

GAP 양송이버섯 재배를 위한 위해물질 분석

이병의^{1,*} · 김태현¹ · 이찬중² · 김용균³ · 이병주³¹순천향대학교 산학협력단 지역혁신센터²농촌진흥청 국립원예특작과학원 인삼특작부 버섯과³충청남도농업기술원 작물연구과Good Agricultural Practices (GAP) analysis of hazardous materials in button mushroom (*Agaricus bisporus*)Byung-Eui Lee^{1,*}, Tae-Hyun Kim¹, Chan-Jung Lee², Yong-Gyun Kim³, and Byung-Joo Lee³¹RIC, Industry Academy Cooperation Foundation, Soonchunhyang University, Asan 31538, Korea²Mushroom Research Division, NIHHS, RDA, Eumseong 27709, Korea³Crop Research Division, Chungcheongnam-do Agricultural Research & Extension Services, Yesan 32418, Korea

ABSTRACT: Good Agricultural Practices (GAP) is the world's leading quality certification for food safety. Since its introduction in Korea in 2006, its importance has been increasing every year. In particular, food safety issues are becoming increasingly important in society, and food safety is directly linked to health. The core of GAP certification is the traceability of the production, distribution, and consumption of hazardous materials, including pesticide residues, heavy metals, and microbes. In the present study, pesticides and heavy metals in button mushroom (*Agaricus bisporus*) and associated cultivation materials were analyzed. Tricyclozole (0.0144 ppm), flubendiamide (0.147 ppm), and trifloxystrobin (0.0340 ppm) were detected in rice straw and wheat straw, and carbendazim (0.0142 ppm) was detected in mixed wheat straw and rice straw medium. Lead and cadmium were detected at levels higher than the standard level in rice straw and mixed medium. However, lead and cadmium were not detected in mushrooms, and levels of arsenic and mercury were below the safety limit. Therefore, it was confirmed that the residual pesticides and heavy metals are safely managed in the investigated mushroom species. The results of the present study suggest that if these materials are adequately managed in the surroundings during cultivation, all hazardous materials can be managed during mushroom production.

KEYWORDS: Button mushroom, GAP, Hazardous materials, Heavy Metals, Residual pesticides

서 론

GAP 농산물 인증은 농산물의 생산단계에서 소비자에게

전달되는 판매단계까지의 농산식품 안전관리체계를 구축하여 소비자에게 안전한 농산물을 공급하고, 우리 농산물의 안전성확보를 통한 국내 소비자 신뢰제고 및 세계시장에서 우리 농산물의 경쟁력 강화로 저투입의 지속가능한 농업을 통한 농업환경 보호하고자 하여 2006년 도입되었다(FAO's Strategy towards a Food Chain Approach for Food Safety and Quality).

버섯은 대표적인 건강식품으로서 전 세계적으로 다양한 버섯류가 매일 식탁에 오르고 있는데 특히 양송이버섯은 가장 넓게 분포되어 재배되는 버섯이다(Hood *et al*, 2004). 버섯류 중에서 단백질 매우 높고, 식이섬유와 비타민 D2, D4가 풍부하여 현대인의 건강에 매우 유익한 버섯으로(Irazaqui *et al*, 1997; Nasiri *et al*, 2013, Urbain *et al* 2016). 약리학적으로는 혈당과 콜레스테롤을 낮추고 그밖에 항산화, 면역력증강 및 항암효과 등이 알려져 있

J. Mushrooms 2017 December, 15(4):178-182
<http://dx.doi.org/10.14480/JM.2017.15.4.178>
 Print ISSN 1738-0294, Online ISSN 2288-8853
 © The Korean Society of Mushroom Science

*Corresponding author
 E-mail : belee316@hanmail.net
 Tel : +82-41-584-5884

Received November 19, 2017
 Revised November 27, 2017
 Accepted November 29, 2017

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

다(Jeong *et al*, 2010; Kent *et al*, 2003; Barros *et al*, 2008; Jagadish *et al*, 2009).

