

유통 건고추와 고춧가루의 잔류농약 안전성 조사

한유리* · 김현주 · 김상태 · 박난주 · 송유나 · 최유미 · 이해연
손보민 · 김윤호 · 서정화 · 손종성 · 박명기 · 박용배
경기도보건환경연구원 농수산물검사부 구리농수산물검사소

Monitoring Pesticide Residues in Commercial Dried Red Peppers and Pepper Powders

Yoo-Li Han*, Hyun-Ju Kim, Sang-Tae Kim, Nan-Joo Park, Yu-Na Song, Yu-Mi Choi, Hye-Yeoun Lee, Bo-Min Son, Youn-Ho Kim, Jeong-Hwa Seo, Jong-Sung Son, Myoung-Ki Park, Yong-Bae Park
Guri Agricultural and Fishery Products Inspection Center, Gyeonggi province Institute of Health and Environment, Guri, Korea

(Received June 7, 2024/Revised June 13, 2024/Accepted June 14, 2024)

ABSTRACT - Pesticide residues were monitored in dried red pepper and pepper powder samples purchased in Northern Gyeonggi-do and from domestic online markets. The QuEChERS method was used to prepare 88 samples. GC-MS/MS and LC-MS/MS were used to analyze 338 pesticide residues. In the study, pesticide residues were detected in 70 samples (79.5%), with residues exceeding the maximum residue limits (MRL) in 4 samples (4.5%). Pesticide levels exceeded the MRL in imported samples, with two samples of dried red pepper and two samples of pepper powder showing elevated levels. Among the 61 pesticides detected, tebuconazole, a fungicide was most frequently detected (52 times). Tricyclazole, which is used to control the main disease affecting rice, exceeding the MRL in 3 of 12 Vietnam-origin samples. Ethion exceeded the MRL in one Indian-origin sample. Both tricyclazole and ethion are banned for use in pepper products in Korea and are regulated under the positive list system (PLS). Conversely, pesticides detected in domestic samples were within the MRLs. Therefore, authorities should monitor pesticide residues in imported red pepper products.

Key words: Pesticide residues, Dried red pepper, Pepper powders, Tricyclazole, PLS

고추(*Capsicum annuum* L.)는 아메리카가 원산지인 가지과 *Capsicum*속 열매로 예로부터 한국음식에 광범위하게 사용되는 중요한 조미채소다¹⁾. 2021년 국민영양통계에 따르면 고춧가루는 다빈도식품 9위로 전체 인구의 72.33%가 매일 섭취하는 것으로 추정된다²⁾.

고추는 사용 용도에 따라 크게 건고추와 풋고추로 나뉘는데 국내 건고추용 품종은 주로 노지 재배가, 풋고추는 시설 재배가 주를 이룬다. 국내에서는 전체 채소 재배 면적 중 가장 넓은 면적인 29,770 ha의 노지에서 연간 7만

여 톤의 건고추가 생산되었다³⁾. 한편, 2022년 건고추로 환산한 냉동고추 수입량은 약 4.3만 톤, 건고추 수입량 약 0.7만 톤으로 국내 건고추 생산량의 71.4%에 해당하는 양이 수입되었다. 원산지별 건고추 수입 비중은 중국(95.5%)이 가장 많고 베트남(4.0%), 미얀마(0.1%), 기타(0.4%)로 나타났다⁴⁾. 또한 외식업체의 수입산 고춧가루 사용 비중도 39.6%로 다른 농산물보다 높아 수입산 건고추의 안전성은 더욱 중요해지고 있다⁵⁾.

농약은 농작물을 해치는 병해 및 해충 방제에 사용하는 살균제, 살충제, 제초제나 농작물의 생리기능 증진·억제에 사용하는 약제 등을 말한다⁶⁾. 농약 사용의 여러 이점에도 불구하고 농약의 생물독성 때문에 적절하게 사용하지 않으면 환경 오염과 식물 약해가 발생할 수 있고, 일정량 이상의 잔류 농약 섭취는 인체에 급성 신경독성, 암, 생식기능 장애 등 부작용을 일으키기도 한다^{7,8)}. 고추에 발생 가능한 병해에는 곰팡이에 의해 발생하는 역병, 탄저병, 세균에 의해 발생하는 풋마름병, 무름병, 바이러스에 의해

*Correspondence to: Yoo-Li Han, Guri Agricultural and Fishery Products Inspection Center, Gyeonggi province Institute of Health and Environment, Guri 11916, Korea.
Tel: +82-31-8008-9647, Fax: +82-31-569-0212
E-mail: ymarshm@gg.go.kr

Copyright © The Korean Society of Food Hygiene and Safety. All rights reserved. The Journal of Food Hygiene and Safety is an Open-Access journal 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.

발생하는 누른모자이크병 등 29종이 알려져 있고, 해충은 담배나방, 점박이용애, 꽃노랑총채벌레 등 35종이 알려져 있다⁹⁾. 이와 같은 병충해 및 잡초 방제를 위해 농약 살포가 필수적이며, 2022년 12월을 기준으로 식품의약품안전처 고시에 고추에는 사용가능한 농약 194종과 건고추 27종의 농약이 등록되어 있다¹⁰⁾.

건고추와 고춧가루는 잔류농약 검출률이 높은 편이고, 2종 이상의 농약의 검출이 보고되고 있으며^{11,12)}, cypermethrin, chlorpyrifos 등에서 부적합이 발생하고 있어^{13,14)} 잔류농약 안전성 관리가 필요하다. 그러나 국내 선행된 연구 사례에서 수입산 검사 수가 부족하고 중국산 위주로 검사가 이루어지고 있다^{11,12,14,15)}. 기타 수입산에 대한 검사 결과가 부족하므로 수입산 건고추와 고춧가루를 아우르는 포괄적인 잔류농약 검사가 요구된다.

