J. Fd Hyg. Safety
Vol. 22, No. 3, pp. 199~208 (2007)

Journal of Food Hygiene and Safety
Available online at http://www.foodhygiene.or.kr

깻잎의 재배, 저장 및 세척에 따른 잔류농약 분해특성

서정미 · 김종필 · 양용식 · 오무술 · 정재근 · 신현우[1] · 김선주[1] · 김은선*
광주광역시 보건환경연구원, [1]광주광역시 농업기술센터

The Degradation Patterns of Three Pesticides in Perilla Leaf by Cultivation, Storage and Washing

Jungmi Seo, Jongpil Kim, Yongshik Yang, Musul Oh, Jaekeun Chung, Hyeonwo Shin[1], Seonju Kim[1], and Eunsun Kim*
Public Health and Environment Institute of Gwangju, [1]Gwangju Agriculture Technology Center
(Received April 9, 2007/Accepted August 17, 2007)

ABSTRACT – Three pesticides commonly used in perilla leaf were subjected to a field residue trial to ensure safety of terminal residues in the harvest. The residual patterns of three pesticides, which were dimethomorph, indoxacarb and procymidone were examined after applying with the recommended and double dose and their DT50 were calculated. Also degradation patterns of pesticides at storage 4°C were compared to those at 20°C, and removal rates of pesticides by washing perilla leaf with water were measured. Biological half-lives of dimethomorph, indoxacarb and procymidone were 2.91~3.11, 2.53~3.14 and 2.62~2.92 days, respectively. During the storage period, the degradation patterns were appeared more obviously at 20°C than 4°C. Removal rates of dimethomorph, indoxacarb and procymidone were 51.3~73.3%, 74.1~91.3% and 57.9~81.6% by various washing methods.

Key words: Perilla leaf, Dimethomorph, Indoxacarb, Procymidone, Cultivation, Storage, Washing

서 론

인간의 가장 기본적인 욕구는 건강하고 행복하게 사는 것이고, 이를 반영한 최근의 '웰빙' 분위기 역시 궁극적으로는 '잘 먹고 잘 살자'는 것이기에 안전한 먹거리에 대한 관심이 계속 증가하고 있다. 특히 채식 위주의 식생활이 건강과 직결된다는 인식이 커지면서 채소류의 소비량이 급증하고 있어 농산물은 식(食)문화의 중심으로 부각되고 있다.

농산물에 농약의 사용은 작물생산성을 향상시키는 수단으로 필수 불가결하지만 최근 농약의 오·남용에 의한 저항성 병해충의 발생이 증가하고, 토양이나 수질의 오염, 환경생태계의 파괴, 잔류농약에 의한 식품이나 농산물의 안전성을 위협하는 사례가 빈번하게 발생하고 있다.[1)] 이러한 이유로 소비자는 원료 농산물에 잔류하는 농약의 안전성에 대한 막연한 의심과 불안감으로 잔류허용기준 이내로 농약이 잔류하는 농산물까지도 건강에 치명적인 위해요인으로 인식하고 있다.

각 나라마다 농약으로부터 안전한 농산물을 공급하고 농산물의 잔류농약 독성 피해를 최대한 줄이기 위하여 농약에 대한 안전사용기준을 설정하여 사용 대상작물, 사용 시기, 사용량, 사용횟수 등을 정하고 있으며 식품에 대한 잔류허용기준도 설정하고 있다.[2)]

우리나라에서도 농약잔류허용기준 (MRL : Maximum Residue Limits) 및 안전사용기준을 설정하여 관리하고 있지만,[3)] 농약사용 대상작물, 병해충, 사용 시기 등을 정확히 준수하지 않고 등록되지 않은 농산물에 농약을 오용함으로써 부적합 농산물로 적발되는 사례가 많다. 특히, 들깻잎과 같은 소면적 재배 농산물의 경우는 사용되는 농약의 수효가 적어 시장성이 적기 때문에 농약 회사들의 적용 농약 개발을 기피하는 경향이 있고, 그 때문에 농민들이 안전사용기준이 없는 다른 작물용 농약을 오용하는 일이 빈번하다.[4)]

식품공전의 농산물 잔류농약 잠정기준적용에 관한 규정에 따르면, 어떤 농산물에서 농약이 검출되었고 해당 농산물에 대한 기준이 설정되어 있지 않을 때는 검출된 농약의 잔류기준 중 유사한 농산물의 최저기준 혹은 검출

*Correspondence to: Eunsun Kim, Public health and environment institute of Gwangju, 898, Hwajeong-dong, Seo-gu, Gwangju, Korea
Tel: 82-62-380-1830, Fax: 82-62-380-1836
E-mail: sw973209@hanmail.net

농약의 최저기준을 적용하도록 되어 있어[5] 들깻잎은 농약 오용에 따른 부적합 판정의 가능성이 높다. 실제로 2004~2006년 광주보건환경연구원의 광주지역 농산물안전성 검사결과, 들깻잎에서 부적합으로 판정된 농약성분 11종 중 8종,[6] 2005 국립농산물품질관리원의 들깻잎 출하 전 검사결과 부적합으로 판정된 35종의 농약성분 중 29종,[7] 그리고 2004~2005년 식품의약품안전청의 전국 식품 등 수거·검사결과 들깻잎에서 부적합 판정된 35종의 농약성분 중 26종은[8,9] 들깻잎에 대한 잔류허용기준이나 안전사용기준이 없어 기준적용이 어렵거나 오용되었을 가능성이 큰 경우에 해당된다.

부적합 농산물의 양산을 막고 생산자의 안전한 농약 사용 지침을 마련하기 위해서는 모든 농산물에 대한 출하 전 농약 안전성 조사를 실시하여 안전사용기준을 설정하고 그것을 준수하는 것이 필요하며,[10] 보다 안전한 농산물을 소비자에게 공급하기 위해서는 정밀한 생산단계별 농약잔류허용기준을 마련해야 하는데, 이를 위해서는 농산물에 따른 농약별 생물학적 반감기(Biological half-life)를 농약 살포일 기준으로 세분화하여 실험함으로써 좀더 정확한 생산단계 농약 잔류허용기준을 설정하여야 할 것이다.[11,12]

