

자외선 조사에 의한 고춧가루 중 잔류농약 제거효과 연구

정유정* · 엄미나 · 정일형 · 손종성 · 김경아 · 신상운 · 오상현 · 김봉렬 · 채경석 · 윤미혜

경기도보건환경연구원 구리농산물검사소

(Received on February 22, 2012. Revised on March 29, 2012. Accepted on May 23, 2012)

Removal effect of residual pesticides in red pepper powder by UV irradiation

You-Jung Jung*, Mi-Na Eom, Il-Hyung Jeong, Jong-Sung Son, Kyung-A Kim, Sang-Woon Shin, Sang-Hun Oh, Bong-Real Kim, Kyeng-Suk Chae and Mi-Hye Yoon

Gyeonggi Institute of Health Environment Guri Agricultural Products Inspection Center (5301, C dong, Guri Agricultural & Marine Inchang-dong, Guri Si, Gyeonggi-Do)

Abstract

This study was carried out to investigate the degradation of six residual pesticides (α - and β -Endosulfan, Cypermethrin, Fenitrothion, Hexaconazole, EPN) in red pepper powder after ultraviolet (UV) irradiation. The residual ratio of pesticides after 365 nm irradiation which distance is 20 cm and irradiation time is 5 minutes were 73.4, 69.6, 60.8, 92.7, 73.8 and 90.5% in α -Endosulfan, β -Endosulfan, Cypermethrin, Fenitrothion, Hexaconazole and EPN, respectively. The residual ratio of pesticides after 254 nm irradiation which distance is 5 cm and irradiation time is 36 hours were 74.6, 64.5, 71.1, 79.1, 79.4 and 64.7% in α -Endosulfan, β -Endosulfan, Cypermethrin, Fenitrothion, Hexaconazole and EPN, respectively.

Key words Residual ratio, UV irradiation, Pesticide, Red pepper powder

서론

농약이란 농작물 재배를 위해 농경지의 토양 및 종자를 소독하거나, 작물 재배기간 중에 발생하는 병해충으로부터 농작물을 보호하고, 저장 농산물의 병해충을 방제하기 위한 목적으로 사용하는 모든 약제를 말한다. 농약은 강우에 의한 세척, 자외선에 의한 광분해, 증발, 미생물에 의한 분해, 작물의 성장 등에 의해 자연적으로 잔류농도가 감소 될 수 있으며, 세척 및 조리, 가공 등 인위적인 방법에 의해 감소 될 수 있다 (윤 등, 1989; 김 등, 1996; 이 등, 1996; 박 등, 2002; 이 등, 2003; Sharma, 2005; 권 등, 2006; 서 등, 2007; Koksel, 2008). 그 중 자외선에 의해 광분해 되는 것을 이용한 농약의

제거연구가 여러 연구자에 의해 수행되고 있는데, 특히 이 등 (2000)은 고추 중 잔류농약의 경감을 위해 감광제의 탐색을 시도한 바 있으며, 농림부 보고서(2001)에 따르면 정 등은 인위적으로 농약을 부착시킨 고추를 건조할 때 열풍건조기 내부에 자외선 등을 설치하여 농약제거 실험을 수행한 바 있다.

우리나라 국민의 중요한 조미식품의 하나로 한국농촌경제연구원 농업관측정보센터 소비자결과(2004)로 세계에서 1인당 소비량이 가장 많은 양념으로 소비되고 있는 고춧가루는 대부분 홍고추를 건조, 분쇄하는 과정을 거쳐 만들어지고 있다. 김 등(2007)은 고추가 생육 초기에 필요에 따라 우선 풋고추로 수확되고, 그 중 좋은 것을 남겨두었다가 건조용으로 수확하는 연속수확작물이어서 건조고추 및 고춧가루에서 잔류되는 농약의 종류가 다양하고 검출율이 높다고 보고하였다. 일반적으로 고춧가루 가공공정의 주요 단계는 수세, 열풍건조,

*Corresponding author: Tel. +82-31-250-2576
Fax. +82-31-250-2606, E-mail. yj1358@gg.go.kr

분쇄, 자외선 조사, 자석선별 등인데, 가공 공정을 통해 농약이 상당량 제거 되었음에도 불구하고 고춧가루의 잔류농약 검출 빈도가 높고, 잔류 기준을 초과하는 경우가 있는데, 고춧가루의 가공 공정이 농약을 완벽히 제거하지는 못하며 특히 기준이 낮게 설정되어 있는 농약의 경우 기준을 초과할 수 있다.

