J. Fd Hyg. Safety
Vol. 25, No. 2, pp. 91~99 (2010)

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

시금치의 생육, 저장기간 및 세척에 따른 잔류농약 분해특성

서정미 · 하동룡 · 이향희 · 오무술 · 박종진[1] · 신현우[2] · 김은선*
광주광역시 보건환경연구원, [1]광주광역시 상수도사업본부 수질검사소, [2]광주광역시 농업기술센터

The Degradation Patterns of Two Pesticides in Spinach by Cultivation, Storage and Washing

Jungmi Seo, Dongryong Ha, Hyanghee Lee, Musul Oh, Jongjin Park[1], Hyeonwo Shin[2], and Eunsun Kim*
Public Health and Environment institute of Gwangju,
[1]Water Quality Research Institute of Gwangju, [2]Gwangju Agriculture Technology Center
(Received November 17, 2009/Revised December 13, 2009/Accepted May 17, 2010)

ABSTRACT – Two pesticides commonly used in spinach were subjected to a field residue trial to ensure safety of terminal residues in the harvest. The residual patterns of two pesticides, which were Azoxystrobin and chlorpyrifos were examined after applying with the recommended dose and their DT_{50} 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 spinach with water were measured. Biological half-lives of azoxystrobin and chlorpyrifos were 3.2~3.8 and 3.8~4.7 days, respectively. During the storage period, the degradation patterns were appeared more obviously at 20°C than 4°C. Removal rates of azoxystrobin and chlorpyrifos were 9.6~90.0% and 17.7~85.8% by various washing methods.

Key words : spinach, azoxystrobin, chlorpyrifos, cultivation, storage, washing

채식 위주의 식생활이 건강과 직결된다는 인식이 커지면서 채소류의 소비량이 급증하고 있으며 농산물은 식(食)문화의 중심으로 부각되고 있다.

2007년 보건복지가족부에서 실시한 「국민건강영양조사」 결과에 따르면, 우리 국민이 섭취하는 식품 중 시금치의 섭취빈도는 1주 당 0.92회로 전체 식품 중 섭취빈도로는 31위였으며, 각종 영양소의 주요 급원 식품별 순위로는 비타민 C 5위, 비타민 A 8위, 리보플라빈 18위, 철 20위, 칼륨 26위를 차지하는 식품으로 나타났다[1].

시금치는 사계절 재배가 가능한 채소지만 생육적기인 늦가을부터 겨울까지의 시기에 노지에서 재배된 시금치가 영양적인 측면에서 가장 우월하다고 평가되고 있다[2].

2008년 말 기준으로 식품의약품안전청의 식품공전에는 140여종의 식품에 대한 418종 농약 성분의 잔류허용기준이 설정되어 있고 이를 기준으로 농산물의 잔류농약 안전성 검사를 실시하고 있다.

2006~2008년 광주보건환경연구원의 광주지역 농산물안전성 검사 결과, 156건의 부적합 농산물 중 시금치가 7건(4.5%)이였고, 2008년 국립농산물품질관리원의 출하 전 농산물 안전성 검사결과[3]에서도 전체 80품목의 부적합 농산물 1,436건 중 시금치가 168건(11.7%)으로 부적합 건수가 가장 많은 농산물로 나타났다.

시금치에서 부적합 판정되었던 잔류농약을 성분별로 살펴보면, 광주보건환경연구원의 7건에서는 8종의 농약성분이 잔류허용 기준치를 초과하였는데 이중 7종의 농약이 시금치에 기준이 설정되어 있지 않은 농약성분이었다. 국립농산물품질관리원의 부합 시금치 168건에서도 기준을 초과한 28종의 농약성분 중 6종을 제외한 22종의 농약은 시금치 기준이 설정되어 있지 않은 농약성분이었다.

현재 식품공전에 시금치에 대한 기준이 설정되어 있는 농약은 71종이며, 농약사용지침서에 안전사용 방법이 수록된 농약은 31종에 불과하다. 식품공전의 농산물 잔류농약 잠정기준적용에 관한 규정에 따르면, 검사결과 기준이 설정되어 있지 않은 농약이 시금치에서 검출될 경우에는 검출된 농약의 잔류기준 중 유사한 농산물의 최저기준 혹은 검출 농약의 최저기준을 적용하도록 되어 있어 실제로는 시금치에 대한 잔류허용기준이나 안전사용 기준이 설정되어 있지 않은 농약의 오남용에 따른 부적합 가능성이 높다[4].

부적합 농산물의 양산을 막고 생산자의 안전한 농약 사용 지침 마련 및 잔류허용기준 설정을 위해서는 재배 단

*Correspondence to: Eunsun Kim, Public health and environment institute of Gwangju, 898, Hwajeong-dong, Seo-gu, Gwangju, Korea
Tel: +82-62-613-7530, Fax: +82-62-613-7549
E-mail: keunsun@korea.kr

계별 잔류수준을 파악하는 것이 중요하며, 이를 위해서는 농산물에 따른 농약별 생물학적 반감기(Biological half-life)를 농약 살포일 기준으로 세분화하여 실험함으로써 좀더 정확한 생산단계별 농약 잔류량 조사가 이루어져야 할 것으로 여겨진다. 더불어 수확 후 농산물에 잔류되었던 농약성분이 소비자의 식탁에 오르기 전까지의 저장, 유통기간 중에 얼마나 분해되어 감소되는지에 대한 정확한 데이터의 확보는 보다 실질적인 잔류수준 파악 및 허용기준 설정의 근거로 활용될 수 있을 것이다.

