

엇갈이 배추 가공 과정 중 Hexaconazole 및 Myclobutanil 살균제의 잔류량 변화

류준상 · 이상협 · 광세연 · 강자군 · 홍성현 · 황정인 · 김장억*

경북대학교 농업생명과학대학 응용생명과학부

Residue Characteristics of Hexaconazole and Myclobutanil Fungicides during Processing of Korean Cabbage

Jun-Sang Ryu, Sang-Hyeob Lee, Se-Yeon Kwak, Ja-Gun Kang, Sung-Hyeon Hong, Jeong-In Hwang and Jang-Eok Kim*

School of Applied Biosciences, Kyungpook National University, Daegu 41566, Republic of Korea

(Received on October 23, 2017. Revised on November 24, 2017. Accepted on November 28, 2017)

Abstract Triazole fungicides, hexaconazole and myclobutanil, were sprayed on Korean cabbage to calculate the processing factors using their residue amounts during Kimchi and cabbage soup processing. Recoveries rates of hexaconazole and myclobutanil in Korean cabbage were 88.7-95.7% and 81.6-98.4%, respectively. Their initial residues in Korean cabbage were 1.51 mg/kg for hexaconazole and 3.44 mg/kg for myclobutanil. The residue amounts of hexaconazole, during Kimchi processing, further dissipated by 67.6% in washing process, 68.9-74.8% in brining process and 78.8-94.0% during fermentation. Those of myclobutanil further dissipated by 45.6% in washing process, 51.5-61.6% in brining process and 55.2-76.7% during fermentation. During cabbage soup processing, the residue amounts of hexaconazole further dissipated by 79.5% in parboiling process, 92.7-93.4% in soakaging process and 92.7-96.0% in boiling process. Those of myclobutanil further dissipated by 43.0% in parboiling process, 44.2-47.1% in soakaging process and 64.5-68.6% in boiling process. Compared with the initial residue in Korean cabbage, hexaconazole and myclobutanil were dissipated by 94.0-96.0% and 68.6-76.7%, respectively, during Kimchi and cabbage soup processing. The processing factors of hexaconazole during Kimchi and cabbage soup processing were 0.06-0.32 and 0.04-0.21, respectively, and those of myclobutanil were 0.23-0.54 and 0.31-0.57, respectively. Overall, various processing process to Kimchi and cabbage soup can give a significant dissipation effect on tested triazole pesticides in Korean cabbage.

Key words Hexaconazole, Korean cabbage, Myclobutanil, Processing factor, Residue amounts.

<< ORCID

Jang-Eok Kim

<http://orcid.org/0000-0003-1412-9393>

서 론

농산물은 원상태로 섭취하는 것보다 가공, 조리, 발효 및 저장 과정을 거친 식품의 형태로 섭취하는 양이 점점 더 증가하고 있다(Noh et al., 2012). 원료 농산물에 잔류된 농약

은 여러 형태의 가공과정을 거치면서 상당 부분의 농약이 제거되지만, 주스와 같은 농축단계가 필요한 가공과 건조 식품의 경우에는 잔류농약의 소실 정도가 미미하거나 오히려 증가하는 경우도 있다(Kang, 2017, Han et al., 2016, Hwang et al., 2011). Codex나 미국의 EPA에서는 농약의 잔류허용기준을 바탕으로 농약 위해성을 평가할 때 조리 및 가공과정에 의한 잔류량의 변화를 감안한 가공계수(Han et al., 2013)를 고려하고 있다. Codex는 특히 농약의 잔류허용

*Corresponding author
E-mail: jekim@knu.ac.kr

기준을 설정할 때 가공계수에 의한 농약섭취량 산출이 매우 중요하다고 강조하고 있으며, 우리나라에서도 고춧가루, 건삼, 녹차 등과 같은 건조 농산물은 가공계수를 적용하고 있다(Park, 2009).

배추김치는 우리나라에서 두 번째로 많이 소비되는 식품이지만 식품의약품안전처의 ‘2012년~2014년 농산물별 잔류농약 부적합 발생현황’에 따르면 배추의 농약 부적합률은 6.49%로 나타났으며, 그 중 diniconazole이 24건 metconazole이 3건으로 triazole계통의 농약이 많았다(MFDS, 2014). Triazole계 농약은 침투 이행성 농약으로 도장 억제와 건묘 육성 효과가 좋아 세계적으로 많이 사용되는 살균제 계통 중 하나이지만(Zhou et al., 2016, Choi et al., 2015, Seong et al., 2003), 작물에 살포시 작물체 표면으로부터 침투되어 잔류될 가능성도 있다(Hwang et al., 2011). Hexaconazole과 myclobutanil은 1,2,4-triazole기를 가지는 침투성 살균제(Choi et al., 2015, Kim et al., 2012, Dong et al., 2012)로 구조가 서로 비슷하며, 흰가루병, 검은별무늬병, 붉은별무늬병, 겹무늬썩음병 등의 병해를 제어하기 위해 널리 사용되고 있는 농약이다(Korea Crop Protection Association, 2017, Hwang et al., 2013, Zhang et al., 2011). 이처럼 같은 계통의 두 농약은 비슷한 구조를 가졌지만, hexaconazole의 분자량(314.2 g/mol), 옥탄올-물 분배계수인 log P (3.9), 수중 용해도(0.17 g/L), 증기압(0.018 mPa)은 myclobutanil의 분자량(288.8 g/mol), 옥탄올-물 분배계수인 log P (2.94), 수중 용해도(0.132 g/L), 증기압(0.198 mPa)과 차이가 있으며, 이러한 물리화학적 성질의 차이는 작물 중 두 농약의 잔류량 차이를 야기할 수 있다(Kang et al., 2016).

