

과채류 섭취를 통한 유기인계 농약의 급성 및 만성노출평가

박병준¹ · 길근환² · 손경애² · 임건재² · 윤현주¹ · 박경훈¹ · 김두호³ · 임양빈² · 백민경^{1*}

농촌진흥청 국립농업과학원 농산물안전성부, ¹화학물질안전과,
²농자재평가과, ³기획조정과

Acute and Chronic Exposure Assessment of Organophosphate Pesticides through the Consumption of Fruit Vegetables

Byung-Jun Park¹, Keun-Hwan Gil², Kyeong-Ae Son², Geon-Jae Im², Hyunjoo Yoon¹, Kyung-Hun Park¹,
Doo-Ho Kim³, Yangbin Ihm² and Min-Kyoung Paik^{1*}

¹Chemical Safety Division

²Agro-Material Safety Evaluation Division

³Planning & Coordination Division, National Academy of Agricultural Science,
Rural Development Administration, Suwon, Korea

(Received on December 5, 2013. Revised on December 15, 2013. Accepted on March, 2014)

Abstract In this study, we monitored the residues of organophosphate pesticides (OP) in eight fruit vegetables grown in Korea, and assessed risk levels of acute and chronic exposure of OP through the consumption of fruit vegetables. Chlorpyrifos, EPN, methidathion and phosphamidon in eight fruit vegetables were detected in this study. The results of cumulative assessment of national estimated short term intake for acute exposure of OP were due to the following order; eggplant, tomato, squash and cucumber. Total theoretical maximum daily intake calculated at first step of chronic exposure assessment for registered OP in Korea was 76.14%, compared with acceptable daily intake ADI) based on chlorpyrifos. In addition, total national estimated maximum daily intake calculated at second step of chronic exposure assessment was 13.949%, compared with ADI. Third chronic assessment was conducted by probabilistic approach using OP residues detected in eight fruit vegetables and showed that total exposure risk was very low, corresponding to 0.0001% compared to ADI. Based on those finding, the risk of organophosphate pesticides in fruit vegetables was considered quantitatively negligible. In future, further investigation to expand the target should be followed to do more accurate and detailed risk assessment.

Key words acute and chronic exposure assessment, fruit vegetables, organophosphate pesticide

서 론

최근 위해성평가 기술이 계속 발전하여 농약과 같은 잔류 화학물질의 허용가능한 위해수준에 대해 정량적인 개념의 적용이 가능해졌으며(FSA 2002; EFSA 2007), 노출평가도 급성과 만성으로 나누어 보다 정밀하고 체계적으로 관리방

안을 진단하고 있다(Ferrier et al. 2006; Tucker 2008).

특히 농약은 노출 특성상 다매체를 통한 동시노출의 가능성이 매우 높다. 따라서, 보다 정확한 노출평가를 위해서 모든 노출경로를 고려하는 통합노출평가(aggregate exposure assessment)와 독성기전이 동일한 물질군에 대해서는 개별 노출량을 합하는 누적노출평가(accumulative exposure assessment)를 시행할 필요가 있다(Boon et al. 2008; Luo and Zhang 2009). 이에 미국 환경보호청(Environment Protection Agency; EPA)은 공고(Notice of Availability, NOA)를 통해

*Corresponding author

Tel: +82-31-290-0526, Fax: +82-31-290-0506

E-mail: mink1114@korea.kr

식품 및 비식품 등 모든 경로를 통한 농약의 노출을 고려하는 통합노출평가를 시행할 것을 권장하고 있으며(EPA 2002; 2006), 유럽식품안전청(European Food Safety Authority; EFSA)에서도 농약의 등록을 사전 및 사후단계로 구분하여 급성 및 만성에 대한 누적평가를 시행하고 이에 대한 결과를 공개하고 있다(EFSA 2009).

농약의 급성 노출평가는 급성 추정 1일섭취량(NESTI; National Estimated Short Term Intake)을 산정하여 확인할 수 있다. 또한 만성 노출평가는 제1단계로 이론적 최대섭취량(TMDI; Theoretical Maximum Daily Intake), 제2단계로 추정 최대섭취량(NEDI; National Estimated Maximum Daily Intake), 마지막인 제3단계로 실제 모니터링 자료를 이용하여 노출량을 산정한다. 급성평가의 NESTI와 만성평가의 1단계, 2단계 평가는 등록 사전 단계의 스크리닝으로, 작물 MRL과 포장시험 성적이 있다면 소비자가 노출될 수 있는 최악의 조건(worst case)으로 평가하는 것이다. 반면, 3단계는 해당 농약의 등록 사후에 보다 실제적인 자료, 즉 검출량 등에 근거한 현실적인 노출평가이다(Ferrier et al. 2006; EFSA 2007; 2009; Tucker 2008).

우리나라에서도 농산물 중 잔류농약 모니터링 결과를 토대로 만성노출평가나 극단노출군에 대한 평가가 진행되어 오고 있는 것으로 보인다(Lee et al. 2001; Park et al. 2010; Do et al. 2013), NEDI나 NESTI와 같이 포장시험을 통한 검출수준을 반영하는 스크리닝 단계의 평가 결과는 보고되지 않고 있으며, 특히 급성 노출량 평가에 대한 연구는 여전히 부족한 상황이다(Lee 2003).

