

사과와 배에서 Ethoprophos의 확산

박현주¹⁾ · 이기원 · 정경환²⁾ · 박병준³⁾ · 서 곤*

전남대학교 응용화학공학과, ¹⁾농촌진흥청 연구개발국,
²⁾전남대학교 기능성나노신화학소재사업단, ³⁾농업과학기술원 농산물안전성부
(2007년 5월 28일 접수, 2007년 6월 25일 수리)

Diffusion of Ethoprophos in Apple and Pear

Hyeon Ju Park¹⁾, Ki Won Lee, Kyong-Hwan Chung²⁾, Byung-Jun Park³⁾, and Gon Seo* (School of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University 300 Yongbong-dong, Gwangju 500-757, Korea, ¹⁾Research Management Bureau, Rural Development Administration, 250 Seodundong, Kwonsungu, Suwon 441-707, Korea, ²⁾Center for Functional Nano Fine Chemical, Chonnam National University 300 Yongbong-dong, Gwangju 500-757, Korea, ³⁾National Institute of Agricultural Science and Technology, 249 Seodundong, Kwonsungu, Suwon 441-707, Korea)

ABSTRACT: Diffusion and accumulation of ethoprophos in fruits such as apple and two types of pears were examined by dipping them into the solution of ethoprophos. The effective diffusivities of ethoprophos at the skin and flesh of apple and pear were determined by simulating their experimental accumulation curves with calculated ones from the model assuming consecutive diffusion of ethoprophos from skin to flesh. Its effective diffusivity at the flesh with higher content of water were higher, $\sim 10^{10}$ m²/s, regardless of the types of fruits, while that at the skin was small, $\sim 10^{-12}$ m²/s and increased with the order of 'Niitaka' pear < 'Whangkeumbae' pear < 'Fuji' apple. The variation in the concentration of ethoprophos in its solution did not induce any change in affecting its effective diffusivity at the flesh of 'Whangkeumbae' pear, but the increase in the concentration caused the increase in its effective diffusivity at the skin. The penetration rate of ethoprophos at the skin was an important factor in determining its accumulation rate in fruits.

Key Words: Apple, Diffusion, Ethoprophos, Pear

서 론

과일이나 채소 등 식품에서 농약이나 방부제 등 화학물질의 검출은 안전성 측면에서 매우 예민하게 다루어지고 있다. 그러나 이러한 화학물질이 과일에 어떻게 침투하여 얼마나 빠르게 이동하고 축적되는지에 대한 연구는 거의 찾아볼 수 없다.

과일은 성장과 성숙 과정에서 살충제나 살균제와 같은 농약 뿐 아니라 낙과 방지제나 피막 보호제 등 다양한 화학물질에 노출된다¹⁻³⁾. 농약은 사용농도, 사용시기 및 횟수 등을 엄격하게 규제하여 과일 내 축적을 원천적으로 방지하지만 과일은 수확, 저장, 유통과정에서 화학물질에 필연적으로 노출될 수

밖에 없어, 과일의 안전성 증진을 위해 화학물질의 과일 내 확산과 축적 거동의 연구가 필요하다.

이처럼 과일 등 생체에 대한 화학물질의 침투 및 확산은 연구 필요성이 아주 높으나, 이를 체계적으로 조사하기는 쉽지 않다. 과일은 세포조직을 가진 생명체로서 개체별 변이가 크고, 과중에 따라 과피(외과피, skin)와 과육(중과피, flesh)의 조직 치밀도도 서로 다르다. 아울러 노출되는 화학물질의 종류에 따라 물에 대한 용해도가 다르고, 생체조직과 반응성이 달라서 이들의 과일 내 확산과 축적을 일반화하여 고려하기 어렵다. 과일 조직의 연화와 부패 등 상태 변화도 확산 현상을 연구하는데 제약이 된다. 따라서 다양한 화학물질의 다양한 과일에서 확산과 축적 거동에 대한 전반적인 개념을 설정하기 위해서는 이런 점을 감안한 기초 연구가 선행되어야 한다.

폐놀 증기에 노출된 사과 내에서 폐놀의 축적 과정은 과

*연락처:

Tel: +82-62-530-1876 Fax: +82-62-530-1899
E-mail: gseo@chonnam.ac.kr

피와 과육의 연계 확산을 가정한 모형으로 해석되었다⁴⁾. 노출 시간에 따른 축적량 곡선을 근거로 추정된 껍질의 유효확산계수는 과피와 과육에서 상당히 달랐다. 조직이 치밀한 과피에서는 껍질의 유효확산계수가 $5.0 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 로 상당히 작았으나, 과육에서 유효확산계수는 $1.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 로 물 속에서 분자확산계수 $1.02 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 와 비슷하였다⁵⁾. 이러한 유효확산계수의 차이로부터 사과 내에서 껍질의 축적 속도는 물질이동에 대한 과피의 저항 크기에 따라 달라진다고 판단되었다.

사과 내에서 껍질의 유효확산계수에 미치는 온도의 영향은 크지 않았다⁶⁾. 그러나 온도가 높아지면 밀폐된 상자 내 껍질의 증기압이 커져서, 과피에서 물질이동이 빨라지므로 사과 내에 껍질이 축적되는 속도가 빨라졌다. $5 \sim 40^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서는 과육에서 껍질의 유효확산계수가 달라지지 않아, 과피에서 물질이동의 중요성을 확인할 수 있었다. 특히 표면에 껍질을 직접 도포하면 사과 내에 껍질이 빠르게 축적되어, 껍질은 과피에 먼저 축적된 후 과육으로 이동한다고 추정할 수 있었다.

