

초음파 세척기를 이용한 사과의 잔류농약 제거 효과

윤채혁 · 박우철¹⁾ · 김장억¹⁾ · 김충효

농업과학기술원 작물보호부 농약품질과, ¹⁾경북대학교 농과대학 농화학과

Removal Efficiency of Pesticide Residues on Apples by Ultrasonic Cleaner

Chae-Hyuk Yoon, Woo-Churl Park¹⁾, Jang-Eok Kim¹⁾ and Chung-Hyo Kim(Division of Pesticide Quality, Department of Crops Protection, National Institute of Agricultural Science and Technology, Rural Development Administration, Suwon, Korea ; ¹⁾Department of Agricultural Chemistry, College of Agriculture, Kyungbook National University, Taegu, Korea)

Abstract : In order to determine the removal efficiency of pesticide residues on apples by ultrasonic cleaner, apples(Fuji var.) were artificially treated by dipping in water solution of fenitrothion EC, chlorpyrifos EC and phenthoate EC. The treated apples were washed by the ultrasonic cleaner with water, 30% ethanol solution or 0.2% detergent solution, respectively.

The removal efficiency of fenitrothion, chlorpyrifos and phent-hoate by ultrasonicated washing in water for 0.5min. was 39.2%,32.0% and 50.4%, respectively, but there was a tendency to decrease the removal efficiency of the pesticide residues as the duration of ultrasonicated washing period is increased.

The maximum removal efficiency of the pesticide residues washed in the detergent solution was observed by ultrasonicated washing the samples for 5min. and it was recorded as 33.5% ; fenitrothion, 30.1% ; chlorpyrifos and 48.3% ; phenthoate, respectively.

However it's appeared that the longer the ultrasonicated washing period in 30% ethanol solution the more pesticides from the apples were removed and the maximum removal efficiency of the pesticides was recorded as 66.2%(fenitrothion ; washed for 15min.), 41.7%(chlorpyrifos ; washed for 10min.), 74.2%(phenthoate ; washed for 10min.).

Key words : Removal efficiency, Pesticide residue, ultrasonic cleaner.

서 론

농작물을 가해하는 병해충 및 잡초의 종류는 4,601종¹⁾이고, 그 중사과나무에는 병이 41종²⁾, 해충이 312종이나 된다. 이들 병해충 방제 및 제초등을 위하여 현재 국내에 고시된 농약의 품목수는 734종이고, 그 사용 또한 매년 증가추세에 있다. 따라서, 농약의 사용 증가에 따른 토양 및 수질의 환경오염과 농작물중의 잔류농약은 국민 건강에 위해를 끼치는 사회문제로 대두되고 있다.

소량의 잔류농약은 동물체내의 지방조직등에 축적되고 계속적인 섭취에 의해 누적된 축적농도 때문에 만성 중독을 일으킨다. 그러므로 농약으로 부터 식품의 안전성을 확보하기 위하여 식량농업기구와 세계보건기구를 중심으로 식품중의 잔류농약 허용기준을 설정하여 시행하고 있다.

국내에서는 보건복지부에서 1990년 9월부터 농산물 28종, 농약 17종에 잔류허용기준을 설정하여 시행하여 왔으며, 1992년에는 농산물53종, 농약 33종, 1993년에는 농산물 58종,

농약 38종, 1995년에는 모든 농산물과 농약 105종³⁾, 1997년에는 대부분의 농산물과 농약 203종에 대해 농약의 잔류허용기준을 설정하여 시행하고 있다.

한편 농작물에 살포된 농약은 증발, 강우에 의한 유실, 광분해등의 환경요인과 식물체의 대사에 의한 분해 또는 작물의 비대 및 성장에 따른 희석효과등과 조리과정에서의 세척, 가열 등에 의해서 급속하게 감소된다.

그러나, 농약의 종류에 따라서는 조리과정의 가열에 의해서도 분해되지 않으며, 껍질을 제거하는 방법은 과일이나 야채에 따라서 한정되어 있기 때문에 농약을 제거하는 일반적인 수단이라고 할 수 없다.

따라서 가정이나 음식점 또는 식품제조공장에서 과일과 야채의 잔류농약 제거를 위해서는 세척에 의한 방법이 대단히 중요한 위치를 차지하고 있다.