한편, 유기인계 농약들은 신경계전달에 중요한 물질인 acetylcholinesterase를 저해함으로써 신경계에 acetylcholin이 축적되어 오심, 구토, 무기력, 피로와 같은 증상을 유발하는 동일한 독성기전을 가짐에 따라 누적 노출평가가 가능한 대표적인 농약이다(Janssen 1997; Lee 2003).

따라서 본 연구에서는 첫째, 주산지에서 생산된 과채류 8종에 잔류하는 유기인계 농약 30종에 대해 모니터링을 시행하고 둘째, 농약 등록단계에서 평가되는 작물잔류시험 성적과 함께 활용하여 전체 유기인계 농약별 급성 및 만성 노출량을 산정하며 셋째, 전체 유기인계 농약에 대한 누적 및 통합 측면의 노출평가를 시행함으로써 과채류 8종 섭취에 따라 동시다중 노출되는 위해수준을 확인하였다.

재료 및 방법

시료채취 및 잔류농약 분석

모니터링 대상 과채류는 국내에서 유통되는 다소비 과채류로 가지, 고추(시설, 노지), 오이, 토마토, 참외, 수박, 호박 및 딸기의 8작물을 선정하였다. 시료 채취는 우리나라 전체 30개 지역에서 총 240점의 시료를 2009년 3~10월에 채취하

여 시험에 사용하였다. 채취한 시료는 과채류 표준조제법에 따라 절단하고 분쇄기(HR 2084, Philips, China)로 균질화한 후 분석 전까지 -20°C 냉동고에 보관하였다.

표준품 및 시약은 Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Germany)에서 구입하였으며, 추출 및 정제용매로 사용된 acetone, acetonitrile, dichloromethane은 HPLC급(Merck Co., Darmstadt, Germany)을 사용하였다. 칼럼 정제를 위한 florisil(60-100 mesh)는 PR 등급(Sigma, St. Louis, MO, USA)을 사용하였다.

전처리를 위해 시료 50 g에 acetone 100 mL을 가하여 homogenizer로 12,000 rpm에서 추출한 후 증류수 450 mL와 포화식염수 50 mL을 첨가하여 dichloromethane 50 mL로 2회 분배하였다. Dichloromethane 분배액을 감압 농축한 후 농축건고물을 dichloromethane 5 mL로 재용해 하여 정제용 시료로 하였다. Florisil 5g을 glass column (ϕ 10 mm \times 220 mm, L)에 건식충전하고 dichloromethane 50 mL로 활성화 시킨 후 상기 시료 2 mL을 loading하고, dichloromethane/acetone (96/4, v/v) 혼합용매 50 mL로 세척하고 dichloromethane/acetone (50/50, v/v) 혼합용매 60 mL로 용출시켰다. 용출된 용액은 40°C 에서 감압 농축한 후 acetonitrile 2 mL로 재 용해하여 UPLC로 분석하였다.

UPLC 기기분석은 선행연구(Park et al., 2010)의 조건에 따랐으며, 잔류농약의 정량분석을 위한 검량선은 각각 표준품을 acetonitrile에 녹여 1,000 mg/kg의 stock solution을 조제하고 동일용매로 희석하여 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 mg/kg의 농도로 조제한 후 이들 표준용액의 일정량을 취해 3 μL 씩 UPLC에 주입하여 얻은 크로마토그램상의 peak 면적을 기준으로 각 성분별 표준 검량선을 작성하여 잔류농약을 정량하였다.

독성기준치 및 변수자료 조사

유기인계 농약에 대한 독성기준치는 Table 1과 같이 농약관리법 제9조 및 제16조에 따른 농촌진흥청고시 제2012-37호를 근거로 하였으며 우리나라에 독성기준치가 없는 경우 JMPR (WHO/FAO Joint meeting on pesticides residue) 또는 미국 자료를 사용하였다(Pesticide Manual, 2013). 만성 기준치는 일일허용섭취량(Acceptable Daily Intake; ADI)을, 급성기준치는 급성일일섭취허용량(Acute Reference Dose; ARfD)을 활용하였다.

유기인계 농약의 누적노출평가를 위하여 TEQ (Toxic Equivalent Quotient; TEQ) 방법을 적용하였다. TEQ 방법은 표준이 되는 물질의 독성을 1로 기준하였을 때 공통된 독성반응 수준을 나타내는 것으로 해당물질의 독성강도를 표현하는 방법이다(Douglass and Tennat, 1997). 이 방법을 통해 해당 농약에 대해 측정된 노출값을 TEQ 값으로 곱해 주고 산출된 값을 합함으로써 전체 총노출량을 계산하였다.

