

국내 생산 천일염의 트리사이클라졸 잔류 및 위해성 평가

김진호 · 최근형 · 이지호 · 권오경*

농촌진흥청 국립농업과학원 화학물질안전과

(Received on July 11, 2012. Revised on July 30, 2012. Accepted on August 20, 2012)

Investigation of residual tricyclazole and its risk assessment in Korean sundried salts

Jin Hyo Kim, Geun-Hyung Choi, Ji-Ho Lee and Oh-Kyung Kwon*

Chemical Safety Division, National Academy of Agricultural Sciences, RDA, Suwon 441-707, Republic of Korea

Abstract Sundried salt was recently registered in food category in Korea in 2008, and food hygiene regulation only applied to several heavy metals and a few inorganic ions. In this report, we investigated the residual amounts of tricyclazole, a highly concerned contaminant from agricultural activity, and estimated their daily intake and hazard index. All 60 sundried salts were collected by region, and qualitatively and quantitatively were analyzed with GC-NPD. In this investigation, only three samples were confirmed the residual tricyclazole in sundried salts. Their maximum residue was 1.7 µg/kg, and their estimated average daily intake was 2.40×10^{-8} ~ 6.22×10^{-8} mg/kg-day. From these results, HI of tricyclazole for sundried salts was 7.53×10^{-7} ~ 2.07×10^{-6} for Koreans, and the values were not considered as serious risk issues currently.

Key words Pesticide, Tricyclazole, Sundried salts, Risk assessment

소금은 인체 생리기능을 유지하는데 반드시 필요한 무기 물질로 구성되어 있어, 인간의 식생활에서 중요한 조미료로 사용되어 오고 있다. 하지만, 소금의 과다섭취는 생체균형을 교란시켜 고혈압 등 다양한 질병의 원인이 되기도 하며, 최근 이러한 이유로 소금섭취를 줄이고자 하는 운동이 확산되고 있다. 우리나라 국민 일인당 Na 섭취량은 평균 13.4 g/day로 보고되어 있고, 이는 WHO 권고량보다 높은 수준이다(KHIDI, 2006). 식품으로 섭취되는 식염의 종류에는 천일염, 정제염, 태움·용융염, 정제염, 가공소금 등이 있으며, 그 중 천일염은 해수를 증발지로 유입시킨 후 단계별로 자연농축과정을 거쳐 결정지에서 결정화 된 소금으로 얻게 된다. 천일염은 정제염이나 용융염에 비해 NaCl 함량이 낮고 칼슘, 마그네슘, 칼륨 등 무기질이 풍부하다고 보고되어 있어 식품소재로서의 중요성이 부각되고 있지만(Ha 등, 1998; Jo 등, 1998), 국내에서는 2008년 처음 식품으로 편입

되어, 천일염의 안전성 연구가 체계적으로 진행되지 못하였다. 현재 우리나라는 2008년 「식품별 기준 및 규격」에 천일염의 식품유형을 신설하면서 기존의 식염에 적용되던 중금속(Cd, Pb, As, Hg) 및 기타 유해물질(페로시아나이드 등)에 대한 기준을 그대로 적용·관리해 오고 있다. 하지만 천일염은 정제염과 달리 연안 지표수를 원수로 사용하며, 별도의 정제과정 없이 사용되고 있어, 인근 농경지 및 상류 하천 지역의 경작활동으로 인한 농약 및 각종 환경오염물질의 오염 우려가 항상 존재하고 있다.

천일염은 5월부터 9월 사이에 집중적으로 생산이 이루어지며, 원수의 집수 단계부터 결정단계까지 천일염 생산에는 20~30일 가량 소요 되는 것으로 알려져 있다. 이 기간 동안 염전 인근 농경지역의 주요 경작활동으로 벼 재배를 위한 볍씨 살균 및 각종 병해충 방제를 위한 농약살포가 이루어지고 있으며, 이들 중 수도용 살균제로 사용량이 높은 트리사이클라졸을 대상으로 천일염 잔류가능성 및 위해성평가를 실시하였다. 트리사이클라졸은 종자살균 및 도열병방제를 목적으로 주로 사용되며, 2011년 원재 수입량이 156,585 kg이었다(KCPA, 2012). 트리사이클라졸의 환경 잔류기간은

