



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

수입과일의 잔류농약 실태 및
위해성 평가 연구



2018년 2월

부경대학교 글로벌수산대학원

식품산업공학과

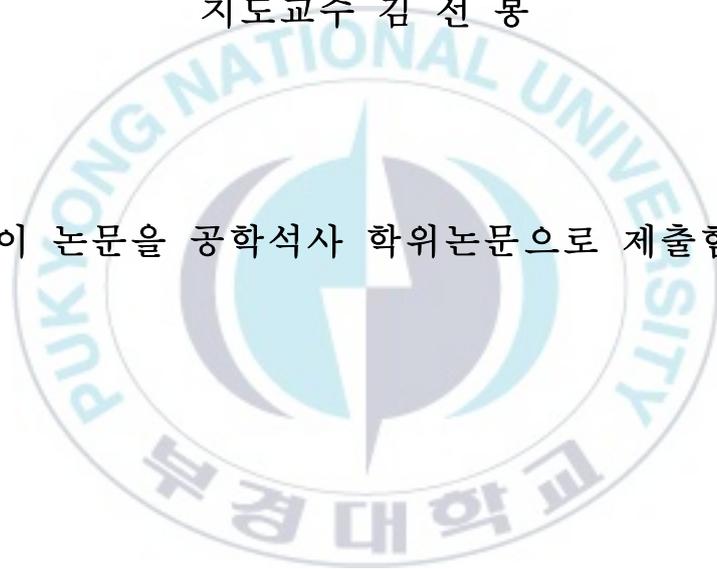
박미정

공학석사 학위논문

수입과일의 잔류농약 실태 및 위해성 평가 연구

지도교수 김 선 봉

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함



2018년 2월

부경대학교 글로벌수산대학원

식품산업공학과

박 미 정

이 논문을 박미정의 공학석사
학위논문으로 인준함

2018년 2월

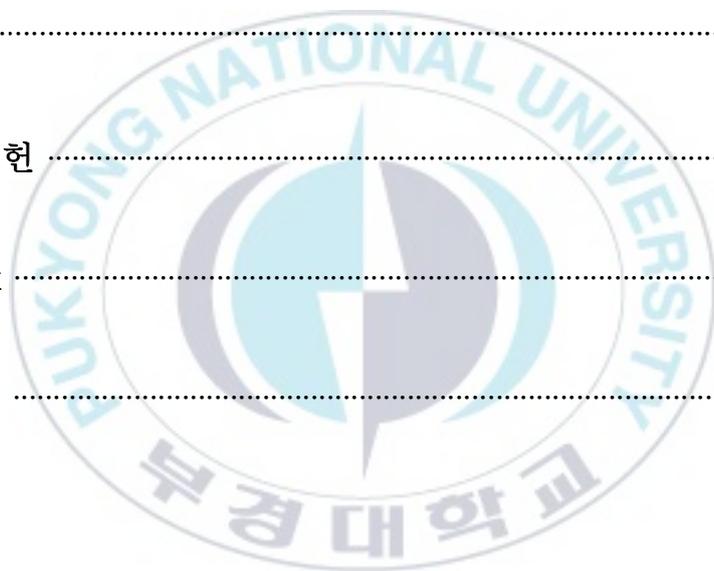


주	심	약학박사	김 영 목	(인)
위	원	이학박사	이 양 봉	(인)
위	원	농학박사	김 선 봉	(인)

목 차

List of Tables	iv
List of Figures	v
Abstract	vi
서 론	1
재료 및 방법	3
1. 재 료	3
2. 시약 및 표준품	3
3. 잔류농약 분석방법	7
3-1. 추출 및 농축	7
3-2. 정제	7
3-3. 기기분석	8
결과 및 고찰	12

1. 검출농약의 잔류 특성	12
1-1. 회수율 및 검출 한계	12
1-2. 품목별 잔류농약 검출률	14
1-3. 품목별 잔류농약 종류 및 특성	18
1-4. 농약성분별 잔류농약 분석결과	24
2. 과일별 검출농약의 인체 위해성 평가	30
요 약	38
참 고 문 헌	40
Appendix	46
감사의 글	55

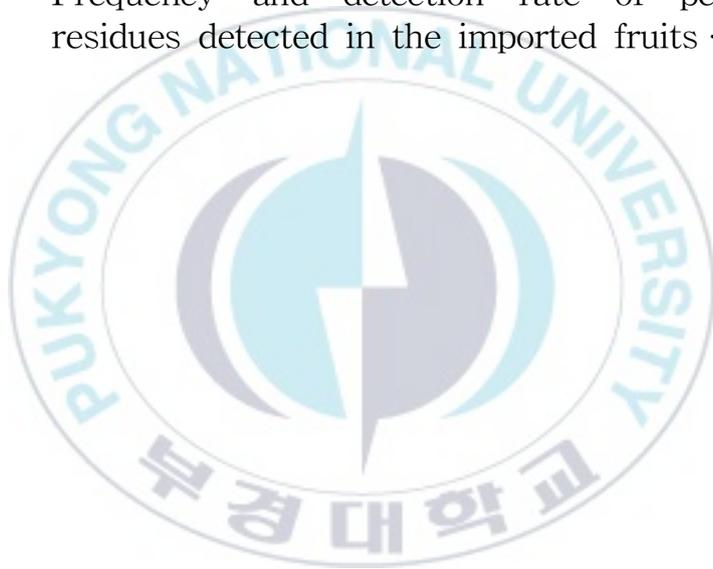


List of Tables

Table 1.	The list of sample collected and analyzed	4
Table 2.	Pesticides for GC/MS/MS analysis	5
Table 3.	GC/MS/MS conditions used in the determination of the residual pesticides	10
Table 4.	MRM transition for the pesticide in the analytical conditions	11
Table 5.	Recovery rate, % RSD, LOD and LOQ of pesticides detected	13
Table 6.	Analyzed sample numbers and detection rate of pesticide residues in fruits	16
Table 7.	Concentration of residual pesticides from detected samples	21
Table 8.	Numbers of sample detection on origin	23
Table 9.	Detected pesticides and commodities	26
Table 10.	Comparison of fruits intakes in Korea	33
Table 11.	ADI values used for the chronic risk assessment ..	34
Table 12.	Body weights of people according to gender and age in Korea	35
Table 13.	Risk assessment of pesticides detected from imported fruits	36

List of Figures

Fig. 1.	Analyzed sample number and number of detection of pesticide residues in imported fruits	17
Fig. 2.	Numbers of sample with detections	19
Fig. 3.	Percentage of pesticide detected by use	25
Fig. 4.	Frequency and detection rate of pesticide residues detected in the imported fruits	27



A Study on Pesticide Residues and Risk Assessment of Imported Fruits

Mi Jung Park

Department of Food Science and Technology Industry
Graduate School of Global Fisheries
Pukyong National University

Abstract

Pesticide residues in 96 samples of imported fruits selling at wholesale markets and traditional markets in Busan, Korea were monitored.

Total 165 pesticides were analyzed by multi-residue method using gas chromatography/tandem mass spectrometer (GC/MS/MS).

Samples were 30 citrus fruits, 45 tropical fruits, 18 were berry fruits, and 3 were stone fruits. The origin was 32 U.S.A. samples, 22 Philippine samples, 15 Chile samples, 8 Thailand samples, etc.

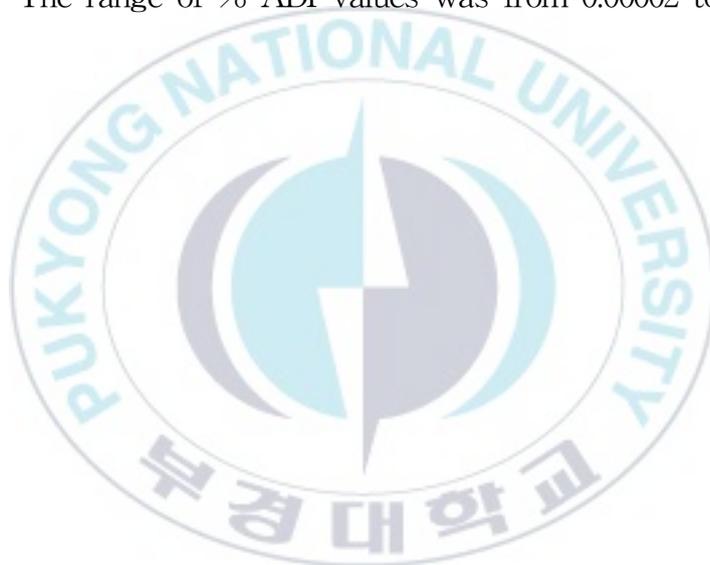
Pesticide residues were detected in 45 samples(46.9 %) among 96 samples and a sample had violative residue. Detected pesticides were 14 chemicals, such as Fludioxonil, Imazalil, Chlorpyrifos, Tebuconazole, Cyprodinil, Iprodione, Myclobutanil, Phosmet, Buprofezin,

Captan, Fenvalerate, Metrafenone, Pendimethalin and Procymidone.

Most of the residual pesticides which were high in frequency are post harvest pesticides.

Detected pesticides ingredient's sample recoveries ranged from 79.58 to 119.29 %, relative standard deviation was 1.15~7.54 %, LOD was 0.001~0.053 mg/kg. LOQ was 0.003~0.160 mg/kg.

A risk assessment of pesticide residues in imported fruits was performed. The range of % ADI values was from 0.00002 to 0.46515 %.



서 론

경제발전에 따라 생활수준이 향상되고, 노화 억제와 성인병 예방 등 건강에 대한 관심이 높아지면서 과일 섭취량이 매년 꾸준히 증가하고 있다. 과일 소비가 국내에서 생산되는 과일 위주였으나 세계무역기구(WTO) 출범 및 자유무역협정(FTA) 체결 이후 무역자유화로 전 세계 시장이 개방이 되면서 많은 수입 과일류가 들어오고 있으며, 그 양과 종류가 많아지고 다양해지는 추세에 있다(MAFRA, 2015; Korea Customs Service, 2015).

그에 따라 사용되는 농약의 종류도 다양해지고 있는데 농약의 오남용으로 농산물에 과다하게 잔류할 경우 그 독성으로 인해 인체에 유해할 수도 있으므로, 국내 농산물은 출하일로부터 일정 기간 내에는 농약살포를 금지함으로써 잔류농약이 농산물에 과다하게 남지 않도록 국가에서 최대잔류허용기준(maximum residue limits, MRL) 및 농약안전사용 기준을 설정하여 관리하고 있다. 그러나 수입과일인 경우 재배기간에 농약살포 뿐 만 아니라 수입과일 특성상 창고에 대량으로 저장된 상태로 이동되고, 장거리 수송이 요구되므로 곰팡이나 곤충으로부터의 침해를 방지하고 부패 등을 방지하기 위해 독성이 강한 농약을 사용하고 그 양이 점점 늘어나고 다양해지고 있으며 수확 후 농약살포가 합법적으로 인정되고 있다(Seo et al., 2006).

현재 우리나라는 농산물에 총 463종의 농약에 잔류허용기준을 정하고 있다. 하지만 모든 농산물의 품목별로 기준을 정하기에는 어려움이 있는데, 이에 국내에 농약 허용물질목록관리제도(positive list system,

PLS)가 2016년 12월 31일부터 시행되어 국내 미등록 농약에 대한 안전관리 방안을 검토 하고 있으며, EU, 일본, 미국 등에서는 PLS 또는 이와 유사한 제도를 운영하고 있다(Kwon et al., 2016). 기존에는 국내 기준이 없는 농약이 검출되면 국제식품규격위원회(Codex)의 기준이나 유사 농산물의 최저 기준을 적용했지만, 2016년 12월 31일부터는 견과종실류 및 열대 과일류에 대한 농약 PLS가 우선적으로 시행되어 잔류허용기준이 설정된 것 이외의 농약을 일률적으로 기준 0.01 ppm 이하로만 허용하며, 2018년 12월까지 모든 농산물에 도입될 예정이다.

앞으로 점차 확대 시행될 PLS에 대응하기 위해서는 이에 대한 데이터베이스가 필요하다.

따라서 본 연구에서는 기체크로마토그래프 텐덤질량분석기(gas chromatography/tandem mass spectrometer, GC/MS/MS, 7890B, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA)를 활용하여 부산시 유통 수입과일류의 농약 잔류실태 모니터링을 통해 한국인의 농산물 섭취량에 따른 위해성 평가 연구를 실시하고자 한다.

재료 및 방법

1. 재료

2017년 2월부터 7월까지 부산지역 대형마트, 백화점, 전통재래시장 등 시중에 유통되는 수입과일류 96건에 대해 잔류농약검사를 실시하였다. 수입과일의 원산지와 종류 및 품목별 현황은 Table 1과 같다.

2. 시약 및 표준품

시료의 전처리에 사용한 용매는 Merck (Germany)사의 기체크로마토그래프(gas chromatograph, GC) 분석용 시약인 Acetonitrile, Acetone, n-Hexane을 사용하였고, Sodium sulfate anhydrous (Na_2SO_4), Sodium chloride (NaCl), Ammonium chloride (NH_4Cl)는 Merck (Germany)사의 분석용 시약을 사용하였다. 시료의 정제과정에서는 GC용으로 Florisil SPE Cartridge (Sep-pak[®] Florisil 6cc, Waters, Milford, Ma, USA)를 사용하였다. 농약표준품은 Dr. Ehrenstorfer (Germany), AccuStandard (USA), Wako Pure Chemical (Japan), Ultra Scientific (USA)사 제품을 사용하였다. 농약표준용액은 각각의 표준원액에 Acetone, n-Hexane으로 희석하여 분석기기 검출 적정 농도로 맞추어 사용하였다. 농약 분석대상 항목은 GC분석농약 165종을 대상으로 하였다. 분석농약 항목은 Table 2와 같다.