Table 1. ADIs, Reference doses and toxic equivalency factors of organophosphate pesticides

Organophosphate pesticide	Registration in Korea	ADI ^{a)} (mg/kg/bw)	Reference country for ADI	TEQc ^{b)} (based on chlorpyrifos)	ARfD ^{c)} EPA	TEQa ^{d)} (based on chlorpyrifos)
Azinphos-methyl	O	0.03	Korea RDA ^{e)}	0.33	0.003	1.67
Chlorfenvinphos	-	0.0005	JMPR	20.00	-	-
Chlorpyrifos	O	0.01	Korea RDA	1.00	0.005	1.00
Diazinon	O	0.0002	Korea RDA	50.00	0.0025	2.00
EPN	-	0.0014	Korea RDA	7.14	-	-
Ethoprophos	O	0.0004	Korea RDA	25.00	0.00025	20.00
Fenitrothion	O	0.005	Korea RDA	2.00	0.013	0.38
Malathion	O	0.029	Korea RDA	0.34	0.14	0.04
Methidathion	-	0.001	JMPR	10.00	0.002	2.50
Mevinphos	-	0.0008	JMPR	12.50	0.001	5.00
Omethoate	-	0.002	Korea RDA	5.00	-	-
Parathion	-	0.0001	Korea RDA	100.00	0.0003	16.67
Parathion-methyl	-	0.003	JMPR	3.33	0.0011	4.55
Phosphamidone	O	0.0005	Korea RDA	20.00	-	-
Profenofos	O	0.03	Korea RDA	0.33	0.005	1.00
Tebupirimfos	O	0.0002	USA EPA	50.0	0.002	2.50
Terbufos	O	0.0006	Korea RDA	16.67	0.0003	16.67

^{a)}ADI : acceptable daily intake, ^{b)}TEQc : chronic toxic equivalency factor, ^{c)}ARfD : acute reference dose, ^{d)}TEQa : acute toxic equivalency factor, ^{e)}RDA : Rural Development Administration

Table 2. Parameters used to conduct the acute and chronic exposure assessments through the consumption of eight fruit vegetables

Parameters	Commodities							
	Cucumber	Eggplant	Korean melon	Pepper	Squash	Strawberry	Tomato	Watermelon
Daily Consumption for TMDI (g)	9.75	1.30	11.30	24.27	12.73	3.77	11.70	30.60
Mean of Consumption ^{a)} (Ci, g)	10.20	0.40	9.10	4.80	9.70	8.80	13.00	3.80
Large Portion of Consumption ^{a)} (LP, 97.5%tile, g)	103.49	19.02	195.46	42.04	84.18	139.33	218.01	152.96
Edible portion factor ^{b)} (Ei)	0.81	0.96	0.85	0.93	0.97	1.00	0.94	0.72
Unit weight ^{b)} (U, g)	163.00	190.00	286.11	11.14	226.70	20.10	207.70	5374.74
Case No. for NESTI ^{c)}	2a	2b	2a	1	2a	1	2a	2b
Variability factor ^{c)} (i)	7	7	5	3	7	3	7	5

^{a)}KNHNES 2006, ^{b)}KNHNES 2007, ^{c)}EFSA 2007

Table 1에 유기인계 농약류의 공통독성기전인 acetylcholinesterase 저해에 대한 ADI 및 ARfD 값을 기준으로 각각 만성독성등가치(TEQc; chronic Toxic equivalent Quotients)와 급성독성등가치(TEQa; acute Toxic Equivalent Quotients)를 표기하였다. Chlorpyrifos를 기준으로 TEQ 값을 1로 적용한 이유는 유기인계 농약 중 국내외적으로 가장 충실한 자료가 구축되고 있기 때문이다(Boon and van Klaveren 2003; Jensen et al., 2003)

급성 및 만성 노출평가를 위해 사용된 과채류의 일일 섭취량 중 NEDI 산정을 위해 1일 평균 섭취량(Fi; Food

consumption)과 극단소비량(LP; Large Portion of consumption, 97.5% tile value of consumption), 가식비율(Ei; Edible portion factor), 단위중량(U; Unit weight), 변이계수(i; Variability factor)를 사용하였으며 Table 2에 나타내었다. TMDI 산정용 1일 평균 섭취량은 우리나라의 농약 등록단계에서 risk cup을 확인하는 수치를 활용하였으며, LP는 2005년 국민건강영양조사(KNHNES 2006) 결과를 근거로 농산물별 97.5% tile 수치를 적용하였다.

그 외 STMR (Supervised Trial Median Residue)과 HR (Highest Residue)은 농약등록을 위해 시험된 해당 농약의

야의 포장시험 성적서를 근거로 하여 각각 중앙값과 최고값을 사용하였으며, 포장시험 성적서가 충분하지 않아 STMR을 선별하기 힘든 경우 worst case로 산정하기 위해 HR을 적용하였다.

또한 모니터링 결과를 활용한 확률적 위해성평가에 사용된 과채류 섭취량은 국민영양조사 결과에서 산출된 과채류의 섭취량 자료를 이용하였다(MFDS 2005). 체중은 2001년 국민건강영양조사 결과로 보고된 전국 평균체중인 54.11 kg을 적용하였으며(KNHNES 2004), 가공요인(박피, 조리, 끓임 등)은 본 계산에 포함하지 않았다.

