KOREAN J. FOOD SCI. TECHNOL. Vol. 48, No. 4, pp. 317~322 (2016)
http://dx.doi.org/10.9721/KJFST.2016.48.4.317

KOREAN JOURNAL OF
한국식품과학회지
FOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY
©The Korean Society of Food Science and Technology

고추씨 중 농약 잔류와 고추씨 기름으로 농약의 이행

이미경* · 김종성
국립안동대학교 식품생명공학과

Pesticide residues in chili pepper seeds and their transfer into the seed oil

Mi-Gyung Lee* and Jong Seong Kim
Department of Food Science and Biotechnology, Andong National University

Abstract A pesticide mix solution containing difenoconazole, lambda-cyhalothrin, and lufenuron was applied 3 times on field grown chili pepper at a fivefold overdose dilution concentration of the spray solution at a pre-harvest interval of 7 day. Difenoconazole, lambda-cyhalothrin, and lufenuron were detected at 4.43, 0.334, and 1.56 mg/kg, respectively, in raw chili pepper. Washing with water reduced the residue levels to 91.4, 94.3, and 85.3%, respectively. In dried chili pepper, the residues of difenoconazole, lambda-cyhalothrin, and lufenuron were 22.2 mg/kg (processing factor, P*f*=5.01), 1.65 mg/kg (P*f*=4.94), and 6.54 mg/kg (P*f*=4.19). In the seeds, difenoconazole and lambda-cyhalothrin were not detected, and lufenuron was detected at 0.0075 mg/kg (*n*=1) and <0.005 mg/kg (*n*=2). Thus the pesticide residues in the seeds was negligible. In the seed oil, difenoconazole and lufenuron residues were 0.0263 and 0.0295 mg/kg, respectively (concentration factors=5.26 and 4.72). These concentration factors supported the theoretical concentration factor of 6.8, assuming that all of compound present in the seed are transferred into the oil.

Keywords: pesticide residue, chili pepper seed oil, lambda-cyhalothrin, difenoconazole, lufenuron

서 론

고추(*Capsicum annuum*)는 인도, 중국, 에티오피아, 멕시코, 태국, 한국 등 세계 여러 지역에서 재배되고 식용되는 중요 식품이다(1). 영어명은 chili pepper이지만 매운맛과 고추의 색 때문에 hot pepper 또는 red pepper로도 부른다. 고추는 채소로서 생식되기도 하지만 향신료로서 더 많이 알려져 이용된다. 우리나라에서도 풋고추(immature chili pepper) 형태로 일반 채소처럼 섭취하기도 하고 건조된 홍고추(mature chili pepper, dried)를 분말화한 고춧가루를 김치와 고추장 제조 등에 사용하고 있으며 고추씨 기름(chili pepper seed oil)과 같은 식용유지로도 제조하여 섭취하고 있다.

고추의 재배를 위해서는 농약의 살포가 요구되는 데 우리나라 그린하우스에서 재배되는 풋고추의 재배시 평균적으로 10.5회 농약을 살포하는 것으로 보고된 바 있다(2). 노지에서 재배되는 홍고추의 경우도 유사한 살포 횟수를 가질 것으로 추정된다. 이와 같이 살포된 농약은 과실의 주로 겉 부분에 잔류하게 되는 데 고추의 경우 과피를 섭취하기 때문에 잔류농약에 대한 안전성 측면에서 특히 국내에서 많은 연구가 수행되어 왔다. Lee(3)와 Chun과 Lee(4)는 홍고추의 세척 및 건조에 따른 농약 감소에 대해 그리고 Lee 등(5)과 Kim 등(6)은 유통 고춧가루 중 농약 잔류 현황에 대해 그리고 Noh 등(7,8)은 고추의 주된 유통 형태인 건고추에 대한 농약잔류허용기준(maximum residue limit)의 설정 필요성에 따른 농약 가공계수(processing factor)에 관해 연구결과를 보고하였다. 그 이외에도 고추의 부위별 농약 잔류 분포(9)와 고춧잎에 대한 농약 잔류와 제거(10,11)에 관해서도 연구결과가 보고된 바 있다.

이와 같이 고추에 대한 잔류농약 연구가 많이 수행되었지만 고추씨에 잔류하는 농약 함량과 고추씨로부터 고추씨 기름으로 농약이 이행되는 수준에 대해서는 아직까지 국내외적으로 보고된 연구결과를 찾을 수 없다. 우리나라에서는 현재 원료 고추의 고추씨를 고춧가루 제품에 포함시킬 수 있을 뿐만 아니라 고춧가루 제조 시 부산물이라 볼 수 있는 고추씨로 기름을 제조하여 식용유지로 활용되고 있다. 그러므로 고추 과실에 대한 농약 잔류뿐만 아니라 특정 부분인 고추씨와 그 가공품인 고추씨 기름에서 검출될 수 있는 농약 잔류량에 관한 정보도 식품의 안전성 확보를 위해 요구된다. 농약은 주로 고추 과피에 잔류하기 때문에 고추씨에 까지 잔류될 가능성은 높지 않다. 그러나 고추씨 기름으로 이행되어 농축될 가능성은 매우 높다.

