농약과학회지 (Korean J. Pestic. Sci.)
Vol. 22, No. 1, pp. 54-61 (2018)
Open Access https://doi.org/10.7585/kjps.2018.22.1.54

Online ISSN 2287-2051
Print ISSN 1226-6183

ORIGINAL ARTICLES

전북지역 생산단계 수삼의 잔류농약 실태조사 및 위해성 평가

임진희* · 김규랑 · 임효진 · 황경국 · 김동호
국립농산물품질관리원 전북지원

Monitoring and Risk Assessment of Pesticides Residues in Pre - Harvest Ginseng (*Panax ginseng* C. A. Meyer) in Jeollabuk-do

Jin Hee Lim*, Gyu lang Kim, Hyo Jin Lim, Koung Guk Hwang and Dong Ho Kim
National Agricultural Products Quality Management Service, Jeonju, 54853, Korea

(Received on November 21, 2017. Revised on March 13, 2018. Accepted on March 15, 2018)

Abstract This study was done to investigate the pesticide residues of ginseng cultivated in Jeollabuk-do from 2009 to 2016. The total number of samples were 1,942 cases in the production stage and 189 compounds for pesticides. These were analyzed by multi-residue Analytical method using GC-ECD/NPD and LC-UVD/FLD. There were 680 cases detected the pesticide residues. Among the 1,942 samples, residual pesticides were detected in 680 samples. The ratio of detection was 25~46% and the average was 36%. 31 pesticides were detected in ginseng, and Tolclofos-methyl was the most frequently detected in 525, followed by Azoxystrobin 80, Thifluzamide 43, Boscalid 22, Difenoconazole 17 and Cypermethrin 13. In addition, 10 components that do not have safety guideline for ginseng, including Chlorpyrifos, Diazinon, and Procymidone, were detected. The rate of two or more compounds detectded was 17%. The total number of samples detected over MRLs was 40 cases which was 2.1% on average. And Tolclofos-methyl was detected 15 times and the concentrations were in the range of 0.36 to 3.55 mg/kg. Followed by Boscalid 5 times, 0.44-2.05 mg/kg, Cypermethrin 5 times, 0.19 to 6.14 mg/kg, and Azoxystrobin 5 times, and 0.20 to 0.43 mg/kg. The risk index for Tolclofos-methy was 1.7×10^{-4}% and the detected over MRLs was 1.8×10^{-1}%. Although the result of the risk assessment is low, safety management should be continuously carried out considering the steady increase in the pesticide ratio of detection.

Key words Ginseng, Residue Pesticide, MRLs, ADI

서 론

인삼(*Panax ginseng* C. A. Meyer)은 면역증진, 항암활성, 신경안정 등의 다양한 효능을 가지고 있어 꾸준히 재배되고 있는 우리나라의 대표적인 특산물이며 건강기능식품이다(Park, 1996). 식물학적으로 다년생 초본식물로 4~6년을 재배하는 등의 영농특성으로 여러 가지 병해충에 노출될 수밖에 없으며 모잘록병, 뿌리썩음병 등의 병해와 굼벵이류, 뿌리혹선충, 땅강아지류의 충해를 방지하기 위해서 농약의 사용이 필수적이다(Kim, 2007). 최근 들어 친환경 농업확대와 농산물에 대한 안전관리 강화 등으로 농약 사용량이 증가하지 않는 수준이지만 여전히 실효성 있는 관리가 필요한 실정이다(농림축산식품부 농기자재정책팀, 한국작물보호협회, 2015). 인삼 재배지역은 1990년대 중반까지 금산 등 주산지 중심으로 한정되어 있었으나 연작 장해에 다른 경작지 부족으로 전국으로 확대되었으며 그 중에서도 전북의 고창지역으로 재배면적이 급증하고 있는 추세이다. 전라북도의 인삼 재배면적은 1,715 ha로, 전국의 약 12%이며, 생산량은 3,157톤으로 전국의 15% 수준으로 비교적 높은 편이다(2015. 인삼통계자료집 시 · 도별인삼재배면적, 농림축산식품부 원예산업과).