엇갈이 배추의 경우 소면적 재배 농산물(minor crops) 중 하나로 잎이 퍼지는 작물의 형태학적 특성상 결구형태인 통배추와 달리 부착량이 많아 농약 잔류성이 높은 특징이 있다(Kwon et al., 2014). 그러므로 식품 섭취량과 부적합률이

높은 배추 중 잔류성이 비교적 높은 엇갈이 배추는 병해를 제어하기 위해 사용되는 농약에 대한 위해성 평가는 반드시 이루어져야 한다(Hwang et al., 2011). 또한 triazole계 농약은 Lee 등(2015)이 양파, Kim 등(2012)이 사과, An (2012)의 인삼, Park (2013)의 토양 등의 원료품에 대한 연구가 진행되었지만, 엇갈이 배추의 원료품과 발효과정이 있는 김치와 가열과정이 있는 배춧국과 같은 가공품에 대한 연구는 아직까지 많지 않은 실정이다.

따라서 본 연구는 triazole 계통의 두 가지 살균제 hexaconazole과 myclobutanil을 엇갈이 배추 시설택배지에서 직접 살포하고, 엇갈이 배추를 김치와 배춧국으로 가공하였을 때, 가공 및 저장 과정에 따른 가공계수를 산출하여 이들의 잔류특성을 밝히고자 하였다.

재료 및 방법

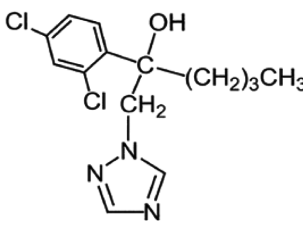
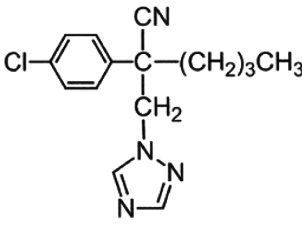
농약 및 시약

Hexaconazole과 myclobutanil 표준품의 순도는 각각 98.7%와 99.0%의 Dr. Ehrenstorfer GmbH (Augsbug, Germany)사의 것을 사용하였으며, 제품은 hexaconazole의 경우 5% 액상수화제[(주)경농, 한빛], myclobutanil의 경우 6% 수화제[(주)경농, 시스텐]를 사용하였다. 용매 acetone, dichloromethane, *n*-hexane은 Burdick & Jackson (Muskegon, MI, USA)사의 제품이었다. Florisil은 Sigma-Aldrich Chemical Co. (St. Louis, USA)사의 60-100 mesh 제품을 120°C의 건조기에서 8 시간 이상 활성화 시킨 후 정제에 사용하였다.

시험 포장 및 약제 살포

시험 포장은 경상북도 칠곡군 왜관읍 금남리에 위치한 비닐하우스 재배 포장을 임대하여 실험 하였으며, 엇갈이 배추의 품종은 뚝심이었다. 구획 및 배치는 2.0 m × 5.0 m 크

Table 1. Chemical structures and physico-chemical properties of hexaconazole and myclobutanil

| Pesticide | Hexaconazole | Myclobutanil |
|---------------------|---|---|
| Chemical Structure |  |  |
| IUPAC name | (<i>RS</i>)-2-(2,4-dichlorophenyl)-1-(1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-1-yl)hexan-2-ol | 2- <i>p</i> -chlorophenyl-2-(1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-1-ylmethyl)hexanenitrile; 2-(4-chlorophenyl)-2-(1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-1-ylmethyl)hexanenitrile |
| Molecular formula | C ₁₄ H ₁₇ C ₁₂ N ₅ O | C ₁₅ H ₁₇ ClN ₄ |
| Log P | 3.9 (20°C) | 2.94 (pH 7-8, 25°C) |
| Solubility in water | 0.017 g/L (20°C) | 124 (pH 3), 132 (pH 7), 115 (pH 9-11) (all in mg/L, 20°C). |

기로 구획하여 1 m의 완충구를 두고 3반복으로 배치하였으며 재식 밀도는 10 cm × 10 cm로 과중하여 재배하였다. 시험기간은 2016년 4월 19일부터 2016년 5월 17일까지 진행되었으며 농가의 관행적인 방법에 따라 재배를 실시하였다. 약제 살포는 표준 권장량 보다 2배 높은 수준으로 hexaconazole은 2,500배, myclobutanil은 750배 희석하여 수확 14일 전 7일 간격으로 3회 살포하여 잔류 특성을 확인하였다. 엇갈이 배추 수확은 최종 약제 살포일에 농약 살포 후 약제가 충분히 마른 것을 확인하고 뿌리와 상한 잎을 제거하여 수확하였다.

엇갈이 배추 김치 가공

엇갈이 배추의 가공에 따른 시험농약의 잔류량 변화를 확인하기 위해 김치로 가공을 수행하였다. 김치의 가공 방법은 흐르는 물에서 30초간 세척, 10, 20, 40%의 염수에서 30분 동안 절임을 실시하였다. 그 중 10% 염수로 절여진 엇갈이 배추는 100 g당 마늘 3.7 g, 생강 1.5 g, 고춧가루 4.8 g, 까나리액젓 6.2 mL의 양념(Kwon et al., 2014) 을 첨가하여 김치로 제조 후 -2°C인 김치냉장고(0, 3, 7, 14, 21일)와 평균 25°C 실온(0, 3, 7, 14일)의 서로 다른 조건에서 저장하여 잔류량을 확인하였다. 분석에 사용된 시료는 상기의 서술된 양념을 포함한 가공된 김치의 전체를 균질화 하여 사용하였으며, 가공된 김치는 균질화 시킨 후 잔류농약 분석 직전까지 -20°C의 냉동고에 보관하였다.

