

가스 크로마토그래피에 의한 주방용 합성세제와 알콜소독제의 잔류농약 제거효과 분석

이 재 덕[†] · 조 윤 진 · 이 만 호* · 정 우 원*

(주) LG화학 생활과학연구소, *경북대학교 공과대학 공업화학과
(1998년 5월 6일 접수, 1998년 9월 7일 채택)

Analysis of Removal Efficiency of Pesticide Residue on Dishwashing Detergent and Alcoholic Disinfectant by Gas Chromatography

Jae-Duk Lee[†], Yun-Jin Cho, Man-Ho Lee*, and Woo-Won Jeung*

Household & Personal Care Products R&D Institute, LG Chemical Ltd. Taejon 305-343, Korea

*Department of Industrial Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

(Received May 6, 1998; accepted September 7, 1998)

요약: 본 연구는 가스 크로마토그래피를 이용하여 사과와 고추에 대해 물, 주방용 합성세제, 살균소독제 등의 다양한 세척제에 의한 농약의 세척 제거 효율을 조사하였다. 농약의 회수율을 높이기 위해 대상 농약별로 상이한 전처리 조건으로 실험하였고 최적의 전처리 조건을 조사하였다. 분리관은 supelco STB-608을 사용했고 검출기로 전자포획검출기(ECD)를 사용했다. 농약 제거 효율은 알콜소독제 > 주방용 합성세제 > 물 순서로 높았다.

Abstract: In this study, removal efficiencies of pesticides on apples and peppers with water, dishwashing detergent, and alcoholic disinfectant were investigated by Gas Chromatography. Different conditions of pretreatment for increase of pesticide recovery were investigated for optimum condition. In our experiment, the supelco-STB-608 column and electron capture detector(ECD) were used to analyze pesticides residue. Removal efficiency of pesticide was in the order of alcoholic disinfectant > dishwashing detergent > water.

Key words: Pesticide Residue, Gas Chromatography, Alcoholic Disinfectant, Dishwashing Detergent

1. 서 론

농약은 병해충과 잡초를 죽이기 위한 약제이므로 대부분의 농약은 정도의 차이는 있으나 독성을 가지고 있어 잘못 사용하면 인체에 부작용을 일으키며 특히 잔류되는 농약들은 인체 및 환경에 악영향을 끼쳐 잔류농약의 위해성이 새로운 사회문제로 대두되고 있다.

농약이 현대 사회문제로 대두되고 있는 것 중의 하나가 식품 중에 함유될 수 있는 잔류농약을 장기간 섭취함으로써 일어나는 만성적 독성과 잔류농약에 의한 환경오염에 있다[1]. 따라서 최근에는 잔류농약에 대한 규제가 대단히 엄격해져 농작물의 종류에 따라 각각 잔류하고 있는 농약의 종류와 양이 명확히 규제되고 있다[2-5]. 그러나 농약에는 빗물 등으로 간단히 씻겨 내려가지 않도록 하는 전착제가 함유되어 있어서 적은 양의 물로는 농약이 쉽게 씻기지 않기 때문에 별도의 제거방법을 취하지 않고는 큰 세정효과를 제대로 기대할 수 없다.

최근에는 잔류농약제거를 위한 각각의 노력으로 과일의 장기저장과 농산물의 상품가치를 높이기 위한 연구결과가 보고되고 있으며[6-8], 세제에 의한 잔류농약 제거효과가 발표되고 있다. 농산물에 잔류되는 농약은 세척에 의해 일부 제거될 수 있으며, 잔류농약 제거용 세제의 개발은 당연하고 있는 매우 시급한 기술적 과제인

것이다.

자연적인 분해에도 불구하고 농약이 잔류되는 이유는 농작물의 껍질층을 이루고 있는 단단하고 반질반질한 왁스층에 지용성 부분이 있는 농약들이 물리화학적으로 흡착되어 축적되기 때문이다. 농약의 잔류는 환경조건, 농약의 화학적, 물리적인 특성, 처리방법 등 여러 가지 인자에 의해서 지배되며 농약의 종류에 따라 다르다[9].