농약은 제제형태, 농작물의 재배조건, 재배규모, 환경조건 그리고 사용목적에 따라 다양한 방법으로 살포한다. 가장 일반적인 살포방법은 분무법, 미스트법, 살분법, 살립법 등이지만, 살포 목적에 따라 연무, 훈증, 관주, 토양혼화법도 사용하며, 항공방제처럼 특수한 경우에는 미량 살포법을 사용하기도 한다. 농약 살포시 살포약제의 부착 특성과 농작물의 성질을 고려하여 농약의 효과가 극대화되도록 살포 방법을 결정한다.

농약을 증기 형태로 분무하면 과일이 농약 증기에 상당 기간 노출되어야 약효가 나타난다. 이와 달리 농약을 액체 상태로 분무하면 화학물질이 과피에 묻는다. 액체는 방울 상태로 떨어지거나 증발하여 과피에 오래 붙어있지 않으나, 전착제와 함께 살포하면 과피 표면에 농약이 잘 묻게 되므로 농약이 과피와 오랫동안 접촉할 수 있다⁷⁻⁹⁾. 이처럼 화학물질이 용액 상태로 과일과 직접 접촉하게 되면 과일 내 화학물질의 축적 거동은 증기로 접촉할 때와 달라질 수 있다.

사과와 배는 우리나라의 대표적인 과일로서, 장기간 보관이 가능하여 일 년 내내 시장에서 구입할 수 있다. 이들은 모두 구형이나 조직이나 모양에 차이가 있다. 일반적으로 배는 사과에 비해 과피가 두껍고, 과육 내 수분 함량이 높다. 품종에 따라서도 구조 차이가 있어 황금배는 신고배에 비해 과피가 얇다⁹⁾. 이런 점을 감안하여 과피와 과육의 구조가 다른 후지사과('Fuji' apple), 황금배('Whangkeumbae' pear), 신고배('Niiitaka' pear)를 대상으로 선정하면 과일 내에서 화학물질의 확산과 축적 거동을 체계적으로 조사할 수 있다.

과수에 사용하는 농약의 종류는 많지만 용해도, 안정성, 분석의 정확도 등을 고려할 때 확산 실험에 사용하기 적절한 물질이 그리 많지 않다. 살충제인 ethoprophos는 구조가 비교적 단순하고 분자량이 작으며¹⁰⁾, 20°C 에서 물에 용해도가 700 mg/L 으로 높고 전자포획검출기(electro-capture detector; ECD)가 장착된 기체 크로마토그래프로 정확하게 분석할 수 있다. 또한, 우리나라에서 많이 사용하는 물질이어서

확산 실험용 농약의 시험물질로 적절하다.

이 연구에서는 과피와 과육의 구조와 성질이 다른 사과와 배에서 ethoprophos의 확산 현상을 조사하였다. 과일 내 조직의 차이를 반영하여 과피와 과육에서 유효확산계수를 다르게 설정한 확산 모형으로 과일 내 축적량 측정 결과를 모사하여 유효확산계수를 결정하였다. 과피와 과육에서 ethoprophos의 유효확산계수를 근거로 과일의 종류에 따른 화학물질의 확산 및 축적 거동 차이를 고찰하였다.

재료 및 방법

시험과일

사과는 경남 거창 지역에서 2006년 10월에 수확한 후지사과를 광주광역시 각화동 농산물 도매시장에서 상자 단위로 구입하여 크기와 모양이 비슷한 사과를 골라 사용하였으며, 이들의 평균 직경은 10.9 cm , 평균 생체중은 530 g 이었다. 확산 실험의 시료로 사용하기 전에 디클로로메탄(덱산, 99%)으로 과피를 세 번 닦아서 왁스 등 묻어 있는 물질을 제거하였다.

배는 전남 나주 지역에서 2006년 9월에 수확한 황금배를 시료로 사용하였다. 평균 직경은 10.5 cm 이고, 평균 생체중은 530 g 이었다. 신고배 시료로는 경기 용인 지역에서 2006년 9월에 수확하여 크기와 모양이 비슷한 배를 골라 시료로 사용하였고, 평균 직경은 10.8 cm 이고, 평균 생체중은 630 g 이었다.

Table 1. Physical properties and chemical properties of ethoprophos^{10,12)}

Chemical structure	
CAS registry number	13194-48-4
Molecular weight	242.36
Form	Pale yellow liquid
Boiling point, °C	86~91
Vapor pressure, Torr	3.5×10^{-4} (26°C)
Density, at 20°C relative to the density of H_2O at 4°C	1.094
Flashpoint, °C	140 (closed cup)
Solubility	
- water, mg/L	750 (25°C)
- acetone, ethanol, xylene, g/kg	>300
$\log K_{ow}^a$	3.59
Stability	
- neutral & weakly acidic	stable
- alkaline	rapidly hydrolysed
- temperature	stable ($<100^\circ\text{C}$)

^athe partition coefficient for octanol-water system.

시험농약

Ethoprophos는 순도가 95%인 원제를 농업과학기술원에서 제공받아 추가로 정제하지 않고 그대로 사용하였다. ethoprophos의 구조 및 이화학적 성질을 Table 1에 나타냈다.