엇갈이 배춧국 조리

엇갈이 배춧국의 조리 과정은 끓는 물에서 30초간 데침을 진행하였다. 엇갈이 배춧국을 제조하기 위하여 600 mL의 물과 엇갈이 배추 300 g당 집에서 사용하는 된장 37.5 g을 첨가하여 끓였으며, 그 후 끓임과 찹지과정으로 나누어 끓였을 때와 끓이지 않았을 때의 잔류량을 시간(10, 30분)에 따라 비교 분석 하였다. 분석에 사용된 시료는 엇갈이 배추만을 사용하였으며, 엇갈이 배춧국 중 엇갈이 배추를 스테

인리스 채반으로 건져 30분 동안 풍건 건조하여 시료로 사용하였다.

배춧국의 엇갈이 배추 시료 또한 균질화 시킨 후 잔류농약 분석 직전까지 -20°C의 냉동고에 보관하였다.

시료 중 잔류농약분석법

엇갈이 배추 중 hexaconazole 및 myclobutanil의 잔류농약분석 방법은 식품공전 잔류농약 분석법을 참조 및 변형하여 적용 하였다(MFDS, 2016). 엇갈이 배추 시료 10 g에 acetone을 첨가하여 homogenizer 12,000 rpm으로 마쇄하여 추출물을 Celite 545로 여과한 후 dichloromethane으로 2회 분배 추출하여 감압농축한 후 농축물을 n-hexane에 재용해하여 정제과정에 사용하였다. Glass column (16 mm, I.D.)에 활성화 시킨 10 g의 florisil과 sodium sulfate anhydrous (1 cm 높이)를 n-hexane으로 습식 충전한 후 농축된 시료를 n-hexane 10 mL에 재용해하여 hexaconazole 시료의 정제는 90 mL n-hexane/ethyl acetate (70/30, v/v)으로 1차 용출시켜 그 용출액을 흘려버린 후, 80 mL n-hexane/ethyl acetate (50/50, v/v)으로 2차 용출시켜 그 용출액을 분취하여 농축하였다. Myclobutanil 시료의 정제는 70 mL n-hexane/acetone (90/10, v/v)으로 1차 용출시켜 그 용출액을 흘려버린 후, 70 mL n-hexane/acetone (70/30, v/v)으로 2차 용출시켜 그 용출액을 분취하여 농축하였다. 농축 건고 된 시료는 2 mL의 acetone에 재용해한 후 Table 2의 조건으로 1.0 µL씩 GC-ECD에 주입하여 나타난 chromatogram 상의 peak area를 작성한 검량선과 비교하여 잔류량을 산출하였다. 회수율 시험은 무처리 시료에 각각 0.4 및 2.0 mg/kg이 되도록 처리하여 실시하였다.

두 농약의 표준검량선은 농약의 표준품을 acetone으로 희석하여 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 및 10.0 mg/L의 working solution을 조제하여 각각 1 µL씩 GC-ECD에 주입하여 나타난 chromatogram 상의 peak 면적을 이용하여 작성하였다.

Table 2. GC-ECD conditions for the residue analysis of hexaconazole and myclobutanil in Korean cabbage

| GC-ECD | | Hexaconazole | Myclobutanil |
|------------------|----------|---|---|
| Instrument | | Shimadzu GC 2010 | |
| Detector | | ECD | |
| Column | | DB-5 [0.25 mm i.d × 30 m, 0.25 µm film thickness (J&W Scientific, USA)] | |
| Temperature | Column | 100°C(2 min) → 10°C/min → 200°C(5 min) → 10°C/min → 280°C(10 min) | 100°C(2 min) → 10°C/min → 200°C(10 min) → 10°C/min → 280°C(5 min) |
| | Detector | 280°C | |
| | Injector | 260°C | |
| Gas flow rate | | N ₂ 1 mL/min | |
| Injection Volume | | 1.0 µL | |
| Retention time | | 21.3 min | 22.1 min |

엇갈이 배추 김치의 저장 시기별 pH 변화

엇갈이 배추 김치의 저장 시간에 따른 pH는 pH meter (Accument AB15, Fisher Scientific, Pittsburgh, Pa., USA)를 이용하여 0, 3, 7, 14, 21일차에 측정하였다. 엇갈이 배추 김치를 각 날짜 별로 수집하여 균질화한 후 50 mL tube에 15 g을 넣고 4,000 rpm으로 15분간 원심분리기(MF 300, Hanil, Korea)를 이용하여 원심분리하였다. 원심분리된 시료의 상등액의 pH를 측정하였다.

가공계수 산출

가공계수는 농산물의 가공 전 후의 잔류량 비로서, 가공에 따른 농산물 중 잔류량의 변화를 나타내는 계수이다. 가공계수는 식 (1)의 방법으로 가공품 중 시험농약의 잔류량을 원료품 중 시험농약의 잔류량으로 나누어 산출하였다.

$$\text{가공계수 (Processing factor)} = \frac{\text{가공품 중 농약 잔류량(mg/kg)}}{\text{원료품 중 농약 잔류량(mg/kg)}} \quad (1)$$

결과 및 고찰

회수율 시험

Hexaconazole과 myclobutanil을 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 및 10.0 mg/L의 working solution으로 작성한 표준검량선의 상관계수(R^2) 값이 0.999 이상으로 양호하게 나타났다. 상기의 기기 분석 조건하에서 hexaconazole과 myclobutanil의 retention time은 각각 21.3 및 22.1 min이었다.