Table 1. The list of sample collected and analyzed

Origin (No.)	Imported fruits (No.)
U.S.A. (32)	Orange (11), Lemon (7), Grapefruit (6), Avocado (5), Cherry (2), Grape (1)
Philippines (22)	Banana (8), Pineapple (7), Mango (5), Papaya (2)
Chile (15)	Grape (11), Blueberry (2), Cherry (1), Kiwi (1)
Thailand (8)	Mango (6), Mangosteen (1), Coconut (1)
New Zealand (4)	Kiwi (4)
Israel (4)	Sweetie (2), Grapefruit (2)
Peru (4)	Grape (4)
Ecuador (3)	Banana (3)
Taiwan (1)	Mango (1)
Mexico (1)	Lime (1)
Vietnam (1)	Dragon fruit (1)
Spain (1)	Orange (1)
Total	96

Table 2. Pesticides for GC/MS/MS analysis

No.	Pesticide	No.	Pesticide	No.	Pesticide
1.	Acrinathrin	28.	Cyflufenamid	55.	Endrin
2.	Alachlor	29.	Cyhalothrin	56.	EPN
3.	Aldrin	30.	Cypermethrin	57.	Esprocarb
4.	Anilofos	31.	Cyproconazole	58.	Ethion
5.	Azinphos-methyl	32.	Cyprodinil	59.	Ethoprophos
6.	α , β , γ , δ -BHC	33.	DDT	60.	Etoxazole
7.	Bifenthrin	34.	Deltamethrin	61.	Etrimfos
8.	Bitertanol	35.	Diazinon	62.	Fenamidone
9.	Bromacil	36.	Dichlobenil	63.	Fenarimol
10.	Bromobutide	37.	Dichlofluanid	64.	Fenazaquin
11.	Bromopropylate	38.	Dichlorvos	65.	Fenhexamid
12.	Bupirimate	39.	Dicloran	66.	Fenitrothion
13.	Buprofezin	40.	Dicofol	67.	Fenobucarb
14.	Cadusafos	41.	Dieldrin	68.	Fenoxanil
15.	Captafol	42.	Diethofencarb	69.	Fenoxycarb
16.	Captan	43.	Difenoconazole	70.	Fenpropathrin
17.	Carbophenothion	44.	Dimepiperate	71.	Fenthion
18.	Chinomethionate	45.	Dimethenamid	72.	Fenvalerate
19.	Chlorfenapyr	46.	Dimethoate	73.	Fipronil
20.	Chlorfluazuron	47.	Dimethylvinphos	74.	Flonicamid
21.	Chlorobenzilate	48.	Diniconazole	75.	Fluazinam
22.	Chlorothalonil	49.	Dinocap	76.	Fludioxonil
23.	Chlorpyrifos	50.	Diphenamid	77.	Flusilazole
24.	Chlorpyrifos-methyl	51.	Diphenylamine	78.	Flusulfamid
25.	Chlorpropham	52.	Dithiopyr	79.	Flutolanil
26.	Cinmethylin	53.	Edifenphos	80.	Folpet
27.	Cycloprothrin	54.	α,β -Endosulfan-sulfate	81.	Fosthiazate

Table 2. (continued)

No.	Pesticide	No.	Pesticide	No.	Pesticide
82.	Fthalide	110.	Nuarimol	138.	Pyrazophos
83.	Furathiocarb	111.	Ofurace	139.	Pyridaben
84.	Heptachlor	112.	Oxadiazone	140.	Pyridalyl
85.	Hexaconazole	113.	Oxadixyl	141.	Pyrimidifen
86.	Imazalil	114.	Paclobutrazole	142.	Pyriminobac-methyl
87.	Indanofan	115.	Parathion	143.	Quinalphos
88.	Indoxacarb	116.	Parathion-methyl	144.	Quintozene
89.	Iprobenfos	117.	Penconazole	145.	Simeconazole
90.	Iprodione	118.	Pendimethalin	146.	Tebuconazole
91.	Iprovalicarb	119.	Permethrin	147.	Tebupirimfos
92.	Isazofos	120.	Phenthoate	148.	Tefluthrin
93.	Isofenphos	121.	Phorate	149.	Tebufos
94.	Isoprothiolane	122.	Phosalone	150.	Tebufenpyrad
95.	Kresoxim-methyl	123.	Phosmet	151.	Terbutylazine
96.	Malathion	124.	Phosphamidone	152.	Tetradifon
97.	Mecarbam	125.	Picoxystrobin	153.	Thiazopyr
98.	Mefenacet	126.	Pirimicarb	154.	Thifluzamid
99.	Mepanipyrim	127.	Pirimiphos-ethyl	155.	Thiometon
100.	Mepronil	128.	Pirimiphos-methyl	156.	Tolclofos-methyl
101.	Metalaxyl	129.	Probenazole	157.	Tolyfluanid
102.	Methidathion	130.	Prochloraz	158.	Tralomethrin
103.	Methoxychlor	131.	Procymidone	159.	Triadimefon
104.	Metconazole	132.	Profenofos	160.	Triazophos
105.	Metrafenone	133.	Propiconazole	161.	Triflumizole
106.	Molinate	134.	Propisochlor	162.	Trifluralin
107.	Myclobutanil	135.	Propoxur	163.	Uniconazole
108.	Nitrapyrin	136.	Prothiofos	164.	Vinclozoline
109.	Nonachlor	137.	Pyraclofos	165.	Zoxamide

3. 잔류농약 분석방법

기본적으로 전처리 및 기기분석은 식품공전의 제7. 일반시험법의 7. 식품 중 잔류농약 분석법 7.1.2 다중농약다성분분석법 7.1.2.2 다중농약다성분 분석법-제2법(아세토니트릴 추출법)에 따라 분석하였다.

3-1. 추출 및 농축

시료 약 1 kg을 분쇄기(HMF-3450S, Hanil Electric, Seoul, Korea)로 1차 분쇄 한 뒤 50 g을 정밀히 달아 Acetonitrile 100 mL을 첨가하여 혼합추출분쇄기(Omni-mixer Macro-ES Homogenizer, OMNI International Inc., Gainville, VA, USA)를 이용해 10,000 rpm으로 5분간 균질화한 후 여과지(No. 4 filter paper, Whatman, Springfield Mill, UK)로 여과하였다. 여과액은 NaCl 15 g을 넣은 마개 있는 유리병에 담아 1~2분간 격렬히 진탕한 후 -18 °C에서 2시간 동안 정치하여 용매와 물 층을 분리하였다. 분리된 Acetonitrile층은 Na₂SO₄에 통과 시킨 후 최종 부피가 100 mL이 되도록 Acetonitrile을 첨가하여 100 mL로 정용하고 1/5에 해당하는 양 20 mL을 농축수기에 취하고, 감압증발농축기(Buchi DE/R 205V, BUCHI Labortechnik AG, Flawill, Switzerland)를 이용해 40 °C 수욕상에서 건조될 때까지 감압농축 한 뒤 20 % Acetone 함유 n-Hexane 4 mL으로 녹여 시험용액으로 하였다.

3-2. 정제

1 g Florisil SPE Cartridge에 초당 1~2방울 정도의 속도로 n-Hexane

5 mL를 유출하여 버리고, 동일 카트리지에 정제용매 (20 % Acetone 함유 n-Hexane) 5 mL를 위와 같은 방법으로 유출하여 버린다. 이어서 추출 및 농축과정을 거친 GC 시험용액 4 mL을 카트리지 상단에 넣고 초당 1~2방울 정도의 속도로 용출시켜 유리시험관에 받는다. 다시 카트리가 용매에 젖어 있는 상태에서 정제용매 5 mL를 용출하여 동일 유리 시험관에 모은 후 40 °C이하 수욕상에서 air를 낮은 유속으로 통과시키며 농축증발기(Zymark Turbovap 500, Caliper Life Sciences Inc., Hopkinton, MA, USA)로 용매를 날려 농축시킨 후 정제용매 2 mL에 녹여 membrane filter 0.45 μm (Millex[®] syringe filter, Merck Millipore Ltd, Cork, IRL)로 여과하여 최종 시험액으로 하였다.

3-3. 기기분석

수입과일의 잔류농약 정성 및 정량 시험을 위해 GC/MS/MS로 분석하였다. GC/MS/MS의 기기분석 조건 및 각 검출농약 성분별 MRM(multiple reaction monitoring)의 조건은 Table 3과 Table 4에 각각 나타내었다.

시험방법 및 기기분석법의 유효성 검증을 위하여 각 농약의 검출한계(limit of detection, LOD), 정량한계(limit of quantification, LOQ) 및 회수율(recovery)을 구하였다. 농약이 검출되지 않은 과일 중 포도기질에 추정 농도로 농약을 소량 첨가한 시료 7개를 분석방법에 따라 시험하고 검정곡선에 대입한 후 표준편차(standard deviation, SD)와 검정곡선의 기울기(slope)를 구하여 다음과 같은 식에 대입해 산출하였다. 회수율 시험은 동일한 실험방법으로 분석 농약의 처리 수준을 LOD의

10~100배 농도의 수준에서 각각 3반복 측정하였다.

$$\text{LOD} = \frac{3.3 \times \text{SD}}{b} \quad \text{LOQ} = \frac{10 \times \text{SD}}{b}$$

3.3 : Factor for LOD

10 : Factor for LOQ

SD : SD of the blank and the ordinate intercept, or residual

SD of the linear regression

b : Slope of the regression line

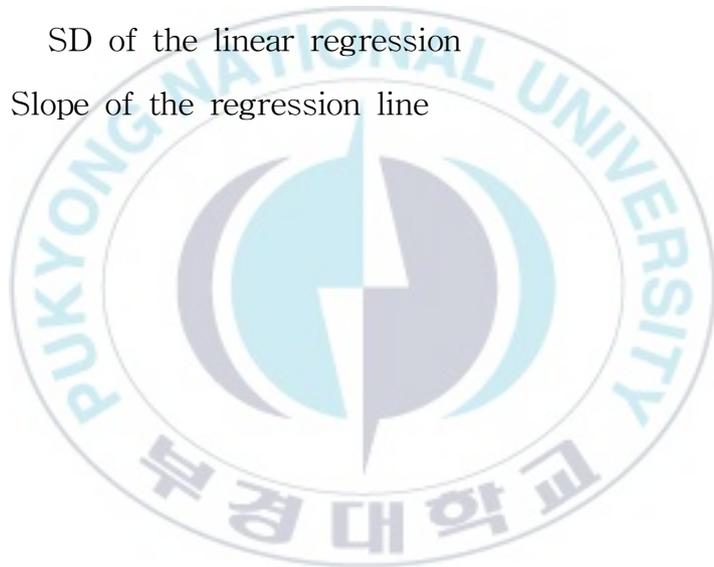


Table 3. GC/MS/MS conditions used in the determination of the residual pesticides

Instrument	GC/MS/MS (Agilent 7000C GC - TQ, 7890B)	
Injection temp.	250°C	
	Carrier gas	He (splitless, 1.5 mL/min)
Gas	Quench gas	He (2.25 mL/min)
	Collision gas	N ₂ (1.5 mL/min)
MSD*	Ionization method	Electron impact at 70 eV
	Ion source temp.	250°C
	Transfer line temp.	280°C
	Scan range	40 - 500 m/z (scan time : 250 /ms)
Column	HP - 5MS	5% phenyl methyl siloxane, 30 m × 250 nm ID × 0.25 nm film thickness
Oven temp.	90°C (3 min) → 20°C/min → 120°C (0 min) → 8°C/min → 300°C (1 min)	

*MSD : mass selective detector

Table 4. MRM transition for the pesticide in the analytical conditions

Pesticides	Retention time (min)	Precursor ion (m/z)	Fragment ion (m/z)		Collision energy (eV)
Buprofezin	18.813	105.1	104	77	10
Captan	17.325	70	79	51	20
Chlorpyrifos	16.384	197	169	171	15
Cyprodinil	16.966	224	208	118	20
Fenvalerate	25.898	225	147	119	15
Fludioxonil	18.524	248	154	182	20
Imazalil	18.408	214.9	173	175	5
Iprodione	21.298	314	271	245	15
Metrafenone	23.317	209	166	364.8	10
Myclobutanil	18.754	179	125	90	10
Pendimethalin	17.150	252	161	119	25
Phosmet	21.455	160	77	133	20
Procymidone	17.562	283	96	67	10
Tebuconazole	20.683	125	89	125	25

결과 및 고찰

1. 검출농약의 잔류 특성

1-1. 회수율 및 검출 한계

원래의 모니터링 개념은 정량적인 부분보다는 정성적인 개념이 더 크다고 할 수 있으나, 최근에는 정량적인 부분까지 분석이 가능하여야 하므로 분석대상 농약 표준품을 3농도 수준으로 하여 검량선을 작성하였으며, 분석에 사용된 GC/MS/MS에 의한 농약 표준품의 검량선은 대부분의 농약에서 농도와 peak area값의 상관관계인 R^2 값이 0.99이상으로 분석구간에서 직선성이 양호하여 정량분석도 가능함을 확인할 수 있었다(appendix 1). 본 연구에서는 외부표준검량법(external standard method)을 사용하여 표준물질과 시료의 크로마토그램을 각각 비교분석하는 방법을 택하였다. 그리고 GC/MS/MS를 이용한 정성분석법인 scan mode로 모니터링을 한 뒤 MRM mode로 정량분석하는 방법을 택하였다. GC/MS/MS의 경우 분석시간은 총 28분으로 동시에 165종을 분석할 수 있었다. 검출된 잔류농약 성분의 spectrum은 appendix 2에 나타내었다.

