

분말 농산물가공품의 안전성 조사

박병규^{1*} · 김선희¹ · 여은영¹ · 이한정¹ · 서순재¹ · 권성희¹ · 송성민² · 주광식¹ · 허명제¹

¹인천광역시보건환경연구원 삼산농산물검사소,

²인천광역시보건환경연구원 식품분석과

A Study on the Safety of Powdered Agricultural Products in Incheon

Byung-Kyu Park^{1*}, Sun-Hoi Kim¹, Eun-Young Ye¹, Han-Jung Lee¹, Soon-Jae Seo¹, Sung-Hee Kwon¹,
Sung-Min Song², Kwang-Sig Joo¹, Myung-Je Heo¹

¹Division of Samsan Agricultural Products Inspection, Incheon Metropolitan City Institute of Public Health and Environment, Incheon, Korea

²Division of Food Analysis, Incheon Metropolitan City Institute of Public Health and Environment, Incheon, Korea

(Received February 28, 2020/Revised March 10, 2020/Accepted March 12, 2020)

ABSTRACT - This study was conducted to evaluate pesticide residues and foreign metallic matter on a total of 104 powdered agricultural products in Incheon. Residue testing for 373 pesticides was conducted by GC-MS/MS, LC-MS/MS, GC-ECD, GC-NPD and HPLC-UVD. Foreign metallic matter was detected by magnetic rod. As a result pesticide testing, 7 of the 104 products were found to be within the MRL of the pesticides. The detected pesticides were chlorpyrifos, etofenprox, fenoxanil, malathion, permethrin, tebuconazole and tetraconazole. As for foreign metallic matter, 16 samples were above the allowable limits set by Korean regulations. Therefore, the inspection of residual pesticides in raw material, and the removal of foreign metallic matter will require further stringent attention for the safety of powdered agricultural products.

Key words: Powdered agricultural products, Pesticide residues, Foreign metallic matter

농산물가공품은 과일, 채소, 곡류, 두류, 버섯류 등 농산물을 가공한 것을 말하며 특히 건조 또는 동결건조, 분쇄 등의 공정을 거쳐 분말화한 것을 분말 농산물가공품이라고 한다. 분말 농산물가공품은 저장성을 향상시켜 보관기간을 길게 하고, 소비자가 건강을 목적으로 직접 섭취 또는 물에 희석하는 등 간편한 섭취가 가능하여 시장도 지속적으로 성장하고 있다. 그러나 최근 몇 년간 시중에서 유통되고 있는 분말 농산물가공품에서 금속성 이물 등이 검출되었다는 보도 등으로 유해물질에 대한 불안감이 높아지고 있는 실정이며 과일, 채소 등 원물 유래에 의한 분말 농산물가공품의 잔류농약의 안전성 문제가 대두될 가능성이 높아지고 있다.

농약은 병충해 및 잡초로부터 농작물을 보호하여 농산물 생산성 향상과 재배작업의 편의성을 증대시키는

등 필수불가결한 도구이지만 사용되는 농약에 따라 다르기는 해도 필연적으로 농산물 및 토양에 일부 잔류하게 된다^{1,2)}. 안전한 먹거리에 대한 관심이 증가하면서 농약의 독성문제에 대한 인식과 농산물 잔류농약에 대한 안전성 확보의 중요성이 증가하는 추세이다^{3,4)}.

잔류농약이란 식품에 농약이 일정 농도 남아 있는 것을 말하며 농약잔류허용기준(Maximum Residue Limit, MRL)은 식품을 섭취하는 소비자의 안전을 위하여 유통되는 농산물에 잔류할 수 있는 농약의 양을 법으로 정한 것이다. 이는 농작물 재배시 농약이 적절히 사용되는지 여부를 확인할 수 있는 이중 역할을 하고 있다⁵⁾. 농산물의 생산량 증대 및 우수한 상품성 유지를 위하여 사용되는 농약으로부터 발생할 수 있는 식품안전 사고를 예방함과 동시에 농업환경 변화에 따른 신속한 대응방안을 마련하기 위하여 각 나라마다 식품중의 농약잔류 허용기준을 설정하여 관리하고 있다⁶⁾. 우리나라에서는 식품의약품안전처 『식품의 기준 및 규격』과 농촌진흥청의 『농약 등의 안전사용기준』으로 잔류농약을 관리하고 있다. 나라마다 다른 기준들은

*Correspondence to: Byung-Kyu Park, Division of Samsan Agricultural Products Inspection, 46, Yeongseongdong-ro, Bupyeong-gu, Incheon 21320, Korea
Tel: +82-32-440-5606; Fax: +82-32-440-8801
E-mail: iamgbk@korea.kr

안전성 관리에 문제를 야기할 수 있어서 각국은 자국의 농산물안전성 확보를 위해 기준이 설정되지 않은 농약이 0.01 mg/kg 이상 잔류하는 농산물의 판매 등을 금지하는 Postive list, 자국에 허용기준이 설정되어 있지 않은 농약에 대해서 불검출을 원칙으로 하는 zero tolerance 등을 도입하여 농산물의 안전성 확보에 주력하고 있다^{7,8)}. 우리나라에는 2019년 1월 1일부터 모든 농산물에 허용물질목록 관리제도(PLS, Positive List System)을 시행하고 있다. 이처럼 농약의 안전한 사용을 위해 노력하고 있으나 분말 농산물가공품은 건조과정 중 수분이 감소되면서 농약성분이 농축될 가능성이 있고 농산물을 바로 섭취하는 것보다 많은 양을 한번에 섭취하게 되므로 잔류농약에 대한 관리가 더욱 중요하다고 생각된다^{9,10)}.