엇갈이 배추와 김치 중 hexaconazole과 myclobutanil의 최소검출량은 모두 0.2 ng 이었으며, 이를 산출한 분석법의 검출한계는 0.04 mg/kg이었다. 시험농약의 회수율시험 결과는 Table 3과 같이 hexaconazole의 회수율의 범위는 86.3-95.7%이었으며 myclobutanil의 회수율의 범위는 81.6-98.4%로, 잔류농약분석법 기준 70-120%를(MFDS, 2016) 만족하는 것으로 나타났다.

김치로 가공된 엇갈이 배추의 농약 잔류특성

가공 전 엇갈이 배추 중 hexaconazole의 초기잔류량은 평균 1.51 mg/kg이었으며, myclobutanil의 초기잔류량은 평균 3.44 mg/kg이었다. 엇갈이 배추의 가공 과정을 수행한 김치와 배춧국 중 hexaconazole과 myclobutanil의 잔류량을 각각 Table 4 및 5에 나타내었다. 김치로 가공하였을 때 무게의 변화는 세척과정에서 평균 6.15-9.08%로 증가하였고, 염수절임 과정에서는 5.65-12.64%까지 감소하였다.

세척 과정을 수행한 엇갈이 배추 중 hexaconazole의 잔류량은 초기 잔류량에 비해 평균 67.6% 감소하였으며, 염수로 절인 가공 단계에서의 잔류량은 초기 잔류량 대비 평균 68.9-74.8% 감소하였다. 김치 제조 직후에서의 잔류량은 평균 76.8% 감소하였고 저장일차에 따른 감소율은 김치냉장고 (3, 7, 14, 21일차)에서 평균 78.8-94.0% 감소하였으며 실온 (3, 7, 14일차)에서 보관한 경우 초기 잔류량 대비 평균 80.8-94.0% 감소한 것을 확인하였다. Myclobutanil의 경우 세척 과정 후 잔류량은 초기 잔류량에 비해 45.6% 감소하였으며 염수로 절인 경우 51.5-61.6%까지 감소하였다. 김치 제조 후 당일 김치에서는 잔류량이 54.1% 감소하였고 김치냉장고에서 저장일차에 따라 평균 56.4-67.2% 감소하였으며 실온 보관의 경우 각각 55.2-76.7%로 감소하였다. 김치 가공 과정 중 두 농약 모두 세척 과정과 절임 과정에서 가장 높은 비율로 감소하였으며 절임 과정에서는 삼투압 현상에 영향을 받아 세척 단계보다 더 많은 양의 농약이 감소한 것으로 보인다(Kang, 2013, Hwang et al., 2011). 또한 Jung 등(2009)의 연구 결과에 따르면 4°C 및 10°C로 저장온도를 달리하여 보관한 경우 4°C보다 10°C에서 최대 85.6%의 농약의 잔류량 감소를 보였다. 이는 김치냉장고 보다 실온에서 더 큰 감소를 보이는 결과와 동일한 것을 바탕으로 저장 온도가 높은 조건의 김치에서 잔류농약이 더 감소했다는 것을 알 수 있다.

배춧국으로 가공된 엇갈이 배추의 농약 잔류특성

엇갈이 배춧국 조리를 위해 엇갈이 배추를 끓는 물에 30

Table 3. Recoveries for analytical methods of tested pesticides in Korean cabbage and Kimchi

| Pesticide | Sample | Fortification level (mg/kg) | Recovery (%) | | | | MDA ^{c)} (ng) | LOD ^{d)} (mg/kg) |
|--------------|----------------|-----------------------------|--------------|------|------|---------------------------------------|------------------------|---------------------------|
| | | | 1 | 2 | 3 | Mean ^{a)} ± SD ^{b)} | | |
| Hexaconazole | Korean cabbage | 0.4 | 93.8 | 91.6 | 91.0 | 92.1 ± 1.5 | 0.2 | 0.04 |
| | | 2.0 | 89.4 | 88.7 | 88.9 | 89.0 ± 0.4 | | |
| | Kimchi | 0.4 | 95.2 | 95.7 | 93.0 | 94.6 ± 1.4 | 0.2 | 0.04 |
| | | 2.0 | 92.4 | 92.4 | 86.3 | 90.5 ± 3.4 | | |
| Myclobutanil | Korean cabbage | 0.4 | 93.1 | 91.9 | 92.2 | 92.4 ± 0.6 | 0.2 | 0.04 |
| | | 2.0 | 85.2 | 85.9 | 86.0 | 85.7 ± 0.5 | | |
| | Kimchi | 0.4 | 81.6 | 86.5 | 88.9 | 95.7 ± 3.7 | 0.2 | 0.04 |
| | | 2.0 | 98.4 | 94.7 | 92.6 | 95.2 ± 2.9 | | |

^{a)} Mean of triplication; ^{b)} SD, Standard Deviation; ^{c)} MDA, Minimum Detectable Amount; ^{d)} LOD, Limit of Detection