급성 노출평가

급성평가를 위한 NESTI 산정은 EFSA에서 제시한 다음의 식들을 사용하였다(EFSA 2007). NESTI는 총 4가지 case (1, 2a, 2b, c)로, case 1은 한 개 단위로 섭취하지 않는 경우 또는 단위중량이 25 g 이하이고, case 2는 한 개 단위로 섭취하면서 단위중량이 25 g 이상으로 가식부위의 단위중량(U)이 극단소비량(LP)보다 적거나 큰 경우 각각 2a와 2b로 분류한다. Case 3은 밀가루, 주스 등 가공품목에 해당한다. 본 연구에서 사용된 과채류 8종은 case 1, 2a, 2b에 해당되어 case 별로 v를 달리 적용하였다(EFSA 2007).

$$[\text{Case 1}] \text{ NESTI} = \frac{\text{LP} \times \text{HR}}{\text{Body weight}}$$

$$[\text{Case 2a}] \text{ NESTI} = \frac{\text{U} \times \text{HR} \times \text{v} + (\text{LP} - \text{U}) \times \text{HR}}{\text{Body weight}}$$

$$[\text{Case 2b}] \text{ NESTI} = \frac{\text{LP} \times \text{HR} \times \text{v}}{\text{Body weight}}$$

HR = Highest Residue of pesticide in supervised trials
 LP = Large Portion, the 97.5th percentile of portion size
 U = Unit weight of the edible portion (in kg)
 v = Variability factor

만성 노출평가

제1단계인 TMDI는 소비자가 식이 섭취하는 worst case를 반영하며 다음의 식을 사용하였다(EFSA 2007). MRL은 우리나라 과채류에 등록된 수치를 사용하였다.

$$\text{TMDI} = \sum \text{MRL}_i \times \text{C}_i$$

MRL_i = MRL for agricultural commodity, i
 C_i = Daily consumption (kg) of agricultural commodity, i

제2단계로 STMR 산정은 다음의 식을 사용하였다(EFSA 2007).

$$\text{NEDI} = \sum \text{STMR}_i \times \text{E}_i \times \text{P}_i \times \text{C}_i$$

STMR = Median residue value from set of supervised trials for agricultural commodity, i

E_i = edible portion factor for that agricultural commodity, i
 P_i = processing factor
 C_i = daily consumption (kg) of agricultural commodity, i

3단계인 만성인체노출평가는 FAO/WHO에서 제시한 다음의 식을 활용하였다(FAO/WHO, 1997).

$$\text{LADI} = \sum_{i=1}^n \frac{R_i \times C_i}{\text{BW}}$$

LADI = Lifetime average daily intake
 R_i = Pesticide residue from set of supervised trials for agricultural commodity, i
 C_i = Daily consumption (kg) of agricultural commodity, i
 BW = Bodyweight

과채류 중 해당 농약의 잔류량이 불검출인 경우 정량한계 (limit of quantification: LOQ)의 1/2 값을 적용하였다. 또한, 확률론적 접근을 위해 Crystal Ball® (Decisioneering Co., USA)의 Monte Carlo 시뮬레이션 기법을 이용하여 최적의 확률분포형태를 결정하고 이를 계산식에 적용하였다.

누적 및 통합노출평가

유기인계농약의 누적 및 통합노출평가를 위하여 TEQ를 적용하였다(EPA 2002; EFSA 2007;2009). 즉, 만성평가에서는 개별농약의 노출량에 TEQc를, 급성평가에서는 TEQa를 곱해 준 다음 해당 농약들을 모두 합하는 방식이다. 또한, 통합노출평가는 한 농약에 대해 과채류의 노출값을 모두 합하였으며, 누적노출평가는 한 과채류에 대해 유기인계 농약의 노출량을 모두 합하여 산정하였다. 이는 최종적으로 유기인계 농약 중 표준으로 삼았던 chlorpyrifos의 급성 및 만성 독성기준치인 ARfD와 ADI와 비교하여 위해수준을 확인하였다.

결과 및 고찰

유기인계 농약 검출

과채류 8작물에 대한 유기인계 농약 30종에 대한 분석은 HPLC를 이용하여 수행하였으며, 각 시험농약의 표준물질을 분석하여 얻은 검량선의 직선성과 상관관계는 0.9991~0.9995였다. 과채류 8작물에 대한 유기인계 농약의 잔류량 결과는 Table 3에 나타내었다. 과채류 8종에서 검출된 유기인계 농약은 chlorpyrifos, EPN, methidathion, phosphamidon 4종이었으며, 고추 시료 1건에서 EPN이MRL을 초과하여 검출된 것을 제외하면 나머지 농약들은 과채류에서 모두 MRL 이하로 나타났다. Methidathion은 가지에서 8.3%, chlorpyrifos는 고추에서 7.7%, phosphamidon이 수박에서 10.0%의 비율로 검출되었다.

Table 3. Detected organophosphate pesticide residues and their commodities in eight fruit vegetables cultivated in Korea

Commodities	Detected Pesticides	Mean (mg/kg)	Range (mg/kg)	Detection rate (%)	MRL (mg/kg)
Eggplant	Methidathion	0.002	N.D.~0.020	8.3	0.1
Pepper	Chlorpyrifos	0.019	N.D.~0.420	7.7	0.5
	EPN	0.068	N.D.~2.640	2.6	0.1
Watermelon	Phosphamidon	0.002	N.D.~0.020	10.0	0.1

N.D.: Not Detected

급성 노출평가

급성 식이노출량은 농약에 하루 동안 노출(single day exposure)을 반영하여 식이 노출량을 추정하는 것이다(EPA 2006; EFSA 2009). Table 4에 과채류 8종의 섭취를 통한 유기인계 농약별 급성 노출량을 표기하고, 또한 농산물별 누적평가와 농약별 통합평가 결과를 나타내었다. 유기인계 농약 중 해당 작물에 대해 우리나라에 미등록되어 HR이 존재하지 않는 경우는 NESTI 산정에서 제외하였다.

