J. Fd Hyg. Safety
Vol. 22, No. 4, pp. 300~305 (2007)

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

건조에 따른 채소중 잔류농약의 경시변화

남화정* · 곽영주 · 김철기 · 한영선 · 오세흥 · 장진섭 · 임수선 · 권성희 · 장승은 · 여은영 · 이은주 · 김순심 · 윤신원 · 박학수 · 고종명 · 김용희
인천광역시보건환경연구원 농산물검사소

Residual Patterns of Pesticides on Vegetables During Drying Process

Hwa-Jung Nam*, Young-Ju Kwak, Chul-Gi Kim, Young-Sun Han, Se-Heung Oh, Jin-Seob Jang, Soo-Sun Lim, Sung-Hee Kwon, Seung-Eun Jang, Eun-young Yeo, Eun-Ju Lee, Soon-Sim Kim, Sin-Won Yoon, Hak-Su Park, Jong-Myeong Go, Yong-Hee Kim
Agricultural Products Inspection Center,
Incheon Metropolitan City Institute of Public Health and Environment Research
(Received august 3, 2007/Accepted December 15, 2007)

ABSTRACT – The purpose of this study is to examine changes in the residues of procymidone and diazinon in Chwinamul, pepper leaves, and young radish according to drying method. When the three vegetables were dried at room with air stream, the residues of procymidone and diazinon increased, but after being adjusted to reflect the decrease in water content of the vegetables, the residues declined by 10 to 83 percent. When they were dried in a oven, the residues of the pesticides in the vegetables also increased, but after being adjusted to reflect the drop in the water content, the residues decreased by 44 to 71 percent. According to the results, the residues of the pesticides mostly decreased after being adjusted to reflect the drop in the water content of the dried vegetables. Therefore, when judging dried agricultural products not only the decreased water content of dried vegetables but also other factors that affect pesticide residues during the drying process should be considered. This raises the need for additional research on such factors.

Key words: Drying, Pesticide residues, Vegetables, Procymidone, Diazinon

서 론

최근 인구의 급격한 증가에 따라 식량이 국가 안보에 직결되고 있는 현실에서 식량자원의 안정적 확보가 중요하다. 그러므로 병해충 및 잡초로부터 농작물을 보호하여 농업 생산물의 양적 증대를 이루기 위해서는 농약이 필수적이다. 또한 경제성장으로 인한 소비자의 소비 개념이 질적으로 우수한 농산물을 요구하고 있어서 품질을 향상시키기 위해서도 농약의 중요성은 더욱 높아지고 있다.[1)]

그러나 현재 사용하고 있는 대부분의 농약은 정도의 차이는 있으나 어느 정도의 독성을 가지고 있으므로, 이들을 잘못 사용하거나 잘못 다루면 농약 중독으로 인하여 각종 피해를 입게 된다. 농약의 인간을 비롯한 포유동물에 대한 독성은 급성독성과 만성독성으로 나누는데, 급성독성은 1회 독물 투여에 의한 생물 집단에 대한 독성을 말하며 만성독성은 오랜 기간 치사량이하로 반복적으로 투여하였을 때 조직 또는 생리적 이상을 초래하여 만성적으로 치사에 이르게 하는 독성을 의미한다.[2)]

농산물 중 잔류농약이 만성 독성의 문제로 대두되면서 우리나라에서는 DDT 등을 비롯하여 13종의 농약의 생산과 사용을 금지하였다. 또한 기타 농약에 대해서는 포유동물에 대한 만성중독의 유발시험 등 안전성 시험을 거쳐 그 농약성분이 잔류되어 있는 농산물을 사람이 일생 동안 섭취하여도 아무런 이상이 없는 일일섭취허용량(ADI), 식품 중 농약의 잔류허용기준(MRL) 및 농약안전사용기준 등을 설정하여 법적으로 규제하여 잔류농약에 의한 피해를 예방하고 있다.[1)]

