J.Fd Hyg.Safety 20(2), 114-117 (2005)

CaO (scallop-shell powder)를 이용한 방울토마토 중 잔류농약 제거

이범길*/**・신동빈**・하상도*/†
*중앙대학교 식품공학과, **한국식품연구원 식품분석평가연구팀

Removal Efficiency of Residual Pesticides in Mini-Tomatoes by Using CaO (scallop-shell powder)

Beom Gil Lee*/**, Dong Bin Sin** and Sang-Do Ha*/†
*Department of Food Science and Technology, Chung-Ang University, Ansung 456-756, Korea
**Division of Food Analysis and Evaluation, Korea Food Research Institute
(Received June 13, 2005; Accepted June 21, 2005)

ABSTRACT − Although the removal efficiency of residual pesticides using tap water were ranged from -1.25 to 13.27%, the removal efficiencies of residual pesticides using both powder CaO and liquid CaO were 5.16~17.61, 8.7~41.59%, respectively. And those results showed much higher residual effect of the CaO washing than tap water washing. Natural CaO made by burning of scallop-shell considered to be a good reducing agent for pesticides. Furthermore, liquid CaO showed much higher removal efficiency than powder CaO. However, powder CaO also can be used as a good natural eliminator of pesticides in Mini-Tomato.

Key words: washing solutions, removal efficiency, residual pesticides, CaO (scallop-shell powder)

국민의 생활수준 향상으로 식품에 대한 인식이 먹거리 확보와 양에서 위생과 안전성으로 변하는 추세에 있다. 뿐만 아니라, 식생활에서는 웰빙과 관련되어 가공식품보다는 자연식품을 선호하고 유기농식단의 필요성이 강조되고 있다. 이에 생산자들은 무농약, 저농약, 유기농 제품을 생산하는데 모든 관심이 집중되어지고 있으며, 소비자들은 보다 안전한 식품을 먹기를 원하고, 이를 실현할 수 있는 방법 개발에 많은 관심을 기울이고 있다.

그러나 인구 증가에 따라 부족한 식량난을 극복할 농약의 사용은 어쩔 수 없는 선택이다. 농약은 병충해를 방제하여 농산물의 증산에 큰 구실을 하였지만, 농약에 오염된 농작물이나 이들을 섭취한 식용동물을 통하여 장기간에 걸쳐 인체에 흡수되면 만성중독을 일으킬 수 있기 때문에 식품위생상 그 잔류는 대단히 큰 문제이다.[1] 식품의약품안전청에서 1999년부터 2003년까지 국내 유통 농산물을 대상으로 잔류농약 모니터링을 실시한 결과, 총 1,976건중 199건(10.1%)에서 농약이 검출되었고, 허용기준을 초과한 부적합 건수는 1.06%에 해당된다고 발표했다.[2] 이러한 농산물을 섭취하는 소비자는 보다 안전한 섭취를 위해서 잔류농약을 제거할 수 있는 방법을 모색하거나 세척제를 구입하여 사용하고 있다.

식품에 남아있는 잔류농약은 시간이 경과함에 따라 자연적으로 소실될 뿐 아니라, 수세, 다듬기, 데치기, 가열 등 조리 및 가공 과정에 의해 많은 양이 제거되는 것으로 알려져 있다.[3),4)] 그러나 이러한 가공 공정을 거치지 못하는 과일이나 채소류는 수세나 세제를 사용하여 제거를 해야 하는데, 가정이나 음식점에서는 대개 세제를 이용하여 잔류농약을 제거하고 있다.

잔류농약을 제거할 수 있는 방법으로 감광제에 의한 광분해 촉진에 관한 연구사례가 있고, 광촉매체 TiO_2를 이용한 가스 상태의 acetaldehyde의 광산화적인 분해 및 증기상태의 benzene과 응축상태의 stearic acid의 광촉매적인 산화가 보고되었다.[5] 또한 수세 방법에 따른 잔류농약 제거율에 대한 연구[6]도 발표된 바 있으며, 여러 화학물질인 세제를 이용한 잔류농약 제거 제품도 생산되고 있다. 그러나 소비자는 세제가 화학물질이라는 점에서 안전성을 의심하고 있다. Scallop (Patinopecten yessoensis, 참가리비) shell은 식품첨가물, 회반죽, 포장재 등으로 재활용되어 여러 용도로 사용되지만 내장으로부터의 중금속 유출로 인한 불쾌취, 토양오염과 같은 환경오염을 야기시켜 대부분이 쓰레기로 간주되어진다. 이러한 scallop shell의 주성분인 탄산칼슘($CaCO_3$)은 700℃ 이상에서 열처리했을 때 CaO (calcium oxide, 산화칼슘)로 전환되는데, 이 shell powder가 bacteria에 대하여 강한 살균력을 보인다는 연구가 다수 보고되고 있다.[7] CaO는

†Author to whom correspondence should be addressed.

