

## 이산화염소수 처리에 의한 잔류농약 분해 효과

김규리 · 송경빈<sup>†</sup>  
충남대학교 식품공학과

### Effect of Aqueous Chlorine Dioxide Treatment on the Decomposition of Pesticide Residues

Kyuri Kim and Kyung Bin Song<sup>†</sup>

Dept. of Food Science and Technology, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

#### Abstract

This study was conducted to examine the effect of aqueous chlorine dioxide treatment as a washing method on removal of pesticide residues. Three pesticides of chlorpyrifos, diazinon, and metalaxyl, which are commonly used in vegetable crops, were treated with 10, 50, and 100 ppm of aqueous chlorine dioxide and decomposition of the pesticides was determined using gas chromatography. Three pesticides used in this study were decomposed by aqueous chlorine dioxide treatment and removal rate was proportional to treatment time as well as concentration of aqueous chlorine dioxide. In particular, 100 ppm of aqueous chlorine dioxide treatment decreased the pesticides efficiently. In addition, lettuce was treated by dipping in distilled water and 100 ppm aqueous chlorine dioxide, respectively, and was compared regarding removal efficiency of the pesticides. The results revealed that washing with 100 ppm aqueous chlorine dioxide for 10 min was the most effective for removing the pesticides. These results suggest that aqueous chlorine dioxide can be used as a washing method of fresh produce to remove the residual of pesticides.

**Key words:** aqueous chlorine dioxide, pesticides, washing treatment

#### 서 론

농산물 생산에 있어서 농약의 사용은 필수 불가결하지만 최근 농약의 남용에 의한 저항성 병해충의 발생이 증가하고, 또한 토양이나 수질의 오염, 잔류농약에 의한 식품의 안전성을 위협하는 사례가 발생하고 있다(1). 따라서 안전한 농산물을 공급하고자, 농산물에서의 잔류농약 피해를 최대한 줄이기 위한 농약 사용에 대한 기준을 설정하고 대상작물, 사용 시기, 사용량, 사용 횟수 등을 정하고 있으며 식품에 대한 잔류 허용기준도 설정하고 있다(2).

농산물에 남아있는 잔류농약은 수확 후 수세, 다듬기, 데치기, 가열 등 가공 공정 중 많은 양이 제거되는 것으로 알려져 있으나(3,4), 이러한 공정을 거치지 않는 과일이나 채소류 같은 경우 수세나 세제를 사용하여 농약을 제거해야 하는데, 오존수 처리 같은 화학적 처리에 의한 농약 제거와 관련된 연구가 많이 진행되어 왔다(5-7).

농약 제거와 관련한 산화제 등 화학적 처리 방법과 관련하여, 이산화염소수를 생각할 수 있는데, 이산화염소수는 식품 가공 공정에서 이미 사용되고 있는 식품 표면살균제로 강한 산화력을 가지고 있고 또한 염소와는 달리 trihalomethanes

와 같은 유해물질 생성량이 없다는 장점도 있다(8-10). 특히 FDA가 과일과 채소의 세척에 이산화염소수를 허용한 이후 식품산업에서의 실용화가 증가하고 있는데(11), 이산화염소수에 의한 잔류농약 제거와 관련된 연구는 아직 보고된 바가 없다.

따라서 본 연구에서는 채소에서 검출 빈도가 높은 유기인계 농약으로 chlorpyrifos, diazinon과 페닐아마이드계 농약인 metalaxyl(Fig. 1)을 대상으로 이산화염소수 처리에 의한 농약 분해 효과를 측정하였고 또한 상추를 대상으로 잔류농약 제거 효과를 조사하였다.