본 연구에서는 경기도 오프라인 매장 및 온라인에 유통 중인 국내산, 수입산 건고추 및 고춧가루에서 388종의 잔류농약 안전성을 조사하여 그 결과를 바탕으로 건고추의 잔류농약 안전성에 대한 기초자료를 제공하고자 했다.

Materials and Methods

실험 재료

본 연구에 사용된 시료는 2023년 1월부터 7월까지 경기도 북부 오프라인 유통매장 13곳(43건) 및 국내 온라인 쇼핑몰 31곳(45건)에서 유통되는 건고추, 고춧가루 2개 품목 88건을 대상으로 하였다. 수거목록은 Table 1과 같고, 원료의 원산지 및 수거장소에 따른 시료 수를 나타내었다. 국내산 건고추 및 고춧가루 중 친환경 시료는 괄호 안에 표시하였다.

농약 표준품 및 시약

분석대상 농약은 경기도보건환경연구원 농수산물검사부

Table 1. The list of collected agricultural products

Commodity	Origin	No. of sample (market)	No. of sample (internet)
Dried pepper	China	-	7
	Korea	7	8(3)*
	Vietnam	3	3
Pepper powder	China	7	6
	India	-	1
	Italy	-	1
	Korea	26(3)*	13(7)*
	Vietnam	-	6

*Figures in parenthesis mean results including environment-friendly products.

의 분석항목인 338종(2023년 2월 기준, GC 분석: 160항목, LC 분석: 178항목)으로 농약 표준품은 LC-MS/MS mixture (AccuStandard, New Haven, CT, USA), GC-MS/MS mixture (AccuStandard), Kemidas (Suwon, Korea)사의 stock solution 1,000 mg/L 및 100 mg/L를 사용하였고 모든 표준용액은 -20°C에 보관하였다. 시료의 전처리는 CHROMAtific (Heidenrod, Germany)사의 QuEChERS 추출 키트(MgSO₄ 4 g, NaCl 1 g, Na₂HCitrate 0.5 g, Na₃Citrate 1 g)와 정제 키트(150 mg PSA, 900 mg MgSO₄)를 사용했다. 분석 용매는 acetonitrile (Wako, Osaka, Japan), LC-MS/MS 이동상 조제에는 methanol (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA), 3rd distilled Water (Thermo Fisher Scientific), formic acid (Thermo Fisher Scientific), ammonium formate (Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA, USA)를 사용했다.

잔류농약 분석 방법

시료의 추출 및 정제는 식품공전의 7.1.2.2. 다성분 시험법-제2법에 따라 분석하였다¹⁶⁾. 먼저 50 mL 용량의 centrifuge tube에 분쇄하여 균질화한 시료 5 g를 정밀히 달고 3차 증류수 10 mL을 넣어 30분간 수화시켰다. 이후 acetonitrile 10 mL을 넣어 1분간 강하게 진탕한 후, MgSO₄ 4 g, NaCl 1 g, Na₂HCitrate 0.5 g, Na₃Citrate 1 g을 넣고 1분간 강하게 진탕하여 4°C, 4,000 rpm에서 10분간 원심 분리했다. PSA 150 mg, MgSO₄ 900 mg이 담긴 15 mL centrifuge tube에 상층액 6 mL을 넣고 30초간 진탕 후 4,000 rpm에서 5분간 원심분리했다. 해당 상층액은 0.2 µm PTFE syringe filter로 여과하여 시험용액으로 사용하였다.

분석 기기

정량 및 정성 분석을 위해 GC-MS/MS (TRACE1310-

Table 2. Analytical conditions of GC-MS/MS

Parameters	Conditions			
Column	TG-5SILMS (30 m×0.25 mm, 0.25 µm)			
Flow rate	1.0 mL/min (He 99.999%)			
Injection volume & mode	1 µL, splitless			
GC (TRACE 1310)	Inlet temp.	280°C		
	Oven temp.	Rate (°C/min)	Temperature (°C)	Hold (min)
		initial	70	3
		5	160	0
		300	3	
MS/MS (TSQ9000)	Ionization mode	Electron ionization (EI)		
	Transfer line temp.	280°C		
	Ion source temp.	280°C		

Table 3. Analytical conditions of LC-MS/MS

Parameters		Conditions		
LC (Nanospace NASCA)	Column	CAPCELL CORE C18 (2.1 mm×150 mm, 2.7 μm)		
	Column oven temp.	35°C		
	Injection volume	2 μL		
	Flow rate	0.3 mL/min		
	Detector	MSD (MRM)		
	Mobile phase	A: 0.1% formic acid, 5mM Ammonium formate in DW B: 0.1% formic acid, 5mM Ammonium formate in MeOH		
		Time (Min.)	A (%)	B (%)
Gradient condition		0	95	5
		1	95	5
		1.5	70	30
		12	2	98
		16	2	98
		16.1	95	5
		20	95	5
MS/MS (QTRAP 4500)	Ionization mode	Electrospray ionization (ESI)		
	Spray voltage	5.50 kV		
	Capillary temp.	450°C		
	Curtain gas	25 psi		
	Nebulizer gas (gas 1)	50 psi		
	Heater gas (gas 2)	55 psi		

TSQ9000, Thermo Fisher Scientific), LC-MS/MS (QTRAP 4500, AB-SCIEX, Framingham, MA USA)를 사용했으며 기기 분석 조건은 Table 2, Table 3과 같다.