석회 ? 생석회라고도 하며 수분 포집제로서의 건조제, 석회 플라스터, cement, 토양개량제, 식품첨가물 등 다양한 용도로 사용되어지며 공기 중에서 용이하게 탄산가스를 흡수하여 탄산칼슘이 된다. 열처리로 살균력을 가지게 되는 scallop shell powder는 살균제로도 쓰이며 환경오염을 줄이는 폐기물 재활용 측면에서 활용 시 의미는 매우 크다고 하겠다.

이에 본 연구에서는 화학물질을 이용한 세척제가 아닌 천연 물질인 조개류를 태워 얻은 CaO를 활용한 세척제로서의 잔류농약 제거 효과를 파악하여 소비자가 원하는 천연물질 세척제를 개발하고자 한다.

재료 및 방법

실험재료

본 실험에 사용된 시료는 2005년 4월에 대형할인마트에서 판매중인 방울토마토를 구입하였고, 구입한 시료는 유기인계 농약 8종에 대한 잔류농약을 검사하여 무농약으로 판정된 제품만을 사용하였다.

시약 및 농약

잔류농약 분석에 사용된 acetone, dichloromethane, hexane, sodium sulfate, sodium chloride는 특급시약을 사용하였고, 물은 3차 증류수를 사용하였다.

표준물질로 사용한 유기인계 8종 농약의 순도와 제조 농도는 Table 1과 같고, 이 표준 용액을 다시 acetone 10 ml로 희석하여 일정한 농도가 되도록 하여 사용하였다.

Table 1. Concentrations of standard solutions

Pesticides	Concentration (ppm, μg/ml)	Purity (%)
Acephate	1,000	98.0
Azonphos-methyl	1,010	98.0
Dichlorvos	1,030	98.5
EPN	1,010	98.9
Fenthion	1,000	92.5
Fenitrothion	1,010	98.0
Parathion-methyl	1,010	98.5
Parathion	1,020	99.5

분석기기

GC는 Hewlett Packard사의 6890 series(CA, USA)로써 HP 6890 series auto injector를 설치 사용하였고, 검출기는 Nitrogen phosphorus detector(NPD)를 사용하였다. 컬럼은 Ultra-1(50 mm×0.3 mm×0.52 μm, Agilent Co., CA, USA)을 사용하였다.

시료의 전처리

3차 증류수에 100배 희석시킨 표준농약 mixture 용액에 방울토마토를 12시간 동안 담구어 1회 농약을 부착시켰다. 미니 그물 바구니에 담아 상온에서 물기가 제거될 때까지 건조시켰다.

세척방법

일본에서 시판중인 CaO로만 구성된 가루(powder)제품 安心やさい(サ?フセう(株), Tokyo, Japan) 0.5g을 3차 증류수 1L에 용해시킨 용액과 CaO로만 구성된 액체(liquid)제품 Surfliquid (Ioncoporation, Sendai, Tokyo, Japan) 7.5 ml를 3차 증류수 1L에 첨가한 용액을 사용하였다. 예비실험 결과, 세척시간은 5분, 사용 농도는 위에서 제시한 최적 농도를 사용하였다(data not shown).

검액의 조제

농약의 부착 및 세척이 완료된 시료를 약 10 g씩 teflon 마개가 달린 300 ml 삼각 flask에 취하여 식품공전[8]을 참고하여 Fig. 1과 같이 처리하였다. 즉 시료를 grinding하여 acetone 100 ml를 가하여 shaking시킨 다음, p-ether와 dichloromethane으로 교반, 추출한 뒤 sodium sulfate를 이용하여 탈수한 후 여과하였다. 이 여과액을 감압 농축한 다음, 20% acetone in hexane 2 ml로 정용하여 최종 시험용액으로 하였다.

