

과일의 형태적 특성에 따른 농약의 잔류성과 분포

이희동^{*} · 경기성¹ · 권혜영¹ · 임양빈 · 김진배¹ · 박승순 · 김장억²

농업과학기술원 농약평가과, ¹농업과학기술원 유해물질과, ²경북대학교 농화학과

요약 : 농약의 특성 및 과일별 농약의 잔류특성을 구명하기 위하여 복숭아, 포도 및 배 등 과수를 시험작물로 하여 침투성 살균제인 hexaconazole 2% SC와 비침투성 살균제인 chlorothalonil 53% SC를 혼용·희석하여 시험과수의 지상부에 1회 살포한 후 2시간, 3, 7, 14, 21일 째에 과일을 시료로 채취하였고, 시험기간 중 과일의 증체량을 조사하였다. 또한 경시적으로 농약 잔류량과 과육 및 과피 중 잔류농약의 분포비율을 조사하였다. 과일의 증체량은 털이 있는 복숭아는 약제 살포 21일 후에 약 57%, 털이 없는 천도복숭아는 약 40% 증가 되었고, 포도와 배는 변화가 거의 없었다. 농약살포 직후와 대비한 21일 후의 잔류량을 비교한 결과 hexaconazole의 경우 복숭아에서는 13%, 포도에서는 24%, 배에서는 36% 농약이 잔류하였고, chlorothalonil의 경우에는 각각 11%, 27% 및 44%의 농약이 잔류하였다. 과일의 과피와 과육 등 부위별 잔류량을 조사한 결과 과육에서는 모든 시험구에서 검출한계 미만으로 검출되지 않았다.(2004년 5월 25일 접수, 2004년 6월 25일 수리)

Key word : Pesticide Residue, Fruits, Ratio of surface area to weight.

서 론

농약은 농산물의 품질향상과 노동력 절감을 위해 없어서는 안 될 중요한 농자재의 하나로 사용하고 있다. 그러나 농약은 생물을 죽이는 화합물로서 정도의 차이는 있으나, 독성이 있는 물질이므로 오·남용할 경우에는 생활 및 자연환경을 오염시켜서 부작용을 초래함은 물론 우리의 먹거리인 농산물에 과다 잔류하여 국민의 건강을 저해할 수 있다. 농약의 작물잔류성에 영향을 주는 요인으로는 농약의 작용특성, 작물의 형태, 재배방법, 작물의 성장율, 농약 제형, 살포방법 및 기상 등으로 나누어 볼 수 있다(정 등, 2000). 작물의 형태라 하면 작물체 표면의 굴곡, 움모의 양과 형태, 중량에 대한 표면적 비, 표면을 구성하는 matrix 등을 들 수 있다. 각각의 농작물에 대한 농약의 잔류성 시험을 수행하여 잔류허용기준을 설정하는 것이 원칙이나, 많은 시간과 막대한 비용이 소요되기 때문에 EU, EPA, FAO 등에서는 작물별로 잔류특성을 고려하여 농약의 잔류성에 대한 작물의 그룹화를 시도해 오고 있다. 배와 사과, 브로콜리와 콜리플라워

같이 우수농산물 생산지침(GAP : good agricultural practice)가 비슷한 유사작물의 경우 한 작물에 대한 충분한 잔류성 자료가 없을 경우 다른 한 작물의 잔류성 자료를 인용하여 그 작물에 대한 잔류허용기준을 설정할 수 있도록 하고 있다. 또한, 어떤 한 작물이 잔류량이 가장 높다고 확인되면 이 잔류성 자료를 다른 유사작물로 확대하여 이용할 수 있도록 하고 있다. 작물간의 잔류량은 작물체의 형태, 재배방법, 성장속도 등 다양한 요인에 의해 결정되는데 특히 농약이 살포되어 부착되는 작물체 표면의 특성과 비표면적 및 증체율 등은 농약의 작물잔류성에 영향을 미치는 중요한 요인들인데, 이들에 대한 연구자료는 부족한 실정이다. 따라서 농약의 작물잔류성에 미치는 주요 인자를 찾아내어 안전농산물 생산을 위한 기초자료를 생산하여 활용하고자 본 연구를 수행하였다.

재료 및 방법

시험작물

복숭아는 과일표면에 털이 없는 천도와 털이 있는 백도 등 2품종을 시험작물로 하였는데, 천도는 레드골드, 백도는 장택백봉 계통으로 하였다. 포도와 배는

*연락처

우리나라에서 대표적으로 재배하고 있는 캠벨얼리와 신고를 시험작물로 하여 농약의 잔류성을 비교하였다.

시험농약

시험에 사용된 농약은 약제간의 화학적 특성이 서로 다른 2종류의 농약을 선정하였는데, 비침투성 농약인 chlorothalonil 53% SC와 침투성 농약인 hexaconazole 2% SC를 사용하였다.

