

석사학위논문

온주밀감 ‘일남1호’에서
주요 살충제의 잔류량 변화



제주대학교 대학원

원예학과

양 선 희

2007년 12월

온주밀감 ‘일남1호’에서 주요 살충제의 잔류량 변화

지도교수 한 상 현

양 선 희

이 논문을 농학 석사학위 논문으로 제출함

2007년 12월

양선희의 농학 석사학위 논문을 인준함

심사위원장 _____ (인)

위 원 _____ (인)

위 원 _____ (인)

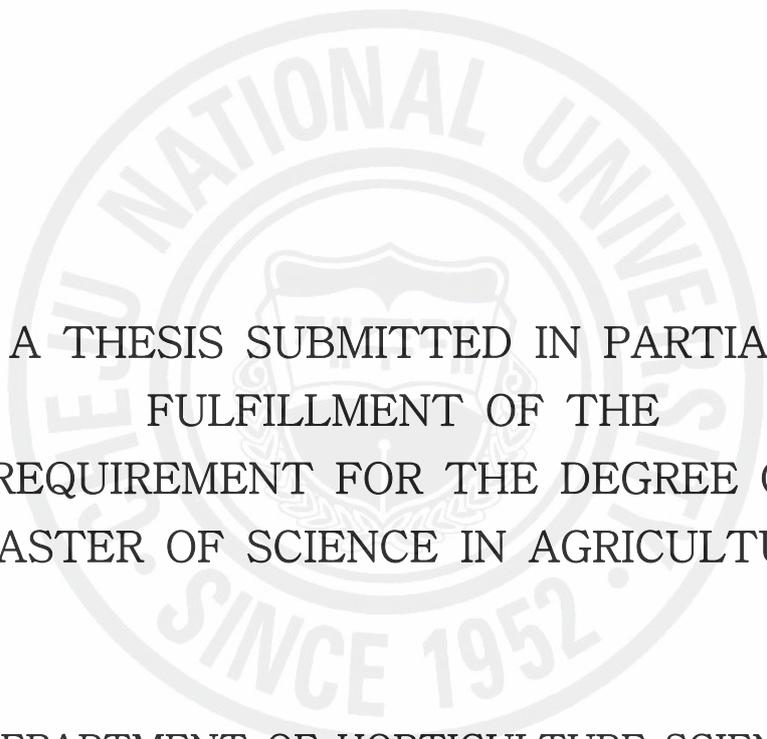
제주대학교 대학원

2007년 12월

**Changes in Residues of Major Pesticides
in ‘Nichinan No.1’ Satsuma Mandarin**

Seon-Hee Yang

(Supervised by Professor Sang-Heon Han)



A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL
FULFILLMENT OF THE
REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE IN AGRICULTURE

DEPARTMENT OF HORTICULTURE SCIENCE
GRADUATE SCHOOL
JEJU NATIONAL UNIVERSITY

December, 2007

목 차

목 차	i
Abstract	ii
List of Tables	iv
List of Figures	v
List of Appendix	vii
I. 서 언	1
II. 재료 및 방법	3
1. 식물재료	3
2. 시험농약 선정 및 살포	3
3. 시료채취 및 보관	5
4. 잔류농약 분석	6
5. 시험분석법 검증	9
III. 결과 및 고찰	15
1. Dicofol의 농약 잔류량 변화	15
1) 과실의 잔류량 변화	15
2) 과육 및 과피의 잔류량 변화	17
2. Methidathion의 농약 잔류량 변화	19
1) 과실의 잔류량 변화	19
2) 과육 및 과피의 잔류량 변화	20
3. Tetradifon의 농약 잔류량 변화	22
1) 과실의 잔류량 변화	22
2) 과육 및 과피의 잔류량 변화	24
4. 감귤 과피 분리시 과피, 과육, 손에 묻는 잔류량	27
IV. 적 요	29
V. 참 고 문 헌	30
VI. 감 사 의 글	33
VII. 부 록	34

Abstract

This study analyzed three kinds of residual pesticides, including one kind of organophosphorus insecticide and two kinds of organochlorine acaricides during cultivation periods in 'Nichinan No.1' satsuma mandarin. The biological half-life was calculated for these pesticides. In addition, the residual pesticide on the peel and flesh changes and the amount of residual pesticide on the hands during peeling was investigated to relieve anxiety for the safety of consumers about residual pesticide after harvesting.