Table 4. Residue amounts for tested pesticides processing of Kimchi processed with Korean cabbage

| Post-harvest processing | Residue amounts of hexaconazole (mg/kg) | | | Residue amounts of myclobutanil (mg/kg) | | | |
|-------------------------------|---|------------------------|-----------------------------|---|------------------------|-----------------------------|------|
| | Before (A) Mean ^{a)} ± SD ^{b)} | After (B) Mean ± SD | Removal rate (%) (A-B)/A | Before (A) Mean ± SD | After (B) Mean ± SD | Removal rate (%) (A-B)/A | |
| Washing | | 0.49 ± 0.00 | 67.6 | | 1.87 ± 0.01 | 45.6 | |
| Brining | 10% | | 0.47 ± 0.01 | 68.9 | | 1.67 ± 0.01 | 51.5 |
| | 20% | | 0.44 ± 0.02 | 70.9 | | 1.54 ± 0.02 | 55.2 |
| | 40% | | 0.38 ± 0.01 | 74.8 | | 1.32 ± 0.02 | 61.6 |
| Kimchi | 0 day | | 0.35 ± 0.02 | 76.8 | | 1.58 ± 0.01 | 54.1 |
| Refrigerator (-2°C) | 3 days | 1.51 ± 0.04 | 0.32 ± 0.01 | 78.8 | 3.44 ± 0.03 | 1.50 ± 0.03 | 56.4 |
| | 7 days | | 0.23 ± 0.02 | 84.8 | | 1.30 ± 0.03 | 62.2 |
| | 14 days | | 0.12 ± 0.01 | 92.1 | | 1.21 ± 0.03 | 64.8 |
| | 21 days | | 0.09 ± 0.01 | 94.0 | | 1.13 ± 0.02 | 67.2 |
| Room temperature (25°C) | 3 days | | 0.29 ± 0.02 | 80.8 | | 1.54 ± 0.02 | 55.2 |
| | 7 days | | 0.12 ± 0.00 | 92.1 | | 1.16 ± 0.02 | 66.3 |
| | 14 days | | 0.09 ± 0.01 | 94.0 | | 0.80 ± 0.03 | 76.7 |

^{a)} Mean of triplication; ^{b)} SD, Standard Deviation

Table 5. Residue amounts for tested pesticides processing of cabbage soup with Korean cabbage

| Post-harvest processing | Residue amounts of hexaconazole (mg/kg) | | | Residue amounts of myclobutanil (mg/kg) | | | |
|-------------------------|---|------------------------|--------------------------|---|------------------------|--------------------------|------|
| | Before (A) Mean ^{a)} ± SD ^{b)} | After (B) Mean ± SD | Removal rate (%) (A-B)/A | Before (A) Mean ± SD | After (B) Mean ± SD | Removal rate (%) (A-B)/A | |
| Parboiling | | 0.31 ± 0.01 | 79.5 | | 1.96 ± 0.01 | 43.0 | |
| Soakaging | 10 min | | 0.11 ± 0.01 | 92.7 | | 1.92 ± 0.02 | 44.2 |
| | 30 min | 1.51 ± 0.04 | 0.10 ± 0.00 | 93.4 | 3.44 ± 0.03 | 1.82 ± 0.01 | 47.1 |
| Boiling | 10 min | | 0.11 ± 0.01 | 92.7 | | 1.22 ± 0.01 | 64.5 |
| | 30 min | | 0.06 ± 0.00 | 96.0 | 1.08 ± 0.02 | 68.6 | |

^{a)} Mean of triplication; ^{b)} SD, Standard Deviation

초간 데침 과정을 수행한 hexaconazole의 잔류량은 초기 잔류량에 비해 평균 79.5% 감소하였으며, 된장을 넣어 같은 비율의 물에 침지 및 끓이는 조리과정을 10분 동안 진행하였을 경우 두 과정 모두 초기 잔류량에 비해 92.7% 감소하였으며 30분이 경과한 경우는 각각 93.4%, 96.0%로 감소하였다. Myclobutanil의 경우 데침 과정 후 잔류량은 43.0% 감소하였으며 침지 및 끓임 과정에서는 10분 경과 후 각각 44.2%, 64.5% 감소하였고 30분 경과 후에는 47.1%, 68.6%로 감소하였다. 배춧국의 가공 과정에서는 두 농약 모두 데침 과정에서 비교적 높은 비율의 농약이 감소하였으며 침지 과정 보다 끓이는 조리과정에서 시간이 지날수록 더 많은 양의 잔류 농약이 감소하였다. 종합적으로 hexaconazole의 경우 세척 및 절임 과정 보다 데침 과정에서 잔류량 감소가 높았으며 myclobutanil의 경우 데침 과정 보다 세척 및 절임 과정에서 잔류량 감소가 높았다. Ahn 등(2008)이 물리화학적 특성, 침투성, 형태학적 특성 등에 따라 잔류량 차이가 있다고 설명한 것을 바탕으로 hexaconazole은 증기압이 myclobutanil은 물에서의 용해도가 잔류량에 더 큰 영향을

미쳤으며, 이는 증기압 및 용해도와 같은 서로 다른 물리화학적 성질이 미치는 정도는 농약에 따라 다르게 작용한다는 것을 확인하였다.