국제적으로도 농약으로부터 식품의 안전성을 확보하기 위하여 식량농업기구와 세계보건기구에서 일일섭취허용량(ADI)을 설정하고 이를 토대로 CODEX와 각국에서 식품의 농약 잔류허용기준을 설정하여 시행하고 있다.[3)]

*Correspondence to: Hwa-Jung Nam, Incheon Metropolitan City Institute of Public Health and Environment Research, 18-4, Shinheung-dong 2ga, Incheon 400-102, Korea
Tel: 82-32-440-5463, Fax:82-32-440-5469
E-mail: nhjhoho@hanmail.net

현재 우리나라에서 농산물의 농약잔류허용기준이 설정되어 있는 농약은 380종이며[4] 식품의약품안전청, 각 시도 보건환경연구원 및 국립농산물품질관리원에서는 농산물의 잔류농약검사를 실시하여 농산물의 안전성을 확보하고 있다.

농림부 통계자료인 '2005 채소류 가공현황'을 보면 2005년 채소류 생산량은 9,584,000톤이며, 이 중에 건조채소가공제품 생산량이 약 12,500톤 정도를 차지하고 있다.[5] 그러나 농약잔류허용기준은 신선농산물 위주로 되어 있으며, 건조농산물은 고추, 양파, 파, 당근, 무(뿌리), 마 등에 대해서 8성분의 농약의 기준만 설정된 실정이다.[4,6] 건조농산물에 대한 잠정기준원칙이라 하여 기준이 설정되어 있지 않은 건조농산물 중에서 그 원료가 되는 신선농산물의 기준이 있는 경우는 신선농산물의 기준에 수분함량의 감량을 고려하여 적용하도록 하고 있다.[7] 그러나 건조 중에 농약 잔류량이 감소하였다는 보고와 건조 채소에서 높은 농약잔류량이 검출되었다는 보고 등이 있으므로[8-10] 수분함량의 감량만 고려할 것이 아니라 건조과정에서 일어날 수 있는 다양한 경우를 고려하여 종합적으로 고찰할 필요가 있다.

인천에서 최근 3년간 부적합율이 높은 채소는 쑥갓, 취나물, 참나물, 상추, 고춧잎 등으로 나타났으며 부적합율이 높은 농약은 procymidone, diazinon, endosulfan 등으로 나타났다.[11] 본 연구에서는 인천에서 부적합율이 높은 채소 중 데친 후 건조하여 유통되는 취나물, 고춧잎을 연구채소로 선정하였고, 우거지국의 재료로 사용되고 있는 건조한 무청을 대신할 수 있는 유사품종이면서 구입하기 용이한 열무를 임의로 추가하였다. 인천에서 부적합율이 높은 농약 중 procymidone, diazinon을 연구농약으로 선정하여 위에서 선정한 채소 중 건조과정에 따른 농약잔류량의 변화를 분석하여 건조채소가공품의 기준설정에 참고자료로 이용하고자 하였다.

재료 및 방법

시험작물 및 농약명

본 연구에 사용한 취나물, 고춧잎, 열무는 인천광역시 농산물도매시장에서 구입하여 실험하였으며, 작물에 처리한 농약은 프로시미돈 수화제(유효성분 procymidone 50%, 동방아그로, 서울, 한국),다이아지논 유제(유효성분 diazinon 34%, 성보화학주식회사, 고양시, 한국)이며, 시중농약상에서 구입하여 사용하였다.

표준용액 및 시약

농약표준품으로 procymidone은 Wako Pure Chemical Industries, Ltd(Osaka, Japan, 순도 99.0%)에서, diazinon은 Dr. Ehrenstorfer GmbH(Augsburg, Germany)에서 10 ng/μL 농도로 조제된 용액을 구입하여 사용하였다. 실험에 사용한 유기용매로서 acetonitrile 및 n-hexane은 Honeywell Burdick & Jackson사(Morristown, New Jersey, USA)에서 각 HPLC급 및 잔류농약시험용을, acetone은 Kanto Chemical Co., INC(Tokyo, Japan)에서 잔류농약시험용을 구입하여 사용하였다. Sodium chloride는 Junsei Chemical Co., Ltd(Tokyo, Japan)의 일급시약을 구입하여 사용하였다.