또한 시금치는 주로 데쳐서 나물로 무쳐 먹거나 생으로 먹는 농산물이기 때문에 잔류되어 있는 농약성분이 사람들에게 실제로 어느 정도 섭취 되는가를 평가하기 위해서는 세척 및 데치기 과정과 같은 조리단계에서의 잔류농약 제거에 대한 평가도 매우 중요하리라 여겨진다.

본 연구에서는 다소비 되는 가을철 노지 시금치를 재배하면서 사용빈도가 높고 부적합 빈도가 높은 농약 2종을 처리한 후 생산단계, 저장과정, 세척 및 데치기의 단계별로 세분화된 농약 잔류량 데이터를 확보함으로서 시금치의 최종 소비단계에서의 잔류농약 수준을 평가하고 소비자의 안전한 먹거리 홍보자료로 사용하고자 하였다.

재료 및 방법

시금치 재배

시금치의 품종은 일반농가에서 많이 재배하는 명성육성파파시금치(서양종)와 토종월동고농종묘시금치(재래종)를 선택하였으며, 광주 광산구 용곡동 농업기술센터 인근 농가 포장(길이 65 m × 폭 4 m)에서 2008년 9월 23일부터 11월 29일까지 일반 시금치 재배 농가의 관행적인 재배법에 의거하여 관리 재배되었다.

종자는 발아율과 발아세를 향상시키기 위하여 12시간 동안 흐르는 물에 침지한 후 6시간 동안 상온에서 건조한 후 파종하였으며, 시험포장은 약제처리별로 난괴법으로 3반복 배치하였고, 교차오염을 방지하기 위하여 구간에 2 m의 완충지대를 설치하였다.

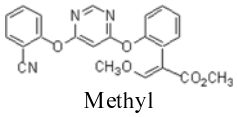
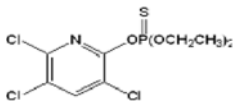
파종일인 9월23일을 기준으로 초기 생육기간인 10월 초・중순에는 1.7 mm의 강수량으로 생육에 필요한 강수량이 적어 발아에 소요되는 기간이 길어지면서 시험에 어려움이 있었으나 재배기간 중 스프링쿨러를 설치하여 4~5일 간격으로 관수를 실시하였다.

약제 처리

실험에 사용된 공시약제는 노균병 및 점무늬병 치료제로 쓰이는 살균제 azoxystrobin과 살충제인 chlorpyrifos로써 노지에 처리한 약제는 시중 농약 상에서 판매되는 아미스타 수화제(10% azoxystrobin, 동부한농)와 더스반 수화제(25% chlorpyrifos, 동부한농)를 사용하였다. 실험에 사용된 농약들의 물리화학적 성질은 Table 1과 같다[5].

시중 판매 농약의 살포는 농약사용지침서의 표준 사용약량인 20 g / 20 L 농도로 농약을 희석한 후 2가지 약제

Table 1. Physico-chemical properties of pesticides used

Common name	Azoxystrobin	Chlorpyrifos
Structural formula & Chemical name	 Methyl (E)-2-{2-[6-(2-cyanophenoxy)pyrimidin-4-yloxy] phenyl}-3-methoxyacrylate	 O,O-diethyl O-3,5,6-trichloro-2-pyridyl phosphorothioate
V.P(20°C)[1]	1.1×10^{-7} mPa	2.7 mPa
K_{ow}(20°C)[2]	logP = 2.	logP = 4.7
M.W[3]	387.9	350.6
Solubility (20°C)	In water 6 mg/L. In hexane 0.057, methanol 20, acetone 86, ethyl acetate 130, acetonitrile 340, dichloromethane 400	In water 1.4 mg/L. In benzene 7900, acetone 6500, chloroform 6300, diethyl ether 5100, methanol 450
Stability	DT_{50} for aqueous photolysis 2 w. Stable to hydrolysis at pH 5-7 and room temperature	Rate of hydrolysis increases with pH, and in the presence of copper and possibly of other metals that can form chelates; DT_{50} 1.5d (water, pH 8, 25°C) to 100 d (phosphate buffer, pH 7, 15°C)
Residue	In wheat, grapes and peanuts, metabolism was extensive, but parent azoxystrobin was the only major (> 10%) residue	Non-systemic in plants, not absorbed from soil via the roots. Residues taken up by plant tissues are metabolised to 3,5,6-trichlorpyridin-2-ol, which is conjugated and sequestered. The residue is fat-soluble
ADI[4]	0.2 mg/kg bw	0-0.01 mg/kg body weight

