

## 저장온도와 기간에 따른 고춧가루 중 농약의 잔류량 변화

조성애\* · 김은희 · 김경식 · 김정현 · 박석기

서울시보건환경연구원 강남농수산물검사소 농산물검사팀

(2009년 9월 3일 접수, 2009년 9월 12일 수리)

### Change of the Concentration of Pesticide Residues in Pepper Powder by Storage Temperature and Storage Period

Sung-ae Jo\*, Eun-hee Kim, Kyung-sig Kim, Jung-hun Kim and Seog-gee Park

Research Institute of Public Health&Environment, Kangnam Agro-marin products Inspection center, Kangnam agricultural products Inspection Team

#### Abstract

The purpose of this study is to examine changes in the pesticides residues in pepper powder by storage conditions. Analysis of pesticide residues was performed using multiresidue analytical methods and the number of pesticides detected from 60 pepper powders was 7 pesticides such as cypermethrin, fenvalerate, kresoxim-methyl, chlorpyrifos, chlorfenapyr, azoxystrobin, tebuconazole. The concentrations of cypermethrin and tebuconazole were exceeded their maximum residue limits (MRLs). The degradation patterns of pesticides at  $-5^{\circ}\text{C}$  were compared to those at  $20^{\circ}\text{C}$  and  $4^{\circ}\text{C}$ . Without reference to storage temperature, degradation rates of azoxystrobin and fenvalerate were above 80%. Degradation rate of chlorpyrifos was 47% at storage  $4^{\circ}\text{C}$ ,  $20^{\circ}\text{C}$  and 34% at storage  $-5^{\circ}\text{C}$ . During each storage period, the degradation patterns were more lower at  $-5^{\circ}\text{C}$  than at  $20^{\circ}\text{C}$  and  $4^{\circ}\text{C}$ .

**Key words** degradation, storage temperature, pesticides, pepper powder

## 서 론

농약이란 농작물 재배를 위한 농경지의 토양 및 종자를 소독하거나, 작물 재배기간 중에 발생하는 병해충으로부터 농작물을 보호하거나, 저장 농산물의 병해충을 방제하기 위한 목적으로 사용하는 모든 약제를 말한다. 또한 농작물의 생육을 촉진 또는 억제하고 낙과방지, 착색 등을 좋게 하여 농산물의 품질을 향상시키는 약제와 이들 약제의 효과를 증진시키기 위하여 사용되는 전착제 등 약효증진제도 농약으로 규정하고 있다(정 등, 2006).

농약들의 대부분은 합성유기화합물이기 때문에 그 자체의

물리화학적 특성에 따라 각기 다른 분해 과정을 거쳐 소실된다. 그러므로 농가에서 출하된 농산물 중의 잔류농약성분이 출하 후 소비자가 섭취하기까지 어느 정도 감소되는지를 평가하는 것은 매우 중요하다(고 등, 2008). 그렇기 때문에 신선 농산물에 대한 농약잔류 모니터링은 활발히 이루어지고 있으나 건조 또는 저장 등의 가공과정을 거친 건조농산물에 대한 연구는 미미한 상태이다. 김 등(2007)의 보고에 의하면 건조엽채류보다 건조과채류에 농약잔류빈도가 높고 그 중 건조고추에서 검출률이 높은 것으로 나타났다.

고추는 우리의 식생활에서 없어서는 안 될 조미식품으로 광범위 하게 이용되어 한국인의 식생활에 중요한 위치를 차지하고 있다. 이는 고추가 capsaanthin 등의 카로테노이드계 색소와 capsaicin 등의 매운맛을 갖고 있기 때문에 식품