농약의 가공계수(processing factor, P*f*)란 원료 농산물(raw agricultural commodity) 중 농약의 농도(mg/kg)에 대한 가공 산물(processed product) 중 농약의 농도(mg/kg)를 뜻하며 원료 농산물이 가공될 때 농약의 농축 또는 희석되는 정도를 나타낸다. 식용유지는 원료에 비해 농약 잔류 수준이 높을 수 있는 데 올리브 오일의 경우 몇 종 농약성분의 가공계수가 0.22-7.0으로 나타나므로(12) 올리브 과실에 비해 오일에는 7배 까지 농약 잔류농도

*Corresponding author: Mi-Gyung Lee, Department of Food Science and Biotechnology, Andong National University, Andong-si, Gyeongbuk 36729, Korea
Tel: +82-54-820-6011
Fax: +82-54-820-6264
E-mail: leemig@andong.ac.kr
Received May 8, 2016; revised June 7, 2016;
accepted June 8, 2016

가 높아 농축될 수 있다. 콩(13) 또는 면실종자(14)로부터 이행되는 유지 중 농약 함량에 대한 연구 결과들이 있는 데 농약성분의 종류 및 유지 추출방법 등에 따라 식용유지에 함유될 수 있는 농약의 수준이 크게 달라질 수 있다. 고추씨 기름은 주로 압착 후 자연정치 또는 여과와 같은 간단한 공정 후 섭취하게 된다. 일반적으로 농약은 조제기름(crude oil)에 비해 정제기름(refined oil)에서 그 함량이 현격하게 낮은데 이것은 조제유가 탈검, 탈산, 탈색, 탈취와 같은 정제과정을 거치면서 농약의 상당량이 제거될 수 있기 때문이다. 압착 방식으로 얻어지는 고추씨 기름은 그러한 정제과정을 거치지 않으므로 고추씨에 함유된 농약이 고추씨 기름에 그대로 농축되어 고추씨 기름 중 농약 잔류수준이 상당히 높게 나타날 수 있다.

본 연구에서는 지금까지 국내외적으로 연구된 바 없는 고추씨 및 고추씨 기름에서의 농약 잔류량을 분석하여 고추씨 중 농약 잔류수준과 기름에서의 농약 농축 수준을 알아보고자 하였다. 이 연구를 위해 노지에서 고추를 재배하면서 고추씨 기름에 더 많이 잔류할 가능성이 있는 지용성이 큰 difenoconazole, lambda-cyhalothrin 및 lufenuron 농약성분이 함유된 농약을 살포하고 수확한 홍고추를 수세 및 건조한 후 건고추로부터 분리한 고추씨로부터 기름을 제조하였다. 그런 후 수확한 홍고추, 수세한 고추, 건고추, 고추씨와 고추씨 기름에 함유된 농약 잔류량을 분석하였다.

재료 및 방법

홍고추 시료 준비

고추(품종, 역강수문장) 종자를 구입하여 온실 포트에 파종한 후 생육한 모종을 노지에 정식하였다. 농약은 lambda-cyhalothrin+lufenuron 유제(1%+4%)와 difenoconazole (10%) 액상수화제를 혼합하여 살포했다. 농약의 희석농도는 400배로 해서 7일 간격으로 동력분무기를 사용해 3회 살포했으며 마지막 살포 후 7일 후에 홍고추를 수확하였다.

고추의 수세, 건조와 고추씨 기름 채유

수확한 고추의 꼭지를 제거한 후 물 26 L에 고추 약 4 kg을 담그고 약 1분 동안 손으로 흔들어 세척한 후 바구니에 옮겨 담아 1시간 동안 실온에서 물기를 제거하였다. 세척 실험은 3반복 수행했으며 세척 후의 고추 무게는 평균 4,015 g (n=3)이었다. 무게 측정 후 세척 고추 평균 3,515 g을 바로 열풍건조기(SFC-102, ShinSaeng Instrument Co., Siheung, Korea)에 넣고 일반 농가의 열풍고추 건조법과 유사하게 건조하였다. 즉 60°C에서 배기구를 닫고 5시간 건조한 다음 배기구를 열고 1시간 건조하였다. 그 다음 열풍건조기 내의 선반 위치를 바꾼 후 배기구의 반을 열어 놓은 상태에서 60°C에서 12시간, 연이어 55°C에서 12시간을 건조하였다. 건조 후 고추의 무게는 평균 760 g이었다. 고추씨 기름을 추출하기 위해 먼저 건고추를 과피(평균 483 g, n=3)와 씨(평균 207 g, n=3)로 분리하였다. 고추씨 중 160 g을 가열판(Thermolyne type 2200 hot plate, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) 온도 장치는 215°C, 볶음판 용기의 중심부 온도는 100°C가 되게 하여 8분 동안 볶은 후 가정용 채유기(KB-400B, Feel Green, TR Co., Seoul, Korea)로 추출하였다. 180-200°C의 고온에서 압착 방식으로 추출된 기름은 평균 18.6 g (n=3)이었으며 이때 남은 찌꺼기 박(oil cake)은 평균 132 g (n=3)이었다(Fig. 1).