대부분의 경우 세제나 물에 의한 세척으로 잔류농약을 경감시켜왔다. 포도중의 Fenitrothion의 세척율은 물에서 71.2%, 세제에서 75.2%~89.2%로 보고되어 있으며⁴⁾, 풋고추

중의 Fenitrothion의 세척율은 물에서 16.2%, 세제에서 14.1%~28.3%로 보고)되어 있다.

毛利와 田村⁶⁾은 복숭아 중 Fenitrothion 세척율이 물에서 20%, 세제에서 40%로 보고한 바 있다. 이외에도 작물중 잔류농약의 세척시험에 관한 자료는 국내⁷⁻⁹⁾ 및 국외¹⁰⁻¹²⁾에 적지않게 보고되고 있으나, 일반적으로 유기인계 농약은 유용성이기 때문에 과실 표면의 Wax층에의 흡착 침투가 일어나기 쉬워서 세척율이 낮은 것으로 알려져 있다.

또한 현재까지 조사보고된 세척시험은 모두가 진탕세척에 의한 방법으로서 초음파 세척기를 이용한 자료는 전무한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 일반적으로 사과재배를 위해 많이 살포되고 있으며 세척율이 낮은 것으로 알려진 유기인계 살충제 농약 3종(Fenitrothion, Chlorpyrifos, Phenthoate)을 선정하여 물, Ethanol, 세제용액내에서 초음파 처리를 함으로써 잔류농약의 제거율을 조사하였다.

재료 및 방법

사과시료

농약은 일반적으로 과실의 표면에 대부분이 잔류하고 있다. 따라서 과실의 표면적이나 비중 또는 표면형태의 상이에 따라 약액 부착율이 현저한 차이¹³⁾를 나타내기 때문에 시료로 사용한 사과(품종 : 후지)는 상하거나 흠집이 없는 개체중량 350g±10g의 균일한 크기로 선별하여 사용하였다.

농약처리

사과의 잎말이 나방약으로 그 사용빈도가 높은 시판용 유기인계 농약 3종(Fenitrothion 50% 유제, Chlorpyrifos 20% 유제, Phenthoate 47.5% 유제)를 살포농도인 각 1,000배액으로 희석한 용액에 5분간 침지한 후, 2시간동안 그늘에서 말린후 1일간 방치하였다.

세척

세척장치는 Bran Sonic Ultrasonic Cleaner(Model명 : B 8200 R-4, Tank 용적 : 495×280×150mm, 20.8ℓ, 주파수 : 28 KHz)이었으며, 세척 용매는 물(수도물), Ethanol(30% 용액)과 합성세제(시판제품 트리오 0.2% 용액)이었다.

약제처리된 사과시료 5개씩을 각각의 세척액 2ℓ에 완전히 잠기게 하여 0.5, 1, 3, 5, 10, 15분 간격으로 초음파 세척후 그늘에서 말린 후 사용하였으며, 세척방법에 의한 차이를 알아보기 위해 물에서 동일한 시간 간격으로 침지하여 대조시료로 사용하였다.

분석시료의 조제

상기한 바와 같이 약제처리 및 세척을 완료한 사과를 Cork borer로심 및 씨를 제거하고 약제처리 및 세척을 하지 않은 무처리구부터 FoodCutter(OHMICHI社)로 세절(0.5cm 정도)하여 Polyethylene(PE)봉지에 넣고 labeling 한 후 -40

℃ 냉동고에 보관하였다. 본 연구는 모두 3반복으로 수행하였다.

분석 조작

정량분석을 위한 Gas Chromatography의 분석조건은 Table 1과 같다.

Table 1. Analysis conditions for Gas Chromatography

Gas chromatograph	Shimadzu 14A
Detector	Flame Photometric Detector(FPD)
Column	Capillary HP-1, 0.25mm×25m×0.53μm film thickness
Temperature (°C)	
- Column Oven	140~200(4°C/min)
- Injection Port	250
- Detector	270
Gas flow rate	
- Carrier gas : He(kg/cm ²)	1.75
- fuel gas : H ₂ (kg/cm ²)	0.6
: Air(kg/cm ²)	0.6
Injection Volume	1μℓ

분석방법¹⁴⁾은 다음과 같다.