\*연락처 : Tel. +82-2-3401-6292, Fax. +82-2-3401-6742

E-mail: aicho71@seoul.go.kr

**Table 1.** Analytical conditions of GC-ECD and GC-NPD for the analysis of pesticide residues in pepper powder

Instrument	GC-ECD	GC-NPD
Column	HP-1701 (30 m×0.32 mm×0.25 $\mu$ m) HP-5 (30 m×0.32 mm×0.25 $\mu$ m)	HP-1701 (30 m×0.32 mm×0.25 $\mu$ m) HP-5 (30 m×0.32 mm×0.25 $\mu$ m)
Gas flow	N <sub>2</sub> (1 mL/min)	N <sub>2</sub> (1.4 mL/min) Air (60 mL/min) H <sub>2</sub> (3.5 mL/min)
Injection temp.	230°C	210°C
Detector temp.	280°C	270°C
Oven temp.	150°C(1 min)-12°C/min-240°C(2min)- 10°C/min-280°C(11 min)	110°C(1 min)-15°C/min-200°C(8 min)- 10°C/min-260°C(7 min)

에 첨가하면 식품의 색을 다양하게 할 뿐만 아니라 냄새와 맛을 크게 증진시키는 효과를 갖고 있기 때문이다(주 등, 1995).

일반적으로 8월-10월 사이에 수확되는데 수분함량이 많아 저장성이 약하므로 건조한 다음 건조고추로 저장했다가 필요 시에 가루로 분쇄하여 사용하거나, 건조 후 분쇄하여 고춧가루로 많이 사용한다(권 등, 1990). 고춧가루는 매운 맛의 조미향신료로 쓰이고, 김치, 젓갈, 고추장 등의 가공저장식품의 중요한 원료로 쓰이고 있다.

소비자들이 고춧가루를 소비하는데 있어서 저장과정 중 농약잔류변화에 관한 연구가 드문 실정으므로 본 실험에서는 고춧가루의 저장기간과 저장방법에 따른 농약잔류변화를 분석하였다.

## 재료 및 방법

### 재료

2008년 9-10월중 서울강남지역 대형마트와 가락농수산물 도매시장에서 유통되고 있는 고춧가루 60여건을 대상으로 잔류농약분석을 하였다.

### 시약 및 장비

농약표준품은 Riedel-de Haen사(Germany)와 Wako(Japan) 등의 제품을 사용하였으며, 일반 시약은 잔류농약분석용을 사용하였다. 균질기는 Omni Macro Homogenizer(Omni International, Marietta, USA), 농축기는 N-EVAP 112 nitrogene evaporator와 OA-SYS heating system(Oranotation

**Table 2.** Analytical conditions of GC-MSD for the analysis of pesticide residues in pepper powder

Instrument	GC-MSD
Column	HP-5MS (30 m×0.32 mm×0.25 $\mu$ m)
Gas flow	He(1 mL/min)
Injection temp.	230°C
Detector temp.	280°C(Interface temperature)
Oven temp.	100°C(2 min)-10°C/min-280°C(15 min)
Ionization method	Electron impact at 70 eV
Ion source temp.	230°C

Associates, West Berlin, USA) 제품을 사용하였다. 잔류농약의 정성 및 정량을 위한 GC-NPD, GC- $\mu$ ECD 및 GC-MSD는 6890N(Agilent, Santa Clara, USA) 제품을 사용하였다.

### 시료 저장

고춧가루의 잔류농약량 변화시험에서는 실온(20°C), 냉장(4°C), 냉동(-5°C)으로 각각 구분하여 비닐 팩에 넣어 보관하였으며, 저장기간 동안 시료 중 농약 잔류량의 변화를 조사하기 위하여 0, 20, 40 그리고 60일에 시료를 채취하여 잔류농약을 분석하였다.

### 분석방법

균질화 된 고춧가루 20 g에 증류수 50 mL을 첨가하여 2시간 정지한 후, 식품공전의 동시다성분 분석방법(식품공전, 2005)에 따라 분석하였으며, 사용기기 분석조건은 표 1과 2에 제시하였다.