현재 인삼에 사용할 수 있도록 등록된 농약은 살균제 클로로탈로닐 · 테부코나졸 수화제를 포함한 약 170품목이다

*Corresponding author
E-mail: anoldmu@korea.kr

(작물보호제지침서, 작물·병해충별 적용농약, 한국작물보호협회, 2017). 인삼(건조품)의 잔류농약허용기준은 보건복지부 고시에 의하여 1995년도에 처음 설정되었고 이후 식품의약품안전청 고시 2004-18호를 추가 고시하면서 인삼제품에 대한 27종의 농약 기준 및 규격이 설정되었다. 이후에도 인삼에 대한 기준설정 사업이 지속되면서 2007년도에 33성분, 2008년에 34성분, 2009년에 60성분이었으며 현재는 iminoctadin 외 87성분으로 증가되었다(식품공전 식품의 기준 및 규격 2017-57호, 별표3 농산물의 농약 잔류허용기준, 식품의약품안전처, 2017). 미국의 경우는 인삼에 대한 잔류농약 허용기준이 20성분으로 설정되어 있으며 근채류 포함하여 61개 성분이 설정되어 있으며, 대만은 근채류에 71개 성분에 대해 허용기준이 설정되어 있다. 살균제 tolclofos-methyl 성분은 국내 잔류허용기준이 2010년까지 0.3 mg/kg이었으나 2011년부터 1.0 mg/kg으로 변경 고시 되었다. 국립농산물품질관리원은 인삼 안전성조사 초기 단계인 2007년에 인삼에 대해서 잔류농약 31 성분을 분석하였으며, 2008년에 41, 2010년에 186, 2011년에 189성분으로 점차 확대하여 현재까지 189성분에 대한 안전성조사를 실시하고 있다. 최근에도 인삼의 잔류농약 성분확대와 효율적인 분석을 위하여 질량분석기 GC-MS/MS와 LC-MS/MS를 이용한 QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe) 분석법 개선 등의 연구가 이루어지고 있다(Choi, 2010).

잔류농약 모니터링 사업은 식품의약품안전처, 국립농산물품질관리원, 보건환경연구원 등의 국가기관과 민간연구소 등에서 지속적으로 수행하여 보고되고 있다(Kim et al., 2008). 우리나라뿐만 아니라 유럽연합의 각 회원국에서도 자국의 여건에 따라 대상 농약과 작물을 선정하여 잔류농약 분석을 한 후 결과를 발표하고 있으며, 일본의 경우에는 후생노동성에서 식품 중 잔류농약의 안전성 조사를 실시하고 있다(Kim et al., 2010). 이처럼 농약에 대한 소비자의 불신을 해소하고 안전한 농산물 생산을 위하여 일반 농산물에 대한 잔류농약 모니터링 및 위해성 평가는 여러 기관에서 실시하고 있지만 인삼의 잔류농약 모니터링 연구는 다소 미흡한 실정이다. 또한 인삼의 주요 생산 및 소비 국가가 아시아에 편중되어 있고 우리나라와 중국의 일부 기관에서만 인삼에 대한 잔류농약 연구가 진행되고 있어 안전성 확보의 근거자료가 부족한 현실이다(Noh et al., 2012). 따라서 국립농산물품질관리원 전북지원에서 실시한 인삼 안전성조사 결과를 바탕으로 인삼의 잔류농약 위해성을 평가하여 인삼의 안전관리 기초 자료로 제시하고, 소비자에 대한 인삼에 대한 농약의 안전성과 신뢰성을 확보하고자 평가 분석을 수행하였다.

Weighing	30 g of sample in a polyethylene bottle
↓	
Homogenization	Add 90 ml of Acetonitrile and grind for 3 minutes at 5,000 rpm in a homogenizer
↓	
Centrifugation	After 20 ~ 30g of NaCl was added, shaken in a shaker for 30 minutes and Centrifuged Centrifugation at 3,000 rpm
↓	
Concentration	1) GC: 45 ml of the supernatant was concentrated and then re-dissolved with 3 ml of methylene chloride containing 5% methanol 2) HPLC: 12 ml of the supernatant was concentrated and then re-dissolved with 2 ml of methylene chloride containing 5% methanol
↓	
Clean up	1) GC - SPE cartridge(Amino-propyl, 2 g) conditioning : methylene chloride 5 ml - 2 ml of the sample solution is taken, and 6 ml of methylene chloride containing 5% methanol - After concentration, redissolve in 2 ml of acetone and analyze by instrument (ECD, NPD) 2) HPLC - SPE cartridge(Amino-propyl, 2 g) conditioning : methylene chloride 5 ml - 1 ml of the sample solution was loaded and eluted with 6 ml of methylene chloride containing 5% methanol - After concentration, redissolve in 1 ml of acetonitrile and analyze by instrument (UVD, FLD) ※ Dilution : GC , HPLC 0.2

Fig. 1. The serial processes of the sample preparation for injection.

재료 및 방법

시료 및 대상성분

시료는 2009년부터 2016년까지 전라북도에서 재배된 인삼 중 국립농산물품질관리원 전북지원의 안전성조사 대상으로 주로 3-6년근의 출하를 앞두고 있는 수삼이었으며, 분석성분은 식품의약품안전처 고시 제 2015-78호의 다종농약다성분 분석법 제 2법에 제시된 기체크로마트그래피와 액체크로마토그래피를 이용한 다성분 동시분석법대상 245성분 중 인삼에서 분석 가능한 성분 189종 농약을 대상으로 하였다.