예를 들면, 보통 유기염소계 살충제는 매우 안정한 화합물로 오랫동안 토양층에 잔류하지만 유기인계 및 카바마이트계는 잔류성 문제가 별로 없다. 실례로 미국, 캐나다에서 DDT 사용이 중지된 지 15년이 지난 후에도 유기염소계인 DDT, BHC 등이 검출되고 있음은 이러한 이유에서이다[10,11].

주방용 합성세제에는 세정하는 힘은 있으나 살균력은 매우 미미한 수준이다. 따라서 주방용 합성세제로 씻었기 때문에 세균까지 완전히 제거되었다고는 기대할 수 없고 짧은 행금으로 말미암아 합성세제의 주된 성분인 계면활성제의 작용에 대한 미량흡착이 발생될 가능성이 존재할 수 있어 또 다른 문제를 발생시킬 가능성이 있다.

따라서 본 연구에서는 기존의 주방용 합성세제와는 달리 인체에 안전하고 세정력과 살균력을 동시에 갖출 수 있는 기능의 곡물발효알콜(60%)과 유기산으로 이루어진 제품(이하 알콜 소독제)으로 잔류농약 세척효과를 평가하기 위하여 사과 및 풋고추에 대해 인위적으로 농약을 살포한 후, 세척제로 세척한 후 잔류농약을 가스 크로마토그래프를 사용해 정량분석을 하고자 한다.

[†] 주 저자 (e-mail: jdlee@lgchem.co.kr)

한편 농작물의 성분은 다종다양하여 이를 시험조작 중에 완전히 제거하는 것은 불가능하다. 즉 시료는 농산물, 동물체, 토양 등의 천연물로서 구조도 여러 가지 유기화합물을 다종 다량 함유하고 있다. 따라서 잔류농약의 분석은 우선 시료중의 농약을 유기용매로 효율적으로 추출하는 것으로부터 시작된다[12]. 다음단계는 이들 천연물질, 특히 정량을 방해하는 성분을 분리 제거하여 시료를 정제하는 조작을 행한다[13-16]. 본 연구에서는 실험에 사용된 농약 시료 3종에 대한 최적의 분리 전처리 조건을 찾고 수돗물 세척과 주방용 합성세제 및 알콜소독제의 농약에 대한 세척효과를 조사하였다.

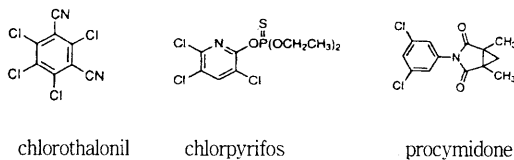
2. 실험

2.1. 측정기기 및 기구

본 실험에 사용한 가스크로마토그래프(GC)는 shimadzu GC-17A를, 검출기로는 전자포획검출기(ECD)를 사용했고, 시료 전처리 과정에서 사용되는 shaker는 Isuzu, homogenizer는 원진 mini power WHF 214, glass column은 30 cm×18 mm, rotary vacuum evaporator는 EYELA를 사용했다. 본 연구에 사용된 분리관은 supelco STB-608(300 mm×0.53 mm×0.5 μm)를 사용했다.

2.2. 시약 및 시료

유기용매(acetone, n-hexane, ether, dichloromethane), 무수황산 나트륨 등은 Merck제 특급시약을 사용하였고, celite 545는 덕산제를, florisil은 Baker제(60-100mesh)를 사용했다. 가스크로마토그램의 검량선 작성에 사용된 농약의 표준시약의 순도는 chlorothalonil 98.8%, chlorpyrifos 98.2%, procymidone 94.0%이었고 각각의 구조식은 아래와 같다. 실험에 사용된 농약은 사과 및 풋고추 재배에 주로 많이 사용되고 있는 유기인계 살충제인 그로포, 유기염소계 살균제인 다코닐 및 비침투성 dicarboximid계의 유기살균제인 스토크스 등을 시중에서 구입해 사용했는데 Table 1에 상세히 수록하였다.