이물(異物)은 식품의 제조·가공 등의 과정에서 정상적으로 사용된 원료 또는 재료가 아닌 것으로서 섭취할 때 위생상 위해가 발생할 우려가 있거나 섭취하기에 부적합한 물질을 말한다. 식품업체에서는 이물 저감화를

위한 노력을 기울이고 있으나 이물검출 장비의 한계, 농산물 원료 공급업체의 영세성 등으로 인하여 이물이 발생할 수 있는 잠재적 위험성을 안고 있다^{11,12)}. 특히, 금속성 이물(씻가루)은 단단한 건조 농산물을 분말로 만드는 분쇄과정에서 기계에 있는 철 성분이 마찰, 마모 등으로 미세한 씻가루가 발생하면서 분말 농산물가공품에 섞여 들어가는 것으로 추정된다.

따라서 본 연구에서는 유통되는 분말 농산물가공품의 농약 오염실태 조사 및 금속성이물 혼입여부를 파악하여 분말 농산물가공품의 안전성에 대한 막연한 불안감을 해소하고 소비자가 안심하고 구입, 섭취할 수 있도록 신뢰성을 확보하고자 안전성 조사를 실시하였다.

Materials and Methods

실험재료

2019년 2월부터 10월까지 인천 관할 구역 내 대형마트

Table 1. Number of powdered agricultural products collected for residual pesticide monitoring

Type	Group	Commodity (raw materials)
Cereal grains (1)		Rice (1)
Potatoes (5)		Jerusalem artichoke (4), Yam (1)
Pulses (1)		Red bean (1)
Nuts and Seeds (1)	Peanut or nuts (1)	Almond (1)
Fruits (31)	Pome fruits (7)	Apple (5), Pomegranate (2)
	Citrus fruits (8)	Calamansi (8)
	Berries and other small fruits (12)	Acai (2), Aronia (3), Camu camu (1), Goji berry (2), Strawberry (1), Vitamin tree (3)
	Assorted tropical and sub-tropical fruits (4)	Noni (4)
Vegetables (25)	Flowerhead brassicas (2)	Cabbage (1), Broccoli (1)
	Leafy vegetables (13)	Barley grass (4), Kale (3), Spinach (1), Korean wormwood (4), Shinsuncho (1)
	Root and tuber vegetables (7)	Chinese bellflower (2), Finger root (1), Ginger (1), Maca (3)
	Fruiting vegetables, cucurbits (2)	Sweet pumpkin (1), Bitter melon (1)
	Fruiting vegetables other than cucurbits (1)	Paprika (1)
Mushrooms (1)		Chaga mushroom (1)
Herbs and Spices (33)	Herbs (16)	Hibiscus (6), Lemon Balm leaves (5), Moringa leaves (5)
	Spices, fruit or berry (1)	Pepper (1)
	Spices, seeds (1)	Mustard seed (1)
	Spices, root or rhizome (7)	Turmeric root (7)
	Other spices (8)	Cassia bark (8)
Tea leaves (2)		Puer tea (2)
Other plants (4)		Aloea vera (1), Boswellia (1), Lotus seed (1), Pine needle (1)

() : Number of samples.

Table 2. The sample list grouped by country of origin

Commodity (raw materials)	Country of origin
Acai (2)	Brazil (1), China (1)
Almond (1)	America (1)
Aloe vela (1)	China (1)
Apple (5)	Poland (4), China (1)
Aronia (3)	Poland (3)
Barley glass (4)	Korea (4)
Bitter melon (1)	Korea (1)
Boswellia (1)	India (1)
Broccoli (1)	Korea (1)
Cabbage (1)	Korea (1)
Calamansi (8)	Philippines (4), Vietnam (4)
Camucamu (1)	Peru (1)
Cassia bark (8)	Vietnam (8)
Chaga mushroom (1)	Russia (1)
Chinese bellflower (2)	China (1), Korea (1)
Finger root (1)	China (1)
Ginger (1)	Korea (1)
Goji berry (2)	China (2)
Hibiscus (6)	Egypt (3), Poland (1), China (2)
Jerusalem artichoke (4)	Korea (4)
Kale (3)	Korea (3)
korean wormwood (4)	Korea (4)
Lemon Balm leaves (5)	China (5)
Louts seed (1)	Vietnam (1)
Maka (3)	Peru (3)
Moringa (5)	India (3), Indonesia (2)
Mustard seed (1)	Canada (1)
Noni (4)	Vietnam (2), China (2)
Paprika (1)	Korea (1)
Pepper (1)	Malaysia (1)
Pine needle (1)	Korea (1)
Pomegranate (2)	China (2)
Puer tea (2)	China (2)
Red bean (1)	Canada (1)
Rice (1)	Korea (1)
Shinsuncho (1)	Korea (1)
Spinach (1)	Korea (1)
Sweet pumpkin (1)	Korea (1)
Strawberry (1)	Korea (1)
Turmeric root (7)	Korea (3), India (4)
Vitamin tree (3)	China (3)
Yam (1)	Korea (1)
Total	104

() : Number of samples.

및 인터넷 쇼핑물에서 분말 농산물가공품 104건을 수거하였고, 세부품목 및 원료의 원산지 내역은 Table 1, Table 2에 표시하였다. 수거한 분말 농산물가공품의 품목별 비율은 향신식물 33건, 과일류 31건, 채소류 25건, 서류 5건 순이었으며 국산 31건과 수입산은 73건이었다.

농약 표준품 및 시약

식품공전 일반시험법의 다중농약다성분 분석법 제2법으로 분석 가능한 농약 373종을 대상으로 검사를 실시하였다. 우선, 질량분석기를 이용하여 정성분석한 후 검출된 농약에 한하여 정량분석을 실시하였으며 기체크로마토그래프-질량분석기(GC-MS/MS)로 268종, 액체크로마토그래프-질량분석기(LC-MS/MS)로 105종을 검사하였다.