확산모형의 설정

사과와 배 중에서 ethoprophos는 과피와 과육을 거쳐 확산된다. 과피는 수분이 적고 조직이 치밀하여 ethoprophos의 확산이 느리나, 과육은 수분이 많고 조직이 성글어 ethoprophos가 빠르게 확산되므로, 과피와 과육에서 ethoprophos의 유효확산계수를 다르게 설정하여 과피를 거쳐 과육 내로 ethoprophos가 확산되어 축적되는 과정을 모사할 수 있다.

Ethoprophos의 확산을 모사할 사과와 배의 기하학적 모형을 Fig. 1처럼 설정하였다. 사과와 배의 중심에서 씨방 외곽까지 길이를 R_0 , 과피와 과육의 경계까지 길이를 R_1 , 껍질까지 길이를 R_2 로 나타내었다.

Ethoprophos가 물이나 다른 물질과 반응하지 않으며, 사과나 배 중에서 온도구배를 무시할 수 있도록 등온 조건이 유지될 때, 구형 입자에 적용하는 아래의 비정상상태 확산속도식인 (1)식으로 ethoprophos의 확산을 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_e \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (1)$$

이 식에서, 과피와 과육에서 유효확산계수를 D_{e1} 과 D_{e2} 로 다르게 설정하면 과피와 과육의 확산과정을 아래 식으로 나누어 나타낼 수 있다.

$$\text{과피: } \frac{\partial C_1}{\partial t} = D_{e1} \left(\frac{\partial^2 C_1}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_1}{\partial r} \right) \quad (2)$$

$$\text{초기조건: } C_1 = 0 \quad \text{at } t = 0, \quad r \geq 0 \quad (3)$$

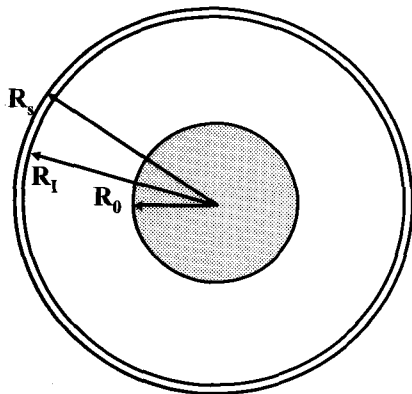


Fig. 1. Geometrical diagram of apple and pear for the simulation.

$$\text{경계조건: } C_1 = C_s \quad \text{at } t \geq 0, \quad r = R_2 \quad (4)$$

$$D_{e1} \frac{\partial C_1}{\partial r} = D_{e2} \frac{\partial C_2}{\partial r} \quad \text{at } t \geq 0, \quad r = R_1 \quad (5)$$

$$\text{과육: } \frac{\partial C_2}{\partial t} = D_{e2} \left(\frac{\partial^2 C_2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_2}{\partial r} \right) \quad (6)$$

$$\text{초기조건: } C_2 = 0 \quad \text{at } t = 0, \quad r = R_1 \quad (7)$$

$$\text{경계조건: } D_{e1} \frac{\partial C_1}{\partial r} = D_{e2} \frac{\partial C_2}{\partial r} \quad \text{at } t \geq 0, \quad r = R_1 \quad (8)$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial r} = 0 \quad \text{at } t \geq 0, \quad r = R_0 \quad (9)$$

과피와 과육의 경계면에서 농도가 연속적이도록 경계조건을 설정하였다. 씨방(내과피, core) 부분에서는 ethoprophos가 과육에 비해 매우 느리게 확산되고, 과피와 과육에 ethoprophos가 주로 축적된다고 가정하여 경계조건을 설정하였다. Park 등⁴⁾의 논문에 제시된 수치해석방법으로 시간별로 사과와 배중에서 ethoprophos의 농도 분포와 축적량을 계산하였다.

확산시험

Ethoprophos 수용액에 과일을 담가 과일 내로 확산되는 현상을 조사하였다. Fig. 2에 보인 용액접촉법 확산 실험장치는 ethoprophos 수용액을 담은 용기, 용액 순환펌프, 용액 교반장치 및 온도조절장치로 구성되어 있다. 농도가 200~400 mg/L인 ethoprophos 수용액 3 L를 온도조절용 물 순환부(water jacket)가 겹을 둘러싼 유리수조에 넣었으며, 물 순환부에는 순환항온조에서 공급되는 물을 통과시켜 수조의 온도를 25±1℃ 범위로 조절하였다. 용액의 온도가 설정 온

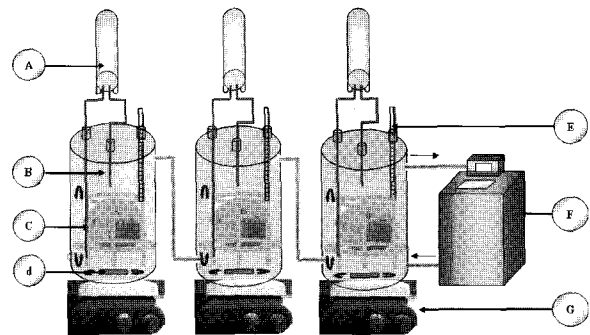


Fig. 2. Schematic diagram of the apparatus for the diffusion of ethoprophos.

- A. Water-circulating pump
- B. Vessel
- C. Holder for fruits
- D. Magnetic bar
- E. Thermometer
- F. Water-Circulator
- G. Magnetic stirrer

도에 이른 후 수조 내에 사과를 고정하고, 용액 내 농도가 일정하도록 교반기와 용액 순환펌프로 수조 내 용액을 세계 저어 주었다. 수조 표면을 알루미늄 박막으로 감싸서 빛에 의한 ethoprophos의 분해를 방지하였다. ethoprophos의 수용액 중 안정성을 확인하기 위해 과일을 넣지 않은 대조구를 두었다. 매일 일정 시간에 용액 10 mL 채취하여 ethoprophos 농도를 측정하여 ethoprophos의 과일 내로 이동량을 결정하였으며, 10일 동안 확산 실험 후, 과일을 꺼내어 과피, 과육, 씨방 부분에서의 ethoprophos 축적 잔류량을 분석하였다.