시료로 사용된 사과 및 풋고추는 시장에서 크기가 비슷한 것으로 구입했다. 이들 시료는 기존 잔류농약을 제거하기 위해 먼저 흐르는 수돗물에 세척하고 30% 아세톤 수용액에 30초간 침지시킨 후, 다시 수돗물로 세척한 다음 사용했다. 이 시료들은 blank test 결과 실험에 사용된 3종류의 농약이 검출되지 않았다. 세척제로 사용한 물은 일반 수돗물을 사용했고, 주방용합성세제는 고급알칼계, 올레핀계, 지방산계 계면활성제가 24% 함유된 제품을, 알콜소독제는 곡물발효알콜(60%)과 유기산 및 천연추출물이 함유된 제품을 시중에서 구입해 사용했다

2.3. 실험 방법

2.3.1. 농약의 침지 및 세척

시료로 준비된 사과 및 풋고추를 Table 2에서와 같이 각 약제의 농가사용 기준농도에 따라 제조된 농약 희석액을 담은 유리수조에서 30초간 잘 저어주면서 침지시키고, 이를 꺼내 하룻밤 방치하여 건조시킨 후 세척실험을 위한 시료로 사용하였다.

위의 시료를 0.2%(표준사용 농도, 2 g/L)의 주방용합성세제 희

Table 1. Pesticides Information

Common Name	Brand Name	Maker	Chemical Name
Chlorothalonil	Daconil	Kyungnong	tetrachloroisophthalonitrile
Chlorpyrifos	Grofo	Youngil chem	O,O-diethyl-O-(3,5,6-trichloro-2-pyridyl)phosphorothioate
Procymidone	Sumirex	Dongbang agro	N-(3,5-dichlorophenyl)-1,2-diethyl-cyclopropane-1,2-dicarboximide

Table 2. Purity, Dilution Ratio and Concentration of Pesticides in the Market

Pesticides	Purity	Dilution	Concentration(ppm)
Chlorothalonil	75%	33 g / 20 L	1238
Chlorpyrifos	25%	20 g / 20 L	250
Procymidone	50%	20 g / 20 L	500

석액 4 L가 담긴 용기에 넣고 분당 75회 왕복하는 진탕기에서 3분간 진탕시켜 세척한 다음 증류수로 시료표면을 씻고 같은 양의 세척수를 넣어 1분간 1회 진탕세척 하였다. 물에 의한 세척효과를 세제에 의한 세척효과를 비교하기 위해 물만 넣은 상태로 위와같이 세척하였다. 알콜소독제의 경우 시료작물에서 약 20 cm 정도 떨어진 거리에서 시료를 돌려가면서 골고루 30초간 분사한 후 30초간 방치한 후 위와 같이 1분간 진탕 수세를 행하였다.

2.3.2. 전처리 및 농약분석

세척된 시료와 미세척된 시료의 잔류농약 분석의 전처리과정은 Figure 1과 같다. 사과의 경우에는 꼭지부분의 움푹 파인 부분과 속을 제거하고 풋고추의 경우에는 꼭지만 제거한 후 사과는 50 g을, 풋고추는 25 g을 평량하였다. 이 시료들을 분쇄기에서 적당량의 증류수를 첨가해 homogenize시킨 후 acetone 100 mL를 넣어 5분간 격렬히 흔들여 추출한다. chlorothalonil의 경우는 homogenize시킬 때 시료의 식물성분에서 분해가 되므로 이를 방지하기 위해 50% 인산용액을 사과 및 풋고추 시료에 각각 5 mL 및 2.5 mL 첨가하여 pH를 1~2 정도로 조절한 후 acetone으로 추출한다.