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

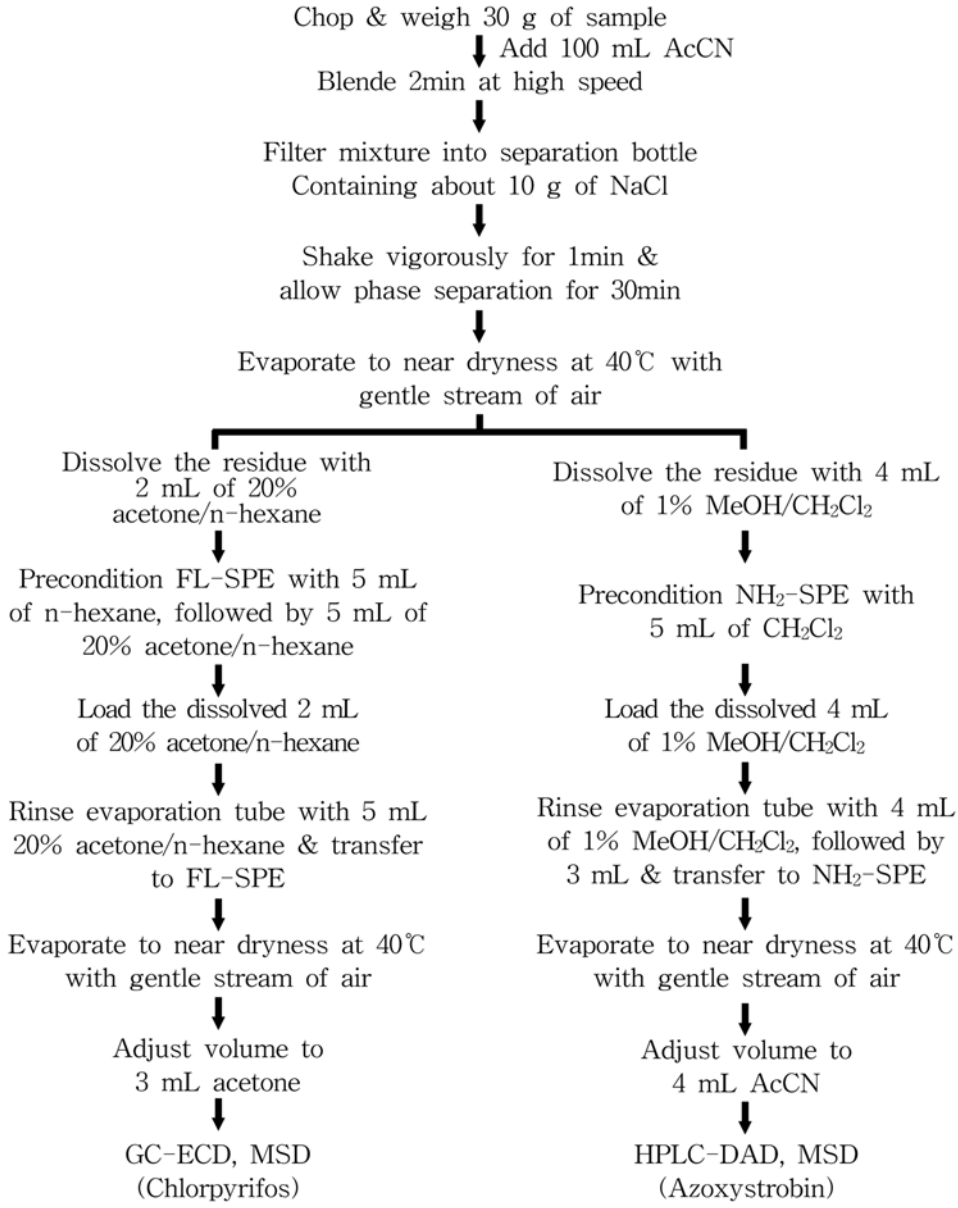


Fig. 1. Flow diagram of sample preparation for analysis of azoxystrobin, chlorpyrifos.

를 혼합하고 수확시기 8일 전인 11월12일에 고압분무기를 이용하여 약액이 흐를 때까지 경엽을 포함한 전면에 균일하게 살포하였다.

경시적 변화 실험

시금치에 잔류하는 두 가지 약제의 생물학적 반감기를 구하기 위하여 약제 처리 전에 무처리 시료를 채취하고 약제 처리 후 경시적으로 잎 시료를 채취하였다. 채취는 약제 살포 0 (2시간), 1, 2, 3, 5, 7, 10, 15, 20일 후에 하였으며, 매회 시료는 각 반복 구 당 1 kg씩을 채취하여 잔류분석 하였다.

저장실험

시금치의 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 시금치 1 kg씩 3반복용 시료를 통기가 되며 직사광선을 차단할 수 있는 판매용 종이상자에 넣어 보관하였으며, 냉장 시료는 종이상자에 넣어 냉장고에 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 시금치를 시료로 사용하였다. 아래의 방법으로 세척한 시료는 2시간동안 풍건 후 세탁용 그물망에 넣어 탈수기(SEW-670DG, 삼성)로 1분간 탈수하

Table 2. GC/ECD and GC/MSD operation condition for chlorpyrifos analysis in spinach

Column	DB-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)
Flow rate	1.0 mL/min
Inj. Temp.	250°C
Det. Temp.	300°C
Inj. Vol.	1.0 μl
Oven Temp.	150°C (1min) - 20°C/min - 290°C (10min)
MSD (SCAN mode, m/z)	97, 197, 258, 314, 351
Split ratio	50 : 1

Table 3. HPLC/DAD and HPLC/MSD operation condition for azoxystrobin analysis in spinach

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		
Gradient	Time (min)	A (%)	B (%)
	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	150 V		
Molecular range for scan	50~450		
Quadrupole Temp.	100°C		

여 물기를 제거하였다.

1) 고여 있는 물 세척 : 세척 직전 수조에 받아 놓은 고여 있는 수돗물 2 L에 시금치 100 g (50 g/L 비율)을 취하여 30초간 가볍게 흔들어 세척하였다. 1회 세척한 시료를 플라스틱 그물 바구니에 담아 2시간 풍건 후 새롭게 받아 놓은 고여 있는 수돗물에 동일한 비율로 시료를 넣어 2회 세척을 실시하였다.