## 결과 및 고찰

### 잔류농약분석법의 회수율과 검출한계

검량선은 농약표준품으로 100 µg/mL stock solution을 만든 뒤 20% acetone in hexane으로 희석하여 0.1-10 µg/mL 정도의 범위가 되도록 표준용액을 조제하여 작성하였다. 잔류분석법에 대한 회수율을 알고자 농약이 검출되지 않는 무농약 고춧가루 20 g에 시험농약을 1 mg/kg 수준으로 첨가하여 시료와 같은 방법으로 3반복 처리하여 분석한 결과는 표 3과 같다.

### 고춧가루 중 농약잔류량

서울 강남지역 대형마트 및 가락농수산물도매시장에서 유통되고 있는 고춧가루 60여건을 대상으로 260종의 농약 잔류량을 분석한 결과는 표 4와 같다.

고춧가루에서 azoxystrobin, chlorfenapyr, chlorpyrifos, cypermethrin, fenvalerate, kresoxim-methyl, tebuconazole 등 7종의 잔류농약이 검출되었으며, 이들 중 tebuconazole이 10회 검출로 가장 높았고, 그 다음으로는 cypermethrin,

fenvalerate가 각각 8회, chlorpyrifos 6회 순으로 각각 나타났다. Tebuconazole은 흰가루병과 탄저병의 방제에 사용하는 살균제로서 일반적으로 고추의 생육 전기보다는 후기에 주로 사용하는 농약이기 때문에 고춧가루에서 검출률이 높은 것으로 사료된다(농약공업협회, 2004). Cypermethrin과 fenvalerate는 합성피레스로이드계 농약으로 응애방제에 과채류에 많이 사용되는 것으로 알려져 있으며(오 등, 2003), 이는 고추가 생육초기에 필요에 따라 우선 풋고추로 수확하고, 그 중 좋은 것을 남겨 두었다가 건조용으로 수확하는 방법을 일반적으로 실시하는 연속수확작물(정 등, 2006)이고, 이것이 건조, 분쇄되어 고춧가루로 이용되므로 고추에 사용되는 농약이 검출되는 것으로 생각된다.

건조농산물에 대한 기준 설정은 건조농산물 잠정기준원칙이라 하여 기준이 설정되어 있지 않은 건조농산물 중에서 그 원료가 되는 신선농산물의 기준이 있는 경우는 신선 농산물의 기준에 수분함량의 가량을 고려하여 적용하도록 하고 있으므로(식품의약품안전청, 2006) 고추의 수분함량을 고려하여 농약 잔류허용기준을 설정하여 분석한 결과 기준을 초과한 잔류농약은 cypermethrin, kresoxim-methyl 그리고 tebuconazole이었다.

**Table 3.** Recoveries and limits of detection of residual pesticides in the pepper powder

Pesticide	Instrument	Recovery <sup>1)</sup> (%)	LOD <sup>2)</sup> (mg/kg)
Azoxystrobin	GC-ECD	98.20±5.15	0.001
Chlorfenapyr	GC-ECD	102.07±2.02	0.01
Chlorpyrifos	GC-NPD	93.33±3.61	0.003
Cypermethrin	GC-ECD	81.82±9.79	0.02
Fenvalerate	GC-ECD	122.97±2.34	0.0003
Kresoxim-methyl	GC-NPD	103.14±3.47	0.01
Tebuconazole	GC-NPD	93.99±5.25	0.5

<sup>1)</sup> Mean±S.D(n=3)

<sup>2)</sup> LOD: Limit of detection.

**Table 4.** Detection ranges of pesticides in pepper powder

Pesticides	No. of detection	Range of detection (mg/kg)	MRLs <sup>1)</sup> (mg/kg)	No. of violation
Azoxystrobin	3	1.573-4.808	7.0	-
Chlorfenapyr	1	0.865	5.0	-
Chlorpyrifos	6	0.554-1.472	1.8	-
Cypermethrin	8	1.788-4.265	1.0	8
Fenvalerate	8	1.438-2.499	3.5	-
Kresoxim-methyl	1	8.201	7.1	1
Tebuconazole	10	3.150-7.437	3.5	4

<sup>1)</sup> MRLs : Maximum Residue Limit

**저장온도, 저장기간 및 농약별 농약감소율**

고춧가루의 저장 기간 중 잔류특성은 20℃(실온), 4℃(냉장) 및 -5℃(냉동)에서 20일 간격으로 이루어졌으며, 고춧가루에서 검출된 7가지의 농약성분의 초기농도와 저장온도별 잔류량 분석결과는 표 5와 같으며, 검출농약성분의 저장기간에 따른 농약감소율은 그림 1과 2 및 3과 같다.

