

국내 유통중인 식용꽃차의 잔류농약 실태조사

박정욱* · 이향희 · 오무술 · 김종필 · 장태관 · 유연아 · 하동룡 · 김은선 · 서계원

광주광역시 보건환경연구원 농수산물검사소

(Received on September 7, 2012. Revised on January 5, 2013. Accepted on February 7, 2013)

A Survey on Pesticide Residues of Commercial Flowering Teas

Jungwook Park*, Hyanghee Lee, Musul Oh, Jongpil Kim, Taekwan Jang, Youna You, Dongryong Ha, Eunsun Kim, and Kyewon Seo

Agro-Fishery Products Inspection Center, Health and Environment Research Institute of Gwangju, Gwangju 502-153, Korea

Abstract This study was conducted to the amount of pesticide residue in 21 different kinds of 100 commercial flowering teas. Multi-residue analyses of 203 pesticides was performed using the GC-ECD, GC-NPD, GC-MSD, and LC-MS/MS. Pesticide residues were detected in 4 samples (4%) of which 4 samples (4%) violated the maximum residue limits. 4 samples violating the limit were all imported teas. Pesticides detected were chlorpyrifos, flufenoxuron, lufenuron, pyrimethanil and methoxyfenozide. These results indicate the need of continuous monitoring of pesticide residue needs for safety of flowering teas.

Key words Flowering teas, Pesticides, MRLs

서 론

식용 꽃은 먹을 수 있는 꽃으로 음식의 주재료뿐만 아니라, 음식의 향기, 맛을 향상시키기 위하여 사용된다. 또한 다양한 색상을 지녀 식품의 시각적 효과를 나타내기 위해서도 쓰인다(Kwon, 2005). 국화차, 라벤더, 자스민, 캐모마일 등 최근 다양한 꽃차를 마실 수 있는 기회가 많아졌다. 꽃을 차로 이용하기 시작한 것은 고려시대부터이며, 특히 꽃차는 노화와 스트레스를 방지하고 혈액순환을 촉진하며, 해독, 면역력을 증강시켜 현대인들의 건강에 많은 도움을 준다(Jae, 2008). 국내 녹차시장은 2010년 1조원 규모에 달하고 있고 국화차, 연꽃차 등 국내 꽃차 시장 규모는 500억 원 정도로 녹차시장 대비 5%정도이지만 웰빙시대에 맞춰 더욱더 증가할 것으로 본다(Park, 2010). 식용 꽃에서 간과되어서는 안 될 부분은 무농약재배가 전제되어야 한다는 것이다(Park, 2008). 식용 꽃은 재배과정 상 농약이 필요한 관상용 꽃과

다르므로 안전성 조사에 대한 필요성이 커지고 있다(Park, 2005).

한편, 식용 꽃차시장의 커다란 성장 속에서 식용 꽃차에 대한 안전성 검사는 아직 국내에서 미비한 실정인 반면 차류 시장이 발달한 중국과 인도 그리고 브라질에서 이미 꽃차의 안전성 조사가 이미 이뤄져 왔다(Kanrar et al., 2010; Zuin, 2004 et al.; Wang et al., 2011; Huang et al., 2007). 특히 중국 문헌에서는 163점의 꽃차에 대해 잔류농약검사를 실시하여 fenvalerate, fenpropathrin 두 항목에서 30%이상의 높은 검출률을 보여 식용꽃의 생산자나 식용 꽃차를 수입한 소비 국가에서 안전성에 많은 주의를 기울여야 한다고 했다(Huang et al., 2007). 이러한 해외 연구결과는 수입 꽃차가 농약 등의 위해물질에 대해 안심할 수 없다는 것을 보여준다. 국내에서는 차류 59건에 대하여 168종의 잔류농약검사를 실시하여 실험결과 10건에서 endosulfan 등 6개 잔류농약이 검출되었으며, 이 중 중국산 철관음(우롱차) 1건에서 살충제인 bifenthrin이 0.96 mg/kg 검출되어 허용기준 0.3 mg/kg을 초과하였다고 한다(Korea consumer agency, 2005). 현재 농산물에 대해서는 농촌진흥청, 농산물 품질관리원, 시도 보건환경연구원을 중심으로 잔류농약검사모니터링을 하