2) 데치기 : 100°C 끓는물 2 L에 시금치 100 g (50 g/L 비율)을 넣고 계속 끓이면서 1분간 가볍게 저어주면서 데친 후 풍건하였다.

3) 이중 세척 : 고여 있는 물과 데치기 방법을 복합적으로 수행하고자 시료는 1)과 2)의 방법을 연속적으로 실시하였다.

4) 제거율 산출

세척방법별로 세척 5회 및 전처리 3회 반복 실험하여 시금치에 잔류되어 있는 azoxystrobin과 chlorpyrifos의 양을 조사하였다.

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

Table 4. Recovery and detection limit of the analytical method

Pesticides	Fortification (mg/kg)	Recovery ± RSD(%)[1)]	Detection limit (mg/kg)
Azoxystrobin	0.5	90.3 ± 1.5	0.01
	1.0	90.8 ± 1.7	
Chlorpyrifos	0.5	98.2 ± 2.8	0.01
	1.0	98.9 ± 1.1	

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

시금치 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 시금치는 비가식 부위인 뿌리를 제거한 후 Fig. 1의 방법으로 실험하였으며 사용된 기기의 측정조건은 Table 2, 3과 같다.

결과 및 고찰

잔류분석법의 회수율 및 검출한계

본 연구에서 사용된 azoxystrobin과 chlorpyrifos의 시금치 중 잔류분석법에 대한 회수율을 측정하기 위하여 무처리 시금치에 2가지 농약을 0.5, 1.0 mg/kg씩 각각 첨가한 후 3회 반복하여 시료의 분석방법과 동일하게 실험하여 회수율을 측정하였다(Table 4). 측정결과 각각의 농도에서 2가지 농약 모두 90%이상의 높은 회수율을 나타내었으며, 변이율도 1.1~2.8%로 우수한 재현성을 보여 실험방법 채택에 문제가 없는 것을 확인할 수 있었다.

Azoxystrobin의 검출한계는 0.01 mg/kg으로 잔류농약 허용기준치 적용 시의 유사농산물인 우엉잎의 MRL인 2 mg/kg과 비교해 1/200 수준의 농도까지도 충분히 검출할 수 있는 높은 감도를 나타냈으며, chlorpyrifos의 검출한계는 0.01 mg/kg으로 시금치의 MRL인 0.01 mg/kg 수준의 농도도 검출할 수 있는 감도를 나타냈다(Table 4).

시금치의 재배기간 생육특성

시금치의 노지 재배기간 (2008년 9월 23일~11월 29일) 중 기상특성은 발아기간의 온도가 3~35°C였으며, 생육기간의 온도는 3~25°C로 시금치의 발아 및 생육에 필요한 온

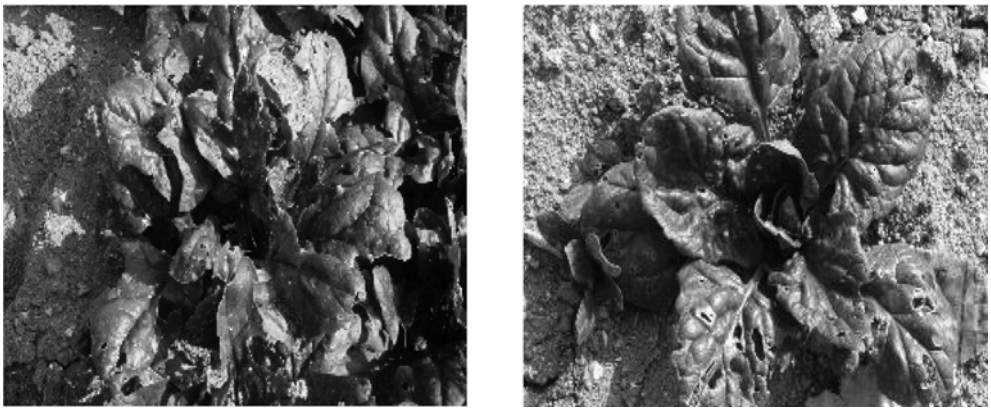


Fig. 2. Problems found during the cultivation of spinach.

Table 5. The efficacy of chemical control against lepidopterous insect pests of chlorpyrifos (Dursban).

Pesticide	Initial density (pests/plot)	Treatment				control value (%)
		1st	2nd	3rd	Average	
Treated plot	92.4	5.0	5.2	4.5	4.9	95.2
Untreated control plot	95.1	95.5	98.4	110.6	101.5	-

도는 충분하였다. 파종 이후 충분한 수분 공급을 위해 스프링클러를 이용한 4~5일 간격의 관수가 필요하였다.

시료 재배기간 중 시금치에서 많이 발생하는 노균병, 탄저병 등의 발생은 보이지 않았으나, 품종에 상관없이 2종류의 시금치 모두에서 상품으로서의 가치가 없을 정도의 나방류 발생이 심각한 양상을 보였다(Fig. 2).

일반 농가의 관행적인 재배의 경우에는 이 시기에 선택된 2가지 농약 중 노균병, 점무늬병 목적으로 사용되는 azoxystrobin은 처리가 필요하지 않으나 나방류 치료제인 chlorpyrifos는 사용이 필요하였다. 그러나 본 시험은 시금치의 경시적 잔류농약 분해 특성을 알아보기 위하여 농약의 살포 시기(11월12일)가 정해져 있었기 때문에 발생초기에 방제를 하지 않았고 살포시기에 방제를 하였으며 그 결과는 Table 5와 같았다. 약제방제 효과 시험은 아니었지만 처리된 chlorpyrifos의 나방류에 대한 방제효과는 방제가가 95%이상으로 충분한 효과를 나타내었다.