60일 경과 후 저장 온도별 따른 잔류농약 분석 결과 실온(20℃)에서는 47~84%감소율을 보였고, 냉장(4℃)에서는 47~85%, 냉동(-5℃)에서는 34~83%의 감소율을 보여, 실온과 냉장 보관 시 크게 차이가 없는 것으로 나타났으며, 실온과 냉장 보관 시보다 냉동보관 시에 농약감소율이 낮았다. Chlorpyrifos를 제외하고는 검출된 모든 농약들이 저장온도에 상관없이 50%이상의 감소율을 보였다.

본 실험에서 고춧가루를 실온(20℃)과 냉장(4℃)에 보관 시 azoxystrobin는 60일후에 초기 잔류량의 84%가 감소되었으며, kresoxim-methyl는 77%, tebuconazole은 73%, chlorpyrifos는 47%가 감소하였으며, 냉동(-5℃)에 보관 시 azoxystrobin은 초기 잔류량의 82%가 감소되었으며, kresoxim-methyl은

66%, tebuconazole은 69%, chlorpyrifos는 34%가 각각 감소하여 냉동보관(-5℃)시 실온(20℃)과 냉장보관(4℃)시 보다 낮은 감소율을 나타냈다.

Fenvalerate는 실온보관 시 60일 후에 초기 잔류량의 84%가 감소하였고, cypermethrin는 76%, chlorfenapyr는 59%가 감소하였으며, 냉장보관(4℃) 시에는 fenvalerate 85%, cypermethrin 68%, chlorfenapyr는 53%가 각각 감소하였다. 냉동보관(-5℃)시 fenvalerate 83%, cypermethrin는 67%, chlorfenapyr는 51% 감소율을 나타냈다.

검출된 농약 중 가장 높은 감소율을 보인 농약은 azoxystrobin와 fenvalerate로 저장온도에 상관없이 각각 80%이상의 감소율을 보였고, 가장 낮은 감소율을 보인 농약은 chlorpyrifos로 실온과 냉장보관 시 약47%의 감소율을 보였고, 냉동보관 시에는 약 34%의 감소율을 나타냈다. Chlorpyrifos는 분자구조 내에 3개의 염소원자를 가지고 있기 때문에 생물학적 분해가 어렵고 다른 유기인계 살충제들과는 달리 분해 반감기가 길어서 환경이나 농산물에서 검출되는 경우가 많다고 보고하였다(Hernandez 등, 1998).

**Table 5.** Change of pesticide concentration in pepper powder by the storage temperature

Storage temperature.	Pesticide	Residues during storage (mg/kg)			
		0 day	20 day	40 day	60 day
Room temperature(20℃)	Azoxystrobin	4.808	2.416	1.213	0.748
	Cypermethrin	4.265	2.943	2.740	1.003
	Fenvalerate	2.499	1.675	1.080	0.403
	Chloropyrifos	1.472	1.215	0.917	0.773
	Kresoxim-methyl	8.201	5.997	2.676	1.894
	Tebuconazole	3.150	2.009	0.858	0.841
	Chlorfenapyr	0.865	0.668	0.532	0.354
A refrigerator(4℃)	Azoxystrobin	4.808	2.854	1.374	0.790
	Cypermethrin	4.265	3.409	2.266	1.370
	Fenvalerate	2.499	1.727	0.933	0.382
	Chloropyrifos	1.472	1.289	0.909	0.784
	Kresoxim-methyl	8.201	6.921	2.918	1.896
	Tebuconazole	3.150	2.121	0.777	0.890
	Chlorfenapyr	0.865	0.765	0.553	0.410
A freezer(-5℃)	Azoxystrobin	4.808	3.084	1.452	0.865
	Cypermethrin	4.265	3.830	2.252	1.320
	Fenvalerate	2.499	1.822	0.752	0.356
	Chloropyrifos	1.472	1.383	0.966	0.975
	Kresoxim-methyl	8.201	6.921	3.073	2.828
	Tebuconazole	3.150	2.162	1.220	0.975
	Chlorfenapyr	0.865	0.687	0.553	0.374