건고추의 조지방 함량 측정

속실렛 추출장치를 사용하여 건고추 과피와 씨에 함유된 조지방을 에테르로 추출하였다. 즉 마쇄한 과피와 씨 각각의 시료 약 2 g을 원통여과지에 넣고 105°C의 건조기에서 2시간 건조한 후 속실렛 추출장치에서 에테르로 8시간 동안 추출하였다(15).

농약성분 분석 방법

분석에 사용된 유기용매 시약은 잔류분석용(J. T. Baker Chemical Co., Phillipsburg, NJ, USA) 또는 시약 등급(reagent grade, Junsei Chemical Co., Tokyo, Japan)이었으며 농약 표준품은 모두 분석용(Chemical Service, Inc., West Chester, PA, USA)이었다. 고추 시료의 양은 수확 고추 20.0 g, 수세한 고추 20.0 g, 건고추(씨 포함) 4.0 g (물 16 mL 첨가), 고추씨 20.0 g이었으며 다음과 같은 방법에 의해 분석되었다(10). 즉 각 시료에 acetonitrile 100 mL를 가하여 약 3분간 균질화한 후 여과하였다. 여과액에 증류수 500 mL와 포화식염수 50 mL를 가한 후 n-hexane/ethyl acetate (50/50) 50 mL로 3회 분액추출 하였다. 분액 된 상층 액은 감압회전농축기(Büchi, Flawil, Switzerland)와 질소가스로 농축된 후 n-hexane에 용해하여 10 mL를 만들었다. 이 시료 용액 중 4 mL를 취하여

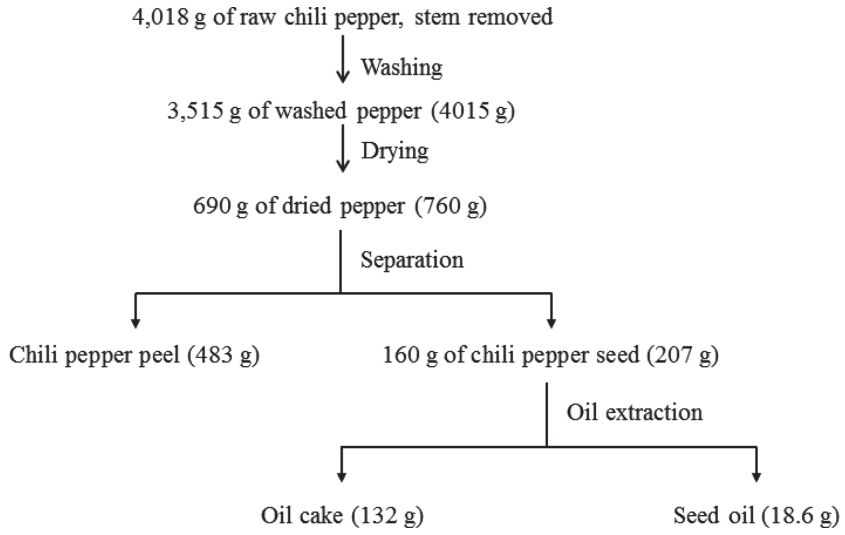

Fig. 1. Treatment processes of chili pepper samples and changes in sample weights (average of three replicates).

florisil (60-100 mesh, Sigma-Aldrich) 10 g이 채워진 칼럼에 흘려주었다. n-Hexane/dichloromethane/acetonitrile (49.5/50/0.5), n-hexane/dichloromethane/acetonitrile (45/50/5), dichloromethane/acetonitrile (50/50) 50 mL씩을 순차적으로 florisil 칼럼에 흘려주어 받은 각각의 용액에 lambda-cyhalothrin, lufenuron, difenoconazole 성분이 각각 용출되었다. 각 시료용액은 감압회전농축기와 질소가스로 용매를 제거한 후 아세톤(acetone)에 다시 용해하여 최종 시료 용액의 부피가 4 mL가 되도록 만들었다.

고추씨 기름(16,17)은 시료 4.0 g에 n-hexane 20 mL를 가해 충분히 잘 혼합한 후 n-hexane으로 포화된 acetonitrile 20 mL를 가해 3회 분액추출 하였다. 하층의 추출액을 받아 용매를 제거한 후 n-hexane에 용해하여 4 mL가 되게 했다. 이 시료 용액으로부터 2 mL를 취해 앞에서와 같은 방법으로 florisil을 사용해 정제한 후 각 농약성분이 함유된 시료 용액을 얻어 용매를 제거한 후 아세톤에 다시 용해하여 최종 시료 용액의 부피가 2 mL가 되도록 만들었다.