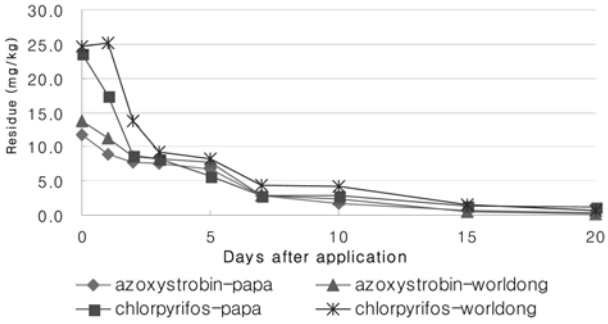


Fig. 3. Persistence of pesticides in spinach during the period of growth.

시금치의 재배기간 중 잔류특성

시금치의 경시적 잔류량 변화는 Fig. 3과 같다. Azoxystrobin의 약제처리 2시간 후 잔류량은 서양종인 "파파"는 11.8 mg/kg, 재래종인 "월동"은 13.7 mg/kg이었으나 20일이 경과한 후에는 0.4 mg/kg, 0.2 mg/kg으로 소실률이 각각 96.6%와 98.5%로 높게 나타났다.

Chlorpyrifos의 초기 잔류량은 파파 23.6 mg/kg, 월동 24.7 mg/kg이었으나 20일이 경과한 후에는 1.1 mg/kg, 0.6 mg/kg으로 각각 95.3%와 97.6%가 소실되었다.

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

Table 6. Biological half-life of pesticides in spinach during the period of growth

Pesticides	Application dose	Regression curve[1)]		Half-life(day)
		Equation	r^2	
azoxystrobin	Papa	$R=11.651e^{-0.1809t}$	0.9791	3.8
	Worldong	$R=15.264e^{-0.2166t}$	0.9817	3.2
chlorpyrifos	Papa	$R=14.121e^{-0.1475t}$	0.8895	4.7
	Worldong	$R=21.283e^{-0.1805t}$	0.9702	3.8

[1)]Based on first-order kinetics

Table 7. Predicted time of pesticide residues below MRL in spinach during the period of growth

Pesticides	Application dose	Initial Concentration (mg/kg)	Days required under MRL (day)
azoxystrobin	Papa	11.8	9.7
	Worldong	13.7	9.4
chlorpyrifos	Papa	23.6	49.2
	Worldong	24.7	42.5

half-life)를 산출하였다(Table 6). 약제의 처리 수준별 반감기는 azoxystrobin가 파파 3.8일, 월동 3.2일로 나타났고, chlorpyrifos은 파파 4.7일, 월동 3.8일로 2가지 농약성분 모두 4일 전후로 초기 잔류량의 50%이상이 소실되었다.

노지 재배상태에서 농약성분의 빠른 감소는 자연상태의 태양광선에 의한 분해, 바람, 활발한 신진대사에 의한 효소의 작용 등에 의한 것으로 여겨지며, 농산물별 반감기 차이는 농산물의 표면적, 표면 형태 및 생육 특성 때문인 것으로 여겨진다. 또한 상추, 시금치와 같은 엽채류는 과실류에 비해 상대적으로 초기 잔류량이 높고 농산물의 급성장으로 인한 중량 증가, 비대에 의한 희석효과가 있다고 보고된 바 있다[6].

회귀식을 이용하여 재배기간 중 시금치에 처리된 농약성분들의 잔류량이 각 농약의 잔류허용기준 (MRL) 이하로 떨어지는 시점을 예측해 본 결과는 Table 7과 같다.

Azoxystrobin은 시금치에 대한 MRL이 설정되어 있지 않으며 국제식품규격인 Codex 상에도 개별 잔류허용기준이 설정되어 있지 않은 농약이므로 유사농산물의 최저기준인 우엉잎의 MRL 2.0 ppm을 적용시킬 때 파파와 월동에 처리한 시료의 azoxystrobin MRL 이하로 떨어지기 위해서는 각각 9.7일과 9.4일이 소요되므로 우엉과 취나물의 안전사용기준인 수확 7일 전에 시금치에 처리하였을 경우 잔류허용기준을 초과할 가능성이 있다. chlorpyrifos는 시금치에 대한 MRL이 0.01 ppm으로 낮게 설정되어 있어 파파와 월동에 처리한 chlorpyrifos가 MRL 이하로 떨어지기 위해서는 각각 49.2일과 42.5일로 안전사용기준을 지키지 않고 시금치에 처리하였을 경우 잔류허용기준을 초과하여 부적합으로 판정될 가능성이 아주 높다.

안전사용기준이 설정되어 있지 않은 농약성분을 무분별하게 처리할 경우, 출하시점에서 MRL이하의 농도로 떨어지지 않고 보다 많은 시일이 소요되었던 자료들[6,7]에 근거해 보면, 바람직하지 않은 것으로 여겨진다.

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

시금치의 저장기간 중 잔류특성

시금치의 저장 기간 중 잔류특성은 4°C (냉장조건)와 20°C (실온조건)에서 10일간 이루어졌으며, 2가지 농약성분의 처리 농도별 잔류량 변화는 Fig. 3과 같다.

저장기간 중 파파 품종에 처리된 azoxystrobin의 예상 반감기는 실온이 16.8일, 냉장보관이 34.0일로 노지상태에서의 생육기간의 반감기와 비교해 약 4.4~8.9배 더 긴 시일이 소요되어야만 초기 처리량의 절반정도로 잔류 농도가 감소하는 것으로 여겨진다.