분석대상 잔류농약 165종 중 시료에서 검출된 잔류농약 14종에 대해 연구의 정확도(accuracy) 및 정밀도(precision)를 측정하기 위해 다중농약다성분분석법-제2법(아세트니트릴 추출법)으로써 본 시험법을 선택하여 회수율 실험을 수행하였다(Table 5). 과일류의 잔류농약 분석에서 14종의 농약이 검출되었으며 이들 농약에 대한 LOD와 LOQ를 산출하여

Table 5. Recovery rate, % RSD, LOD and LOQ of pesticides detected

Use	Pesticide	Recovery rate(%)	RSD (%)	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)
Fungicides (55)	Fludioxonil	112.09	2.34	0.019	0.057
	Imazalil	81.07	1.15	0.001	0.004
	Tebuconazole	105.34	6.01	0.027	0.082
	Cyprodinil	83.90	4.90	0.053	0.160
	Iprodione	95.54	2.06	0.025	0.076
	Myclobutanil	98.72	2.61	0.035	0.106
	Captan	100.05	3.42	0.001	0.003
	Metrafenone	110.30	7.54	0.032	0.097
Insecticides (17)	Procymidone	114.19	3.95	0.020	0.062
	Chlorpyrifos	79.58	2.87	0.026	0.080
	Phosmet	101.03	4.03	0.022	0.066
	Buprofezin	119.29	4.37	0.026	0.077
Herbicide (1)	Fenvalerate	98.80	2.65	0.002	0.006
	Pendimethalin	97.02	1.40	0.021	0.063

Table 5에 나타내었다. 각 농약성분의 회수율은 Table 5에 나타난 수입과일에서 검출된 잔류농약 항목에 준하였으며 농약표준용액을 조제하여 잔류농약이 검출되지 않은 수입과일류 중 검출률이 높은 포도에 LOD의 10~100배 범위의 검출된 농약 표준용액을 첨가한 후 60분 정도 방치 후, 상기 분석법에 따라 3회 반복 분석하여 회수율을 측정하였고 시험을 한 결과는 Table 5와 같다(Cho et al., 2012). 또한 검출된 농약 표준용액을 농도별로 제조하여 시료에 첨가하고 시료와 동일한 방법으로 전처리 과정을 거쳐 기기분석한 후 첨가된 농약들의 농도와 peak의 면적을 기준으로 하여 표준 검량선을 작성하였다. 이어서 표준 검량선과 농약 표준품 농도별 실제 신호치들에 대한 표준편차를 구한 후 표준편차와 검량선의 기울기에 근거하는 방법에 따라 Formula (1)에 따라 LOD 및 LOQ를 구하였다(Table 5)(Pak et al., 2011). 농약에 대한 전체적인 회수율은 79.58~119.29%, 상대표준편차(RSD %)는 1.15~7.54%를 나타내었으며, LOD는 0.001~0.053 mg/kg, LOQ는 0.003~0.160 mg/kg이었다. 일반적으로 회수율은 70% 이상, 상대표준편차 10% 이내이면 바람직하다고 보고 있으므로 본 분석방법은 타당하다고 할 수 있다(MAFRA, 2015). 따라서 본 실험방법은 실험을 수행하는데 적합하다고 판단된다.

1-2. 품목별 잔류농약 검출률

Table 6에 나타난 바와 같이 실험재료로 사용한 과일 17품목 96건 중 잔류농약이 검출된 과일은 45건으로 검출률은 46.9%이었고, 식품의약품안전처에서 고시한 잔류농약허용기준이 초과된 과일은 1건으로 부적

합률은 1.0%이었다.

수입과일 종류별 검출건수는 감귤류 30건 중 24건이 검출되어 80.0%의 검출률을 나타내었고, 장과류는 18건 중 13건으로 검출률은 72.2%를 나타내었다. 핵과류는 3건 중 2건 검출, 열대과일류는 45건 중 6건이 검출되어 각각 66.7%, 13.3%의 검출률을 나타내었다.

감귤류 중 레몬은 7건 중 7건에서 잔류농약이 검출, 스위티는 2건 중 2건에서 잔류농약이 검출되어 100.0%의 검출률을 보여 수입과일 품목 중 검출률이 가장 높았고, 오렌지는 83.3%, 자몽은 62.5%의 검출률을 나타내었다. 기타 감귤류인 라임은 잔류농약이 검출되지 않았다.

장과류 중 블루베리는 2건 중 잔류농약이 2건 검출되어 100.0%의 검출률을 나타냈고, 포도는 16건 중 11건에서 검출되어 68.0%의 검출률을 보였다.

열대 과일류 중 망고스틴은 검출률 100.0%, 키위 20.0%, 바나나 18.2%, 망고 16.7%의 검출률을 보였고, 아보카도, 용과, 코코넛, 파인애플, 파파야에서는 잔류농약이 검출되지 않았다. 이 중 망고스틴과 애플망고에서 Chlorpyrifos와 Iprodione이 각각 검출되었는데 검출농약 중 해당기준이 없어 PLS로 인한 0.01 mg/kg 기준에 적용하여 기준이하로 적합이었다.

단순히 검출건수로 살펴보면 포도 11건에서 잔류농약이 검출되어 가장 검출빈도수가 높았고, 다음으로 오렌지 10건, 레몬 7건, 자몽 5건 검출 등의 순으로 주로 장과류 및 감귤류에서 검출 횟수 및 검출률이 높은 것을 알 수 있었다.

품목별 검출횟수와 검출률은 Table 6 및 Fig. 1과 같다.

Table 6. Analyzed sample numbers and detection rate of pesticide residues in fruits

Type	Item	No. of analysis	No. of detection (%)
Citrus fruits	Orange	12	10(83.3)
	Lemon	7	7(100.0)
	Lime	1	-
	Grapefruit	8	5(62.5)
	Sweetie	2	2(100.0)
	Total	30	24(80.0)
Tropical fruits	Mango	12	2(16.7)
	Banana	11	2(18.2)
	Avocado	5	-
	Dragon fruits	1	-
	Coconut	1	-
	Kiwi	5	1(20.0)
	Pineapple	7	-
	Papaya	2	-
	Mangosteen	1	1(100.0)
	Total	45	6(13.3)
Berry fruits	Grape	16	11(68.8)
	Blueberry	2	2(100.0)
	Total	18	13(72.2)
Stone fruits	Cherry	3	2(66.7)
Total	96	45(46.9)	

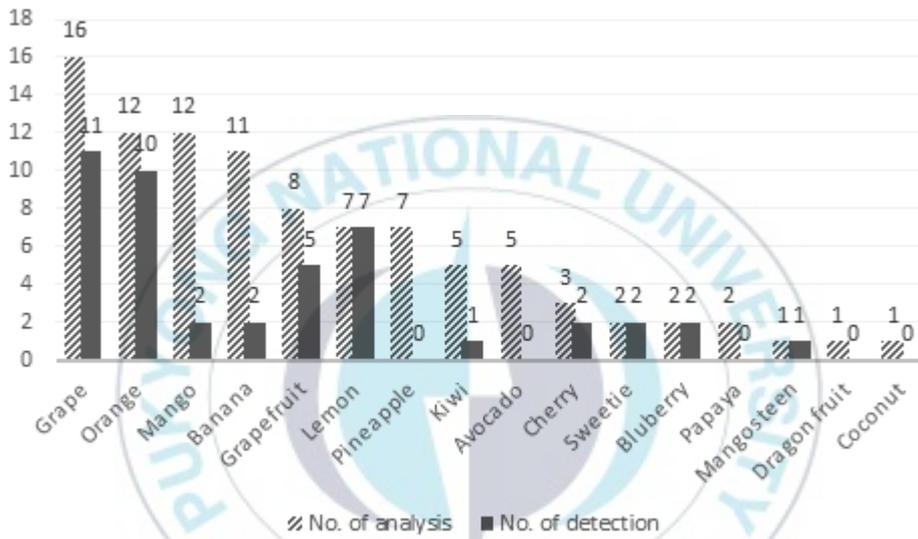


Fig. 1. Analyzed sample numbers and numbers of detection of pesticide residues in imported fruits.

1-3. 품목별 잔류농약 종류 및 특성

관내 유통 중인 수입과일류 96건에 대한 잔류농약검사를 실시한 결과는 Table 6과 같으며 45건의 시료에서 잔류농약이 검출되어 46.9%의 검출률을 나타내었고, 1건의 시료에서 허용기준이 초과되어 부적합률은 1.0%이었다. 해당 농산물의 적합, 부적합 여부는 식품의약품안전처에서 고시한 잔류농약허용기준에 따랐으며, 잔류허용기준이 없는 농산물에 대하여는 Codex기준 및 유사농산물 최저 기준치를 적용하여 적·부 판정하였다. 열대과일 및 견과종실류의 경우 2016년 12월부터 PLS가 우선 도입됨에 따라 잔류농약 기준이 명시되지 않은 농약성분이 검출되는 경우 기준을 0.01 mg/kg으로 일괄 적용하였다. 본 연구에 의하면 식품의약품안전처에서 고시한 농약 잔류허용기준을 초과한 수입과일은 미국산 자몽 1건이었고 부적합 항목은 Phosmet으로 나타났다. Phosmet의 경우 잔류허용기준 및 Codex기준이 설정되어있지 않아 유사 농산물 기준을 적용한 결과 부적합으로 판정하였다.

품목별 검출건수를 보면 포도가 11건으로 가장 많았으며, 오렌지 10건, 레몬 7건, 자몽 5건, 망고 2건, 바나나 2건, 블루베리 2건, 체리 2건, 스위트 2건, 망고스틴 1건, 키위 1건에서 농약이 검출되었고 검체별 검출률은 Fig. 2와 같다.

과일별 검출농약을 살펴보면 포도 8건, 레몬 6건, 오렌지 2건, 체리 1건, 키위 1건, 블루베리 1건에서 Fludioxonil이 0.03~0.95 mg/kg이 검출되었고, 오렌지 9건, 레몬 3건, 자몽 3건, 스위트 2건에서 Imazalil이 0.002~0.9 mg/kg 수준으로 검출되었으며, 오렌지 3건, 자몽 3건, 스위트 2건, 바나나 2건, 레몬 1건, 망고스틴 1건에서 Chlorpyrifos가 0.009~0.3 mg/kg 검출되었다.

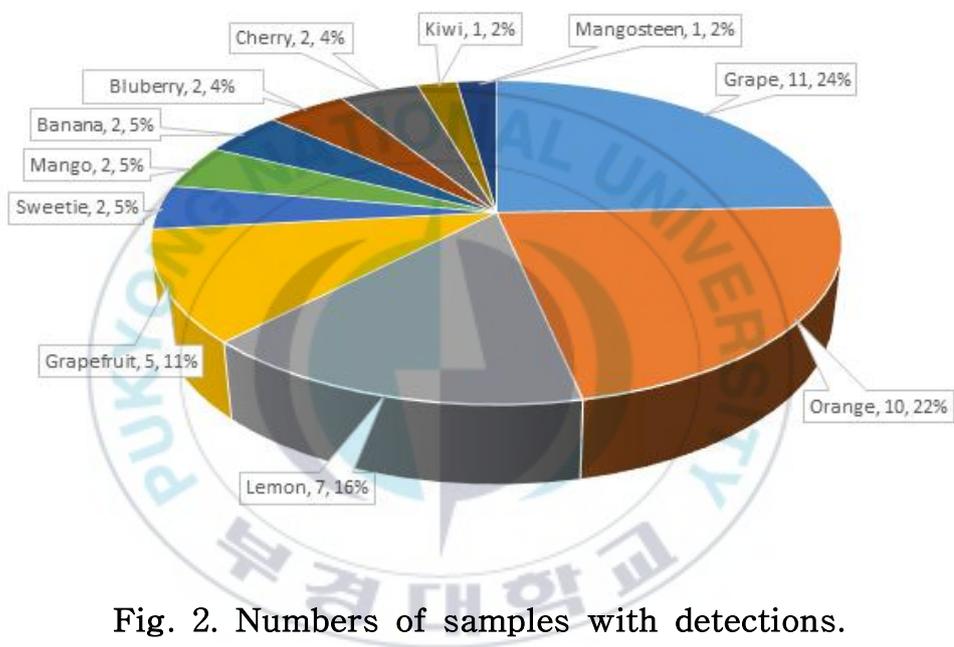


Fig. 2. Numbers of samples with detections.

포도 2건, 체리 2건, 자몽 1건에서 Tebuconazole 0.002~0.69 mg/kg 검출되었고, 포도 2건, 체리 1건, 애플망고 1건에서 Iprodione 0.01~1.13 mg/kg 검출, 포도 4건에서 Cyprodinil 0.09~0.3 mg/kg 검출, 포도 3건에서 Myclobutanil 0.04~0.1 mg/kg 검출되었다.

블루베리 1건에서 Phosmet 0.3 mg/kg, 망고 1건에서 Buprofezin 0.03 mg/kg, 체리 1건에서 Fenvalerate 0.1 mg/kg, 오렌지 1건에서 Pendimethalin 0.02 mg/kg 검출되었고, 포도 3건에서 Captan 0.01 mg/kg, Metrafenone 0.48 mg/kg, Procymidone 0.03 mg/kg으로 각각 검출되었다.

잔류농약이 검출된 수입과일에 대한 농약의 종류 및 검출농도는 Table 7과 같다. 검출률은 감귤류와 장과류에서 높게 나타났는데 장과류 중 특히 포도에서 잔류농약 검출률이 78%로 가장 높았으며 주로 Fludioxonil, Cyprodinil, Myclobutanil, Tebuconazole, Iprodione이 검출되었고, 감귤류에서는 Imazalil, Fludioxonil, Chlorpyrifos가 주로 검출되었다.

포도, 오렌지, 자몽, 레몬 등에서는 장거리 이동이나 저장 시 부패변질을 방지하기 위해 사용하는 수확 후 처리농약으로 살균제인 Fludioxonil, Cyprodinil, Imazalil 및 살충제인 Chlorpyrifos의 검출빈도가 높은 결과를 보였다(Park et al, 2015).

수입량이 가장 많은 3대 과일인 바나나, 오렌지, 포도를 비롯하여 최근 수요가 급증하고 있는 자몽, 체리, 망고 등의 과일에서 농약이 검출되었으며(Cho et al., 2012) 국가별로 살펴보면 미국, 칠레, 이스라엘, 태국, 페루, 뉴질랜드, 대만, 스페인, 에콰도르, 필리핀에서 수입된 과일류에서 농약이 검출되었다(Table 7, Table 8).