약제살포 및 시료채취

과종별 농약잔류 양상을 상호 비교·평가하기 위하여 시험작물별 수확 21일전을 기준으로 복숭아는 청도복숭아 시험장 포장, 포도는 충남 연기의 농가포장을, 배는 충남 당진의 농가포장을 시험포장으로 하였으며, 복숭아는 7월 15일에, 포도는 8월 5일에, 그리고 배는 9월 12일에 chlorothalonil 53% SC 1,000배와 hexaconazole 2% SC 2,000배로 희석, 혼용하여 배부식 분무기로 시험과수의 지상부에 1회씩 살포하였다. 약제살포 후 1시간, 3, 7, 14, 및 21일에 시료를 채취하고, 과일의 무게를 조사하였다.

과종별 비표면적 측정

과일의 표면적은 부피와 반지름을 이용하여 산출하였다. 먼저 과종별 과일의 부피(V)는 메스실린더에 과일이 잠길 정도의 물을 담고 과일을 메스실린더에 넣어 변화된 물의 부피를 측정하여 구하였다. 과일을 구의 형태라 가정 하고, 구의 부피를 계산하는 공식인 $V=4/3\pi r^3$ 을 이용하여 반지름을 산출하고 실제 반지름을 측정하여 앞서 계산한 반지름과 비교하여 구형인지를 확인하고 실제 반지름을 구의 표면적을 계산하는 공식인 $A=4\pi r^2$ 에 대입 하여 표면적을 구하였으며, 여기서 계산한 표면적을 중량으로 나누어 비표면적을 계산하였다(권 등 2004).

잔류농약분석 및 회수율 시험

농약잔류량 분석은 시험연구사업보고서(농업과학기술원, 1998) 및 일본의 농약 잔류분석법(일본잔류농약 분석법 연구반, 2002)을 참고하였다. 시험약제의 표준품을 용해도에 따라 acetone에 용해하여 stock solution을 조제하고, 이들 용액을 희석하여 회수율 시험 및 분석에 사용하였다. 균질화된 시료 20 g을 500 mL 틀

비이커에 취하고, 여기에 acetone 100 mL를 넣고 homogenizer로 12,000 rpm에서 2분간 균질화 및 추출하고 Büchner funnel에 No. 2 여지를 깔고 그 위에 hyflosupercel을 넣고 추출물을 감압여과하였다. 여과액을 1,000 mL 분액여두에 옮기고 증류수 450 mL와 포화식염수 50 mL를 넣고 dichloromethane 50 mL를 가한 다음 250 rpm 진탕기에서 5분간 진탕하여 분배한 후 무수 sodium sulfate층을 통과시켜 용매층을 수기에 받았으며, 이 조작을 2회 반복하여 수기에 합하였다. 35°C 수욕상에서 감압농축 하여 여액의 용매를 유거하고 n-hexane 5 mL로 건조물을 용해하여 정제용 시료로 사용하였다. 정제는 130°C에서 4시간 이상 활성화된 florasil(60~100 mesh) 5 g을 TEPP stop cock가 달린 직경 12 mm, 길이 400 mm 정제용 유리 컬럼에 충전 한 후 그 위에 무수 sodium sulfate를 약 2 cm 높이로 충전하고 n-hexane 50 mL로 유리컬럼을 세정하였다. 여기에 위의 용해액 2 mL를 가하고 hexane/dichloromethane (8/2, v/v) 50 mL를 흘려버리고, chlorothalonil은 hexane/dichloromethane/acetonitrile (45/50/5, v/v/v), hexaconazole은 dichloromethane/acetonitrile (50/50, v/v) 혼합용액 50 mL를 가하여 용출시켜 각 용출액을 받아 이를 다시 감압농축 후 acetone 2 mL에 녹여 GC/ECD로 정량하였고 분석조건은 표 1과 같다. 시료 중 잔류농도는 크로마토그램 상에 나타난 peak의 높이를 측정하고 검량선으로부터 시료 중 잔류농도를 산출하였다. 회수율 시험은 용매에 녹인 표준품을 각각의 무처리 시료 20 g에 첨가, 혼합하고 30분 이상 방치한 후 상기 약제별 분석법과 동일한 방법으로 회수율을 구하여 잔류분석법의 적합성을 검증하였다.