분석기기

GC-ECD(Gas Chromatograph-Electron Capture Detector)는 Agilent Technologies(Palo Alto, California, USA)의 6890N을 사용하여 잔류농약을 분석하였고, 기기조건은 Table 1과 같다.

농약침지 및 건조

일반적으로 취나물, 고춧잎, 열무 등의 잎이 있는 채소의 건조가공법은 끓는 물에 데쳐서 찬물에 냉각시킨 후 꼭 짜서 탈수시켜 자연건조하거나 열풍건조하는 것으로 알려져 있으므로[12] 본 연구도 데친 후 건조하는 방법을 택하였다.

실험에 사용한 취나물, 고춧잎, 열무는 사전에 모두 검사하여 procymidone, diazinon이 검출되지 않은 채소를 사용하였다. 취나물과 고춧잎은 비슷한 크기의 잎을 골라 엽병부분이 2 cm되게 잎부분만 잘라 사용하였고, 열무는 뿌리부분을 잘라낸 나머지를 모두 사용하였다. 각 시험농약을 물로 희석하여 10 ppm으로 조제한 용액에 각각의 시료를 30초동안 침지하였다. 10 ppm으로 조제한 이유는 각 농약의 사용방법대로 조제할 경우, 고농도이어서 효율적인 분석이 이루어지지 않으므로, 연구에 사용한 농약의 취나물, 고춧잎, 열무의 잔류농약기준 중 가장 높은 농도인, procymidone의 잔류허용기준인 5 ppm에서 두 배 높은 농도로 맞추어 임의로 조제하였다.

침지한 것을 건져내어 45° 각도로 세워 놓은 플라스틱 바구니에 올려 놓은 후 물기를 빼고 4시간동안 흄후드내에서 풍건시켰다. 풍건시킨 채소 200 g을 100°C의 끓는 물 3 L에 2분간 데쳤으나 고춧잎은 30초간 데쳤다. 데친

Table 1. GC operating condition for analysis of pesticide residues

Instrument	GC (Agilent 6890N with ECD)
Column	CP-sil 5CB 30 m (L)×0.32 mm (ID)×0.25 μm (Film thickness)
Carrier gas flow	N_2, 1.0 mL/min
Injector temp.	250°C
Detector temp.	270°C
Split ratio	50:1
Oven temp.	100°C (2 min)-10°C/min-180°C (5 min)-10°C/min -220°C (3 min)-10°C/min-240°C (2 min)-10°C/min -260°C (2 min)
Injection volume	1.0 μL
Injection mode	split mode

후 꼭 짜서 물기를 제거 후, 실내풍건과 열풍건조의 2가지 방법으로 건조시켰다. 실내풍건의 경우, 데친 채소를 플라스틱 바구니에 담아서 흄후드 내에 두고 4일간 건조하여 농약잔류량을 측정하였다. 열풍건조의 경우, 데친 채소를 호일에 담아서 건조기(80ºC)에서 4시간 동안 건조시켰다.

농약잔류량 측정

추출, 농축, 정제 등은 식품공전 제7. 9. 83)의 다종농약 다성분시험법[13]에 준하여 처리하였다. 시험작물 약 50 g을 정밀히 측정하여 혼합분쇄기로 충분히 갈은 후 acetonitrile 100 mL를 가하여 농약을 추출하였고, 40ºC의 수욕조 중에서 공기를 통과하면서 증발시킨 후 20% acetone 함유 Hexane을 가하여 농축시키고 후로리실 카트리지(Strata FL-PR Florisil cartridge, 1000 mg/6 ml, Phenomenex, USA)를 이용하여 정제하였다. 건조된 것은 약 10 g을 정밀히 측정하여 물 50 mL를 첨가하여 30분 동안 방치하여 불린 후 상기와 동일한 방법으로 전처리 하였다. 농약 잔류량 정량은 가스크로마토그래피(GC-ECD)를 사용하였다. 건조농산물의 잠정기준원칙[7]에 따라 건조 후의 농약 잔류량은 수분함량의 감량을 보정하여 계산하였다.