#### 재료 및 방법

##### 실험재료

본 실험에 사용된 상추는 대전 지역에서 구입하여 농약이 검출되지 않은 것을 사용하였다. 농약분해 관련하여 사용된 농약은 더스반(Dursban, chlorpyrifos 25%, Dongbu Hannong Chem., Seoul, Korea), 다이아톤(Diatone, diazinon 34%, Sungbo Chem., Goyang, Korea)과 리도밀(Ridomyl, metalaxy 25%, Dongbu Fine Chem., Seoul, Korea)을 사용하였

<sup>†</sup>Corresponding author. E-mail: kbsong@cnu.ac.kr  
Phone: 82-42-821-6723, Fax: 82-42-825-2664

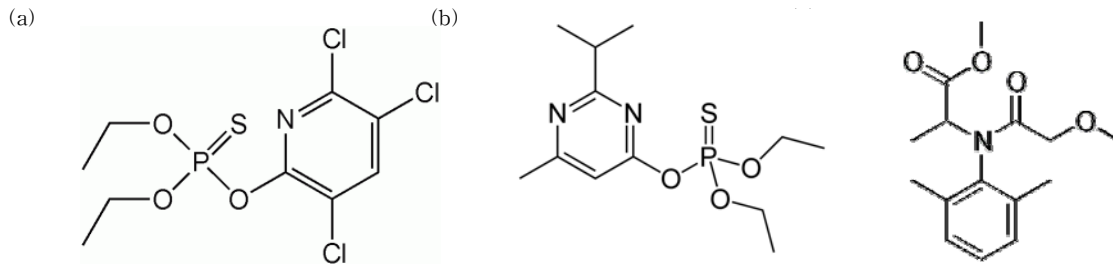


Fig. 1. Chemical structure of pesticides. (a) chlorpyrifos (b) diazinon (c) metalaxyl.

다. 표준 검량선을 작성하기 위한 농약의 표준품은 Dr. Ehrenstorfer GmbH(Augsburg, Germany)의 제품을 사용하였고, acetonitrile, acetone, n-hexane은 HPLC용(J.T. Baker, Phillipsburg, NJ, USA)을 사용하였고, SPE-Florisil은 Phenomenex(8B-S013-JCH, Torrance, CA, USA) 제품을 사용하였다.

#### 이산화염소수의 제조

이산화염소수 처리를 위한 이산화염소수는 Chlorine dioxide generator system(CH<sub>2</sub>O Inc., Olympia, Washington, USA)을 이용하여 제조하였으며(12), 이산화염소수 농도는 iodometry standard method(13)를 사용하여 제조하였다.

#### 표준검량선의 작성

본 연구에 사용된 chlorpyrifos, diazinon, metalaxyl의 표준검량선을 작성하기 위해 각 성분의 표준용액을 chlorpyrifos, diazinon의 경우 0.005, 0.1, 0.2, 0.5, 1 µg/mL의 농도로 metalaxyl의 경우 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2 µg/mL의 농도로 희석하여 1 µg을 GC/NPD(Agilent 6890, Santa Clara, California, USA)에 주입하여 각 성분 peak의 height에 의하여 표준검량선을 작성하였다. Chlorpyrifos, diazinon, metalaxyl의 표준검량선 작성을 위해 X축을 표준용액의 농도, Y축을 peak의 height 값으로 하여 작성한 결과, 3종의 농약 모두 상관계수가 0.999 이상을 나타내었는데, GC/NPD 및 농약 성분의 확인을 위한 GC/MSD(Varian CP-3800, California, USA)

분석조건은 Table 1과 같다.

#### 이산화염소수의 농약 분해능 측정

Nalgene bottle에 distilled water와 10, 50, 100 ppm의 이산화염소 용액 200 mL에 100 ppm으로 희석된 chlorpyrifos, diazinon, metalaxyl 용액 200 µL를 첨가하여 농약의 최종 농도가 0.1 ppm이 되도록 조제한 후 일정한 시간(0, 3, 5, 7, 10, 20, 30 min) 간격으로 25 mL씩 취하여 농약 성분 분석을 GC-NPD로 분석하였다.

