

2010년 부산지역 유통 고춧가루의 농약 잔류실태 조사연구

김현진[†] · 조현철 · 이주현 · 구평태 · 나영란 · 이인숙 · 김경아 · 황인영 · 김찬희
농산물검사소

A Study on the Pesticide Residues of Circulating Pepper powder in Busan Area(2010)

Hyeon-Jin Kim[†], Hyeon-Chul Cho, Ju-Hyeon Lee, Pyeong-Tae Ku, Young-Ran Na, In-Suk Lee,
Kyeong-A Kim, In-Young Hwang and Chan-Hee Kim
Office of Agricultural Products Inspection

Abstract

This study was conducted to monitor the pesticide residues of pepper powder and pepper in busan. Pepper leaves, pepper, dried pepper and pepper powder were analyzed by GC/MSD, GC and UPLC. As result, the detection rate was found to be the highest in pepper leaves(66.6%). Dried pepper and powdered pepper (40%) were next. The lowest detection rate was marked in pepper(16.3%). Pesticides detected in samples were 11 components. Tebuconazole was the most frequently detected pesticide(15 times). Chlorfenapyr was detected 7 times, and procymidone was detected 6 times. Pesticide detected rate was 16.4% in samples collected in traditional market. It was lower than that of in large retail market(43.9%). But there were no samples that exceeded MRLs.

Key words : Pepper powder, Dried pepper, Pepper, Pesticide Residues

서 론

농약은 농작물 재배를 위한 농경지의 토양 및 종자를 소독 하거나, 작물 재배기간 중 발생하는 병해충으로부터 농작물을 보호하거나, 저장 농산물의 병해충을 방제하기 위한 목적으로 사용하는 모든 약제를 말한다. 또한 농작물의 생육을 촉진 또는 억제하고 낙과를 방지하거나 착색 등을 좋게 하여 농산물의 품질을 향상시키는 약제와 이들 약제의 효과를 증진시키기 위하여 사용되는 전착제 등 약효증진제도 농약으로 규정하고 있다¹⁾. 이런 농약은 일정 기간 작물체에 잔류하여 약효를 지속시키는 반면 생산물에 잔존되어 식품의 오염원이 되기도 한다.

최근 신선하고 안전한 농산물이 웰빙식품으로 인식됨에 따라 채소류의 소비가 증가하고 있지만²⁾⁻⁵⁾, 농약 살포에 대한 우려가 높고 농산물의 안전성과 관련해 국내외 여건 및 소비자의 소비의식이 변화함에 따라 안전성을 확보하지 못해 불신

이 따르고 있다^{4,5)}.

고추는 한국인의 식생활에 중요한 위치를 차지하고 있는 채소원예작물로 capsanthin 등의 카로테노이드계 색소와 capsaicin등의 매운맛을 갖고 있기 때문에 식품에 첨가하면 식품의 색을 다양하게 할 뿐 만 아니라 냄새와 맛을 크게 증진시키는 효과를 가지고 있어⁶⁾ 가장 많이 소비되는 채소 중 하나로 꼽히는데, 일반적으로 8월-10월 사이에 수확되는 고추는 작물 특성상 연속 수확되기 때문에 농약 안전 사용기준을 지키기 어려워 잔류농약 검출률이 일반 과채류에 비해 높은 것으로 알려져 있다.

고추는 수분함량이 많아 저장성이 떨어지는데 고춧가루는 이런 고추를 건조한 다음 건조고추 형태로 저장했다가 필요에 따라 가루로 분쇄한 것으로⁷⁾ 매운맛의 조미향신료로 쓰이고, 김치 젓갈, 고추장 등의 가공저장식품의 중요한 원료로 쓰이고 있다. 소비자의 안전농산물에 대한 욕구로 신선농산물에 대한 농약 잔류 모니터링은 비교적 활발히 이루어지고 있으나

[†]Corresponding author. E. mail : friend0033@korea.kr
Tel : +82-51-666-6855, Fax : +82-51-666-6857

건조 또는 저장 등의 가공과정을 거친 건조농산물에 대한 연구는 미미한 상태이다. 또한 서울시 유통 건조농산물 중의 농약 잔류 실태 연구에 따르면 건조 엽채류보다 건조 과채류에 농약잔류빈도가 높고 그 중 건조고추에서 검출률이 높은 것으로 나타났고⁸⁾, 또한 세척에 의한 농산물 중 농약의 제거율을 실험한 여러 가지 연구에서^{9,10)} 알 수 있듯 농산물은 세척을 통해 잔류된 농약의 상당부분을 제거할 수 있는 것과는 달리 고춧가루는 그 특성상 세척이 불가능하기 때문에 고춧가루의 잔류농약 실태를 파악하는 것이 중요하다 판단되어 본 연구를 수행하였다.