Acetone 추출물을 celite를 1 cm두께로 깔 funnel에서 감압여과하고 다시 acetone 50 mL를 첨가하여 잔사중의 농약성분을 씻어낸 후 앞의 여과액과 합한다. 이 여과액을 40 °C water bath에서 감압농축하여 acetone을 제거한다. 잔액을 1 L 분액여두로 옮겨 포화식염수 40 mL, 증류수 200 mL 및 유기추출용매 70 mL를 첨가하여 5분간 격렬히 진탕한 후 정치, 분액한다. 추출용매로 chlorothalonil은 dichloromethane을 사용하고 chlorpyrifos와 procymidone의 경우에는 n-hexane을 사용했다. 추출용매로 3번 추출한 후

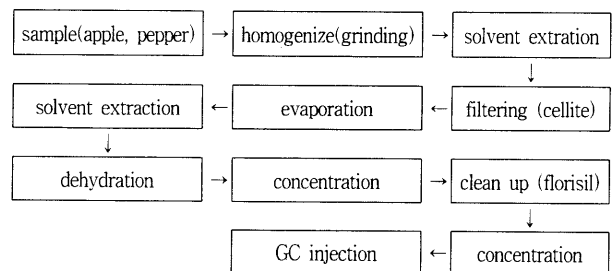


Figure 1. Total pretreatment process of sample for analysis.

Table 3. Optimum Condition of Clean up about Pesticide Samples

Pesticide	Adsorbent	Eluent	Washing Solution
Chlorothalonil	Florisol 10 g	Acetone/n-hexane (1:9 V/V), 100 mL	n-hexane 100 mL
Chlorpyrifos	Florisol 5 g	Ether/n-hexane (1:3 V/V), 100 mL	n-hexane 100 mL
Procymidone	Florisol 5 g	Acetone/n-hexane (3:7 V/V), 100 mL	n-hexane 100 mL

Table 4. Analysis Condition of GC/ECD

	Chlorothalonil	Chlorpyrifos/Procymidone
Injector temperature(°C)	280	250
Detector temperature(°C)	280	270
Injection volume	1 µL	1 µL
Temperature program(°C)	8 °C/min	8 °C/min
Carrier gas	N ₂	N ₂
Column flow(ml/min)	17.7	17.7
Column press(KPa)	100	100
Linear velocity(cm/sec)	120	120
Total flow(ml/min)	50	50

anhydrous sodium sulfate 5 g을 추출용매에 넣고 30분간 방치하여 미량의 수분을 탈수하였다. 이 용액을 40 °C의 water bath에서 약 10 mL 정도 남을 때까지 감압농축시키고 농축액은 florisol이 충전된 glass column(30 cm×18 mm)에서 용출용매를 분당 5~10 mL의 유속으로 용출해서 정제하였다. 시료 정제를 위한 최적의 용출조건은 Table 3과 같다. 용출액을 40 °C water bath에서 감압농축시키고 acetone 10 mL를 정확히 첨가했다. 이 용액을 가스 크로마토그래피에 주입하여 나타난 크로마토그램상의 피크면적을 미리 작성된 각 표준농약의 검량선에 의해 농도를 계산했다. GC의 분석조건은 Table 4와 같고, 제조된 모든 시료는 즉시 GC로 분석하였으며, 특히 chlorpyrifos의 경우 시간이 경과함에 따라 분해하는 경향을 나타내었다.

2.3.3. 농약 회수율(recovery)

농약의 회수율은 각각의 농약에 대해 각 시료마다 2회씩 반복 실험했다. 균질화된 시료에 1 ppm의 농약을 첨가한 후, 위에 기술된 시료 전처리 방법과 동일하게 행하여 GC에서 측정하여 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 사과에서의 농약 세척 제거효과

농약처리 사과에 대한 물, 주방용합성세제 및 알콜소독제로 세척한 후 잔류농약 함량은 Table 5에, 세척제거율은 Figure 2에 나타내었다. 또한 GC에 의한 세척 전·후의 chlorothalonil의 감소된 모양의 크로마토그램을 Figure 3에서 나타냈는데, 물, 주방용 합성세제, 살균소독제 순으로 chlorothalonil이 감소되는 것을 볼 수 있다. 정량분석은 각 농약 표준용액의 검량그래프를 이용했으며, 그 예로 chlorothalonil의 검량그래프를 Figure 4에서 나타내었다. 각 농약별 GC 머무름 시간은 chlorothalonil 7.26 min, chlorpyrifos 8.65 min, procymidone 9.99 min으로 나타났다. 농약을 농가에서 사용하는 살포농도로 희석액을 조제한 후 이 용액에 사과를 인위적으로 침지시켜 건조시킨 결과 농약잔류량은 chlorothalonil 3.96 ppm, chlorpyrifos 0.77 ppm, procymidone 1.32 ppm이었다. 이들 농약