잔류농약 검사에 사용한 373종의 농약 표준품은 AccuStandard (New Haven, CT, USA)의 순도가 확인된 제품을 사용하였다. 다중농약다성분 분석법에 사용된 water (Honeywell, Ulsan, Korea), acetonitrile (ACN, Honeywell, Muskegon, MI, USA), dichloromethane (DCM, Honeywell), hexane (Honeywell), methanol (Honeywell), acetone (Junsei, Tokyo, Japan), sodium chloride (Junsei)는 HPLC grade 시약을 사용하였다. GC, HPLC 분석을 위해 검체의 정제에 사용한 SPE (solid phase extraction)는 florisil cartridge (1 g, 6 mL, Bekolut, Hauptstuhl, Rhineland-Palatinate, Germany), aminopropyl (NH₂) cartridge (1 g, 6 mL, Bekolut)를 사용하였다.

잔류농약 분석방법

시료의 전처리는 식품공전 일반시험법의 다중농약다성분 분석법 제2법¹³⁾에 따라 실시하였다. 다중농약다성분 분석법 제2법 중 아세토니트릴 추출법은 ACN으로 추출 후 florisil 및 amino-propyl 고정상이 충전된 카트리지를 이용하여 정제한 다음, 기체크로마토그래프(GC, Gas chromatograph) 및 액체크로마토그래프(LC, Liquid chromatograph)로 측정하는 시험법이다. 검체 약 5 g을 정밀히 측정하고, DW 20 mL을 넣어 2시간 방치한 후 ACN 100 mL을 가하여 혼합추출분쇄기로 3분간 균질화 한 다음 여지(GE Healthcare Life Science, Chicago, IL, USA)가 깔려있는 부호너깔때기로 감압여과하였다. 그 후 여액을 sodium chloride 15 g이 들어 있는 분액 깔때기에 취하여 심하게 진탕한 다음 완전히 층 분리가 이루어질 때까지 정치하였고, ACN 층을 GC와 LC 분석용으로 각각 20 mL를 취하여 40°C 수욕상에서 감압 농축하였다.

GC 분석용 시료의 잔류물에는 acetone/n-hexane (20/80, v/v) 9 mL을 가하여 용해한 후, n-hexane 5 mL와 acetone/n-hexane (20/80, v/v) 5 mL로 미리 활성화 시킨 florisil 카트리지를(1 g, 6 mL)에 취하여 초당 1-2방울의 속도로 용출시켜 시험관에 받았다. 받은 용출액을 다시 40°C 수욕상에서 감압농축하고 잔류물을 acetone/n-hexane (20/80, v/v) 2 mL에 용해하여 시험용액으로 하였다.

LC 분석용 시료의 잔류물에는 methanol/DCM (1/99, v/v) 11 mL를 가하여 용해한 후, DCM 5 mL로 미리 활성화시킨 amino-propyl 카트리지(1 g, 6 mL)에 취하여 초당 1-2방울의 속도로 용출시켜 시험관에 받았다. 받은 용출액을 40°C 수욕상에서 감압농축하고 잔류물을 ACN 2 mL로 용해한 후 0.2 µm syringe filter (Advantec, Otowa, Tokyo, Japan)로 여과하여 시험용액으로 하였다.

전처리 과정을 통하여 얻은 시험용액을 정성 및 정량분석의 2단계에 걸쳐 기기분석 하였다. GC 및 LC와 연결된 질량분석기(MS/MS)로 373종의 농약을 정성분석하고 여기

서 검출된 농약 성분은 식품공전에서 고시한 바에 따라 ECD (Electron capture detector), NPD (Nitrogen phosphorus detector), UVD (Ultraviolet detector) 중 검출된 농약 성분을 분석 가능한 검출기로 정량하여 확인하였다.

GC-MS/MS (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA)는 7890B에 7000D를 연결한 것을 사용하였고, LC-MS/MS (ThermoFisher Scientific, Waltham, MA, USA)는 Vanquish UHPLC와 TSQ Altis를 사용하였다. GC (Agilent)는 6890N 모델을, LC (Dionex, Sunnyvale, CA, USA)는 Ultimate 3000 UHPLC를 사용하였다.

Table 3. Analytical conditions of GC-MS/MS

Part	7890B (GC)-7000D (MS/MS)
Column	Agilent DB-5MS (250 µm × 30.0 m, 0.25 µm)
Injection volume	1 µL
Flow rate	Carrier gas : He, 0.8 mL/min Collision flow : N ₂ , 1 mL/min Quench flow : He, 4 mL/min
Injection temperature	250°C
Split mode	splitless
Oven temperature	70°C → 70°C(2 min) → 180°C(8.5 min) → 300°C(39.5 min)
Ion source temperature	250°C

Table 4. Analytical conditions of LC-MS/MS

Part	Vanquish (UHPLC)-TSQ Altis (MS/MS)
Column	ThermoFisher Scientific Accucore aQ (2.1 mm × 100 mm, 2.6 µm)
Injection volume	2 µL
Mobile phase	A : 5 mM Ammonium formate in water B : 5 mM Ammonium formate in MeOH
Gradient condition (%B)	20 → 20(0.5 min) → 70(2.5 min) → 95(9 min) → 95(12 min) → 20(12.1 min) → 20(15 min)
Flow rate	0.3 mL/min
Oven temperature	40°C
Ion source type	ESI (Electrospray ionization), Positive ion spray mode (3000 V)
Scan range	50-1650

Table 5. Analytical conditions of GC-ECD and GC-NPD

Part	6890N (ECD)	6890N (NPD)
Column	Agilent DB-5 (250 µm × 30.0 m, 0.25 µm)	
Injection volume	1 µm	
Carrier gas flow	N ₂ , 1.2 mL/min	
Injection temperature	250°C	270°C
Detector temperature	280°C	300°C
Split mode	split (42.2:1)	splitless
Oven temperature	150°C → 150°C(1 min) → 240°C/min(10.5 min) → 280°C(28 min)	120°C → 120°C(1 min) → 240°C/min(13 min) → 280°C(27 min) → 300°C(30 min)