시약 및 표준물질

추출 및 정제에 이용한 유기용매 acetone, methanol, dichloromethane, acetonitrile과 sodium chloride 등은 Merck사 잔류농약 분석용(pesticide residue analysis grade)이며, 정제에 사용한 고상추출(solid phase extraction, SPE) 카트리지는 Phenomenex사의 Amino-propyl (2 g)제품이었다. 표준물질 189종은 Dr. Ehrenstorfer사의 농약성분 표준품을 각각 acetonitrile 및 acetone으로 녹여 1,000 mg/L 표준물질로 조제하거나, Accustandard사의 약 1,000 mg/L로 조제된 표준품을 희석하여 검량선 작성에 사용하고 그룹별 혼합 표준물질을 조제하였다.

추출 및 정제

전처리는 식품의약품안전처 고시 다종농약동시분석법(Multi class pesticide multi residue methods) 제 2법에 준하여 수행하였다(Fig. 3). 샘플링 된 시료는 흙을 가볍게 물로 씻어 제거한 후 균등하게 취하여 마쇄하였다. 시료 30 g을 폴리에틸렌 병에 칭량한 후 acetonitrile 90 mL을 주가하여 균질기(homogenizer)를 이용하여 5,000 RPM (revolution per minute)으로 3분간 추출하고 sodium chloride 약 30 g을 첨가 하여 진탕시킨 후 원심분리하였다. GC (Gas Chromatograph) 분석용 상등액 45 mL 취한 후 40°C 수욕상(water bath)에서 감압 농축하여 5% methanol 함유 methylenechloride 3 mL로 용해하고, LC (Liquid Chromatograph) 분석용 상등액은 12 mL 취하여 감압 농축 후 5% methanol 함유 methylenechloride 2 mL로 용해하여 정제용 시료로 이용하였다. 정제는 SPE Cartridge (Amino-propyl, 2,000 mg, 12 mL)를 GC 및 LC 공통으로 사용하였고, methylenechloride 6 mL로 conditioning하였다. 1차 감압 농축 후 용해한 시료액 GC 2 mL, LC 1 mL 씩 각각 로딩 후 받고 5% methanol 함유 methylenechloride 6 mL로 용출시킨 후 미세 농축하여 건고된 시료를 GC 분석용은 acetone 2 mL에 재용해하고, LC 분석용은 acetonitrile 1 mL에 재용해하여 syringe filter (0.22 μm, 17 mm)로 여과하여 기기 분석하였다.

기기 조건

분석장비는 Gas Chromatograph (Hewlett-Packed 6890, 7890 Series GC System, U.S.A.) ECD (electron capture detector) 및 NPD (nitrogen phosphorous detector)와 High Performance Liquid Chromatograph (1100, 1200 series) UVD (UV absorbance detector) 및 FLD (fluorescence detector)를 이용하여 분석하였으며, 각 기기 분석 조건은 Table 1, 2와 같다. Thifluzamide 등 132성분은 GC (ECD 4 group, NPD 4 group), Boscalid 등 57성분은 HPLC (UVD 3 group, FLD 2 group)로 분석하였다.

검출농약의 위해성 평가

위해성 평가는 식품의약품안전처(Korea Food Drug Administration. KFDA 잔류농약 데이터베이스의 1일섭취허용량(acceptable daily intake, ADI)과 평균잔류량을 바탕으로 1일추정섭취량(estimated daily intake, EDI)을 산출하여 각각을 잔류농약의 식이섭취량으로 환산하고 이를 비교하여 평가하였다. 검출 성분의 평균잔류량은 미국 EPA (Enviornmental Protection Agency)의 위해성 평가방법에 따라 검출한계 이하인 시료 수에 검출한계의 절반을 곱한 값을 시료의 평균잔류량에 합한 후 전체 시료수로 나누어 구하였다. 잔류농약의1일추정섭취량(mg/kg bw/day)을 산출하기 위하

Table 1. GC operating condition for residual pesticides in ginseng

	ECD	NPD
GC	GC-7890 series	
Column	DB-5, DB-17 (30 m × 0.25 mm (i.d), 0.25 μm)	
Inlet	Temperature : 260°C 1 μl split ratio 50 : 1	Temperature : 260°C 1 μl splitless
Detector	Temperature : 320°C Make up (N2) : 60 ml/min	Temperature : 320°C H2 : 3.0 ml/min Air : 60 ml/min Make up (N2) : 10 ml/ min
Oven	80°C (2 min hold) → 10°C/min → 200°C → 2°C/min → 220°C (4 min hold) → 10°C/min → 300°C (4 min hold) ※ Total run time : 40 min	

Table 2. HPLC operating condition for residual pesticides in ginseng

	UVD		FLD	
HPLC	HP-1100 series			
Column	Phenomenex Gemini NX (15 cm, particle size 3 μm, C18)			
Injector	Injection volumn : 10 μl			
Detector	Wavelength : 254, 230 nm (UV-3group)		Excitation : 330 nm Emission : 446 nm	
Mobile Phase	Time	water	Acetonitrile	Flow (mL/min)
	0	70	30	0.8
	5	70	30	0.8
	20	40	60	0.8
	40	40	60	0.8
	50	20	80	0.8
	60	5	95	0.8