그리고 일반 가정뿐 아니라 외식업소에서도 생식용으로 많이 소비되는 들깻잎은 연속적으로 수확되는 농산물이고 성장속도가 빨라 수확 간 소요일수가 매우 짧으며, 신선도와 외관상 품질 등의 이유로 볼 때 유통기간도 다른 농산물에 비해 매우 짧기 때문에 농약이 분해되지 않고 잔류할 가능성은 그만큼 클 것으로 예상된다. 게다가 과일처럼 껍질을 제거할 수 있는 야채도 아니고 가열처리 후 섭취하는 경우보다는 단순 세척 후 바로 섭취하는 경우가 많으므로 잔류하는 농약으로 인한 위해 가능성은 훨씬 크다고 볼 수 있다.[13] 이러한 이유로 재배기간 중의 농약 잔류 모니터링 뿐 아니라 수확 후 유통 기간 중에 잔류하는 양상, 섭취 전 세척 등의 가공과정에서의 안전성 평가는 실질적인 농약 섭취량과 연관성이 크기 때문에 소비자의 안전성 측면에서 매우 중요하다고 할 수 있다.[14,15,16]

따라서 본 연구에서는 엽채류 중에서도 가장 많이 소비되는 농산물의 하나이며, 부적합 빈도도 높은 들깻잎의 생산단계별 잔류농약 분포를 조사하기 위하여 하우스 내에서 들깻잎을 재배한 후 수확 전 처리된 농약의 농도, 살포 횟수와 기간에 따른 경시적 잔류량 변화를 조사하여 농약안전사용기준이 정해져 있지 않은 농약의 무분별하고 관행적인 사용을 줄이고 농산물의 재배 및 출하단계에서부터 안전성 확보를 위한 자료로 활용하고자 하였다.

또한, 들깻잎의 수확 후 예상되는 유통방법과 기간을 임의로 설정하여 저장 조건과 기간에 따른 들깻잎의 농약 잔류량 변화를 조사하였고, 일반 가정이나 식육식당 등의 다소비 외식업소에서 주로 사용하는 세척방법으로 들깻잎을 세척하여 잔류된 농약의 제거효과를 조사함으로써 최종 소비단계에서의 잔류농약 수준을 평가하고 소비자의 안전한 먹거리 홍보자료로 사용하고자 하였다.

재료 및 방법

들깻잎 재배

들깻잎 품종은 일반농가에서 많이 재배하는 남천들깨를 선택하였으며, 광주 농업기술센터 비닐하우스 1개동 (길이 65 m × 폭 4 m)에서 2006년 6월 26일부터 7월 16일까지 20일 동안 일반 깻잎 농가의 관행적인 재배법에 의거하여 관리 재배되었다. 포장 내 시험 구는 약제처리별로 3반복 배치하였고, 교차 오염을 방지하기 위하여 구간에 2 m의 완충지대를 설치하였다.

들깻잎은 별도의 포장에 파종하여 관행크기까지 성장시킨 종묘를 본 포장에 정식(定植)하였고 정식 후 3차례의 솎음을 실시하여, 최종 솎음질할 때는 1~2마디까지 잎을 제거하였다. 실험기간 중 추비시용 (秋肥施用)은 유묘기 (幼苗期)에 요소 0.2%액으로 희석 점적관수 호스로 관주하고, 생육기 (수확기)는 요소와 염화가리를 10일 간격으로 수확 종료 20일전까지 계속 관주하였다. 관수는 분사호스를 이용한 전면 관수하였고, 제초는 본엽 5~6마디 전까지는 수시로 실시하고 그 이후는 방치하였다.

약제 처리

실험에 사용된 공시약제는 노균병 치료제로 쓰이는 살균제 dimethomorph, 살충제 indoxacarb 그리고 잿빛곰팡이병 치료 목적의 살균제인 procymidone으로써 비닐하우스 내에 처리한 약제는 시중 농약 상에서 판매되는 포룸수화제 (25% dimethomorph, 동방아그로), 암메이트 (10% indoxacarb, 경농), 스미렉스 (50% procymidone, 동방아그로) 수화제를 사용하였다. 실험에 사용된 농약들의 물리화학적 성질은 Table 1과 같다.[17]

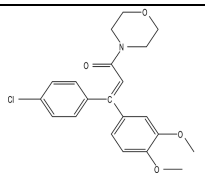
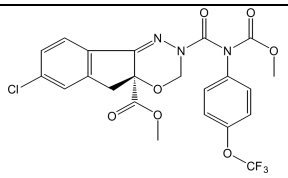
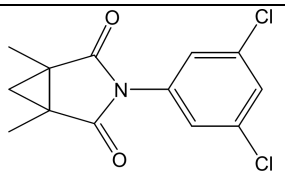
시중 판매 농약의 살포농도는 농약사용지침서에 근거하여 포룸 수화제는 들깨 표준 사용량인 20 g/20 L 농도로, 들깨 사용량이 정해져 있지 않은 암메이트 수화제는 배추 기준으로 10 g/20 L 그리고 스미렉스 수화제는 부추 기준으로 20 g/20 L 농도로 희석하여 처리하였다.

2배 농도 시료는 표준희석배수의 2배량으로 농도를 조절하여 3가지 약제를 혼합한 다음 수확 10일 전 경엽을 포함한 전면에 균일하게 살포하였다.

경시적 변화 실험

들깻잎에 잔류하는 세 가지 약제의 생물학적 반감기를 구하기 위하여 경시적으로 잎 시료를 채취하였다. 채취는 약제 살포 0 (2시간), 1, 2, 3, 5, 7, 10, 14, 22일 후에 하였으며, 매회 시료는 각 반복구 당 300 g씩을 채취하여 잔류분석하였다.

Table 1. Physico-chemical properties of pesticides used

Common name	Dimethomorph	Indoxacarb	Procymidone
Structural formula & Chemical name			
	(E,Z)-4-{3-(4-chlorophenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)acryloyl}morpholine	methyl (S)-N-{7-chloro-2,3,4a,5-tetrahydro-4a-(methoxycarbonil)indeno	N-(3,5-dichlorophenyl)-1,2-dimethyl-cyclopropane-1,2-dicarboximide
V.P(25)[1]	9.7×10^{-4} mPa	2.5×10^{-5} mPa	18 mPa
K_{ow}[2]	logP=2.63	logP=4.65	logP=3.14
M.W[3]	387.9	527.8	284.1
Solubility (25°C)	In water 81.1 mg/L(pH5), acetone 105.6 mg/L	In water 0.20 mg/L, acetonitrile 139 g/L, acetone>250 g/kg	In water 4.5 mg/L, acetone 180 g/L
Stability	Hydrolytically and thermally stable	Aqueous hydrolysis 1day (pH 9)	Stable to light, heat and moisture
ADI[4] for b.w. (mg/kg)	0.09	0.01	0.1

[1]Vapor Pressure, [2]Octanol-water partition coefficient, [3]Molecular weight, [4]Acceptable daily intake

저장실험

들깻잎의 수확 시점인 약제 처리 후 10일이 경과한 시료를 대량으로 채취하여 저장 실험용 시료로 사용하였다. 저장조건은 실온 (20°C)과 냉장 (4°C)으로 구분하였고, 실온 저장시료는 들깻잎 300 g씩 3반복용 시료를 지름 0.5 cm의 구멍이 20개 뚫린 폴리에틸렌 재질의 비닐 팩에 넣어 통기가 되도록 하여 직사광선을 차단한 상자에 넣어 보관하였으며, 냉장 시료는 냉장고에 넣어 보관하였다. 보관 기간 중 시료의 무게변화를 기록하여 수분 소실을 보정하였고 저장 후 0 (2시간), 1, 2, 3, 5, 7, 10일 후에 시료를 채취하였다.