또한 azoxystrobin을 월동 품종에 처리한 경우에도 실온의 예상 반감기는 8.9일, 냉장 보관의 반감기는 13.1일로 길게 나타났는데, 이는 파파 품종에 비해서는 2배 정도 빠르게 분해되는 수치이지만 노지 생육기간의 반감기에 비해서는 약 2.8~4.1배 더 긴 시일이 소요되어 분해되었다.

Chlorpyrifos를 처리한 파파와 월동 품종의 실온과 냉장조건에서의 예상반감기는 12.5~18.4일로 노지상태의 생육기간의 반감기와 비교해 약 2.7~3.9배 긴 반감기를 나타내었다.

차 등[8]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 열화

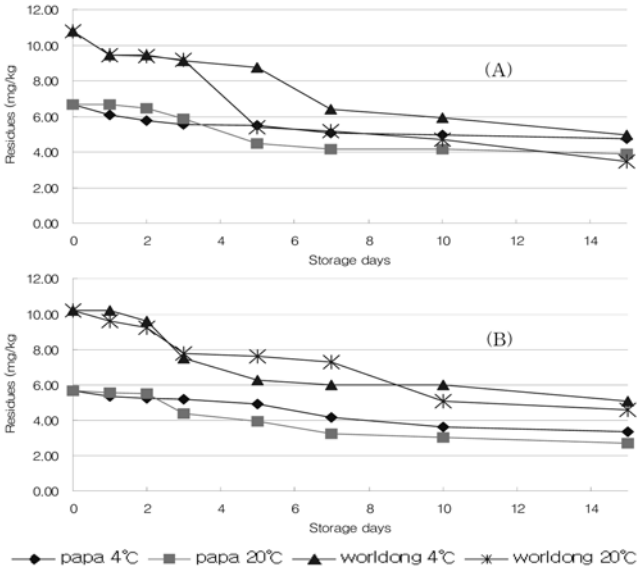


Fig. 4. Residue patterns of pesticides in spinach during the period of storage. A : Azoxystrobin, B : Chlorpyrifos.

Table 8. Removal rate of residual pesticides in spinach with various washing methods

Washing medium	Application dose	Removal rate ± RSD(%)[1)]	
		azoxystrobin	chlorpyrifos
Stagnant tap water (1 time)	Papa	16.9 ± 1.2	17.7 ± 0.4
	Worldong	9.6 ± 3.1	22.4 ± 0.8
Stagnant tap water (2 times)	Papa	29.0 ± 4.2	28.3 ± 0.8
	Worldong	38.0 ± 1.5	33.4 ± 1.3
Blanching (1 times)	Papa	77.4 ± 1.6	31.0 ± 1.2
	Worldong	64.8 ± 3.1	57.6 ± 0.9
Stagnant tap water(1 time) & Blanching (1 times)	Papa	77.6 ± 1.2	42.1 ± 1.4
	Worldong	63.1 ± 0.8	78.5 ± 1.8
Stagnant tap water(1 time) & Blanching (1 times) & Stagnant tap water(1 time)	Papa	79.6 ± 2.8	50.0 ± 1.1
	Worldong	65.4 ± 1.9	81.0 ± 0.6
Stagnant tap water(1 time) & Blanching (1 times) & Stagnant tap water(2 time)	Papa	90.0 ± 1.8	64.5 ± 1.5
	Worldong	68.1 ± 0.8	85.8 ± 2.1

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

와 동시에 병행하여 이루어지기 때문에 바람직한 저장 방식이 아닌 것으로 보고되어져 있다[9)].

본 실험에서도 저장기간이 경과하면서 측정된 수분함량은 소폭 감소하였고 부패의 정도는 심하지 않았으나 신선도 감소 및 황변 등 외관 상 품질저하가 두드러지게 나타났다. 이러한 이유로 시금치의 장기보관은 현실적으로 어렵고 실험적으로도 2가지 농약 모두 저장기간 동안 잔류농약 분해 정도가 크지 않았으므로 저장을 통한 잔류농약의 감소는 기대하기 어렵다고 여겨진다.

주요 농산물 소비패턴 조사 분석 결과[10)]에 따르면 소비자는 시금치를 구입할 때 중요한 선택기준을 '신선도'라고 응답하였고 이러한 요구에 부응할 수 있는 차별화된 cold-chain 유통시스템의 도입이 선호되고 있다. 또한 시금치의 저온 냉장 보관은 클로로필, 비타민, 아미노산 함량 등 영양성분의 보존과 밀접한 관계가 있는 것으로 알려져 있다[11,12)].

따라서 적절한 저장 방법은 농산물의 신선도와 영양성분 유지를 위한 조건은 되지만[13,14)] 저장기간 동안 수확 시점에 잔류되었던 농약성분의 큰 감소를 기대하기 어려우므로, 시금치는 출하시기를 잔류허용기준 이하로 조절한 후 냉장 보관 및 유통이 바람직한 것으로 생각된다.

시금치의 세척에 따른 잔류농약 제거효과

세척에 따른 시금치의 잔류농약 제거효율은 Table 8과 같다.

고여 있는 물 세척 (침지)

침지에 의한 세척은 횟수에 따라 제거율에 차이가 있었다.