세 농약성분 모두 gas chromatograph-μ electorn capture detector (GC-μECD, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA)를 사용해 다음과 같은 기기분석 조건에서 정량분석이 이루어졌다. 즉 HP-5 (0.25 mm×30 m×0.25 μm, Agilent technologies) 칼럼을 사용해 시료 주입구 온도 260°C, 시료 주입량 1 μL (split 30:1), 칼럼 질소 유속 1 mL/분, 오븐 온도 80°C에서 2분, 10°C/분 상승, 280°C에서 10분유지, 검출기 온도 280°C의 조건에서 분석되었다. Difenoconazole, lamda-cyhalothrin, lufenuron의 머무름 시간은 각각 26.3/26.4분(두 피크), 22.1분, 10.6분으로 나타났다.

농약성분의 표준 검량선은 농약 표준용액을 0.01-5.0 mg/kg의 농도로 조제한 후 이것을 GC-μECD에 주입하여 나타난 피크면적으로 구하였다. 농약성분의 분석 정량한계(LOQ, limit of quantification)는 노이즈의 10배 이상 수준에서 세 농약성분 모두 분석 시료에서의 정량한계가 고추씨 기름의 경우 0.01 mg/kg, 그 외 고추 시료에서는 0.005 mg/kg 이었다. 농약성분의 회수 실험은 수확 고추, 건고추, 고추씨와 고추기름에 0.1 mg/kg과 1.0 mg/kg 수준으로 각 농약성분을 첨가한 후 앞에서 기술한 시료 분석방법과 동일한 방법으로 3반복 실험하였다.

결과 및 고찰

농약성분의 회수율

실험 농약성분인 difenoconazole, lambda-cyhalothrin 및 lufenuron을 각각 0.1 mg/kg 및 1.0 mg/kg 수준으로 수확 고추, 건고추, 고추씨 및 고추기름에 각각 첨가한 후 앞에서 기술한 분석법에 따라 분석되었다. 그 결과 회수율은 전체적으로 86.7-111%, 상대표준오차(relative standard deviation, RSD)는 모두 9.1% 미만(n=3)으로서 만족스러운 결과를 나타냈다.

고추 처리에 따른 시료의 무게변화와 고추씨 기름 채유 수율

수세 전후의 고추 무게가 각각 4,018 g (n=3), 4,015 g (n=3)으로 거의 차이가 없었다. 고추의 건조 전후 무게는 3,515 g (n=3), 760 g (n=3)으로 건조될 때 무게가 4.6배 감소하였다. 식품성분표(18)에 따르면 수분함량이 생 홍고추 84.6%, 건고추 15.5%로서 무게 변화는 5.5배 이다. 고추의 건조 정도 및 수분함량 측정에서의 차이 등에 따라 무게변화는 약 4-6배되는 것으로 생각된다.

건고추 690 g은 고추피와 고추씨 무게가 각각 483 g (n=3), 207 g (n=3)으로 나타났다. 고추씨가 차지하는 무게 비율은 30%이었다. 국산 건고추의 고추씨 함량은 25.2-25.8%(19) 또는, 28.8%(3) 그리고 강력대통과 무한질주 품종의 경우 12-18%(20)이라고 한다. 본 연구에서 사용한 역강수문장 품종은 고추씨 함량이 상대적으로 많은 품종인 것으로 생각된다.

고추씨(160 g)를 100°C에서 8분 동안 볶은 후 압착하여 유지를 추출한 결과 18.6.5 g (n=3)의 고추씨 기름을 얻을 수 있었다(수율, 11.6%). 그리고 찌꺼기 박(oil cake)은 132.2 g (n=3), 채유에 따른 손실률은 5.9% 수준이었다. Choi 등(20)도 고추씨 기름 수율을 고추씨를 100°C에서 10분, 200°C에서 20분 볶았을 때 각각 11.5, 15.8%로 보고했다.

한편 측정된 조지방 함량은 과피 및 고추씨에서 각각 13.3, 14.8%이었으며 고추씨 함량 비 30%로부터 건고추의 조지방 함량은 13.8%로 계산되었다. 식품성분표(18)에는 건고추의 지질 함량이 11.0%으로 나타나있고 Choi 등(20)은 과피에 17.9-22.8%, 고추씨에 13.9-23.1% 그리고 Ku 등(21)은 고추 24개 품종의 고추씨에 대해 18-29%의 지방질함량을 보고했다. 이러한 연구 보고들로 부터 고추씨에 대략적으로 13.9-29%의 지질이 함유되어 있는 것으로 생각된다. 이들 연구에서는 조지방 함량 측정을 위해 속실렛 추출법이 사용되었기 때문에 지방질 함량에서의 차이가 분석법에 기인된 것으로 보기 어려우며 Ku 등(21)의 연구결과에 근거하면 고추 품종이 지방질 함량에 영향을 미치는 것으로 생각된다. 본 연구의 실험결과인 고추씨 지방질 함량 14.8%, 채유 수율 11.6%는 국내 일반적인 고추씨 기름 채유 결과로 판단된다.