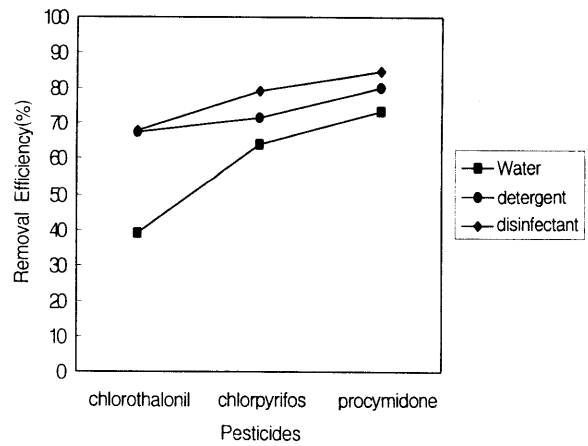


Figure 2. Removal efficiency of pesticides residue depending on washing conditions of apple.

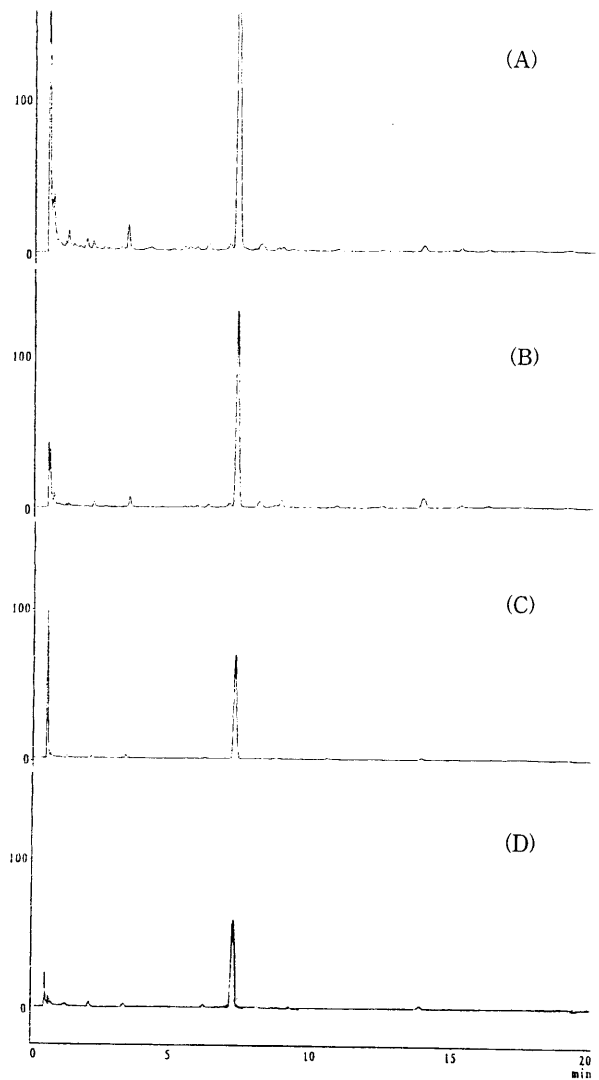


Figure 3. Chromatograms of chlorothalonil depending on washing conditions of apple: (A) nonwashing; (B) water washing; (C) detergent washing; (D) disinfectant washing.