결과 및 고찰

검량선의 작성

Procymidone, Diazinon의 농도를 정량하기 위하여 표준용액 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm의 농도를 조제하여 GC-ECD

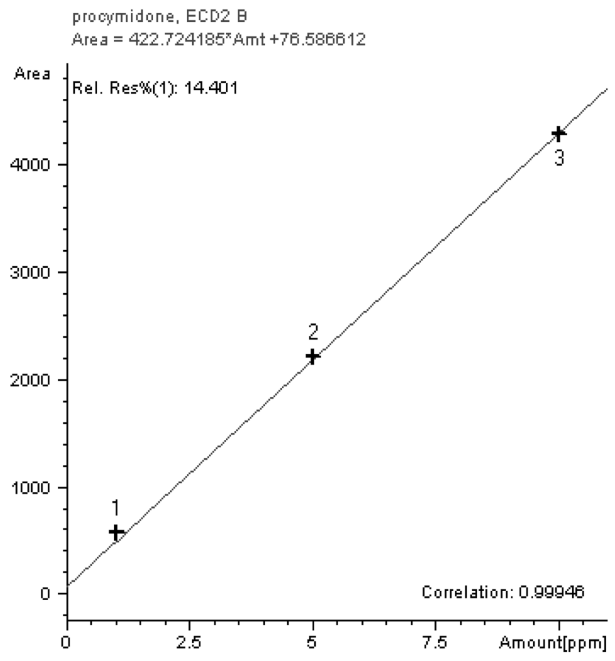

Fig. 1. Calibration curve of procymidone.

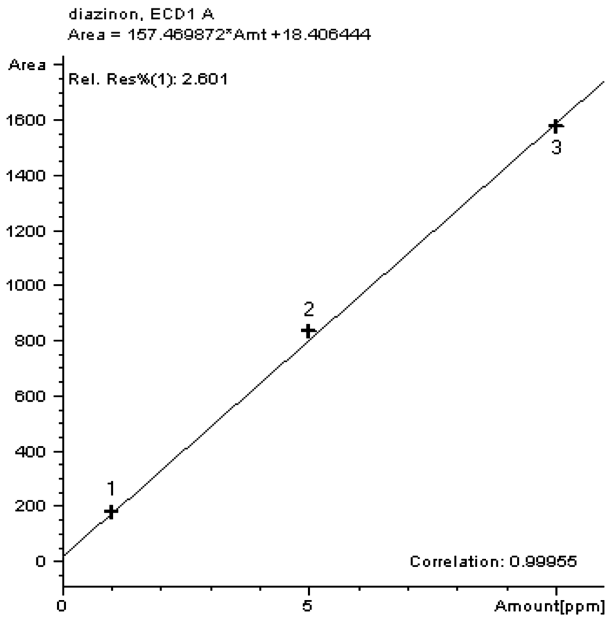

Fig. 2. Calibration curve of diazinon.

에서 Area값을 측정하여 검량선을 작성한 결과, 모두 직선성을 나타내었으며 r^2값은 Procymidone 0.99946, Diazinon 0.99955로 나타났다.

회수율 실험 및 검출한계

회수율을 계산하기 위해 농약이 처리되지 않은 무처리 시료에 0.2 mg/kg 농도로 시험 농약을 처리하고 앞의 실험방법에 따라 전처리한 후 분석하여 구한 회수율은 procymidone 99.54±2.93, diazinon 134.85±3.78%였으며 검출한계는 procymidone 0.0032, diazinon 0.0032 ppm이었다. 또한 변이계수는 procymidone 2.9, diazinon 2.8을 나타내어 농촌진흥청의 잔류농약분석기준인 회수율 70%이상, 변이계수 10% 미만을 만족시켜서 분석방법이 적합함으로 판단되었다[14]

농약 잔류량의 변화

농약침지 직후의 잔류량은 procymidone은 3.38~6.71 ppm, diazinon은 2.12~3.74 ppm을 나타내었다.