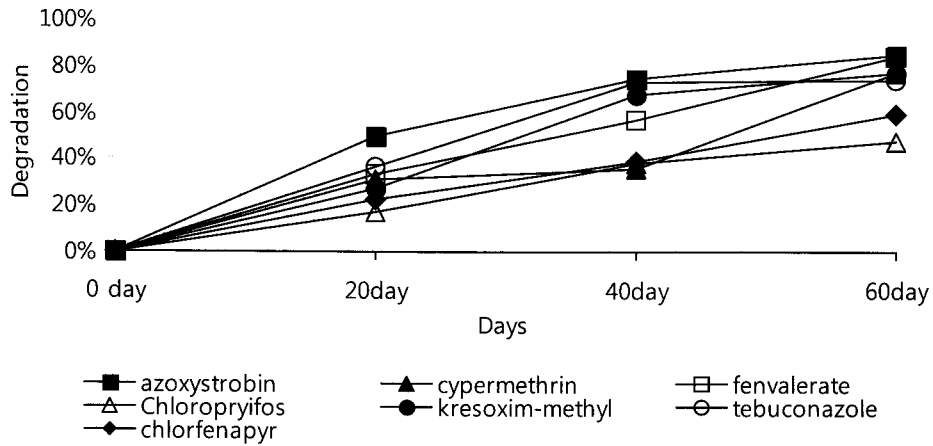


Fig. 1. Degradation patterns of pesticides in pepper powder at 20°C of storage temperature.

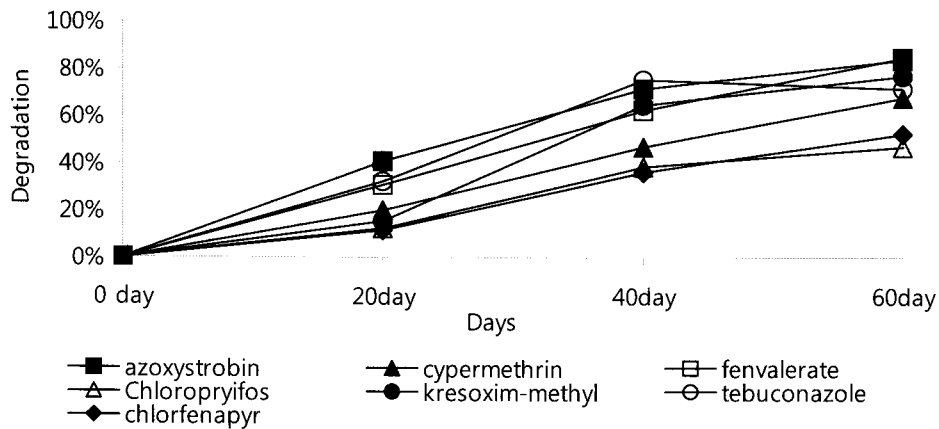


Fig. 2. Degradation patterns of pesticides in pepper powder at 4°C of storage temperature.