*Corresponding author

Tel: +82-62-613-7694, Fax: +82-62-655-7549

E-mail: jwvpet@korea.kr

면서 농식품안전사고에 대비하고 있다. 농산물에 대한 잔류농약기준은 425종이 설정되어 있고 차류에 대해서는 29종이 설정되어있다(KFDA, 2012). 각국의 차류에 대한 잔류농약 기준을 보면 일본이 85종, 중국이 10종, 유럽연합은 37종이 설정되어있다(Kim et al., 2009). 앞으로 꽃차 시장의 확대와 더불어 안전성 조사도 지속적으로 이뤄져야할 것이다. 특히 국민들이 안심할 수 있도록 수입 꽃차에 대해서 철저한 안전성 조사가 필요할 것이다.

이에 본 연구에서는 국내의 마트 및, 인터넷에서 유통 중인 꽃차 100건을 수거한 었다. 검사항목은 식품공전 상 동시분석이 가능한 202종을 대상으로 잔류농약 모니터링을 수행하여 식용 꽃차의 안전성에 관한 기초자료를 제공하고 자 한다.

재료 및 방법

실험재료

2012년 3월부터 6월까지 광주광역시 소재 마트, 농원과 인터넷쇼핑몰에서 꽃차 21종, 100건을 구입하여 재료로 사용하였다. 시료들은 분쇄기(Blixer 5 plus, robot-coupe, France)를 사용하여 미세하여 냉장보관하면서 사용하였다(Table 1).

표준품 및 분석장비

농약 표준품은 Dr. Ehrenstorfer사(Germany)와 Wako사(Japan)제품을 사용하였고, 추출용 시약 및 그 외 분석에 사용한 시약은 HPLC급 용매와 특급시약을 사용하였다. 시료 정제를 위해 가스크로마토그래피 분석에는 florisil cartridge (8B-S013-HBJ, Phenomenex, USA), 액체크로마토그래피 분석에는 amino propyl카트리지(8B-S009-JCH, Phenomenex, USA)를 사용하였다. 잔류농약 분석에 사용된 실험장비는 전자포획검출기(ECD: electron capture detector, Agilent 6890N, USA)와 질소인검출기(NPD: nitrogen phosphorus detector, Agilent 6890N, USA)가 장착된 가스크로마토그래피 및 질량분석기(Agilent 5973, USA)를 사용하였으며, 휘발성이 낮고 극성이 높으며 열에 대해 불안정한 농약성분 분석은 초고성능 액체크로마토그래피(Acuity Ultra performance

Table 1. The list of commercial flowering teas used in this study

Name of flowering teas	Domestic products	Imported products
<i>Aspalathus Lineara</i> (rooibos)	-	1
<i>Calendula officinalis</i> (marigold)	-	1
<i>Camella Sinensis</i> (green tea)	2	-
<i>Chrysanthemum morifolium</i> (chrysanthemum)	10	12
<i>Citrus aurantifolia</i> (lime)	-	1
<i>Foeniculum vulgare</i> (fennel)	-	2
<i>Hydrangea macrophylla</i> (hydrangea)	2	-
<i>Jasminum officinalis</i> (jasmine)	-	30
<i>Lavandula stoechas</i> (lavender)	1	4
<i>Lilium longiflorum</i> (lily)	-	1
<i>Magnolia kobus</i> (magnolia)	1	1
<i>Matricaria recutita</i> Rehmanna (caemomile)	-	6
<i>Melissa officinalis</i> (lemon balm)	-	1
<i>Mentha piperita</i> (peppermint)	1	1
<i>Mentha suaveolens</i> (apple mint)	1	-
Mix teas	-	1
<i>Nelumbo nucifera</i> GAERTNER (lotus)	1	-
<i>Rosa hybrida</i> HORT (rose)	-	11
<i>Rosmarinus officinalis</i> (rosemary)	1	1
<i>Sambucus canadensis</i> (elderberry)	-	1
<i>Taraxacum platycarpum</i> Dahlst (dandelion)	1	4
Total	21	79
	100	

LC, USA)가 연결된 질량분석기(Thermo triple quadruple, USA)를 사용하였다.