실내풍건 방법으로 건조시킨 것은 건조 후 procymidone은 잔류량이 20.60~30.07 ppm으로 증가하였고, diazinon은 5.63~23.68 ppm으로 증가하였다. 그러나 건조과정 중 수분증발로 인하여 상대적으로 잔류량이 증가할 수 있기 때문에 Lee 등[15]에서 적용한 무게감소비를 본 연구에서도 적용하여 수분함량 대신에 사용하였다. 무게감소비는 (건조전의 무게/건조후의 무게)로 계산하였으며 보정한 잔류량은 <(건조후의 잔류량/무게감소비)*100/농약침지직후의 잔류량>으로 우선 잔류율을 구한 후, 환산하여 계산하였다. 무게감소비와 보정한 잔류량은 Table 2에서 제시하였다.

보정한 잔류량으로 잔류율을 계산하면 procymidone은 실내풍건으로 잔류량이 43~72% 감소하였으며, diazinon은 10~83% 감소하였다(Fig. 3, 4).

정 등[1]에 의하면 농약은 온도, 습도, 바람 등의 영향으로 증발 및 분해된다고 하였다. 그러므로 본 연구에서도 실내풍건으로 인하여 농약이 온도, 습도, 바람 등의 원인으로 증발, 분해되어 감소한 것으로 사료된다. Lee 등[15]에 의하면 고춧잎이 데친 후 건조에 의해 alpha-cypermethrin 등 5종의 농약이 86~98%의 잔류농약 경감을 보였다고 보고하여 본 연구결과와 정도의 차이는 있어도 감소하는 경향은 같은 것으로 나타났다.

농약잔류량은 작물체의 표면적이 클수록 농약이 부착할 수 있는 부위가 넓어서 잔류량이 많게 되므로[16] 취나물, 고춧잎, 열무의 표면적 차이로 인하여 각 채소간의 잔류량이 차이를 나타난 것으로 사료된다. 또한 농약잔류량은 채소의 표면도 영향을 주어 표면이 거친 작물이나 털이

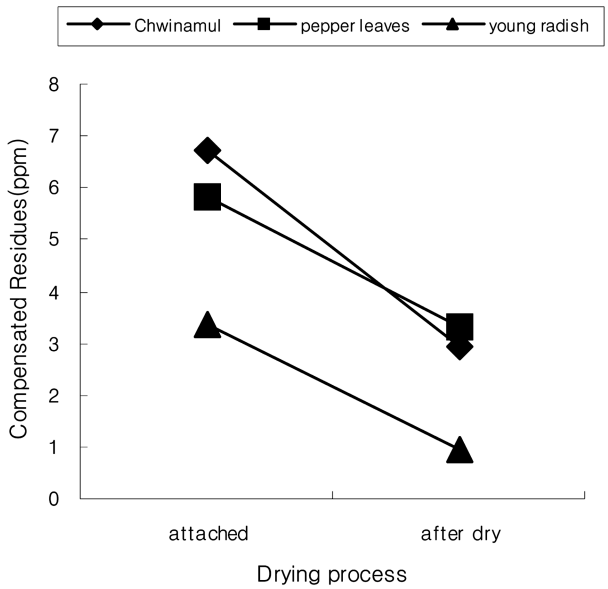

Fig. 3. Changes in the residue of procymidone in vegetables dried at room with air stream after the decrease in the water content of the vegetables was reflected.