평가결과, 과채류 별 유기인계 농약에 노출되는 누적노출량은 4.390, 4.053, 2.723, 2.115 $\mu\text{g}/\text{kg b.w./day}$ 으로 가지, 토마토, 호박, 오이 순이었으며, ARfD 대비 각각 87.810, 81.062, 54.461, 42.300% 순으로 나타났다. 또한 유기인계 농약은 고추에 등록되어 사용되는 비율이 제일 높았으나, 포장시험성적 중 HR을 적용한 결과에서는 오히려 NESTI가 1.534 $\mu\text{g}/\text{kg b.w./day}$ 로 ARfD의 30.674%에 해당되는 것으로 나타나 다른 과채류에 비해 고추로 인한 급성노출 영향은 낮은 것을 알 수 있다.

유기인계 농약 별 과채류 섭취를 통한 통합노출량에 급성 독성등가치인 aTEQ를 적용하여 환산한 결과 terbufos는 5.571 $\mu\text{g}/\text{kg b.w./day}$, chlorpyrifos는 5.159 $\mu\text{g}/\text{kg b.w./day}$, profenofos는 0.711 $\mu\text{g}/\text{kg b.w./day}$ 로, 급성 독성기준치인 ARfD 대비 각각 171.420%, 103.181%, 14.217%로 나타났다. Łozowicka et al. (2012)에 의하면 폴란드에서 생산된 브로콜리 단일작물의 chlorpyrifos의 급성 NESTI가 성인에서 19.42 $\mu\text{g}/\text{kg b.w.}$, 유아에서 31.61 $\mu\text{g}/\text{kg b.w.}$ 로, ARfD 대비 각각 19.4%와 31.6%로 높게 나타났다고 보고함에 따라 단일작물 섭취만으로도 유기인계 중 한 농약인 chlorpyrifos 노출이 ARfD 대비했을 때 높은 비율을 차지함을 알 수 있다.

한편, NESTI는 과채류 섭취량의 97.5% tile 값이 적용되므로 개별 과채류를 다소비하는 사람을 기준으로 평가하게 된다. 따라서, 통합노출 산정을 위해 NESTI를 모든 과채류로 합하는 것은 모든 과채류를 매우 극단적으로 과다 섭취하는 사람(최악의 시나리오)을 대상으로 계산한 값이라 현실적이지 않은 수치가 나타날 수 있다. 따라서 과채류 별 급성노출량을 모두 합하는 통합노출의 시도는 농약의 등록 사전에 시행되는 스크리닝 단계의 평가로 의미를 가질 수 있다.

만성 노출평가

만성 노출량평가의 제1단계 평가는 소비시 예상할 수 있는 최악의 수준을 평가하기 위해 농약이 등록된 모든 작물에 농약이 MRL 수준으로 잔류되었다고 가정하고 식이노출량을 산정한다. 따라서 EPN와 같이 우리나라에 MRL이 미설정된 농약은 평가에서 제외되며, 우리나라에 농약이 미등록되어 있더라도 농산물에 MRL이 있는 경우 평가에 포함된다.

Table 5에 같이, 8종 과채류 섭취를 통한 유기인계 농약의 TMDI를 누적 및 통합 평가한 결과 75.43 $\mu\text{g}/\text{kg b.w./day}$ 로 ADI (chlorpyrifos 기준) 대비 754.34%에 해당하였다. 누적노출량은 품목별로 크게 차이 나지는 않은 반면, 통합노출량은 parathion, mevinphos, phosphamidon이 각각 57.50, 4.79, 3.83 $\mu\text{g}/\text{kg b.w./day}$ 으로 ADI 대비 각각 575.02%, 47.92%, 38.33%로 나타남에 따라 parathion에 의한 노출이 매우 큰 것을 알 수 있다. 그러나, parathion과 mevinphos는 우리나라에서 미등록되어 사용이 불가하며 수입농산물 규제 시에만 적용되는 농약으므로 parathion 및 mevinphos 노출, 또는 전체 유기인계 농약의 과다노출은 우려하지 않아도 되는 상황이다. Parathion 외에도 총 TMDI의 산정에 포함되는 14종의 유기인계 농약 중 국내 등록농약은 7종으로 (Table 1 참조), 이들 7종의 TMDI의 누적노출량은 7.61 $\mu\text{g}/\text{kg b.w./day}$ 로 ADI 대비 76.14%에 해당하여 안전한 것으로 평가되었다.

1단계 평가는 통합노출평가를 위해 사용되는 'risk cup'의 개념이 적용되어, 어떤 한 농약의 개별 사용으로 인체독성 기준치에 도달하는 full cup이 된 경우 새로운 농약의 사용이 제한되어야 하므로 농약의 등록 및 MRL 설정에 중요하게 고려될 수 있다(FQPA 1996; FSA 2002). 본 연구 결과 과채류 8종의 유기인계 농약의 TMDI는 전체 ADI의 76.14%에 해당하여 안전한 것으로 판단되나, 향후 유기인계 농약과 같이 독성작용이 동일한 농약군에 대해서는 농약 등록단계에서 농산물 전체에 대해 누적 및 통합 TMDI 노출을 평가하여 사전에 스크리닝 할 필요가 있다.