엇갈이 배추 김치의 pH 변화

엇갈이 배추 김치의 저장 조건과 시간 경과에 따른 pH 변화를 조사한 결과는 Fig. 1과 같았다. 김치의 초기 pH는 무처리 시료와 hexaconazole, myclobutanil이 처리된 시료 모두 평균 5.18로 큰 차이를 보이지 않았다. 김치냉장고에서 보관한 hexaconazole과 myclobutanil이 처리된 김치의 pH는 각각 평균 5.16, 5.18이었으며 무처리 시료는 평균 5.22로 유의적 차이는 없었으며 이는 Kwon 등(2014)의 결과와 유사하였다. 실온에서 보관한 경우 14일 경과 후 무처리와 hexaconazole, myclobutanil이 처리된 김치의 pH는 3.72, 3.66, 3.97로 pH 변화가 김치냉장고에 저장된 김치보다 크게 나타났으며, 실온보관 김치의 경우 온도적인 영향을 비교적 많이 받아 숙성이 빠르게 진행되어 저장 과정 중 김치 내부에서의 물리화학적 변화가 일어난 것으로 보이며, 이는

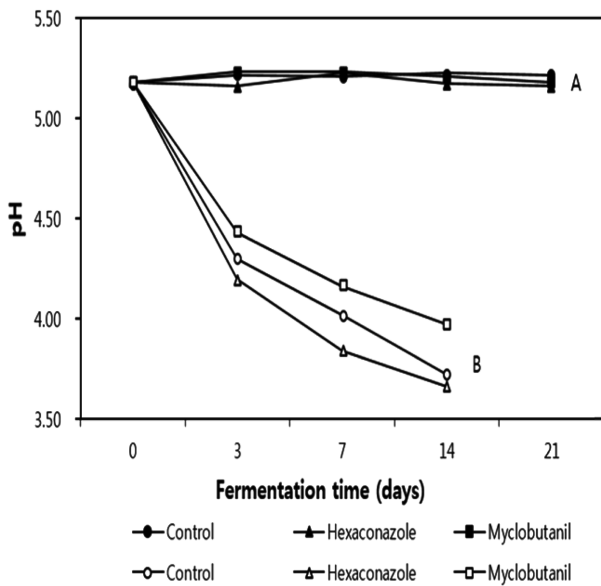


Fig. 1. pH change of Kimchi during storage in refrigerator (A) and room temperature (B).

Park 등(2002)의 높은 온도 조건에서 pH의 감소가 큰 결과와 같았다. 그러므로 김치냉장고에서 저장된 김치보다 실온

에서 보관된 김치의 농약 감소는 김치의 pH 변화와 관련이 있을 것으로 사료된다.

가공계수 산출

Jung (2016)에 의하면 가공계수는 농산물을 가공처리 했을 경우 실제 농약 섭취의 모니터링 데이터에 대한 보정인자로 이용되는 수치라 설명하였다. 김치와 배춧국으로의 가공 과정을 거친 엇갈이 배추에 대한 hexaconazole과 myclobutanil의 가공계수 산출 결과는 Table 6 및 7과 같았다.

엇갈이 배추 중 hexaconazole의 초기 잔류량 대비 세척, 절임 과정에 대한 가공계수는 각각 0.32, 0.31 이었으며, 김치 가공 후의 가공계수는 0.23 이었으며 저장일차에 따른 가공계수는 김치냉장고에서 0.21-0.06이었으며 실온 보관의 경우 0.19-0.06으로 나타났다. Myclobutanil의 경우 초기 잔류량에 비해 세척과 절임 과정에서의 가공계수는 각각 0.54, 0.49이었다. 김치 가공 후의 가공계수는 0.46이었고 김치냉장고 저장 일차에 따른 가공계수는 0.44-0.33이며 실온 보관의 경우 가공계수는 0.45-0.23으로 확인되었다.

엇갈이 배춧국의 가공단계에서는 데침 단계에서 hexaconazole의 가공계수는 0.21이었으며, 10분간 침지 및 끓임 단계의 가공 계수는 모두 0.07이었고 30분경과 시에는 각각 0.07,

Table 6. Processing factors of tested pesticides processing of Kimchi processed with Korean cabbage

| Post-harvest Processing | Residue amounts ^{a)} of hexaconazole (mg/kg) | | | Residue amounts ^{a)} of myclobutanil (mg/kg) | | | |
|-------------------------|---|-----------------------|---------------------------------|---|-----------------------|---------------------------------|------|
| | RAC ^{b)} (A) | PAC ^{c)} (B) | Processing factor ^{d)} | RAC ^{b)} (A) | PAC ^{c)} (B) | Processing factor ^{d)} | |
| Washing | | 0.49 | 0.32 | | 1.87 | 0.54 | |
| Brining | 10% | 0.47 | 0.31 | | 1.67 | 0.49 | |
| | 20% | 0.44 | 0.29 | | 1.54 | 0.45 | |
| Kimchi | 40% | 0.38 | 0.25 | | 1.32 | 0.38 | |
| | 0 day | | 0.35 | 0.23 | | 1.58 | 0.46 |
| Refrigerator (-2°C) | 3 days | 1.51 | 0.32 | 0.21 | 3.44 | 1.50 | 0.44 |
| | 7 days | | 0.23 | 0.15 | | 1.30 | 0.38 |
| | 14 days | | 0.12 | 0.08 | | 1.21 | 0.35 |
| | 21 days | | 0.09 | 0.06 | | 1.13 | 0.33 |
| Room temperature (25°C) | 3 days | | 0.29 | 0.19 | | 1.54 | 0.45 |
| | 7 days | | 0.12 | 0.08 | | 1.16 | 0.34 |
| | 14 days | | 0.09 | 0.06 | | 0.80 | 0.23 |

^{a)} Mean of triplication; ^{b)} RAC, Raw Agricultural Commodity; ^{c)} PAC, Processed Agricultural Commodity; ^{d)} B/A