Ethoprophos 용액에 담가 둔 과일의 단면은 디지털 카메라(Nikon, Coolpix 5400)로 촬영하여 과피와 과육의 상태 변화를 조사하였다.

분석시료의 조제

과육 시료는 채취한 과육 50 g을 세절한 후 균질기(homogenizer)의 용기에 넣고 Hyflo supercel[®] 20 g과 아세트톤 100 mL를 첨가하였다. 균질기를 5,000 rpm으로 5분간 조작하여 시료를 균질화한 후 Whatman[®] No. 2 여지를 칸뷰크너깔대기(Büchner funnel)에 옮겨 흡인 여과하였다. 여액을 분액여두에 옮긴 후 포화 식염수 50 mL와 증류수 450 mL를 가하였다. 디클로로메탄 50 mL를 가하여 분액여두 진탕기로 120 rpm으로 5분간 진탕하였다. 용매 층이 완전히 분리되도록 정지한 다음 하단부의 유기 용매층은 무수황산 나트륨 충전 층을 통과시켜 탈수 여과하였다. 이 분배 과정을 두 차례 반복하여 유기 용매층을 모은 후 40°C에서 감압 농축하여 *n*-hexane 10 mL에 녹였다. 130°C에서 24시간 활성화 시킨 Florisil 5 g을 채운 유리 칼럼에 농축액을 옮겨 넣고 *n*-hexane : dichloromethane(80 : 20, v/v) 혼합액 50 mL을 2 mL/min의 유속으로 흘렸다. 이어 *n*-hexane : dichloromethane : acetonitrile(45 : 50 : 5, v/v/v) 혼합액 70 mL를 흘리면서 유출되는 용액을 증류 플라스크에 모았다. 유출 용액을 감압 농축하여 *n*-hexane 10 mL에 녹여 기체크로마토그래피 시료로 사용하였다. 과피와 씨방 부분은 채취 시료 전부를 같은 방법으로 처리하여 시험 용액을 만들어 잔류 ethoprophos의 함량을 결정하였다.

잔류농약분석

채취한 용액은 PTFE 필터(Whatman, 0.45 μ m)로 거른

후, HP-1 모세관 컬럼과 전자포착 검출기(electron-captured detector)가 장착된 기체 크로마토그래프(Agilent HP6890)으로 분석하였으며, 분석 조건을 Table 2에 정리하였다.

회수율시험

Ethoprophos 분석법의 신뢰성을 검증하기 위하여 후지 사과와 신고배에 대하여 회수율을 확인하였다. Ethoprophos 용액을 후지사과와 신고배 시료에 0.5와 2.0 mg/kg이 되도록 가하여 8시간 방치한 후 앞의 방법에 따라 분석하였다.

결과 및 고찰

회수율 및 검출한계

Table 3에 정리한 대로 사과에서는 회수율이 95.8~111.7%이고, 배에서는 95.2~110.5%이었다. 오차 폭이 넓으나 과일 종류와 관계없이 평균값이 100% 근처이어서, 주입한 ethoprophos가 모두 회수되는 것으로 가정하였다. 분석법의 최소 검출량은 0.02 ng이고, 검출 한계는 0.001 mg/kg이었다.

침지기간 중 과일의 변화

사과나 배가 폐놀에 노출되면 겉 표면이 검게 변하지만¹¹⁾, ethoprophos 수용액에 접촉하면 외표면의 색깔이나 모양이

Table 2. Operating condition of GC for the analysis of ethoprophos

Instrument	HP6890 gas chromatograph, Hewlett packard, USA
Detector	Electron-capture detector (ECD)
Column	HP-1, capillary column 30 m \times 0.32 mm (film thickness 0.25 μ m)
Temperature	Oven 60°C (3 min) \rightarrow 150°C \rightarrow 270°C (5°C/min) (20°C/min)
	Injection port 250°C Detector block 280°C
Gas flow	Carrier gas (N ₂) 1.3 ml/min Makeup gas (N ₂) 3.7 ml/min
Sample size	1 μ l

Table 3. Recoveries and detection limits of ethoprophos

Fruit	Fortified concentration (mg/kg)	Recovery (%)				LOD ^a (mg/kg)	Minimum detectable amount (ng)
		A	B	C	mean \pm sd		
'Fuji' apple	0.5	95.8	97.3	101.8	98.3 \pm 2.5	0.02	0.1
	2.0	109.1	111.7	102.3	106.7 \pm 4.0		
'Niitaka' pear	0.5	95.2	97.8	92.6	96.2 \pm 2.1	0.02	0.1
	2.0	110.5	105.0	109.0	108.2 \pm 2.3		

^alimit of detection

달라지지 않았다. 300 mg/L의 ethoprophos 용액에 8일간 담가 둔 후지사과, 황금배, 신고배의 단면 사진을 Fig. 3에 보였다. 후지사과에서는 과피 부분에 주황색 띠가 고리 형태로 보이고, 과일 자체가 약간 연화되었다. 황금배 역시 색깔이 약간 달라지고 연화되었다. 신고배는 ethoprophos 용액에 담가 두어도 표면이나 내부 색깔의 변화가 없었고, 연화되지도 않았다.