만성노출평가의 제2단계로, 8종 과채류 섭취를 통한 유기인계 농약의 NEDI를 누적 및 통합 평가한 결과는 1.395 $\mu\text{g}/\text{kg b.w./day}$ 로 ADI (chlorpyrifos 기준) 대비 13.949%로

Table 4. NESTIs of organophosphate pesticides based on their highest residues in eight fruit vegetables

Organophosphate Pesticides	NESTI ($\mu\text{g}/\text{kg b.w./day}$) for each commodities ^{a)}								Total NESTI ($\mu\text{g}/\text{kg b.w./day}$)	
	Cucumber	Eggplant	Korean melon	Pepper	Squash	Strawberry	Tomato	Water-melon	Aggregate sum	% of ARfD (chlorpyrifos) of aggregate sum
Chlorpyrifos	2.115	0.000	0.000	0.321	2.723	0.000	0.000	0.000	5.159	103.181
Diazinon	0.000	0.000	0.000	0.015	0.000	0.000	0.000	0.000	0.015	0.306
Ethiofophos	0.000	0.000	0.000	0.214	0.000	0.000	0.000	0.000	0.214	4.280
Fenitrothion	0.000	0.000	0.000	0.125	0.000	0.000	0.000	0.000	0.125	2.493
Malathion	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.027
Profenofos	0.000	0.000	0.000	0.711	0.000	0.000	0.000	0.000	0.711	14.217
Tebupirimfos	0.000	0.000	0.000	0.019	0.000	0.000	0.000	0.000	0.019	0.382
Terbufos	0.000	4.390	0.000	0.127	0.000	0.000	4.053	0.000	8.571	171.420
Cumulative sum	2.115	4.390	0.000	1.534	2.723	0.000	4.053	0.000	14.815	296.307
% of ARfD (chlorpyrifos) of cumulative sum	42.300	87.810	0.000	30.674	54.461	0.000	81.062	0.000	296.307	-

^{a)}ARfD is (NESTI/ARfD) \times 100

Table 5. TMDIs of organophosphate pesticides based on their MRLs in eight fruit vegetables

Organophosphate Pesticides	TMDI ($\mu\text{g}/\text{kg b.w./day}$) for each commodity ^{a)}								Total TMDI	
	Cucumber	Eggplant	Korean melon	Pepper	Squash	Strawberry	Tomato	Water-melon	Aggregate sum	% of ADI (chlorpyrifos) of aggregate sum
Azinphos-methyl	0.02	0.00	0.02	0.04	0.02	0.01	0.02	0.06	0.19	1.92
Chlorfenvinphos	0.18	0.02	0.21	0.44	0.23	0.07	0.21	0.56	1.92	19.17
Chlorpyrifos	0.02	0.00	0.02	0.04	0.02	0.01	0.02	0.06	0.19	1.92
Diazinon	0.18	0.02	0.21	0.44	0.23	0.07	0.21	0.56	1.92	19.17
Ethiofophos	0.09	0.01	0.10	0.22	0.12	0.03	0.11	0.28	0.96	9.58
Fenitrothion	0.02	0.00	0.02	0.04	0.02	0.01	0.02	0.06	0.19	1.92
Malathion	0.03	0.00	0.04	0.08	0.04	0.01	0.04	0.10	0.33	3.30
Methidathion	0.09	0.01	0.10	0.22	0.12	0.03	0.11	0.28	0.96	9.58
Mevinphos	0.44	0.06	0.51	1.10	0.58	0.17	0.53	1.39	4.79	47.92
Omethoate	0.01	0.00	0.01	0.02	0.01	0.00	0.01	0.03	0.10	0.96
Parathion	5.32	0.71	6.16	13.24	6.94	2.06	6.38	16.69	57.50	575.02
Parathion-methyl	0.12	0.02	0.14	0.29	0.15	0.05	0.14	0.37	1.28	12.78
Phosphamidon	0.35	0.05	0.41	0.88	0.46	0.14	0.43	1.11	3.83	38.33
Profenofos	0.12	0.02	0.14	0.29	0.15	0.05	0.14	0.37	1.28	12.78
Cumulative sum	6.98	0.93	8.09	17.37	9.11	2.70	8.37	21.90	75.43	754.34
% of ADI (chlorpyrifos) of cumulative sum	9.25	1.23	10.72	23.02	12.08	3.58	11.10	29.03	754.34	-

^{a)}TEQc applied

Table 6. NEDIs of organophosphate pesticides based on their STMRS in eight fruit vegetables