표준용액 제조

초고성능 질량분석기(LC/MSMS)에서는 acetamiprid 등 57종의 농약에 대해 1그룹으로 하여 농도별(0.05, 0.1, 0.25, 0.5 mg/kg)로 혼합표준용액을 조제하여 표준검량선을 작성

Table 2. Analytical condition of residual pesticides by GC-ECD and GC-NPD

	GC-ECD	GC-NPD
Column	DB-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)	
Carrier gas flow	1.0 mL/min	1.0 mL/min
Inj. temp.	250°C	250°C
Det. temp.	300°C	300°C
Inj. volume.	1.0 μL	1.0 μL
Oven temp.	190°C (0 min)-7°C/min-290°C (13 min)	185°C (0 min)-4°C/min-240°C (3 min)-20°C/min-290°C(5 min)

Table 3. Analytical condition of residual pesticides by UPLC-MSMS

UPLC-MSMS			
Column	Aquity uplc-BEH, C ₁₈ (2.1 × 50 mm, 1.7 μm)		
Mobile phase	A: 1% formic acid in 98:2 (MeOH:H ₂ O) B: MeOH (1% formic acid)		
Flow rate	0.45 mL/min		
Inj. volume	10 μL		
	Time (min)	A (%)	B (%)
	0.0	95	5
Solvent	0.2	95	5
gradient	3.0	0	100
condition	3.5	0	100
	3.6	95	5
	5.0	95	5

하였고 직선성은 양호하였다. 전자포획검출기(GC/ECD)분석 대상농약중에 대해서는 6group으로, 질소인검출기(GC/NPD)에서는 종에 대해 3group으로 혼합표준용액을 조제하였다.

잔류농약 분석

잔류농약의 시료채취 및 전처리방법은 식품공전의 농약 잔류시험법 중 다중농약다성분 분석법에 따라 실시하였다 (KFDA, 2012). 기기의 분석 조건은 Table 2 및 Table 3과 같다. 가스크로마토그래피에는 전자포획검출기(GC-ECD) 및 질소인검출기(GC-NPD)를 이용하여 145종, 액체크로마토그래피는 초고성능 질량분석기를 이용하여 57종의 농약 성분을 분석하였으며, 분석한 총 202종의 농약성분명은 Table 4와 같다.

Table 4. List of selected pesticides used in this study (203 pesticides)