수확 고추, 수세한 고추와 건고추 중 농약 잔류

농약성분은 고추피에 대부분이 잔류하고 고추과실 내부에 있는 고추씨에는 잔류할 가능성이 매우 낮다. 따라서 본 연구에서는 남용될 수 있는 최대한의 농약 사용을 고려하여 국내 안전사용기준(22) 보다 5배 높은 농도의 살포액으로 살포했다. 이러한 과장된 수준으로 농약을 살포했을 때 고추씨에서 농약이 불검출 수준이라면 고추씨에 대한 농약 잔류는 식품안전 측면에서 문제가 없다는 점을 확신할 수 있다. 살포액의 농약 희석배수를 제외한 나머지 살포 방법들(7일 간격에서 수확 전 7일까지 3회 살포)은 국내 안전사용기준과 유사하거나 또는 다소 차이가 있었다. 국내의 경우 difenoconazole 액상수화제는 10일 간격으로 수확 전 7일까지 2회 살포, lambda-cyhalothrin+lufenuron 유제는 10일 간격으로 수확 전 2일까지 3회 살포로 사용기준이 정해져 있다(22).

이와 같이 5배 높은 농도의 농약 살포액으로 살포한 결과, 수확한 생 홍고추에 difenoconazole, lambda-cyhalothrin 및 lufenuron 성분이 각각 4.43, 0.334, 1.56 mg/kg으로 잔류했다(Table 1). 국내 안전사용기준을 반영하는 농약 잔류허용기준(maximum residue limit, MRL)은 생고추에 difenoconazole 1.0 mg/kg 그리고 lambda-cyhalothrin (cyhalothrin 으로서) 및 lufenuron에 각각 0.5 mg/kg 이다. 이들 농약 잔류허용기준 값과 본 실험결과를 비교해보면 difenoconazole 성분은 5배 높은 농도의 농약 살포액 사용을 잘 반영하는 잔류수준으로 나타났다. 그러나 lambda-cyhalothrin의 잔류수준은 농약 잔류허용기준 값보다 오히려 더 낮고 lufenuron은 5배 높은 농도의 살포액 사용을 충분히 반영하지 못했다. 이러한 주된 이유는 lambda-cyhalothrin+lufenuron 유제가 수확전 2일까지 살포될 수 있으나 본 실험에서는 수확전 7일까지 농약을 살포했기 때문이다.

수세에 의해 고추 중 difenoconazole, lambda-cyhalothrin 및 lufenuron 성분의 잔류 농도는 세척 전에 비해 각각 91.4, 94.3, 85.3% 수준으로 낮아졌다. 이러한 세척 효과는 10종의 유기인계 및 합성피레스로이드계 농약성분이 홍고추 수세 후 80.5-100%의 잔류수준을 보였다는 연구결과(3,4)와 일치했다. 수세에 의한 농

Table 1. Change of pesticide residue concentration in various matrices of chili pepper

Compound	Sample	Mean±SD[3] (mg/kg, n=3)	Concentration factor[5]	P*f*[6]
Difenoconazole	Chili pepper, raw	4.43±0.53		
	Chili pepper, washed	4.05±0.35		
	Chili pepper, dried	22.20±3.40	5.48	5.01
	Seed	<0.005[4]		
	Seed oil	0.0263±0.011	5.26	
Lambda-Cyhalothrin	Chili pepper, raw	0.334±0.050		
	Chili pepper, washed	0.315±0.020		
	Chili pepper, dried	1.65±0.27	5.23	4.94
	Seed[1]	<0.005[4]		
	Seed oil[2]	<0.01[4]		
Lufenuron	Chili pepper, raw	1.56±0.16		
	Chili pepper, washed	1.33±0.089		
	Chili pepper, dried	6.54±1.40	4.92	4.19
	Seed	<0.005[4] (*n*=2), 0.0075 (*n*=1)		
	Seed oil	0.0295±0.0017	4.72	

[1]Seed separated from dried chili pepper
[2]Oil extracted from dried chili pepper seed
[3]Three sample preparations, by which, triplicate analyses
[4]Limit of quantification (LOQ)
[5]For dried chili pepper, concentration ratio of residue compound over washed chili pepper; for seed oil, concentration ratio of residue compound over chili pepper seed
[6]Processing factor was calculated by dividing residue concentration in processed commodity (mg/kg) with residue concentration in raw agricultural commodity (mg/kg).

약 제거 효과는 농약성분의 수용성 또는 ocatanol-water partition coefficient (Kow log P), 농작물의 형태, 잔류양상(내부 또는 외부) 등 여러 요인에 의해 영향을 받는다. Difenoconazole, lambda-cyhalothrin 및 lufenuron의 Kow log P 값은 각각 4.4, 7.0, 5.12로서 Kow log P 값이 가장 큰 lambda-cyhalothrin이 가장 낮은 세척효과를 나타냈다. 이러한 낮은 세척효과는 수확한 고추에서의 lambda-cyhalothrin의 잔류수준이 다른 두 성분에 비해 상대적으로 낮기 때문에 나타난 결과로도 볼 수 있다.