1. In order to investigate the residual pesticides on agricultural products under cultivation periods, pesticides were applied to cultivar Nichinam No.1 satsuma mandarin at 60 days before harvesting. Two kind of pesticides were found in lower quantities than MRL, but dicofol was found in higher quantities than MRL. The residue of pesticides at 60 days after treatment decreased 88.5% in the dicofol, 81.5% in the methidathion and 77.6% in the tetradifon. These pesticides decreased significantly 10 days after treatment, but decreased slowly afterwards as time went by. The regression equations for the biological half-life were 18.4 days for dicofol, 24.6 days for methidathion and 27.8 days for tetradifon.

2. The residual ratio of pesticides in the flesh and peel of cultivar Nichinam No.1 satsuma mandarin were 99.8% of total residue in dicofol, 99.4% of total residue in methidathion and 98.6% of total residue in tetradifon. Pesticide residue was found in over 98.6% of the peel of citrus fruit. In conclusion, we need to find an effective peeling technique.

3. Pesticide residues in cultivar Nichinam No.1 satsuma mandarin under cultivation periods revealed that there was far more pesticide on the peel than on the hand. The pesticide residue detected in hand and flesh was insignificant.



List of Tables

Table 1.	The number of pesticides residue analysis in Jeju.	4
Table 2.	Gas chromatography conditions for residue analysis of pesticides.	8
Table 3.	Recovery and limit of detection (LOD) in the tested pesticides in 'Nichinan No.1' satsuma mandarin.	12
Table 4.	Half-life of dicofol, methidathion, and tetradifon in 'Nichinan No.1' satsuma mandarin.	26
Table 5.	Distribution in residual pesticides 60 days after spray in 'Nichinan No.1' satsuma mandarin of pesticides.	26
Table 6.	Residual ratio of pesticides in the peel, flesh, and hand in 'Nichinan No.1' satsuma mandarin.	28

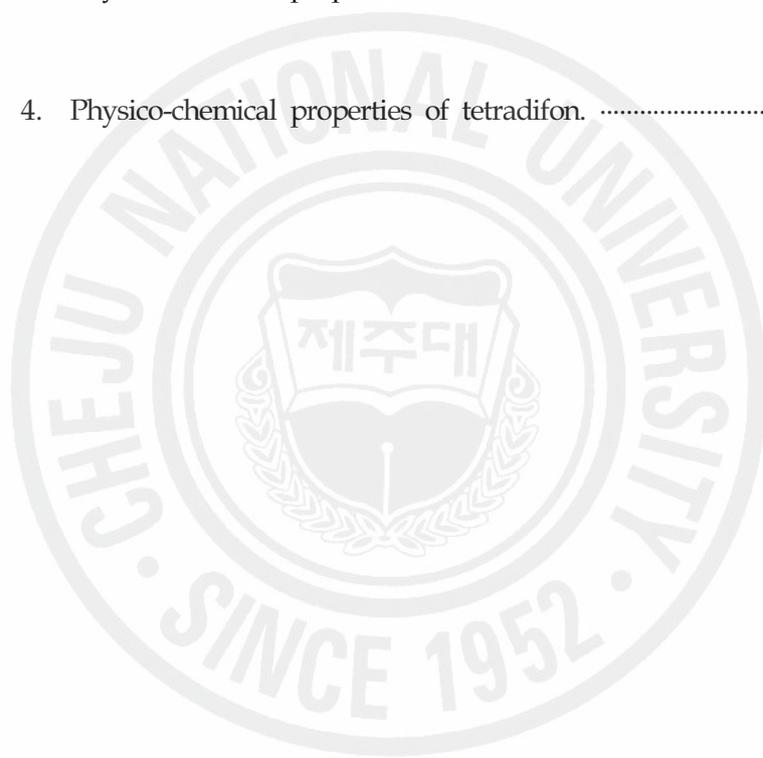
List of Figures

Figure 1.	Extracting and refining of pesticides before GC-ECD analysis.	7
Figure 2.	Chromatogram of dicofol, methidathion, and tetradifon standard solution($1.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) analyzed by gas chromatography.	10
Figure 3.	Calibration curve of dicofol.	10
Figure 4.	Calibration curve of methidathion.	11
Figure 5.	Calibration curve of tetradifon.	11
Figure 6.	Typical GC-ECD chromatograms of internal standard solution in sample of 'Nichinan No.1' satsuma mandarin. A: control, B: recovery (1. dicofol, 2. methidathion, 3. tetradifon)	13
Figure 7.	Qualitative analysis of variance in dicofol.	14
Figure 8.	Regression of dicofol residue on the number of day after treatment in 'Nichinan No.1' satsuma mandarin.	16
Figure 9.	Changes in residue of dicofol on fruit flesh as sampling days after 60 days treatment.	18