시험기간 중 잔류농도변화

40°C에서 ethoprophos 수용액에 후지사과, 황금배, 신고배를 담가 둔 후 일정 기간별로 용액의 농도 감소를 측정하였다. Ethoprophos가 모두 과일 내로 이동되어 용액 내의 ethoprophos 농도가 감소되었다고 가정하여, 용액의 농도 감소에서 과일 내 축적량을 계산하였다. 같은 조건에서 보관한 ethoprophos 수용액에서는 농도가 감소되지 않아 자연 분해의 가능성을 배제할 수 있었다. 사과와 배가 들어 있는 ethoprophos 수용액의 접촉기간에 따른 용액의 농도 감소를 Fig. 4에 나타내었다. 사과가 들어있는 용액에서는 1일 후부터 ethoprophos의 농도가 감소되나 4일이 지나면 농도의 감소 기울기가 완만해졌다. 황금배가 담긴 용액에서는 2일부터 농도가 느리게 감소되었다. 반면 신고배가 담겨 있는 용액에서는 2일이 지난 후부터 농도가 낮아지기 시작하여 ethoprophos의 신고배 내 침투는 상대적으로 느렸다. 용액의 농도 감소에서 추정된 ethoprophos의 초기 침투 속도는 후지사과 > 황금배 > 신고배의 순서로 느렸다.

초기 속도와 달리 8일 경과 후 용액의 ethoprophos 농도는 과일 종류에 상관없이 비슷하였다. 후지사과가 담긴 용액의 농도는 180 mg/L으로, 황금배나 신고배가 담긴 용액의 농도 200 mg/L보다 조금 낮았으나 그 차이는 크지 않았다. 과피를 통과하는 속도가 과일에 따라 달라서 초기 농도의 감소 경향은 과일에 따라 다르나, 과육 내에서는 이동이나 축적 거동이 유사하여 최종 농도에는 차이가 크지 않았다.

과체 중 농약의 축적

과일을 구형으로 가정하고 과피와 과육에서 연계확산을 가정한 확산 모형으로 축적량 측정 결과를 모사하여 과일 내에서 ethoprophos의 유효확산계수를 추정하였다. 이론적인 모사 결과는 축적 분율로 구해지므로, 실험적으로 측정된 축적량을 축적 분율로 나타내어야 한다. 이를 위해서는 과일을 용액에 담가 과일 내에서 ethoprophos의 농도가 더 이상 증가하지 않는 상태에서 평형 축적량을 결정해야 한다. 그러나 10일이 지나면 과일이 연화되고 부패되어 용액이 뿌옇게 되므로, 실험적으로는 ethoprophos의 과일 내 평형 축적량을 측정할 수 없었다. 따라서 실험적으로 측정하는 대신 ethopro-

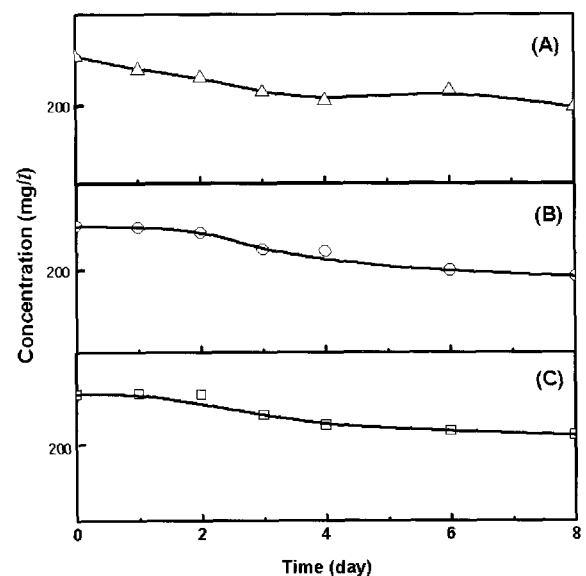
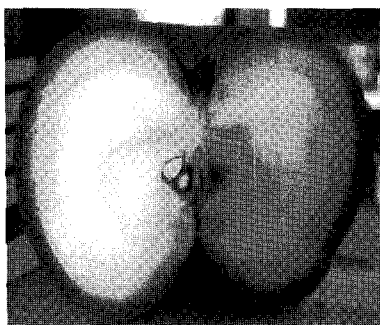
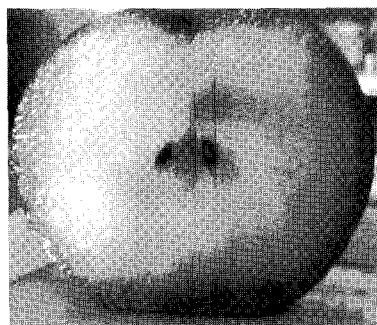


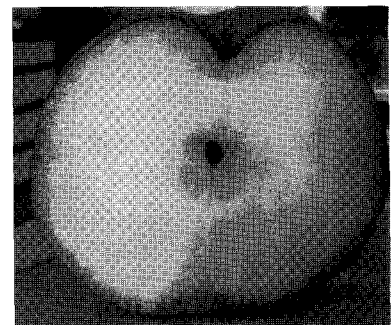
Fig. 4. Decrease in the concentration of ethoprophos due to its accumulation in fruits: (A) 'Fuji' apple, (B) 'Whangkeumbae' pear, and (C) 'Niitaka' pear. Temperature: 40°C, Initial concentration of ethoprophos solution: 300 mg/L.