여 검출성분의 평균잔류량(mg/kg)에 인삼의 1일 섭취량(kg)을 곱하고 한국인의 평균체중(55 kg)으로 나누어 주었다. 그리고 잔류농약 1일추정섭취량에 한국인의 평균체중을 곱하여 인삼 섭취를 통한 한국인의 잔류농약 1인1일추정섭취량(EDI, mg/kg/day)을 구하였다. 또한 잔류농약 1일섭취허용량(mg/kg bw/day)에 한국인의 평균체중을 곱하여 한국인의 잔류농약 1인1일섭취허용량(ADI, mg/kg/day)을 구하였다. 마지막으로 잔류농약 1인1일추정섭취량을 1인1일섭취허용량으로 나누고 백분율로 나타내어, 잔류농약 섭취허용량 대비 식이섭취율을% ADI로 산출하였다(Ahn et al., 2013, Jang et al., 2011).

* ADI (1인1일섭취허용량, mg/kg/day) : 1일섭취허용량 (mg/kg bw/day) × 55 kg
  - 1일섭취허용량(mg/kg bw/day) : KFDA 잔류농약데이터베이스
* EDI (1인1일추정섭취량, mg/kg/day) : 1일추정섭취량 (mg/kg bw/day) × 55 kg
  - 1일추정섭취량(mg/kg bw/day) : [평균잔류량(mg/kg) × 1일식품섭취량(kg)] / 55 kg
* % ADI(Hazard Index) = (EDI / ADI) × 100

결과 및 고찰

분석법 검증

표준물질 농도별 피크의 면적으로 표준검정곡선을 작성한 결과 본 실험의 농도범위 0.01~10 mg/kg에서 상관계수(coefficient of correlation, R^2)가 0.9982-0.9999로 양호한 직선성을 보였다. 검출한계(Limit of Detection, LOD)는 크로마토그램상에서 신호대 잡음비(S/N)의 3배 이상 나타내는 양으로 GC 분석 성분은 0.001-0.020, LC 성분은 0.002-0.040 mg/kg 수준으로 잔류분석법 기준에 적합하였다. 분석대상 성분 표준품을 잔류농약이 검출되지 않은 인삼 시료에 첨가하여 3회 반복 시험하여 회수율을 측정한 결과, 71-135%로 다종농약 다성분 분석법으로 사용 가능하였으며 반복 회수율 수치 간 변이계수(coefficient of variance, CV)는 10% 이하였다. 따라서 본 실험방법은 CODEX의 정밀도 권장기준 변이계수 15% 이내와 농촌진흥청 고시 제 2017-5호, 제 5조 잔류농약분석시험기준을 만족시켰다.

연도별 검출 내역

수삼 1,942건에 대한 잔류농약분석 결과, 총 680건인 약 36% 의 수삼에서 농약이 검출되었다. 연도별로는 안전성조사 초기 단계인 2009년 조사대상 236건 중에서 71건의 수삼에서 농약이 검출되어 30.1%의 검출률을 보였고, 2010년에도 29.2% 로 비슷한 수준이었으나 2011년도에 252건 중에서 135건의 수삼에서 농약이 검출되어 53.6%로 검출률이 일시적으로 높게 나타났다. 이는 tolclofos-methyl이 매년 평균 65건 검출되었으나 2011년에 130건으로 예년보다 많이 검출되어 전체 검출률이 상승한 것으로 보인다. 2012년에는 24.9%로 다시 감소하였고, 이후 2016년까지 30.9, 35.5, 35.1, 45.6%로 농약이 검출되는 비율은 비슷하거나 다소 높아지는 추세로 나타났다.

각 검출 성분별 국내잔류허용기준 적용 결과, 기준을 초과한 부적합 시료는 모두 40건이었고 2009년 부적합 시료는 12건으로 비율이 약 5.1%로 가장 높게 나타났다. 2010년의 부적합 시료는 7건으로 2.3%로 감소하였으며 이후 지속적으로 감소하여 최근 2016년에는 부적합 비율이 1.1%로 일반농산물의 부적합 수치와 비슷하였으나 인삼의 전체 평균 부적합 비율은 2.1%를 나타냈다. 2009년부터 2015년까지 인삼의 전국 부적합 비율은 1.8-3.5%로 매년 일반 농산물의 부적합 비율 1.4-2.4%보다 높게 나타났다. 부적합 비율은 점차 낮아지는 추세였지만 검출되는 성분의 수는 일정한 수준을 유지하고 있었으며, 검출 성분의 종류는 매년 5-12 가지로 평균 10 가지로 나타났다.

