

가정에서 과채류 등의 잔류농약 저감방안 연구

농산물분석과

구 평 태 · 진 성 현

A Study on the Removal Efficiency of Pesticide Residues in fruits and vegetables at home

Agricultural products analysis division

Pyung-Tae Ku · Seong-Hyun Jin

Abstract

This experiments were accomplished to know the removal efficiency of 6 pesticides in 4 samples by various washing method. The results were as follows. Average removal efficiency of pesticides by washing with water were 68.3%, whereas 73.7% and 82.5% using ultrasonicated washing for 2 and 5 minutes. The removal rates using addition materials were 82.9% in 0.5% detergent water, 76.9% in 5% vinegar water, 75.8% in 5% salt water, 75.7% in 5% flour water, respectively. and ultrasonicated washing with 0.5% detergent water were 20% better than washing with water by comparison. The highest removal efficiency was 99.0% in the mini-tomato of Chlorthalonil by 0.5% detergent water, the lowest was 47.8% in Grape of EPN by washing with water. The order of removal efficiency in the pesticides were Chlorthalonil(90.0%)> Procymidone(81.3%)> Chlorpyrifos (76.6 %)> Endosulfan α(75.7%)> Fenitrothion(75.5%)> EPN(73.8%).

Key Words : Removal efficiency, pesticides, Addition materials.

서 론

농약은 농산물의 품질향상과 보전 및 농산물의 안정적인 생산과 수량 증대에 크게 공헌하는 등 현대 농업에서 없어서는 안될 중요한 농업자재로 인식되어지고 있다. 그러나 농약이 농산물에 계속 잔류되어 안전성에 문제를 일으키고 야생동물에 대한 위해, 환경오염 문제로 인간에게 원치 않는 피해를 줄수 있다는 점에서 주의를 하지 않으면 안되는 일이기도 하다. 그래서 독성이 낮으면서 병·해충을 효과적으로 방제하고 환경오염을 조금이라도 줄일 수 있는 농약개발이 절실하기도 하다. 우리가 매일 섭취하는 과실류, 채소류는 약 45만ha의 재배지에서 1,100만톤 이상 생산되어 출하되고 있다. 이와 함께 농약 사용량이 늘어나면서 소비자들은 보다 안전성이 검증된 농산물을 요구하고 있다.

이미 많은 국가에서 자국 농산물의 안전성을 확보하기 위해 잔류농약 모니터링을 지속적인 사업으로 정해 실시하기도 한다. 이유는 농산물 수입개방으로 늘어나는 농산물과 새롭게 개발되는 많은 농약들로부터 안전성을 확보하기 위함이다.

현재 우리나라에서 사용되는 농약 품목 수는 제조 및 수입품목을 합쳐 1,152종으로 살균제가 360종, 살충제 393종, 합제(살균·살충·제초)30종, 제초제 321종, 생장조정제 41종, 기타 7종으로 살충제가 가장 높은 비중을 차지하고 있다. 이중 잔류농약 허용기준이 설정된 것은 농약 성분수

413종 중 348종(2004년 12월 현재)이다. 이와 같이 농약사용이 늘어나면서 야채 및 과일을 안전하게 섭취할 수 있는 방법에 대해 관심이 높아지고 있다. 최근에는 농산물에 함유된 잔류농약에 대해 조리나 취반, 양념첨가, 저장 및 세척방법에 의한 농약제거 효과에 대해 조금씩 연구가 되어지고 있지만 미미한 실정이다¹⁻⁵⁾.

그러나 여러 학자들에 의하면 농산물에 잔류된 농약은 대기중 확산, 강수에 의한 제거, 광선에 의한 분해, 식물체내 대사 및 가수분해 등으로 소실되어지고 또한 잔류성은 시간이 지남에 따라, 세척에 의해서는 많이 감소하는 것으로 알려졌다. 또 잔류농약의 90%이상이 외피부분에 존재하기 때문에 흐르는 물에 씻거나 외피를 제거하여 섭취할 경우 농약으로 인한 피해를 줄일수 있다. 하지만 자연적, 인위적으로 제거되지 않은 미량의 잔류농약도 문제가 될 수 있기에 제거효과에 대해 연구가 필요한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 주요 소비품목인 청경채, 치커리, 방울토마토, 포도를 택하여 우리원에서 검출빈도가 높았던 Procyimidone 등 6종의 농약을 인위적으로 부착시켜, 가정에서 쉽게 처리할 수 있는 첨가제들을 사용하여 물세척, 첨가제액 세척, 첨가제액을 이용한 초음파세척 등 효과적인 저감방법을 찾고자 하였다.