국내의 양송이버섯의 재배는 1960년대 후반부터 벗짚을 이용한 재배가 이루어지고 있는데 현재까지 재배방식이 기존의 재배방식으로 생산되고 비하여 양송이재배 선진국인 유럽, 미국 등 외국에서는 발효방식 및 시설이 선진화되어 위생적이고 친환경적인 환경시스템이 보급되어 있어 GAP 인증에 따른 관리가 편리하게 시행되고 있으나 대부분의 국내 양송이버섯 재배환경은 시설과 인식에 대한 부족으로 아직도 선진국들과는 차이가 있어 이러한 요인 등으로 국내 양송이버섯의 GAP 인증이 5% 수준에 머무르고 있으므로 날로 GAP 인증에 대한 중요성이 국내·외적으로 증가하고 소비자의 인식도 농산물 안전에 대한 관심이 높아지고 있다(Kim *et al*, 2010). 특히 GAP 인증은 이력추적제를 기반으로 다른 인증보다도 잔류농약·중금속 및 미생물에 대한 위해물질관리가 핵심사항이다. 잔류농약과 중금속은 국내 소비자들이 농산물의 안전에서 가장 중요하게 생각하는 요소이며 미생물에 대한 위해성도 농산물의 위해성도 위험성이 높은 항목이므로 GAP 인증의 중요성은 점차 높아질 현실이다.

이렇게 GAP 인증에 대한 중요성으로 많은 재배농가에 서 인증에 대한 관심은 많지만 선뜻 도입하기에 어려움이 있기에 본 연구에서는 GAP의 인증을 취득하고 지속적으로 관리할 수 있는 기초자료로 활용되도록 본 연구를 수행하였다.

재료 및 방법

본 연구는 사용한 주원료 벗짚은 국내산(충남 부여, 경기 김포), 밀짚은 파키스탄산을 사용하였으며 그밖에 솜과 옥수수대는 중국산을 사용하였으며, 양송이버섯은 동일 재배농가에서 재배한 버섯을 사용하였다.

잔류농약 및 무기물 분석

잔류농약의 GC 기기분석조건은 NAQS의 GC 기기분석 조건을 사용하였고, Column은 DB-5(30 m × 0.25 mm(i.d), 0.25 μm)를 사용하였다. 표준용액은 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 및 1.0 mg/kg으로 총 5point를 사용하여 표준검량곡선을 그렸다. 사용장비는 Agilent GC 7890으로 GC의 micro-ECD검출기를 사용하여 시료를 1 μL씩 GC에 주입하여 나타난 chromatogram 상의 peak 면적을 표준검량선과 비교하여 농약의 잔류량을 산출하였다.

잔류농약의 LC-MS/MS 분석기기는 Finnigan Surveyor HPLC system with autosampler를 사용하였으며, Column은 Capcell PAK MGII (100 × 2.0 mm, 3 μm, Shiseido)를 사용하였다. 표준용액은 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 및 2.0 mg/kg으로 총 8point를 사용하여 표준검량곡선을 그렸다. 사용장비는 Thermo사의 TQS Quantum

Discovery MAX으로 LC-MS/MS검출기를 사용하여 시료를 5 μL씩 주입하여 나타난 chromatogram 상의 peak 면적을 표준검량선과 비교하여 농약의 잔류량을 산출하였다.

무기물(중금속)분석

무기물(중금속)의 분석은 ICP(Perkin Elmer) 기기를 사용하였다. 분석을 위한 전처리 과정으로는 검체를 건조시킨 후 분쇄하여 극초단파분해용 용기에 검체 0.2 g 달아 넣은 후 질산 7 ml 를 넣어 극초단파 분해장치에 장착하여 최고온도 200°C에서 30분간 분해한 후 상온으로 식힌 다음 분해물을 50mL 용량플라스크에 옮기고 용기 및 뚜껑을 씻어 넣고 물을 넣어 전체량을 50 mL로 조절하였으며, 공시험액도 검액과 동일한 조건으로 처리하였다.

Table 1. Analysis of residual pesticides in rice straw and straw

Type(ppm)	Rice straw	Straw
Tricyclazole	0.0104	-
Flubendamide	0.0147	-
Trifloxystrobin	-	0.0340

벗짚과 밀짚의 잔류농약 분석결과 벗짚에서는 Tricyclazole 0.0104ppm과 Flubendamide 0.147 ppm이 검출되었으며 밀짚에서는 Trifloxystrobin 성분이 0.0340 ppm이 검출되었으나 Tricyclazole과 Flubendamide의 잔류농약 최대 허용기준이 기타농산물 기준 0.05 ppm이며, Trifloxystrobin의 잔류농약은 최대 허용기준이 0.2 ppm이므로 검출된 성분 및 항목과는 관련이 없으므로 버섯재배용 원재료로 적합한 것으로 판단되었다.