#### 상추에서의 잔류농약 분석

상추를 각각 사용기준 농도에 따라 제조된 chlorpyrifos, diazinon, metalaxyl 용액을 담은 수조에서 1분 동안 잘 저어 주면서 침지시킨 후 꺼내어 건조시켰다. 그리고 건조시킨 상추 50 g을 distilled water와 농도별 이산화염소수 용액 4 L에 5분, 10분 동안 각각 침지하여 세척하고 분쇄한 다음 상추 25 g을 취해 acetonitrile 100 mL에 넣고 균질기(Omni International, Waterbury, CT, USA)로 3분간 균질화 하고 여과한 액을 1분 동안 진탕한 후 4°C, 6,000 rpm으로 3분간 원심분리하고 acetonitrile층에서 10 mL를 취해서 농축한 후 3.5 mL 20% acetone/n-hexane에 용해하고, FLO florisil cartridge에 loading하여 수집된 7 mL 용액을 다시 질소가스를 이용하여 미세 농축한 후 acetone 2.5 mL에 다시 녹인 시료를 GC-NPD로 분석하였다.

Table 1. GC/NPD and GC/MSD operation condition

	GC/NPD	GC/MSD
Instrument	Agilent 6890N	VARIAN CP-3800/Saturn 2200
Column	DB-17MS capillary column (30 m×0.2 mm (i.d)×0.25 µm)	VF-5MS capillary column (30 m×0.2 mm (i.d)×0.25 µm)
Inlet temperature		250°C
Column flow		1.0 mL/min
Injection volume		1 µL
Split ratio	3:1	5:1
Carrier gas	N <sub>2</sub> (1.0 mL/min)	He (1 mL/min)
Detector	Temperature: 325°C H <sub>2</sub> flow: 3.0 mL/min Air flow: 60 mL/min	SIM mode Chlorpyrifos (m/z): 97, 199, 258, 314 Diazinon (m/z): 137, 153, 179, 304 Metalaxyl (m/z): 45, 160, 192, 206
Oven	150°C (2 min hold) → 15°C/min → 200°C (0 min hold) → 10°C/min → 280°C (10 min hold) Post run: 300°C (2 min hold)	

Table 2. Recovery, LOD, and LOQ of the analytical method

Pesticides	Fortification (mg/kg)	Recovery $\pm$ RSD (%) <sup>1)</sup>	LOD <sup>2)</sup> (mg/kg)	LOQ <sup>3)</sup> (mg/kg)
Chlorpyrifos	0.5	98.5 $\pm$ 2.57	0.005	0.01
	0.1	94.9 $\pm$ 4.00		
Diazinon	0.5	104.9 $\pm$ 2.87	0.005	0.01
	0.1	95.0 $\pm$ 2.63		
Metalaxyl	0.5	98.7 $\pm$ 6.31	0.1	0.3
	0.1	95.3 $\pm$ 1.53		

<sup>1)</sup>Mean values  $\pm$  standard deviations. <sup>2)</sup>Limits of detection. <sup>3)</sup>Limits of quantification.

### 회수율, 검출한계, 정량한계 측정

본 실험에서 사용된 chlorpyrifos, diazinon, metalaxyl의 잔류농약분석법에 대한 회수율을 측정하기 위해 농약이 검출되지 않은 상추에 3가지 농약을 0.1, 0.5 mg/kg씩을 각각 첨가한 후 시료의 분석방법과 동일하게 3회 반복하여 실험하여 Table 2에 나타내었다. 검출한계(limits of detection, LOD)와 정량한계(limits of quantification, LOQ)를 측정하기 위해 각 농약 성분의 한계 희석액을 5회 반복하여 얻은 값으로 다음과 같은 식을 이용하여 구하였다.

$$\text{LOD} = 3.3 \times (\text{표준편차/검량선의 기울기})$$

$$\text{LOQ} = 10 \times (\text{표준편차/검량선의 기울기})$$

### 통계분석

실험 결과의 유의성 검정은 SAS program(14)을 사용하여  $p < 0.05$  수준에서 Duncan's multiple range test 방법을 사용하여 통계처리를 하였다. 실험 결과는 평균  $\pm$  표준편차로 나타냈다.