세척 실험

약제처리 후 10일 경과된 들깻잎을 시료로 사용하였다. 아래의 방법으로 세척한 시료는 2시간동안 풍건 후 세탁용 그물망에 넣어 탈수기(SEW-670DG, 삼성)로 1분간 탈수하여 물기를 제거하였다.

고여 있는 물 세척 – 세척 직전 수조에 받아 놓은 고여 있는 수돗물 4 L에 들깻잎 80 g (20 g/L 비율)을 취하여 30초간 가볍게 흔들어 세척하였다. 세척 1회 시료를 플라스틱 그물 바구니에 담아 2시간 풍건 후 새롭게 받아 놓은 고여 있는 수돗물에 동일한 비율로 시료를 넣어 2회 세척을 실시하였다.

흐르는 물 세척 – 수돗물의 유속을 1 L/10 sec가 되도록 조절한 다음 들깻잎을 한 장씩 취하여 시료의 앞뒷면을 돌려가며 5초씩 200장을 세척 후 풍건하였다. 흐르는 물 10초간 세척 시료도 한 장씩 동일한 방법으로 총 200장씩 세척 후 풍건하였다.

이중 세척 – 고여 있는 물과 흐르는 물 세척을 복합적으로 수행한 시료는 두가지 방법을 연속적으로 실시하였다.

제거율 산출 – 세척방법별로 세척 및 전처리를 3회 반복 실험하여 들깻잎에 잔류되어 있는 dimethomorph, indoxacarb, procymidone의 양을 조사하였다.

세척 전 후의 잔류량 차이로 세척에 의한 잔류농약 제거율을 계산하였고 그 결과는 평균값 ± 표준편차로 나타내었다.

들깻잎 중 잔류농약 분석

잔류농약 분석용 표준품은 Dr.Ehrenstorfer (Germany)제품을 사용하였고 Acetonitrile 등 일반시약은 잔류농약분석용 및 HPLC용을 사용하였다.

시료의 정제용으로 GC의 경우는 SPE -Florisil (8B-S013 HCH, Phenomenex, USA)를, HPLC는 SPE-NH_2 (8B-S009 JCH, Phenomenex, USA)를 사용하였다.

분쇄기 (Blixer 5 Plus, Robot Coupe, France), 균질기 (AM-3, Nihonseiki, Japan), GC/ECD (Agilent 6890, USA), GC/MSD (Agilent 5973, USA), HPLC/DAD (Agilent 1100 series, USA) 및 HPLC/MSD (Agilent 1100 series, SL, G1956B, USA)를 사용하였다.

재배, 저장기간이 경과한 시료와 세척이 완료된 들깻잎은 Fig. 1의 방법으로 실험하였으며 사용된 기기의 측정조건은 Table 2, 3과 같다.

결과 및 고찰

잔류분석법의 회수율 및 검출한계

본 연구에서 사용된 dimethomorph, indoxacarb, procymidone의 들깻잎 중 잔류분석법에 대한 회수율을 측정하기 위하

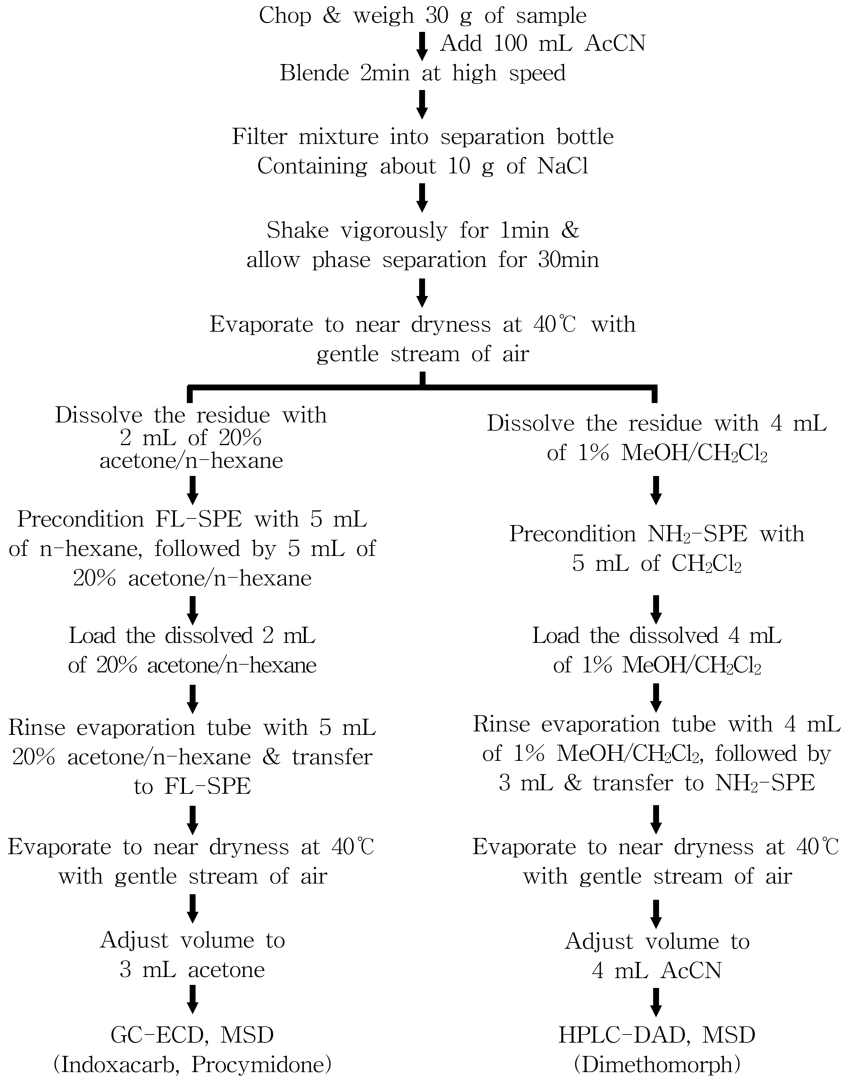


Fig. 1. Flow diagram of sample preparation for analysis of dimethomorph, indoxacarb, procymidone.

