 전이된 농약이 제거되지 않을 경우 고추씨기름에서 다양한 종류의 농약이 검출될 확률이 매우 높다. 따라서 고추씨기름의 안전성을 보장하기 위해선 지속적인 연구조사가 필요할 것으로 사료된다.

Conflict of interests

The authors declare no potential conflict of interest.

ORCID

Mi-Hui Son https://orcid.org/0000-0002-3841-4861
Jae-Kwan Kim https://orcid.org/0000-0002-7844-8062
You-Jin Lee https://orcid.org/0000-0002-4258-0459
Ji-Eun Kim https://orcid.org/0000-0002-5552-4165
Eun-Jin Baek https://orcid.org/0000-0003-2886-0603
Byeong-Tae Kim https://orcid.org/0000-0002-2812-2240
Myoung-Ki Park https://orcid.org/0000-0002-9056-5499
Yong-Bae Park https://orcid.org/0000-0003-2596-8520

References

1. Kim, H.A., Kim, B.C., Kim, Y.K., Quality characteristics of the sausages added with pepper seed powder and pepper seed oil. *Korean J. Food & Cookery Sci.,* **29**, 283-289 (2013).
2. Ku, K.H., Choi, E.J., Park, J.B., Chemical component analysis of red pepper (capsicum annuum L.) seeds with various cultivars. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.,* **37**, 1084-1089 (2008).
3. Kim, B.J., Ahn, M.S., The physico-chemical properties of korean red pepper seed oil by species and dried methods. *Korean J. Soc. Food. Sci.*, **14**, 375-379 (1998).
4. Choi, Y.J., Ko, Y.S., Studies on the lipid components of red pepper seed oil. *Human Ecology Res.*, **28**, 31-36 (1990).
5. Gyeongsangbuk-do Agricultural Reserch & Extension Services, (2023, August 28). Pepper cultivation manual. Retrieved from https://www.gba.go.kr/index.do?menu_id=00000146
6. Statistical Korea, (2023, August 28). Results of the 2022 production survey of red peppers, sesame seeds and highland potatoes(press release). Retrieved from https://www.kostat.go.kr/board.es?mid=a10301080100&bid=228&act=view&list_no=421949
7. Park, K.S., Major diseases by crop–red pepper. *Life and Agrochemicals*, **248**, 44-45 (2009).
8. Statistics Korea, (2023, August 28). Edible oils and fats permitted by city, county and district. Retrieved from https://kosis.kr/statHtml/statHtml.do?orgId=145&tblId=TX_14503_A027&vw_cd=MT_ZTITLE&list_id=145_14503_008_001&seqNo=&lang_mode=ko&language=kor&obj_var_id=&itm_id=&conn_path=MT_ZTITLE
9. Statistics Korea, (2023, August 28). Domestic sales amount of pepper seed oil. Retrieved from https://kosis.kr/statHtml/statHtml.do?orgId=145&tblId=TX_14503_A055
10. Choi, Y.J., Ko, Y.S., Studies on the lipid components of red pepper seed oil. *J. Korean Home Econ. Assoc.,* **28**, 31-36 (1990).
11. Koo, B.S., Kim, D.S., Development of the seasoning oil for replacing red pepper seed oil: Manufacturing of red pepper seasoning oil. *Korean J. Food Preserv.,* **11**, 142-147 (2004).
12. Lee, M.G., Kim, J.S., Pesticide residues in chili pepper seeds and their transfer into the seed oil. *Korean J. Food Sci. Technol*., **48**, 317-322 (2016).
13. International Council for Harmonisation of Technical Requirements for Pharmaceuticals for Human Use (ICH), (2023, August 28). Validation of analytical procedures: text and methodology Q2(R1). Retrieved from https://database.ich.org/sites/default/files/Q2_R1__Guideline.pdf
14. Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), Analytical practices manual for pesticide residues in foods, 6th ed, MFDS, Cheongju, Korea (2023).

15. Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), (2023, July 11). Residue information. Retrieved from https://residue.foodsafetykorea.go.kr/prd/mrl
16. Gyeonggi Provincial Health and Environment Research Institute, 2022. 2021 Gyeonggi Province Agricultural Products Residual Pesticide Statistical Yearbook, Suwon, Korea, pp. 27-31.
17. Gyeonggi Provincial Health and Environment Research Institute, 2023. 2022 Gyeonggi Province Agricultural Products Residual Pesticide Statistical Yearbook, Suwon, Korea, pp. 32-36.
18. Gyeonggi Provincial Health and Environment Research Institute, 2021. 2020 Gyeonggi Province Agricultural Products Residual Pesticide Statistical Yearbook, Suwon, Korea, pp. 35-39.