*Corresponding author

Tel: +82-31-290-0521, Fax: +82-31-290-0506

E-mail: kwonok@korea.kr

광분해 반감기 20.9일, 담수 11.8일, 담수 중 표층토 305일 등으로 알려져 있으며(Hwang 등, 1984, Phong 등, 2009a), pH 6 이하의 산성토에서 잔류기간은 더 긴 것으로 알려져 있다(Lee 등, 1998; Phong 등, 2009b). 또한 남한강지류의 트리사이클라졸 최대잔류량은 20.9 µg/L, 최대 검출시기는 천일염 최대 생산시기와 동일한 7월인 것으로 확인되었다(Park 등, 2007). 따라서 천일염 생산시기와 환경 중 트리사이클라졸 최대 잔류시기가 겹침에 따라, 본 연구에서는 국내에서 생산된 지역별 천일염 20종에 대해 GC-NPD를 이용한 트리사이클라졸 잔류분석 및 이들에 대한 위해성평가 결과를 보고하고자 한다.

본 시험에 사용된 국내생산 천일염 시료는 2010년 신안군(11 지역), 영광군(3 지역), 무안군(2 지역), 태안군(4 지역)에서 총 60점의 시료를 직접 수거하여 사용하였다. 그리고, 트리사이클라졸 잔류분석은 GC/NPD를 이용한 정량분석을 Padovani 등(2006)의 방법을 토대로 시료 30 g을 증류수 100 mL에 용해시킨 후 dichloromethane 30 mL로 3회 반복 추출하고, 추출액을 2 mL로 농축하여 silica gel 컬럼으로 정제한 뒤 GC/NPD로 정량분석하였다. 본 시험법의 트리사이클라졸 회수율은 83% 이었으며, 검출한계는 0.2 mg/kg 이었다(Table 1).

각 지역별로 수거된 60점 시료의 트리사이클라졸 잔류분석결과, 분석시료의 85% 수준인 20개 지점 중 17개 지점의 시료는 검출한계 미만으로 불검출 되었으나, 3개 지점 3점의 시료에서 1.0~1.7 µg/kg이 정량 검출되었다. 이러한 잔류수준은 현행 식품 중 트리사이클라졸 잔류농약 최저 허용량 0.05 mg/kg의 약 1/50 수준으로 모든 천일염 시료에서 트리

사이클라졸 잔류량이 극미량임을 확인할 수 있었다.

인체노출평가 및 위해도 결정은 본 연구진이 2011년도에 발표한 방법을 토대로 실시하였다(Paik 등, 2011). 인체노출평가(dietary exposure assessment)에 대한 방법론은 FAO/WHO에서 제시한 만성 인체노출 평가방법을 기초로 실시하였고(FAO/WHO, 1997), 천일염 시료 중 트리사이클라졸 잔류량이 불검출인 경우 검출한계(limit of detection, LOD)의 1/2 값으로 대체하여 적용함으로써 도출될 결과의 예측 위험도가 중간인 경우의 시나리오로 선정하여 평가하였다. 또한, Crystal Ball® 11.1.0 ver.(Colorado, Denver, USA)의 Monte Carlo simulation 기법을 이용해 fitting 함으로써 적합한 확률분포형태를 결정하여 확률론적 노출량 평가에 이용하였다. 천일염의 섭취량은 국민영양조사 결과 산출된 인구 및 유아기(1~2세), 어린이(7~12세), 성인(20~65세이상)의 소금 섭취량을 근거로 하였다(KHIDI, 2006). 체중은 2008년 국민건강영양조사 제 4기 2차년도에 조사자 기준으로 전체 평균체중 55.01±17.76 kg, 유아 12.39±2.13 kg, 어린이 36.65±11.36 kg, 성인은 20~65세 이상의 연령별 체중을 고려하여 적용하였다(KCDCP, 2008).