Table 2. GC/ECD and GC/MSD operation condition for indoxacarb and procymidone analysis in perilla leaf

Column	DB-5MS (30 m × 0.25 mm ×0 .25)
Flow rate	1.0 mL/min
Inj. Temp.	250°C
Det. Temp.	300°C
Inj. Vol.	1.0 μL
Oven Temp.	150°C (1 min) - 20°C/min - 290°C (10 min)
MSD (SIM mode)	
Indoxacarb (m/z)	59, 150, 218, 264, 527
Procymidone (m/z)	41, 53, 67, 96, 283
Split ratio	100:1

Table 3. HPLC/DAD and HPLC/MSD operation condition for dimethomorph analysis in perilla leaf

Column	Synergi 4 μm Fusion-RP 80, C18 (250×4.60 mm, 4 μm)		
Mobile Phase	A: Acetonitrile, B: Water		
Flow rate	1.0 mL/min		
Inj. Vol.	20 μL		
	Time (min)	A (%)	B (%)
Gradient	0	40	60
	15	60	40
	16	100	0
	30	100	0
MSD Ionization mode	APES-Positive		
Drying gas	12 L/min		
Gas temperature	350°C		
Fragmentor voltage	150V		
Molecular range for scan	50~440		
Quadrupole Temp.	100°C		

여 무처리 들깻잎에 3가지 농약을 0.5, 1.0 mg/kg씩을 각각 첨가한 후 3회 반복하여 시료의 분석방법과 동일하게 실험하여 회수율을 측정하였다 (Table 4). 측정결과 각각의 농도에서 3가지 농약 모두 90% 이상의 높은 회수율을

Table 4. Recovery and detection limit of the analytical method

Pesticides	Fortification (mg/kg)	Recovery ± RSD(%)[1)]	Detection limit (mg/kg)
Dimethomorph	0.5	97.2±1.5	0.04
	1.0	98.7±1.3	
Indoxacarb	0.5	103.5±3.5	0.02
	1.0	106.5±1.1	
Procymidone	0.5	90.2±2.2	0.03
	1.0	89.4±1.9	

[1)]Mean values of triplicate samples with relative standard deviations.

나타내었으며, 변이율도 1.1~3.5%로 우수한 재현성을 보여 실험방법 채택에 문제가 없는 것을 확인할 수 있었다.

Dimethomorph, indoxacarb, procymidone의 검출한계는 각각 0.04 mg/kg, 0.02 mg/kg, 0.03 mg/kg으로 (Table 4), 각 농약의 MRL과 비교해 dimethomorph는 1/175, indoxacarb는 1/100, procymidone은 1/333 농도까지도 충분히 검출할 수 있는 높은 감도를 나타냈다.

들깻잎의 재배기간 중 잔류특성

들깻잎의 비닐하우스 내 재배기간 (2006년 6월~7월) 중 기상특성은 평균 온도 24.3°C, 평균 습도 83.6%였으며, 22일의 실험기간 중 18일 동안 강우가 있었다.

들깻잎의 경시적 잔류량 변화는 Fig. 2와 같다. Dimethomorph의 약제처리 2시간 후 잔류량은 표준량 127.5 mg/kg, 배량 181.1 mg/kg이었으나 22일이 경과한 후에는 0.5 mg/kg, 1.5 mg/kg으로 소실률이 각각 99.6%와 99.2%로 높게 나타났다. Indoxacarb는 초기 잔류량이 표준량 48.8 mg/kg, 배량 61.2 mg/kg에서 22일 경과 후 각각 0.1 mg/kg, 0.5 mg/kg으로 99.8%, 99.2%가 소실되었으며, procymidone은 약제처리 2시간 후 표준량 217.6 mg/kg, 배량 275.1 mg/kg에서 22일 후 각각 0.6 mg/kg, 1.4 mg/kg으로 감소되어 99.7%, 99.5%가 소실되었다.

3가지 농약성분 모두 표준량 처리의 경우 잔류량이 처리 2시간 이후 급격히 감소하여 1일 경과 후 초기 잔류량의 26.9~32.4%가 감소하는 반면, 배량의 경우는 1일 경과 후 4.2~9.5%감소로 표준량에 비해 처리 초기 미약한 감소양상을 보였다. 약제 처리 초기에는 표준농도 시료의 잔류량 감소속도가 배농도 시료보다 빨랐지만, 반감기는 처리 농도에 따라 큰 차이를 보이지 않았다.

처리 농약들의 잔류량 감소양상은 대체로 1차 감쇄반응의 양상을 나타내어 지수 함수적으로 그 수준이 감소하였다. 따라서 시간의 경과에 따른 잔류량의 변화를 1차반응으로 해석하여 회귀식을 구하고 생물학적 반감기 (Biological half-life)를 산출하였다 (Table 5). 약제의 처리 수준별 반감기는 dimethomorph가 표준량 2.91일, 배량 3.11일로 나타났고, indoxacarb은 표준량 2.53일, 배량 3.14일, procymidone은 표준량 2.62일, 2.92일로 3가지 농약성분 모두 3일 전후로 초기 잔류량의 50% 이상이 소실되었다.

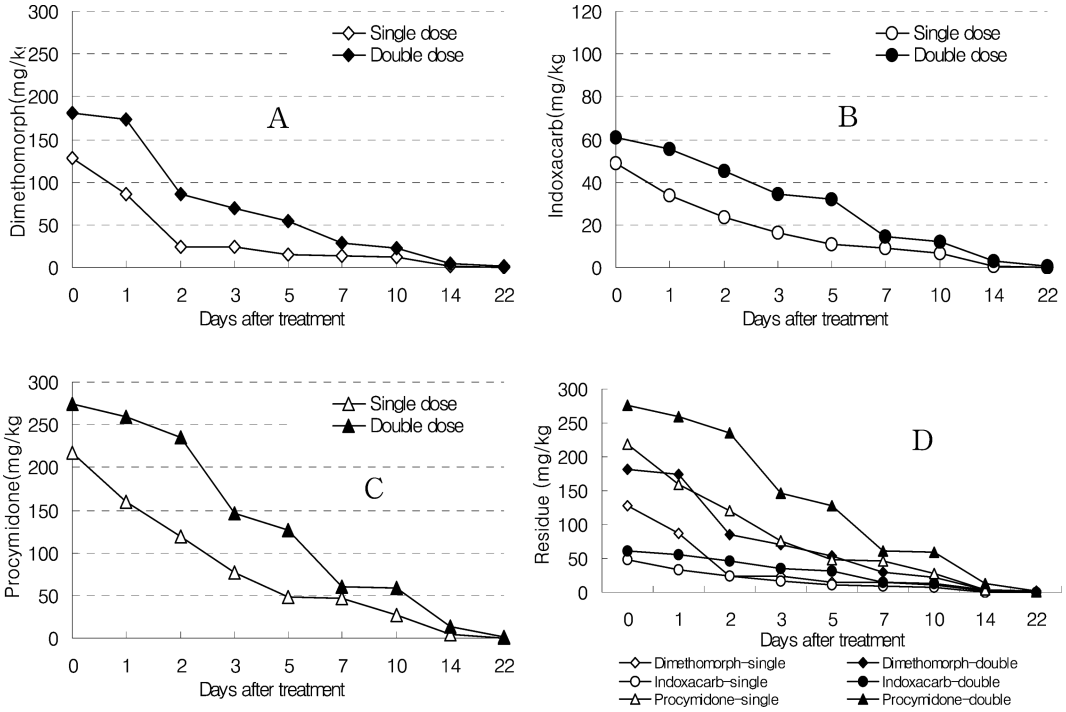


Fig. 2. Persistence of pesticides in perilla leaf under greenhouse condition. A : dimethomorph, B : indoxacarb, C : procymidone, D : pesticides.