Table 7. Processing factors of tested pesticides processing of cabbage soup processed with Korean cabbage

| Post-harvest Parboiling | Residue amounts of hexaconazole (mg/kg) | | | Residue amounts of myclobutanil (mg/kg) | | | |
|-------------------------|---|-----------------------|---------------------------------|---|-----------------------|---------------------------------|------|
| | RAC ^{b)} (A) | PAC ^{c)} (B) | Processing factor ^{d)} | RAC ^{b)} (A) | PAC ^{c)} (B) | Processing factor ^{d)} | |
| Soakaging | | 0.31 | 0.21 | | 1.96 | 0.57 | |
| | 10 min | | 0.11 | 0.07 | | 1.92 | 0.56 |
| Boiling | 30 min | 1.51 | 0.10 | 0.07 | 3.44 | 1.82 | 0.53 |
| | 10 min | | 0.11 | 0.07 | | 1.22 | 0.35 |
| | 30 min | | 0.06 | 0.04 | | 1.08 | 0.31 |

^{a)} Mean of triplication; ^{b)} RAC, Raw Agricultural Commodity; ^{c)} PAC, Processed Agricultural Commodity; ^{d)} B/A

0.04였다. Myclobutanil의 경우 데침 단계에서의 가공계수는 0.57이었으며, 10분간 침치 및 끓임 단계에서 가공계수는 0.56, 0.35이고 30분경과 시 가공계수는 각각 0.53, 0.31이었다.

Aguilera 등(2014)에 의하면 가공계수가 1보다 작을 경우 잔류량이 감소함을 의미하며 수치가 작을수록 작물의 초기 잔류량 대비 제거율이 높아짐을 의미한다. 엇갈이 배추 김치와 배춧국으로 가공이 진행될수록 가공계수가 작아지는 것을 바탕으로 시험 농약의 잔류량이 감소하는 것을 확인하였다. 하지만 가공 식품의 안전성 확보를 위해서는 재료와 가공품에 대한 잔류농약 모니터링을 강화하고 충분한 세척 과정을 통해 잔류량을 최소화 해야 할 것이라 사료된다.

감사의 글

이 연구는 식품의약품안전처의 2016년 소면적 재배 농산물의 농약 잔류허용기준 설정 연구(과제번호: 00-16-8-003002)의 연구비 지원으로 수행된 결과의 일부이며 이에 깊은 감사드립니다.

Literature Cited

Noh, H. H., K. H. Lee, J. Y. Lee, E. Y. Lee, Y. S. Park, H. K. Park, J. H. Oh, M. H. Im, Y. J. Lee, I. H. Baeg and K. S. Kyung (2012) Residual characteristics and processing factors of difenoconazole in fresh ginseng and processed ginseng products. *Kor. J. Pesti. Sci.* 16(1):35-42.

Jang, M. R., H. K. Moon, T. R. Kim, D. H. Yuk, I. S. Hwang, M. S. Kim, J. H. Kim and Y. Z. Chae (2011) Exposure assessment for pesticide residues in vegetables using Korea national health and nutrition examination survey data for Seoulites. *Korean J Nutr.* 44(5):443-452.

Kang, M. S (2017) Multiresidue analysis of residual pesticides in red ginseng products. Kyungpook National University.

Han, Y., S. Liu, J. Yang, Z. Zhong, N. Zou, L. Song, X. Zhang, X. Li and C. Pan (2016) Residue behavior and processing factors of eight pesticides during the production of sorghum distilled spirits. *Food Control*, 69:250-255.

Lee, E. H., J. I. Hwang and J. E. Kim (2015) Patterns of uptake and removal by processing types of triazole fungicides in onion. *Kor. J. Pesti. Sci.* 19(3):248-254.

Han, Y., J. Xu, F. Dong, W. Li, X. Liu, Y. Li, Z. Kong, Y. Zhu, N. Liu and Y. Zheng (2013) The fate of spirotriamat and its metabolite spirotriamat-enol in apple samples during apple cider processing. *Food Control*, 34:283-290.

Park, K. S. (2009) Studies for the processing factors of pesticides during the drying and processing of raw agricultural commodities. Chonnam Nat. University.

MFDS(Ministry of Food and Drug Safety) (2014) Monitoring of pesticide residues in agricultural commodities-2014, Ministry of Food and Drug Safety: Korea

Zhou, J., J. Zhang, F. Li and J. Liu (2016) Triazole fungicide tebuconazole disrupts human placental trophoblastcell functions. *J Hazardous Materials*, 308:294-302.

Dong, F., L. Cheng, X. Liu, J. Xu, J. Li, Y. Li, Z. Kong, Q. Jian and Y. Zheng (2012) Enantioselective analysis of triazole fungicide myclobutanil in cucumber and soil under different application modes by chiral liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem.* 60:19291936.

Choi, S. J., I. S. Hwang, T. H. Cho, J. I. Lee, I. S. Lee, D. H. Yook, W. H. Park, M. S. Kim and G. H. Kim (2015) Analysis of hexaconazole in agricultural products using multi class pesticide multiresidue method. *J. Food Hyg. Saf.* 30(4):366-371.

Seong, K. C., J. R. Cho, J. H. Moon, K. Y. Kim and H. D. Suh (2003) Effect of Triazole Chemicals on Bolting Retardation of Chinese Cabbage (*Brassica pekinensis*) in Spring Cultivation. *J. Kor. Soc. Hort. Sci.* 44(4):434437.

Kim, J. H., J. I. Hwang, Y. H. Jeon, H. Y. Kim, J. W. Ahn and J. E. Kim (2012) Dissipation patterns of triazole fungicides estimated from kinetic models in apple. *J Appl Biol Chem.* 55(4):235239.

Korea Crop Protection Association (2017) Agrochemicals use guide book. Korea Crop Protection Association, Korea, pp. 88-402.