본 연구에서는 위해성 평가, 농산물 중 농약의 잔류기준 설정 시 감소율 데이터로 활용되거나 고춧가루 제조공장에서 고춧가루 제품의 위생적 품질관리와 안전한 고춧가루의 생산을 위해서 자외선 조사에 의한 고춧가루의 잔류농약 제거 정도를 알아보고자 하였다. 2010년도 및 2011년도에 경기도지역에 판매 되고있는 고춧가루 105건을 대상으로 농약성분 218항목에 대하여 실시한 안정성 조사의 결과를 참고하여 (홍 등 2011) 고춧가루에 검출빈도가 높은 엔도설판, 싸이퍼메스린, 헥사코나졸, 페니트로치온, 이피엔에 대해 365, 254 nm 파장의 자외선 조사 후 잔존률을 조사하였다.

재료 및 방법

고춧가루 시료 및 농약

고춧가루는 시중에 유통되는 것을 구입하여 사용하였다. 고춧가루에 인위적으로 오염시키기 위해 사용된 농약 제품은 지오릭스 유제(Endosulfan, 35%, (주)바이엘), 이피엔 유제(EPN, 45%, (주)한국삼공), 피레탄 유제(Cypermethrin, 5%, (주)동부하이텍), 스미치온 유제(Fenitrothion, 50%, (주)동방아그로), 안빌 유제(Hexaconazole 10%, (주)한국삼공)로 농약판매상으로부터 구입하여 사용하였다.

시약 및 기기

농약 표준품은 Dr. Ehrenstofer사(Germany) 제품을 사용하였으며, 잔류농약 분석에 사용된 acetonitrile (Burdick & Jackson, USA), acetone과 n-hexane (Wako, Japan)은 잔류농약 분석급을 사용하였다. 물은 초순수제조기(Milli-Q, Millipore, USA)로부터 생산된 증류수를 사용하였으며, NaCl (Junsei, Japan)은 특급용을 사용하였다. GC- μ ECD (Agilent 7890, Agilent, USA)로 잔류농약의 정성 및 정량 분석을 하였다.

농약의 처리

20 Mesh 표준체로 거른 고춧가루에 유제인 각 농약을 acetone으로 1,000배 희석하여, 고춧가루에 대한 각 농약의

Table 1. Specification of UV lamp

Wavelength	365 nm	254 nm
	120 mW/cm ² (5 cm)	6.7 mW/cm ² (5 cm)
Strength	67 mW/cm ² (10 cm)	3.0 mW/cm ² (10 cm)
	58 mW/cm ² (20 cm)	2.3 mW/cm ² (20 cm)

최종 농도가 약 5 mg/kg이 되도록 첨가한 후 균질기(Omni Macro Homogenizer, Omni International, Marietta, USA)로 4000 rpm에서 10분간 균질화 하였다. 감압농축기(N-1000S, Eyela, Japan)로 30℃ 수욕조 안에서 acetone을 휘발 시킨 후, 상온의 후드 안에서 3시간 동안 방치하여 잔류하는 acetone을 제거하였다.

자외선 조사기

자외선 조사를 위한 장치로 스테인리스로 된 40×40×80 cm의 장치를 제작하였다. 반응장치의 상단부에 자외선램프 ((주)하나할로겐)를 설치하였으며, 자외선램프의 발열로 인한 반응장치 내부의 온도상승을 방지하기 위해서 반응기 양쪽에 팬을 설치하였다. 자외선램프 사양은 Table 1과 같다.