Sample (10g)
↓ ← add acetone 100mℓ
Shaking for 30min
↓
Filtration (Whatman No.1)
↓ ← add *p*-ether 100mℓ
& dichloromethane 100mℓ
Shaking for 1min
↓ ← add saturated sodium chloride 100mℓ
& sodium sulfate 20g
Filtration (Whatman No.1)
↓
Concentration
↓ ← dissolve in 20% acetone in hexane
Sample solution

Fig 1. Flow diagram for sample preparation.

농약의 측정 방법 및 조건

검액은 GC-NPD (Gas chromatography-Nitrogen phosphorus detector, Hewlett packard, CA, USA)로 측정하였는데, 시료 및 표준용액을 각 1μℓ씩 주입하여 외부표준법으로

정량하였으며, 그 측정조건은 Table 2와 같다.

Table 2. Operational condition of GC-NPD

Specification	Operating condition
Column	Ultra-1 (50 m × 0.32 mm × 0.52 μm)
Carrier gas	He (1.0 ml/min)
Oven	
init. temp. & time	120°C, 2 min
ramp rate	10°C/min-210°C, 5 min-5°C/min
final temp. & time	280°C, 20 min
Injector temp.	260°C
Splitless made	H_2-3.5 ml/min, air-60 ml/min

결과 및 고찰

세척방법에 따른 잔류농약 제거 효과

초기 잔류량은 Table 3과 같이 우리나라 과일/야채 농약검사 시 사용하는 유기인계 8종 표준농약을 10 ppm 정도의 농도로 희석한 용액에 시료를 담구어 꺼낸 뒤, 측정한 결과 parathion의 7.597 ppm과 같은 높은 잔류량에서 dichlorvos의 0.113 ppm과 같은 낮은 양까지 넓은 범위에서 다양하게 잔류하였다. 이처럼 각 농약 별로 함유량이 다르게 나타나는 것은 표준시약마다 용해도가 다르기 때문에, 증류수에 대한 수용성 차이로 추정할 수 있다. 이러한 이유로 acephate는 검출이 되지 않았고, dichlorvos의 함량이 두드러지게 낮은 이유는 휘발성이 높기 때문에 시료 전처리 과정 중에 손실이 일어난 것으로 판단된다.[9]

Tap water 세척은, 전반적으로 13.27% 이하의 농약제거를 나타내었다. 특히 EPN은 무처리 시료보다 오히려 높은 수치가 나왔으나, tap water에서의 세척효과는 없는 것으로 확인되었다. 농약에 따라 제거 효과 차이가 있는데, 이는 농약의 물리·화학적 특성과 식품표면의 왁스층의 유무, 굴곡 등 형태적 특성의 차이에 기인한 것으로 사료된다.[6]

Liquid CaO 세척은 tap water과 powder CaO 세척보다 훨씬 높은 농약 제거율을 보였다. 특히 dichlorvos는 41.59%가 제거되어 liquid CaO에 의해 가장 높은 제거가 잘되는 농약이었으며, azonphos-methyl은 다음으로 높은 29.50%가 제거되었고, parathion-methyl은 23.97%, EPN은 21%, fenthion은 11% 제거되었다. 그러나 parathion에서는 tap water 세척과 농약 제거 능력에 차이가 없어 liquid CaO는 parathion을 제외한 나머지 7개 농약에 대해서만 높은 제거율을 보였다.

Powder CaO 세척은 liquid CaO 세척보다 다소 떨어지는 농약 제거율을 보였지만, tap water로 세척한 경우보다는 dichlorvos를 제외한 나머지에서 정도차이는 있지만 높은 제거율을 보였다. Azonphos-methyl은 17.61%로 가장 높은 제거율을 보였고, 다음이 13.27%의 dichlorvos로서 대부분 10% 선의 농약 제거효과를 보였다. 그러나 EPN에 대해서는 5%의 낮은 농약제거 효과를 보였다. 또한 유기염소계 농약 chlorothalnil에 대한 powder CaO 세척효과를 측정한 결과 2.0 ppm이 잔류하는 토마토에 대해 tap water 세척은 1.5 ppm, powder CaO (0.5 g/L)가 1.3 ppm의 잔류량을 보여, 농약 제거 효과를 보였다(data not shown). 본 CaO는 pH 11 정도의 alkali 세제로서 잔류농약의 세척이 알칼리세제에서 많은 제거율을 보인다는 Lee 등[5]의 연구와 일치한다.