재료 및 방법

대상작물

본 실험에 사용된 대상작물은 치커리, 청경채, 방울토마토, 포도로 부산시내 일반 시장에서 구입하여 사전 검사를 거쳐 공시 재료로 사용하였으며, 식품공전의 농산물의 농약잔류허용기준시험법에 따라 가식부만 취하여 사용하였다.

대상농약

대상작물에 인위적으로 처리한 사용된 농약은 그로포수화제(Chlorpyrifos),타로닐수화제(Chlorothalonil), 지오릭스유제(Endosulfan a), 이피엔유제(EPN), 메프유제(Fenitrothion), 프로파수화제(Procymidone) 등 6종으로 시중 농약 판매점에서 구입하였으며, 농약 정보는 Table 1과 같다.

첨가제 및 초음파세척기

농약제거를 위해 사용된 첨가제로는 0.5% 합성세제액(L사, 계면활성제 12.5%), 5% 밀가루액(C사, 중력밀가루), 5% 소금물(S사, NaCl 80%이상), 5% 식초액(O사, 총산도 6-7%), 로 각각 제작하여 사용하였다. 초음파세척기는 Bandelin Ultrasonic Cleaner (Model : Sonorex super 10p, Tank size : 510×360×300mm, Power : 10×10%)를 사용하였다.

시약 및 표준품

Acetonitrile, n-Hexane 등 유기용매는 merck

제 잔류농약분석용 시약을 Procymidone 등 농약표준품은 Dr. Ehrenstorfer GmbH의 제품을 사용하였다.

농약처리

시중에서 구입한 6종의 농약을 사용기준에 따라 물에 희석시킨 침지액에 공시재료를 치커리, 청경채는 5분간, 방울토마토, 포도는 10분간 침지하여 인위적으로 부착시킨 후 꺼내어 그물 용기에 담아 완전히 풍건시킨 후 사용하였다.

물 세척

농약을 인위적으로 부착시킨 공시재료들을 균질화 시킨후 50g씩 정밀히 달아 대조군은 즉시 대상농약들의 양을 분석하였으며, 나머지는 같은 방법으로 물 8L에 담아 막대로 흔들며 주면서 5분간 침지후 흐르는 물에 1분간 씻고 풍건하여 50g씩 달아 분석하여 대조군과 비교하였다.

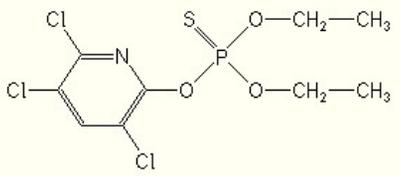
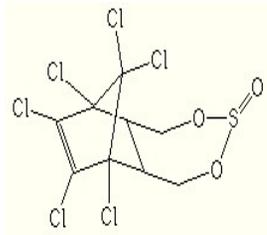
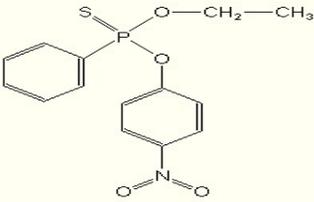
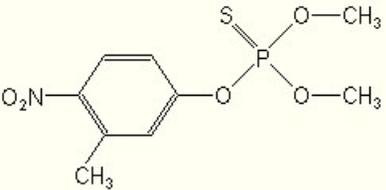
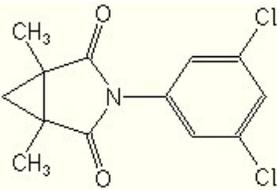
첨가제를 이용한 세척

위와 같은 방법으로 공시재료를 처리하여 0.5% 세제액, 5% 밀가루액, 5% 식초액, 5% 소금물 8L를 제작하여 각각 막대로 흔들며 주면서 5분간 침지후 흐르는 물에 1분간 씻고 풍건하여 50g씩 달아 분석하여 대조군과 비교하였다.