농약 분석

잔류농약의 분석 시험은 식품공전의 다중농약다성분시험법(식품의약품안전청(2009))에 준하여 처리하였다. 고춧가루 시료 약 4 g에 증류수 15 mL를 첨가하고, 1시간 동안 상온에서 방치한 후, acetonitrile 100 mL을 첨가하여 균질기로 4000 rpm에서 3분간 균질화 시켰다. 여과지(Whatman No. 2, Germany)로 필터한 후 남은 여액은 NaCl이 약 10 g 들어 있는 시약병에 받아 1분간 진탕한 후 냉장실(4℃)에서 30분간 정치시키고 분리된 상등액을 10 mL 취해 40℃ 수욕조상에서 농축기(TurboVap LV, Caliper Life Sciences, USA)로 용매를 제거하였다. 미리 n-hexane 5 mL와 20% acetone 함유 n-hexane 5 mL를 차례로 유출시켜 활성화 시킨 SPE florisil 카트리지(SPE-ed, Applied separations, USA)를 준비하고 용매가 휘발된 잔류물을 2 mL의 20% acetone 함유 n-hexane에 녹인 후 SPE florisil 카트리지에 넣어 용출시키고 다시 2 mL의 20% acetone 함유 n-hexane에 녹여 SPE florisil 카트리지에 통과시켰다. 모은 용출액의 용매를 40℃ 수욕조상에서 휘발하여 제거하고 2 mL의 20% acetone 함유 n-hexane에 녹여 0.2 μ m PTFE (Whatman, Germany)로 여과한 뒤 GC- μ ECD로 분석하였으며 분석조건은 Table 2와 같다.

Table 2. Analytical conditions of GC- μ ECD for the analysis of residual pesticides in red pepper powder

Instrument	Agilent 7890 GC- μ ECD, Agilent, USA
Column	DB-5 capillary column 30 m \times 0.25 mm I.D \times 0.25 μ m film thickness
Temperature	Oven Initial 160 $^{\circ}$ C increased to 240 $^{\circ}$ C at rate of 4.7 $^{\circ}$ C/min, hold for 4 min, increased to 275 $^{\circ}$ C at rate of 13 $^{\circ}$ C/min, hold for 17 min Injector 270 $^{\circ}$ C Detector 300 $^{\circ}$ C
Flow rate	Carrier gas (N ₂) 1 mL/min, make-up flow (N ₂) 60 mL/min
Injection volume	1 μ L
Split ratio	4:1

결과 및 고찰

분석법의 회수율 및 검출한계

농약이 검출되지 않은 고춧가루 5 g에 시험대상 농약을 각각 5 mg/kg 수준으로 첨가한 후 시료 분석 과정과 동일한 방법으로 분석한 결과 회수율과 검출한계는 Table 3과 같다.

자외선 조사에 의한 농약의 제거

엔도설판, 싸이퍼메스린, 헥사코나졸페니트로치온, 이피엔에 대해 365, 254 nm 파장의 자외선을 조사하여 농약의 잔존률을 조사하였다. 농약으로 오염된 고춧가루를 두께 0.1 cm로 골고루 펼친 뒤 자외선 조사기에 넣고 실험을 진행하였다.

365 nm에서 조사거리별, 조사시간에 따른 농약의 잔존률은 표 4와 같다. 조사거리가 같을 때 조사시간이 길수록, 잔존

률이 낮아져 농약의 분해가 더 되었음을 알 수 있었다. 각 농약을 5 cm에서 1분간 조사한 경우와 10 cm에서 1.5 분간 조사한 잔존률이 유사하게 나왔으며, 페니트로치온과 이피엔은 다른 농약들에 비해 365 nm에서 조사거리별, 조사시간에 따른 잔존률이 90% 이상으로 제거율이 낮게 나타나 이 조건에서 분해가 잘 되지 않는 것으로 생각된다.

254 nm에서 조사거리별, 조사시간에 따른 농약의 잔존률은 표 5와 같다. 조사거리가 5 cm인 경우가 10, 20 cm인 경우에 비해 각 농약의 잔존률이 낮아 분해가 더 된 것으로 보이며, 이는 광원이 선의 개념을 갖는 램프이기 때문에 일반적으로 광도와 광량은 거리제곱에 반비례하므로, 거리가 가까울수록 광량이 많기 때문으로 생각된다. 10 cm에서 조사한 경우 조사시간이 6시간 이후에 감소되는 것을 알 수 있었으며, 20 cm에서 조사한 경우 36시간을 조사 하였을 때 분해가 되는 것을 알 수 있었다.