1회 침지의 방법만을 사용한 azoxystrobin의 제거효율은 파파 품종은 16.9%, 월동 품종은 9.6%로 나타났으며, chlorpyrifos는 파파와 월동 시료가 각각 17.7%와 22.4%로 파파 품종은 2가지 농약의 세척효과에 큰 차이가 없었으나 월동 품종은 azoxystrobin이 chlorpyrifos보다 1.8배 정도 높은 세척 효율을 보였다.

침지 1회 시료의 물기를 가볍게 제거한 후 침지과정을 추가로 실시한 침지 2회 시료의 세척결과를 침지 1회 시료의 세척율과 비교해 보면, azoxystrobin는 2회 침지가 1회 침지시료보다 파파는 12%, 월동은 28.4% 높은 제거율을 보였다. chlorpyrifos의 2회 침지 결과도 1회 침지보다 파파 시료의 경우 10.6%, 월동 시료는 11% 정도 높게 나타났다.

2가지 농약 성분 모두 2회 침지의 세척효과가 1회 침지보다 높았는데, 특히 azoxystrobin을 처리한 월동 품종의 2회 침지로 인한 세척효율이 더 큰 폭으로 증가하였다. 농약과 품종에 따라 세척횟수 증가에 의한 잔류농약 제거효과도 증가하는 양상을 보이지만 횟수가 거듭됨에 따른 제거율의 증가 정도는 미비하다는 보고[15)]처럼 횟수의 증가가 제거율 증가와 비례하지 않음을 알 수 있었다.

데치기

농약성분이 잔류된 시금치를 100°C 끓은 물에 1분간 데친 결과, azoxystrobin는 초기 잔류량의 77.4% (파파 품종), 64.8% (월동 품종)가 제거되었고, chlorpyrifos는 세척을 통해 파파와 월동 품종이 각각 31.0%, 57.6% 제거되었다.

데치기에 의한 잔류농약 제거 효과는 azoxystrobin이 chlorpyrifos에 비해 1.1~2.5배 크게 나타났다. 이는 시금치에 처리된 chlorpyrifos는 열에 대한 안정성이 뛰어나서 데치기에 의한 잔류농약 제거 효과가 거의 없었다는 보고[16,17)]와 관련이 있는 결과였으며 본 실험에서 chlorpyrifos의 잔류농약 감소는 열에 의해서보다는 데치는 과정 중 끓은 물 침지로 인한 제거효과일 것으로 여겨진다. 안 등[18)]은 엽채류의 처리 농약에 대한 위해성 요인의 변화 양상은 침투성 농약 처리군과 비침투성 농약 처리군 간에 유의적인 차

이가 없었다고 하였고, 김[15]은 데치기에 의한 잔류농약 제거율의 차이는 농약성분의 차이뿐만 아니라 조리 시 가열온도 및 시간, 가열 후의 세척 여부 등의 차이로 인한 결과라고 보고하였다.

이중 세척

식품에 잔류하는 농약의 양은 수확, 저장, 가공과정 등에 의해 결정되는데 잔류농약의 제거에 가장 효과적인 방법은 세척이며 잔류물질과 대상 농산물의 특성에 따라 2가지 이상의 조리 가공 방법 등을 적절히 조합하는 것이 중요하다[19].

침지 1회 후 데치기 1회를 실시한 이중 세척의 결과는 chlorpyrifos를 처리한 월동 품종을 제외하고는 데치기만을 실시했을 때와 잔류농약제거 효과에 큰 차이가 없었다.

데치기를 실시한 후 침지를 1회, 2회 복합적으로 실시한 결과는 침지와 데치기를 단독으로 실시했을 때의 잔류농약제거율의 합과 큰 차이를 보이지 않았다.

침지와 데치기의 이중세척에 의한 시금치의 세척 결과를 종합해 보면, '침지 1회 후 데치기 1회, 침지 2회 세척'하는 것이 가장 효과적인 세척방법이였으며 데치기만을 실시한 시료와 데치기 후 침지한 시료의 잔류농약제거 효과가 크지 않았다.

농약성분별 세척률에서는 2가지 농약 중 물에 대한 용해성이 4.3배 더 큰 azoxystrobin의 세척효과가 chlorpyrifos보다 데치기 방법에서 상대적으로 더 컸지만 시금치의 품종별 차이를 감안할 때 농약의 수용성과 세척효과가 정비례하지 않음을 알 수 있었다. 이것은 세척에 의한 농약의 제거효율은 약제의 수용성 정도 보다는 침투성 및 농산물의 특성에 영향을 받는다는 보고와 일치하였다[20,21,22].

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[23,24]와 본 연구의 결과를 참고하여 볼 때 시금치에서 높은 잔류농약 제거 효과를 얻기 위해서는 충분한 물을 이용하여 초벌 세척한 후 데치고 다시 헹궈내는 것이 바람직할 것으로 여겨진다.

요 약

시금치에서 부적합 빈도가 높은 농약성분 중 시금치에 대한 안전사용기준이 설정되어 있지 않은 azoxystrobin과 안전사용기준이 설정되어 있는 chlorpyrifos에 대하여 재배 및 저장기간에 따른 잔류량 변화, 세척방법에 따른 제거효과를 실험하였다.

시금치에서 azoxystrobin의 생물학적 반감기는 파파 품종과 월동 품종이 각각 3.8일, 3.2일이였고, chlorpyrifos는 4.7과 3.8일이였다.

회귀식을 이용하여 MRL이하로 잔류량이 떨어지는 시점을 예측한 결과, 파파와 동 품종에 처리한 azoxystrobin는 각각 9.7일, 9.4일이였고, chlorpyrifos는 49.2일과 42.5일이였다.