Organophosphate Pesticides	NEDI ($\mu\text{g}/\text{kg b.w./day}$) for each commodity ^{a)}								Total NEDI	
	Cucumber	Eggplant	Korean melon	Pepper	Squash	Strawberry	Tomato	Water-melon	Aggregate sum	% of ADI (chlorpyrifos) of aggregate sum
Chlorpyrifos	0.013	0.000	0.000	0.119	0.020	0.000	0.000	0.000	0.153	1.528
Diazinon	0.014	0.000	0.087	0.206	0.000	0.000	0.000	0.000	0.307	3.069
Ethoprophos	0.000	0.000	0.000	0.144	0.000	0.000	0.000	0.000	0.144	1.439
Fenitrothion	0.000	0.000	0.000	0.349	0.000	0.000	0.000	0.000	0.349	3.485
Malathion	0.000	0.000	0.000	0.007	0.000	0.000	0.000	0.000	0.007	0.071
Profenofos	0.000	0.000	0.000	0.127	0.000	0.000	0.000	0.000	0.127	1.274
Tebupirimfos	0.000	0.000	0.000	0.206	0.000	0.000	0.000	0.000	0.206	2.055
Terbufos	0.000	0.008	0.000	0.069	0.000	0.000	0.027	0.000	0.103	1.028
Cumulative sum	0.028	0.008	0.087	1.226	0.020	0.000	0.027	0.000	1.395	13.949
% of ADI (chlorpyrifos) of cumulative sum	0.278	0.076	0.871	12.256	0.201	0.000	0.268	0.000	13.949	-

^{a)}TEQc applied

Table 7. Daily exposures of detected organophosphate pesticides and their percentages of ADI values based on chlorpyrifos, using a probabilistic exposure assessment approach

Pesticides	Daily exposures ($\mu\text{g}/\text{kg b.w./day}$)		% of ADI of daily exposures	
	Mean	97.5 th percentile	Mean	97.5 th percentile
Chlorpyrifos	9.12E-08	2.29E-07	9.12E-07	2.29E-06
EPN	9.95E-06	2.50E-05	9.95E-05	2.50E-04
Methidathion	6.42E-08	1.61E-07	6.42E-07	1.61E-06
Phosphamidon	1.03E-07	2.59E-07	1.03E-06	2.59E-06
Cumulative sum	1.02E-05	2.56E-05	1.02E-04	2.56E-04

^{a)}TEQc applied

나타났다(Table 6). 평가 결과 농약간 차이는 크지 않았으나, 누적 노출량이 고추에서 1.226 $\mu\text{g}/\text{kg b.w./day}$ 로 총 노출량의 88%를 차지하였다. 이는 상대적으로 다른 과채류에 비해 고추에 유기인계 농약의 등록 비율이 높기 때문인 것으로 생각된다.

만성노출평가의 3단계로 과채류 8종 섭취에 따른 유기인계 농약의 잔류량을 확률적으로 평가한 결과는 Table 7과 같다. 우리나라 과채류에서 검출된 4종의 농약에 대한 누적 노출량은 평균과 97.5% tile이 각각 1.02×10^{-5} 과 2.56×10^{-5} $\mu\text{g}/\text{kg b.w./day}$ 로 ADI 대비 0.0001%와 0.0003%로 매우 낮게 낮았다. 따라서, 우리나라 과채류 섭취를 통한 유기인계 농약에 대한 실제적인 노출량은 1단계와 2단계의 보다 매우 낮아 안전한 수준으로 판단할 수 있었다.

만성 노출평가의 1, 2단계는 농약 등록의 사전단계에서 진행되는 농약의 노출평가는 MRL등의 기준을 설정할 때 참고자료로 활용 가능하며, 3단계는 모니터링 자료를 이용한 보다 현실적인 평가이므로 농약 등록 이후 단계에 농약 사용으로 인한 안전성을 확인하고 해당 MRL 등 기준에 대한 검증 및 정책적 대응을 위한 자료로 활용될 수 있다. 향후 보다 정확한 평가를 위해 이러한 평가의 대상을 농산물 전체로 확대하고 가공계수, 흡수율 등의 변수를 추가로 적용하며, 또한 대상집단도 어린이와 같은 subgroup으로 확대하여 위해 수준을 확인함으로써 보다 정밀하게 과학적으로 접근해 나갈 필요가 있다.

감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 공동연구사업(과제번호: PJ009259)의 지원에 의해 이루어진 것임

Literature Cited

Boon, P. E., H. Van der Voet, M. T. M. Van Raaij and J. D. Van Kleveren (2008) Cumulative risk assessment of the exposure to organophosphorus and carbamate insecticides

in the Dutch diet. Food and Chemical Toxicology 46:3090-3098.

Douglass, J. S. and D. R. Tennant (1996) Estimation of dietary intake of food chemicals. In Food Chemical Risk Analysis, Chapman & Hall.

Do, Y. S., J. B. Kin, S. H. Kang, N. Y. Kim, M. N. Eon and M. H. Yoon (2013) Probabilistic Exposure Assessment of Pesticide Residues in Agricultural Products in Gyeonggi-do. The Korean Journal of Pesticide Science 17(2):117-125.

EFSA (European Food Safety Authority) (2007) Reasoned opinion on the potential chronic and acute risk to consumers' health rising from proposed temporary EU MRLs. According to regulation (EC) No 396/2005 on maximum residue levels of pesticides in food and feed of plant and animal origin.

EFSA (European Food Safety Authority) (2009) Scientific opinion on risk assessment for a selected group of pesticides from the thiazole group to test possible methodologies to assess cumulative effects from exposure through food these pesticides on human health.