Table 6. Analytical conditions of HPLC (UVD)

Part	Ultimate 3000 (UHPLC)
Detector	UV-VWD (Variable Wavelength Detector)
Column	Shiseido Capcell Core C ₁₈ (4.6 mm × 100 mm, 2.7 μm)
Injection volume	10 μL
Flow rate	0.8 mL/min
Mobile phase	A : 5% acetonitrile B : acetonitrile/methanol (8/2, v/v)
Gradient condition (%B)	10 → 80(13 min) → 80(16 min) → 10(16.1 min) → 10(20 min)

분석대상 농약 373종 중 268종은 GC-MS/MS, 105종은 LC-MS/MS로 분석하였으며 주요 분석 조건은 Table 3, 4와 같다. 질량분석기를 이용한 정성분석에서 농약이 검출되면 Table 5, 6의 조건으로 정량분석하여 확인하였다.

유효성 검증

분석방법에 대한 유효성 검증은 잔류농약이 검출된 농약을 대상으로 식품공전 잔류농약 분석법 실무 해설서¹⁴⁾에 따라 실시하였다. 회수율은 잔류농약이 검출되지 않은 시료에 표준용액을 0.2, 1.0 mg/kg 수준으로 처리 후 시험법과 동일하게 3회 반복 시험하여 측정하였다. 검출한계(limit of detection, LOD) 및 정량한계(limit of quantification, LOQ)는 국제의약품규제조화위원회(international council for harmonisation of technical requirements for pharmaceuticals for human use, ICH)에서 제시한 아래의 산출 방법에 따라 구하였다. 표준편차(δ)와 검량선의 기울기(S)를 구하여 다음 식에 의하여 계산하였다.

$$LOD = 3.3 \delta/S$$

$$LOQ = 100 \delta/S$$

δ = The standard deviation of response

S = The slope of the calibration curve

수분함량 측정

검체 약 1 g을 정밀하게 칭량접시에 취한 후 건조기(DS-80-7, Dasol Science, Hwaseong, Korea)를 사용하여 105°C에서 5시간 동안 수분을 건조·증발시킨 후 무게를 측정하였다. 아래의 계산식을 통해 수분함량을 계산하였으며 분석결과를 Table 7에 나타내었다.

$$\text{수분(\%)} = (b - c) / (b - a) \times 100$$

a : 칭량접시의 무게(g)

b : 칭량접시와 검체의 무게(g)

c : 건조 후 항량이 되었을 때의 무게(g)

잔류농약 허용기준 적용

가공식품의 잔류농약 잠정기준적용은 별도로 잔류허용기준을 정하지 않은 경우 원료의 함량에 따라 원료 농산물의 기준을 적용하고, 건조 등의 과정으로 인하여 수분 함량이 변화된 경우는 수분 함량을 고려하여 적용하도록 하고 있다⁸⁾. 이에 따라 분말 농산물가공품의 수분 함량을 고려하여 아래와 같이 생물 중 농약 잔류량을 산출하였다.

$$\text{건조물의 검출농도} \times \frac{100 - \text{건조전 수분함량(\%)}}{100 - \text{건조물 수분함량(\%)}}$$

원료 농산물에서 검출된 농약의 안전성 여부는 식품의약품안전처에서 고시한 『식품의 기준 및 규격』에 의거했으며, 동일 고시에서 설정된 ‘식품의 농약 잔류허용기준(Maximum Residue Limits, MRLs)’을 적용하였다. 농산물에 잔류한 농약에 대하여 별도로 MRLs이 설정되지 않은 경우 0.01 mg/kg 이하를 적용하였다. 다만, 분말 농산물가공품 제조시 사용한 원료 농산물의 생산일이 2019년 이전일 경우, MRLs이 설정되지 않은 농산물에 대해서는 아래와 같이 순차적으로 기준을 적용하였다¹⁵⁾.

① 당해 농산물 (개별 농산물 그 자체를 의미하며 그룹으로 설정된 농산물은 제외)에 대한 CODEX 기준

② 농산물의 농약 잔류허용기준의 해당 농약 기준 중 당해농산물과 식물성 원료의 분류에서 정한 동일 대분류군 (단, 소분류가 있을 경우 소분류를 우선 적용)에 속한 농산물의 최저기준

③ 상기의 규정에 해당되지 않은 농약의 경우에는 농산물의 잔류허용기준의 해당 농약 기준 중 최저기준을 적용(단, 해당 농약의 기준 중 기타 농산물의 기준이 있을 경우에는 기타 농산물의 기준을 우선적 적용)

금속성 이물 시험방법

금속성 이물검사는 섯가루가 자석에 붙는 성질을 이용하여 식품 중 섯가루의 잔류수준을 검사하는 방법이다. 시료의 처리는 식품공전 제 8. 일반시험법 1. 식품일반시험

Table 7. Moisture content of 7 powdered agricultural products of pesticides detected

Type	Commodity (raw materials)	Moisture (% fresh, raw)	Moisture (% powder)
Fruits	Calamansi	89.7 ¹⁾	5.2
	Calamansi	89.7 ¹⁾	4.5
	Calamansi	89.7 ¹⁾	3.1
	Noni	90.0 ²⁾	1.9
Vegetables	Korean wormwood	87.3 ¹⁾	3.2
	Paprika	92.7 ¹⁾	7.2
	Shinsuncho	92.0 ¹⁾	4.1

1) Korean Food Composition Table, National Institute of Agricultural Sciences¹⁶⁾.

2) A review of the scientific validation for its nutritional and therapeutic properties¹⁷⁾.