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

Pesticide	Recovery ^{a)} (%)	LOD ^{b)} (mg/kg)
α -Endosulfan	89.07 \pm 6.54	0.006
β -Endosulfan	81.84 \pm 3.53	0.02
Cypermethrin	87.17 \pm 1.82	0.02
Fenitrothion	124.18 \pm 8.34	0.07
Hexaconazole	67.08 \pm 4.46	0.02
EPN	94.70 \pm 5.63	0.05

^{a)}Means \pm S.D (n=3)

^{b)}Limit of detection

Table 4. The residual ratio of pesticides after ultraviolet irradiation at 365 nm

Red pepper powder	α-Endosulfan		β-Endosulfan		Cypermethrin		Fenitrothion		Hexaconazole		EPN		
	mg/kg ^{a)}	(%) ^{b)}	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	
Raw	3.87±0.10	100	2.46±0.02	100	3.62±0.17	100	5.63±0.07	100	4.07±0.08	100	3.76±0.09	100	
5 cm	0.5 min	3.48±0.07	90.0	2.18±0.03	88.6	3.47±0.01	96.0	5.32±0.07	94.5	3.54±0.01	87.1	3.70±0.05	98.2
	1 min	2.97±0.03	76.7	1.82±0.01	74.0	2.56±0.08	70.8	5.31±0.01	94.4	3.21±0.003	79.0	3.53±0.02	93.7
10 cm	1 min	3.26±0.02	84.3	2.21±0.02	89.9	3.29±0.01	90.9	5.56±0.02	98.9	3.68±0.001	90.6	3.69±0.02	97.9
	1.5 min	2.95±0.05	76.0	1.83±0.06	74.5	2.57±0.01	71.1	5.33±0.03	94.8	3.19±0.02	78.3	3.51±0.07	93.2
20 cm	1 min	3.39±0.04	87.5	2.29±0.03	93.0	3.36±0.05	92.8	5.62±0.09	99.9	3.76±0.06	92.4	3.72±0.03	98.8
	3 min	3.04±0.04	78.5	2.06±0.01	83.8	2.93±0.03	81.0	5.35±0.02	95.0	3.58±0.16	88.0	3.66±0.12	97.3
	5 min	2.84±0.02	73.4	1.71±0.01	69.6	2.12±0.02	60.8	5.22±0.02	92.7	3.00±0.04	73.8	3.41±0.02	90.5

^{a)}Residual concentration was expressed as mean±SD of triplicate runs.

^{b)}Residual ratio of pesticides.

Table 5. The residual ratio of pesticides after ultraviolet irradiation at 254 nm