천일염 섭취로 인한 트리사이클라졸의 한국인 평균 노출량은 2.57×10^{-8} mg/kg-day이었으며, 극단 섭취량(95th percentile 값)을 가정했을 경우에는 8.35×10^{-8} mg/kg-day으로 평가되었다. 이러한 노출량 산정결과 유아에서부터 성인까지 2.26×10^{-8} ~ 2.40×10^{-7} mg/kg-day의 노출량 분포특성을 나타내었으며, 분석 집단별 노출량에는 큰 차이가 나타나지 않았다. 또한, 천일염 섭취를 통한 비발암독성에 대한 위해도 결정은 위해지수(Hazard Index, HI)를 사용하였다(WHO, 1997). 이 방법은 일 평균 노출량을 일일 허용섭취량인 Acceptable Daily Intake(ADI) dose 로 나누어 위해도를 산정하는 방법으로, 일반적으로 HI가 1보다 클 경우 유해영향발생이 예측되어 안전하다고 판단할 수 없으며, HI가 1보다 작거나, 같을 경우 유해영향발생이 기대되지 않아 안전하다고 판단할 수 있다. 이에 따른, 위해지수 산정 결과 조사대상인 천일염의 트리사이클라졸 오염에 따른 위해지수는 7.53×10^{-7} ~ 7.98×10^{-6} 으로 유해영향 발생이 기대되지 않는 안전한 수준인 것으로 확인되었다(Table 2).

이러한 연구결과는 식품의약품안전청에서 정한 농산물 중 트리사이클라졸 잔류허용량 0.05~3.0 mg/kg(KHIDI, 2011)

Table 1. Instrumental conditions of GC-NPD for tricyclazole

Instruments	GC Agilent 7890
	NPD detector
Column	DB-5 (30 m × 0.32 mm × 0.5 × µm)
Mobile phase	N ₂ (make up) : 5 mL/min
	H ₂ : 3 mL/min
	Air : 120 mL/min
Oven condition	Initial temp. 100°C (3 min)
	Ramping rate 15°C/min
	Max. temp. 270°C(15 min)
Total running time 30 min	

Table 2. Estimated daily intake (EDI) value and hazard index (HI) from tricyclazole-contaminated sundried salts in the age category

Groups	EDI (mg/kg-day)		HI	
	Mean	95th percentile	Mean	95th percentile
General	2.57×10^{-8}	8.35×10^{-8}	8.57×10^{-7}	2.78×10^{-6}
Infant (1~2)	2.40×10^{-8}	9.36×10^{-8}	8.00×10^{-7}	3.12×10^{-6}
Children (7~12)	2.26×10^{-8}	9.16×10^{-8}	7.53×10^{-7}	3.05×10^{-6}
Adults (20~> 65)	6.22×10^{-8}	2.40×10^{-7}	2.07×10^{-6}	7.98×10^{-6}

과 비교해 보더라도 식품위해 수준의 잔류농약은 검출되지 않았다고 판단된다. 그러나 농약의 경우 국지적 오염사고가 발생할 수 있는 만큼, 별도의 정제과정 없이 자연농축 만으로 식품으로 사용되는 천일염에 대해 지속적인 잔류량 조사와 잔류허용기준 설정이 이루어져야 할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 공동연구사업(PJ007465) 및 국립농업과학원 기관고유과제(PJ006338)의 지원에 의해 이루어졌습니다.