농산물의 농약 잔류허용기준 적용

검출된 농약은 수거 대상 시료의 제조·가공일, 수입산은 선적일에 해당하는 식품의약품안전처 고시 「식품의 기준 및 규격」에 따라 잔류허용기준(maximum residue limits, MRL)을 적용하였다. 별도로 잔류허용기준을 정하지 않은 경우 positive list system (PLS)에 따라 일률기준 0.01 mg/kg 이하를 적용하고 잔류농약 검사 결과값을 가공계수 7로 나누어 적합 여부를 판정했다¹⁰⁾

유효성 검증

분석 방법의 유효성 검증은 식품등 시험법 마련 표준절차에 관한 가이드라인¹⁶⁾에 따라 실시했다. 직선성(linearity)은 시료 농도의 예상 범위에서 표준용액 7개(0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 mg/L)를 제조하여 건조추 공시료에 첨가하여 GC-MS/MS 및 LC-MS/MS 분석하여 얻은 피크의 면적으로 검량선을 작성하고 검량선 결정계수(coefficient of determination, R²)를 확인하였다. 검출한계(limit of detection,

LOD) 및 정량한계(limit of quantification, LOQ)는 International Conference on Harmonization (ICH)에서 제시한 아래의 산출 방법에 따라 구하였다.

$$LOD=3.3\times\delta/S$$

$$LOQ=10\times\delta/S$$

δ: the standard deviation of the response

S: the slope of the calibration curve

회수율(recovery)은 잔류농약이 검출되지 않은 시료에 표준용액을 첨가해 각각 0.05, 0.5 mg/kg의 농도가 되도록 하여 잔류농약 분석방법을 수행 및 분석하고, 처리량 대비 분석결과를 비교하였다. 회수율 시험은 5회 반복하여 분석오차를 산출 및 검증하였다.

Results and Discussion

유효성 검증 결과

검출한계, 정량한계, 회수율, 직선성 결과는 Table 4와 같다. 검량선의 직선성 결정계수는 0.9932-0.9999으로 직선성이 분석방법을 신뢰할 수 있는 수준이었다. 검출한계

Table 4. Parameters of LOD, LOQ, Recovery and Linearity

Pesticides	Detection type	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)	Concentration (mg/kg)	Recovery±RSD(%) (n=5)	Correlation coefficient (R ²)
Acetamiprid	LC-MS/MS	0.0018	0.0054	0.05	100.8±3.8	0.9965
				0.5	84.2±13.3	
Azoxystrobin	LC-MS/MS	0.0030	0.0091	0.05	102.8±1.8	0.9973
				0.5	82.0±9.5	
Bifenthrin	GC-MS/MS	0.0023	0.0071	0.05	105.0±5.9	0.9999
				0.5	101.6±2.2	
Bistrifluron	LC-MS/MS	0.0009	0.0028	0.05	106.5±2.3	0.9981
				0.5	104.2±2.8	
Boscalid	GC-MS/MS	0.0024	0.0074	0.05	108.7±5	0.9999
				0.5	102.6±2.5	
Carbendazim	LC-MS/MS	0.0013	0.0040	0.05	97.9±3.9	0.9975
				0.5	76.6±13.9	
Chlorantraniliprole	LC-MS/MS	0.0019	0.0056	0.05	87.6±4.0	0.9943
				0.5	85.6±8.8	
Chlorfenapyr	GC-MS/MS	0.0028	0.0084	0.05	106.2±6.4	0.9999
				0.5	103.5±2.8	
Chlorfluazuron	LC-MS/MS	0.0023	0.0069	0.05	100.8±3.0	0.9977
				0.5	91.5±7.3	
Chlorpyrifos	GC-MS/MS	0.0008	0.0025	0.05	104.5±6.0	0.9999
				0.5	100.0±1.3	
Cyantraniliprole	LC-MS/MS	0.0024	0.0072	0.05	92.3±8.1	0.9960
				0.5	83.1±12.8	
Difenoconazole	GC-MS/MS	0.0008	0.0023	0.05	104.8±7.2	0.9997
				0.5	96.2±4.0	
Diflubenzuron	LC-MS/MS	0.0014	0.0042	0.05	83.4±3.5	0.9960
				0.5	97.4±12.0	
Dimethoate	LC-MS/MS	0.0010	0.0031	0.05	105.0±7.7	0.9974
				0.5	84.9±10.9	
Dinotefuran	LC-MS/MS	0.0022	0.0066	0.05	100.6±3.0	0.9972
				0.5	79.5±12.0	
Epoxiconazole	GC-MS/MS	0.0009	0.0027	0.05	105.8±5.6	0.9999
				0.5	98.7±2.4	
Ethaboxam	LC-MS/MS	0.0032	0.0098	0.05	95.7±5.1	0.9960
				0.5	81.0±9.4	
Ethion	GC-MS/MS	0.0023	0.0070	0.05	105.5±6.1	0.9999
				0.5	100.1±1.8	
Etofenprox	LC-MS/MS	0.0032	0.0097	0.05	80.4±9.1	0.9972
				0.5	87.8±11.8	
Famoxadone	LC-MS/MS	0.0032	0.0097	0.05	76.5±5.7	0.9945
				0.5	82.7±3.4	
Fenazaquin	LC-MS/MS	0.0014	0.0041	0.05	96.1±2.5	0.9972
				0.5	89.6±9.5	
Fenoxanil	GC-MS/MS	0.0021	0.0064	0.05	82.9±2.9	0.9999
				0.5	86.6±8.0	
Flonicamid	LC-MS/MS	0.0029	0.0088	0.05	107.6±6.9	0.9971
				0.5	79.9±11.0	
Fluazinam	LC-MS/MS	0.0015	0.0044	0.05	114.6±1.9	0.9985
				0.5	100.9±6.4	
Flubendiamide	LC-MS/MS	0.0044	0.0134	0.05	91.8±9.0	0.9932
				0.5	91.5±11.5	
Flufenoxuron	LC-MS/MS	0.0048	0.0145	0.05	112.1±5.8	0.9990
				0.5	87.5±14.3	
Fluopyram	GC-MS/MS	0.0010	0.0031	0.05	107.5±6.5	0.9998
				0.5	100.5±3.1	
Flupyradifurone	LC-MS/MS	0.0010	0.0032	0.05	107.7±8.5	0.9951
				0.5	80.5±11.6	
Flusilazole	GC-MS/MS	0.0012	0.0036	0.05	104.7±6.1	0.9999
				0.5	99.2±2.1	