벗짚과 밀짚, 옥수수대, 솜의 등의 혼합배지에 대한 1, 2차 잔류농약 분석결과 Tricyclazole는 벗짚 70% + 밀짚 30% 시료군에서 최대 0.0306 ppm 검출되어 기준치 이하였으며, Flubendamide도 벗짚 80% + 솜 20% 시료군에서 최대 0.0280 ppm 검출되어 기준치 이하였다. 살진균제 성분인 Carbendazim은 밀짚 80% + 벗짚 20% 시료군에서만 0.0142 ppm 검출되었다. Carbendazim은 강한 독성을 가지고 있어 세계보건기구의 기준치는 0.01 ppm 이하로 규정되어 있어 버섯으로의 이행 또는 검출이 중요하다고 판단되었다.

벗짚과 밀짚의 중금속 분석결과 벗짚은 납(Pb)은 최대 14.43 ppm, 카드뮴은 15.74 ppm 검출되었으며, 비소(As)는 최대 3.02 ppm과 수은(Hg) 0.05 ppm 검출되었다. 양송이버섯의 중금속 기준치가 납과 카드뮴 모두 0.3 ppm이라 규정되어 있어 버섯으로의 이행 또는 검출이 중요하다고 판단되었다.

벗짚과 밀짚, 옥수수대, 솜의 등의 혼합배지에 대한 1,

Table 2. Analysis of residual pesticides in mixed media

Type(ppm)	Straw 80 + Rice straw 20	Rice straw 70 + Straw 30	Rice straw 70 + Corn stand	Rice 80 + Cotton 20	Corn stand + Cotton 30
Tricyclazole	0.0017	0.0270	0.0279	0.0182	0.0021
Flubendamide	0.0168	0.0153	0.0049	0.0231	-
Carbendazim	0.0071	-	-	-	-

Table 3. Analysis of heavy metal contents in rice straw and straw

Type(ppm)	Rice straw		Straw
	1	2	
Lead(Pb)	14.43	7.54	0.00
Cadmium(Cd)	1.31	1.51	0.00
Arsenic(As)	1.31	3.02	0.00
Mercury(Hg)	0.04	0.05	0.01

2차 중금속 분석결과 납(Pb)이 벼짚 70% + 밀짚 30% 시료군에서 최대 8.04 ppm 검출되었으며, 카드뮴(Cd)은 벼짚 70% + 옥수수대 30% 시료군에서 최대 1.89 ppm 검출되어서 혼합배지에서 납과 카드뮴의 주 검출 원인은 벼짚으로 판단되었으며, 그밖에 비소(As)와 수은(Hg)은 벼짚 시료 수준에서 검출되었다. 혼합배지에서도 납과 카드

뮴의 검출함량이 양송이버섯의 중금속 기준보다 높아 버섯으로의 이행 또는 검출이 중요하다고 판단되었다.

벼짚배지와 벼짚, 밀짚, 옥수수대, 솜 등의 혼합배지에서 생산된 양송이버섯을 잔류농약 245종에 대한 분석을 실시하였다. 분석결과 6종의 양송이버섯 시료 전부 잔류농약이 검출되지 않았다(검출한계 0.002 ppm). 따라서 배지에서 일부 검출된 잔류농약은 버섯으로의 이행을 없음을 확인하였다.

벼짚배지와 벼짚, 밀짚, 옥수수대, 솜 등의 혼합배지에서 생산된 양송이버섯을 중금속 분석을 실시하였다. 분석결과 6종의 양송이버섯 시료 전부 양송이버섯 중금속 기준인 납과 카드뮴은 검출되지 않았으며 비소도 불검출되었으며 수은만이 최대농도 0.02 ppm 수준으로 검출되어 배지에 함유된 중금속이 버섯으로의 이행 없이 안전함을 확인하였다.