Table 3. Residual pesticide detection compounds by year

Year	No. of sample analysis	No. of sample detected	Detection rate (%)	No. of samples detected over MRLs	Detection over MRLs rate (%)	Detection compounds	Types of pesticides
2009	236	71	30.1	12	5.08	72	10
2010	301	88	29.2	7	2.33	126	12
2011	252	135	53.6	5	1.98	143	8
2012	269	67	24.9	5	1.86	77	11
2013	272	84	30.9	0	0.00	86	5
2014	242	86	35.5	4	1.65	97	12
2015	188	66	35.1	5	2.66	90	12
2016	182	83	45.6	2	1.10	113	6
sum/ (average)	1942	680	(35.6)	(5)	(2.08)	(101)	(10)

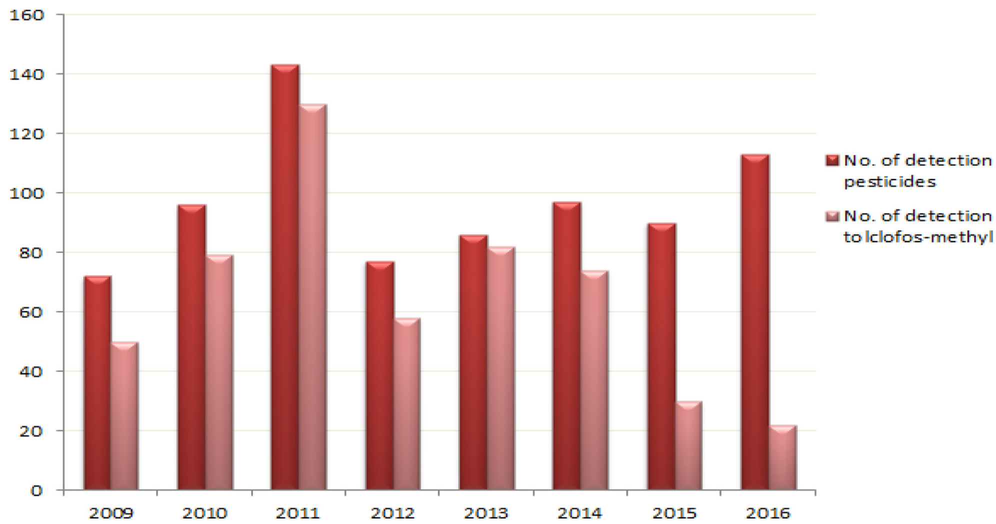

Fig. 2. Number of pesticide detection and Tolclofos-methyl detection by year.

농약성분별 검출 내역

인삼에서 검출된 농약성분은 모두 31종이었으며, 검출빈도는 살균제 tolclofos-methyl이 525회로 가장 많았으며 부적합 빈도수가 가장 많은 성분도 tolclofos-methyl로 총 14회, 농도는 0.365-3.550 mg/kg의 범위로 검출되었다. Kim 등(2014)도 tolclofos-methyl 성분이 인삼의 모니터링 및 안전성 검사시 부적합 성분으로 검출되고 검출빈도 또한 높아 잔류성에 관심이 필요하다고 하였다. 2009년과 2010년에 잔류허용기준을 초과한 수삼 19건 중에서 11건인 58%가 tolclofos-methyl 성분이었으며 2011년부터 tolclofos-methyl로 인한 부적합 비율이 감소하였다. 이는 tolclofos-methyl의 잔류허용기준이 0.3 mg/kg에서 2011년도에 1.0 mg/kg으로 상향 조정된 것과 관련된 것으로 보여진다. 전국적으로 2008년과 2009년에 tolclofos-methyl은 인삼 안전성조사에서 부적합 빈도가 가장 높은 성분으로 보고된바 있다(국립농산물품질관리원 안전성조사 결과2009, 2010). Choi (2010)는 191점의 수삼, 홍삼 및 백삼을 QuEChERS 방법으로 잔류농약 모니터링 한 결과 78점의 시료에서 tolclofos-methyl이 0.01-1.26 mg/kg의 범위로 검출되어 40%의 검출률을 보였으며, Han 등(2012)은 2011년도에 서울지역에서 유통되는 인삼 35점에 대한 잔류농약 모니터링 결과 13점에서 tolclofos-methy 성분이 검출되었으며 잔류범위는 0.025- 3.732 mg/kg이었고 이중에서 5점은 잔류허용기준을 초과하였다고 보고하였다. 인삼 안전성조사에서 2011년 검출 성분의 91%, 2013년 검출성분의 95%가 tolclofos-methy이었는데 2014년부터 검출 빈도가 점차 감소하여 2015년에 검출성분의 33%, 2016년 19%로 그 비율이 점차 낮아졌다. 전국적으로도 2011년부터 인삼 중 tolclofos-methy의 검출률과 부적합률이 감소하고 있다고 보고하였다(NAQS, 안전성조사 결과, 2009, 2010, 2011). 농촌진흥청에서는 2012년에 tolclofos-methy 수화제의 품목을 등록 취소하였고, 현재는 분제만 인삼 모잘록병을 방지하기 위하여 토양 혼화 처리하도록 작물

보호지침서에 등록 되어 있다(작물보호제지침서, 2017).