Table 4. (Continued) Parameters of LOD, LOQ, Recovery and Linearity

Pesticides	Detection type	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)	Concentration (mg/kg)	Recovery±RSD(%) (n=5)	Correlation coefficient (R ²)
Fluxametamide	LC-MS/MS	0.0033	0.0100	0.05	78.4±9.3	0.9968
				0.5	85.4±11.9	
Fluxapyroxad	GC-MS/MS	0.0009	0.0028	0.05	108.0±5.7	0.9999
				0.5	100.3±3.7	
Hexaconazole	LC-MS/MS	0.0039	0.0117	0.05	86.8±9.0	0.9933
				0.5	95.2±7.9	
Imidacloprid	LC-MS/MS	0.0015	0.0045	0.05	103.4±6.9	0.9962
				0.5	82.2±14.9	
Indoxacarb	GC-MS/MS	0.0021	0.0065	0.05	83.1±6.7	0.9998
				0.5	83.1±6.7	
Isoprothiolane	GC-MS/MS	0.0001	0.0004	0.05	104.9±6.0	0.9999
				0.5	100.8±2.1	
Lufenuron	LC-MS/MS	0.0024	0.0073	0.05	107.1±2.3	0.9953
				0.5	104.3±7.0	
Metaflumizone	LC-MS/MS	0.0035	0.0105	0.05	74.2±9.1	0.9964
				0.5	93.0±7.6	
Metalaxyl	GC-MS/MS	0.0014	0.0043	0.05	105.4±3.8	0.9999
				0.5	101.3±3.2	
Methamidophos	LC-MS/MS	0.0040	0.0121	0.05	80.9±10.8	0.9971
				0.5	74.5±12.0	
Methoxyfenozide	LC-MS/MS	0.0016	0.0049	0.05	95.9±6.9	0.9943
				0.5	86.8±15.7	
Oxadixyl	GC-MS/MS	0.0012	0.0036	0.05	102.0±4.0	0.9999
				0.5	102.7±5.4	
Pendimethalin	GC-MS/MS	0.0006	0.0017	0.05	101.5±7.7	0.9997
				0.5	96.7±2.8	
Penthiopyrad	GC-MS/MS	0.0008	0.0023	0.05	106.1±5.6	0.9999
				0.5	100.1±2.9	
Picoxystrobin	GC-MS/MS	0.0007	0.0022	0.05	105.3±5.7	0.9999
				0.5	102.1±2.3	
Procymidone	GC-MS/MS	0.0009	0.0028	0.05	104.7±4.9	0.9998
				0.5	103.7±2.7	
Profenofos	GC-MS/MS	0.0008	0.0025	0.05	90.9±13.2	0.9999
				0.5	95.3±3.0	
Propamocarb	LC-MS/MS	0.0027	0.0081	0.05	88.4±7.2	0.9989
				0.5	104.7±10.7	
Propiconazole	GC-MS/MS	0.0006	0.0020	0.05	104.3±4.9	0.9999
				0.5	99.9±1.9	
Pydiflumetofen	LC-MS/MS	0.0041	0.0125	0.05	82.9±12.8	0.9953
				0.5	105.3±12.7	
Pyraclostrobin	LC-MS/MS	0.0038	0.0114	0.05	87.2±1.2	0.9982
				0.5	88.6±13.3	
Pyridaben	LC-MS/MS	0.0046	0.0139	0.05	98.3±4.2	0.9954
				0.5	88.9±8.3	
Pyrimethanil	GC-MS/MS	0.0009	0.0029	0.05	106.8±4.9	0.9998
				0.5	97.3±2.2	
Sulfoxaflor	LC-MS/MS	0.0023	0.0069	0.05	109.3±4.6	0.9955
				0.5	85.6±15.7	
Tebuconazole	GC-MS/MS	0.0016	0.0048	0.05	106.6±6.7	0.9998
				0.5	98.3±2.4	
Tebufenozide	LC-MS/MS	0.0026	0.0079	0.05	85.3±8.9	0.9969
				0.5	91.5±12.4	
Tebufenpyrad	GC-MS/MS	0.0009	0.0027	0.05	106.8±5.1	0.9999
				0.5	102.7±2.6	
Tetraniliprole	LC-MS/MS	0.0023	0.0071	0.05	109.1±1.0	0.9944
				0.5	102.3±4.6	
Thiacloprid	LC-MS/MS	0.0019	0.0058	0.05	104.5±5.8	0.9961
				0.5	82.6±13.4	
Thiamethoxam	LC-MS/MS	0.0021	0.0062	0.05	103.9±4.8	0.9969
				0.5	80.5±13.1	
Tricyclazole	LC-MS/MS	0.0017	0.0050	0.05	95.6±4.7	0.9977
				0.5	78.9±12.7	
Trifloxystrobin	GC-MS/MS	0.0012	0.0038	0.05	107.3±6.0	0.9999
				0.5	102.5±1.8	