재료 및 방법

실험재료

대상작물

본 실험에 사용된 대상작물은 부산시내의 재래시장 및 대형 할인점에서 구매하였으며 실험대상은 Table 1에 나타내었다.

시약 및 농약 표준품

시료의 전처리에 사용한 acetonitrile, acetone, n-hexane 및 dichloromethane 용매는 Merck (Germany)사의 GC분석용 시약을 사용하였고, 무수 Na₂SO₄, NaCl, NH₄Cl 은 Merck (Germany)사의 분석용 시약을 사용하였다. 정제 칼럼은 Waters (Ireland)사의 florisil Sep-Pak cartridges 및 NH₂ cartridges를 사용하였다.

농약표준품은 식품의약품안전청으로부터 분양받은 표준원액을 사용하였고, 표준용액은 각각의 농약표준원액에 acetone, n-hexane 및 acetonitrile 로 희석하여 분석기기 검출 적정 농도로 맞추어 사용하였으며 농약 분석대상 항목은 172항목의 농약성분을 대상으로 하였다.

실험방법

농약 잔류량 측정

농약이 처리된 대상 작물들의 농약 잔류량 측정에 있어 전 처리는 기본적으로 식품공전의 다중농약다성분시험법에(Fig.

1) 따랐다. 고추 및 고춧잎은 50 g (건고추 및 고춧가루는 시료 10g에 물 30 mL을 넣고 2시간 방치)에 acetonitrile 100 mL를 가해 homogenizer로 3000 rpm으로 2분간 마쇄 추출하였다. 여기에 NaCl 20 g을 넣고 10분간 진탕 후 -20℃ 냉동실에 1시간 정치 후 상등액 20 mL를 취하여 진공회전농축기(40℃ 이하)에서 농축하여 acetonitrile를 제거 후 20% acetone 함유 hexane 2mL에 재용해하여 SPE(Solid Phase Extraction)정제용 시료로 사용하였다. Florisil cartridge(Sep-pak vac 3 cc, Waters)에 hexane 5mL를 가해 conditioning한 다음 시료 2 mL를 전개 후 20% acetone 함유 hexane 5 mL로 용출시켰다. 용출액을 TurboVap LV evaporator로 농축시킨 후 20% acetone 함유 hexane 1 mL로 재용해하여 Table 2와 같은 조건으로 분석하였다. 분석장비 중 GC/MSD(Mass Selective Detector, Agilent(HP)사, USA)는 농약 검출여부 확인, GC/ECD[Electron Capture Detector, Agilent(HP)사, USA]로는 정량 분석하였다.

결과 및 고찰

시료유형별 농약잔류실태

고춧잎, 고추, 건고추 및 고춧가루의 검출된 잔류농약은 Table 3에 나타내었다. 고춧잎은 총 2건의 시료 중 2건 모두에서 잔류농약이 검출되었으며 Chlorfenapyr의 검출량은 0.3-0.4 mg/kg으로 기준이 7.0 mg/kg 보다 낮았다. 그리고 Procymidone은 1.2 mg/kg이 검출되었으며 기준인 5.0 mg/kg이하였다. 이는 우리원에서 2006년은 3건중 2건에서 잔류농약이 검출되었고 1건이 기준을 초과하였으며, 2007년도 검사건수 2건 중 1건에서 잔류농약이 검출되고 1건이 기준을 초과하여 총 검출률 80%, 기준초과율은 40%로 고춧잎에서의 잔류농약 검출률이 높은 것으로 나타났다.

고추는 총 49건 중 8건에서 잔류농약이 검출되었으며 검출률은 16.3%이었다. 검출된 농약에는 고춧잎에서 검출된 Procymidone과 Chlorfenapyr가 포함되어 있었는데 이는 고추의 병해충 방제를 위해 살포된 농약이 고춧잎에 함께 살포된 후 잔류된 것으로 보인다.