Tolclofos-methyl 다음으로 많이 검출된 성분은 azoxystrobin 80(10.6%), thifluzamide 43(5.6%), boscalid 22(2.9%), difenoconazole 17(2.3%), cypermethrin 13(1.7%), tebuconazole 11(1.5%), procymidone 9(1.2%), pyrimethanil 8(1.1%), cadusafos 4(0.7%)회 순으로 나타났다. 잔류허용기준을 초과한 주요 성분은 tolclofos-methyl 15, boscalid 5, cypermethrin 5, azoystrobin 5, chlorpyrifos 4회 등이었다. Azoxystrobin은 인삼의 점무늬병에 수확 7일전까지 4회 이내로 사용하는 약제로 2014년까지는 거의 검출되지 않았으나 2015년과 2016년인 최근에 주로 검출되었다. Azoxystrobin의 인삼에 대한 잔류허용기준은 0.1 mg/kg이며, 분석 결과 0.01-0.074 mg/kg의 범위로 검출되었으며 80건 중에서 5건은 0.20-0.74 mg/kg의 농도로 허용기준을 초과한 것으로 나타났다. Thifluzamide는 잘록병 방제를 위해 토양 처리하는 약제로 0.01-0.92 mg/kg의 수준으로 모두 잔류허용기준 1.0 mg/kg 이내로 검출되었다. Thifluzamide 역시 총 42건의 시료에서 검출되었으나 36건이 2016년에 검출된 것으로 최근에 많이 사용된 약제로 생각된다. Boscalid는 점무늬병과 잿빛곰팡이병 방제에 사용하는 아닐라이드 계통의 침투이행성 약제로 0.067-2.048 mg/kg 범위로 검출되었으며 MRL (Maximum residue limit) 0.3 mg/kg을 초과하는 시료는 5건으로 나타났다. Difenoconazole은 점무늬병 방제에 사용하는 트리아졸계 침투이행성 약제로 0.02-0.35 mg/kg 수준으로 22건에서 검출되었으며 잔류허용기준 0.5 mg/kg을 초과하지 않았다. 피레스로이드계 살충제 cypermethrin은 0.03-6.14 mg/kg 수준으로 검출되었고 4건의 수삼에서 허용기준 0.1 mg/kg을 초과하여 검출되었다. Tebuconazole은 11회 검출되었는데 대부분이 trifloxystrobin과 azoystrobin과의 혼합 살균제로 점무늬병과 탄저병 방제에 사용되는 식물체내에 빠르게 침투이행하는 약제이다. Tebuconazole의 잔류농도는 0.11-0.42 mg/kg 수준으로 모두 허용기준은 0.5 mg/kg 이내였다. Pyrimethanil 역시 점무늬병 방제약이며 잿빛곰팡이병 방제를 위해 묘삼에 침지 소독용으로 사용되기도 한다. 허용기준은 1.0 mg/kg이며 0.036-0.585 mg/kg의 농도로 총 8회 검출되었다. Cadusafos 성분은 뿌리혹선충 방제를 위해 인삼 정식하기 전 1회 이내 토양에 처리하는 입제로 허용기준이 0.05 mg/kg로 낮으며, 검출 농도는 0.015-0.156으로 4건 중 1건이 허용기준을 초과하였다. Procymidone은 9건의 수삼에서 검출되었는데 인삼에 대한 안전사용기준이 설정되지 않은 약제로 주로 과채류에 사용하는 살균제이다. 잔류수준은 0.01-0.05 mg/kg로 나타났으며 인삼의 잔류허용기준이 설정되어 있지 않아 해당 소분류인 근채류 양파 허용기준 0.2 mg/kg를 적용하여 적합 판정되었지만 PLS (Positive residue limit)가 도입된 상황이라면 0.01 mg/kg 일률기준이 적용되어 9건 모두 부적합이 되는 경우이다. Procymidone 외에도 인삼에 대한 안전사용기준이 설정되지 않은 성분 chlorpyrifos, diazinon, carbofuran, fenthion, fenitrothion, 고독성과 잔류성으로 국내 사용금지 및 등록폐지 성분인 endosulfan, quintozene 등이 검출되었다. 한 시료에서 2가지 이상의 성분이 함께 검출된 시료는 전체의 17% 수준이었다.

위해성 평가

인삼의 1인1일섭취량은 평균 3.31 g으로 한국보건산업진흥원의 2013년 국민영양통계 식품별 평균 섭취량을 참고하였다. 인삼의 섭취로 인하여 검출 성분이 인체에 유입될 1일섭취추정량은 평균 검출빈도가 가장 높은 tolclofos-methy의 경우 위해지수 9.5×10^{-3}%이었으며, 허용기준을 초과한 시료의 tolclofos-methy의 위해지수도 1.8×10^{-1}%로 낮게 나타났다. Tolclofos-methy이 가장 많이 검출된 2011년의 tolclofos-methy 위해지수는 1.4×10^{-2}%로 나타나 위해지수 (Hazard Index)가 100%를 넘어섰을 때 위해하다고 판단하