건고추 중 농약 잔류는 difenoconazole, lambda-cyhalothrin 및 lufenuron이 각각 22.2, 1.65, 6.54 mg/kg으로 나타나 수세한 고추에 비해 각각 5.48, 5.23, 4.92의 농축계수(concentration factor)와 수확 홍고추에 비해 5.01, 4.94, 4.19의 가공계수(processing factor)를 나타냈다(Table 1). 농축계수와 가공계수의 차이는 단지 건고추 중 농약 잔류량을 세척한 고추와 비교했는지 아니면 수확한 홍고추와 비교했는지에 따른 차이에 불과하므로 실험결과에 대한 고찰을 가공계수로 하겠다. 그 가공계수 4.19, 4.94, 5.01는 건조에 의한 고추 시료의 무게변화 4.6배를 잘 반영했고 건조 과정 중 농약성분의 소실이 전혀 일어나지 않았음을 보여주었다. 우리나라에서는 고추에 대한 농약 안전관리를 위해 생고추 뿐만 아니라 건고추에도 농약잔류허용기준을 설정하였다. 현재 30가지 성분에 대해 건고추에 대한 농약 잔류허용기준이 설정되어 있는데 생고추에 비해 건고추에서의 농약기준 값이 1-7.1배, 평균적으로 4.1배 높다(Table 2). 즉 가공계수가 1-7.1, 평균 4.1인 것으로 볼 수 있는 데 이 평균값은 본 연구에서 얻은 가공계수와 유사한 수준이었다. 우리나라에서는 또한 건고추에 대한 기준이 없는 경우 수분함량 변화를 고려하여 고추(생고추) 기준 값의 7배를 잠정기준으로 적용하고 있는데(23) 이것은 앞에서 이미 언급한 고추의 건조시 무게변화인 4-7배의 최대값을 반영한 것이다.

고추씨 중 농약 잔류와 고추씨 기름으로 농약의 이행

고추에 농약의 희석배수를 5배 높게 살포했지만 고추씨에서는 difenoconazole과 lambda-cyhalothrin은 정량한계 이하(<0.005 mg/kg) 그리고 lufenuron은 두 시료에서 정량한계 이하(<0.005 mg/kg), 한 시료에서 0.0075 mg/kg으로 검출되었다. 이러한 결과는 고추 과피에 잔류하는 농약이 고추씨까지 이행되는 양은 거의 무시되는 수준임을 보여주었다. 그러나 고추씨 기름에서는 difenoconazole과 lufenuron이 각각 0.0263, 0.0295 mg/kg 으로 검출되어 고추씨로부터 기름으로의 농축계수는 difenoconazole 5.26, lufenuron 4.72로 나타났다(<0.005 mg/kg은 0.005 mg/kg으로 계산). Lambda-cyhalothrin은 고추씨 기름에서 정량한계 이하(<0.01 mg/kg)로 나타나 농축계수가 산출되지 못했는데 수확 고추에서의 잔류농도가 다른 두 성분에 비해 낮아 고추씨에도 상대적으로 적은 양이 잔류한 이유 때문일 것으로 추측된다. 만일 lambda-cyhalothrin이 수확 고추 중에 2 mg/kg 이상으로 잔류했다면 고추씨 기름에서 정량한계 이상으로 검출될 가능성이 매우 높았을 것으로 예측된다. 일반적으로 농약 규제 분야에서는 고추씨에서처럼 농약이 정량한계 미만일 경우 추출한 기름에서의 농약 잔류농도가 정량한계 이상으로 높아지더라도 농약 가공계수를 산출하지 않는다. 그런 이유로 본 연구에서는 가공계수로 표현하지 않고 고추씨 기름에서 농약성분의 농축된 정도를 농축계수로만 표현했다.

본 연구에서 세 농약성분은 모두 Kow log P 값이 4 이상으로 지용성의 성질이 강한 농약 성분들이다. 따라서 이들 성분은 유지 원료로부터 유지가 추출될 때 이론적으로는 원료에 함유되었던 농약의 전량이 추출되는 지질로 이행될 수 있다. 이에 따르면 본 실험에서 고추씨의 지질함량이 14.8%였으므로 채유된 기름에는 6.8배 농약성분이 농축될 수 있다. 본 연구에서 얻어진 농축계수 4.72와 5.26는 그 이론적 농축계수 6.8 이하로서 합당한 실