는 0.0001-0.0048 mg/kg, 정량한계는 0.0004-0.0145 mg/kg 으로 국내 잔류농약 분석법의 정량한계 기준인 0.05 mg/kg 이하의 범위를 만족하였다. 분석법에 대한 회수율은 0.05 mg/kg 농도에서 74.2-114.6%, 상대표준편차(relative standard deviation, RSD) 1.0-13.2%, 0.5 mg/kg 농도에서 회수율 74.5-105.3%, 상대표준편차 1.3-15.7%의 범위로 나타났다. 식품등 시험법 마련 표준절차에 관한 가이드라인¹⁶⁾에 제시된 0.01-0.1 mg/kg 농도의 회수율 70-120%, RSD 22% 이하, 0.1-1.0 mg/kg 농도의 회수율 70-110%, RSD 18% 이하의 기준을 만족하여 본 연구의 분석방법은 연구 수행에 적합한 수준이었다.

잔류농약 검출 현황

유통 중인 건고추 및 고춧가루 88건에 대한 잔류농약 분석 결과, 잔류농약이 검출된 시료는 70건이며, 이 중 부적합 시료는 4건으로 검출률 79.5%, 부적합률 4.5%로 나타났다(Table 5).

국내산 친환경 건고추 3건 및 국내산 친환경 고춧가루 10건은 잔류농약이 검출되지 않아 유기농, 무농약 농산물, 유기 가공식품, 무농약원료가공식품의 인증 기준에 적합하였다. 친환경 시료를 제외한 75건의 검출률은 93.3%, 부적합률 5.3%로 2022년 경기도 농산물 잔류농약 검출률(43.4%)과 부적합률(1.6%)⁷⁾보다 각각 2.1배, 3.3배 높았다. 검출 시료 70건 중 2개 이상의 농약 성분이 검출된 시료는 66건으로 94.3%의 시료에서 2개 이상의 항목이 검출되었는데 Lee 등¹²⁾과 Jang 등¹¹⁾의 연구 결과에 비해 높은 것은 검사 항목 수의 차이에 기인한 것으로 보인다.

품목별 잔류농약 검출 결과

품목별로는 건고추와 고춧가루의 검출률이 각각 78.6%,

80.0%로 고춧가루의 검출률은 건고추의 검출률보다 다소 높게 나타나(Table 5), Jang 등¹¹⁾의 연구 결과와 유사한 경향을 보였다. 친환경 시료 제외 시 건고추와 고춧가루의 검출률은 각각 88.0%, 96.0%으로 고춧가루의 검출률이 소폭 높았다. 수거한 건고추는 단일 생산자가 출하한 반면, 고춧가루의 원료 건고추는 혼합 유통되어¹⁸⁾ 검출률이 높은 것으로 추정된다. 부적합률은 건고추와 고춧가루가 각각 7.1%, 3.3%로 건고추에서 높게 나타났다. 건고추는 분쇄하여 고춧가루로도 유통되므로 수거 시점의 품목 선택이 부적합률에 영향을 준 것으로 보인다.

원산지별 잔류농약 검출 결과

국내산 친환경 시료를 제외한 75건의 원산지별 잔류농약 결과를 보면 베트남산 건고추와 고춧가루 12건 중 12건, 국내산 41건 중 39건, 중국산 20건 중 17건이 검출되었다(Table 6). 검출률은 베트남산(100.0%), 국내산(95.0%), 중국산(85.0%)순으로 나타났고 인도산 고춧가루 1건, 이탈리아산 고춧가루 1건도 잔류농약이 검출되었다. 또한, 수입산 건고추와 고춧가루에서 잔류농약 허용기준이 설정되지 않은 PLS 항목 6종이 21회 검출되었다(Table 7). 수입산 중 인도산 고춧가루 1건에서 PLS 항목인 ethion이 검출되었다. Ethion은 유기인계 살충제로 신경전달물질인 아세틸콜린에스테라제의 작용을 방해해 인체 독성을 초래할 수 있으며¹⁹⁾ 인도에서는 채소류에 대해 1.0 mg/kg의 잔류농약 기준이 설정되어 있다²⁰⁾. 베트남산 건고추와 고춧가루에서 tricyclazole이 10회 검출되었는데 tricyclazole은 트리아졸계 살균제로 세포빅의 멜라닌 합성을 저해하며 주로 벼의 도열병 방제에 사용된다²¹⁾. 베트남에서는 tricyclazole을 쌀에 사용 가능한 농약으로 등록하고 있으나 다른 작물에의 사용에는 제한을 두고 있

Table 5. Pesticides detected in dried pepper and pepper powder

Type	No. of sample	No. of sample detected	No. of sample above MRLs	Detection rate (%)	Violation rate (%)
Dried pepper	25(28)*	22	2	88.0(78.6)*	8.0(7.1)*
Pepper powder	50(60)*	48	2	96.0(80.0)*	4(3.3)*
Total	75(88)*	70	4	93.3(79.5)*	5.3(4.5)*

* Figures in parenthesis mean: results including environment-friendly products.

Table 6. Pesticides detected samples from different origin

Origin	No. of sample	No. of sample detected	No. of sample above MRLs	Detection rate (%)	Violation rate (%)
China	20	17	0	85.0	-
India	1	1	1	100.0	100.0
Italy	1	1	0	100.0	-
South Korea	41(54)*	39	0	95.0(72.2)*	-
Vietnam	12	12	3	100.0	25.0

* Figures in parenthesis mean: results including environment-friendly products.