저장기간 중 azoxystrobin의 예상 반감기는 노지 상태의 생육기간 반감기와 비교해 품종별로 약 2.8~8.9배 더 길었으며, chlorpyrifos를 처리한 파파와 월동 품종의 예상반감기도 생육기간의 반감기와 비교해 약 2.7~3.9배 더 긴 반감기를 나타내었다.

세척방법에 따른 azoxystrobin의 제거율은 데치기 방법이 단독 방법으로는 가장 효과적인 방법이었으나, chlorpyrifos는 1가지 이상의 방법을 조합하는 것이 더 효과적이었다. 세척에 의한 품종별 잔류농약 제거율은 azoxystrobin이 9.6~90.0%, chlorpyrifos가 17.7~85.8%였다.

참고문헌

1. 2007 국민건강통계(국민건강영양조사, 제4기 1차년도). 보건복지가족부, 질병관리본부 (2008).
2. Lee, M.H., Han, J.S., Kozukue, N., Minamide, T.: Physicochemical Characteristics of Commercial Spinach Produced in Autumn. *J. East Asian Society of Dietary Life*, **15**(3), 306-314 (2005).
3. 농식품 안전안심 서비스 분석통계 2008년도 조사실적. 국립농산물품질관리원 (2009).
4. Kim, K.S., Kim, K.H., Kim, N.S., Ihm, Y.B., Lee, H.D., Kim, H.G., You, O.J., Oh, B.Y., Im, G.J., Ryu, G.H.: Survey on Compliance of Pesticide Registration Standard and Pesticide Usage of Paddy Rice and Leaf Vegetables in Korea. *Korean J. Pesticide science*, **10**(3), 183-188 (2006).
5. Tomilin, C.: The pesticide manual, BCPC 13th edition (2003).
6. Lee, Y.J., Ko, K.Y., Won, D.J., Gil, G.H., Lee, K.S.: Residue Patterns of Procymidone, Chlorpyrifos and Cypermethrin in Peaches During Cultivation and Storage Period. *Korean J. Environmental agriculture,* **22**(3), 220-226 (2003).
7. Kim, Y.S., Park, J.H., Park, J.W., Lee, Y.D., Lee, K.S., Kim, J.E.: Persistence and Dislodgeable Residues of Chlorpyrifos and Procymidone in Lettuce Leaves under Greenhouse Condition. *Korean J. Environmental agriculture,* **21**(2), 149-155 (2002).
8. 차경숙, 임채원, 김성준, 정인철, 문윤희: 시금치에 부착시킨 captan의 제거에 관한 연구. 한국영양식량학회지, **24**(2), 214-218 (1995).
9. 양용준, 박권우, 정진철: 수확 전후 요인이 잎상추의 저장수명 및 품질에 미치는 영향. Korean J. Food Sci. Technol., **23**(2), 133-140 (1991).
10. The Results of consumption pattern about the principal agricultural products(spicery, culinary vegetables). Korea Agro-Fisheries Trade corporation (2005).
11. 이미희, 한재숙, 小机信行: 성숙시기 및 저장에 따른 시금치의 클로로필 함량 변화. 한국조리과학회지, **21**(3), 339-345 (2005).
12. 박형례, 심이성: 시금치의 재배형태와 저장조건에 따른 비타민 C, 아미노산 함량 및 항산화성 변화. 서울시립대학교

산업대학원 석사논문 (2007).
13. 이미희: 시금치의 성숙시기 및 조리방법에 따른 영양성분 변화에 관한 연구. 영남대학교 대학원 박사논문 (2005).
14. 최동진, 이숙희, 윤재탁, 심용구, 오석귀, 전하준: 시금치 포장 및 보관온도가 품질보존에 미치는 영향. 생활환경조절학회지, **16**(3), 247-251 (2007).
15. Kim, H.J.: Changes in contents of residual pesticides in spinach during washing and cooking. MS thesis, Konkuk University (2006).
16. Kang, S. M. and Lee, M. G.: Fate of some pesticides during burning and cooking of chinese cabbage and spinach. *Food Sci. Biotechnol.,* **14**(1), 77-81 (2005).
17. 최진석: 시금치 재배 및 조리과정 중 metalaxyl 및 spinosad의 잔류특성. 대구대학교 대학원 석사논문 (2005).
18. 안태현, 전혜경, 홍정진: 데치는 시간이 침투성 및 비침투성 농약 처리 엽채류의 위해성 요인 변화에 미치는 영향. 한국조리과학회지, **21**(2), 201-208 (2005).
19. Geetanjali Kaushik, Santosh Satya, S.N. Naik: Food processing a tool to pesticide residue dissipation-A review. Food research international (2008).
20. Cabras P. and Angioni A.: Pesticide residues in grapes, wine, and their processing products. *J. Agric. Food Chem,* **48**(4), 967-973 (2000).
21. Krol WJ and Arsenault TL.: Reduction of pesticide residues on produce by rinsing. *J. Agric. Food Chem.,* **48**(11), 4666-4670 (2000).
22. 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).
23. 박종우, 주리아, 김장억: 배추김치의 담금 및 숙성과정 중 유기인계 농약의 제거. J. Fd Hyg. Safety, **17**(2), 87-93 (2002).
24. 제갈성아, 한영선, 김성애: 쌀과 배추의 세척 및 가열에 의한 유기인계 농약의 제거 효과. *Korean J. Soc. Food Sci.,* **16**(5), 410-415 (2000).