Literature Cited

- FAO/WHO (1997) Food consumption and exposure assessment of chemicals. In Report of a FAO/WHO consultation (WHO/FSF/FOS/97.5), Switzerland.
- Ha, J. O. and K. Y. Park (1998) Comparison of mineral contents and external structure of various salts. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 27:413~418.
- Hwang, I.-Y., E.-J. Choi and J.-K. Roh (1984) Evaluation for safety of tricyclazole (I). *Kor. J. Environ. Agric.* 3(2): 1~5
- Jo, E. J. and D. H. Shin (1998) Study on the chemical compositions of sun dried, refine, and processed salt produced in Chonbuk area. *J. Food. Hyg. Safety* 13:360~364.
- KCDCP (2008), The third Korea national health and nutrition examination survey (KNHANES IV-2)-2008, Korea Centers for Disease Control and Prevention (KCDCP), Ministry of Health and Welfare, Cheongwon, Republic of Korea
- KCPA (2012), Agrochemical year book-2012 (ISSN 2234-0580), pp.332~333, Korea crop protection association (KCPA), Republic of Korea
- KHIDI (2006), The third Korea national health and nutrition examination survey (KNHANES III)-2005; Nutrition survey-I (Policy-Food-2006-53), Korea Health Industry Development Institute (KHIDI), Ministry of Health and Welfare, Republic of Korea
- KHIDI (2011) MRLs for pesticides in foods, p101, Korea Health Industry Development Institute (KHIDI), KFDA, Republic of Korea
- Lee, Y. D. and J. H. Lee (1998) High-performance liquid chromatographic determination of tricyclazole residues in rice grain, rice straw and soil. *Agric. Chem. Biotechnol.* 41(8):595~599.
- Padovani, L., E. Capri, C. Padovani, E. Puglisi and M. Trevisan (2006), Monitoring tricyclazole residues in rice paddy watersheds. *Chemosphere* 62:303~314.
- Paik, M.-K., J.-M. Park, J.-I. Kim, G.-H. Choi, S.-Y. Kim, S.-M. Hong, G.-J. Im, M.-K. Hong and J. H. Kim (2011) Analyses of residual alkylbenzenes and its probabilistic risk assessment in sundried salts. *J. Korean Soc. Appl. Biol. Chem.* 54(1):124~127.
- Park, K. H., B. J. Park, B. M. Lee, J. H. Choi, C. S. Kim, M. H. Jeong, B. S. Kim and H. J. Park (2007) Monitoring of pesticide residues in water and soil at the Bokpocheon watershed in Yangpyong. *Kor. J. Pesti. Sci.* 11(4): 230~237.
- Phong, T. K., D. T. T. Nhung, T. M. Motobayashi, D. Q. Thuyet and H. Watanabe (2009a) Fate and transport of nursery-box-applied tricyclazole and imidacloprid in paddy fields. *Water Air Soil Pollut.* 202:3~12.
- Phong, T. K., D. T. T. Nhung, K. Yamazaki, K. Takagi and H. Watanabe (2009b) Behavior of sprayed tricyclazole in rice paddy lysimeters, *Chemosphere* 74(8):1085~1089.
- WHO (1997) Guidelines for predicting dietary intake of pesticide residues (revised) global environment monitoring system-food contamination monitoring and assessment programme (GEMS/Food) in collaboration with Codex Committee on pesticide residues (WHO/FSF/FOS/97.7). Programme of Food Safety and Food Aid, pp.1~44. WHO, Switzerland.

국내 생산 천일염의 트리사이클라졸 잔류 및 위해성 평가

김진호 · 최근형 · 이지호 · 권오경*

농촌진흥청 국립농업과학원 화학물질안전과

요 약 국내에서 천일염은 2008년 이후 처음 식품으로 분류되면서, 중금속 등과 같은 무기물 성분에 대한 잔류허용 기준이 설정되어 있지만, 염전 인근 농경지에서 발생하는 농약류의 간접 오염우려가 높다. 본 논문에서는 인근 농경지를 통한 유입 가능성이 높은 수도용 살균제 트리사이클라졸(tricyclazole) 대하여 정량 잔류분석을 실시하고, 그 결과를 토대로 위해성 평가를 수행하였다. 20개 지역 60점의 천일염 중 3개 시료에서 검출한계 0.2 µg/kg 이상이 검출되었으며, 최대 잔류량은 1.7 µg/kg으로 극미량임을 확인할 수 있었다. 잔류결과를 토대로 한 노출평가 결과 성인(20~65세 이상) 평균 6.22×10^{-8} mg/kg-day, 유아(1~2세) 평균 2.40×10^{-8} mg/kg-day로 확인되었으며, 노출량을 기준으로 위해성 평가결과 HI(hazard index)는 전 연령층에서 평균 7.53×10^{-7} ~ 2.07×10^{-6} 확인되었다. 특히, 이러한 결과는 95th percentile 값에서도 7.98×10^{-6} 로 나타났다. 따라서, 현재 국내에 유통되고 있는 국내산 천일염의 트리사이클라졸 잔류량이 인체에 독성영향을 유발할 가능성이 없음을 의미한다.

색인어 잔류농약, 트리사이클라졸, 천일염, 위해성 평가