Table 7. Concentration of residual pesticides from detected samples

Group	Commodity (No.)	Pesticides	No. of detected sample	Origin (No.)	Detection range (mg/kg)	MRL (mg/kg)
		Imazalil	9		0.003~0.1	5.0
	Orange (10)	Chlorpyrifos	3	U.S.A. (9)	0.03~0.2	1.0
		Fludioxonil	2	Spain (1)	0.1	10
		Pendimethalin	1		0.03	0.05
		Fludioxonil	6		0.8	10
Citrus fruits	Lemon (7)	Imazalil	3	U.S.A. (7)	0.005~0.7	5.0
		Chlorpyrifos	1		0.009	1.0
		Imazalil	3		0.005	5.0
Grapefruit (5)		Chlorpyrifos	3	U.S.A. (4)	0.003~0.03	1.0
		Tebuconazole	1	Israel (1)	0.02	2.0
		Phosmet	1		0.10	0.05
		Chlorpyrifos	2	Israel (2)	0.09~0.4	1.0
Sweetie (2)		Imazalil	2		0.02~0.08	5.0
Tropical fruits	Mango (2)	Buprofezin	1	Thailand (1)	0.03	0.1
		Iprodione	1	Taiwan (1)	0.01	0.01
	Banana (2)	Chlorpyrifos	2	Ecuador (1) Philippines (1)	0.01~0.05	2.0
			Kiwi (1)	Fludioxonil	1	New Zealand (1)
	Mangosteen (1)	Chlorpyrifos	1	Thailand (1)	0.002	0.01

Table 7. (Continued)

Group	Commodity (No.)	Pesticides	No. of detected sample	Origin (No.)	Detection range (mg/kg)	MRL (mg/kg)
Berry fruits	Grape (11)	Fludioxonil	8		0.1~1.0	5.0
		Cyprodinil	4		0.1~0.3	5.0
		Myclobutanil	3		0.04~0.1	2.0
		Tebuconazole	2	Chile (8) Peru (2)	0.02~0.1	2.0
		Iprodione	2	U.S.A. (1)	0.5~1.1	10.0
		Procymidone	1		0.03	5.0
		Metrafenone	1		0.5	5.0
		Captan	1		0.01	5.0
Blueberry (2)		Phosmet	1		0.3	10
		Fludioxonil	1	Chile (2)	0.1	2
Stone fruits	Cherry (2)	Tebuconazole	2		0.2~0.7	2.0
		Fludioxonil	1	Chile (1)	0.03	4.0
		Iprodione	1	U.S.A. (1)	1.0	10.0
		Fenvalerate	1		0.1	2.0

Table 8. Numbers of samples detection on origin

Origin	No. of sample detected	Sample (No.)
U.S.A. (32)	22	Orange (9), Grape (1), Lemon (7), Grapefruit (4), Cherry (1)
Philippines (22)	1	Banana (1)
Chile (15)	11	Grape (8), Blueberry (2), cherry (1)
Thailand (8)	2	Mango (1), Mangosteen (1)
Israel (4)	3	Sweetie (2), Grapefruit (1)
New Zealand (4)	1	Kiwi (1)
Peru (4)	2	Grape (2)
Ecuador (3)	1	Banana (1)
Taiwan (1)	1	Mango (1)
Spain (1)	1	Orange (1)
Mexico (1)	-	-
Vietnam (1)	-	-
Total (96)	45	

1-4. 농약성분별 잔류농약 분석결과

수입과일류에서의 잔류농약 검출 특성을 살펴보면 45건의 시료에서 14종의 성분이 검출되었다. 살균제(fungicide) 9종류 55회, 살충제(insecticide) 4종류 16회, 제초제(herbicide) 1종류 1회이고, 농약의 용도별 검출률은 살균제가 76%로 가장 높게 나타났고, 살충제 22%, 제초제 2% 순으로 나타났다(Fig. 3). 검출된 잔류농약 중에 검출 수가 높은 것부터 순서대로 살펴보면 Fludioxonil이 19건(26.4%)으로 가장 많았고, Imazalil 17건(23.6%), Chlorpyrifos 12건(16.7%), Tebuconazole 5건(6.9%), Cyprodinil, Iprodione이 각 4건(각 5.6%), Myclobutanil이 3건(4.2%), Phosmet이 2건(2.8%), Buprofezin, Captan, Fenvalerate, Metrafenone, Pendimethalin, Procymidone이 각 1건(각 1.4%)씩 검출되었으며 성분별 검출품목 및 검출률은 Table 9 및 Fig. 4와 같다.

성분별로도 Fludioxonil, Chlorpyrifos, Imazalil, Cyprodinil과 같은 대부분 수확 후 농약이 많이 검출되었고, 뿐만 아니라 Tebuconazole, Iprodione, Myclobutanil 등과 같은 수확 전 농약성분들도 검출된 것으로 보여 진다. 수확 후에 사용되는 농약의 종류와 잔류기준은 나라에 따라 차이가 있으므로 수입농산물에서 농약잔류의 문제가 발생하고 있다고 한다. 특히 미국의 경우 재배 시 농약살포는 우리나라보다 적지만 수출용에 한하여 수확 후 농약살포가 법적으로 허용되어 있으므로 수확 후 농약에 대한 주의가 필요하다는 것을 확인할 수 있다(Cho et al., 2012).

수입과일류의 잔류농약 모니터링 결과 잔류농약 4회 이상 검출된 Fludioxonil, Imazalil, Chlorpyrifos, Tebuconazole, Cyprodinil, Iprodione 등 7종 항목에 대해 물리적 특성 및 인체에 미치는 영향 등을 알아보았다.

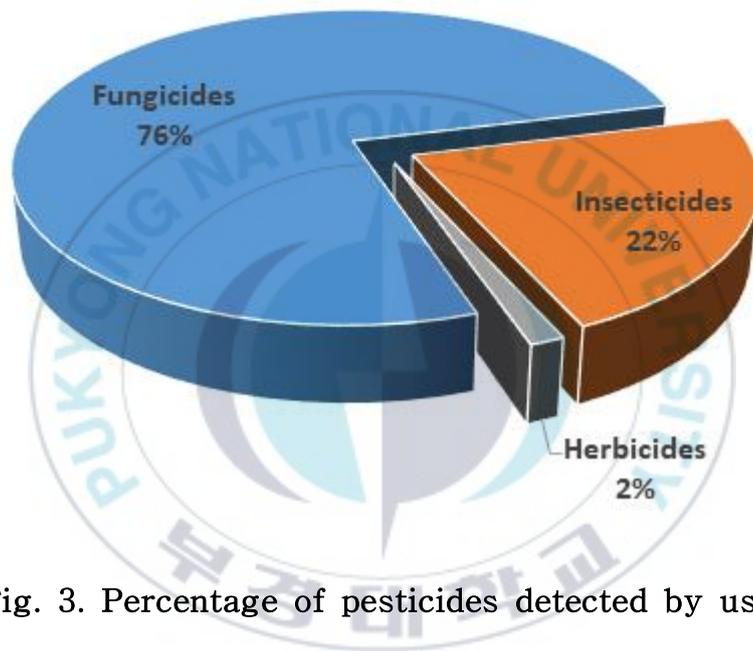


Fig. 3. Percentage of pesticides detected by use.

Table 9. Detected pesticides and commodities

Pesticides	Samples with detections	Commodity (No.)
Fludioxonil	19	Grape (8), Lemon (6), Orange (2), Blueberry (1), Cherry (1), Kiwi (1)
Imazalil	17	Orange (9), Lemon (3), Grapefruit (3), Sweetie (2)
Chlorpyrifos	12	Orange (3), Grapefruit (3), Sweetie (2), Lemon (1), Mangosteen (1), Banana (2)
Tebuconazole	5	Grape (2), Cherry (2), Grapefruit (1)
Cyprodinil	4	Grape (4)
Iprodione	4	Grape (2), Mango (1), Cherry (1)
Myclobutanil	3	Grape (3)
Phosmet	2	Grapefruit (1)
Buprofezin	1	Mango (1)
Captan	1	Grape (1)
Fenvalerate	1	Cherry (1)
Metrafenone	1	Grape (1)
Pendimethalin	1	Orange (1)
Procymidone	1	Grape (1)

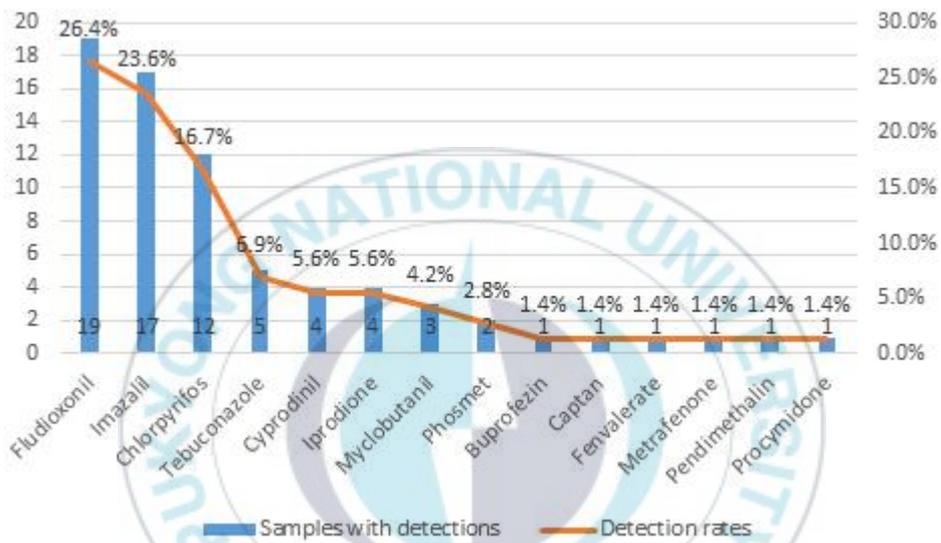


Fig. 4. Frequency and detection rate of pesticide residues detected in the imported fruits.

이번 연구에서 가장 검출수가 높은 Fludioxonil은 주로 장과류와 감귤류에서 검출되었는데 곰팡이병 방제를 위해 살포되는 페닐피롤계의 비침투이행성 살균제로서 미국 Environmental Protection Agency(EPA)에서는 Fludioxonil을 환경과 인류에 저독성인 농약으로 분류되고 있으며, Penicillium 속, Botrytis 속, Monilinia 속 등에 의한 저장병 방제에 사용가능하다. 또한 benzimidazole 살균제에 대하여 저항성인 penicillium expansum에 대하여 포자 발아 및 균사생장을 효과적으로 억제하므로 과숙되지 않은 상태로 수확하여 저장 운송 중의 부패병 방제를 위해 사용함으로써 저장 중 과피 얼룩 및 부패 발생을 줄이는 데 효과가 있어 수확 후 살포되는 농약으로 알려져 있다(Choi et al., 2009).

주로 감귤류에서 검출된 Chlorpyrifos는 organophosphate 계통의 유기인계 살충제로서 과일의 나방 방제에 사용되는 농약이며(Kim et al., 2008), 광범위한 해충에 효과를 보이는 접촉독, 식독 및 흡입독제로 표준 사용농도에서는 약해가 없으나 고농도에서는 약해의 우려가 있으며, 토양 중에서 60~120일간 효과가 지속되는 잔효성이 긴 성분이다(Park et al., 2013). 또한 유기인계 살충제가 가지는 전형적인 급성 콜린성 건강장애를 유발하는데 acetyl cholinesterase (AChE) 효소를 인산화 하여 불활성화 시킴으로써 신경기관에 아세틸콜린이 축적되어 시력저하를 유발하고, 기관지를 수축하여 호흡기능을 저하하는 등의 급성 중독 증상이 나타난다고 한다(Han et al., 2012; Lee et al., 2013).

주로 감귤류에서 검출된 Imazalil은 수확한 과일을 장기간 저장, 운송 시 부패방지와 품질유지를 위하여 사용되는 살균제 농약(Yun et al., 2005)으로 수입과일에는 필수적으로 사용되어지는 것임을 알 수 있다.

이들 농약의 잔류허용 기준은 다른 농산물이나 농약들에 비해 높은 편이기 때문에 최근 몇 년간 보고된 부적합 결과는 없었다. 그러나 이 농약들은 발암성이 인정되고 있으므로 기준이내라고 안심할 것이 아니라 흐르는 물에 충분히 씻은 후 껍질째를 반드시 벗겨 먹어야만 하고 껍질째 식재료로 사용하는 것은 바람직하지 않다고 할 수 있다(Kim et al., 2008).

포도, 체리, 자몽에서 검출된 Tebuconazole은 살균제로서 강한 침투이행 특성으로 다양한 작물에 적용되고 있는데 국내에서는 과일류를 비롯하여 채소류 및 화훼류 외에 땅콩, 잔디, 당귀 등에도 널리 사용되고 있다. 특히 과일류에 있어서는 각종 잎무늬병과 곰팡이류에 대한 방제효과가 좋아 사용빈도가 매우 높다(Cho et al., 2012).

장과류 중 특히 포도에서 많이 검출된 Cyprodinil은 살균제로서 병원균의 아미노산 생합성 저해와 가수분해효소 분비 억제하는 독특한 작용기작이 있다고 한다(Cho et al., 2012).

포도, 망고 등에서 검출된 Iprodione은 dicarboxymide 계통의 살균제로 포도, 수박, 토마토 등의 탄저병, 잎곰팡이병을 예방 및 치료 목적으로 사용된다(KCPA, 2012).

이와 같이 본 실험에서 검출되어진 수확 전 농약들은 과수에 광범위하게 사용되어지는 성분들로 잔류농약허용기준치를 초과하지는 않은 것으로 조사되었으나 검출빈도가 높으며 농약에 따라 미량이라도 장기간 섭취 시 발암 가능한 것도 있으므로 과일 섭취 시 주의가 필요하다(Cho et al., 2012).