Hwang, J. I. and J. E. Kim (2013) Residue Patterns of Fungicides, Flusilazole and Myclobutanil in Apples. *Agriculture and Life Sciences* 31(4):272-279.

Kang, J. G., J. I. Hwang, S. H. Lee, S. O. Jeon, S. Y. Kwak, J. H. Park and J. E. Kim (2016) Residual patterns of fungicides fludioxonil and metconazole in different parts of wheat Kor. *J. Pesti. Sci.* 20(4):341-348.

Zhang, H., X. Wang, M. Qian, X. Wang, H. Xu, M. Xu and Q. Wang (2011) Residue analysis and degradation studies of fenbuconazole and myclobutanil in strawberry by chiral high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry *J. Agric. Food Chem.* 59:12012-12017.

Kwon, H. Y., K. A. Son, T. K. Kim, S. M. Hong and N. J. Cho (2014) Change of pesticide residues in field-sprayed young chinese cabbages and young radishes during Kimchi preparation and storage in Kimchi fridge. *Korean J. Pest. Sci.* 18(4):221-227.

Park, J. W., L. A. Joo and J. E. Kim (2002) Removal of organophosphorus pesticides during making and fermentation of Kimchi. *J. Fd Hyg. Saf.* 17(2):87-93.

Kim, J. H., J. I. Hwang, Y. H. Jeon, H. Y. Kim, J. W. Ahn and J. E. Kim (2012) Dissipation patterns of triazole fungicides estimated from kinetic models in apple. *J Appl Biol Chem* 55(4):235239.

An, J. M, (2012) Study of pesticide residue allowed standard of triazole on Panax ginseng. HoSeo University.

Park, J. H. (2013) Degradation characteristic of hexaconazole in upland soil according to organic matter content. Chungnam National University.

- MFDS(Ministry of Food Drug and Safety) (2016) Korean food standards codex pesticide analytical manual 4th ed., Ministry of Food and Drug Safety, Korea, 96-99.
- Hwang, L. H., I. S. Cho, M. J. Kim, T. H. Cho, Y. H. Park, H. W. Park, K. A. Park, H. J. Kim and M. S. Kim (2011) Removal of pesticide residue during the preparation of Baechu Kimchi and perilla leaf pickle. *J. Fd Hyg. Safety.* 28(4):403-409.
- Kang, S. M. (2003) Relationship between residue behavior and physico-chemical properties of pesticides during brining and cooking Chinese cabbage and spinach. Andong National University.
- MFDS(Ministry of Food Drug and Safety) (2016) Korean food standards codex pesticide analytical manual 4th ed., Ministry of Food and Drug Safety, Korea, 33-34.
- Ahn, S. Y., K. D. Kim, J. N. Lee, J. S. Inn, C. W. Nam, J. C. Jung and E. H. Lee (2008) Removal efficiency of pesticide residues in Chinese cabbage produced in highland by washing. *Kor. J. Hort. Sci. Technol.* 26(4):400-405.
- Jung, H. H. (2016) Residual Characteristics of triazole pesticides in spinach during cultivation and cooking process. Kyungpook National University.
- Aguilera, A. A. Valverde, F. Camacho, M. Boulaid and L. G. Fuentes (2014) Household processing factors of acrinathrin, fipronil, kresoxim-methyl and pyridaben residues in green beans. *Food Control* 35:146-152.

● ● 엇갈이 배추 가공 과정 중 Hexaconazole 및 Myclobutanil 살균제의 잔류량 변화

류준상 · 이상협 · 곽세연 · 강자균 · 홍성현 · 황정인 · 김장억*

경북대학교 농업생명과학대학 응용생명과학부

요 약 엇갈이 배추에 triazole계 살균제 hexaconazole과 myclobutanil을 살포하여 재배한 후 김치와 배춧국으로 가공하였을 때의 잔류량을 조사하여 가공계수를 산출하였다. 엇갈이 배추 중 두 농약 잔류량 분석법은 hexaconazole의 경우 회수율 88.7-95.7%, myclobutanil은 81.6-98.4%로 잔류 농약분석 기준을 만족하였다. 엇갈이 배추 김치 가공 과정을 거치면서 hexaconazole의 경우 초기 잔류량에 비해 세척 과정에서 67.6% 절임 과정에서 68.9-74.8% 감소하였으며 저장 기간 중 78.8-94.0% 감소하였다. Myclobutanil의 경우 세척 과정에서 45.6%, 절임 과정에서 51.5-61.6% 감소하였으며 저장 기간 중 55.2-76.7% 감소하였다. 배춧국의 경우 hexaconazole은 초기 잔류량에 비해 데침 과정에서 79.5%, 침지 과정에서 92.7-93.4%, 끓임 과정에서 92.7-96.0% 감소하였다. Myclobutanil의 경우 데침 과정에서 43.0%, 침지 과정에서 44.2-47.1%, 끓임 과정에서 64.5-68.6% 감소하였다. 종합적으로 엇갈이 배추를 가공하였을 때, hexaconazole은 초기 잔류량에 비해 최대 94.0-96.0%까지 감소하였으며, myclobutanil의 경우 68.6-76.7%까지 감소하였다. Hexaconazole의 가공계수는 김치 가공과정 중 0.06-0.32, 배춧국 가공과정 중 0.04-0.21이었으며, Myclobutanil의 가공계수의 경우 김치 가공과정 중 0.23-0.54, 배춧국 가공과정 중 0.31-0.57이었다.

색인어 Hexaconazole, Myclobutanil, 가공계수, 엇갈이 배추, 잔류량

● ●