Procymidone의 반감기는 상추를 이용한 김 등[18]의 결과에서는 표준량과 배량이 각각 1.3, 2.6일이였고, 복숭아의 재배기간 중 잔류량 변화를 조사한 이 등[19]의 결과에서는 3.07, 3.36일이였다. 이와 같은 농산물별 반감기 차이는 농산물의 표면적, 표면 형태 및 생육 특성 때문인 것으로 여겨진다. 상추, 들깻잎과 같은 엽채류는 과실류에 비해 상대적으로 초기 잔류량이 높고 농산물의 급성장으로 인한 중량 증가, 비대에 의한 희석효과가 있으며,[19] 같은 엽채류 중에서도 상추는 들깻잎보다 초기 부착량은 많으나 잔류량의 감소 속도는 더 빠르다고 보고된 바 있다.[20] 본 연구와 동일한 들깻잎을 사용한 고 등[5]결과에서는 표준량과 배량의 반감기가 각각 2.65, 4.4일로 표준량의 경우는 결과가 거의 일치하였으나 배량의 경우는 1.48일 정도 늦은 반감기 수치를 나타냈다. 이는 약제의 초기 잔류량, 들깻잎의 품종, 처리 시점의 기후 조건 등에 따른 차이인 것으로 여겨진다.

회귀식을 이용하여 재배기간 중 들깻잎에 처리된 농약성분들의 잔류량이 각 농약의 잔류허용기준 (MRL) 이하로 떨어지는 시점을 예측해 본 결과는 Table 6과 같다.

Dimethomorph를 표준량 처리한 시료의 경우에 잔류량이 MRL인 7.0 ppm 이하로 떨어지기 위해서는 12.2일이 소요되므로 안전사용기준인 수확 10일 전에 들깻잎에 처리하였을 경우 잔류허용기준을 초과할 가능성이 있다. Indoxacarb는 들깻잎에 대한 MRL이 설정되어 있지 않은 농약으로써 유사농산물의 최저기준인 배추의 MRL 2.0 ppm을 적용시킬 때[4] 표준량 처리 시료는 11.6일이 경과해야 하며, 배량은 이보다 긴 15.5일이 경과해야만 허용기준 이하로 떨어지게 된다. Procymidone 표준량 처리시료는 indoxacarb와 유사한 11.7일이였으며, 배량 시료는 13.9일이 경과해야만 MRL 10.0 ppm 이하로 잔류하였다.

표준량을 농산물에 처리했음에도 불구하고 안전사용기준에 설정된 출하시점에서 MRL이하의 농도로 떨어지지 않고 보다 많은 시일이 소요되었던 자료들[5,12,18,19]에 근거해 보면, 권장량 이상의 농도로 처리하는 것은 바람직하지 않은 것으로 여겨진다. 특히 일반 노지와는 달리 시설재배는 하우스의 특성 상 살포된 농약이 대기 중으로 확산되지 않고 다시 하우스 중의 농작물에 착지하므로 농약의 초기 부착 농도가 일반 노지 살포 시보다 높아질 수 있기 때문에 안전사용기준이 설정되어 있지 않은 indoxacarb와 procymidone의 경우에는 출하 시점 설정에 각별한 주의가 요구된다.[20]

그리고 본 실험기간 동안에는 지속된 강우 때문에 광분해로 인한 농약성분의 감소는 적었을 것으로 판단되는데, 일조 부족 및 습도 증가로 병해충 발생이 증가하고 농약사용도 증가할 것으로 예상되는 동절기나 장마철 하우스 재배지의 출하 시점 산출 시에도 본 연구의 결과를 이용할 수 있을 것으로 생각된다.

또한, 현재 안전 사용기준이 설정되어 있지 않으나 농산물에 사용될 가능성이 있는 농약들의 추가 등록 및 양성화를 위한 기초 자료로 사용할 수 있을 것으로 여겨진다.

Table 5. Biological half-life of pesticides in perilla leaf under greenhouse condition

Pesticides	Application dose	Regression curve[1)]		Half-life (day)
		Equation	r^2	
Dimetho-morph	Single	$R=70.2e^{-0.2381t}$	0.9196	2.91
	Double	$R=160.5e^{-0.2227t}$	0.9762	3.11
Indoxacarb	Single	$R=47.8e^{-0.2743t}$	0.9694	2.53
	Double	$R=73.2e^{-0.2204t}$	0.9833	3.14
Procymidone	Single	$R=214.7e^{-0.2636t}$	0.9787	2.62
	Double	$R=353.7e^{-0.2377t}$	0.9760	2.92

[1)]Based on first-order kinetics.

Table 6. Predicted time of pesticide residues below MRL in perilla leaf under greenhouse condition

Pesticides	Application dose	Initial Concentration (mg/kg)	Days required under MRL (day)
Dimethomorph	Single	127.5	12.2
	Double	181.1	14.6
Indoxacarb	Single	48.8	11.6
	Double	61.2	15.5
Procymidone	Single	217.6	11.7
	Double	275.1	13.9

들깻잎의 저장기간 중 잔류특성

들깻잎의 저장 기간 중 잔류특성은 4 (냉장조건)와 20 (실온조건)에서 10일간 이루어졌으며, 3가지 농약성분의 처리 농도별 잔류량 변화는 Fig. 3과 같다.

저장기간 중 procymidone의 잔류량 변화를 조사한 고 등[5]의 들깻잎에서는 실온 10일 후 61.9%가 감소되었고, 이 등[19]의 복숭아는 90.5%가 감소하였는데, 본 연구 결과에서는 dimethomorph가 표준량 처리된 시료를 실온에서 보관 시 10일 후에는 초기 잔류량의 62.4%가 감소하였고 indoxacarb는 94.1%, procymidone은 93.4%가 감소하였다. 이는 농산물에 따라 저장기간 중 수분량 감소에 따른 중량 변화 차이가 크기 때문인 것으로 여겨진다.