Table 1. Detailed distribution of samples investigated

Type Of Sample	Total	Traditional Market	Large Retail Market
Pepper leaf	3	2	1
Pepper	49	28	21
Dried pepper	10	9	1
Pepper powder	50	34	16

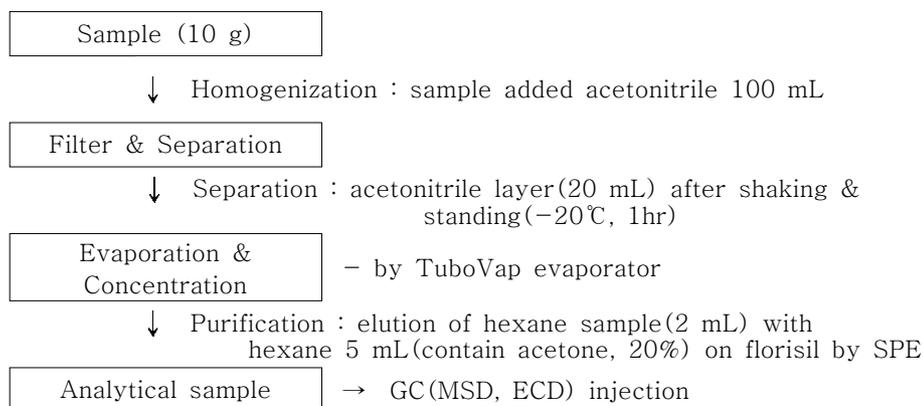


Fig. 1. Schematic diagram of sample preparation for analysis of pesticides.

Table 2. Analytical condition of GC/MSD and GC/ECD

	GC (MSD)	GC (ECD)
Instruments	Agilent Technologies 6890GC / 5973MSD	Agilent Technologies 6890 series II
Column	HP-5MS 30 m×0.25 mm×0.25 μm	HP-5 30 m×0.25 mm×0.25 μm
Oven	120°C (1 min) 5°C/min 200°C (1 min) 5°C/min 270°C (10 min)	120°C (1 min) 5°C/min 200°C (1 min) 5°C/min 270°C (10 min)
Injector(Inlet) Temp.	250°C	260°C
Detector(Aux) Temp.	-	280°C

Table 3. Number of sample pesticide detected and name of detected pesticides according to place

Place	Sample	No. Of S.A.	No. of pesticide detected S.A.	Name of detected pesticide
Traditional market	Pepper leaves	2	2	Chlorfenapyr(2), Procymidone(1)
	Pepper	28	2	Procymidone(2)
	Dried pepper	9	3	Kresoxim-methyl(1), Fenvalerate(1), Pyraclostrobin(1)
	Pepper powder	16	2	Tebuconazole(2)
Large retail market	Pepper leaves	1	-	-
	Pepper	21	6	Chlorfenapyr(2), Procymidone(3), Fludioxonil(1)
	Dried pepper	1	1	Pyraclostobin(1)
	Pepper powder	34	18	Chlorfenapyr(3), Boscalid(1), Cypermethrin(3), Iprodione(1), Prothiofos(1), Pyraclostrobin(2), Tebuconazole(13)

건고추와 고춧가루에서 가장 빈번하게 검출되는 농약은 Tebuconazole로 이는 진균 방제 목적으로 사용되며 1990년 독일의 Bayer사에서 개발한 Triazole계 살균제이다. 균사의 ergosterol 생합성을 저해하는 작용을 하여 농작물의 흰가루병, 부제병, 지베렐린병, 흑수병, 점무늬병 등에 대한 방제효과를 나타내는 것으로 알려져 있다¹²⁾. 임신한 rat에 Tebuconazole을 투여 후 태어난 새끼들을 조사한 결과, 암컷 rat는 남성화하고, 수컷 rat는 젖꼭지가 달리는 여성화가 관찰되었으며¹³⁾, 신경 시냅스 결손이 나타난다는 보고가 있다¹⁴⁾. 고추는 생육초기에 필요에 따라 우선 풋고추로 수확하거나, 혹은 남겨 두었다가 건조용으로 수확하는 방법을 일반적으로 실시하는 연속수확작물¹⁾이다. Tebuconazole은 일반적으로 고추의 생육 전기보다는 후기에 주로 사용하는 농약이기 때문에 고춧가루에서 검출률이 높은 것으로 생각되며¹⁵⁾, 수확 시기에 따라 농약이 추가적으로 살포되는 것을 알 수 있었다.