첨가제를 이용한 초음파 세척

물과 0.5% 세제액 등 4종의 첨가제액을 제작하여 같은 방법으로 초음파세척기에서

Table 1. The general information of pesticides used in this experiment

Common name	Structure	Chemical name	Formula
Chlorpyrifos		O,O-diethyl O-3,5,6-trichloro-2-pyridyl phosphorothioate	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS
Chlorotalonil		2,4,5,6-tetrachloro-1,3-benzenedicarbonitrile	C ₈ Cl ₄ N ₂
Endosulfan α		6,7,8,9,10,10-hexachloro-1,5,5a,6,9,9a-hexahydro-6,9-methano-2,4,3-benzodioxathiepin 3-oxide	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S
EPN		O-ethyl O-4-nitrophenyl phenylphosphonothioate	C ₁₄ H ₁₄ NO ₄ PS
Fenitrothion		O,O-dimethyl O-4-nitro-m-tolyl phosphorothioate	C ₉ H ₁₂ NO ₃ PS
Procymidon		N-(3,5-dichlorophenyl)-1,2-dimethylcyclopropane-1,2-dicarboximide	C ₁₃ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂

2분간 처리하였고, 물과 0.5% 세제액으로 5분간 초음파 처리하여 2분간 처리와 비교하였다.

$$\text{농약 저감율(\%)} = \left(1 - \frac{\text{처리군의 잔류농도(ppm)}}{\text{대조군의 잔류농도(ppm)}}\right) \times 100$$

농약 잔류량 측정

농약부착 및 처리된 대상작물들의 농약 잔류량 측정에 있어 전처리는 기본적으로 식품공전의 동시 다성분 시험법에(Fig. 1) 따랐으며, 기기분석은 GC(MSD, ECD)로 확인 및 정량 분석하였다.(Table 2)

농약 저감율 계산

잔류농약 저감율은 대상작물에 농약을 일정시간 인위적으로 부착 후 처리하여 대조군을 만들고 첨가제로 세척 후 잔류농도와 비교하였다. 계산식은 다음과 같다.

결과 및 고찰

물 세척에 의한 농약의 저감효과

치커리 등 4품목 대상작물에 인위적으로 농약 6종을 처리하여 물세척에 의한 저감율을 조사한 결과(Fig. 2와 Fig. 3), 수돗물을 이용한 물세척에서 Chlorthalonil, Fenitrothion, Chlorpyrifos, Procymidone, Endosulfan α, EPN의 농약별 평균저감율은 86.0, 61.9, 63.1, 74.3, 63.3, 60.8%, 초음파 2분간 세척에서는 88.1, 68.6, 68.4, 76.8, 69.6, 70.9%, 초음파 5분간 세척에서는 91.38, 80.6, 80.7, 84.4, 82.1, 76.1%로 나타