배량 처리 시료는 10일 경과 후 dimethomorph 86.8%, indoxacarb 94.4%, procymidone 91.4%가 감소되어 표준량 처리 시료와 비교해 dimethomorph는 24.9%정도 더 많이 감소되었지만 indoxacarb나 procymidone은 거의 유사한 감소율을 나타냈다.

저온저장 조건인 4에서 보관된 표준량 처리 시료의 경우 10일 경과 후 dimethomorph는 23.1%, indoxacarb는 25%, procymidone은 31.0%가 감소되어 농약별로 큰 차이를 보이지 않았고, 실온 조건에 비해 1/2.7~1/3.8배 정도

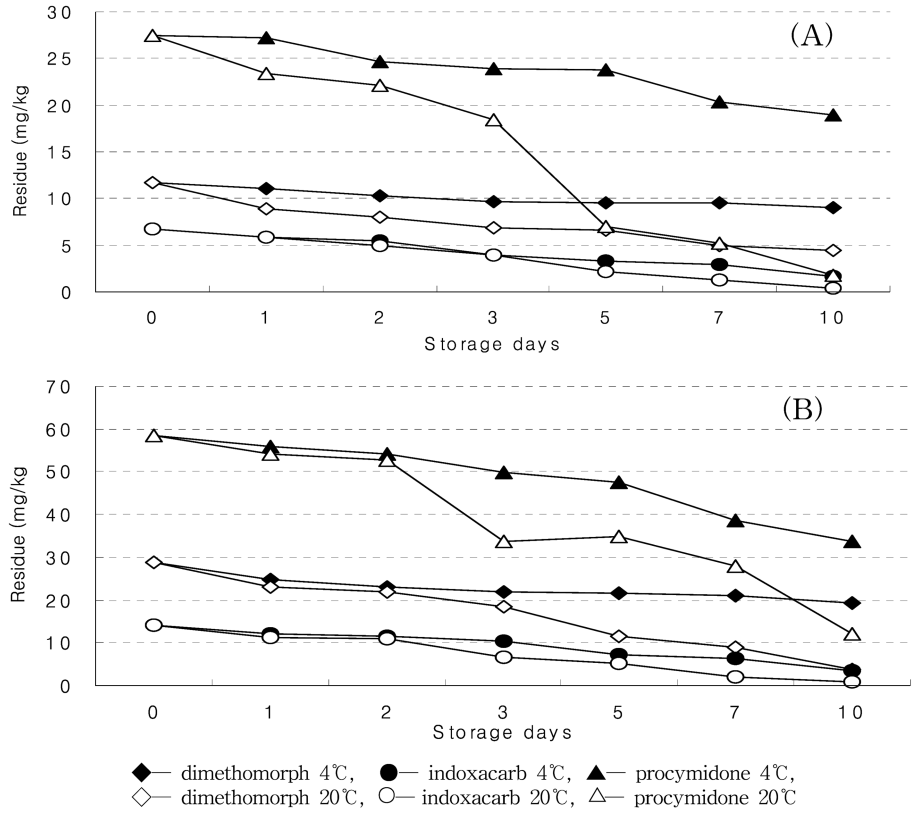


Fig. 3. Residue patterns of pesticides in perilla leaf during the period of storage. A : Singel dose, B : Double dose.

적은 감소율이였다. 배량 처리 시료는 dimethomorph 32.6%, indoxacarb 35.2%, procymidone 31.0%가 감소되어 표준량 처리시료와 마찬가지로 농약별 큰 차이를 보이지 않았고 실온 조건 대비 1/2.1~1/2.7배 적은 감소였다. 결국, 저장기간 동안 처리 농도별로는 감소율의 큰 차이를 보이지 않은 반면, 저장 온도별로는 2.1~3.8배 감소율 차이를 보여 실온 대비 저온 보관에서 농약의 감소가 적은 것으로 나타났다.

차 등[21]은 수확 후 저장 중 농산물은 호흡작용과 효소에 의해서 분해 작용이 일어나게 되며, 이것은 저장 온도의 변화에 따라서 영향을 받게 되므로 저온에서는 작용이 억제되고 상온에서 활발하게 진행된다고 하였다.

실온 저장이 농약 잔류량 감소 측면에서는 바람직하지만 저장기간이 경과함에 따라 실온 저장 시료는 수분손실 및 외관상 품질 저하가 진행되어 상품가치가 현저히 감소하였고 저장기간 중 생체중량 감소는 농산물의 외관품위 열화와 동시에 병행하여 이루어진다는 보고[22]가 있어 바람직한 저장 방식은 아닌 것으로 여겨진다.

따라서 잔류량 감소가 적은 냉장 저장은 농산물의 신선도 유지를 위한 조건은 되지만 수확 시 잔류되었던 농약성분의 큰 감소를 기대하기 어려우므로, 들깻잎은 출하시기를 잔류허용기준 이하로 조절한 후 냉장 보관하는 것이 바람직한 것으로 생각된다.

들깻잎의 세척에 따른 잔류농약 제거효과

세척에 따른 들깻잎의 잔류농약 제거효율은 Table 7과 같다.

고여 있는 물 세척 (침지) – 침지에 의한 세척은 횟수에 따라 제거율에 차이가 있었다.

침지 1회의 방법만을 사용한 dimethomorph의 제거효율은 표준량 처리 시료 63.8%, 배량 시료 61.1%로 나타났으며, indoxacarb는 표준량과 배량 시료가 각각 81.6%와 84.9%로 상대적으로 높은 세척효과를 나타났다. Procymidone은 표준량 65.6%, 배량 72.6%로 dimethomorph와 큰 차이가 없는 세척률을 보였다.

침지 1회 시료의 물기를 가볍게 제거한 후 침지과정을 추가로 실시한 침지 2회 시료의 세척결과를 침지 1회 시료의 세척율과 비교해 보면, dimethomorph는 2회 침지가 1회 침지시료보다 표준량은 6%, 배량은 3.4% 높은 세척율을 보였다. Indoxacarb의 2회 침지 결과도 1회 침지보다 표준량 시료의 경우 7.6%, 배량 시료 6.4% 정도 높게 나타났다. Procymidone은 dimethomorph나 indoxacarb보다 침지 2회의 세척효과가 더 크게 나타나 표준량과 배량 시료의 세척률이 1회 침지보다 각각 12%, 9% 높게 나타났다.

3가지 농약 성분 모두 2회 침지의 세척효과가 1회 침지보다 높았는데, 특히 표준량 시료가 배량 시료보다 2회 침지로 인한 세척효율이 더 큰 폭으로 증가하였다.