추출 ; 시료 50g을 취하여 Homogenizer에 넣고 Acetonitrile 100ml를 가하여 5분간 고속 교반하여 여과하였다. 여과장치로 Büchner funnel에 여지(No 5A)를 깔고 그 위에 약 1cm 두께로 Cellite 545를 습식 충전하여 흡인 여과하였다. 여과잔사를 여지와 함께 다시 Homogenizer로 옮기고 Acetonitrile : 물(2 : 1) 150ml를 가하여 5분간 고속 교반후 여과하였다. 여액을 합쳐서 10% NaCl 용액 300ml로 1ℓ 분액여두에 씻어 넣고 Dichloromethane : Benzene(1 : 4, v/v) 100ml를 가하여 5분간 진탕기로 격렬하게 진탕후 정치하여 Dichloromethane층을 분취하였다. 물층에 다시 Dichloromethane : Benzene(1 : 4, v/v) 100ml를 가하여 상기한 바와 같이 진탕후 유기용매층을 분취하였다.

농축 ; Dichloromethane층을 모아서 여기에 Sodium Sulfate anhydrous를 가하여 가끔 흔들면서 정치하여 수분을 제거한 후 glass wool로 막은 Funnel에 Sodium Sulfate anhydrous를 깔고 탈수 여과시켰다. 유기용매를 30°C이하의 Water bath상에서 Rotary evaporator로 1~2ml 정도 남을 때까지 감압 농축한 후 남아있는 용매를 압축 질소가스로 완전히 건조시켰다.

정제 ; φ15mm×25cm H 의 Glass column의 밑부분을 glass wool로 가볍게 막고 3cm 두께로 Sodium sulfate anhydrous를 충전시킨 다음 Activated carbon(Darco G60, Aldrich chemical社) Cellulose(Avicel PH 101, Fluka社) = 1 : 10(w/w) 5g을 Benzene으로 습식 충전하고 그 위에 다시 Sodium sulfate anhydrous를 3cm 두께로 충전시켰다.

상기의 농축 건조한 추출시료를 소량의 Benzene에 녹여 column에 옮기고 Cock를 열어 시료액이 Sodium sulfate

anhydrous층 밑으로 완전히 이동하면 Cock를 잠그고 Benzene 150ml를 사용하여 분당 2~3ml의 유출 속도로 용출시켜 농축 flask에 받았다.

용매유거; 용출액을 30°C 이하의 Water Bath 상에서 감압회전농축기로 1~2ml가 될때까지 감압 농축한 후 남아있는 용매를 압축질소가스로 완전히 건조시킨 다음 Acetone 5ml에 녹였다.

기기 분석; Acetone 5ml에 녹인 Sample용액 1μl를 상기 Table 1의 분석 조건으로 GC/FPD에 주입하여 정량분석하였다.

결과 및 고찰

회수율 및 검출한계

분석법의 회수율을 알아보기 위하여 사과시료 50g에 Fenitrothion 10μg, Chlorpyrifos 10μg, Phenthoate 20μg를 첨가하였을 때의 회수율은 Table 2와 같이 Fenitrothion이 97.4%, Chlorpyrifos가 94.3%, Phenthoate가 98.5%이었으며, 검출한계는 각각 0.01, 0.01, 0.02ppm이었다.

Table 2. Recovery and minimum detectable concentration of the used pesticides.

Pesticide	Level of fortification (ppm)	Recovery (%)	Minimum detectable concentration (ppm)
Fenitrothion	0.2	97.4	0.01
Chlorpyrifos	0.2	94.3	0.01
Phenthoate	0.4	98.5	0.02

초음파 세척효과

물을 세척용매로 사용했을 때의 초음파 세척효과

물에 침지하였을 때의 시간별 세척율은 Table 3과 같으며, 침지시간 15분에서 Fenitrothion, Chlorpyrifos, Phenthoate의 세척율은 각각 10.4%, 13.6%, 8.8%이었고, 물을 세척용매로 30초간 초음파 세척했을 때는 Table 4에서 보는 바와 같이 Fenitrothion, Chlorpyrifos, Phenthoate의 세척율이

Table 3. The removal efficiency of pesticide with dipping samples in water.