법 1.2 이물 1.2.1 일반이물에 따라 실시하였다. 검체 500 g 을 증류수 5 L와 혼합 후 비닐을 씌운 봉자석(10,000 가우스 자력)으로 10분간 저어 씻가루를 모은 후 건조하여 무게를 측정 후 모은 씻가루를 자력을 제거하고 표준망체(1.4×1.4 mm)에 통과하지 않고 남아 있는 씻가루의 크기를 측정하였다. 검출된 씻가루가 식품과 붙어 있거나 물리적으로 결합될 경우를 고려하여 300°C에서 1시간 회화로에서 가열하여 회화시킨 후 자석으로 씻가루를 모아 무게를 측정하고 크기를 측정하였다.

금속성 이물 기준 적용

식품에서 검출된 금속성 이물은 식품의약품안전처에서 고시한 『식품의 기준 및 규격』에 의거하여 금속성 이물(씻가루)은 시험하였을 때 식품 중 10.0 mg/kg 이상 검출되어서는 안 되며 또한 크기는 2 mm 이상인 금속성 이물

이 검출되어서는 안 된다고 규정하고 있어 이를 적용하였다¹⁸⁾.

Results and Discussion

유효성 검증

분말 농산물가공품에서 검출된 잔류농약에 대하여 회수율 및 정량한계 결과는 Table 8과 같다. LOD는 0.001-0.009 mg/kg, LOQ는 0.004-0.019 mg/kg으로 나타나 국내 기준인 식품중 0.05 mg/kg 이하의 검출한계 기준¹⁴⁾에 적합하였다. 상대표준편차(Relative Standard Deviation, RSD%)는 0.2-1.5%, 각 농약에 대한 회수율은 0.2 mg/kg 농도에서 89.6-115.8% 범위로 나타났으며 1.0 mg/kg 농도에서 88.9-114.4%로 나타났다.

Table 8. Recovery rate, LOD and LOQ of pesticides detected

Pesticides	Instrument	Fortification level (mg/kg)	Recovery±RSD(%)	LOD(mg/kg)	LOQ(mg/kg)
Chlorpyrifos	GC-NPD	0.2	115.8±0.2	0.001	0.004
		1.0	114.4±0.8		
Etofenprox	GC-MS/MS	0.2	108.8±0.9	0.006	0.019
		1.0	106.4±0.8		
Malathion	GC-NPD	0.2	89.6±0.6	0.004	0.012
		1.0	108.8±0.8		
Permethrin	GC-ECD	0.2	102.5±0.3	0.002	0.006
		1.0	107.9±0.7		
Fenoxanil	GC-ECD	0.2	93.0±1.5	0.009	0.020
		1.0	90.9±0.8		
Tebuconazole	GC-NPD	0.2	107.1±0.5	0.004	0.011
		1.0	110.5±0.4		
Tetraconazole	GC-MS/MS	0.2	95.5±0.4	0.002	0.007
		1.0	88.9±0.9		

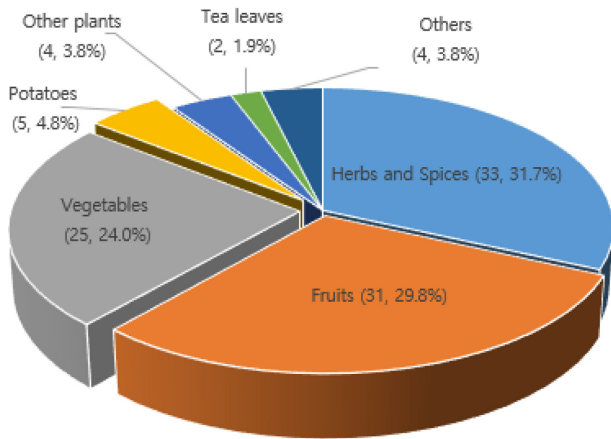


Fig. 1. The distribution and the number of collected sample by group.

검체 품목별 분포

대형마트 및 인터넷쇼핑몰에서 구입한 42종 104건의 품목별 분포는 Fig. 1과 같이 향신식물 33건, 과일류 31건, 채소류 25건, 서류 5건, 기타 식물류 4건, 차류 2건, 곡류 1건, 두류 1건, 견과종실류 1건, 버섯류 1건으로 향신식물 (31.7%), 과일류(29.8%)와 채소류(24.0%), 서류(4.8%)가 많은 비중을 차지하였다. 소분류로 보면 허브류 16건(15.4%), 엽채류 13건(12.5%), 장과류 12건(11.5%), 기타향신식물 8건(7.7%), 감귤류 8건(7.7%), 인과류 7건(6.7%) 순으로 많았다. 분말 농산물가공품의 원료를 기준으로 국내산 31건 (29.8%), 수입산 73건(70.2%)이었으며 수입산은 중국 23건으로 가장 많았고 베트남 15건, 인도 8건, 폴란드 8건, 필리핀 4건, 페루 4건, 이집트 3건, 캐나다 2건, 인도네시아 2건, 러시아 1건, 미국 1건, 말레이시아 1건, 브라질 1건 순이었다. 수입농산물 73건 중에서는 과일류가 30건, 향신식물 30건, 채소류 5건, 기타식물류 3건, 차류 2건, 견과종실류 1건, 두류 1건, 버섯류 1건 순이었다.

분말 농산물가공품의 잔류농약 분석결과

유통중인 분말 농산물가공품 총 104건에 대하여 잔류농약을 검사한 결과 7건에서 7종의 농약이 검출되어 6.7%의 검출률을 보였으며, 잔류농약이 검출된 원료는 과일류 4건, 채소류 3건으로 Table 9에 나타났다. 잔류농약이 검출된 시료 7건 중 수입산은 4건(베트남 2건, 필리핀 2건)이며 국내산은 3건이었다. 이 중 농약이 검출된 시료는 갈라만시분말 3건, 노니분말 1건, 신선초분말 1건, 파프리카분말 1건, 썩분말 1건이었으나 Table 10과 같이 기준을 초과한 부적합 제품은 없었다. 농약이 검출된 검체 7건 중 수입산이 4건(57.1%), 국내산이 3건(42.9%)이었고, 국내산과 수입산 분말 농산물가공품의 잔류농약 검출률은 국내산(9.7%), 수입산(5.5%)으로 수입산이 높을 거라는 예상과는 달리 국내산에서 약간 높게 검출되었다.