침지에 의한 세척 효율은 침지 횟수 및 농약 처리 농도에 상관없이 indoxacarb, procymidone, dimethomorph 순으로 세척률이 높았다.

흐르는 물 세척 – 흐르는 수돗물에 세척한 결과는 세척 시간별로 제거 효율에 차이가 있었다.

농약성분이 잔류된 들깻잎을 흐르는 수돗물에 5초간 세척한 결과, dimethomorph는 초기 잔류량의 61.6% (표준량 시료), 51.3% (배량 시료)가 제거되었고, indoxacarb는 세척을 통해 표준량과 배량 시료가 각각 74.1% 76.9% 제거되어 침지 방법과 마찬가지로 dimethomorph보다 높은 세척률을 보였다. Procymidone의 흐르는 수돗물에 5초간 세척 후 제거율은 표준량 시료 57.9%, 배량 시료 61.7%로 나타나 dimethomorph와 유사한 세척효과를 나타냈다.

5초 세척과 동일한 방법으로 시간을 늘려 10초간 흐르는 수돗물에 세척한 결과를 보면, dimethomorph는 5초 세척보다 표준량과 배량 시료가 각각 2.6%와 9.6% 높은 세척효과를 보였고, indoxacarb는 3.7%와 5.2%, procymidone은 3.9%와 6.8%정도 높은 세척률을 나타냈다.

침지세척에서는 세척 횟수 증가에 따른 제거율 증가 폭이 배농도 보다 표준농도 처리 시료의 경우에 더 크게 나타난 반면, 흐르는 물 세척은 세척시간 증가에 따른 효과가 배농도 처리 시료에서 더 크게 나타났다.

이중 세척 – 침지 1회 후 흐르는 물 세척을 5초와 10초간 추가로 실시한 이중 세척의 결과는 3가지 농약성분 모두 추가 세척의 시간에 따라 큰 차이를 보이지 않았다. Dimethomorph는 흐르는 물 세척을 5초간 추가로 실시한 경우와 10초간 추가로 실시한 경우의 차이가 4.3% (표준량 시료)와 1.1% (배량 시료)로 크지 않았고, indoxacarb와 procymidone도 5초와 10초 추가 사이의 차이가 0.7~1.4%정도로 미약하였다.

침지, 흐르는 물 세척, 이중세척에 의한 들깻잎의 세척 결과를 종합해 보면, '1회 침지 후 10초간 흐르는 물에 세척'하는 것이 가장 효과적인 세척방법 이였다. '1회 침지 후 5초 세척'한 방법과 '침지 2회 세척'은 거의 유사한 세척률을 보였고 '1회 침지 후 10초간 흐르는 물에 세척'하는 방법 다음으로 잔류농약 제거율이 높았다. 그 다음으로 '침지 2회', '흐르는 물 10초', '흐르는 물 5초' 세척 순으로 높은 세척 효과를 나타냈다.

농약성분별 세척률은 3가지 농약 중 물에 대한 용해성이 가장 적은 indoxacarb가 가장 높아 농약의 수용성이 세척효과와 비례하지 않음을 알 수 있었고 이것은 세척에 의한 농약의 제거효율은 약제의 수용성 정도 보다는 침투성 및 농산물의 특성에 영향을 받는다는 보고와 일치하였다.[23,24,25]

본 연구에서는 들깻잎을 가정이나 외식업소에서 일상적으로 세척할 당시 세제를 사용하는 경우 보다는 물로만 세척하는 경우가 많다는 점에 착안해 세제를 이용한 실험은 실시하지 않았다. 그러나 다른 연구결과에 따르면 세제 액을 사용한 세척 방법은 계면활성제 작용으로 지용성 농약성분을 유화시켜 물에 녹게 함으로써 표면장력이 저하되어 농산물의 표면 주름 부분까지도 세척이 되므로 물만을 이용한 세척에 비해 세척효과가 더 좋은 것으로 나타나 있다.[2,5,18,19]

하지만 세제의 사용이 농약 제거에 좋다고 하더라도 고농도의 세척액으로 장시간 세척할 경우 오히려 세제가 농산물에 잔류하여 인체에 유해할 수 있으므로 세제에 의한 세척에는 신중을 기해야 한다고 하였다.[26] 또한 본 연구의 결과, 물만으로 세척하는 과정 중에도 상당량의 농약이 제거되었으며, 수돗물에 의한 세척만으로도 60%이상 제거된다는 보고[5,19,27,28]와도 일치한 결과였다.

Table 7. Removal rate of residual pesticides in perilla leaf with various washing methods

Washing medium	Application dose	Removal rate±RSD(%)[1]		
		Dimethomorph	Indoxacarb	Procymidone
Stagnant tap water (1 time)	Single	63.8 ± 1.9	81.6 ± 1.1	65.6 ± 0.5
	Double	61.1 ± 1.5	84.9 ± 0.8	72.6 ± 0.7
Stagnant tap water (2 times)	Single	69.8 ± 5.2	89.2 ± 1.0	77.6 ± 0.4
	Double	64.5 ± 2.3	91.3 ± 0.4	81.6 ± 0.8
Running tap water (5 sec)	Single	61.6 ± 1.0	74.1 ± 1.2	57.9 ± 0.5
	Double	51.3 ± 3.5	76.9 ± 0.9	61.7 ± 1.3
Running tap water (10 sec)	Single	64.2 ± 0.9	77.8 ± 1.1	61.8 ± 2.4
	Double	60.9 ± 2.0	82.1 ± 0.8	68.5 ± 2.1
Stagnant (1 time) & running tap water (5 sec)	Single	69.0 ± 3.5	89.2 ± 1.0	76.7 ± 0.4
	Double	65.5 ± 0.9	89.9 ± 0.4	80.2 ± 0.7
Stagnant (1 time) & running tap water (10 sec)	Single	73.3 ± 3.3	90.5 ± 1.0	77.4 ± 0.8
	Double	66.6 ± 4.0	91.3 ± 0.4	81.0 ± 1.0

[1]Mean values of triplicate samples with relative standard deviations.

따라서 잔류농약의 세척효과는 세척하는 방법, 세척시간 및 세척 시 사용된 물의 양뿐 아니라 잔류하고 있는 농약들의 물리화학적 특성, 농산물 표면의 왁스층 유무, 형태학적 특성 등의 차이에서 기인한다는 보고 자료[29,30]와 본 연구의 결과를 참고하여 볼 때 들깻잎에서 높은 세척 효과를 얻기 위해서는 충분한 물을 이용하여 초벌 세척한 후 흐르는 물에 헹궈내는 것이 바람직할 것으로 여겨진다.

요 약

들깻잎에서 부적합 빈도가 높은 농약성분 중 안전사용기준이 설정되어 있지 않은 indoxacarb, procymidone과 들깨에 대한 안전사용기준이 설정되어 있는 dimethomorph의 재배 및 저장기간에 따른 잔류량 변화, 세척방법에 따른 제거효과를 실험하였다.