Red pepper powder	α-Endosulfan		β-Endosulfan		Cypermethrin		Fenitrothion		Hexaconazole		EPN		
	mg/kg ^{a)}	% ^{b)}	mg/kg	%	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	
Raw	3.79±0.05	100	2.51±0.19	100	3.54±0.12	100	5.73±0.02	100	4.49±0.23	100	3.83±0.06	100	
5 cm	30 min	3.60±0.02	95.0	2.32±0.01	92.3	3.26±0.04	92.0	5.50±0.03	96.0	4.27±0.07	95.2	3.58±0.04	93.4
	1 h	3.53±0.01	93.1	2.26±0.01	89.9	3.13±0.03	88.4	5.19±0.01	90.5	4.24±0.01	94.6	3.46±0.03	90.4
	6 h	3.17±0.02	83.5	2.05±0.17	81.3	2.89±0.05	81.4	5.09±0.05	88.8	3.69±0.02	82.3	2.99±0.17	78.1
	12 h	3.13±0.11	82.5	1.98±0.06	78.9	2.82±0.05	79.6	4.95±0.08	86.4	3.64±0.02	81.1	2.69±0.07	70.3
	24 h	2.95±0.01	77.8	1.87±0.03	74.5	2.54±0.02	71.5	4.62±0.06	80.6	3.57±0.05	79.5	2.40±0.05	62.7
	36 h	2.83±0.02	74.6	1.62±0.10	64.5	2.52±0.01	71.1	4.54±0.04	79.1	3.56±0.02	79.4	2.48±0.08	64.7
10 cm	Raw	3.85±0.10	100	2.35±0.02	100	3.56±0.01	100	5.74±0.13	100	4.02±0.30	100	3.70±0.14	100
	6 h	3.84±0.01	99.7	2.26±0.03	96.1	3.45±0.01	97.1	5.64±0.04	98.1	3.92±0.06	97.5	3.46±0.02	93.4
	12 h	3.77±0.02	98.0	2.23±0.02	95.1	3.41±0.01	95.9	5.58±0.07	97.2	3.86±0.05	96.1	3.36±0.03	90.7
	24 h	3.73±0.03	97.0	2.17±0.01	92.5	3.39±0.01	95.4	5.54±0.08	96.5	3.78±0.03	94.0	3.18±0.02	86.0
20 cm	36 h	3.41±0.03	88.7	2.04±0.03	87.0	3.05±0.02	85.9	5.25±0.06	91.4	3.51±0.03	87.4	2.88±0.02	77.9
20 cm	36 h	3.54±0.20	92.1	2.18±0.10	92.8	3.39±0.09	95.3	5.31±0.08	92.4	3.70±0.13	92.1	2.97±0.10	80.4

^{a)}Residual concentration was expressed as mean±SD of triplicate runs.

^{b)}Residual ratio of pesticides.

365 nm의 경우 20 cm에서 5분간 조사 하였을때 잔존률은 α-Endosulfan 73.4%, β-Endosulfan 69.6 %, Cypermethrin 60.8%, Fenitrothion 92.7%, Hexaconazole 73.8%, EPN 90.5%이였고, 254 nm의 경우 5 cm에서 36시간 조사했을 경우 잔존률은 α-Endosulfan 74.6%, β-Endosulfan 64.5%, Cypermethrin 71.1%, Fenitrothion 79.1%, Hexaconazole 79.4%, EPN 64.7%로, 각 조건 중 가장 낮은 잔존률을 보여

제거율이 가장 높았음을 알 수 있었다. Fenitrothion과 EPN은 365 nm의 경우 잔존률이 90% 이상으로 제거율이 낮았지만, 254 nm에서 조사거리 5 cm, 조사시간이 36시간인 조건에서 실험 하였을 때 잔존률이 Fenitrothion 79.1%, EPN 64.7% 으로 254 nm에서 조사했을 경우 365 nm보다 농약 6항목이 골고루 제거되었음을 확인하였다.

농약의 제거율이 비슷한 365 nm(조사거리 20 cm, 조사시

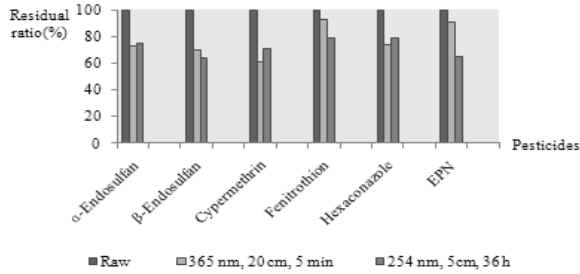


Fig. 1. The residual ratio of pesticides in red pepper powder after ultraviolet irradiation at 365 nm (58 mW/cm²) and 254 nm (6.7 mW/cm²).

간 5분)와 254 nm(조사거리 5 cm, 조사시간 36시간) 중 조사시간을 고려하면 365 nm(조사거리 20 cm, 조사시간 5분) 조건이 보다 효율적이라고 생각된다.

>> **Literature Cited**

Hong, H. G., S. W. Shin, K. C. Kim, I. H. Jeong, K. A. Kim, S. H. Oh, S. J. Yun, C. Y. Kim, J. H. Jang, M. H. Yoon and J. B. Lee (2011) Survey on the pesticide residues in commercial red pepper powder in Gyeonggi do. The report of Gyeonggido institute of health and environment. 24:95~102.