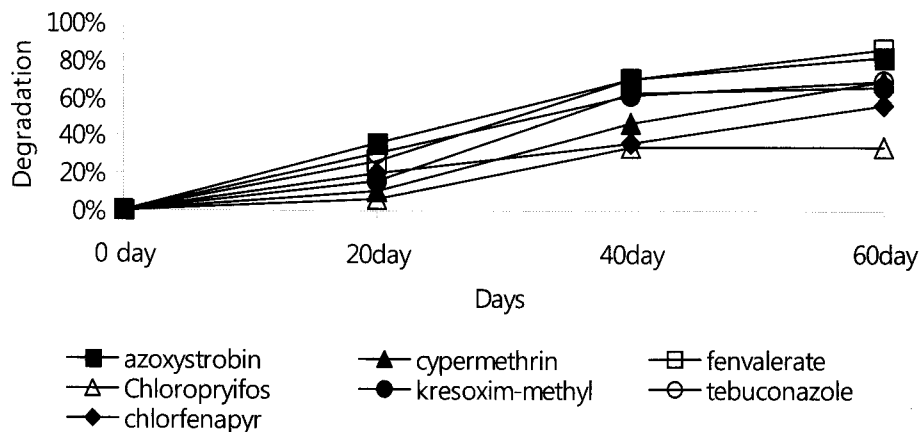


Fig. 3. Degradation patterns of pesticides in pepper powder at -5°C of storage temperature.

차 등(1995)은 수확 후 저장 중 농산물은 호흡작용과 효소 작용으로 의하여 분해 작용이 일어나게 되며, 이것은 저장 온도의 변화에 따라서 영향을 받게 되므로 저온에서는 작용이 억제되고, 상온에서 활발하게 진행된다고 하였다. 또한 송 등(1993)은 야외조건에서는 햇빛, 강우, 바람 등의 외부 환경여

건에 의하여 빠르게 분해, 소실되지만 저온 저장고는 저온과 암 조건이 유지되기 때문에 잔류 농약의 분해가 느리게 진행된다고 했으며, 이 등(2003)은 저온보관 시 상온보관시보다 약제 분해속도가 느린 것으로 나타나 저장조건 및 기간에 따라서 작물 중 농약 잔류량이 영향을 받는다고 하였다. 서 등(2007)은

깻잎에서 저장기간 동안 처리 농도별로는 감소율의 큰 차이가 없지만 저장 온도별로는 실온대비 저온 보관에서 농약의 감소가 적다고 보고하였으며, 임 등(2002)은 배의 저장기간 중 chlorpyrifos와 penconazole의 잔류량의 수확 직후 크게 감소하였으나 저온 저장고내에서는 감소율이 저하되었다고 보고하였다. 이러한 결과들은 농산물이 어느 정도 수분을 가지고 있는 신선농산물에 대한 연구 결과로서 실온 보관이 냉장 보관보다 농약 감소면에서 효율적이라는 연구 결과들이다. 하지만 실온보관 시 저장기간에 따른 수분감소와 외관상의 품질 저하면에서 상품의 가치가 현저히 저하되어 신선농산물의 저장방식으로 적합하지 않다. 건조농산물인 고춧가루의 경우에는 실온과 냉장보관 시 농약감소율의 차이가 거의 없으므로 잔류량 감소와 신선도 유지를 위한 저장조건으로는 실온보관보다는 냉장보관이 바람직한 것으로 보인다.