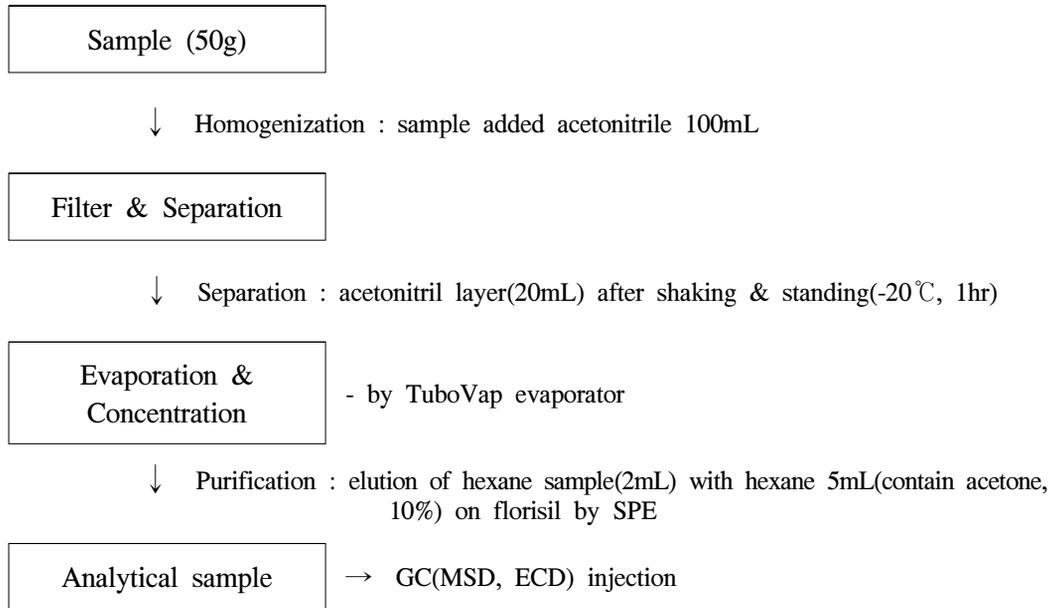


Fig. 1. Schematic diagram of sample preparation for analysis of pesticides

Table 2. Analytical condition of GC/MSD and GC/ECD

	GC (MSD)	GC (ECD)
Instruments	Hewlett Packard 6890GC/5972MSD	Hewlett Packard 5890 series II
Column	HP-5MS 30m×0.25mm×0.25 μ m	Ultra-2 25m×0.25mm×0.17 μ m
Oven	100 $^{\circ}$ C (2min) 20 $^{\circ}$ C/min 200 $^{\circ}$ C (1min) 5 $^{\circ}$ C/min 260 $^{\circ}$ C (15min)	150 $^{\circ}$ C (3min) 5 $^{\circ}$ C/min 200 $^{\circ}$ C (1min) 3 $^{\circ}$ C/min 240 $^{\circ}$ C (10min)
Injector(Inlet) Temp.	260 $^{\circ}$ C	260 $^{\circ}$ C
Detector(Aux) Temp.	280 $^{\circ}$ C	280 $^{\circ}$ C

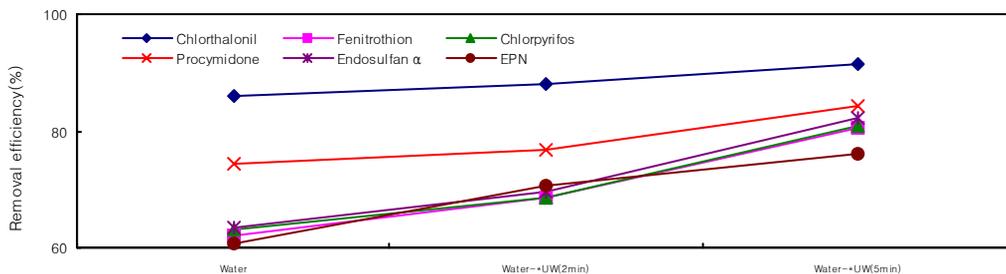


Fig. 2. The removal efficiency of pesticides by washing and ultrasonicated washing with water. *uw : ultrasonicated washing.

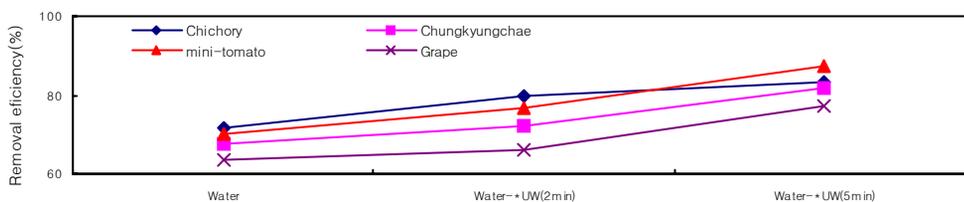


Fig. 3. The removal efficiency of 4 samples by washing and ultrasonicated washing with water. *uw : ultrasonicated washing.

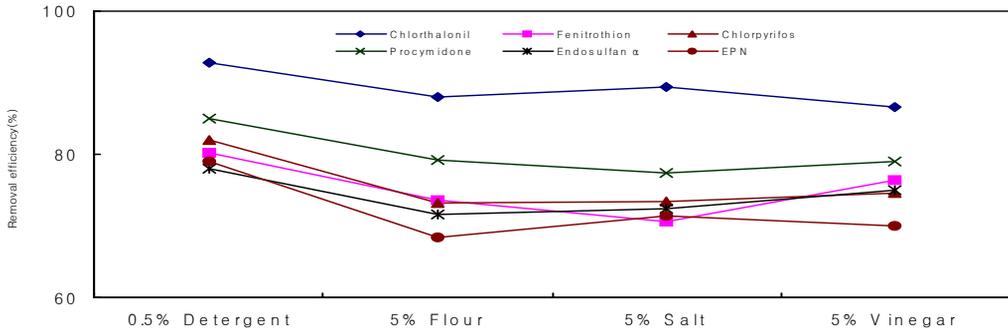


Fig. 4. The removal efficiency of pesticides by washing with addition materials.