Aldicarb	Aldrin	Anilofos	Azinphos-methyl	
Azoxystrobin	Bendiocarb	Benzoximate	BHC	Bifenthrin
Boscalid	Bromacil	Bromobutide	Bromopropylate	Butocaboxim
Cadusafos	Captafol	Captan	Carbaryl	Carbofuran
Carbophenothion	Chinomethionat	Chlordane	Chlorfenapyr	Chlorobenzilate
Chlorothalonil	Chlorpyrifos	Chlorpyrifos-methyl	Chromafenozide	Cinosulfuron
Clothianidin	Cyazofamid	Cyflufenamid	Cyfluthrin	Cyhalothrin
Cymoxanil	Cypermethrin	Cyproconazole	Cyprodinil	DDT
Deltamethrin	Diazinon	Diclofluanid	Dichlorvos	Dicloran
Dicofol	Dieldrin	Diethofencarb	Dimepiperate	Dimethenamid
Dimethoate	Dimethomorph	Dimethylvinphos	Diniconazole	Diphenamid
Diphenylamine	Dithiopyr	Edifenphos	Endosulfan-sulfate	Endosulfan-alpha
Endosulfan-beta	Endrin	EPN	Esprocarb	Ethaboxam
Ethiofencarb	Ethion	Ethoprophos	Etoxazole	Etrimfos
Fenamidone	Fenarimol	Fenazaquin	Fenbuconazole	Fenhexamid
Fenitrothion	Fenobucarb	Fenoxanil	Fenoxycarb	Fenpropathrin
Fenpyroximate	Fenthion	Fenvalerate	Ferimzone	Fipronil
Flonicamid	Flonicamid	Fluacrypyrim	Fluazinam	Fludioxonil
Flufenacet	Flufenoxuron	Flumioxazine	Fluquinconazole	Flusilazole
Flutolanil	Fluvalinate	Folpet	Forchlorfenuron	Fosthiazate
Fthalide	Heptachlor	Heptachlor-epoxide	Hexaflumuron	Imazalil
Imibenconazole	Indanofan	Indoxacarb	Iprobenfos	Iprodione
Iprovalicarb	Isazofos	Isufenphos	Isoprocarb	Isoprothiolane
Kresoxim-methyl	Lufenuron	Malathion	Mecarbam	Mefenacet
Mepanipyrim	Mepronil	Metconazole	Methabenzthiazuron	Methidathion
Methiocarb	Methomyl	Methoxychlor	Methoxyfenozide	Metolcarb
Molinate	Myclobutanil	Nitapyrin	Novaluron	Nuarimol
Ofurace	Oxadixyl	Oxamyl	Oxaziclomefon	Parathion
Parathion-methyl	Penconazole	Pendimethalin	Pentoxazone	Permethrin
Phenthoate	Phosalone	Phosmet	Phosphamidone	Pirimicarb
Pirimiphos-ethyl	Pirimiphos-methyl	Probenazole	Prochloraz	Procymidone
Profenofos	Promecarb	Propisochlor	Propoxur	Prothiofos

Table 4. Continued

Pyraclufos	Pyraclostrobin	Pyrazolate	Pyrazophos	Pyributicarb
Pyridaben	Pyridaryl	Pyrimethanil	Pyrimidifen	Pyriproxyfen
Pyroquilon	Quinalphos	Quintozene	Simeconazole	Spirodiclofen
Tebufenozide	Tebufenpyrad	Tebupirimfos	Teflubenzuron	Tefluthrin
Terbufos	Terbuthylazine	Tetradifon	Thenychlor	Thiacloprid
Thiamethoxam	Thiazopyr	Thifluzamide	Thiodicarb	Thiometon
Tiadianil	Tolclofos-methyl	Tolyfluanid	Tralomethrin	Triadimefon
Triazophos	Tricyclazole	Trifloxystrobin	Triflumizole	Triflumuron
3,4,5-Trimethacarb	Vinclozolin	Zoxamide		

결과 및 고찰

시중 마트나 인터넷 쇼핑몰에서 유통되는 100건의 꽃차를 수거한 후 잔류농약검사를 실시한 결과는 Table 5와 같다. 수거한 100건의 꽃차 중 79건은 수입산, 21건은 국내산이었고 국화차 22건, 자스민꽃차 30건, 장미차가 11건, 기타 37건이었으며 4건에서 농약이 검출되어 4%의 검출률을 보였다. 꽃차 종류별로 국화차 3건, 연화차 1건이었고, 원산지별로는 중국산이 3건, 국산은 연화차에서 1건 검출되었다. 검출된 농약성분 수는 중복 검출된 농약성분을 제외하여 5종이 검출되었다. 국화차 2건에서는 각각 2종의 농약들이 중복 검출되었다. 검출된 5종의 농약 성분에는 flufenoxuron 0.2 mg/kg (MRL 0.05 mg/kg), chlorpyrifos 0.8 mg/kg (MRL 0.01 mg/kg), pyrimethanil 0.2~0.4 mg/kg (MRL 0.05 mg/kg), methoxyfenozide 0.02 mg/kg (MRL 0.05 mg/kg), lufenuron 0.8 mg/kg (MRL 0.05 mg/kg)이었다. 이 중 pyrimethanil이 2회, 나머지 1회씩 검출되었다(Table 5).