Table 5. Amount of Pesticide Residue Depending on Washing Condition of Apple

	Pesticide Residue (ppm)		
	Chlorothalonil	Chlorpyrifos	Procymidone
Nonwashing	3.96	0.77	1.32
Water	2.41	0.28	0.35
Detergent	1.30	0.22	0.26
Disinfectant	1.27	0.16	0.20

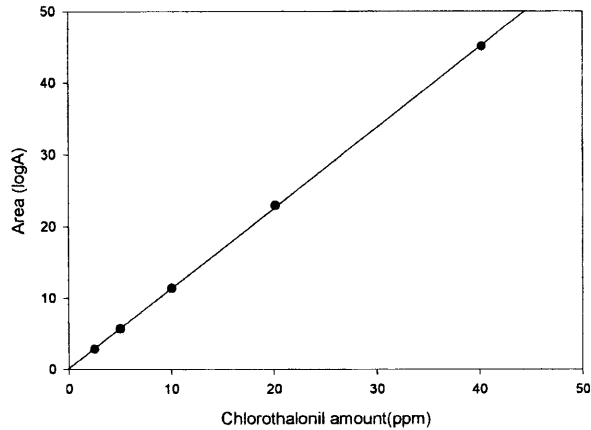


Figure 4. Calibration curve of chlorothalonil standard solution for quantitative analysis of gas chromatography.

Table 6. Amount of Pesticide Residue Depending on Washing Condition of Pepper

	Pesticide Residue (ppm)		
	Chlorothalonil	Chlorpyrifos	Procymidone
Nonwashing	34.13	1.96	8.89
Water	4.94	1.18	3.00
Detergent	4.35	1.12	1.25
Disinfectant	1.61	0.95	0.62

침지사과를 물로 세척하였을 때의 제거율은 각각 39%, 63.6%, 73.5%를 나타냈으며, 주방용합성세제로 세척하였을 때의 제거율은 각각 67.2%, 71.4%, 80.3%를 나타냈고, 알콜소독제로 세척했을 때의 제거율은 67.9%, 79.2%, 84.8%를 나타내어 주방용합성세제로 세척하였을 때보다 더 좋은 결과를 나타냈다.

3.2. 풋고추에서의 농약 세척 제거효과

농약처리 풋고추에 대한 물, 주방용합성세제 및 알콜소독제로 세척한 후 잔류농약 함량은 Table 6에, 세척제거율은 Figure 5에 나타내었다. 농약을 농가에서 사용하는 살포농도로 희석액을 조제한 후 이 용액에 풋고추를 인위적으로 침지시켜 건조시킨 결과 농약 잔류량은 chlorothalonil 34.13 ppm, chlorpyrifos 1.96 ppm, procymidone 8.89 ppm이었다. 이들 농약 침지 풋고추를 물로 세척하였을 때의 제거율은 각각 85.5%, 39.8%, 66.3%를 나타냈으며, 주방용합성세제로 세척하였을 때의 제거율은 각각 87.3%, 42.9%, 85.9%를 나타냈고, 알콜소독제로 세척했을 때의 제거율은 95.3%, 51.3%, 93.0%를 나타내어 주방용합성세제로 세척하였을 때보다 더 좋은 결과를 나타냈다.

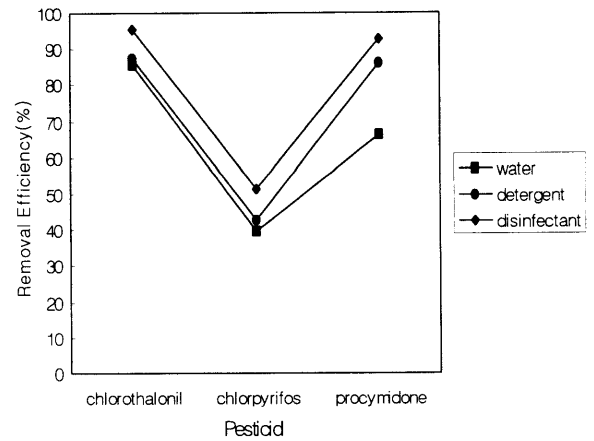


Figure 5. Removal efficiency of pesticides residue depending on washing conditions of pepper.