## 결과 및 고찰

### 이산화염소수의 농약 분해능 측정

이산화염소수에 의한 농약 분해능을 측정한 결과, 세 가지 농약 성분 모두 처리시간이 증가함에 따라 빠른 속도로 분해되기 시작하였고 또한 이산화염소수 농도에 비례하여 100, 50, 10 ppm 순으로 분해속도가 빨랐다(Fig. 2). Chlorpyrifos의 경우 초기 농도인 0.085 ppm에서 처리시간이 5분일 때 100 ppm 이산화염소수 처리에서의 농도가 0.02 ppm으로 줄어 72%의 농약 분해율을 보였고 처리시간이 20분 경과 시 검출한계 미만으로 나타났다. Diazinon의 경우, 초기 농도인 0.12 ppm에서 처리시간이 5분에서는 100 ppm 이산화염소수 처리 경우, 농약 농도가 0.01 ppm이 조금 넘어 86%의 분해율을 보였고 처리 7분 후에는 거의 모두 분해되어 검출한계 미만으로 나타남을 확인할 수 있었다. 그러나 metalaxyl의 경우에는 초기 농도인 0.15 ppm에서 처리시간이 10분 시 100 ppm 이산화염소수에서의 농약 농도가 0.10 ppm이 되어 33%의 분해율을 보여 가장 낮은 분해율을 보였다.

이러한 실험결과에서 이산화염소수 처리가 농약 성분을 분해하는데 효과가 있음을 확인할 수 있었고, 특히 처리 이산화염소수 농도가 높을수록 농약 분해율도 높은 것을 알 수 있었다. 또한 chlorpyrifos와 diazinon의 경우에는 이산화

염소수 처리 농도 50 ppm과 100 ppm에서는 농약 분해에 있어서 큰 차이를 보이지 않았으며, 3가지 농약 중 metalaxyl의 경우가 가장 낮은 분해율을 보여 이산화염소수 처리에 있어서 유기인계 농약이 페닐아미드계 농약보다 분해율을 측면에서 보다 바람직하다고 판단된다.

Kim 등(15)의 농약에 오염된 콩나물에 오존수를 처리한 연구 결과에서, 농약에 있어서 그 화학조성이 P=O 결합, S=P 결합, C=O 결합 순으로 농약 분해율이 감소한다고 했는데, 본 실험에 사용된 농약의 경우 diazinon, chlorpyrifos는 S=P 결합을 가지고 있고 metalaxyl은 C=O결합을 가지고 있어, 본 연구에서 수행된 이산화염소수 처리에 의해 분해되는 대상 농약의 분해율 결과와 일치함을 보여준다. 따라서 강산화제인 이산화염소수 처리 효과도 오존수와 유사한 산화 기작으로 농약을 분해하는 것으로 판단되는데, 오존은 강력한 산화제로써 농약의 이중결합에 작용하여 산화개열 반응과 방향족 화합물의 개환 및 측쇄부위의 산화 등 다양한 반응을 일으키는 것으로 알려져 있다(16-18).

### 상추에서의 세척방법에 따른 잔류농약 제거

농약이 검출되지 않은 신선한 상추에 인위적으로 농약 3종을 오염시킨 후 세척방법에 따른 농약 분해율을 측정할 결과(Fig. 3), 이산화염소수 100 ppm으로 10분 처리한 경우가 모든 농약에 대해 농약 분해 정도가 유의적으로 가장 큰 것을 알 수 있었는데 이것은 Fig. 2에서의 결과와도 동일한 패턴을 보이는 것이다. Chlorpyrifos의 경우 100 ppm 이산화염소수 10분 처리 시 87%의 제거율을 보였고 diazinon의 경우는 73%의 제거율을 보였으며 metalaxyl의 경우는 79%의 제거율을 보였다.