농약성분별로는 7종의 농약이 검출되었고, 용도별로 살충제는 chlorpyrifos, etofenprox, malathion, permethrin 4종, 살균제는 fenoxanil, tebuconazole, tetraconazole 3종이 검출되어 살충제와 살균제가 비슷하게 검출된 것으로 나타났다. 성분별로는 malathion이 2건으로 검출횟수가 높았으며 그 이외의 농약들은 모두 1건씩 검출되었다.

원료별 검출농약을 살펴보면 갈라만시분말에서 malathion이 각각 0.30 mg/kg, 0.22 mg/kg, chlorpyrifos 0.02 mg/kg, permethrin 0.04 mg/kg, 신선초분말에서 etofenprox 0.04 mg/kg, 파프리카분말에서 tetraconazole 0.02 mg/kg, 썩분말에서 tebuconazole 0.04 mg/kg이 검출되었고 노니분말에서 fenoxanil이 소량 검출되었다.

갈라만시분말에서 검출된 malathion은 사람, 가축에는 안전한 농약으로 알려져 있으며 고추, 배추, 오이 등 농작물의 애벌구, 배추진딧물 등의 방제에 사용되는 저독성 유기인계 살충제로 신경전달물질인 acetylcholine esterase를 억제하는 기작을 통해 살충작용을 하며 유효성분이 신속하게 분해되어 잔류문제가 없는 것으로 알려져 있다^{19,20}. 또한 chlorpyrifos는 배추, 양파, 마늘, 사과 등 농작물의 살충제로서 사용되며 적용범위가 넓고 각종 해충방제에

Table 9. Number of pesticide residues detected from samples

Type	Number of samples	Number of detected	Detected ratio (%)	Sample (raw materials)	Detected pesticide
Fruits	31	4	12.9	Calamansi	Chlorpyrifos
				Calamansi	Permethrin
				Calamansi	Malathion
				Calamansi	Malathion
				Noni	Fenoxanil
Vegetables	25	3	12.0	Korean wormwood	Tebuconazole
				Paprika	Tetraconazole
				Shinsuncho	Etofenprox

효과적인 것을 알려져 있는 대표적인 유기인계 살충제이며 비교적 쉽게 분해되므로 잔류 위험이 낮지만 독성이 강하다고 알려져 있다^{21,22}. Jo 등²³의 연구에 따르면 chlorpyrifos의 경우 저장 기간 중 가장 낮은 감소율을 나타낸 농약이며 분자구조 내에 3개의 염소 원자를 가지고 있기 때문에 생물학적 분해 반감기가 길어 농산물에서 자

주 검출된다고 보고된 바 있으며 유통 농산물에서 부적합률이 높은 농약으로 알려져 있다²⁴. Permethrin는 가지, 고추, 상추, 배 등 농작물에 사용하는 pyrethroid 계열의 살충제이다²⁵.

쭉분말에서 검출된 tebuconazole은 주로 고추와 사과에서 발생하는 갈색무늬병, 탄저병, 흰가루병 등의 방제에

Table 10. List of pesticide residues detected from samples

Type	Commodity (raw materials)	Detected pesticide	Concentration (mg/kg)	MRLs (mg/kg)	Country of origin	Result
Fruits	Calamansi	Chlorpyrifos	0.02	1.0	Vietnam	Suitable
		Permethrin	0.04	0.5	Vietnam	Suitable
	Calamansi	Malathion	0.30	7.0	Philippines	Suitable
	Calamansi	Malathion	0.22	7.0	Philippines	Suitable
	Noni	Fenoxanil	0.004	0.01	Vietnam	Suitable
Vegetables	Korean wormwood	Tebuconazole	0.04	0.05	Korea	Suitable
	Paprika	Tetraconazole	0.02	1.0	Korea	Suitable
	Shinsuncho	Etofenprox	0.04	0.5	Korea	Suitable

Table 11. List of metallic foreign matter detected from samples

Type	Commodity (raw materials)	Amount (mg/kg)	Criteria (mg/kg)	Country of origin	Result
Potatoes	Jerusalem artichoke	19.9	10	Korea	Unsuitable
Fruits	Apple	8.8	10	Poland	Suitable
	Apple	23.4	10	Poland	Unsuitable
	Calamansi	25.6	10	Vietnam	Unsuitable
	Calamansi	7.4	10	Vietnam	Suitable
Vegetables	Barley glass	21.8	10	Korea	Unsuitable
	Barley glass	8.6	10	Korea	Suitable
	Barley glass	45.2	10	Korea	Unsuitable
	Kale	28.6	10	Korea	Unsuitable
	Korean wormwood	32.5	10	Korea	Unsuitable
	Korean wormwood	8.2	10	Korea	Suitable
	Maka	1.0	10	Peru	Suitable
Herbs and spices	Cassia bark	18.5	10	Vietnam	Unsuitable
	Cassia bark	85.8	10	Vietnam	Unsuitable
	Cassia bark	33.4	10	Vietnam	Unsuitable
	Cassia bark	7.8	10	Vietnam	Suitable
	Hibiscus	350.3	10	Egypt	Unsuitable
	Lemon balm leaves	5.8	10	China	Suitable
	Moringa	387.7	10	Indonesia	Unsuitable
	Turmeric root	22.2	10	Korea	Unsuitable
	Turmeric root	88.0	10	India	Unsuitable
Turmeric root	30.8	10	India	Unsuitable	
Turmeric root	51.0	10	India	Unsuitable	

사용되는 triazole 계열의 살균제로 균사의 ergosterol biosynthesis를 저해하는 작용을 한다^{26,27}).