Chlorfenapyr는 곤충 체내에서 미토콘드리아의 인산화반응을 저해하여 독성작용을 일으켜 살충효과를 나타내는 살충제로서 Pyrethroids계 농약에 대한 저항성 해충을 방제하는 pyrrole계 살충제로 알려져 있는데 이는 고춧잎, 고추, 고춧가루에서 모두 검출되어 자주 사용되는 농약 중 하나임을 알 수 있었고, 합성피레스로이드계 농약으로 응애방제에 효과를 보이며 과채류에 많이 사용되는 것으로 알려져 있는 Cypermethrin 또한 빈번히 검출되었다¹⁶⁾.

Pyraclostrobin은 스트로빌루린계 살균제로 고추의 탄저병 방제에 사용되면 수확 2일전까지 사용할 수 있는데 이 농약 또한 주로 생육후기에 사용하므로 고추에서 보다 고춧가루에서 많이 검출이 되는 것으로 생각된다.

검출된 농약 중 Fenvalerate, Boscalid, Pyraclostrobin은 건조고추에 대한 기준이 설정되어 있지 않은 성분으로 건조농산물 잠정기준원칙에 의거하여 기준이 설정되어 있지 않은 건조농산물은 그 원료가 되는 신선 농산물의 기준에 수분함량을 고려하여 적용하도록 하고 있는데 이번 연구에서는 모두 잔류허용기준 이하로 검출되었다.

수거장소별 농약잔류실태

시료는 임궁 및 반여도매시장, 사상구의 새벽시장, 동래구

동래시장, 부산진구 부전시장, 북구 구포시장 등 재래시장에서 구매한 것과 부산시 대형마트 및 백화점에서 구매한 것으로 나누어 잔류농약 실태를 파악해 보았다.

재래시장의 고추는 28건 중 7.1%에 해당하는 2건에서 잔류농약이 검출되었고 대형마트에서 구매한 시료는 21건 중 28.5%에 해당하는 6건에서 농약이 잔류하고 있는 것으로 나타나 4배가량 검출이 많이 되는 것으로 나타났는데 이는 보관온도와 상태와 관련 있는 것으로 생각된다. 햇빛, 강우, 바람 등의 외부 환경여건에 의하여 분해 소실되는 양이 비교적 많은 야외조건에 비해, 저온 저장고는 저온과 압 조건의 유지로 잔류 농약의 분해의 진행이 느리며¹⁷⁾, 상온에서 보관할 때보다 저온보관 할 때 약제의 분해속도가 느려 저장조건 및 기간에 따라 작물 중 농약 잔류량이 차이가 있다고 하였다¹⁸⁾. 이 연구들로 미루어 볼 때 재래시장에서 포장되지 않은 상태로 실온에서 보관되는 고추가 대형마트에서 포장된 상태로 냉장 보관 되는 고추에서 잔류농약의 분해가 보다 활발히 이루어진 것으로 생각된다.

원산지별 농약잔류실태

수입산은 대부분 건고추가 아니라 고춧가루의 형태로 판매되고 있었으며 베트남산은 일부 건고추의 형태로 판매되고 있었다. 수입산 건고추는 베트남산으로 잔류된 농약의 검출은 없었으며, 고춧가루 형태의 베트남산 2건과 중국산 6건에서도 역시 농약의 검출은 없었다.

국산의 경우 경북 안동, 경북 영양, 경북 봉화, 경북 의성, 전북 정읍에서 생산되었으며, 건고추 9건 중 44.4%에 해당하는 4건에서, 고춧가루 42건 중 47.6%인 20건에서 잔류농약이 검출되었다. 농약이 검출된 시료는 모두 국내산이었는데 이는 비교적 수입, 유통되는 과정이 비교적 긴 수입산에서 잔류된 농약이 소실한 것으로 추정된다. 그러나 고춧가루의 안전성문제는 비단 잔류농약만 국한된 문제가 아니라 수분, 회분, 산불용성회분, 위화물, 곰팡이수, 타르색소의 검출 여부 등 검증되어야 한 부분이 남아 있는 만큼 어느 것이 더 안전하다 혹은 안전하지 않다라고 단정 지을 수 있는 부분은 아니라고 생각된다.

Table 4. Number of sample pesticide detected and name of detected pesticides according to producing area

Producing area	Sample Type	No. Of S.A.	No. of pesticide detected S.A.	Name of detected pesticide
Imported	Dried pepper	1	0	-
	Pepper powder	8	0	-
Domestic	Dried pepper	9	4	Kresoxim-methyl(1), Fenvalerate(1), Pyraclostrobin(2)
	Pepper powder	42	20	Chlorfenapyr(3), Boscalid(1), Cypermethrin(3), Iprodione(1), Prothiofos(1), Pyraclostrobin(2), Tebuconazole(15)

결 론

본 연구는 재래시장과 대형마트에서 유통되고 있는 고추, 건고추, 고춧가루를 대상으로 수행되었다.