Table 2. Maximum residue limits of pesticide residues for chili pepper

Compound with MRL for dried chili pepper[1)]	Maximum residue limit for chili pepper (mg/kg)		Ratio of MRLs in dried to raw pepper
	Raw	Dried	
Acetamiprid	2.0	10	5
Azinphos-methyl	0.3	1.0	3.3
Azoxystrobin	2.0	7.0	3.5
Bifenthrin	1.0	3.0	3
Carbendazim	5.0	15	3
Chlorfenapyr	0.7	5.0	7.1
Chlorothalonil	5.0	15	3
Chlorpyrifos	0.5	1.0	2
Clothianidin	2.0	10	5
Cyhalothrin	0.5	2.0	4
Cypermethrin	0.5	2.0	4
Diazinon	0.05	0.3	6
Dichlofluanid	2.0	5.0	2.5
Diethofencarb	1.0	3.0	3
Folpet	5.0	25	5
Imidacloprid	1.0	3.0	3
Indoxacarb	1.0	5.0	5
Iprodione	5.0	15	3
Kresoxim-methyl	2.0	10	5
Lufenuron	0.5	2.0	4
Metalaxyl	1.0	5.0	5
Methomyl	5.0	5.0	1
Methoxyfenozide	1.0	5.0	5
Myclobutanil	1.0	5.0	5
Procymidone	5.0	15	3
Pyraclofos	1.0	5.0	5
Pyraclostrobin	0.5	3.0	6
Tebuconazole	1.0	5.0	5
Tetraconazole	1.0	3.0	3
Trifloxystrobin	2.0	12	6
			Range: 1.0-7.1
			Mean: 4.1

[1)]Pesticide chemicals with maximum residue limits for dried chili pepper, as of October 29, 2015 in Korea

험결과임을 보여준다.

본 연구결과로부터 시중에 판매하는 고추씨 기름에서 지용성이 큰 농약성분이 검출될 가능성이 있을 것으로 판단된다. Kow log P 값이 4 이상인 농약성분의 경우 고추씨의 지질 함량을 13.9-29%로 볼 때 고추씨 기름에 대한 농약성분의 이론적 농축계수는 3.4-7.2로 계산된다. 만약 고추씨 기름에서 지용성 농약성분이 검출된다면 현재로서는 이와 같은 이론적 농축계수를 적용할 수 밖에 없을 것이다. 그러나 본 연구에서 보듯 lambda-cyhalothrin과 같이 수확한 홍고추에서의 잔류가 과장되지 않은 현실적인 수준인 경우에는 지용성의 성질이 강한 농약성분이더라도 고추씨에서 정량한계 이하로 검출될 수 있다. 그러므로 수확한 고추 중 농약 잔류가 과장되지 않은 현실적인 잔류 수준에서 더 다양한 농약성분에 대한 고추씨 기름으로의 농약 이행 연구가 필요하다. 또한 농약의 제거효과가 큰 것으로 알려진 유지의 정제과정 없이 압착 추출 후 바로 섭취하는 고추씨 기름과 같은 식용유지에 대해 더 많은 연구가 필요한 것으로 생각된다.

요 약

노지재배 고추(chili pepper)에 difenoconazole, lambda-cyhalothrin 및 lufenuron 세 성분 혼합 농약을 안전사용기준 보다 5배 높은 농도로 살포한 후 수확기에 홍고추를 수확했다. 수확한 고추를 수세 및 건조한 후 고추씨로부터 기름을 추출하고 이들 각 시료에 대해 농약 잔류량을 분석하였다. 그 결과 수확한 생 홍고추에 difenoconazole, lambda-cyhalothrin 및 lufenuron 성분이 각각 4.43, 0.334, 1.56 mg/kg으로 잔류했으며 수세에 의해 각각 91.4, 94.3, 85.3% 수준으로 잔류농도가 낮아졌다. 건조에 따른 difenoconazole, lambda-cyhalothrin 및 lufenuron 성분 각각의 농약 가공계수는 5.01, 4.94, 4.19로서 고추 건조에 따른 무게 증가 비율 4.6배를 잘 반영했고 건조과정 중 농약성분의 소실이 전혀 일어나지 않았음을 나타냈다. 고추씨에서는 difenoconazole과 lambda-cyhalothrin은 정량한계 이하(<0.005 mg/kg) 그리고 lufenuron은 두 시료에서 정량한계 이하(<0.005 mg/kg), 한 시료에서 0.0075 mg/kg으로 검출되어 고추 과피에 잔류하는 농약이 고추씨까지 이행되는 양은 거의 무시되는 수준임을 보여주었다. 그러나 고추씨 기름에서 difenoconazole과 lufenuron이 각각 0.0263, 0.0295 mg/kg으로 검출되어 고추씨 기름에서의 농약 농축계수가 difenoconazole 5.26, lufenuron 4.72로 나타났다. 이러한 결과는 지용성이 강한 농약성분의 유지에 대한 이론적 농축계수 6.8배를 잘 설명해준다. 정제과정 없이 압착 방식에 의해 추출되는 고추씨와 같은 식용유지에서 농약성분이 검출될 가능성이 있으므로 앞으로 이에 대한 더 많은 연구가 있어야 할 것이다.

감사의 글

이 논문투고는 2015학년도 안동대학교 연구비 지원으로 이루어졌습니다.