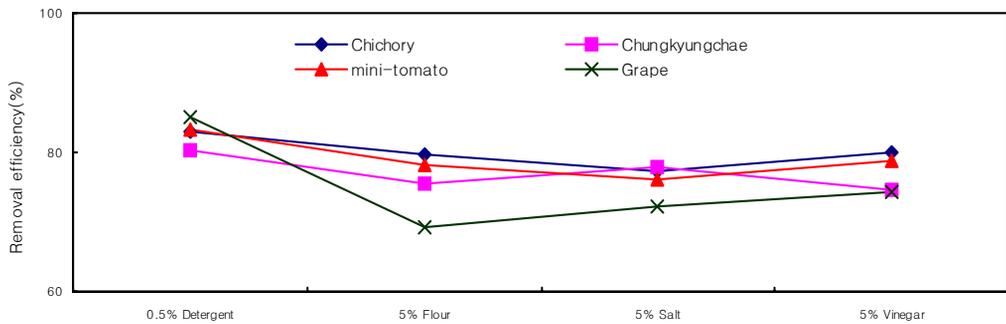


Fig. 5. The removal efficiency of 4 samples by washing with addition materials.

나 수도물에서의 단순한 물세척(평균 68.3%)보다는 초음파 2분(73.7%) 및 5분간 (82.5%) 세척에서의 저감율이 높은 것으로 나타났다.

이 중에서 Chlorthalonil, Procymidone이 다른 농약에 비해 높은 저감율을 보였다. 성⁶⁾ 등은 수도물을 사용하여 고추 및 고추잎에서 Bitertanol 농약이 62.6, 59.1% 제거되었고, 김⁷⁾ 등은 현미 중 BHC가 65~70% 정도 제거되었다고 보고하여 본 실험의 물세척 결과와 비슷하였다.

대상 작물별 물세척에서 치커리, 청경채,

방울토마토, 포도의 저감율은 71.4, 67.8, 70.0, 63.7%, 2분간 초음파세척에서 79.6, 72.1, 76.9, 66.1%, 5분간 초음파세척에서는 83.5, 81.9, 87.5, 77.4%로 나타나 농약별 저감율과 비슷한 양상을 보였고, 평균 저감율에서 큰 차이는 없었으나 치커리 (78.2%)>방울토마토(78.1%)>청경채(73.9%)>포도(69.1%) 순으로 나타났다.

첨가제 처리에 의한 농약의 저감효과

0.5% 세제액, 5% 밀가루액, 5% 식초액, 5% 소금물을 제작하여 저감율을 조사한

결과(Fig. 4와 Fig. 5), 전체 농약의 평균 저감율은 각각 82.9, 75.7, 75.8, 76.9%로 나타나 첨가제별 저감효과는 0.5% 세제액> 5% 식초액> 5% 소금물> 5% 밀가루액 순으로 나타나 0.5% 세제액이 가장 높았고 나머지 3종류의 첨가제는 비슷한 결과를 보였다. 따라서 단순한 물세척(68.3%)보다는 높은 저감율을 보여 평균 9.5%정도 차이를 나타내었다. 심⁸⁾ 등은 1회 연성세제 세척과 2회의 수세를 병용한 풋고추, 딸기, 포도 중 Malathion의 저감율이 91.7, 75.2, 98.4%로 나타났다고 보고하였고, 이⁹⁾ 등은 0.15% 중성세제로 깻잎 세척시 Chlorpyrifos-methyl과 Fenitrothion이 81.5, 76.6% 제거되었으며, 이¹⁰⁾ 등은 세제에 의한 제거율은 일반적으로 수세에 의한 것보다 평균 10% 가량 더 높았고, 표면이 매끈한 것보다 거칠거칠한 것에서 효과가 좋았다고 하였다. 또한 Elkins¹¹⁾, 김¹²⁾, Valverde¹³⁾, 이¹⁴⁾ 등은 세척에 의한 잔류농약의 분해는 농약이 가진 화학적 성질, 대상작물의 특성 및 세척 시간과 방법에 따라 크게 달라진다고 하였다. 본 실험에서도 0.5% 세제 세척 중 Chlorthalonil이 EPN보다 평균 저감율이 13%이상 높게 나타나는 등 농약의 종류에 따라 다른 결과를 보여주고 있다. 또한 Deura¹⁵⁾ 등은 세제 세척에 의해 BHC의 제거율이 물 세척보다 2.5배 가량 높았으며, Mori¹⁶⁾ 등도 토마토, 파, 시금치 등에서 유기인제의 제거는 세제 사용시 물보다 몇 배 더 높은 효과를 보였다고 보고한 바, 본 실험의 세제 세척에서의 높은 저감율과 유사한 결과를 얻었다. 이처럼 세제 세척