신선초분말에서 검출된 etofenprox는 벼, 사과, 배추 등에 사용하는 pyrethroid 계열의 살충제이며²⁸) 파프리카분말에서 검출된 tetraconazole은 배, 수박, 고추 등에 사용하는 triazole 계열의 살균제(fungicide)이다²⁹).

검출된 잔류농약은 원료에서 분말 농산물가공품으로 이행되었을 것으로 추정되며, 원료의 철저한 관리, 완제품의 정기적인 모니터링 등 체계적인 관리를 통해 제품의 안전성을 확보할 수 있을 것으로 기대된다.

금속성 이물 분석결과

유통 중인 분말 농산물가공품 총 104건에 대하여 금속성 이물을 검사한 결과 총 23건에서 금속성 이물이 검출되어 22.1%의 검출률을 보였으며 금속성 이물이 검출된 품목은 향신식물 11건, 채소류 7건, 과일류 4건, 서류 1건이었다. 금속성 이물이 검출된 시료 23건 중 수입산은 15건(베트남 6건, 인도 3건, 폴란드 2건, 중국 1건, 이집트 1건, 인도네시아 1건, 페루 1건)이며 국내산은 8건으로 나타났다.

계피분말 4건, 강황분말 4건, 새싹보리분말 3건, 썩분말 2건, 갈라만시분말 2건, 사과분말 2건, 돼지감자분말 1건, 레몬밤분말 1건, 마카분말 1건, 모링가분말 1건, 히비스커스분말 1건, 케일분말 1건에서 금속성 이물이 검출되었고 그 중 부적합 제품은 16건이 발생하였다. 부적합 분말 농산물가공품은 강황분말 4건, 계피분말 3건, 새싹보리분말 2건, 갈라만시분말 1건, 돼지감자분말 1건, 사과분말 1건, 모링가분말 1건, 히비스커스분말 1건, 썩분말 1건, 케일분말 1건으로 Table 11과 같다.

금속성 이물(쇳가루)은 단단한 건조 농산물을 분말로 만드는 분쇄과정에서 금속성 재질의 롤밀, 칼날 등의 마찰로 인해 미세한 쇳가루가 발생하면서 분말 농산물가공품에 섞여 들어가는 것으로 추정된다. 현재, 식품의약품안전처에서는 금속성 이물에 의한 위해발생을 방지하기 위해 분쇄과정 후 쇳가루를 제거하는 공정을 거치도록 제조가공기준을 신설하여 안전관리를 강화하였다. 따라서, 분말가공품 제조·가공업소에서는 금속검출기 및 자석봉 등 금속성 이물(쇳가루) 제거 장치를 반드시 설치하여 금속성 이물의 혼입을 예방해야 할 것으로 사료된다.

국문요약

본 연구에서는 유통 중인 분말 농산물가공품의 안전성 확보를 위하여 대형마트, 온라인 쇼핑몰에서 수거한 104건을 대상으로 다중농약다성분분석법으로 검사 가능한 잔류농약 373종 및 금속성 이물을 검사하였다. 품목별 수거 현황은 향신식물 33건(31.7%), 과일류 31건(29.8%), 채소

류 25건(24.0%), 서류 5건(4.8%) 순이었다. 잔류농약은 전체 104건 중 7건에서 잔류허용기준 이내로 검출되어 6.7%의 검출률을 보였으며 기준을 초과한 부적합 제품은 없었다. 갈라만시분말에서 chlorpyrifos, malathion, permethrin, 노니분말에서 fenoxanil, 썩분말에서 tebuconazole, 파프리카분말에서 tetraconazole, 신선초분말에서 etofenprox가 검출되었는데 이는 농산물중의 잔류농약이 가공품으로 이행되었을 것으로 보인다.

금속성 이물은 22.1%(23건)의 검출률을 보였으며 기준을 초과한 제품은 계피분말, 강황분말, 새싹보리분말, 썩분말 등 16건이 발생하여 분말 농산물가공품에서는 금속성이물의 관리가 무엇보다 중요할 것으로 판단된다. 금속성 이물(쇳가루)은 단단한 건조 농산물을 분말로 만드는 분쇄과정에서 금속성 재질의 롤밀, 칼날 등의 마찰로 인해 미세한 쇳가루가 발생하면서 분말 농산물가공품에 섞여 들어가는 것으로 추정된다.

분말 농산물가공품의 안전관리를 위해서는 원재료인 농산물의 안전성 확보를 기본으로 건조원료의 분쇄과정 중 발생하는 금속성 이물의 최소화, 금속성 이물 제거 장치의 설치, 분말 농산물가공품의 정기적인 모니터링 등의 체계적인 관리를 통해 제품의 안전성을 확보할 수 있을 것으로 기대된다.

References

1. Lee, H.J., Choe, W.J., Lee, J.Y., Cho, D.H., Kang, C.S., Kim, W.S., Monitoring of ergosterol biosynthesis inhibitor (EBI) pesticide residues in commercial agricultural products and risk assessment. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutri.*, **8**, 1779-1784 (2009).
2. Wang, S., Wang, Z., Zhang, Y., Wang, J., Guo, R., Pesticide residues in market foods in shaanxi province of china in 2010. *Food Chem.*, **138**, 2016-2025 (2013).
3. Gang, G.R., Mun, S.J., Yang, Y.S., Lee, S.M., Choi, E.N., HA, D.R., Kim, E.S., Cho, B.S., Monitoring of pesticide residues on dried agricultural products. *Korean J. Pestic. Sci.*, **21**, 49-61 (2017).
4. Lim, K.S., Kang, J.B., Kim, K.U., Jeong, I.I., Kim, D.H., Kim, H.J., Kim, H.S., Choi, W.G., Lee, J.B., Monitoring on pesticide residues in fruit and vegetable juices and processed foods. *Korean J. Pestic. Sci.*, **P-83**, 159 (2013).
5. Park, K.S., Im, M.H., Choi, D.M., Jeong, J.Y., Chang, M.I., Kwon, K.I., Hong, M.K., Lee, C.W., Establishment of korean maximum residue limits for pesticides in foods. *Korean J. Pestic. Sci.*, **9**, 51-59 (2005).
6. Lee, J.K., Woo, H.D., Current status for management of pesticide maximum residue limits in foods. *Food Sci. Ind.*, **43**, 2-23 (2010).
7. Ryu, K.S., Park, P.H., Kim, K.Y., Lim, B.G., Kang, M.S., Lee, Y.J., Kang, C.W., Kim, Y.H., Lee, S.Y., Seo, J.H., Park, Y.B., Yoon, M.H., Monitoring and risk assessment of pesti-