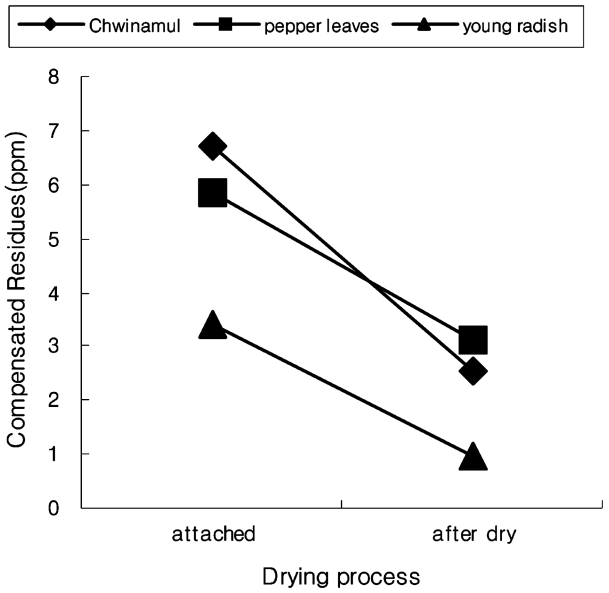

Fig. 5. Changes in the residue of procymidone in vegetables dried in a oven after the decrease in the water content of the vegetables was reflected.

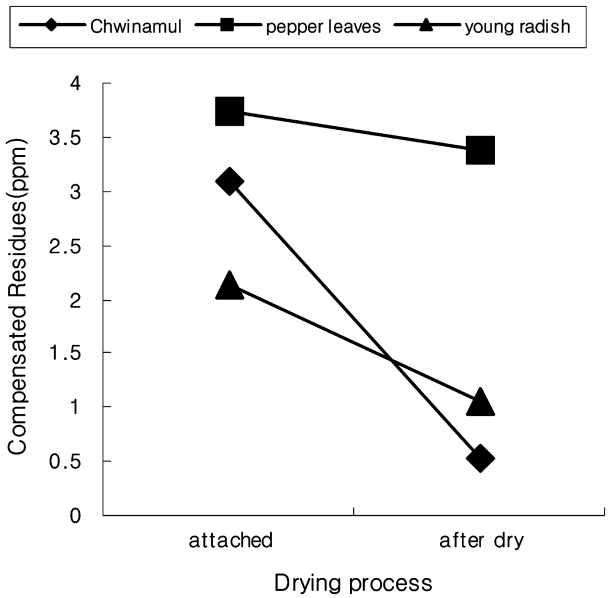

Fig. 4. Changes in the residue of diazinon in vegetables dried at room with air stream after the decrease in the water content of the vegetables was reflected.

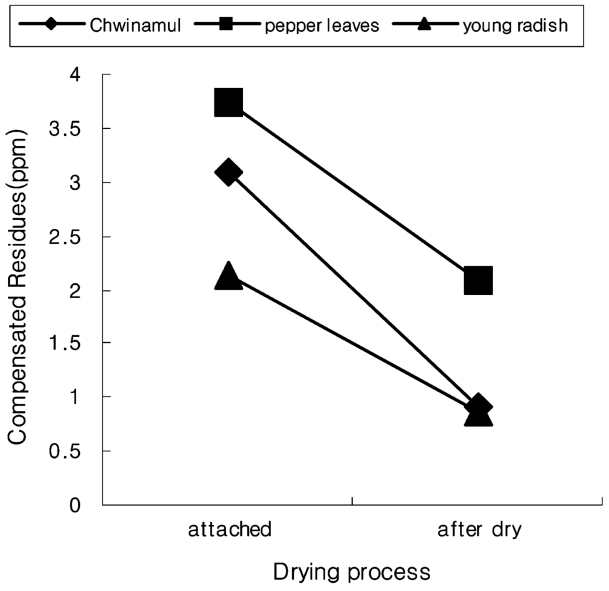

Fig. 6. Changes in the residue of diazinon in vegetables dried in a oven after the decrease in the water content of the vegetables was reflected.

있는 경우 부착량이 많아져 잔류가 많아지므로[17], 각 채소의 표면상태도 영향을 끼쳤을 것이라 사료된다.

Procymidone에 비해 diazinon이 증기압이 더 높은데, 증기압이 높을 수록 증발이 잘 일어나 휘발성이 높으므로, 증기압도 농약잔류량에 영향을 주었으리라 사료된다.