본 실험에서는 주로 수확 후 농약으로 사용되어지는 Fludioxonil, Imazalil, Chlorpyrifos 등의 순으로 가장 많이 검출되었고 다양한 과일에서 검출된 것으로 미루어 볼 때 수입과일류의 수확 후 농약처리와

관련하여 더욱 지속적인 모니터링과 관리가 필요하다고 판단된다.

수확 후 농약처리란 포스트 하비스트(post harvest)라고도 하는데 수확 후 농약을 뿌리는 것을 말하고 농산물을 장기간 보관할 때 발생할 수 있는 변질 문제를 방지하기 위해 국제적으로 공인된 방법이다(안병수, 2009).

재배과정에서 뿌린 농약은 시간이 지나면서 바람과 비에 의해 씻겨 나가거나 자외선에 의해 분해되지만, 수확 후 뿌린 농약은 밀폐된 공간에서 머물다가 그대로 소비자의 입으로 들어갈 가능성이 높아 유해성이 훨씬 더 큰 문제가 된다. 우리나라에서는 포스트 하비스트 농산물의 유통은 허용하되, 국내에서 직접 포스트 하비스트 처리하는 것은 금하고 있다. 꼭 필요한 경우에만 훈연 방식에 의한 포스트 하비스트를 제한적으로 허용하고 있을 뿐이다(안병수, 2009).

수입 농산물의 경우 이런 문제는 더욱 심해진다. 수입 농산물이 우리나라까지 도착하는 데 수일에서 수주가 걸리는데, 방부제를 포함하여 농약을 처리하지 않으면 해충, 곰팡이병 및 부패 등을 방지하기 힘들게 된다. 또한 감귤류나 바나나와 같은 과일류는 완숙 후에 수확하면 금방 상해버리기 때문에 이와 같이 덜 익은 과일을 수확한 후 운송, 장기 보존 및 유통을 위해 살균제, 살충제와 같은 농약을 처리하여 후속시키는 경우가 문제이다. 또한 농약은 정부가 적정량을 사용하면 괜찮다고 인정한 것들이지만, 규정대로 뿌리는지 감시가 불가능하다는 데 문제가 있다(박정훈, 2004).

2. 과일별 검출농약의 인체 위해성 평가

본 연구에서 과일의 잔류농약 모니터링 결과 품목별 1회 이상 검출된

농약에 대해 위해성 평가를 실시하였다. 농약 평균 잔류량은 연구결과 얻은 잔류농약 검출량을 바탕으로 평균 농약잔류량을 구하고 이에 각각의 농산물에 대한 일일 섭취량을 곱하여 1인 일일섭취추정량 (estimated daily intake, EDI)을 구하였다. 과일류의 일일평균섭취량을 2015년도 국민건강영양조사 제6기 3차년도 24시간섭취회상자료를 통합하여 산출했으며, 전국의 과일류 섭취량을 확보하기 위해 통계분석을 실시하였다(The Sixth Korea National Health and Nutrition Examination Survey, 2015). 섭취량 산출시, 각각 생것, 건조된 것, 가당, 착즙 등의 섭취량을 포함하기 위해 환산계수 1.4를 곱해준 값을 적용하였다 (Table 10). 잔류농약이 포함된 식품 섭취가 안전한지의 여부는 허용 가능한 일일섭취허용량(acceptable daily intake, ADI)과 EDI의 비 즉 % ADI 값으로 판정하는데, ADI는 식약처에 고시된 개별 농약의 설정 되어있는 값을 적용하였다(Table 11). 또한 위해도 산출을 위한 한국인 평균체중은 총 7개의 성별 및 연령대 그룹으로 구분하여 진행하였는데, 한국인의 체중 역시 2015년도 국민건강영양조사 제6기 자료를 이용했으며, 58.7 kg을 ADI값에 곱하여 사용하였다(Table 12). 수입과 일에 대한 안전성을 검토하기 위해 % ADI를 구하여 Table 13에 나타내었다. Table 13에 나타난 각 품목별 과일에 대한 농약성분의 위해성 평가, % ADI는 0.00003~0.49644로 아주 미미한 수준으로 과일류 섭취로 인한 인체 건강에 미치는 위해성은 낮은 것으로 판단된다.

현재 과일 잔류농약 검사법은 꼭지와 씨, 심 등은 제외하고 과피와 과육을 함께 검사하도록 하고 있다. 따라서 잔류농약이 검출이 되었다 라도 주로 껍질을 벗겨 먹는 과일에 대한 잔류농약 검출 수준은 매우 안전하다고 볼 수 있다.

만약 잔류농약이 있더라도 5분간 물에 담근 후 흐르는 물에 30초 이상 세척하여 껍질을 제거하고 과일을 섭취하면 안전할 것으로 판단된다.

두 번째로 검출빈도가 높은 감귤류 같은 경우 주로 껍질을 제거하여 과육만을 먹지만 요즘엔 껍질을 포함한 과일청이나 차로써 섭취하는 유형이 많아지고 있는데 될 수 있으면 껍질째 식재료로 사용하는 것은 바람직하지 않다고 할 수 있겠으나 부득이한 경우 세척에 유의하여야 할 것으로 판단된다.



Table 10. Comparison of fruits intakes in Korea

Commodity	Fruits intakes (g/day)
Orange	6.15 ± 41.96
Lemon	0.30 ± 9.30
Grapefruit	3.58 ± 53.75
Sweetie	3.58 ± 53.75
Mango	0.37 ± 6.53
Banana	10.30 ± 43.26
Kiwi	1.57 ± 17.84
Mangosteen	0.05 ± 1.63
Grape	19.76 ± 99.72
Blueberry	0.80 ± 8.13
Cherry	0.17 ± 4.48

Values are mean ± SD

Table 11. ADI values used for the chronic risk assessment

Pesticides	ADI(mg/kg)
Buprofezin	0.009
Captan	0.1
Chlorpyrifos	0.01
Cyprodinil	0.03
Fenvalerate	0.02
Fludioxonil	0.4
Imazalil	0.03
Iprodione	0.06
Metrafenone	0.25
Myclobutanil	0.03
Pendimethalin	0.13
Phosmet	0.01
Procymidone	0.1
Tebuconazole	0.03

Table 12. Body weights of people according to gender and age in Korea

Age groups	Body weights (kg)		
	Mean	Male	Female
< 10	21.41 ± 8.98	21.86 ± 9.56	20.96 ± 8.33
10 - 19	56.39 ± 14.93	59.46 ± 16.39	52.63 ± 11.90
20 - 29	64.72 ± 14.54	73.51 ± 13.41	56.39 ± 9.95
30 - 39	66.15 ± 15.06	76.95 ± 13.95	58.68 ± 10.61
40 - 49	65.30 ± 12.62	74.50 ± 11.28	58.59 ± 8.71
50 - 59	64.01 ± 10.78	70.24 ± 10.10	59.21 ± 8.61
≥ 60	60.71 ± 10.20	65.56 ± 9.57	56.95 ± 9.03
Total	58.70 ± 17.32	64.03 ± 19.30	54.27 ± 14.00

Values are mean ± SD

Table 13. Risk assessment of pesticides detected from imported fruits

Commodity	Pesticides	ALD (mg/kg)	Daily food intake (g day) \times 58.7kg	ADI (mg/person/ day)	EDI (mg/person/ day)	% ADI
Orange	Imazalil	0.143	6.1494	1.76	0.00088	0.04994
	Chlorpyrifos	0.086	6.1494	0.59	0.00053	0.09009
	Fludioxonil	0.072	6.1494	23.48	0.00044	0.00189
	Pendimethalin	0.027	6.1494	7.63	0.00017	0.00218
Lemon	Fludioxonil	0.566	0.3008	23.48	0.00017	0.00073
	Imazalil	0.009	0.3008	1.76	0.00000	0.00015
	Chlorpyrifos	0.009	0.3008	0.59	0.00000	0.00046
Grapefruit	Imazalil	0.007	3.579	1.76	0.00003	0.00142
	Chlorpyrifos	0.092	3.579	0.59	0.00033	0.05609
	Tebuconazole	0.02	3.579	1.76	0.00007	0.00406
	Phosmet	0.1	3.579	0.59	0.00036	0.06097
Sweetie	Chlorpyrifos	0.234	3.579	0.59	0.00084	0.14267
	Imazalil	0.011	3.579	1.76	0.00004	0.00224
Mango	Buprofezin	0.033	0.3685	0.53	0.00001	0.00230
	Iprodione	0.010	0.3685	3.52	0.00000	0.00010
Banana	Chlorpyrifos	0.034	10.2963	0.59	0.00035	0.05964
Kiwi	Fludioxonil	0.600	1.5666	23.48	0.00094	0.00400
Mangosteen	Chlorpyrifos	0.002	0.0514	0.59	0.00000	0.00002

Table 13. (continued)

Commodity	Pesticides	ALD (mg/kg)	Daily food intake (g day) \times 58.7kg	ADI (mg/person/ day)	EDI (mg/person/ day)	% ADI
Grape	Fludioxonil	0.338	19.7617	23.48	0.00668	0.02845
	Cyprodinil	0.214	19.7617	1.76	0.00423	0.24015
	Myclobutanil	0.082	19.7617	1.76	0.00162	0.09202
	Tebuconazole	0.082	19.7617	1.76	0.00162	0.09202
	Iprodione	0.829	19.7617	3.52	0.01638	0.46515
	Procymidone	0.036	19.7617	2.05	0.00071	0.03463
	Metrafenone	0.481	19.7617	14.68	0.00951	0.06477
	Captan	0.019	19.7617	5.87	0.00038	0.00640
Blueberry	Phosmet	0.363	0.8034	0.59	0.00029	0.04968
	Fludioxonil	0.100	0.8034	23.48	0.00008	0.00034
Cherry	Tebuconazole	0.459	0.1693	1.76	0.00008	0.00441
	Fludioxonil	0.037	0.1693	23.48	0.00001	0.00003
	Iprodione	0.957	0.1693	3.52	0.00016	0.00460
	Fenvalerate	0.100	0.1693	1.17	0.00002	0.00144

where, ALD: Average level of detection

ADI: Acceptable daily intake

EDI: Estimate daily intake=Daily food intake(g) \times ALD

% ADI: (EDI / ADI)(%)

요 약

본 연구는 부산지역에서 유통되는 수입과일류에 대해 농약 잔류실태를 모니터링하여 국민건강영양조사 자료를 이용하여 한국인의 성별, 연령별 수입과일류 섭취량에 따른 검출농약의 위해성 평가 연구를 실시하였다.

1. 2017년 1월부터 7월까지 부산지역에 유통되고 있는 수입과일류에 대한 잔류농약 실태조사 결과 총 17품목 96건 중 잔류농약이 검출된 과일은 45건(검출률 46.9%)이었고, 식품의약품안전처에서 고시한 잔류농약허용기준에 초과된 품목은 1건(부적합률 1.0%)이었다.
2. 품목별 검출건수는 감귤류 30건 중 24건(검출률 80.0%), 장과류 18건 중 13건(72.2%), 열대과일류 45건 중 6건(13.3%), 핵과류 3건 중 2건(66.7%)로 나타났다. 각 품목별 검출된 농약은 감귤류 6종(Imazalil, Chlorpyrifos, Fludioxonil, Pendimethalin, Tebuconazole, Phosmet), 장과류 9종(Fludioxonil, Cyprodinil, Myclobutanil, Tebuconazole, Iprodione, Procymidone, Metrafenone, Captan, Phosmet), 열대과일류 4종(Tebuconazole, Fludioxonil, Iprodione, Fenvalerate)이었다.
3. 시료별 검출건수는 오렌지 12건 중 10건(83.3%), 레몬 7건 중 7건(100.0%), 자몽 8건 중 5건(62.5%), 스위트 2건 중 2건(100.0%), 포도 16건 중 11건(68.8%), 블루베리 2건 중 2건(100.0%), 망고 12건

중 2건(16.7%), 바나나 11건 중 2건(18.2%), 키위 5건 중 1건(20.0%), 망고스틴 1건 중 1건(100.0%), 체리 3건 중 2건(66.7%) 로 나타났다.

4. 검출된 농약종류는 Fludioxonil, Imazlil, Chlorpyrifos, Tebuconazole, Cyprodinil 등 14종으로 이 중 Fludioxonil이 19회로 가장 많았고 Imazalil 17회, Chlorpyrifos 12회, Tebuconazole 5회 순이었다.
5. 검출된 농약성분의 회수율은 79.58~119.29%, 변이계수인 % RSD는 1.15~7.54%, 검출한계는 0.001~0.053 mg/kg, 정량한계는 0.003~0.160 mg/kg이었고, 검량선의 상관계수는 0.99761~0.99996으로 모두 양호한 직선성을 나타내었다.
6. 수입과일류에서 검출된 잔류농약에 대한 위해성 평가를 실시하였으며 % ADI 값이 0.00002~0.46515%로 안심할 수 있는 수준이었다.

참고 문헌

Cho YS, Kang JB, Kim YH, Jeong JA, Huh JW, Lee SH, Lim YS, Bae HJ, Kang HG, Lee JH, Jung ES, Lee BH, Park YB, Lee JB. 2012. A survey on pesticide residues of imported fruits circulated in Gyeonggido. *The Korean Journal of Pesticide Science*, 16(3), 195~01.

Choi GJ, Jang KS, Choi YH, Kim JC. 2009. Control Efficacy of a New fungicide fludioxonil on lettuce gray mold according to several conditions. *Research in Plant Disease*, 15(3), 217~221.

Geusens L. 1996. A reliable fungicide for control of storage diseases in seed-potatoes. Triennial conference-European association for potato research. 476~477.

Hwang LH, Cho TH, Cho IS, Eom JH, Choe BC, Park YH, Kim JH, Kim HJ. 2010. Residue levels of pesticides in post-harvest treated import fruits during storage. *Journal of Food Hygiene and Safety*, 25(3), 245~250.