(A)



(B)



(C)

Fig. 3. Photographs of inner cross sections of fruits dipped into the ethoprophos solution of 300 mg/L for 8 days at 40°C.

(A) 'Fuji' apple, (B) 'Whangkeumbae' pear, and (C) 'Niitaka' pear.

phos의 용해도로부터 평형 축적량을 추정하였다. 즉, 과육의 수분 함량이 85% 이상으로 높고, ethoprophos의 과일 내 축적량이 용해도보다 커질 수 없으므로 용해도로부터 평형 축적량을 추정하였다. 25°C에서 후지사과의 생체중과 수분 함량에 용해도 750 mg/L를 적용하여¹²⁾ 계산한 평형 축적량은 개당 300 mg이었다.

실험적으로 측정된 축적량을 평형 축적량으로 나누어 계산한 축적 분율과 유효확산계수를 설정하여 모사한 축적량 곡선을 Fig. 5에 보였다. 과피와 과육의 유효확산계수를 다르게 설정하여 계산한 축적량 곡선으로 실험 결과를 잘 모사할 수 있었다. Table 4에는 D_{e1} 과 D_{e2} 를 바꾸어가며 모사한 결과와 측정된 축적 분율 차이를 정리하였다. 후지사과에서는 D_{e1} 을 $5.1 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, D_{e2} 를 $1.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 로, 황금배에서는 D_{e1} 을 $1.4 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, D_{e2} 를 $5.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 로, 신고배에서는 D_{e1} 을 $1.2 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, D_{e2} 를 $5.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 로 설정하였을 때 편차가 가장 적었다. 과피에서 유효확산계수는 $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 범위로 작았으며, 후지사과 > 황금배 > 신고배 순으로 작았다. 과육에서 유효확산계수는 $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 범위로서 과피에서 유효확산계수에 비해 100배 정도 컸다. 후지사과에서는 $1.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 이었으나, 배에서는 황금배와 신고배 모두 $5.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 로 같았다. 과피에서 유효확산계수는 과피가 두꺼운 신고배에서 더 작았다. 반면 과육에서 유효확산계수는 수분 함량이 비슷한 때문인지 품종에 상관없이 같은 값을 보였다.

농도를 200 mg/L, 300 mg/L, 400 mg/L으로 달리한 ethoprophos 용액에 황금배를 담가 기간별로 용액중 농도 감소를 측정하였다. 시간이 경과할수록 과일 내 ethoprophos

의 축적량은 지속적으로 증가되었으며, 용액의 농도가 진할수록 과일 내 축적량이 많았다. 초기 농도가 400 mg/L인 용액에 담가 둔 황금배에는 12일 후 개체당 ethoprophos의 축적량이 300 mmol이었으나, 초기 농도가 200 mg/L과 300 mg/L일 때는 ethoprophos의 개체당 축적량이 150 mmol과 200 mmol로 작았다.

용해도에서 측정된 평형 축적량을 기준으로 실험적으로 측정된 축적량에서 계산한 축적 분율과 과피와 과육의 연계 확산 모형에서 계산한 모사 결과를 Fig. 6에 보였다. 과피와 과육의 유효확산계수를 조절하여 실험적으로 구한 축적량 곡선을 잘 모사할 수 있었다. 과육에서 유효확산계수 D_{e2} 를 농도에 관계없이 $5.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 로 같게 설정하고, D_{e1} 을 농도에 따라 다르게 설정하여 편차를 줄일 수 있었다. 농도가 200 mg/L인 용액에서는 D_{e1} 을 $5.5 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 로, 300 mg/L에서는 D_{e1} 이 $0.7 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 로, 400 mg/L인 용액에서는 D_{e1} 이 $1.2 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 로 설정하였을 때 편차가 가장 적었다. D_{e2} 값은 농도와는 상관없이 일정하게, D_{e1} 값은 농도가 높아질수록 크게 설정하여야 실험적으로 구한 축적량 곡선을 잘 모사할 수 있었다.

확산계수는 그 자체로는 물질의 농도에 무관한 값이나, 농도가 다른 용액에서 결정한 과피에서 유효확산계수는 ethoprophos의 농도가 진해질수록 그 값이 커졌다. 농도 증가로 인해 과피에서 물질이동의 원동력이 커진 효과가 유효확산계수에 반영되었기 때문이다. 밀폐된 조건에서 온도가 높아지면 폐놀의 증기압이 커져 과피에서 유효확산계수가 커지는 현상처럼⁶⁾, 용액의 농도 증가 효과가 과피에서 유효확산계수 증가로 나타났다.

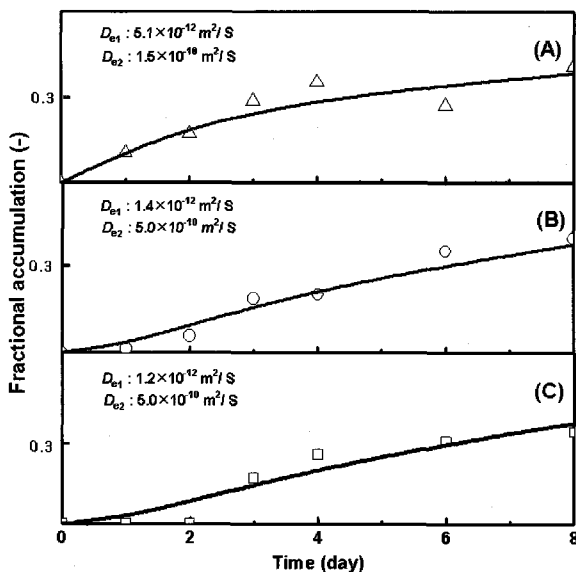


Fig. 5. Comparison of simulated accumulation curves (line) obtained using given effective diffusivities with measured fractional accumulation (symbol) in the accumulation of ethoprophos in 'Fuji' apple (A), 'Whangkeumbae' pear (B), and 'Niitaka' pear (C) at 40°C.