들깻잎에서 dimethomorph의 생물학적 반감기는 표준량 처리시료와 배량 처리시료가 각각 2.91일, 3.11일이였고, indoxacarb는 2.53일과 3.14일, procymidone은 2.62일과 2.92일이였다.

회귀식을 이용하여 MRL이하로 잔류량이 떨어지는 시점을 예측한 결과, 표준량 처리시료와 배량 처리시료가 dimethomorph는 각각 12.2일, 14.6일이였고, indoxacarb는 11.6일과 15.5일, procymidone은 11.7일과 13.9일이였다.

저장기간에 따른 잔류량 감소율이 농약별로 큰 차이를 보이지 않은 반면, 저장온도 별로는 2.1~3.8배의 감소율 차이를 보여 실온 대비 저온 보관에서 농약의 감소가 적었다.

세척방법에 따른 잔류농약의 세척률은 indoxacarb가 74.1~91.3%로 가장 높게 나타났고, 그 다음 procymidone 57.9~81.6%, dimethomorph 51.3~73.3% 순으로 나타났다.

참고문헌

1. 김진화, 최주현, 이해근: 병해충종합관리를 위한 농약의 안전사용. 농업과학기술원 농약안전성과 (2000).
2. 이종미, 이혜란, 남상민: 수세 방법에 따른 깻잎의 잔류농약 제거율 연구. 한국식품과학회지, **35**(4), 586-590 (2003).
3. 농약사용지침서. 농약공업협회 (2005).
4. 고광용, 이용재, 원동준, 박혜진, 이규승: 들깻잎의 재배 및 저장기간 중 Procymidone 및 Bifenthrin의 잔류량 변화. 한국환경농학회지, **22**(1), 47-52 (2003).
5. 식품공전. 식품의약품안전청 (2005).
6. 양용식, 서정미, 김종필, 오무술, 정재근, 김은선: 광주지역에서 유통되고 있는 수입 농산물의 잔류농약 실태조사. J. FDHyg. Safety, **21**(2), 52-59 (2006).
7. 국립농산물품질관리원: 농식품 안전안심 서비스 분석통계 2005년도 조사실적. (http://www.safeq.go.kr/info/satis/mar_satis01.asp.).
8. 식품 등의 수거·검사 결과. 식품의약품안전청 (2005).
9. 식품 등의 수거·검사 결과. 식품의약품안전청 (2006).
10. Lee, M. G.: Reduction of Chlorpyrifos and Fenitrothion Residues in Red Pepper Peel by Washing and Drying. Food Sci. Biotechnol., **10**(4), 429-432 (2001).
11. 작물의 생산단계 잔류농약 허용기준 설정 연구 최종보고서. 충남대학교 (2003).
12. 최규일, 성기용, 정태균, 이주환, 허장현, 고광용, 이규승: 방울토마토 중 Dichlofluanid 및 Iprodione의 생산단계별 잔류농약 경시변화. 한국환경농학회지, **21**(4), 231-236 (2002).
13. 조영채: 채소류에 살포된 유기인제 농약 잔류성분의 경시적 변화. 충남대 석사학위논문 (1999).
14. Kang, S. M. and Lee, M. G.: Fate of Some Pesticides during Brining and Cooking of Chinese Cabbage and Spinach. Food Sci.Biotechnol, **14**(1), 77-81, (2005).
15. Lee, M. G. and Chun, M. W.: Leaching of Pesticide Residues during Juicing of Kale Crop. Food Sci. Biotechnol., **12**(6), 603-606 (2003).
16. Lee, M. G. and Lee, S. R.: Removal of EPN Residues in Washing and Cooking Precesses of Chinese Cabbage and Radish. Food and biotechnology, **4**(3), 207-211 (1995).
17. Tomilin, C.: The pesticide manual, BCPC 13th edition (2003).
18. 김영숙, 박주황, 박종우, 이영득, 이규승, 김장억: 상추의 생산단계별 Chlorpyriphos 및 Procymidone의 잔류허용기준 설정. 한국환경농학회지, **21**(2), 149-155 (2002).
19. 이용재, 고광용, 원도준, 길근환, 이규승: 복숭아의 재배 및 저장기간 중 Procymidone, Chlorpyrifos 및 Cypermethrin의 잔류량 변화. 한국환경농학회지, **22**(3), 220-226 (2003).
20. 송낙수, 조영채: 채소류에 살포된 유기인제 농약 잔류성분의 경시적 변화. Res. Rep. Env. Sci. Tec., **17**, 63-78 (1999).
21. 차경숙, 임채원, 김성준, 정인철, 문윤희: 시금치에 부착시킨 Captan의 제거에 관한 연구. 한국영양식량학회지, **24**(2), 214-218 (1995).
22. 양용준, 박권우, 정진철: 수확 전후 요인이 잎상추의 저장수명 및 품질에 미치는 영향. Korean J. Food Sci. Technol., **23**(2), 133-140 (1991).
23. Cabras P. and Angioni A.: Pesticide residues in grapes, wine, and their processing products. J. of Agric. Food Chem, **48**(4), 967-973 (2000).
24. Krol WJ and Arsenault TL.: Reduction of pesticide residues on produce by rinsing. J. of Agric. Food Chem., **48**(11), 4666-4670 (2000).
25. 이희동, 유오종, 임양빈, 권혜영, 진용덕, 김진배, 김윤한, 박승순, 오경석,고성림, 김태화, 조재관, 정근욱, 경기성: 재배환경, 품종 및 가공 방법에 따른 고추와 고춧잎 중 농약의 잔류특성. 농약과학회지, **10**(2), 99-106 (2006).
26. 남상민, 이혜란, 이종미: 깻잎장아찌 제조과정 중의 잔류농약 제거 효과 연구. Korean J. Food Culture, **18**(6), 562-568 (2003).
27. Ko, K. Y.: Residual pattern of some pesticides in perilla leaf and grape during the period of cultivation and storage. Degree of master thesis, Chungnam National University (2002).

28. 고광용, 김금희, 이규승: 포도의 재배 및 저장기간 중의 Procymidone 및 Chlorothalonil의 잔류량 변화. 한국환경농학회지, **23**(1), 47-51 (2004).
29. 박종우, 주리아, 김장억: 배추김치의 담금 및 숙성과정 중 유기인계 농약의 제거. J. Fd Hyg. Safety, **17**(2), 87-93 (2002).
30. 제갈성아, 한영선, 김성애: 쌀과 배추의 세척 및 가열에 의한 유기인계 농약의 제거 효과. Korean J. Soc. Food Sci., **16**(5), 410-415 (2000).