Table 7. Class, Detection frequency and Origins of sample detected

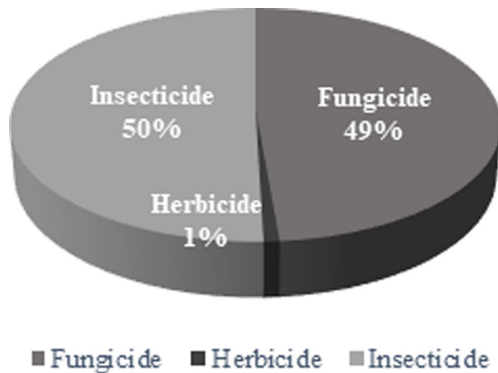
Pesticides	Class	Detection frequency (N=88)	Detection rate (%)	No. of sample above MRLs	Origins of sample detected**
Acetamiprid	Insecticide	24	27.3	-	It,K,V
Azoxystrobin	Fungicide	45	51.1	-	C,In,It,K,V
Bifenthrin	Insecticide	16	18.2	-	C,It,K,V
Bistrifluron	Insecticide	2	2.3	-	K
Boscalid	Fungicide	20	22.7	-	K,V
Carbendazim	Fungicide	28	31.8	-	C,In,K,V
Chlorantraniliprole	Insecticide	16	18.2	-	K
Chlorfenapyr	Insecticide	43	48.9	-	C,K,V
Chlorfluazuron	Insecticide	1	1.1	-	V
Chlorpyrifos	Insecticide	12	13.6	-	K,V
Cyantraniliprole	Insecticide	4	4.5	-	K,V
Difenoconazole	Fungicide	43	48.9	-	C,It,K,V
Diffubenzuron	Insecticide	3	3.4	-	K
Dimethoate*	Insecticide	1	1.1	-	V
Dinotefuran	Insecticide	24	27.3	-	C,K
Epoxiconazole*	Fungicide	1	1.1	-	C
Ethaboxam	Fungicide	1	1.1	-	K
Ethion*	Insecticide	1	1.1	1	In
Etofenprox	Insecticide	28	31.8	-	K
Famoxadone	Fungicide	3	3.4	-	V
Fenazaquin	Insecticide	2	2.3	-	K
Fenoxanil*	Fungicide	7	8.0	-	V
Fonicamid	Insecticide	34	38.6	-	K,V
Fluazinam	Fungicide	1	1.1	-	K
Flubendiamide	Insecticide	15	17.0	-	K
Flufenoxuron	Insecticide	1	1.1	-	K
Fluopyram	Fungicide	2	2.3	-	It,V
Flupyradifurone	Insecticide	1	1.1	-	K
Flusilazole	Fungicide	1	1.1	-	V
Fluxametamide	Insecticide	7	8.0	-	K
Fluxapyroxad	Fungicide	3	3.4	-	In,It,V
Hexaconazole	Fungicide	5	5.7	-	V
Imidacloprid	Insecticide	35	39.8	-	C,In,K,V
Indoxacarb	Insecticide	5	5.7	-	K
Isoprothiolane*	Fungicide	1	1.1	-	C
Lufenuron	Insecticide	25	28.4	-	C,It,K,V
Metaflumizone	Insecticide	5	5.7	-	K
Metalaxyl	Fungicide	13	14.8	-	C,K,V
Methamidophos	Insecticide	3	3.4	-	K
Methoxyfenozide	Insecticide	1	1.1	-	K
Oxadixyl	Fungicide	2	2.3	-	K
Pendimethalin	Herbicide	7	8.0	-	C,K
Penthiopyrad	Fungicide	2	2.3	-	K
Picoxystrobin	Fungicide	5	5.7	-	K
Procymidone	Fungicide	1	1.1	-	K
Profenofos	Insecticide	16	18.2	-	C,K,V
Propamocarb	Fungicide	21	23.9	-	C,K,V
Propiconazole	Fungicide	14	15.9	-	C,K,V
Pydiflumetofen	Fungicide	2	2.3	-	K,V
Pyraclostrobin	Fungicide	50	56.8	-	C,In,K,V
Pyridaben	Insecticide	1	1.1	-	K
Pyrimethanil	Fungicide	6	6.8	-	C,V
Sulfoxaflor	Insecticide	32	36.4	-	K,V
Tebuconazole	Fungicide	52	59.1	-	C,It,K,V
Tebufenozide	Insecticide	2	2.3	-	K
Tebufenpyrad	Insecticide	2	2.3	-	K
Tetraniliprole	Insecticide	1	1.1	-	K
Thiacloprid	Insecticide	1	1.1	-	K
Thiamethoxam	Insecticide	23	26.1	-	C,K,V
Tricyclazole*	Fungicide	10	11.4	3	V
Trifloxystrobin	Fungicide	34	38.6	-	K,V

*: pesticide residues regulated under PLS, **:C: China, In: India, It: Italy, K: South Korea, V: Vietnam.

Table 8. Pesticides detected in dried pepper and pepper powder

Distribution channels	No. of sample	No. of sample detected	No. of sample above MRLs	Detection rate (%)	Violation rate (%)
Offline	40(43)*	38	-	95.0(88.4)*	-
Online	35(45)*	32	4	91.4(71.1)*	11.4(8.9)*

* Figures in parenthesis mean: results including environment-friendly products.

**Fig. 1.** Ratio of the type classification in detected pesticide residues.

지 않다²²⁾. Ethion과 tricyclazole은 국내에서 고추 재배에 사용할 수 없는 농약 성분이나 원산지인 인도나 베트남에서는 사용 가능한 농약이므로 지속적으로 검출될 우려가 높다.