Table 4. Deviation of fractional uptakes between experimental results and simulation ones obtained using given effective diffusivities

Fruit	D_{e1} (m^2/s)	D_{e2} (m^2/s)	Deviation (%) ^a
'Fuji' apple	4.5×10^{-12}	1.5×10^{-10}	4.0
	5.1×10^{-12}		3.8
	5.5×10^{-12}		3.9
	6.0×10^{-12}		3.9
'Whangkeumbae' pear	1.0×10^{-12}	5.0×10^{-10}	5.4
	1.4×10^{-12}		2.9
	2.0×10^{-12}		4.3
	2.5×10^{-12}		7.1
'Niitaka' pear	1.0×10^{-12}	5.0×10^{-10}	4.3
	1.2×10^{-12}		3.9
	1.5×10^{-12}		4.4
	2.0×10^{-12}		7.7

$$^a \text{Deviation} = \frac{\sum_{k=1}^m |F_{\text{exp},j} - F_{\text{sim},j}|}{m} \times 100$$

확산물질의 자연 감소 여부를 확인하기 위하여 과일을 넣지 않은 ethoprophos 용액을 25°C에서 8일 동안 방치한 후 분석한 결과 농도가 변하지 않아서 자연분해는 진행되지 않았음을 알 수 있었다. 그러나 살충제인 ethoprophos는 미생물의 활동에 영향을 주지 않고, 도리어 미생물에 의해 분해될 가능성이 있다. 또한 과일에 존재하는 효소나 과일의 표면이나 내부에서 유기물과 반응할 가능성이 있다. 후지사과, 황금배, 신고배를 300 mg/L의 ethoprophos 용액에 8일간 담가 둔 후 꺼내어 과일 중 잔류량을 조사하였다. 과피, 과육, 씨방 부분으로 나누어 잔류량을 분석하여 Table 5에 정리하였다. ethoprophos가 확산 실험 중 분해되거나 다른 물질로

변환되지 않고 모두 과일 내로 확산되어 축적되었다면 용액에서 감소량만큼 과일 내에 축적되어야 한다. 그러나 용액에서 감소량보다 상당히 작은 양만 과일에 남아 있었다. 후지사과나 황금배에서는 남아 있는 양은 20% 수준 정도이었고, 신고배에서는 10% 수준으로 더 낮았다.

과일을 ethoprophos 용액에 담가 둔 후 5일까지는 용액이 투명하게 유지되었고, 신고배를 담그어 둔 용액에서는 2일 후까지 ethoprophos의 농도가 낮아지지 않았다는 점에서 ethoprophos는 과일의 표면에서 분해될 가능성은 낮다. 이보다는 내부로 이동하여 분해되었을 가능성이 높다. 신고배에서는 2일 후부터 농도가 낮아지므로 과일 내 이동이 진행됨을 보여준다. 그러나 8일 지난 후에는 용액의 상태가 뿌옇게 변하여, 과일 내에서 번식한 미생물에 의하여 과일 표면이나 내부에서 ethoprophos가 분해되거나 포집되었을 가능성을 배제할 수 없다. 이런 점에서 유기물과 반응하여 분해될 수 있는 살충제보다 유기물과 반응하지 않으면서 과일의 부패를 지연시킬 수 있는 살균제를 사용하거나 농도의 감소와 함께 과일을 꺼내어 과피, 과육, 씨방 부분에서 축적 현상도 동시에 검토하므로 확산과 축적과정에서 물질수지를 확인하는 연구가 필요하다.

요 약

Ethoprophos 수용액에 담가 둔 후지사과, 황금배, 신고배 내에서 ethoprophos의 확산과 축적 거동을 조사하였다. 25°C에서 용액의 농도 감소로부터 계산한 과일 내 축적량 곡선을 과피와 과육의 연계확산 모형으로 모사하여 ethoprophos의 유효확산계수를 결정하였다. 수분 함량이 높은 과육에서는 과일의 종류에 관계없이 ethoprophos의 유효확산계수가 $\sim 10^{-10}$ m²/s로 비슷하였다. 과피에서는 유효확산계수가 $\sim 10^{-12}$ m²/s로 작았으며, 후지사과 > 황금배 > 신고배 순으로 작아졌다. Ethoprophos 용액의 농도에 따라 과육에서 유효확산계수는 변하지 않았으나, 과피에서는 용액의 농도가 진해짐에 따라 유효확산계수도 커졌다. 과피에서 물질이동 속도는 과일 내 ethoprophos의 축적 속도를 결정하는 중요 인자이었다.