Jung SJ, Kim HY, Kim JH, Yeom MS, Jo JH, Lee SY. 2014.

Monitoring of pesticide residues and risk assessment in some fruits on the market in Incheon, Korea. Korean Journal of Environmental Agriculture, 33(2), 111~120.

Jung YH, Kim JE, Kim JH, Lee YD, Lim CH, Heo JH. 2000. The new Pesticide science, 19~20.

Kim CH, Lee JH, Ku PT, Hwang SJ, Ju KY, Yoo EC, Jin SH. Office of Agricultural Products Inspection. 2012. The survey on pesticide residues of imported agricultural products in Busan Area. The Annual Report of Busan Metropolitan city Institute of Health & Environment 22(1) 49~56

Kim JY, Lee SM, Lee HJ, Chang MI, Kang NS, Kim NS, Kim HJ, Cho YJ, Jeong JY, Kim MK, Rhee GS. 2013. Monitoring and risk assessment of pesticide residues for circulated agricultural commodities in Korea-2013. J Appl Biol Chem, 2014, 57(3), 235~242.

Kim KS, Yu YA, Hwang HH, Choi CM, Jo SA, Lee ES, Yhm JH, Lee CY, Kim EH, Han SH, Choi EJ, Kim JH, Shin KY, Park SG. 2008. Current state on pesticide residues in agricultural products

from wholesale markets in Seoul(2008). Report of S.I.H.K. 44:44~57.

Kim MR, Na MA, Jung WY, Kim CS, Sun NK, Soe EC, Lee EM, Park YG, Byun JA, Eom JH, Jung RS, Lee JH. 2008. Monitoring of pesticide residues in special products. The Korean Journal of Pesticide Science 12(4), 323~334.

Kim ST, Oh MS, Mun SK, Kim YH, Lee SH, Shin SW, Seo MY, Cho YS, Lee MK, Kim CY, Lee JB. 2013. A Survey on pesticide residues of imported agricultural products circulated in Gyeonggi-do.

Korea Centers for Disease Control and Prevention, 2015, Guidelines on the Sixth Korea National Health and Nutrition Examination Survey.

Korea Customs Service. 2014. Changes in import income amounting to 10 years of free trade(Press release).

Kwon HJ. 2015. Monitoring and risk assessment of suspected endocrine disrupting pesticides in leafy vegetables. MS thesis, Pusan National University, Korea.

Lee EY, Noh HH, Park YS, Kang KW, Jo SY, Lee SR, Park IY, Kim TH, Jin YD. Kyung, K. S. 2008. Monitoring of pesticide residues in agricultural products collected from markets in Cheongju and Jeonju. The Korean Journal of Pesticide Science 12(4), 357~362.

Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs Republic of Korea(MAFRA). 2015. Agriculture, Food and Rural Affairs statistics yearbook. 11 - 1390000 - 002807 - 01.

Ministry of Food and Drug Safety(MFDS), 2017.

Ok YJ, Park JH, Kwon HD, Youn JB, Kim HJ, Park MJ, Kwon HJ, Park EH. 2015. A Study on pesticide residues of fruit and vegetable juices in Busan Area.

Park CG, Seo YT, Lee JG, Han DS. Biochemistry & Uses of Pesticide. 1994. Sinil Company.

Park JY, Cha KS, Kwon HD, Youn JB, Jung JH, Park JH, Kang JM. Office of Agricultural Products Inspection (Banyeo). 2011. Monitoring

of pesticide residues in commercial medicinal herbs in Busan Area (I). The Annual Report of Busan Metropolitan city Institute of Health & Environment, 20(1), 41~54.

Park KA, Lee JS, Jung SY, Jo SA, Kim NH, Kim YH, Park HW, Ryu HJ, Lee JM, Yu IS. Jung, K. Residue Pesticide Inspection Team. 2015. Monitoring of pesticide residues in peel, fruit and pulp of tropical, citrus, and pome fruits. Residue Pesticide Inspection Team. Report of S.I.H.E. 51, 71~82.

Seo JM, Kim JP, Yang YS, Oh MS, Chung JK, Shin HW, Kim ES. 2007. The degradation patterns of three pesticides in perilla leaf by cultivation, storage and washing. Journal of Food Hygiene and Safety, 22(3), 199~208.

Sung JH, Park YB, Hwang SI, Jung HR, Kim YS, Park SH, Cho HG, Cho WH, Chae KS, Lee JH. 2014. The residue patterns of pesticides in vegetables during the period of storage.

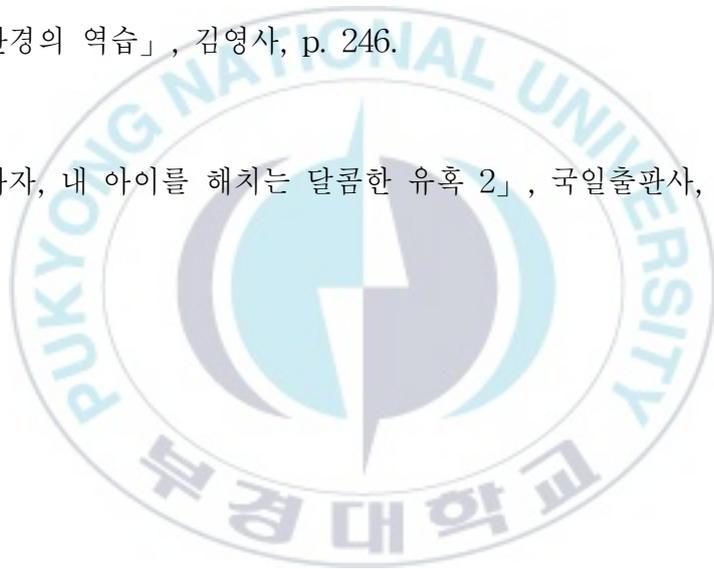
Yang YS, Seo JM, Kim JP, Oh MS, Chung JK, Kim ES. 2006. A survey on pesticide residues of imported agricultural products

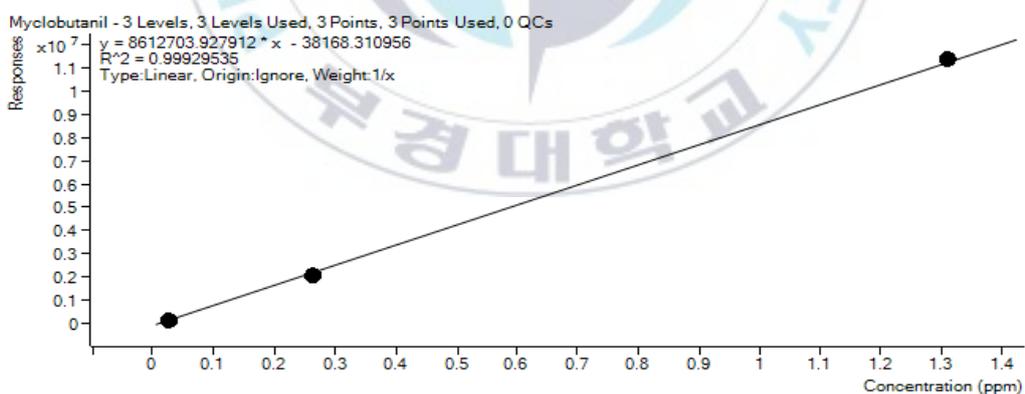
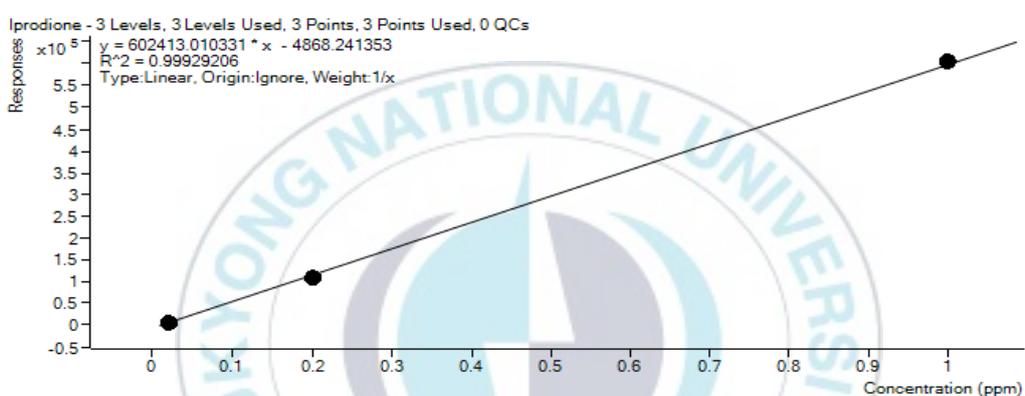
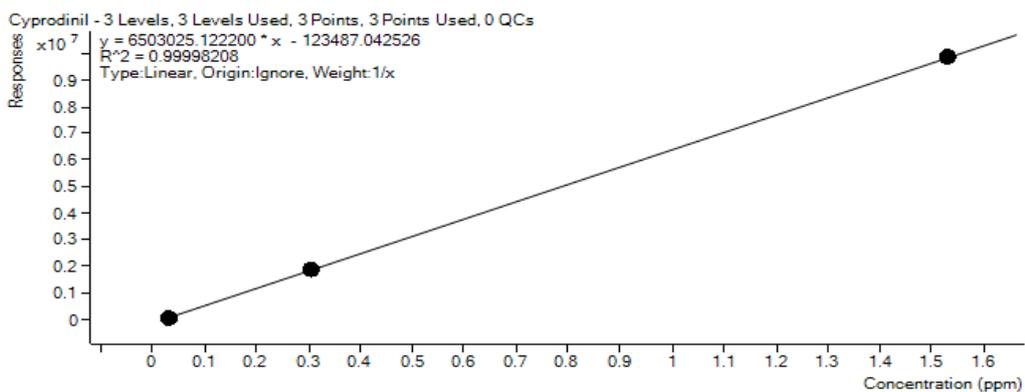
circulated in Gwangju. Journal of Food Hygiene and Safety. 21(2), 52~59.

Yun ES, Lee MS, Hong MS, Jung SY, Lee YZ, Kim KS, Chae YZ, Park SG. 2005. Pesticide residues in some imported fruits. Report of S.I.H.E. 41, 117~121.

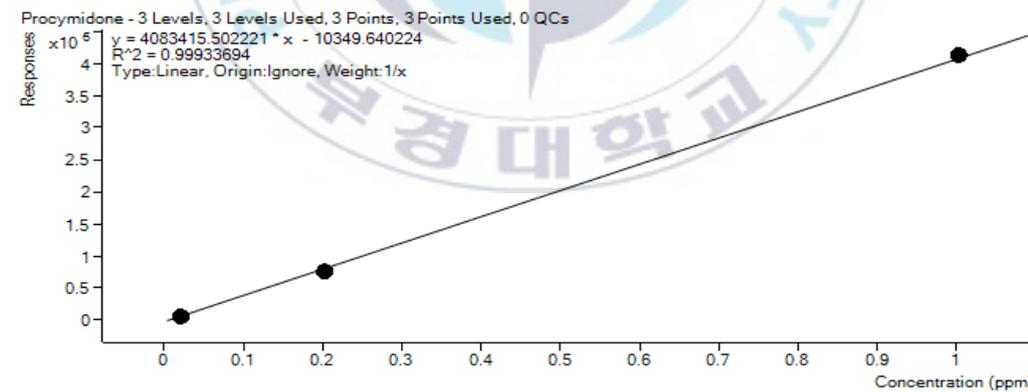
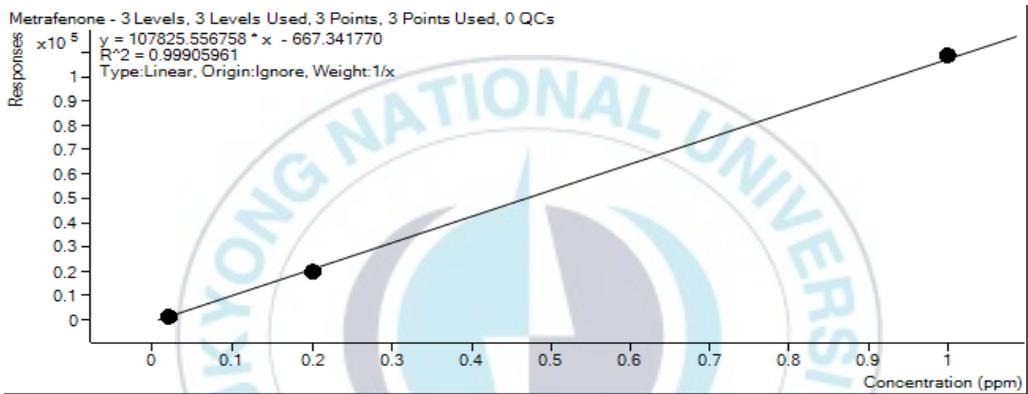
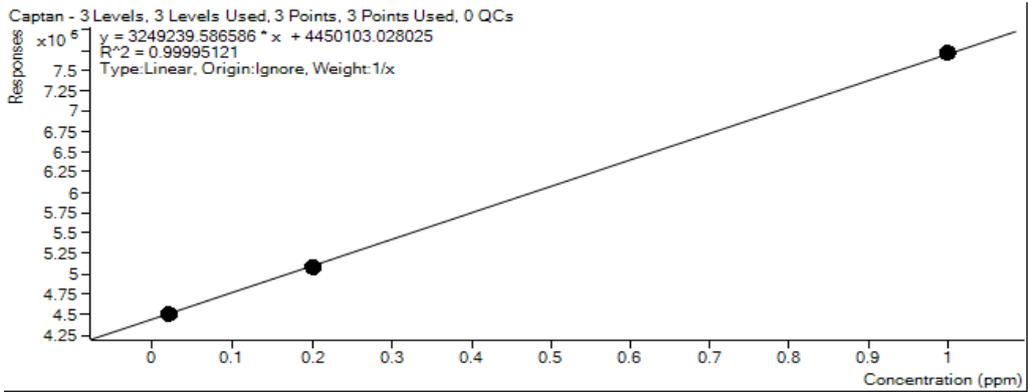
박정훈, 「환경의 역습」, 김영사, p. 246.