시료유형별로는 고춧잎의 66.6%에서 잔류농약이 검출되어 검출률이 가장 높았고, 건고추와 고춧가루는 40%의 검출률을 보여 그 뒤를 이었고, 고추는 16.3%에서 잔류농약이 검출되어 가장 적은 검출률을 보였다. 검출된 농약성분은 총 11종류로 Tebuconazole이 15회 검출되어 가장 많이 검출된 성분이었으며, Chlorfenapyr 7회, Procymidone이 6회로 그 뒤를 이었다. 수거장소별로 보면 재래시장은 16.4%의 검출률을 보였고, 대형마트는 43.9%의 검출률을 보여 대형마트에서 판매되는 시료에서 잔류농약의 검출이 더 높은 것으로 확인되었다. 그리고 검출된 시료는 모두 국내산이었으나 잔류농약허용기준을 초과하여 검출된 농약은 없었다.

참 고 문 헌

- 정영호, 김장억, 김정한, 이영득, 임치환, 허장현(2006) 최신 농약학. 시그마프레스 pp.1.
- 2007년 농림업 주요통계, 농림부, pp.290~500(2007).
- 2006 채소류 생산 실적, 농림부, pp.1~102(2006).
- 2006 주요 채소류 소비패턴, 농산물유통공사, pp.22~25.
- 농림부, 친환경농산물 소비자 신뢰도 제고 방안. 미래농정 연구원, pp.5~12.
- 주현규, 김상수, 사동민 건조조건에 따른 고추의 색도와 향기성분의 변화. *J. Oriental Bot. Res* 8(2):pp.115~125(1995).
- Kwon D. J and J. H. Kim, H. K. Kim, M. H. Park Establishment of longterm storage condition of fresh red pepper paste. *Korean J. Food Sci, Technol.* 22: pp.415~420(1990).
- 김성단, 김복순, 박성규, 김미선, 조태희, 한창호, 조한빈, 최병헌 서울시 유통 건조농산물 중의 농약 잔류 실태 연구. *한국식품과학회지.* 29:pp.114~121(2007).
- 이미경, 이서래, 국내 식품 중 유기인계 잔류농약의 위해성 평가. *한국식품과학회지.* 29(2):pp.240~248(1997).
- 이미경 감귤과피를 이용한 기능성 식품 중 유기인계 농약의 잔류기준 설정. *한국환경농학회지.* 18(4):pp.349~354 (1999).
- Elkins, W. R., R. P. Farrow and E. S. Kim The effect of heat processing and storage on pesticide residues in spipech and aprocots. *J. Agric. Food Chem.* 20:pp.286~291(1972).
- Tomlin, D. S., The pesticide manual, 12th ed., British Crop Protection Council, UK.(2000).
- Taxvig, C., Vinggaard, A.M., Hass, U., Axelstad, M., Metzdorff, S., Nellemann, C., Endocrine disrupting properties in vivo of widely used azole fungicides, *Int. J. Androl.*31(2), pp.170~177(2008).
- Moser, V. C., Barone, S. Jr., Smialowicz, R.J., Harris, M. W., Davis, B. J., Overstreet, D., Mauney, M., Chapin, R. E., The effects of perinatal tebuconazole exposure on adult neurological, immunological, and reproductive function in rats, *Toxicol.Sci.*, 62(2), pp.339~352(2001).
- 농약공업협회(2004).
- Oh, K. S. and Y. B. Ihm, H. K. Oh, B. M. Lee, K. S. Kyung, N. S. Kim, J. W. Kim, G. H. Ryu Survey on pesticide usage for the develoment of pesticide use indicator in fruit vegetables. *Korean J. Pestic. Sci.*7:pp.66~73(2003).
- 송병훈, 김기열, 최용문, 전홍용, 김기홍 대미 수출배 방제력 개선 및 안전성 연구, 농약연구소 시험연구보고서, pp.435~438(1993).
- 이용재, 고팡용, 원도준, 길근환, 이규승 복숭아의 재배 및 저장기간 중 Procymidone, Chlorpyrifos 및 Cypermethrin의 잔류량 변화. *한국환경농학회지.* 22:pp.220~226(2003).