에 의한 저감 효과가 큰 이유는 이¹⁷⁾ 등의 보고에 의하면 계면활성제의 작용에 의한 것으로 지용성 농약 성분을 유화시켜 표면 장력을 저하시켜 세척하는 효과를 나타내기 때문이라고 하였다. 그러나 세제액으로 장시간 세척시 오히려 과채류에 세제가 잔류하여 인체에 유해할 수 있으므로 짧은 시간내에 세척을 해야하며, 세척 후에는 흐르는 물에서 30초 이상 씻어주어야 안전하게 섭취할 수 있을 것으로 사료된다. 작물별 결과에서는 치커리(80.0%)>방울토마토(79.1%)>청경채(77.5%)>포도(75.2%) 순으로 나타나 물 세척의 결과와 같은 양상을 보였으나 작물별로 큰 차이는 없었다.

첨가제를 이용한 초음파세척에서 농약의 저감효과

0.5% 세제액 등 4종의 첨가제액을 제작하여 같은 방법으로 초음파세척기에서 2분간 세척 및 0.5% 세제액으로 5분간 초음파 세척한 결과(Fig. 6와 Fig. 7)를 비교 하였다. 0.5% 세제액, 5% 밀가루액, 5% 식초액, 5% 소금물을 이용하여 2분간 초음파 세척한 결과 농약 전체 평균저감율이 각각 85.8, 76.6, 78.3, 79.9%로 나타나 첨가제 처리보다 높은 저감율을 나타내었다. 이 중 0.5% 세제액으로 5분간 초음파 세척한 결과 농약 평균 89.3%로 첨가제액만으로 세척했을 때(82.9%)와 2분간 세척했을 때(85.8%)보다, 각각 6.4, 3.5%의 높은 저감율을 보였다.

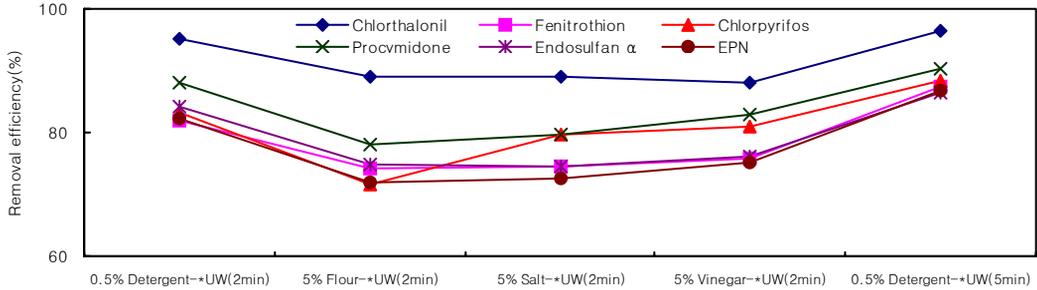


Fig. 6. The removal efficiency of pesticides ultrasonicated washing with addition materials.
 *uw : ultrasonicated washing.