Dipping time (min)	Fenitrothion		Chlorpyrifos		Phenthoate	
	Residues (ppm)	Removal efficiency (%)	Residues (ppm)	Removal efficiency (%)	Residues (ppm)	Removal efficiency (%)
Before washing	3.85	0	1.03	0	2.40	0
0.5	3.73	3.1	0.97	5.8	2.40	0
1	3.68	4.4	0.97	5.8	2.31	3.8
3	3.71	3.6	0.94	8.7	2.30	4.2
5	3.52	8.6	0.92	10.7	2.26	5.8
10	3.37	12.5	0.90	12.6	2.25	6.3
15	3.45	10.4	0.89	13.6	2.19	8.8

Table 4. The removal efficiency of pesticides with ultrasonicated washing in water by washing times.

Dipping time(min)	Fenitrothion		Chlorpyrifos		Phenthoate	
	Residues (ppm)	Removal efficiency (%)	Residues (ppm)	Removal efficiency (%)	Residues (ppm)	Removal efficiency (%)
Before washing	3.85	0	1.03	0	2.40	0
0.5	2.34	39.2	0.70	32.0	1.19	50.4
1	2.79	27.5	0.78	24.3	1.46	39.2
3	3.65	5.2	0.92	10.6	2.02	15.8
5	3.48	9.6	0.85	17.5	1.64	31.7
10	3.30	14.3	0.82	20.4	1.32	45.0
15	2.68	30.4	0.75	27.2	1.86	22.5

각각 39.2%, 32.0%, 50.4%이었으나, 세척시간의 증가에 따라 세척율은 저하하는 경향을 보였으며, 시험 최장시간인 15분대에서도 각각 30.4%, 27.2%, 22.5%로, 이는 초기세척율의 44.6%, 85%, 44.6%에 불과하였다. 이것은 毛利 등⁶⁾이 조사한 연구결과와 같이 유기인계 농약은 유용성이기 때문에 과실 표면의 Wax층에의 흡착, 침투가 일어나기 쉬워서 세척율이 낮을 뿐만 아니라 본 실험에서 사용한 초음파의 충격으로 초기에는 과실표면에 부착된 농약이 떨어져 나오다가 시간의 경과에 따라 Wax층에서 흡착 침투가 조장되어 세척율의 감소를 나타낸 것으로 생각된다.

Ethanol을 세척용매로 사용했을 때의 초음파 세척효과

30% Ethanol을 세척용매로 30초간 초음파 세척했을때의 세척율은 Table 5와 같이 Fenitrothion 25.2%, Chlorpyrifos 8.7%, Phenthoate 33.3%로서 이는 물에 비해 저조하지만 시간의 경과에 따라서 점진적인 세척율의 상승을 나타내어 Fenitrothion은 10분대에서 64.7%, Chlorpyrifos, Phenthoate는 각각 41.7%, 74.2%의 가장 높은 세척율을 나타내었다.

이는 임등⁵⁾이 진탕기에 의한 세척 방법으로 조사한 뜻고 추중 Fenitrothion의 세척율(물 : 16.2%, 세제 : 14.1 28.3%)을 참고로 할 때 우수한 성적임을 알 수 있다.

Table 5. The removal efficiency of pesticides with ultrasonicated washing in 30% ethanol by washing times.

Dipping time(min)	Fenitrothion		Chlorpyrifos		Phenthoate	
	Residues (ppm)	Removal efficiency (%)	Residues (ppm)	Removal efficiency (%)	Residues (ppm)	Removal efficiency (%)
Before washing	3.85	0	1.03	0	2.40	0
0.5	2.88	25.2	0.94	8.7	1.60	33.3
1	2.67	30.6	0.87	15.5	1.49	37.9
3	2.60	32.5	0.78	24.3	1.34	44.2
5	2.27	41.0	0.70	32.0	1.18	50.8
10	1.36	64.7	0.60	41.7	0.62	74.2
15	1.30	66.2	0.64	37.9	0.68	71.7

합성세제를 세척용매로 사용했을 때의 초음파 세척효과 0.2% 합성세제를 세척용매로 30초간 초음파 세척했을때의 세척율은 Table 6과 같이 Fenitrothion 26.0%, Chlorpyrifos 19.4%, Phenthoate 41.7%이었으며, 5분동안 세척할 경우 Fenitrothion 33.5%, Chlorpyrifos 30.1%, Phenthoate 48.3%로 가장 높은 세척율을 나타내었으며, 그 후로는 감소하는 경향이였다.