안병수, 「과자, 내 아이를 해치는 달콤한 유혹 2」, 국일출판사, p. 223.

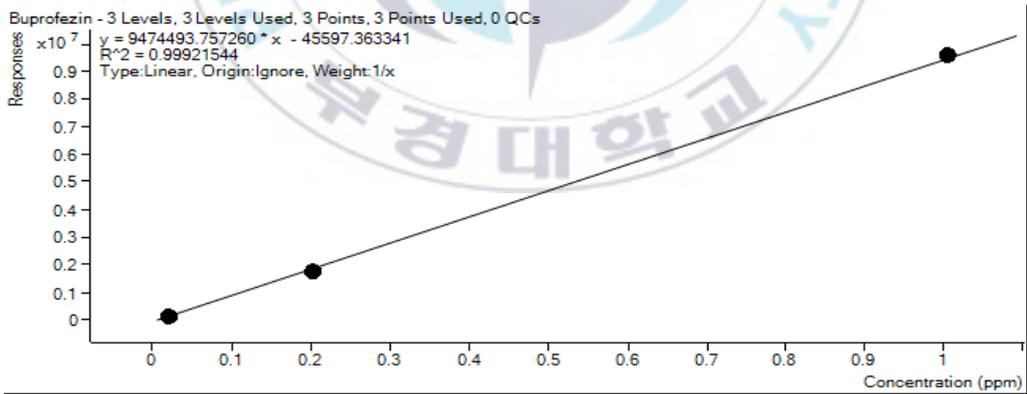
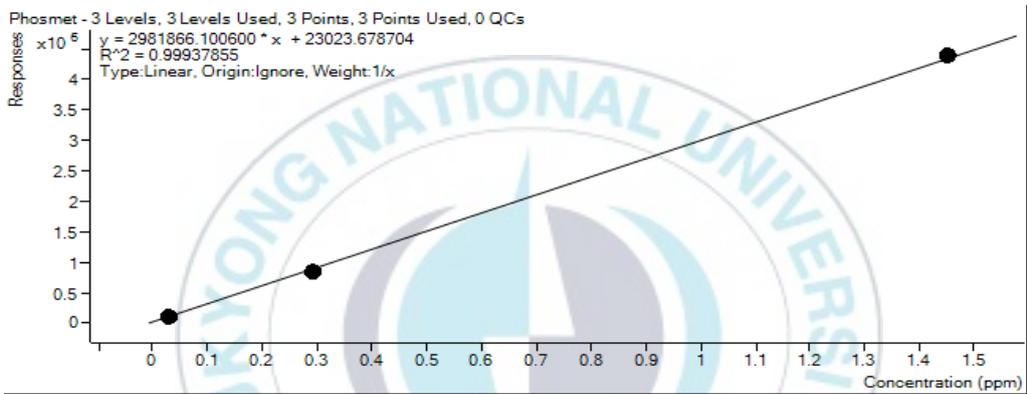
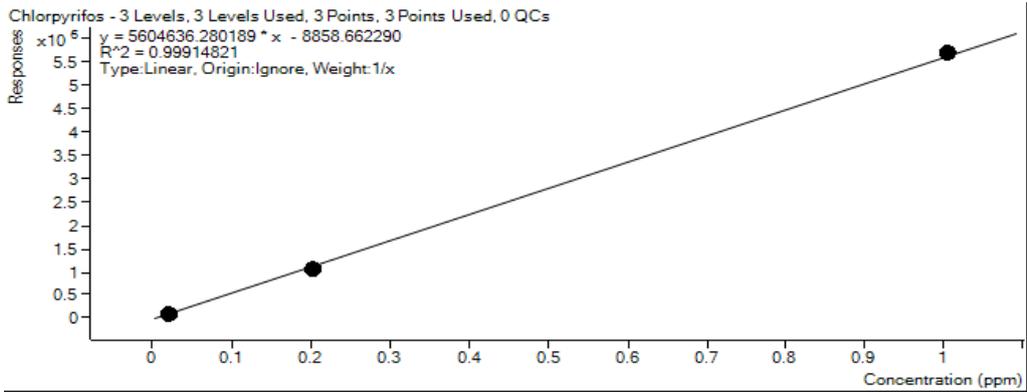




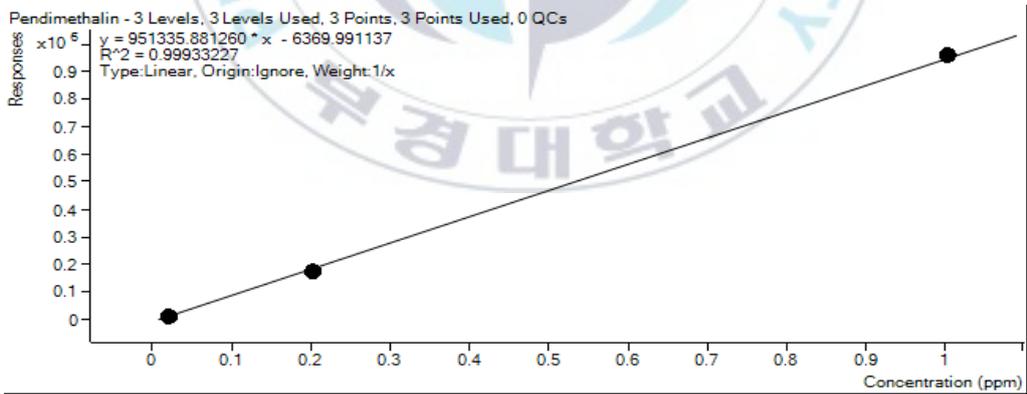
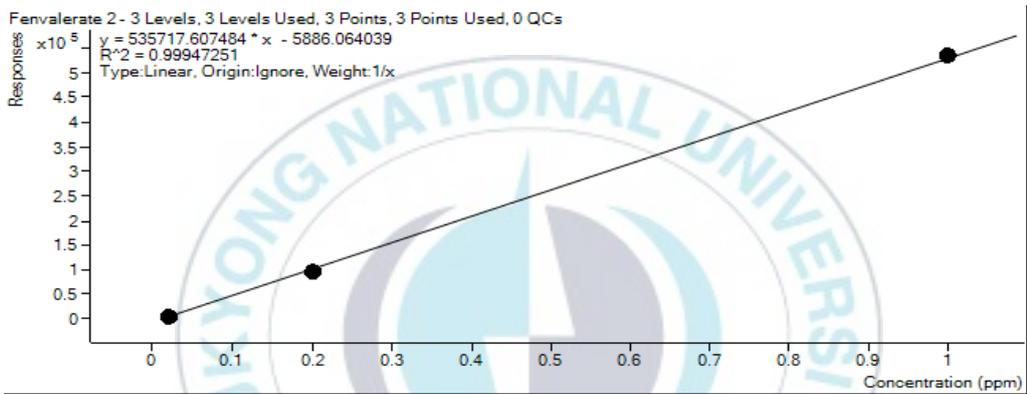
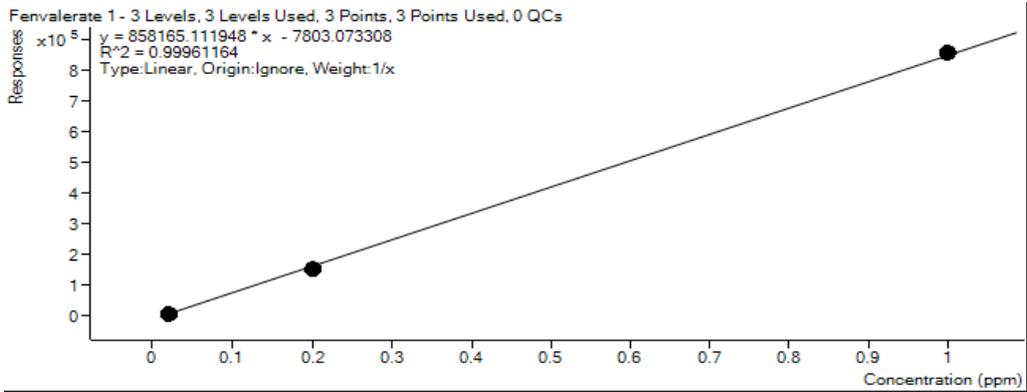
Appendix 1. GC/MS/MS calibration curve of detected pesticides with MRM mode.



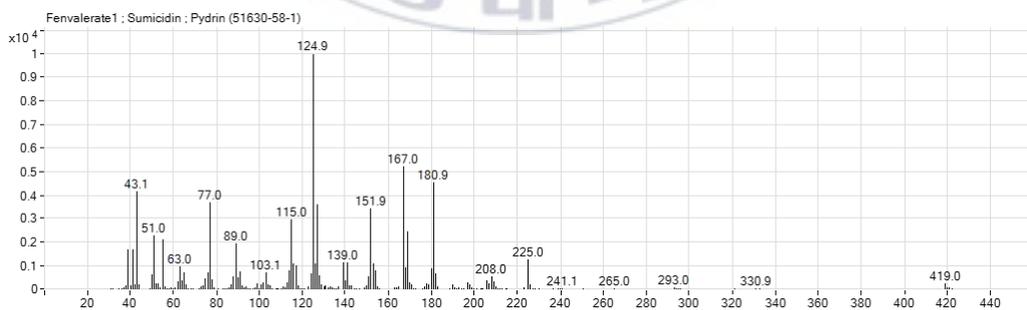
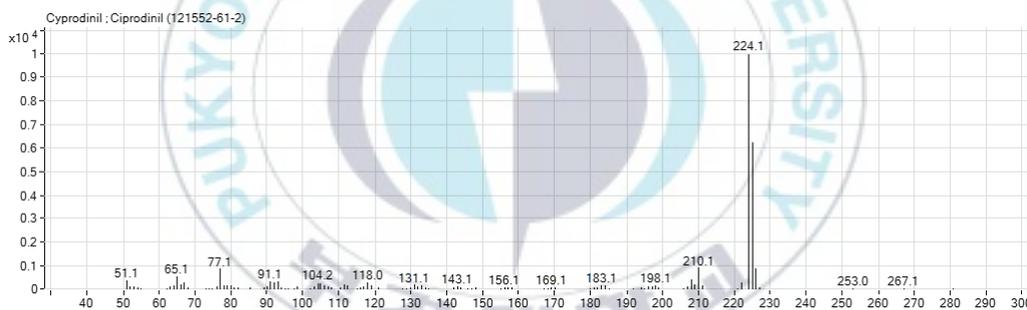
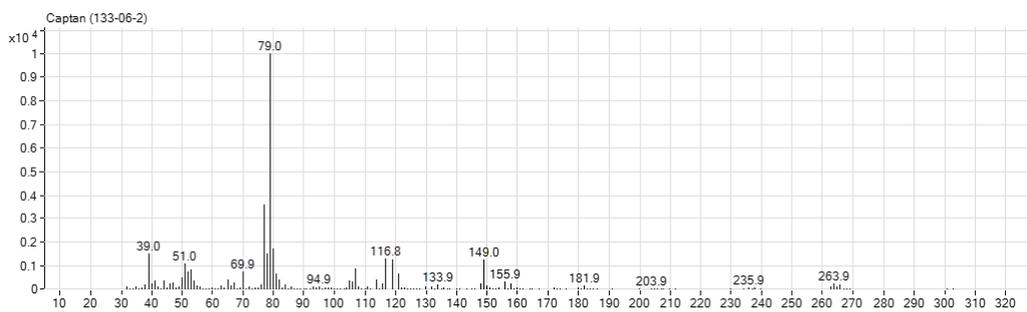
Appendix 1. (Continued)



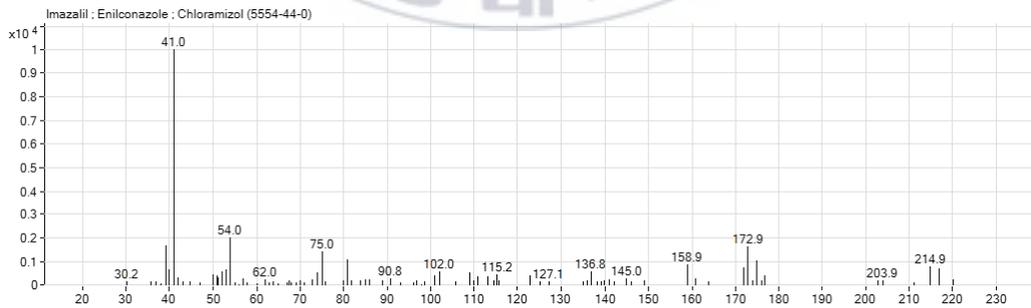
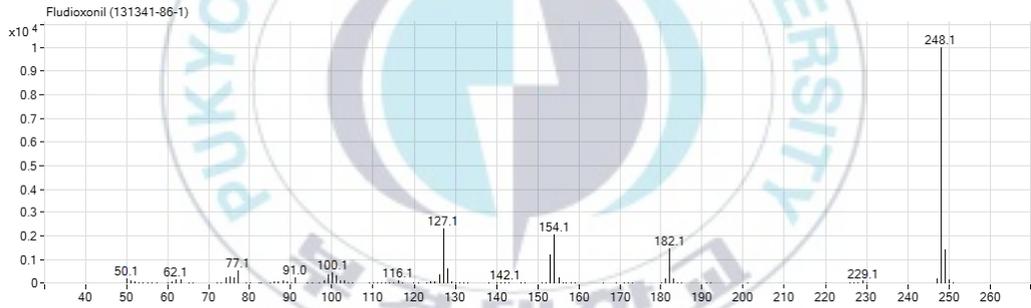
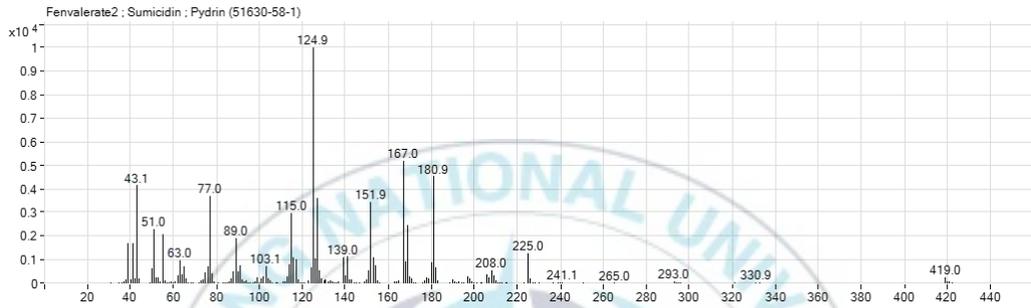
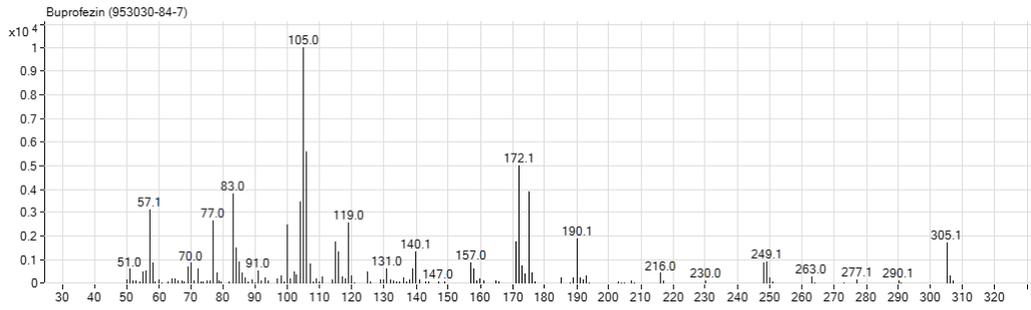
Appendix 1. (Continued)