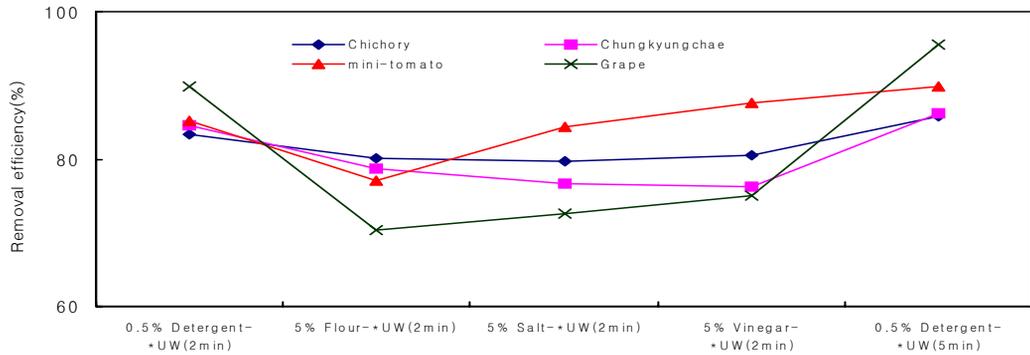


Fig. 7. The removal efficiency of 4 samples ultrasonicated washing with addition materials. *uw : ultrasonicated washing.

윤¹⁸⁾ 등은 사과에서 유기인계 농약인 Fenitrothion, Chlorpyrifos, Phenthoate를 30% Ethanol에서 세척한 결과 각각 64.7, 41.7, 74.2%로 나타나 본 실험보다는 약간 낮은 저감율을 보였고, 농약 종류별 저감율에서는 유기염소계 보다 유기인계 농약의 저감율이 상대적으로 낮은 결과에서는 비슷한 양상을 보였다. 물 세척 및 첨가제 세척, 첨가제를 이용한 초음파 세척에서 농약별 평

균저감율을 살펴볼 때 Chlorthalonil (90.0%)> Procymidone(81.3%)> Chlorpyrifos (76.6%)> Endosulfan α(75.7%)> Fenitrothion (75.5%)> EPN(73.8%)순으로 나타나 유기염소계인 Chlorthalonil, Procymidone이 유기인계인 Fenitrothion, EPN보다 높은 저감율을 보였다. 따라서 농약의 종류 및 특성에 따라 차이는 있겠지만 본 실험 결과를 통해 단순한 물 세척보다는 첨가제액으로 세척

한 것과, 첨가제를 이용한 초음파 세척에서의 저감율이 높았고, 첨가제 중에서는 0.5% 세제액이 가장 뛰어난 세척력을 보여 잔류농약 제거에 가장 효과적인 방법으로 밝혀졌다. 또한 과채류 중에 잔류농약을 제거하기 위해서는 품질이 변성되지 않는 범위내에서 첨가제 등을 사용하여 충분히 씻은 후 흐르는 물을 이용하여 씻는 횟수를 늘리고, 씻는 시간을 길게 하여 세척하는 것이 바람직하다. 그러나 농약의 피해에서 벗어나고, 웰빙 시대에 걸맞는 안전한 농산물을 공급하기 위해서는 농약 제조자, 판매자, 취급자, 사용자 모두 농약에 대한 올바른 이해를 가지고 바르게 관리할 필요가 있다. 특히, 안전사용 기준을 철저히 지켜 사용하는 것이 중요하다고 생각된다.

결 론

치커리 등 과채류 4종에 Chlorthalonil 등 농약 6종을 인위적으로 부착시켜 잔류농약 저감율을 조사한 결과, 물을 이용한 물 세척에서 전체 평균 저감율은 68.3%, 물을 이용한 초음파 2분 및 5분간 세척에서 73.7, 82.5%로 나타났고, 4종의 첨가제를 이용한 세척에서는 0.5% 세제액(82.9%) > 5% 식초액(76.9%) > 5% 소금물(75.8%) > 5% 밀가루액(75.7%) 순으로 나타나 0.5% 세제액이 가장 높은 저감율을 보였으며, 나머지 3종류의 첨가제는 비슷한 저감율을 나타내었다. 첨가제를 이용한 초음파 세척에서는 첨가제 세척보다 1~3%정도 높게

나타났으며, 0.5% 세제액으로 5분간 초음파 세척시 89.3%로 단순한 물 세척보다는 20%정도 높은 저감율을 보였다. 한편 전체 결과에서 최고 및 최저 저감율은 방울토마토중 Chlorthalonil이 99.0%(0.5%세제 초음파 5분간 세척), 포도 중 EPN이 47.8%(물 세척)로 나타났고, 농약별로는 Chlorthalonil (90.0%) > Procymidone(81.3%) > Chlorpyrifos(76.6%) > Endosulfan α(75.7%) > Fenitrothion(75.5%) > EPN(73.8%) 순으로 높은 저감율을 보였다.