- cide residues in agricultural products for raw juice in gyeonggi-do. *J. Food Hyg. Saf.*, **33**, 339-346 (2018).
8. Ministry of Food and Drug Safety, 2019. Pesticide MRLs in Food. Korea, pp. 46-49.
 9. Ryu, J.S., Lee, S.H., Kwak, S.Y., Kang, J.G., Hong, S.H., Hwang, J.I., Kim, J.E., Residue characteristics of hexaconazole and myclobutanil fungicides during processing of korean cabbage. *Korean J. Pestic. Sci.*, **21**, 525-532 (2017).
 10. Im, M.H., Ji, Y.J., A review on processing factors of pesticide residues during fruits processing. *J. Appl. Biol. Chem.*, **59**, 189-201 (2016).
 11. Ministry of Food and Drug Safety, 2008. Improvement of management system for foreign matters in food. Korea.
 12. Jung, K.H., The policy for improvement of management system for foreign matters in food. *J. Popu. Health. Stud.*, **151**, 67-68 (2009).
 13. Ministry of Food and Drug Safety, (2017, No. 2017-57). Ministry of Food and Drug Safety Notification. Korea.
 14. Ministry of Food and Drug Safety, (2017, 5th Ed.). Analytical Manual for Pesticide Residues in Foods. Korea.
 15. Ministry of Food and Drug Safety, 2018. Pesticide MRLs in Food. Korea, pp. 3-45.
 16. National Institute of Agricultural Sciences, (2019, December 7). Korean Food Composition Table. Available from <https://koreanfood.rda.go.kr:2360/main>
 17. Singh DR., A review of the scientific validation for its nutritional and therapeutic properties. *J. Diabetes Endocrinol.*, **3**, 77-91 (2012).
 18. Ministry of Food and Drug Safety, 2019. Korean Food Code. Korea, pp. 3-30.
 19. Park, D.W., Kim, A.G., Kim, T.S., Yang, Y.S., Kim, G.G., Chang, G.S., Ha, D.R., Kim, E.S., Cho, B.S., Monitoring and safety assessment of pesticide residues on a agricultural products sold via online websites. *Korean J. Pestic. Sci.*, **19**, 22-31 (2015).
 20. Ministry of Food and Drug Safety, (2019, December 7). Pesticides and Veterinary Drugs Information. Available from <http://www.foodsafetykorea.go.kr/residue/search/list.do?searchType=&searchValue=Malathion&searchFlag=ALL>
 21. Ministry of Food and Drug Safety, (2019, December 7). Pesticides and Veterinary Drugs Information. Available from <http://www.foodsafetykorea.go.kr/residue/search/list.do?currentPageNo=1&searchType=&searchValue=Chlorpyrifos&searchFlag=ALL>
 22. Lee, H.K., Oh, M.S., Jeong, J.A., Kim, K.Y., Lee, S.B., Kim, H.T., Kang, H.R., Son, J.H., Lee, Y.M., Lee, M.K., Lee, B.H., Kim, J.W., Park, Y.B., A safety survey on pesticide residues in dried agricultural products. *J. Food Hyg. Saf.*, **34**, 340-347 (2019).
 23. Jo, S.A., Kim, E.H., Kim, K.s., Kim, J.H., Park, S.G., Change of the concentration of pesticide residues in pepper powder by storage temperature and storage period. *Korean J. Pestic. Sci.*, **13**, 127-132 (2009).
 24. Ministry of Food and Drug Safety, 2017. 2018 Guidance Document on Safety Management of Food. Korea.
 25. Ministry of Food and Drug Safety, (2019, December 7). Pesticides and Veterinary Drugs Information. Available from <http://www.foodsafetykorea.go.kr/residue/search/list.do?currentPageNo=1&searchType=&searchValue=permethrin&searchFlag=ALL>
 26. Ministry of Food and Drug Safety., Pesticides and Veterinary Drugs Information. Available from <http://www.foodsafetykorea.go.kr/residue/search/list.do?searchType=&searchValue=Tebuconazole&searchFlag=ALL> (2019. 12. 7.)
 27. Kim, M.R., Na, M.A., Jung, W.Y., Kim, C.S., Sun, N.K., Seo, E.C., Lee, E.M., Park, Y.G., Byun, J.A., Eom, J.H., Jung, R.S., Lee, J.H., Monitoring of pesticide residues in special products. *Korean J. Pestic. Sci.*, **12**, 323-334 (2008).
 28. Ministry of Food and Drug Safety, (2019, December 7). Pesticides and Veterinary Drugs Information. Available from <http://www.foodsafetykorea.go.kr/residue/search/list.do?currentPageNo=1&searchType=&searchValue=Etopenprox&searchFlag=ALL>
 29. Ministry of Food and Drug Safety, (2019, December 7). Pesticides and Veterinary Drugs Information. Available from <http://www.foodsafetykorea.go.kr/residue/search/list.do?currentPageNo=1&searchType=&searchValue=Tetraconazole&searchFlag=ALL>