Kim, N. H., M. G. Lee and S. R. Lee (1996) Elimination of Phenthoate residues in washing and cooking of polished Rice. Korean J. Food SCI. Technol. 28(3):490~496.

Kim, S. D., B. S. Kim, S. G. Park, M. S. Kim, T. H. Cho, C. H. Han, H. B. Jo and B. H. Choi (2007) A study of current status on pesticide residues in commercial dried agricultural products. Korean J. Food SCI. Technol. 39(2): 114~121.

Koksel, H., Uygun, U., Senoz, B (2008) Dissipation of organophosphorus pesticides in wheat during pasta processing. Food Chemistry. 109:355~360.

Korea Food & Drug Administration (2009), Korean Food Standards Codex.

Kwon, H. Y., J. B. Kim, H. D. Lee, Y. B. Ihm, K. S. Kyung, O. K. Kyung, K. D. Soon and J. H. Choi (2006) Reduction of pesticide residues in/on mini-tomato by washing at the different harvest days after pesticide spray. The Korean Journal of Pesticide Science. 10(4):306~312.

Lee, C. W. and H. S. Shin (1996) Removal of pesticide residue in rice bran oil by refining process. J. Fd Hyg. Safety. 11(2):89~97.

Lee, J. K., J. W. Kwon, K. C. Ahn, J. H. Park and J. S. Lee (2000) Effect of photosensitization on the Diminution of pesticide residues on red pepper, Korean Journal of Environmental Agriculture. 19(2):116~121.

Lee, J. M., H. R. Lee, S. M. Nam (2003) Removal rate of residual pesticides in Perilla leaves with various washing methods, Korean J. Food SCI. Technol. 35(4):586~590.

Ministry of Food, Agriculture, Forestry and Fisheries (2001) Hazard analysis and determination of critical control point in red pepper powder processing.

Park, J. W., L. A. Joo and J. E. Kim, Removal of organophosphorus Pesticides during making and fermentation of Kimchi, J. Fd Hyg. Safety. 17(2):87~93.

Seo, J. M., J. P. Kim, Y. S. Yang, M. S. Oh, J. K. Chung, H. W. Shin, S. J. Kim and E. S. Kim (2007) The degradation patterns of three pesticides in Perilla leaf by cultivation, storage and washing, J. Fd Hyg. Safety. 22(3): 199~208.

Sharma, J. (2005) Dissipation pesticides during bread-making. hemicial health & safety. 12(1):17~22.

Yun, S. J. (1989) The change of residual Chlorpyrifos during fermentation of Kimchi. Korean J. Food SCI. Technol. 21(4):590~594.

자외선 조사에 의한 고춧가루 중 잔류농약 제거효과 연구

정유정* · 엄미나 · 정일형 · 손종성 · 김경아 · 신상운 · 오상현 · 김봉렬 · 채경석 · 윤미혜

경기도보건환경연구원 구리농산물검사소

요 약 고춧가루에 잔류되어 검출 빈도가 높은 농약인 Endosulfan(α -, β -체) Cypermethrin, Fenitrothion, Hexaconazole, EPN을 고춧가루에 인위적으로 오염시킨 뒤 365, 254 nm 파장에서 조사거리와 조사시간을 달리하여 잔존률을 조사하여 자외선 조사로 인한 농약의 제거효과를 알아보았다. 365 nm의 경우 조사거리 20 cm, 조사시간이 5분일 때 α -Endosulfan 73.4%, β -Endosulfan 69.6%, Cypermethrin 60.8%, Fenitrothion 92.7%, Hexaconazole 73.8%, EPN 90.5%의 잔존률을 나타내었으며, 254 nm의 경우 조사거리 5 cm, 조사시간 36시간 일 때 α -Endosulfan 74.6%, β -Endosulfan 64.5%, Cypermethrin 71.1%, Fenitrothion 79.1%, Hexaconazole 79.4%, EPN 64.7%의 잔존률을 나타냈다.

색인어 잔존률, 자외선 조사, 농약, 고춧가루