참 고 문 헌

1. Elikins, E. R.(1989) Effect of commercial processing on pesticide residues in selected fruits and vegetables. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **72**, 533.
2. Lee, S. R., Mourer, C. R. and Shibamoto, T.(1991) Analysis before and after cooking processes of a trace chlorpyrifos spiked in polished rice. *J. Agric. Food Chem.* **39**, 906.
3. Ishikura, S., Onodera, S., Sumiyashiki, S., Kasahara, T., Nakayama, M. and Watanabe, S.(1984) Evaporation and thermal decomposition of organophosphorus pesticides during cooking of rice. *J. Food Hyg. Soc. Japan.* **25**, 203.
4. Kim, N. H., Lee, M. G. and Lee, S. R.(1996) Elimination of phenthoate

- residues in the washing and cooking of polished rice. *Korean J. Food Sci. Technol.* **28**, 490-496.
5. Kim, Y. H., Kim, H. N., Kim, S. S. and Lee, S. R.(1979) Elimination of BHC residues in the polishing and cooking processes of brown rice. *Koean J. Food Hyg.* **11**, 18-25
 6. Seong, K. Y, Choi, K. I., Jeong, M. H., Hur, J. H., Kim, J. G. and Lee, K. S.(2004) Residues and half-lives of bitertanol and tebuconazole in greenhouse-grown peppers. *J. Korean Soc. Appl. Chem.* **47**, 113-119.
 7. Kim, Y. G., Lim, T. G., Park, S. S., Heo, N. C. and Hong, S. S.(2000) A study on residual pesticides in commercial fruits and vegetables. *Korean J. Food Sci. Technol.* **32**, 763-771
 8. Shim, A. R., Choi, E. H. and Lee, S. R.(1984) Removal of malathion residues from fruits and vegetables by washing processes. *Korean J. Food Sci. Technol.* **16**, 418-422.
 9. Lee, J. M., Lee, H. R. and Nam, S. M.(2003) Removal rate of residual pesticides in perilla leaves with various washing methods. *Korean J. Food Sci. Technol.* **35**, 586-590.
 10. Lee, M. G. and Le, S. R.(1997) Reduction factors and risk assessment of oragnophosphorus pesticides in korean foods. *Korean J. Food Sci. Technol.* **29**, 240-248.
 11. Elkins, E. R., and Davis, D. R.(1989) Reduction of ethylmethiourea residues in canned spinach. *Hort Sci.* **24**, 990-992.
 12. Kim, Y. S., Park, J. H., Park, J. W., Lee, Y. D., Lee, K. S. and Kim, J. E.(2003) Residue levels of chlorpyrifos and chlorothalonil in apple at harvest. *Korean J. Environ. Agric.* **22**, 130-136.
 13. Valverde, M., Aguilera, A., Rodriguez, M., Bourad, M. and Begrani, M. S-EI.(2002) Pesticide residue levels in peppers grown in a greenhousw after multiple applications of pyridaben and tralomethrin. *J Agric. Food Chem.* **50**, 7303-7307.
 14. Lee, H. K., Kim, Y. K. and Park, Y. S.(1988) A monitoring survey on pesticide residues in strawberries and cucumbers from plastic film house. *Koean J. Food Hyg.* **3**, 193-202.
 15. Deura, H.(1971) Studies on removal of residual pesticides from fruit and vegetables by washing. *J. Food Hyg. Soc. Japan.* **13**, 36-42
 16. Mori, Z. and J. Tamura(1976) Studies on removal of residual pesticides from fruit and vegetables by washing. *J. Food Hyg. Soc. Japan.* **17**, 413-418.
 17. Lee, H. O. and Park, Y. S. (1992) Present conditions of surfactant industry

- and technical developments. KINITI, Technical Report, No. 3
18. Yoon, C. H., Park, W. C., Kim, J. E. and Kim, C. H.(1997) Removal efficiency of pesticide residues on apple by ultrasonic cleaner. *Korean Journal of Environmental Agriculture*. **16**, 225-258.