실내풍건에서는 농약의 증기압, 채소의 표면과 표면적, 온도, 습도, 바람이 복합적으로 작용하여 잔류량의 차이를 유발한 것으로 판단된다.

열풍건조 방법으로 건조시켰을 때 procymidone, diazinon은 잔류량이 각각 21.31~27.95, 8.43~18.46 ppm으로 증가하였다. 이 결과 또한 실내풍건 건조방법처럼 무게감소비를 계산하여 보정한 잔류량으로 Table 3에서 제시하였다. procymidone은 잔류량이 47~71%, diazinon은 44~70% 감소하였다(Fig 5, 6).

Min 등[9] 및 서[8]의 연구에서 procymidone 등 농약잔류량이 열풍건조시 제거되었다고 보고하였는데, 본 연구에

Table 2. Pesticides residue and weight reduction ratio in vegetables dried at room with air stream

vegetables	pesticides		attached	after dry
Chwinamul	procymidone	residue (ppm)	6.71±0.25	27.81±5.25
		weight reduction ratio	-	9.5
		compensated residue (ppm)	-	2.95
	diazinon	residue (ppm)	3.08±0.86	5.63±3.02
		weight reduction ratio	-	10.6
		compensated residue (ppm)	-	0.52
pepper leaves	procymidone	residue (ppm)	5.84±0.36	30.07±5.59
		weight reduction ratio	-	9.0
		compensated residue (ppm)	-	3.33
	diazinon	residue (ppm)	3.74±1.25	19.78±3.65
		weight reduction ratio	-	5.9
		compensated residue (ppm)	-	3.37
young radish	procymidone	residue (ppm)	3.38±0.13	20.60±1.77
		weight reduction ratio	-	21.9
		compensated residue (ppm)	-	0.94
	diazinon	residue (ppm)	2.12±0.43	23.68±0.05
		weight reduction ratio	-	22.5
		compensated residue (ppm)	-	1.06

Table 3. Pesticides residue and weight reduction ratio in vegetables dried in a oven

vegetables	pesticides		attached	after dry
Chwinamul	procymidone	residue (ppm)	6.71±0.25	27.95±3.31
		weight reduction ratio	-	11.0
		compensated residue (ppm)	-	2.55
	diazinon	residue (ppm)	3.08±0.86	8.43±2.76
		weight reduction ratio	-	9.2
		compensated residue (ppm)	-	0.92
pepper leaves	procymidone	residue (ppm)	5.84±0.36	21.31±1.50
		weight reduction ratio	-	6.9
		compensated residue (ppm)	-	3.10
	diazinon	residue (ppm)	3.74±1.25	12.96±0.46
		weight reduction ratio	-	6.2
		compensated residue (ppm)	-	2.09
young radish	procymidone	residue (ppm)	3.38±0.13	22.65±1.77
		weight reduction ratio	-	22.9
		compensated residue (ppm)	-	0.98
	diazinon	residue (ppm)	2.12±0.43	18.46±2.35
		weight reduction ratio	-	21.4
		compensated residue (ppm)	-	0.87

서는 Min 등[9] 및 서[8]의 연구에서보다 더 높은 온도인 80°C에서 건조하였기 때문에 고열로 인한 분해가 더 이루어졌을 것으로 보인다. 그리고 열풍건조에서도 농약종류와 채소간의 농약잔류량이 차이를 나타내었는데 이 또한 채소의 표면과 표면적, 농약의 증기압, 바람, 열이 복합적으로 작용하였으리라 사료된다.

결론적으로 데친 후 건조하는 과정에서 채소중의 농약잔류량은 대부분 수분함량의 감량을 고려한 값이 감소하는 것으로 나타났다. .그러므로 건조농산물의 기준을 단순히 신선농산물의 기준에다 수분함량의 감량만 고려하여 설정할 것이 아니라 건조과정 중 농약잔류량에 영향을 미치는 여러요인을 고려한 추가연구가 필요하다고 판단된다.