국내에서 유사한 연구결과로 Kim et al.(2009)은 국내산 녹차 100건을 대상으로 잔류농약 60종을 모니터링하여 22건이 검출되었다고 발표하였다. 22건에서 bifenthrin, chlorpyrifos, dicofol, EPN, chlorfenapyr, tebuconazole, cyhalothrin, difenoconazole, tebufenpyrad 모두 9종의 농약이 검출되었다. 또한 Kang et al. (2011)은 유통 열매차류 100건을 가지고 잔류농약 200종을 모니터링하여 구기자 2건에서 azoxystrobin, chlorpyrifos, EPN, trifloxystrobin 4종의 농약이 검출되었다고 한다. Kim et al. (2009)의 녹차에 대한 실험결과가 본

실험결과보다 다소 높은 검출률을 보였고 검출된 농약성분 중 chlorpyrifos가 검출된 농약으로 일치하였다. 이 결과로 chlorpyrifos가 국내에서 자주 쓰이는 농약으로 확인할 수 있었다. chlorpyrifos는 광범위한 해충에 효과를 보이는 살충제로서 접촉독, 식독 및 흡입독제로 표준사용농도에서는 약해(phototoxicity)가 없으나 고농도에서는 약해의 우려가 있으며, 토양 중에서 60~90일간 효과가 지속되는 잔효성이 긴 약제이다(Jung, 2005). 국내 농산물에서는 이미 많은 조사연구가 수행되어 유통 농산물 80종 8,313건을 대상으로 200종 잔류농약검사를 실시한 결과 13.5%의 검출율을 보였다고 한다(Seo, 2011). 국외에서는 Huang et al. (2007)이 163건의 꽃차에 대한 잔류농약검사 결과 fenvalerate가 52.3%, fenpropathrin이 30.2% 검출되었다고 했다. 이 결과는 앞서 언급한 농산물의 잔류농약 검출율 13.5%보다도 높은 수치이다. Fenvalerate, fenpropathrin은 살충제로 제충국(*Chrysanthemum cinerariaefolium*)의 살충성분인 피레스린과 관련하는 alcohol과의 ester화합물로 광범위한 살충작용을 보이는 농약성분이다(Jung, 2005). 선진국에서는 식생활의 수준이 높아지면서 식용꽃에 대한 관리가 국내보다 먼저 이뤄졌다. 미국의 경우 1984년부터 일본의 경우 1988년부터 식용꽃이 인기를 누리기 시작하면서 현재는 식용꽃을 채소와 같은 유통과정을 거쳐 상품으로 판매되고 있고 있다.(Daum cafe HANNONGIN, 2012) 차문화의 대중화와 더불어 수입 식용 꽃차의 유통은 더욱더 증가할 것이고 이에 따른 안전성 확보가 이뤄져야 될 것이다. 따라서 식용 꽃차에 대하여 잔류농약 검사대상 농약의 항목 수 확대와 잔류수준에 맞는 적절한 기준 설정

Table 5. Amount of pesticide residues in flowering teas

Sample	Detected Pesticide	MRL (mg/kg)	Result (mg/kg)
<i>Chrysanthemum morifolium</i> (chrysanthemum, imported)	Flufenoxuron	0.05	0.2
	Chlorpyrifos	0.01	0.8
	Pyrimethanil	0.05	0.2
	Lufenuron	0.05	0.8
	Pyrimethanil	0.05	0.4
<i>Nelumbo nucifera</i> GAERTNER (lotus, domestic)	Methoxyfenozide	0.05	0.02

이 필요하며, 안전한 식용 꽃차가 시중에 유통될 수 있도록 안전관리 강화 대책이 절실히 요구된다.

Literature Cited

Daum cafe HANNONGIN (2012) <http://cafe.daum.net/hannongin>, education banner, Edible Flower. Accessed 22 June 2000.

Huang, Z., Y. Li, B. Chen and S. Yao (2007) Simultaneous determination of 102 pesticide residues in Chinese teas by gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromat. B*, 853:154~162.

Jung, Y. H. (2005) *Advanced pesticides science*, Sigmappress publishing company

Jae, S. J (2008) *Flowering teas and flowering food*, Sejong publishing company

Kang, I. S., H. H. Lee, J. M. Seo, M. S. Oh, J. H. Jeong, Y. N. You, B. S. Cho, K. W. Seo, E. S. Kim and Y. W. Moon. (2011) A survey on Safety of Commercial Fruit, *Korean J. Food hygiene. Safety science* 26:100~106.