## >> 인 / 용 / 문 / 헌

- Hernandez j, Robledo NR, Velasco L, Quintero R, Pickard MA and Duhalt RV (1998) Chloroperoxidase mediated oxidation of organophosphorus pesticides. *Pesticide biochemistry and physiology*. 61,87~94.
- Kwon D. J and J. H. Kim, H. K. Kim, M. H. Park (1990) Establishment of longterm storage condition of fresh red papper paste. *Korean J. Food Sci. Technol*. 22:415~420.
- Oh, K. S. and Y. B. Ihm, H. K. Oh, B. M. Lee, K. S. Kyung, N. S. Kim, B. Y. Kim, J. W. Kim, G. H. Ryu (2003) Survey on pesticide usage for the development of pesticide use indicator in fruit vegetables. *Korean J. Pestic. Sci*. 7:66~73.
- 고광용, 김성현, 장영희, 이규승 (2008) 열갈이배추의 재배기간 중 Chlorthalonil, Indoxacarb, Lufenuron, Metalaxyl 및 Methomyl의 잔류량변화. *농약과학회지*. 12(1):34~42.
- 김성단, 김복순, 박성규, 김미선, 조태희, 한창호, 조한빈, 최병현 (2007) 서울시 유통 건조농산물 중의 농약잔류 실태 연구. *한국식품과학회지*. 39:114~121.
- 농약공업협회 (2004)
- 서정미, 김종필, 양용식, 오무술, 정재근, 신현우, 김선주, 김은선 (2007) 깻잎의 재배, 저장 및 세척에 따른 잔류농약 분해특성. *식품위생학회지*, 22:199~208.
- 송병훈, 김기열, 최용문, 전홍용, 김기홍 (1993) 대미 수출배 방제력 개선 및 안전성 연구. *농약연구소 시험연구보고서*. 435~438.
- 식품의약품안전청 (2006. 11. 02) 건조농산물에 대한 잔류농약 잠정기준 적용원칙, 잔류화학물질팀-11989.
- 식품의약품안전청식품공전(별책) (2005). pp. 263~269.
- 이용재, 고광용, 원도준, 길근환, 이규승 (2003) 복숭아의 재배 및 저장기간 중 Procymidone, Chloropyrifos 및 Cypermethrin의 잔류량 변화. *한국환경농학회지*. 22:220~226.
- 임양빈, 경기성, 박영섭, 이희동, 김진배, 임건재, 류갑희 (2002) 재배 및 저장기간 중 유대재배 배의 농약잔류량 변화. *한국농약과학회지*, 6:293~299.
- 정영호, 김장억, 김정한, 이영득, 임치환, 허장현 (2006) 최신 농약학. 시그마프레스 pp 19.
- 정영호, 김장억, 김정한, 이영득, 임치환, 허장현 (2006) 최신 농약학. 시그마프레스. pp. 1.
- 주현규, 김상수, 사동민 (1995) 건조조건에 따른 고추의 색도와 향기성분의 변화. *J. Oriental Bot. Res* 8(2):115~125.
- 차경숙, 임채원, 김성준, 정인철, 문윤희 (1995) 시금치에 부착시킨 Captan의 제거에 관한 연구. *한국영양식품학회지*. 24:214~218.

## 저장온도와 기간에 따른 고춧가루 중 농약의 잔류량 변화

조성애\* · 김은희 · 김경식 · 김정현 · 박석기

서울시보건환경연구원 강남농수산물검사소 농산물검사팀

**요 약** 고춧가루를 대상으로 온도별 저장기간 동안의 농약 잔류량의 변화추정을 목적으로 본 실험을 수행하였다. 동시다성분 방법으로 농약 잔류량을 분석한 결과 고춧가루에서 cypermethrin, fenvalerate, kresoxim-methyl, chlorpyrifos, chlorfenapyr, azoxystrobin, tebuconazole 등 7종의 농약이 검출되었으며, MRLs(maximum residue limits)을 기준하여 분석한 결과 기준을 초과한 잔류농약은 cypermethrin kresoxim-methyl 그리고 tebuconazole 이었다. 가장 많은 감소율을 보인 농약은 azoxystrobin 와 fenvalerate로 저장온도에 상관없이 각각 80%이상의 감소율을 보였고, 가장 적은 감소율을 보인 농약은 chlorpyrifos로 실온과 냉장 보관 시 약47%의 감소율을 보였으며 냉동 보관 시에는 약 34%의 감소율을 나타냈다. 60일 경과 후에 저장 온도에 따른 잔류농약 분석 결과 실온에서는 47~84%감소율을 보였고, 냉장에서는 47~85%, 냉동에서는 34~83%의 감소율을 보여, 실온과 냉장 보관 시 크게 차이가 없는 것으로 나타났으며, 실온과 냉장 보관 시보다 냉동보관 시 낮은 농약감소율을 보였다.

**색인어** 고춧가루, 저장온도, 농약감소율