요 약

본 연구는 취나물, 고춧잎, 열무를 대상으로 건조에 따른 procymidone, diazinon의 잔류량의 경시적 변화를 연구할 목적으로 수행되었다.

실내풍건 방법으로 건조하는 경우, procymidone, diazinon의 잔류량이 증가하지만 수분함량의 감량을 고려하여 보정하면 10~83% 감소하였고, 열풍건조 방법으로 건조하는 경우도 농약 잔류량은 증가하여도 수분함량의 감량을 고려하여 보정하면 44~71% 감소하였다.

이 결과에 의하면, 건조에 의하여, 수분 보정한 농약잔류량이 대부분 감소하므로 건조농산물을 판정함에 있어 단순히 신선농산물의 기준에서 수분함량의 감량을 고려하여 기준 적용할 것이 아니라 건조과정 중 농약잔류량에 영향을 미치는 여러요인을 고려한 추가연구가 필요하다고 판단된다.

참고문헌

1. 정영호,김장억,김정한,이영득,임치환,허장현: 최신 농약학. 시그마프레스, pp. 5-7, 267-294 (2003).
2. 홍무기: 농약학총론. 2006 식품중잔류농약분석과정, 한국보건복지인력개발원(2006).
3. 권순덕.: 취나물 재배기간 중 잔류농약의 경시적 변화. 한밭대학교 산업대학원 석사학위 논문, 한밭대학교 (2004).
4. 식품의약품안전청: 식품의약품안전청 고시 제 2006-55호, 식품의 기준 및 규격 중 개정, (2006. 12. 01.).
5. 농림부: 농림부 통계자료, 2005 채소류가공현황(2006).
6. 식품의약품안전청: 식품의약품안전청 고시 제 2006-15호, 식품의 기준 및 규격 중 개정, (2006. 4. 20.).
7. 식품의약품안전청: 건조농산물에 대한 잔류농약 잠정기준 적용원칙 알림, 잔류화학물질팀 -11989, (2006. 11. 02.).
8. 서희재: 고추가공중의 잔류농약 함량변화에 관한 연구. 숙명여자대학교 석사학위논문, 숙 명여자대학교(1997).
9. Min, P. K and Min, Y. K.: The changes in pesticide residues of red pepper with time and drying methods. *Jour, Agr. Sci. Chungbuk Nat'l Univ* **15**, 23-37 (1998).
10. Kim, K. I., Kim, H. T., Kyung, K. S., Jin, C. W., Jeong, C. H., Ahn, M. S., Sim, S. W., Yun, S. S., Kim, Y. J., Lee, K. G., Lee, K. D., Lee, W. J and Lim, J. B.:Monitoring of pesticide residues in peppers from farmgate and pepper powder from wholesale market in Chungbuk area and their risk assessment. *Pesti. Sci* **10**(1), 15-21 (2006).
11. Jeon, J. S., Kwon, M. J., Oh, S. H., Nam, H. J., Kim, H. Y., Go, J. M. and Kim, Y. H.: A survey on the pesticide residues on agricultural products on the markets incheon area from 2003 to 2005. *Kor. J. Environ. Agric* **25**(2), 180-189 (2006).
12. National Horticultural Research Institute: Home page(http://www.nhri.go.kr).
13. 식품의약품안전청: 식품공전(별책). pp. 263-269 (2005).
14. 농촌진흥청. 농촌진흥청고시 제 2006-7호. 농약의 등록시험 기준과 방법 (2006. 4. 17.).
15. Lee, H. D., You, O. J., Ihm, Y. B., Kwon, H. Y., Jin, J. D., Kim, J. B., Kim, Y. H., Park, S. S., Oh, K. S., Ko, S. L., Kim, T. H., Noh, J. G., Chung, K. Y and Kyung, K. S. Residual characteristics of some pesticides in/on pepper fruits and leaves by different types, growing and processing conditions. *Pesti Science* **10**(2), 99-106 (2006).
16. 국립농산물품질관리원: Home page(http://www.naqs.go.kr).
17. Bayer CropScience-Korea: Home page(http://bayercropscience.co.kr).