References

1. Kim SH. World Trends in Dried Chili Pepper Industry. Vol. 166. pp. 73-92. In: World Agriculture. Kim TG, Han SH (eds). Korea Rural Economic Institute, Naju, Korea (2014)
2. Lee MG, Hwang JM, Lee SR. The usage status of pesticides for vegetables under greenhouse cultivation in the Southern area of Korea. Korean J. Pestic. Sci. 9: 391-400 (2005)
3. Lee MG. Reduction of chlorpyrifos and fenitrothion residues in red pepper peel by washing and drying. Food Sci. Biotechnol. 10: 429-432 (2001)
4. Chun MH, Lee MG. Reduction of pesticide residues in the production of red pepper powder. Food Sci. Biotechnol. 15: 57-62 (2006)
5. Lee MG, Lee JH, Chung KM. Determination of pesticide residues in red-pepper powder by GC-ECD. Food Sci. Biotechnol. 11: 220-225 (2002)
6. Kim KI, Kim HT, Kyung KS, Jin CW, Jeong CH, Ahn MS, Sim SW, Yun SS, Kim YJ, Lee KG, Lee KD, Lee WJ, Lim JB. Monitoring pesticide residues in peppers from farmgate and pepper powder from wholesale market in Chungbuk area and their risk assessment. Kor. J. Pestic. Sci. 10: 15-21 (2006)
7. Noh HH, Lee JY, Park SH, Jeong OS, Choi JH, Om AS, Kyung KS. Residual characteristics and processing factors of environment friendly agricultural material rotenone in chili pepper. Korean J. Pestic. Sci. 16: 302-307 (2012)
8. Noh HH, Lee JY, Kim JC, Jeong OS, Kim HS, Lee YH, Choi JH, Om AS, Hong SM, Paik MK, Kim DH, Kyung KS. Processing factor of matrine in chili pepper. Korean J. Pestic. Sci. 17: 244-248 (2013)
9. Lee MG, Hwang JM. Residue distribution of chlorothalonil,

kresoxim-methyl and procymidone among different parts of hot pepper plants. Korean J. Food Sci. Technol. 41: 722-726 (2009)
10. Lee HD, You OH, Ihm YB, Kwon HY, Jin YD, Kim JB, Kim YH, Park SS, Oh KS, Ko SL, Kim TH, Noh JG, Chung KY, Kyung KS. Residual characteristics of some pesticides in/on pepper fruits and leaves by different types, growing and processing conditions. Korean J. Pestic. Sci. 10: 99-106 (2006)
11. Lee MG, Jung DI. Processing factors and removal ratios of select pesticides in hot pepper leaves by a successive process of washing, blanching, and drying. Food Sci. Biotechnol. 18: 1076-1082 (2009)
12. Cabras P, Angioni A, Garau VL, Melis M, Pirisi FM, Karim M, Minelli EV. Persistence of insecticide residues in olives and olive oil. J. Agr. Food Chem. 45: 2244-2247 (1997)
13. Miyahara M, Saito Y. Pesticide removal efficiences of soybean oil refining processes. J. Agr. Food Chem. 41: 731-734 (1993)
14. Abdel-Gawad H, Mahdy F, Hashad A, Soliman SM, Ahmed EA. ^{14}C-Prothiofos residues in the presence of deltamethrin and dimilin pesticides in cotton seeds and oils, removal of prothiofos residues in oils and bioavailability of its bound residues to rats. J. Environ. Anal. Chem. 2: 145-152 (2015)
15. MFDS. Food Code. Ministry of Food and Drug Safety. Cheongju, Korea. p.28 (2015)
16. Lee CW, Shin HS. Removal of pesticide residues in rice bran oil by refining process. J. Food Hyg. Saf. 11: 89-97 (1996)
17. Hiskia AE, Atmajidou ME, Tsipi DF. Determination of organophosphorus pesticide residues in Greek virgin olive oil by capillary gas chromatography. J. Agr. food Chem. 46: 570-574 (1998)
18. RDA. 8th Revision Standard Food Composition. Rural Development Administration. Jeonju, Korea. p. 124 (2011)
19. Kim HA, Kim BC, Kim YK. Quality characteristics of the sausages added with pepper seed powder and pepper seed oil. Korean J. Food Cook. Sci. 29: 283-289 (2013)
20. Choi SR, An MS, Song EJ, Su SY, Choi MK, Choi YH, Kim YS, Song YJ, Kim MJ, Park JS, Lee DH, Chun YG, Lee GG, Kim SG, Lee SG. Report-Secreening of biological activities of red pepper seed extracts and development of production methods of seed oil for a increase in use of red pepper. Jeonbuk Agricultural Research and Extension Services, Iksan, Korea (2014)
21. Ku KH, Choi EJ, Park JB. Chemical component analysis of red pepper (*Capsicum annuum* L.) seeds with various cultivars. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 37: 1084-1089 (2008)
22. KCPA. Guideline on Plant Protection Products. Korea Crop Protection Association, Seoul, Korea (2012)
23. MFDS. Food Code. Ministry of Food and Drug Safety. Cheongju, Korea. p.28 (2015)