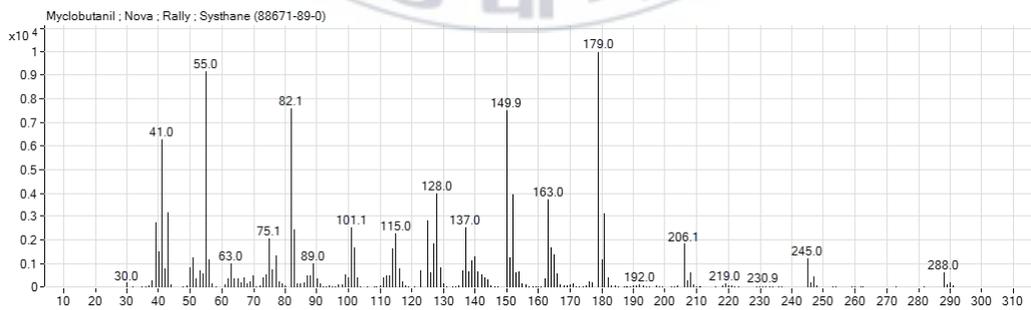
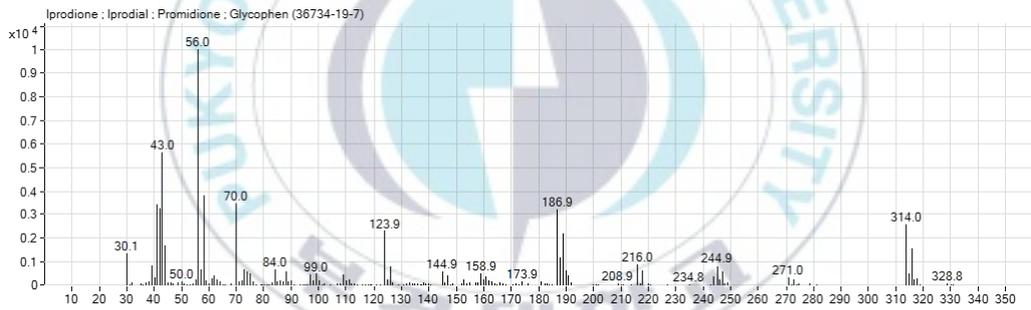
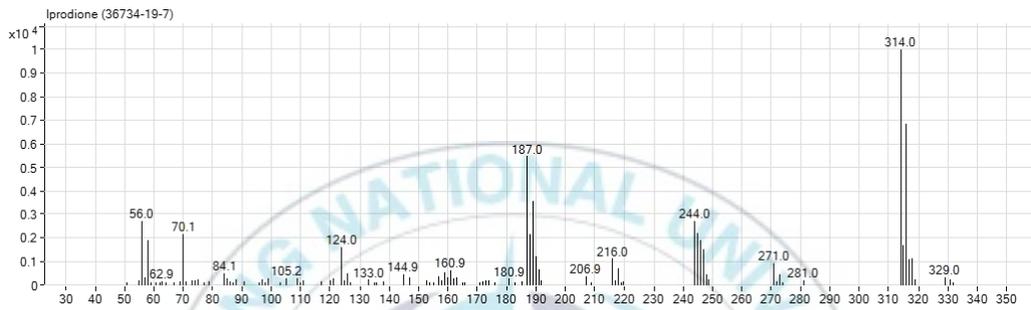
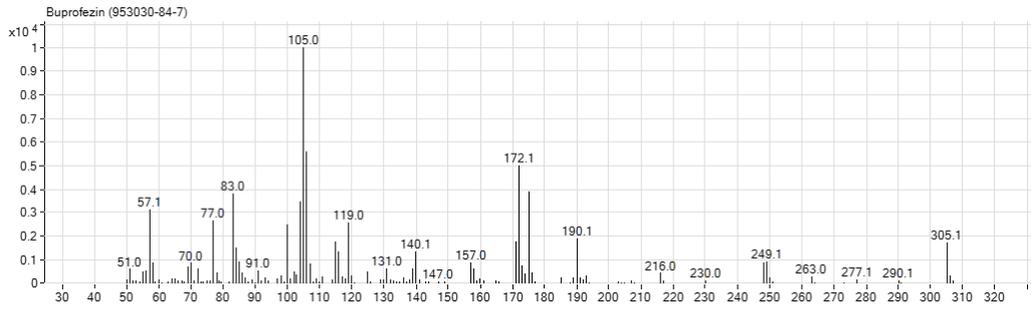
Appendix 1. (Continued)



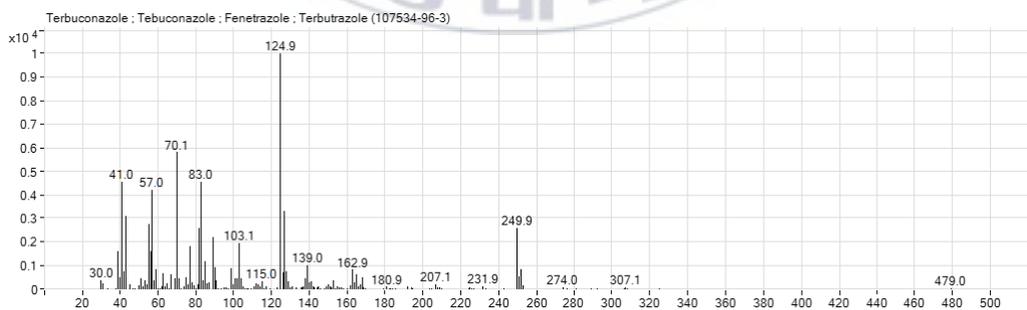
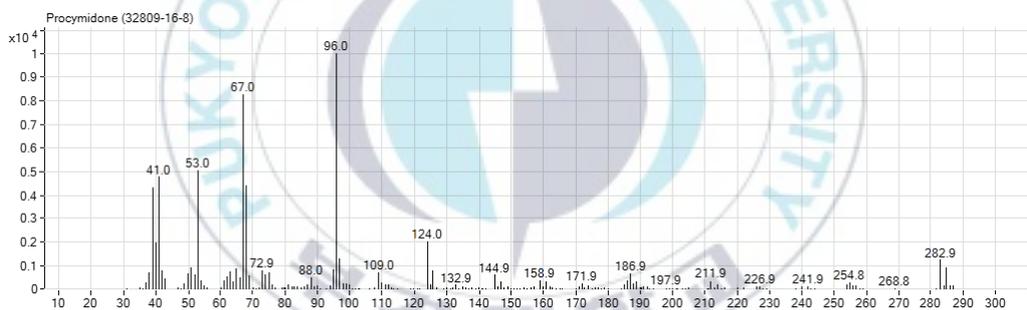
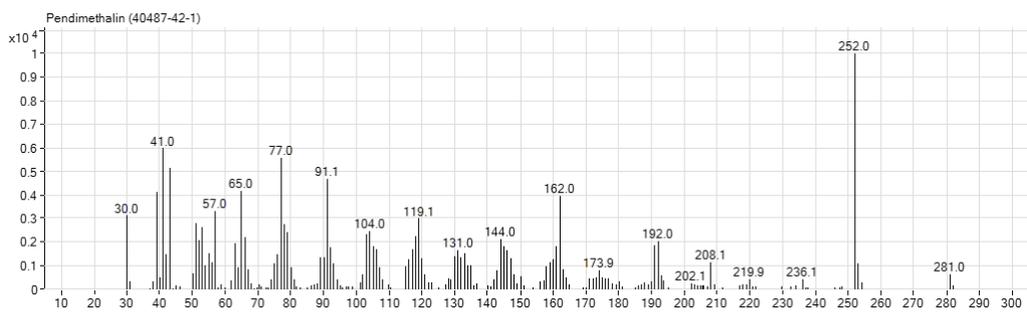
Appendix 2. GC/MS/MS spectrum.



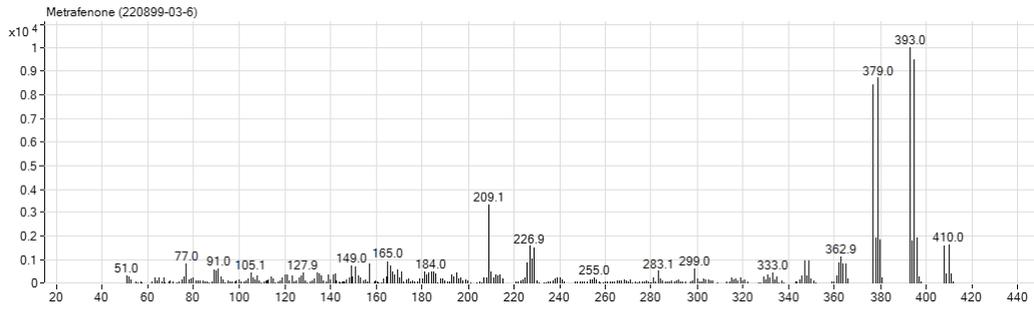
Appendix 2. (Continued)



Appendix 2. (Continued)



Appendix 2. (Continued)



Appendix 2. (Continued)



감사의 글

설렘과 꿈을 안고 학교 정문을 다시 들어섰던 게 엇그제 같은데, 벌써 5년이라는 시간이 지났습니다. 끝까지 해낼 수 있을지 스스로도 확신이 부족했던 저의 논문이 나오기까지 수많은 분들의 도움을 받았습니다. 이 자리를 빌려 감사의 인사를 드리고자 합니다.

논문을 처음 시작하는 순간부터 마지막까지 부족한 저를 제자로서 많은 가르침을 주시고 배려와 관심으로 석사 학위논문을 무사히 마칠 수 있도록 항상 성심성의껏 지도해주신 김선봉 교수님께 다시 한 번 고개 숙여 깊은 감사를 드립니다. 또한 바쁘신 가운데에도 제 학위논문의 심사위원을 맡아주시고 자상하고 면밀하게 검토해주시며 좋은 조언들로 제게 큰 도움을 주신 이양봉 교수님, 김영목 교수님 두 분께 진심으로 감사드립니다.

평소 많은 관심과 지도를 해주신 양지영 교수님, 전병수 교수님, 안동현 교수님께도 고개 숙여 감사드립니다.

학업을 병행할 수 있게 배려와 격려해 주신 부산광역시 보건환경연구원 원장님, 각 부장님과 팀장님들께도 감사드립니다. 그리고 언제나 든든한 버팀목처럼 지켜봐주시고 배려해주시는 차경숙 소장님께도 감사의 말씀을 전합니다. 또한 바쁜 업무에도 불구하고 수업을 들을 수 있게 배려해주시고 논문 마무리 과정에서 힘이 되어준 반여농산물검사소 동료 선생님들께도 고개 숙여 무한한 감사를 드립니다. 한 분 한 분

언급을 못했지만 그 외 보건환경연구원 동료 선생님들께도 지면을 빌려 진심으로 감사드립니다.

대학원 생활 중 제 인생에도 참 많은 변화가 있었습니다. 근무지가 바뀌고, 출산으로 육아를 병행하게 되면서 학업과 논문 진행에 많은 어려움이 있었지만, 사랑하는 가족, 동료, 지인들이 있어 무사히 마무리할 수 있었습니다. 직장생활 등으로 늘 부족한 저를 믿어주시고 응원 해주신 부모님과 시부모님께도 존경의 마음을 전합니다. 그동안 바쁘다는 핑계로 엄마의 빈자리가 누구보다 컸을 소중한 아들 동규, 아빠랑 잘 지내줘서 정말 고맙고, 부끄럽지 않은 엄마이자 인생의 선배가 될 수 있도록 앞으로 더욱 노력하겠습니다.

마지막으로 올 한해, 누구보다 바쁜 직장생활 중 업무를 수행하면서도 항상 저를 먼저 배려하고 위로와 격려로 든든하게 지원해준 나의 소중한 인연, 남편 조진현님 앞으로도 잘 부탁하고 감사하고 사랑합니다.

고마운 모든 분들께 감사드리고, 부족하지만 대학원 생활의 마지막 결실인 이 논문을 바치고 싶습니다.