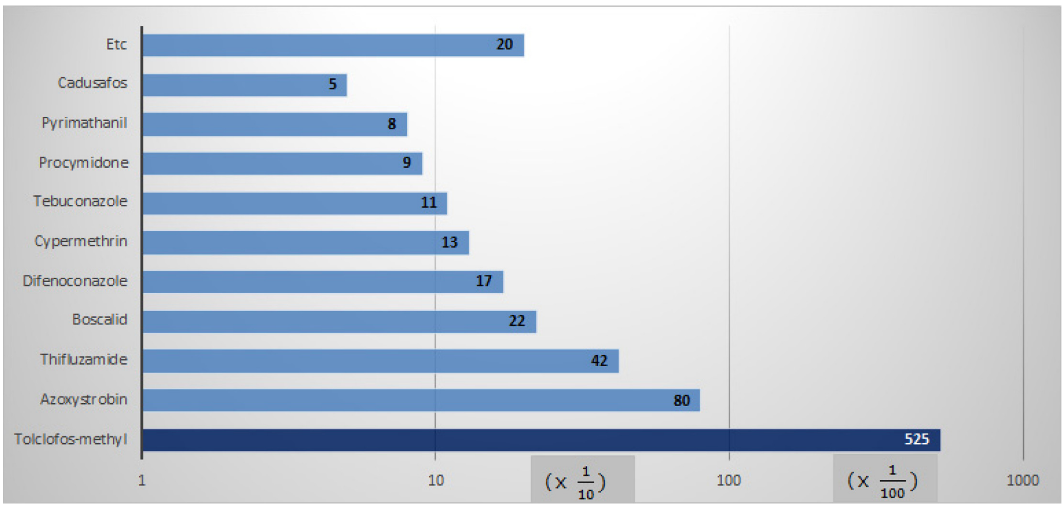

Fig. 3. Number of pesticides residues detected in ginseng (2009-2016).

Table 4. Risk assessment of pesticides detected from ginseng

Pesticide detected	No. of sample detected	Average conc. (mg/kg)	MRL (mg/kg)	ADI,RFD (mg/kg)	EDI[a] (mg/person/day)	ADI[b] (mg/person/day)	%ADI[c]
Tolclofos-methyl	525	0.0018	1.0	0.064	1.10E-07	3.52	1.7E-04
Azoxystrobin	80	0.0099	0.1	0.2	5.96E-07	11	3.0E-04
Thifluzamide	42	0.001	1.0	0.014	6.02E-08	0.77	4.3E-04
Difenoconazole	17	0.0015	0.5	0.01	9.27E-08	0.55	9.3E-04
Boscalid	22	0.01	0.3	0.04	6.06E-07	2.2	1.5E-03
Cypermethrin	13	0.003	0.1	0.02	1.97E-07	1.1	9.8E-04
Tebuconazole	10	0.005	0.5	0.03	3.01E-07	1.65	1.0E-03
Procymidone	9	0.0005	-	0.1	3.01E-08	5.5	3.0E-05
Pyrimethanil	8	0.005	1.0	0.2	3.01E-07	11	1.5E-04
Cadusafos	4	0.0005	0.05	0.0003	2.83E-06	0.0165	9.4E-01

a) Estimated daily intake: Average concentration × daily food intake ※Total number of samples : 1,942
b) Acceptable daily intake: ADI × 55 kg (average body weight of Korean adult)
c)Hazard index : (EDI/ADI) × 100 ※Daily food intake of ginseng (g) : 3.31 (KHIDI, 2013)

므로 전체적인 위해성은 낮은 수준이었다. 또한 주요 검출 성분들의 위해지수도 azoxystrobin 3.0×10^{-4}%, thifluzamide 4.3×10^{-4}%, difenoconazole 9.3×10^{-4}%, boscalid 1.5×10^{-3}%, cypermethrin 9.8×10^{-4}%, tebuconazole 1.0×10^{-3}%으로 나타나 모두 위해성지수가 낮은 수준이었다.

인삼의 안전성조사 결과 검출된 농약이 주로 MRL 이하이거나 위해지수(Hazard index)가 낮아 현재는 안전하다고 사료되지만, 안전사용기준이 설정되어 있지 않은 농약이 검출된 것과 여러 성분이 한 개의 시료에서 동시에 검출되고 농약 검출률이 꾸준히 증가하고 있는 점을 감안하여 지속적인 안전관리는 필요한 것으로 판단된다.

Literature cited

Ahn, J. W., Y. H. Jeon, J. I. Hwang, J. M. Kim, D. R. Seok, E. H. Lee, D. H. Chung and J. E. Kim (2013) Monitoring of Pesticide Residues and Risk Assessment for Fruits in Market. Korean J Environ Agric. 32(2):142-147.

Choi, D. S. (2010) Development and monitoring of simultaneous analysis for the multiresidual pesticides in ginseng using QuEChERS sample preparation method, Dongguk University Master's Degree Thesis.

Han, S. H., S. K. Park, O. H. Kim, Y. H. Choi, H. J. Seong, Y. J. Lee, J. H. Jung, Y. H. Kim, I. S. Yu, Y. K. Kim, K. Y. Han and Y. Z. Chae (2012) Monitoring of pesticide residues in commercial agricultural products in the northern area of Seoul, Korea. Korean J. Pestic, Sci. 16(2):109-120.