세척방법별 상추에 잔류하는 농약의 잔류 정도는 농약 별로 차이가 있었지만, 모든 농약에 대해 물 세척에 비하여 이산화염소수를 사용한 세척방법이 농약 성분 제거에 유의적으로 효과가 있음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 과일과 채소 표면의 잔류농약 제거에 물 세척만으로는 효과가 적다는 보고(19)를 감안할 때, 신선한 채소와 과일의 섭취에 있어서 잔류농약의 위험성을 낮추기 위해서는 이산화염소수 세척 처리가 식품의 안전성 측면에서 바람직하다는 것을 시사한다. 또한, 농약 성분별 세척율에 있어서 3가지 농약 중 물에 대한 용해성이 가장 적은 chlorpyrifos가 가장 높아 농약의 수용성이 세척 효과와 비례하지 않음을 알 수 있었는데 이것은 세척에 의한 농약의 제거효율은 약제의 수용성 정도

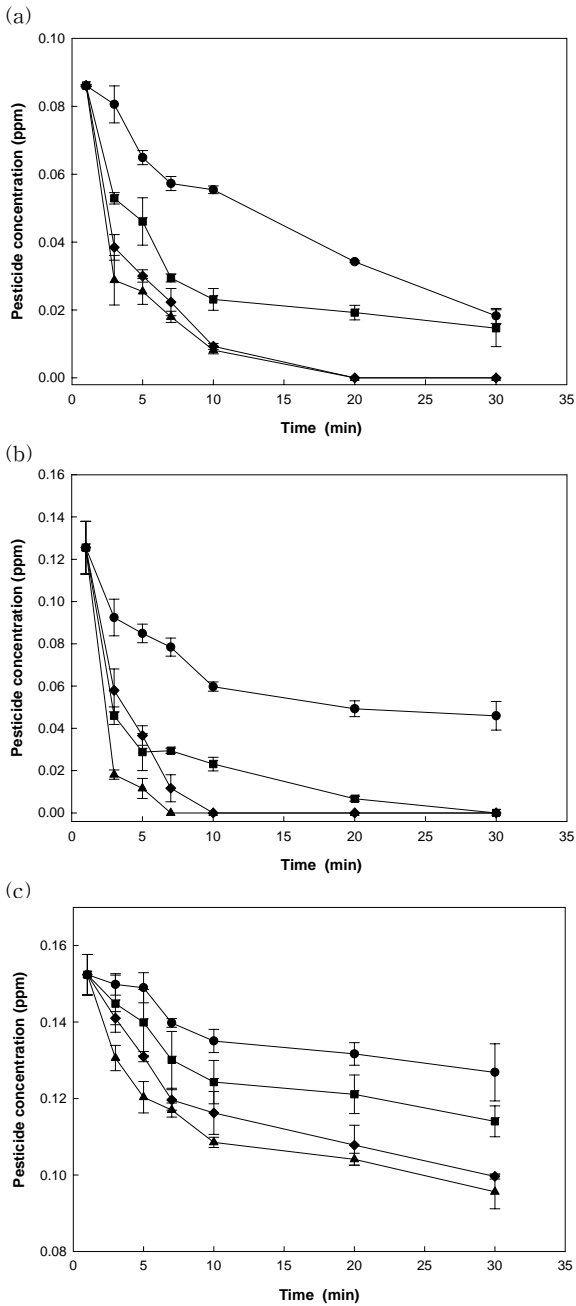


Fig. 2. Decomposition of pesticides by aqueous chlorine dioxide treatment. Bars represent standard error. (a) chlorpyrifos (b) diazinon (c) metalaxyl. ●: distilled water ■: 10 ppm ◆: 50 ppm ▲: 100 ppm.