Table 4. Analysis of heavy metal contents in mixed media

Type(ppm)	Straw 80 + Rice straw 20		Rice straw 70 + Straw 30		Rice straw 70 + Corn stand		Rice 80 + Cotton 20		Corn stand + Cotton 30	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
	Lead(Pb)	6.43	5.59	7.32	8.04	5.73	7.55	5.59	5.80	3.52
Cadmium(Cd)	1.61	1.12	1.22	1.34	1.43	1.89	1.12	1.16	0.00	1.04
Arsenic(As)	3.22	3.36	2.44	2.68	2.87	1.89	3.36	2.32	0.00	1.04
Mercury(Hg)	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04	0.05	0.01	0.02

Table 5. Analysis of residual pesticides in button mushroom

Type(ppm)	Button mushroom					
	1	2	3	4	5	6
Residual Pesticide	ND	ND	ND	ND	ND	ND

*ND : Not detection

Table 6. Analysis of heavy metal contents in button mushroom

Type(ppm)	Button mushroom					
	1	2	3	4	5	6
Lead(Pb)	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Cadmium(Cd)	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Arsenic(As)	ND	0.88	0.94	0.98	ND	ND
Mercury(Hg)	0.020	0.016	0.015	0.010	0.014	0.006

*ND : Not detection

결과 및 고찰

GAP 양송이버섯 재배를 위한 위해물질 환경설정을 위한 원재료와 양송이버섯의 잔류농약과 중금속 분석결과 원재료인 벚짚에서는 잔류농약 성분으로 도열병 방제약제인 Tricyclazole이 0.0104 ppm이 검출되었으며 벚짚과 옥수수대의 혼합배지에서는 0.0279 ppm 검출되었다. 살충제성분인 Flubendiamide는 벚짚에서 0.0147 ppm 검출되었으며 벚짚과 솜의 혼합배지에서는 0.0231 ppm 검출되었다. Trifloxystrobin은 밀짚에서만 0.0340 ppm 검출되었으며 Carbendazim은 밀짚과 벚짚의 혼합배지에서만 0.0071 ppm 검출되었다. 그러나 동일배지로 재배한 양송이버섯 6종은 모두 잔류농약이 불검출되어 배재단계에서의 배지와 버섯의 잔류농약 연관성이 없음을 확인하였다. 중금속은 벚짚을 비롯한 혼합배지에서 납과 카드뮴이 모두 검출되었으며 납은 벚짚 시료에서 14.43 ppm으로 가장 높게 검출되었으며 카드뮴은 밀짚과 벚짚의 혼합시료에서 1.61 ppm으로 가장 높게 검출되었다. 비소는 밀짚과 벚짚 혼합배지에서 3.37 ppm으로 가장 높게 검출되었으며 수은은 벚짚과 옥수수대 혼합배지에서 최대 0.05 ppm과 옥수수대와 솜의 혼합배지에서 0.01 ppm으로 가장 적게 검출되었으며 대부분 0.04 ppm 수준으로 검출되었다. 따라서 중금속 성분은 식품공전상 양송이버섯의 중금속 기준은 느타리버섯, 큰느타리버섯, 표고, 송이버섯, 팽이버섯, 목이버섯과 동일한 0.3 ppm 이하이나 배지에서 기준치 이상보다 월등히 높게 검출된 시료군들이 많아서 배지에 함유된 중금속과 이러한 배지에서 재배한 양송이버섯의 이행간계가 매우 중요하였으나 6종의 양송이버섯 시료군 모두 중금속 검사항목인 납과 카드뮴이 불검출되었으며 비소는 최대 1 ppm 이하로 검출되었으며 수은도 최대 0.02 ppm 이하에서 검출되어 양송이버섯의 위해 중금속은 매우 안전한 것으로 확인되었다.

GAP 양송이버섯 재배를 위한 위해물질 환경설정에 대한 연구결과 양송이버섯의 잔류농약과 중금속은 GAP 기준에 매우 적합하게 위해물질이 관리됨으로 안전한 농산물임을 확인하였다.

적 요

GAP는 식품안전에 대한 세계적인 품질인증으로서 2007년 국내에서 도입된 이래 식품안전에 대한 중요성이 사회적인 이슈로서 해마다 국가 및 소비자의 관심이 커지고 있다. 최근에는 살충제가 검출된 달걀이 일부 시중에 시판됨으로서 식품안전에 대한 관심이 식탁에 오르는 모든 식품과 식자재에 대한 관심과 불안으로 이어지고 있어 본 연구에서 국산 양송이버섯에 대한 안전성을 검증하고 재배과정에서부터 잔류농약과 중금속 등 위해물질을 관리함으로써 재배자의 건강부터 소비자의 안전까지 확보할