결론적으로 powder CaO 세척은 dichlorvos, parathion을 제외한 나머지 5개 유기인계농약에 대한 높은 제거효과를 보였다.

Table 3. Removal rates of pesticides in mini tomato by various washing methods (unit: ppm[1] (%)[2])

Pesticides	Initial level of pesticides	Tap water washing	Liquid CaO washing	Powder CaO washing
Acephate	ND	ND	ND	ND
Azonphos-methyl	3.214	2.999 (6.69)	2.266 (29.50)	2.648 (17.61)
Dichlorvos	0.113	0.098 (13.27)	0.066 (41.59)	0.098 (13.27)
EPN	4.400	4.455 (-1.25)	3.476 (21.00)	4.173 (5.16)
Fenthion	6.568	6.046 (7.95)	5.844 (11.02)	5.773 (12.10)
Fenitrothion	6.392	5.806 (9.17)	4.897 (23.39)	5.681 (11.12)
Parathion-methyl	5.274	4.718 (10.54)	4.010 (23.97)	4.710 (10.69)
Parathion	7.597	6.929 (8.79)	6.936 (8.70)	6.633 (12.69)

[1] ppm : remaining contents of residual pesticides after washing.
[2] % : removal rate of residual pesticides.
Amount of sample: 10.03 g.
Washing time: 5 min.
Washing frequency: 1 time.
ND : not detected.

국문요약

대표적 8개 유기인계 농약에 대한 tap water 세척의 제거효과인 -1.25~13.27%에 비해 powder CaO와 liquid CaO 세척은 각각 5.16~17.61, 8.7~41.59%로 매우 높은 농약제거 효과를 보였다. 조개껍질을 연소시켜 얻은 천연 CaO는 잔류농약 세척제로 사용하기에 적합하다고 사료되며, 특히 액체가 가루에 비해 농약제거제로 더욱 효과적인 것으로 나타났다. 그러나 가루제품 역시 tap water로 세척 한 것에 비해서는 다소 높은 제거율을 보여 세척제로서의 사용이 가능한 것으로 판단된다. 이에 CaO 등을 활용한 천연물 세척제가 조속히 실용화되어 국민의 안전한 식탁을 지키는데 활용되어야 할 것이다.

참고문헌

1. Rho, K A., Kim, JH., Kim, H W., Lee, Y K., and Park, K M.: Simultaneous Determination of Various Pesticides (I): Analysis by GC with ECD and NPD Dual Detectors. Korean J. Food. Sci. Technol. 29, 427-431 (1997).
2. 임무역, 이강봉, 오금순, 정지윤, 이경진, 이상수, 최동미, 박건상, 황인균, 홍무기, 이철원 : 식품 중 잔류농약 모니터링 (1999~2003). 식품의약품안전청연구보고서 8. (2004).
3. Nam, S M., Lee, H R., and Lee, J M.: Removal Efficiency of Residual Pesticides During Processing of Perilla Jangachi Preparation. Korean J. Food culture 18, 562-568 (2003).
4. Choi, K J., Seong, K Y., Jeong, T G., Lee, J H., Hur, J H., Ko, K Y., and Lee, K S.: Dissipation and Removal Rate of Dichlofluanid and Iprodione Rdsidues on Greenhous Cherry Tomato. Korean J. Environ. Agricul. 21, 231-236 (2002).
5. Lee, J K., Kwon, J W., Ahn, K C., Park, J H., and Lee, J S.: Effect of Photosensitization on the Diminution of Pesticide Residues on Red Pepper. Korean J. Environ. Agricul. 19, 116-121 (2000).
6. Lee, J M., Lee, H R., and Nam, S M.: Removal Rate of Residual Pesticides in Perilla Leaves with Various Washing Methods. Korean J. Food Sci. Technol. 35, 586-590 (2003).
7. Sawai, J., Shiga, H., and Kojima, H.: Kinetic analysis of the bactericidal action of heated scallop-shell power. Inter. J. Food Microbiol. 71, 211-218 (2001).
8. Korea Food and Drug Administration: Food Code, Korea Food & Drug Administration, Korea. pp. 662-874 (2004).
9. Rho, K A., Kim, H W., and Lee, Y K.: Simultaneous Determination of Various Pesticides: Analysis Utilizing GC/MSD (SIM mode). Korean J. Food Sci. Technol. 30, 721-727 (1998).