보다는 침투성 등 농산물의 특성에 의해 영향을 받는다는 연구와 일치하였다(20-22). 그리고 같은 세척방법이라고 해도 세척시간이 5분에서 10분으로 처리시간이 길수록 상추에서의 농약 제거율이 더 높았는데(Fig. 3), 이것은 깻잎에서의 잔류농약이 세척시간 증가에 따라 농약 제거율이 증가한다는 연구와 유사하였다(23).

결론적으로 본 연구 결과, 상추 등 농산물에서의 잔류농약 제거를 위해서는 단순한 물 세척보다는 이산화염소수 100

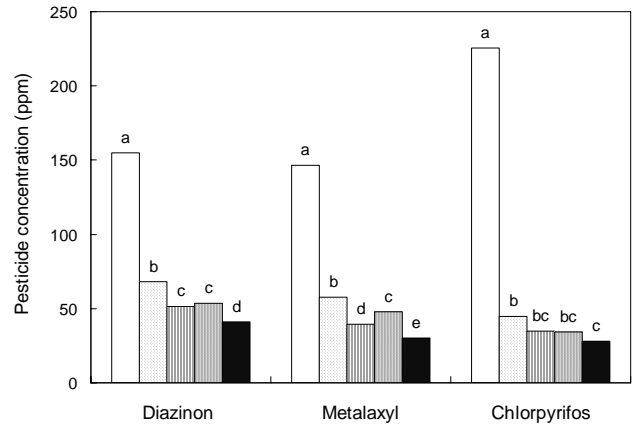


Fig. 3. Decomposition of pesticide residues in lettuce by various washing treatments. □: Control, ▨: Water (5 min), ▩: Water (10 min), ▪: ClO<sub>2</sub> 100 ppm (5 min), ▮: ClO<sub>2</sub> 100 ppm (10 min).

ppm으로 세척하는 것이 식품안전성 측면에서 더 바람직하다는 것을 보여준다.

요 약

본 연구는 이산화염소수 처리가 식품에서의 잔류농약 제거에 효과가 있는지 조사하기 위해서 수행되었다. 10, 50, 100 ppm 이산화염소수로 채소류에 흔히 쓰이는 농약인 chlrpyrifos, diazinon, metalaxyl을 처리하여 GC를 이용하여 농약의 분해율을 측정하였다. 상기 세 가지 농약 성분은 이산화염소수 처리 농도뿐만 아니라 처리시간에 비례하여 분해되었으며 특히 100 ppm 이산화염소수 처리가 가장 효과적이었다. 또한, 인위적으로 농약을 오염시킨 상추를 증류수, 100 ppm 이산화염소수에 각각 침지하여 농약의 제거율을 비교해 보았을 때, 100 ppm 이산화염소수에 10분 동안 침지하였을 때가 가장 효과가 좋았다. 본 연구 결과, 이산화염소수 처리는 신선농산물에서의 잔류농약을 제거하기 위한 세척수로 이용될 수 있을 것으로 판단된다.

문 헌

1. Rural Development Administration. 1999. Integrated Pest Management: Basic concepts and practices. Rural Development Administration, Korea. p 153-179.
2. Lee JM, Lee HR, Nam SM. 2003. Removal rate of residual pesticides in perilla leaves with various washing methods. *Korean J Food Sci Technol* 35: 586-590.
3. Choi KI, Seong KY, Jeong TG, Lee JH, Hur JH, Ko KY, Lee KS. 2002. Dissipation and removal rate of dichlofluanid and iprodione residues on greenhouse cherry tomato. *Korean J Environ Agric* 21: 231-236.
4. Nam SM, Lee HR, Lee JM. 2003. Removal efficiency of residual pesticides during processing of *Perilla Jangachi* preparation. *Korean J Food Culture* 18: 562-568.
5. Li PK, Li QZ, Liu F, Ma LN, Li HW, Shao YL. 2004. Study