Table 6. The removal efficiency of pesticides with ultrasonicated washing in 0.2% detergent by washing times.

Dipping time(min)	Fenitrothion		Chlorpyrifos		Phenthoate	
	Residues (ppm)	Removal efficiency (%)	Residues (ppm)	Removal efficiency (%)	Residues (ppm)	Removal efficiency (%)
Before washing	3.85	0	1.03	0	2.40	0
0.5	2.85	26.0	0.83	19.4	1.40	41.7
1	2.98	22.6	0.96	6.8	1.82	24.2
3	2.70	29.9	0.91	11.7	1.36	43.3
5	2.56	33.5	0.72	30.1	1.24	48.3
10	3.42	11.2	0.98	4.9	1.94	19.2
15	2.64	20.4	0.78	24.3	1.51	37.1

요 약

초음파 세척기를 이용한 과일의 잔류농약 제거율을 알아보기 위해 사과를 3종의 유기인계 농약(Fenitrothion, Chlorpyrifos, Phenthoate)에 침지한 다음 물, 30% Ethanol, 0.2% 합성세제를 세척용매로 하여 초음파 처리 시간별로 잔류농약 제거율을 조사한 결과는 다음과 같다.

물을 세척용매로 사용하였을때 잔류농약 제거율은 초기 30초대에서 Fenitrothion 39.2%, Chlorpyrifos 32.0%, Phenthoate 50.4% 이었으나, 초음파 세척시간이 증가하여도 잔류농약 제거율은 감소하는 경향을 나타내었다.

합성세제를 세척용매로 사용하였을 때의 잔류농약 제거율은 5분대에서 Fenitrothion 33.5%, Chlorpyrifos 30.1%, Phenthoate 48.3% 이었으며, 30% Ethanol의 경우는 Fenitrothion이 15분대에서 66.2%, Chlorpyrifos, Phenthoate는 10분대에서 각각 41.7%, 74.2%로 3가지 세척용매 중에서 가장 우수한 것으로 나타났다.

결과적으로 30% Ethanol을 용매로 하여 10~15분간 초음파로 세척하는 것이 가장 효과가 좋은 세척방법이라고 하겠다.

참고문헌

1. 농약공업협회(1992). 농약문답집. p. 35.
2. 농약공업협회(1994). 9-10. 농약정보. p. 51.
3. 농림수산부(1995). 농약의 안전사용 및 잔류예방. p. 62.
4. 이해근, 박영선, 이영득(1987). 농산물중의 잔류농약 경감을 위한 신세계 개발 연구. 농약연구소 시험연구보고서. p. 65.
5. 임양빈, 송병훈, 임건재, 김진배, 성경원(1992). 생식과 채류중 잔류농약 경감기술개발, 농약연구소, 보령제약 시험연구보고서. p. 343.
6. 毛利善一, 田村順一(1977). 果實野採に 残留する 農薬の除去に 關する 研究(その2), 食衛誌 Vol. 18, No 3, p. 222.
7. 이해근, 이영득(1986). 풋고추중 잔류농약의 경감방법에 관한 시험, 농약연구소, 시험연구보고서. p. 76~77.
8. 심애련, 최언호, 이서래(1984). 과일, 채소중 말라티온 잔류분의 세척효과. Food sci. technol. Vol. 16, No.4, p. 418~422.
9. 송철, 권혁희, 김길생, 심한섭, 김연판, 김인복(1973). 야채, 과실류에 잔류되는 중성세제에 관한 연구. 국립보건연구원보 제10권. p. 269~275.
10. 出浦浩(1972. 2). 野採に残留する農薬の除去に關する研究(第一報). 食衛誌, Vol. 13, No. 1, p. 63~67.
11. 毛利善一, 田村順一(1976. 12). 果實野採に残留する農薬の除去に關する研究. 食衛誌, Vol. 17, No. 6, p. 413~418.
12. 出浦浩(1972). 野採に残留する農薬の除去に關する研究(第二報). 食衛誌, Vol. 13, No 1, p. 68~73.
13. 市原勝(1992). 施設野菜の 農薬残留に 影響を及ぼす 諸因子. 農薬研究. p. 42.
14. 後藤眞康, 如藤誠哉(1982). 残留農薬研究所, 日本食品分析 センター. 残留農薬分析法. p. 79~80.