항목별 잔류농약 검출 결과

잔류농약 검출 항목은 61종으로 총 767회 검출되어 시료 당 평균 8.7회 검출되었다(Table 6). 검출 상위 3개 항목은 tebuconazole (52회), pyraclostrobin (50회), azoxystrobin (45회)으로 진균제로 알려져 있다. 가장 높은 검출률을 보인 tebuconazole은 트리아졸계 살균제로 강한 침투 이행 특성을 가지며 균사의 ergosterol 생합성을 저해하는 작용하여 탄저병 등에 방제효과를 가지고 있다²³⁻²⁵⁾. 농약 분류별로는 살균제 27종이 373회(49%), 살충제 33종이 387회(50%), 제초제 1종이 7회(1%) 검출되었다(Fig. 1). 대부분의 검출 항목이 살균제나 살충제였으며 제초제는 pendimethalin이 유일하게 검출되었다.

유통채널별 잔류농약 검출 결과

유통채널별로는 오프라인에서 수거한 시료의 검출률이 95.0%로 온라인에서 수거한 시료의 검출률인 91.4%보다 높게 나타났고 온라인에서만 부적합 4건이 발생하여 부적합률이 11.4%로 나타났다(Table 8). 이는 오프라인에서는 주로 국내산 건고추와 고춧가루를 수거한 반면, 온라인에서는 수입산 건고추와 고춧가루를 중점적으로 수거하였기 때문인 것으로 보인다.

Table 9. Result of samples above MRL

Type	Origin	Pesticides	Conc. (mg/kg)
Pepper powder	Vietnam	Tricyclazole	0.05
	India	Ethion	0.03
Dried pepper	Vietnam	Tricyclazole	0.03
	Vietnam	Tricyclazole	0.03

농약 잔류허용기준 초과 현황

품목별로 MRL을 초과한 시료는 인도산 고춧가루 1건, 베트남산 고춧가루 1건, 베트남산 건고추 2건이었다(Table 9). 검출 농도는 tricyclazole 0.03-0.05 mg/kg, ethion 0.03 mg/kg 이었다. MRL을 초과한 잔류농약 성분인 ethion, tricyclazole은 모두 PLS 적용 대상 농약으로 국내에 고추(건조) 및 고추의 잔류농약 허용기준이 설정되지 않은 항목이었다. 식품의약품안전처는 2023년 3월 31일부터 1년간 베트남산 고추에 대해 tricyclazole 등 7가지 농약 성분의 잔류농약 검사를 완료해야 수입할 수 있도록 검사 명령을 시행하여 수입자에게 안전관리 책임을 부과하였으나²⁶⁾ 검사 명령 시행 이후에도 tricyclazole의 MRL을 초과한 건고추가 온라인을 통해 유통되고 있었다.

본 연구 결과 국내 유통되는 국내산 건고추 및 고춧가루와 함께 수입산 건고추와 고춧가루에 대한 지속적인 안전관리가 필요하다고 판단된다. 또한 온라인 유통 농산물 및 고춧가루 등 농산물 원료 가공식품에 대한 적극적인 감시가 이루어져야 한다.

국문요약

본 연구에서는 경기 북부지역 및 온라인에서 유통되는 건고추 및 고춧가루 88건을 대상으로 잔류농약을 분석했다. 시료는 QuEChERS법으로 전처리한 후 GC-MS/MS, LC-MS/MS를 이용하여 분석했다. 88건 중 70건(79.5%)에서 잔류농약이 검출되었고 그 중 4건(4.5%)인 수입산 건고추 2건, 수입산 고춧가루 2건이 농약 잔류허용기준을 초과하였다. 총 61종의 농약이 검출되었고 검출 빈도가 가장 높은 농약은 살균제 tebuconazole로 52회 검출되었다. 쌀에 사용하는 진균제 tricyclazole은 베트남산 시료 12개 중 3개 시료에서, ethion은 인도산 시료 1개에서 농약 잔류허용기준을 초과하여 검출되었다. tricyclazole과 ethion은 고추 품목에서의 사용이 금지되어 positive list system

제도에 의해 규제되고 있다. 본 연구를 통해 국내산 건고추 및 고춧가루의 잔류농약 수준이 비교적 잘 관리되고 있으며 수입산 건고추 및 고춧가루에 대한 지속적인 관리가 필요한 것으로 확인하였다.

Conflict of interests

The authors declare no potential conflict of interest.

ORCID

Yoo-Li Han	https://orcid.org/0000-0003-1235-7448
Hyun-Ju Kim	https://orcid.org/0009-0003-1496-2921
Sang-Tae Kim	https://orcid.org/0000-0002-8366-9062
Nan-Joo Park	https://orcid.org/0000-0002-4777-4949
Yu-Na Song	https://orcid.org/0000-0002-9647-6980
Yu-Mi Choi	https://orcid.org/0000-0001-7863-2591
Hye-Yeoun Lee	https://orcid.org/0009-0003-0663-133X
Bo-Min Son	https://orcid.org/0009-0007-2600-3241
Youn-Ho Kim	https://orcid.org/0000-0002-8278-8406
Jeong-Hwa Seo	https://orcid.org/0000-0001-7702-7509
Jong-Sung Son	https://orcid.org/0000-0003-3745-8632
Myoung-Ki Park	https://orcid.org/0000-0002-9056-5499
Yong-Bae Park	https://orcid.org/0000-0003-2596-8520