- on cleaning out residue of organophosphorous insecticides in peach. *Pesticide Sci Admin* 25: 16-20.
6. Yu X-Y, Chen F, Xu D-M, Liu X-J, Zhang X. 2005. Removal of 3 organophosphorous insecticide residues with ozone and its influence on the content of Vc and carotenoid in vegetable. *J Northwest Sci Tech Univ Agric Forestry* 33: 150-154.
  7. Zhang CZ, Luo AL, Wang DL, Liu XJ. 2004. Degradation method of beta-cypermethrin residue on green grocery. *J Agro-Environ Sci* 24: 196-200.
  8. Wu VCH, Kim B. 2007. Effect of a simple chlorine dioxide method for controlling five foodborne pathogens, yeasts and molds on blueberries. *Food Microbiol* 24: 794-800.
  9. Chun H, Song KB. 2007. Aqueous chlorine dioxide treatment improves the shelf life of *Panax ginseng* C.A. Meyer. *J Food Sci Nutr* 12: 284-288.
  10. Hong Y, Ku K, Kim M, Won M, Chung K, Song KB. 2008. Survival of *Eschechia coli* O157:H7 and *Salmonella typhimurium*, inoculated on chicken by aqueous chlorine dioxide treatment. *J Microbiol Biotechnol* 18: 742-745.
  11. Food and Drug Administration. 2007. Guidance for industry-guide to minimize microbial food safety hazards for fresh fruits and vegetables. Available from: <http://www.cfsan.fda.gov> Accessed Fed. 27
  12. Youm HJ, Ko JK, Kim MR, Song KB. 2004. Inhibitory effect of aqueous chlorine dioxide on survival of *Eschechia coli* O157:H7, *Salmonella typhimurium*, and *Listeria monocytogenes* in pure cell culture. *Korea J Food Sci Technol* 36: 514-517.
  13. APHA. 1995. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 19th ed. American Public Health Association. Method 4-54. Washinhton DC, USA.
  14. SAS Institute. 2001. *SAS system for windows*. Version 8.2. SAS Institute, Inc., Cary, NC, USA.
  15. Kim SD, Kim ID, Park MZ, Lee YG. 2000. Effect of ozone water on pesticide-residual contents of soybean sprouts during cultivation. *Korean J Food Sci Technol* 32: 277-283.
  16. Laplaneche GM, Tonnard F. 1984. Ozonation schemes of organophosphorous pesticides-application in drinking water treatment. *Ozone Sci Eng* 6: 207-219.
  17. Rice RG, Browning ME. 1981. *Ozone treatment of industrial waste water*. Noyes Data corporation, Park Ridge, NJ, USA. p 85-99.
  18. Benoit-Guyod JL, Crosby DG, Browers JB. 1986. Degradation of MCP by ozone and light. *Water Res* 20: 67-72.
  19. Krieger RI, Brutsche-Keiper P, Crosby HR, Krieger AD. 2003. Reduction of pesticide residues of fruit using water only or plus fit fruit and vegetable wash. *Bull Environ Contam Toxicol* 70: 213-218.
  20. Cabras P, Angioni A. 2000. Pesticide residues in grapes, wine, and their processing products. *J Agric Food Chem* 48: 967-973.
  21. Krol WJ, Arsenault TL. 2000. Reduction of pesticide residues on produce by rinsing. *J Agric Food Chem* 48: 4666-4670.
  22. Lee HD, You OJ, Ihm YB, Kwon HY, Jin YD, Kim JB, Kim YH, Park SS, Oh KS, Ko SL, Kim TH. 2006. Residual characteristics of some pesticides in/on pepper fruits and leaves by different types, growing and processing conditions. *Korean J Environ Agric* 10: 99-106.
  23. Seo JM, Kim JP, Yang YS, Oh MS, Chung JK, Shin HW, Kim SJ, Kim ES. 2007. The degradation patterns of three pesticides in perilla leaf by cultivation, storage and washing. *J Food Hygiene Safety* 22: 199-208.

(2009년 4월 9일 접수; 2009년 4월 27일 채택)