Table 1. GLC operating condition for analysis of pesticide residues

Instrument	GC HP 6890N with NPD/ECD
Column	HP-1, Capillary 30 m × 0.32 mm (film thickness 0.25 μm)
Gas flow	Carrier : N ₂ 22.0 mL/min Make up N ₂ 60 mL/min 5°C/min
Oven Temp.	100°C(1 min) → 270°C(10 min)
Injection port temp.	260°C
Detector temp.	300°C
Injection mode	splitless
Injection volume	1 μL

Table 2. Recoveries, limits of quantification and limits of detection of pesticides tested

Pesticide	Limit of quantification (ng)	Limit of detection (ppm)	Mean recovery (%)
Chlorothalonil	0.08	0.02	93.1
Hexaconazole	0.08	0.02	99.2

Table 3. Ratios of surface area to weight and weights of fruits tested by dates after treatment

Fruit	Fruit weight (g)					Surface area to fruit weight (cm ² /g)					
	0.04	3	7	14	21 day	0.04	3	7	14	21 day	
Peach	No- hair	157.0	184.3	242.0	198.2	220.0	0.904	0.851	0.776	0.791	0.780
	Hair	129.0	163.7	180.8	190.0	202.0	0.921	0.827	0.813	0.813	0.793
Grape	5.8	5.5	5.6	6.1	5.9	2.491	2.602	2.603	2.385	2.278	
Pear	547.7	633.1	602.5	618.3	651.8	0.494	0.463	0.519	0.489	0.471	

결과 및 고찰

회수율 및 검출한계

잔류분석법의 적합성을 검증하기 위하여 실시한 회수율과 검출한계를 조사한 결과는 표 2와 같은데, 회수율의 경우 과종 간에 다소의 차이는 있었지만 평균 93.1~99.2%의 양호한 결과를 보여 분석방법으로서 높은 신뢰한계의 범위에 있었으며, 검출한계는 0.02 ppm으로 과종 간 농약의 잔류양상을 비교·평가하는데 있어서 별다른 문제점은 없었다.

과종별 비표면적 및 과중

부피를 이용해서 계산한 반지름과 실제로 측정된 반지름 사이의 회귀를 구해 본 결과 상관계수가 0.9 이상으로 커서 배, 포도, 복숭아의 형태를 구로 보고 구의 표면적 공식을 이용하여 표면적을 계산하고 과종별 중량에 대한 표면적비인 비표면적과 과중은 표 3과 같다. 과일의 크기가 작은 것이 상대적으로 비표면적이 크게 나타났고 농약 잔류량도 비표면적과 비례하였다. 따라서 농약부착 및 잔류에 미치는 요인은

여러 가지가 있지만 그 중에서 비표면적이 농약부착 및 잔류에 큰 영향을 미치는 중요한 인자로 여겨졌다. 약제살포 후 경과일수별로 5회 과일의 무게를 조사한 결과, 수확 시 복숭아의 과중이 수확 전 21일에 비해 털이 없는 천도복숭아는 1.4배, 털이 있는 복숭아는 1.6배 증체되었고, 나머지 과일은 무게가 거의 증가되지 않는 것으로 나타났다 (표 3). 따라서 복숭아를 제외한 과일은 과중의 증가에 따른 잔류농약의 회석효과는 없는 것으로 사료되었다.

과종별 농약의 잔류성

수확 21일전에 과수 지상부에 1회 약제를 살포하고 난 후 1시간, 3, 7, 14 및 21일 등 5회에 걸쳐 시료를 채취하여 농약의 잔류량을 조사 한 결과는 표 4와 같다. 털이 있는 복숭아는 털이 없는 복숭아에 비해 농약살포 직후의 농약 부착량이 1.9배 높았다. 이는 과일표면을 구성하고 있는 털이라는 매체에 의해 표면적과 부착량이 증가한 것으로 추정된다. 포도는 다른 과일 보다 농약 부착량이 높았는데, 이는 비표면적이 상대적으로 크고 여러 개의 포도 알이 모여서 포도송

Table 4. Mean pesticide residue level on/in fruits by dates after treatment

Fruit		Pesticide residue levels (mg/kg)									
		Chlorothalonil					Hexaconazole				
		0.04	3	7	14	21 day	0.04	3	7	14	21 day
Peach	No-hair	1.26	1.15	0.43	0.44	0.22	0.15	0.13	0.10	0.03	0.02
	Hair	2.35	0.93	0.78	0.72	0.10	0.23	0.17	0.13	0.08	0.03
Grape		9.11	5.22	4.63	4.51	2.44	0.38	0.21	0.16	0.15	0.09
Pear		1.41	1.07	0.86	0.70	0.62	0.11	0.09	0.09	0.07	0.04

이를 이루기 때문에 농약 살포액이 다른 과일에 비해 흘러 내리지 않고 포도송이에 남아 있어서 상대적으로 농약 잔류량이 증가한 것으로 보인다. 따라서 이와 같은 결과를 종합하면 과일 표면의 상태, 비표면적의 크기, 엽모의 유무, 과일표면을 구성하고 있는 matrix, 과일의 증체량 등이 농약부착량 및 잔류량에 영향을 미치는 주요 인자로 추정되었다.