있는 GAP 기준의 양송이버섯 재배는 현시점에 매우 중요하다. 연구결과 양송이버섯의 잔류농약 검사항목인 Diflubenuron과 Prochloraz의 불검출과 245종 잔류농약 분석결과 6종의 양송이버섯 모두 불검출로 확인되어 잔류농약에 대한 안전성을 확인하였다. 그러나 연관된 연구결과 재배과정에서 농약의 사용 시 일부 잔류농약이 검출될 가능성이 있으므로 재배과정에서는 농약사용을 근본적으로 제어할 수 있도록 재배사 및 주변 환경관리를 철저히 하는 것이 매우 중요하다. 중금속 분석결과도 배지에서는 양송이버섯의 중금속 분석기준인 납과 카드뮴이 모두 기준치 이상으로 검출되어 버섯으로의 이행에 대한 결과가 매우 중요하였으나 6종의 양송이버섯 시료군 모두 납과 카드뮴이 불검출 되었으며 비소와 수은도 안전한 수준으로 확인되어 양송이버섯의 안전성을 확인하였다.

결과적으로 잔류농약과 중금속에 대한 국내산 양송이버섯의 안전성은 충분히 검증되어 GAP 인증 수준에서 적절하게 관리되고 있으며 재배과정에서의 각종 오염원, 물관리 등 모든 주변관리는 잔류농약 및 중금속에 대한 위해성을 충분히 관리할 수 있을 뿐만 아니라 GAP 인증에서 위해요소인 미생물관리에도 연관되어 있으므로 재배자와 재배사 및 재배환경에 대한 전반적인 상시관리는 GAP 양송이버섯 재배에서 매우 중요한 요소로 판단한다.

감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 공동연구과제(PJ011125042017)에 의하여 수행된 연구결과입니다.

References

- Barros L, Falcao S, Baptista P, Freire C, Vilas-Boas M, Ferreira ICFR. 2008. Antioxidant activity of *Agaricus* sp. mushrooms by chemical, biochemical and electrochemical assays. *Food Chem* 111:61-66.
- FAO's Strategy towards a Food Chain Approach for Food Safety and Quality. Food and Agriculture Organization of the United Nations.
- Food industry dictionary. 2011. KFDA
- Kim HK, Lee BJ, Kim YG, Yun YU, Yang ES, Kim HG.. 2010. Study of the composting method using wheat straw on *Agaricus bisporus* cultivation. *J mushroom sci product*. 8: 33-36.
- Hood IA, Beets PN, Kimberley MO, Gardner JE, Oliver GR, Pearce S. 2004. Colonisation of podocarp coarse woody debris by decomposer basidiomycete fungi in an indigenous forest in the central North Island of New Zealand. *Forest Ecol Manag* 196:311-325.
- Iraozqui FJ, Zalazar FE, Nores GA, Vides MA. 1997. *Agaricus bisporus* lectin binds mainly O-glycans but also N-glycans of human IgA subclasses. *Glycoconjugate J* 14:313-319.
- Jagadish LK, Krishnan VV, Shenbhagaraman R, Kaviyaranan V. 2009. Comparative study on the antioxidant, anticancer and

- antimicrobial property of *Agaricus bisporus* (J. E. Lange) Imbach before and after boiling. *Afr J Biotechnol* 8:654-661.
- Jeong SC, Jeong YT, Yang BK, Lslam R, Koyyalamudi SR, Pang G, Cho KY, Song CH. 2010. White button mushroom(*Agaricus bisporus*) lowers blood glucose and cholesterol levels in diabetic and hypercholesterolemic rats. *Nutri Research* 30:49-56
- Kent D, Sheridan C, Tomkinson HA, White S, Hiscott P, Grierson I. 2003. Edible mushroom (*Agaricus bisporus*) lectin modulates human retinal pigment epithelial cell behaviour in vitro. *Exp Eye Res* 76:213-219.
- Llarena-Hernandez CR, Largeteau ML, Ferrer N, Regnault-Roger C, Savoie JM. 2014. Optimization of the cultivation conditions for mushroom production with European wild strains of *Agaricus subrufecens* and Brazilian cultivars. *J Sci Food Agric*. 15, 94:77-84.
- MRLs for Pesticides in Foods. 2012. KFDA
- Urban P, Valverde J, Jakobsen J. 2016. Impact on Vitamin D2, Vitamin D4 and Agaritine in *Agaricus bisporus* Mushrooms after Artificial and Natural Solar UV Light Exposure. *Plant Foods Hum Nutr*. 71:314-321.