References

- Lee, I.S., Lee, H.J., Cho, E.Y., Kwon, S.B., Lee, J.S., Jeong, H.S., Hwang, Y., Cho, M.C., Kim, H.R., Yoo, S.M., Kim, H.Y., Spicy hot flavor grading in hot pepper powder for gochujang in various cultivars using sensory characteristics. *Korean J. Community Living Sci.*, **22**, 351-364 (2011).
- Korea Health Industry Development Institute (KHIDI), 2021. National nutrition statistics, Cheongju, Korea.
- Korean Statistical Information Service (KOSIS), 2022. Agricultural area survey, Daejeon, Korea.
- Korea Customs Service (KCS), 2022. Trade statistics, Daejeon, Korea.
- Korea Rural Economic Institute (KREI), 2022 Food service provider ingredients purchase status report, Naju, Korea, pp. 317.
- Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs (MAFRA), 2023. Agricultural chemicals regulation law. No. 19571, Sejong, Korea.
- Rural Development Administration (RDA), 1993. Pesticides in the diets of infants and children, Jeonju, Korea, pp. 13.
- National Folk Museum of Korea (NFM), 2023. Encyclopedia of Korean culture of basic necessities. Food 1, Paju, Korea, pp. 101.
- Rural Development Administration (RDA), 2020. Agricultural technology guide_115_chili pepper, Jeonju, Korea, pp. 226-270.
- Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), 2022. Standards and specifications for food, Notice No. 2022-84, Cheongju, Korea.
- Jang, M.R., Kim, E.H., Shin, J.M., Park, Y.H., Park, H.W., Kim, J.K., Hong, M.S., Yu, I.S., Evaluation of residual pesticides in dried chili peppers and chili powders using LC-MS/MS. *J. Food Hyg. Saf.*, **36**, 9-16 (2021).
- Lee, M.K., Kang, K.R., Kim, T.S., Yang, Y.S., Kim, S.G., Lee, D.V., Kim, S.S., Seo, K.W., Cho, Y.G., Kim, J.H., Monitoring and risk assessment of pesticide residues in dried pepper and pepper powder in Gwangju. *Korean J. Pestic. Sci.*, **23**, 40-50 (2019).
- Hong, H.K., Shin, S.W., Kim, K.C., Jung, I.H., Kim, K.A., Oh, S.H., Yoon, S.J., Kim, C.Y., Jang, J.H., Yoon, M.H., Lee, J.B. Survey on the pesticide residues in commercial red pepper powder in Gyeonggi-do. Gyeonggi Institute of Health and Environment Research Report, Guri, Korea, pp. 95-102 (2011).
- Kim, H.J., Cho, H.C., Lee, J.H., Koo, P.T., Na, Y.R., Lee, I.S., Kim, K.A., Hwang, I.Y., Kim, C.H., A study on the pesticide residues of circulating pepper powder in Busan area. The Annual Report of Busan Metropolitan City Institute of Health & Environment, Busan, Korea, pp. 62-66 (2010).
- Cho, S.J., Lee, M.S., Jang, M.S., Lee, I.S., Lee, Y.J., Keum, J.Y., Kim, N.Y., Kim, J.H., Kwak, B.R., Cho, H.B., Kim, M.S., Monitoring and risk assessment of pesticide residues in red pepper powder from markets in Seoul. The report of Seoul Metropolitan Government Research Institute of Public Health and Environment, Seoul, Korea, pp. 53-61 (2015).
- National Institute of Food and Drug Safety Evaluation (NIFDS), Guidelines on standard procedures for preparing analysis method, Cheongju, Korea, pp. 15-16 (2016).
- Gyeonggi Province Institute of Health and Environment, 2022. Gyeonggi Province agricultural products residual pesticide statistical yearbook, Gyeonggi Institute of Health and Environment, Ansan, Korea, pp. 28.
- Korea Rural Economic Institute (KREI), 2017. Current status of dried pepper industry and tasks for improvement, Naju, Korea, pp. 17.
- Kongtip, P., Changfuang, S., Yoosook, W., Chantanakul, S., Sujirarat, D., Ethion exposure and biological monitoring in vegetable farmers. *J. Med. Assoc. Thai.*, **94**, 286-294 (2011).
- Food Safety and Standards Authority of India (FSSAI), 2011. Food safety and standards (contaminants, toxins and residues) regulation, New Delhi, India.
- Woloshuk, C.P., Sisler, H.D., Tokousbalides, M.C., Dutky, S.R., Melanin biosynthesis in *Pyricularia oryzae*: site of tricyclazole inhibition and pathogenicity of melanin-deficient mutants. *Pestic. Biochem. Physiol.*, **14**, 256-264 (1980).
- Ministry of Agriculture and Rural Development (MARD), 2022. List of pesticides approved for use and the list of pesticides banned from use in Vietnam, Hanoi, Vietnam.
- Shishatskaya, E., Menzyanova, N., Zhila, N., Prudnikova, S., Volova, T., Thomas, S., Toxic effects of the fungicide tebuconazole on the root system of *Fusarium*-infected wheat

- plants. *Plant Physiol. Biochem.*, **132**, 400-407 (2018).
24. Wong, F.P., Midland, S.L., Sensitivity distributions of California populations of *Colletotrichum cereale* to the DMI fungicides propiconazole, myclobutanil, tebuconazole, and triadimefon. *Plant Dis.*, **91**, 1547-1555 (2007).
 25. Zhou, J., Zhang, J., Li, F., Liu, J., Triazole Fungicide Triazole fungicide tebuconazole disrupts human placental trophoblast cell function. *J. Hazard. Mater.*, **308**, 294-302 (2016).
 26. Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), 2023. Notification of new designation of imported foods, etc. Subject to inspection order. Inspection order. No. 2023-2, Cheongju, Korea.