과일부위별 농약 잔류량 분포

일반적인 방법인 과도로 박피하여 과피와 과육의 증량비를 조사한 결과 과피가 11.3 - 31.4%, 과육이 88.7 - 68.6% 범위에 있었고, 포도가 복숭아나 배에 비하여 과피의 비율이 31.4%로 가장 높았다 (표 5). 과피와 과육의 농약잔류 분포율은 표 6에서와 같이 과피에만 잔류하고 있었고 과육에는 검출한계 미만으로 농약이 검출되지 않았다. 또한, 농약의 특성에 따른 부위별 농약분포율에도 차이가 나지 않았는데, 이러한 결과는 앞으로 이 부분에 대해서는 더 많은 연구가 이루어져야 할 필요성을 제시하고 있다.

Table 5. Weight ratios of peel and flesh of fruits tested

Fruit		Weight ratio (weight %)	
		Peel	Flesh
Peach	No-hair	11.3	88.7
	Hair	16.1	83.9
Grape		31.4	68.6
Pear		14.9	85.1

이상의 결과를 종합하면 농약의 작물잔류성은 작물을 구성하고 있는 표면의 상태, 재배방법, 작물체 표면의 굴곡, 엽모의 유무 및 증체율 등에 의해 많은 영향을 받는다는 사실을 알 수 있었으며, 또한, 이러한 일련

의 연구는 농약의 작물잔류성을 예측할 수 있는 기초 자료가 될 수 있고, 더 나아가서는 농약의 잔류성에 기초하여 작물을 그룹화 하여 작물 잔류성을 평가하는데 중요한 기초자료로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

인용문헌

EPA (2002) The Code of Federal Regulations. pp.321~331.
 FAO (2002) Manual on the submission and evaluation of pesticide residue data. pp.58~85.
 Hill, D. B. and D. J. Inaba (1990) Rate and persistence of residues on wheat used to explain efficacy differences between SC and EC formulations. Pesticide Science 29:57~66.
 Ueji, M., Hiroko K. and Kouji N (2002) Analytical Methods of Pesticide residues. Soft Science. Inc. Tokyo Japan
 권혜영, 김진배, 이희동, 임양빈, 경기성, 박인희, 최정 (2004) 비표면적을 이용한 토마토의 과종별 농약 잔류량 예측. 한국농약과학회지. 8(1):30~37.
 김진배 (1997) 작물체 부착성 및 잔류성에 미치는 희석살포제 농약 제형의 영향. 전북대학교 석사학위논문.
 김진배, 송병훈, 전재철, 임건재, 임양빈 (1997) 제형에 따른 농약의 작물체 부착성 및 잔류성. 한국농약과학회지 1(1):35~40.
 김찬섭 (1998) 토양시료 중 잔류농약 다성분 분석법 개발. 농업과학기술원 시험연구보고서. pp.883~909
 농약사용지침서 (2003) 농약공업협회.
 농촌진흥청 (2002) 농약안전사용교육교재. pp.50~51.

Table 6. Distribution of pesticide residues between peels and fleshes of fruits

Fruit		Distribution (%)			
		Chlorothalonil		Hexaconazole	
		Peel	Flesh	Peel	Flesh
Peach	No- hair	100	*	100	*
	Hair	100	*	100	*
Grape		100	*	100	*
Pear		100	*	100	*

* Under detection limits (0.02 mg/kg).

- 이영득, 이해근 (1985) 사과와 박피와 세척이 농약의 잔류경감에 미치는 효과시험 농약연구소 시험연구 보고서 435~438
- 최신 농약학. pp.272~276, 시그마프레스
- 최신 농약의 잔류분석법 (1995) 일본 잔류농약분석법 연구반
- 정영호, 김장억, 김정한, 이영득, 임치환, 허장현(2000)

Residue characteristics of hexaconazole and chlorothalonil in several fruits

Heedong Lee*, Kee Sung Kyung¹, Hyeyoung Kwon¹, Yang Bin Ihm, Jinbae Kim¹, Seungsoon Park and Jangeok Kim²(*Pesticide Safety Division, NIAST, RDA, Suwon 441-707, Korea*, ¹*Hazardous Substances Division, NIAST, RDA, Suwon 441-707, and* ²*Department of Agricultural Chemistry, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea*)

Abstract : The study was carried out to investigate the pesticide residual characteristics in peaches, pear and grape. Pesticide residue patterns were remarkably different because of major factors affecting the pesticide residue patterns such as ratios of surface to weight, surface matrices, cultivations, sizes, increase rate of weight, and varieties of fruits, etc.. Pesticide residue levels in grape appeared higher than those in peaches and pear, because the pesticide solution sprayed was infiltrated and accumulated between grape granules. The matrices composing of fruit surface and the ratios of surface area to weight on fruits seemed to play a key role for determining the pesticide residual characteristics in fruits.

*Corresponding author (Fax : +82-31-290-0508, E-mail : yi901820@rda.go.kr)