Table 7. Recovery Rate of Pesticide Residue from Apple and Pepper

Pesticides	Fortification Level (ppm)	Recovery(%) : apple			Recovery(%) : pepper		
		1st	2nd	Ave.	1st	2nd	Ave.
Chlorothalonil	1.0	86.5	87.6	87.1	77.7	72.6	75.2
Chlorpyrifos	1.0	80.5	89.1	84.8	82.6	74.9	78.8
Procymidone	1.0	85.4	87.7	86.6	93.7	93.7	93.7

풋고추의 경우에는 사과보다도 훨씬 많은 양의 잔류농약이 검출되었다. 이것은 농약의 대부분은 표면에 흡착 잔류하며 풋고추에서는 평량된 무게당 표면적이 사과보다 훨씬 높기 때문이다. 또한 chlorpyrifos의 경우는 다른 농약에 비해 농약잔류량이 현저히 적은 결과를 보여주고 있는데 이것은 chlorpyrifos가 다른 농약에 비해 물에 대한 용해도가 낮고 대상시료인 풋고추의 표면윤활성이 원인인 것으로 추측된다. procymidone의 경우에는 사과나 풋고추의 경우에 넓게 많은 양이 흡착되어 있지만, chlorpyrifos의 경우는 아주 조그맣게 묻히는 것이 관측이 된다.

3.3. 농약 회수율

사과 및 풋고추에 대한 농약회수율은 Table 7에 나타냈다. 사과 처리과정에 있어서 농약회수율은 chlorothalonil 87.1%, chlorpyrifos 84.8%, procymidone 86.6%이었고 풋고추 처리과정에 있어서는 chlorothalonil 75.2%, chlorpyrifos 78.8%, procymidone 93.7%로써 비교적 높았다. 회수율 실험을 함으로써 시료 조작 중 분석대상 성분 손실이나 불순물의 영향을 판단할 수 있었다.

4. 결 론

인위적으로 3종의 농약(chlorothalonil, chlorpyrifos, procymidone)을 처리한 사과 및 풋고추에 대해 물, 주방용 합성세제, 알콜소독제에 의한 농약 제거효율을 GC/ECD를 통해 분석이 가능했다. 사과 및 풋고추에서 3종의 잔류농약에 대한 제거효율은 알콜소독제가 주방용 합성세제보다 3종의 농약에 대해 더 우수한 결과를 나타냈다.

따라서 본 연구에서 행한 3종의 농약에 대한 잔류농약분석 및 시료전처리 과정을 다른 농약 또는 과일을 시료 대상으로 활용이 가능하리라 생각된다. 또한 일반적으로 물이나 주방용세제로 과일

및 야채를 씻는데, 기존의 제형에서 탈피해 새로운 제형의 잔류농약 제거용 제품의 개발이 요구되며, 산업적 적용이 클 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. R. Frank, J. Northover and H. E. Braun. *J. Agric. Food Chem.*, **33**, 514(1985).
2. 食品分析法, 日本 食品工業學會編 (1987).
3. 권우창 등, 국립보건원보, 제25권(1988).
4. 보건사회부고시, 보건사회부, 제90-85호(1990).
5. 보건사회부고시, 보건사회부, 제88-60호(1988).
6. H. J. Stain and T. Lipinski, *J. Chromatogr.*, **349**, 49(1985).
7. A. Manninen, M. Kuitunen and L. Julin, *J. Chromatogr.*, **394**, 465(1987).
8. 食品衛生檢査指針, 日本 食品衛生協會編(1991).
9. A. R. Rogers, *Pesticide Science*, **1**, 266(1970).
10. C. A. Edward, *Pesticide Biology and Toxicology*, **39**, 56 (1974).
11. 농약사용지침서, 농약공업협회(1996).
12. S. M. Walters and N. V. Fehring, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **69**, 90(1986).
13. I. Pflugmacher and W. Ebing, *J. Chromatogr.*, **151**, 171 (1978).
14. L. D. Johnson and R. H. Waltz, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **59**, 174(1976).
15. V. Leoni, *J. Chromatogr.*, **62**, 63(1971).
16. W. W. Thornburg, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **48**, 1023(1965).