Kim, J. H. (2007) Residue of Organophosphorus and Organochlorine Pestcides in Fresh Ginseng and Red Ginseng Extract. Korean J. Environ Agric. 26(4): 337-342.

Kim, J. Y., H. N. Kim, M. S, S. J. Heo, H. N. Jeong, J. E. Kim, K. R. Kim and J. H. Hur (2014) Translocation of Tolclofos-methyl from Ginseng Cultivated Soil to Ginseng and Residue Analysis of Various Pesticides in Ginseng and Soil. Korean J. Pestic. Sci. 18(3):130-140.

Kim, M. O., H. S. Hwang, M. S. Lim, J. E. Hong, S. S. Kim, J. A. Do, D. M. Choi and D. H. Cho (2010) Monitoring of residual pesticides in agricultural products by LC/MS/MS, Korean J. Food Sci. Technol. 42(6):664-675.

Kim, M. R., M. A. Na, W. Y. Jung, C. S. Kim, N, K, Sun, E. C. Seo, M. E. Lee, Y. G. Park, J. A. Byun, J. H. Eom, R. S. Jung and J. H. Lee (2008) Monitoring of pesticide residues in special products, Korean J. Pestic. Sci. 12(4):323-334.

Korea Crop Protection Association (2017) Agrochemicals use guide book pp.274, 1553-1555.

Korea Health Industry Development Institute (2015) National Food & Nutrition Statistics pp. 36.

Lee, K. W. and E. K. Jo (2012) Multiresidue pesticide analysis in Korean ginseng by gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry. Food Chemistry 134(4):2497-2503.

Ministry of Agriculture Food and Rural Affairs Horticulture Industry Division, Statistics of ginseng (2016) Cultivation area of ginseng in Metropolitan and provinces pp.118-119.

Ministry of Food and Drug Safety (2017) Korean food standard codex, Pesticides MRLs in Food, Notificication No. 2017-57.

National Agricultural Products Quality Management Service (2014) 2013 Annual Report for Quality Management of Agricultural Products, pp.22-46.

Noh, H. H., J. Y. Lee, S. H. Park, K. H. Lee, H. K. Park, J. H. Oh, M. H. Im, C. H. Kwon, J. K. Lee, H. D. Woo, K. S. Kwon and K. S. Kyung (2012) Residual characteristics of tolclofos-methyl treated by seed dressing in ginseng. Korean J. Pestic. Sci. 6(3):217-221.

Park, J. D. (1996), Recent studies on the chemical constituents of Korean ginseng. Korean J. Ginseng Sci, 20(4):389-415.

전북지역 생산단계 수삼의 잔류농약 실태조사 및 위해성 평가

임진희* · 김규랑 · 임효진 · 황경국 · 김동호

국립농산물품질관리원 전북지원

요 약 2009년부터 2016년까지 전라북도에서 재배된 인삼의 농약잔류 실태를 조사하였다. 출하를 앞두고 있는 생산 단계의 수삼 1,942건에 대하여 잔류농약 다성분동시분석법으로 GC/ECD/NPD, LC/UVD/FLD를 이용하여 총 189성분을 분석하였다. 1,942건 중 농약이 검출된 수삼은 총 680건으로 매년 25-46%가 검출되었고 평균 36%였다. 검출된 성분은 총 31종이었으며, 검출수는 tolclofos-methyl이 525회(69.8%)로 가장 많았으며, azoxystrobin 80, thifluzamide 43, boscalid 22, difenoconazole 17, cypermethrin 13회 등의 순으로 나타났다. 또한 인삼에 대한 안전사용기준이 설정되지 않은 성분 chlorpyrifos diazinon, procymidone, fenitrothion 등 10종이 검출되었다. 2가지 이상의 성분이 함께 검출된 시료는 전체 조사시료 수의 17% 수준이었다. 농약잔류허용기준을 초과한 시료는 모두 40건으로 평균 2.1% 로 나타났고, 부적합 빈도수가 가장 많은 성분은 tolclofos-methyl로 15회로, 농도는 0.36-3.55 mg/kg의 범위로 검출되었으며 그 외 boscalid 5회, 0.44-2.05 mg/kg, cypermethrin 5회, 0.19~6.14 mg/kg, azoxystrobin 5회, 0.20~0.43 mg/kg등이었다. 검출빈도가 가장 높은 tolclofos-methy의 위해지수(Risk Index)는 1.7×10^{-4}%이었으며, 허용기준을 초과한 시료의 tolclofos-methy의 위해지수도 1.8×10^{-1}%로 위해성은 낮은 것으로 나타났으나, 전체적인 농약 성분들의 검출률은 꾸준히 증가하고 있는 점을 감안하여 지속적인 안전관리에 대한 대책이 필요할 것으로 판단된다.

색인어 인삼, 잔류농약, 농약잔류허용기준, 1일섭취허용량