EPA (Environment Protection Agency) (2002) Guidance on cumulative risk assessment of pesticide chemicals that have a common mechanism of toxicity. Office of Pesticide Programs, U.S. Environmental Protection Agency Washington DC.

EPA (Environment Protection Agency) (2006) Organophosphorus cumulative risk assessment-2006 update

Janssen, M. M. T (1997) Contaminants. In Food Safety and Toxicity, CRC Press, 58-60.

Jensen, A. F., A. Petersen and K. Granby (2003) Cumulative risk assessment of the intake of organophosphorus and carbamate pesticides in the Danish diet. Food Addit Contam 20(8):776-785.

MFDS (Ministry of Food and Drugs Safety) (2005) Food ingestion factors for dietary exposure: 2001 NHNS.

KHIDI (Korea Health Industry Development Institute) (2004) Dietary intake and risk assessment of contaminants in Korean foods.

KNHANES (Korea National Health and Nutrition Examination Survey) (2006) The third Korean National Health &

- Nutrition Examination Survey (KNHANES III), 2005 - Nutrition survey (I).
- KNHANES (Korea National Health and Nutrition Examination Survey) (2007) Development of food and nutrient database -Food portion/weight database.
- Ferrier, H., G. Shaw, M. Nieuwenhuijsen, A. Boobis and P. Elliott (2006) Assessment of uncertainty in a probabilistic model of consumer exposure to pesticide residues in food. *Food Additives and Contaminants* 23(6):601-615.
- FAO/WHO (1997) Food consumption and exposure assessment of chemicals. In Report of a FAO/WHO consultation.
- FQPA (Food Quality Protection Act) (1996) US Public Law 104-170.
- FSA (Food Standard Agency) (2002) Risk assessment of mixtures of pesticides and similar substances, UK.
- Lee, H. M., J. Y. Han, E. K. Yoon, H. M. Kim, I. G. Hwang, D. M. Choi, K. B. Lee, K. P. Won, I. S. Song, S. E. Park and D. C. Shin (2001) Cumulative risk assessment of organophosphorus pesticides in the diet. *J. Fd Hyg. Safety* 16(1):21-26.
- Lee, M. G. (2003) Estimation of cumulative dietary risk of pesticides sharing acetylcholinesterase inhibitory effects. *Food Sci. Biotechnol.* 12(1):43-50.
- Łozowicka, B., M. Jankowska. and P. Kaczyński (2012) Pesticide residues in brassica vegetables and exposure assessment of consumers. *Food Control*, 25:561-575.
- Luo, Y and M. Zhang (2009) Multimedia transport and risk assessment of organophosphate pesticides and a case study in the northern San Joaquin Valley of California. *Chemosphere* 75:969-978.
- MacBean, C. (2012) *The Pesticide Manual*. Sixteenth Edition. British Crop Production Council, Hampshire, UK.
- Park, B. J., K. A. Son, M. K. Paik, J. B. Kim, S. M. Hong, G. J. Im and M. K. Hong (2010) Monitoring of neonicotinoid pesticide residues in fruit vegetable and human exposure assessment. *Korean Journal of Pesticide Science*, 14(2):104-109.
- Tucker, A. J. (2008) Pesticide residues in food - Quantifying risk and protecting the consumer. *Trends in Food Science & Technology* 19:S49-S55.

과채류 섭취를 통한 유기인계 농약의 급성 및 만성노출평가

박병준¹ · 길근환² · 손경애² · 임건재² · 윤현주¹ · 박경훈¹ · 오진아¹ · 김두호³ · 백민경^{1*}

농촌진흥청 국립농업과학원 농산물안전성부, ¹화학물질안전과,
²농자재평가과, ³기획조정과

요약 본 연구에서는 우리나라에서 재배된 과채류 8작물 중 유기인계 농약의 잔류량을 모니터링 한 후 급성 및 만성 노출평가를 시행하고 독성등가치를 이용하여 누적 및 통합노출량을 산출하고 그 위해성을 확인하였다. 과채류 8종에서 검출된 유기인계 농약은 chlorpyrifos, EPN, methidathion, phosphamidon 4종이었다. 급성평가인 NESTI의 누적량은 가지, 토마토, 호박, 오이 순으로 높게 나타났다. 또한, 만성 노출평가의 제1단계로 과채류 8종의 총 TMDI는 ADI의 76.14%에 해당하였으며, 만성 노출평가의 제2단계인 NEDI의 총 노출량은 ADI 대비 13.949%에 해당하였다. 만성 노출평가의 제3단계로 과채류 8종 섭취에 따른 노출량을 확률적으로 평가한 결과, 총 노출량이 ADI 대비 0.0001%로 매우 낮게 나타났다. 이상의 결과를 볼 때 우리나라 일반인이 과채류 8종을 섭취함으로써 유기인계 농약에 노출되는 수준은 매우 안전한 것으로 확인되었다. 향후 대상작물을 농산물 전체로 확대하고 대상집단을 어린이와 같은 subgroup으로 추가할 필요가 있을 것으로 생각된다.

색인어 과채류, 급성 노출평가, 만성 노출평가, 유기인계 농약