Kanrar, B., S. Mandal and A. Bhattacharyya (2010) Validation and uncertainty analysis of a multiresidue method for 42 pesticides in made tea, tea infusion and spent leaves using ethyl acetate extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *J. Chromat. A*, 1217:1926~1933.

Kim, H. Y., J. S. Jeon, Y. H. Kim, H. J. Choi, S. Y. Jung, H. J. Lee, J. I. Kim, Y. S. Kim, K. S. Kim and J. C. Choi (2009) Monitoring of pesticide residues in green tea produced in Korea, *Korean J. Food science*, 41:483~489.

Kim, M. R., M. A. Na, Y. Y. Jung, C. S. Kim, N. K. Seon, E. C. Seo, E. M. Kim, Y. K. Park, J. A. Kim, J. H. Eom, R. S. Jung and J. H. Lee (2008) Monitoring of pesticide residues in special products, *J. Korean pesticide Science*, 12:323~324.

Kwon, H. J. (2005) Present and work of edible flower industry, *Korean J. Advanced Farmers Association*, 42(6):25~31.

Korea consumer agency (2005) A survey report on safety of Teas.

Korea crop protection association <http://www.koreacpa.org/new/main.html>. Accessed 2000.

Korea Food and Drug Administration <http://www.kfda.go.kr/>. Accessed 2012.

Lee, J. B., B. C. Moon, Y. D. Jun, H. Y. Kwon, K. J. Lim, M. K. Hong and K. Y. Kang. (2011) Trend analysis of hazard substances in/on agricultural products reported by press, *J. Korean pesticide Science*, 15:434~440.

Park, S. N. (2010) A study on entry strategies of korean greentea into the world market, *Wonkwang University Graduate School of Oriental Studies*.

Park, Y. J. (2008) Development and commercialization of edible flower, *Ministry For Food, Agric, Forestry and Fishery report*.

Park, Y. J. (2005) Kinds and characteristics of edible flowers marketed as food material in Korea, *Korean J. community Living Science*, 16:47~57.

Seo, J. W. (2011) Monitoring of pesticide residues in commercial fruits and vegetables in Daejeon, *Chung-nam National University Graduate School of public health*.

Wang, Y., H. Y. Jin, S. C. Ma, J. Lu and R.C. Lin (2011) Determination of 195 pesticide residues in Chinese herbs by gas chromatography-mass spectrometry using analyte protectants, *J. Chromat. A*, 1218:334~342.

Zuin, V. G., A. L. Lopes, J. H. Yariwake and F. Augusto (2004) Application of anovel sol-gel polydimethylsiloxane-poly(vinyl alcohol) solid-phase micro-extraction fiber for gas chromatographic determination of pesticide residues in herbal infusions, *Journal of chromatography A*, 1056:21~26.

국내 유통중인 식용꽃차의 잔류농약 실태조사

박정욱* · 이향희 · 오무술 · 김종필 · 장태관 · 유연아 · 하동룡 · 김은선 · 서계원

광주광역시 보건환경연구원 농수산물검사소

요 약 꽃차 100건(국내산 21건, 중국산 50건, 독일산 20건, 미국산 3건, 남아공 1건, 프랑스 1건, 인도 1건, 파키스탄 1건, 이란 1건, 일본 1건)에 대해 잔류농약검사를 하였다. 잔류농약 203종을 검사한 결과 국화차 3건, 연꽃차 1건 모두 4건이 검출되었다. 국내산 연꽃차는 기준이내 적합이었고 나머지 3건에서는 농약이 기준 초과로 검출되었다. 원산지별로는 국내산 1건, 수입산 3건이었다. 검출된 농약 성분은 총 5종이었고 이중 pyrimethanil은 중복검출되었다. 차문화의 대중화와 더불어 꽃차에 대한 지속적인 잔류농약 모니터링 및 수입에서 유통까지 철저한 안전관리 대책이 요구된다.

색인어 꽃차, 농약, MRLs