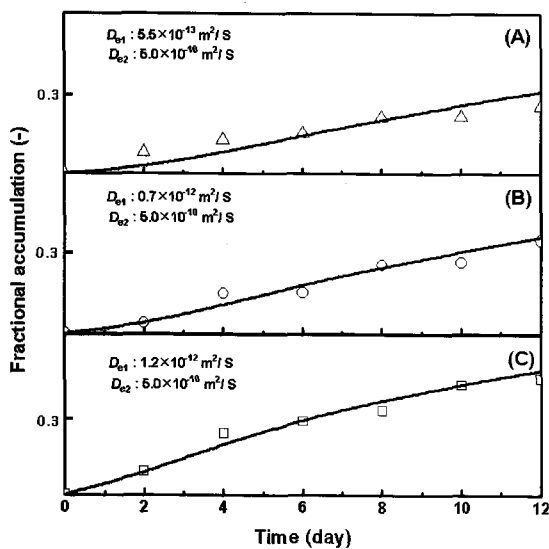


Fig. 6. Comparison of simulated accumulation curves (line) obtained using given effective diffusivities with measured fractional accumulation (symbol) in the accumulation of ethoprophos in 'Whangkeumbae' pear from the solution of different concentrations at 25°C. The initial concentrations of ethoprophos solutions were different as 200 mg/L (A), 300 mg/L (B), and 400 mg/L (C).

Table 5. Mass balances of ethoprophos between mother solutions and fruits

Fruit	Amount of ethoprophos in mother solution of 3 L (mg)			Concentration of ethoprophos in fruit (mg/L)			Amount of ethoprophos remained in fruit (mg/ea)
	initial ^a	remaining after 8 days	decreased	skin ^b	flesh ^b	core ^b	
'Fuji' apple	900	531	369	393	87	59	66
'Whangkeumbae' pear	900	540	360	222	100	33	62
'Niitaka' pear	900	612	288	76	34	26	25

^aConcentration of ethoprophos in the initial solution was 300 mg/L at 40°C.

^bWeight fractions of skin, flesh and seed were experimentally determined as 0.12 : 0.83 : 0.05 for 'Fuji' apple, 0.15 : 0.8 : 0.05 for 'Whangkeumbae' pear, 0.16 : 0.78 : 0.06 for 'Niitaka' pear.

감사의 글

본 연구를 수행하는데 지원해주신 전남대학교 기능성나노신소재사업단(BK21)에 감사드립니다.

사용기호

- C : concentration of ethoprophos in fruit [kg/m^3]
 C_1 : concentration of ethoprophos at the skin of fruit [kg/m^3]
 C_2 : concentration of ethoprophos in the flesh of fruit [kg/m^3]
 C_s : concentration of ethoprophos at the surface of fruit [kg/m^3]
 D_e : effective diffusivity of ethoprophos in fruit [m^2/s]
 D_{e1} : effective diffusivity of ethoprophos in the skin of fruit [m^2/s]
 D_{e2} : effective diffusivity of ethoprophos in the flesh of fruit [m^2/s]
 $F_{exp,j}$: fractional uptake of ethoprophos based on experimental results [-]
 $F_{sim,j}$: fractional uptake of ethoprophos based on simulation [-]
 i : point counter for the x -direction [-]
 j : point counter for the t -direction [-]
 k : point counter for measured fraction uptake [-]
 m : number of data in the measurement of uptakes [-]
 R_l : radius of the flesh and seed of fruit [m]
 R_0 : radius of the core part of fruit [m]
 R_s : radius of fruit [m]
 r : radial distance of fruit [m]
 t : time [s]

참고문헌

- Lee, C. S., Kang, S. M., Hong, S. J., Yun, S. D. and Lee, Y. C. (2000) Effects of dichlorprop and GA₃ on micro-structure of 'Tsugaru' apple fruit cells during storage. *J. Kor. Soc. Hort. Sci.* 41(2), 187-189.
- Petracek, P. D. and Silverman, F. P. (2003) A history of commercial plant regulators in apple production. *HortScience* 38(5), 937-942.
- Lee, J. C., Kwon, O. W. and Ryou, M. S. (1986) Effects of prolong on keeping quality and ethylene evolution in 'Tsugaru' apple fruits. *J. Kor. Soc. Hort. Sci.* 27(4), 347-352.
- Park, H. J., Choi, D. H., Chung, K. H., Song, Y. S. and Seo, G. (2006) Diffusion of phenol in apples. *Korean Chem. Eng. Res.* 44(6), 572-578.
- Noll, K. E., Gounaris V. and Hou, W. S. (1992) Adsorption technology for air and water pollution control, Lewis Publishers Inc., Michigan, p.49-70.
- Park, H. J., Lee, K. W., Chung, K. H., Song, Y. S. and Seo, G. (2007) The effects of temperature and pressure on the diffusion of phenol in apples. *Kor. J. Environ. Agri.*, 26(1), 69-76.
- Kang, C. K., Chae, Y. S. and Kim, S. J. (1999) Preharvest drop control of 'Tsugaru' apple with combined use of aminoethoxyvinylglycine and several adhesive agents. *Kor. J. Hort. Sci. Tech.* 17(6), 750-752.
- Kim, J. K., Lee, H. C., Park H. S., and Yoon, I. K. (2003) Causes and time of russet occurrence in 'Whangkeumbae' pear fruits. *J. Kor. Soc. Hort. Sci.*, 44(5), 702-706.
- National horticultural research institute, <http://www.nhri.go.kr>
- British Crop Protection Council (2003) The pesticides manual, 13th, BCPC, Hampshire, UK, p. 384-385.
- Seo, J. H., Hwang, Y. S., Chun, J. P. and Lee, J. C. (2001) Changes of phenolic compounds and occurrence of skin browning and characterization of partially purified polyphenol oxidases in oriental pear fruits. *J. Kor. Soc. Hort. Sci.*, 42(2), 184-188.
- Korea Occupational Safety & Security Agency Material Safety Data Sheet (2006. 06. 16) 'ETHOPROPHOS'.