Figure 10. Changes in residue of dicofol on fruit peel as sampling days after 60 days treatment.	18
Figure 11. Regression of methidathion residue on the number of day after treatment in 'Nichinan No.1' satsuma mandarin.	20
Figure 12. Changes in residue of methidathion on fruit flesh as sampling days after 60 days treatment.	21
Figure 13. Changes in residue of methidathion on fruit peel as sampling days after 60 days treatments.	22
Figure 14. Regression of tetradifon residue on the number of day after treatment in 'Nichinan No.1' satsuma mandarin.	24
Figure 15. Changes in residue of methidathion on fruit flesh as sampling days after 60 days treatment.	25
Figure 16. Changes in residue of tetradifon fruit peel as sampling days after 60 days treatment.	25

List of Appendix

Appendix 1. The conditions of weather during the experiment.	34
Appendix 2. Physico-chemical properties of dicofol.	36
Appendix 3. Physico-chemical properties of methidathion.	37
Appendix 4. Physico-chemical properties of tetradifon.	38



I. 서 언

농약은 농작물을 해치는 병해충과 잡초를 방제하고 또 농작물의 생리기능을 조절하는데 쓰이는 약제를 말한다. 농업 생산량을 높여 주고 농산물의 질적 향상과 농업 노동력을 절감시켜 줄 뿐만 아니라 수확기를 조절하는 등 농가 소득을 높이기 위해 이용되는 매우 유용한 농자재이다(Kim, 1995). 그러나 대부분의 농약은 생물을 살멸하는 화합물로서 정도의 차이는 있으나 독성을 가지고 있으므로 사용하는 농민 또는 제조에 종사하는 사람의 건강에 위해 우려가 있다. 그리고 적절하게 사용하지 않을 경우 농작물의 약해는 물론 인축에 대한 독성 및 환경오염을 유발하는 원인이 되므로 농약 사용의 올바른 이해가 중요하다(Jeong, 2007; Lartiges와 Garrigues, 1995). 또한 농산물에 일정량 이상의 농약이 잔류될 경우 인간의 건강을 해칠 염려가 있으므로 농산물을 포함한 식품 중 잔류농약 문제가 사회적 중요 이슈로 대두되고 있다(Seong 등, 2004; Kim, 2002). 그러므로 수확기 농산물 중에 농약의 잔류량이 잔류허용기준을 초과하지 않도록 하기 위해 농약의 안전사용기준을 설정하고 있다. 작물별로 농약의 살포회수와 수확 전 최종 살포일수를 제한함으로써 안전 농산물 생산 및 생산된 농산물의 안전성을 확보하고 있다(Lee 등, 2005).

제주지역에서 2004년도 기준으로 전체 경지면적의 38%, 전체 농가수의 82%가 재배하고 있는 감귤은 영년생이고 동일한 장소에서 Life cycle를 반복하기 때문에 그 생육단계에 따른 비배관리, 수체관리를 해야 하며 재배 과정에서 많은 병충해가 문제시 되고 있다(Kim, 2002). 그중에서도 깍지벌레, 진딧물, 응애류 등의 방제가 가장 큰 문제로 나타나면서 감귤 재배 농가에서는 이에 대한 방제로 농약 사용이 증가되었고 잔류농약 허용기준을 초과하는 경우가 많아지게 되었다.

국립농산물품질관리원에서 감귤에 대한 잔류농약 분석은 2001년도부터 지속적으로 추진하여 검출 성분별로 dicofol 127건, tetradifon 67건, methidathion 48건으로 검출성분의 39.5%를 차지할 정도로 큰 비중을 차지하고 있다. 이에 따라 제주도 농약 판매처 2군데를 조사하여 2005년도 감귤에 사용한 농약 판매 순위를 알아본 결과 판매 순위 10위 이내에 있고 이중 잔류농약 검출건수가 많고 생

산단계 허용기준이 설정되지 않은 methidathion을 선정하였고, 유기 염소계 농약으로 잔류기간이 비교적 긴 편에 속하고 잔류농약 검출 빈도가 높은 농약인 dicofol과 tetradifon을 선정하였다. 현재 감귤에서의 dicofol, methidathion, tetradifon의 MRL은 1.0, 5.0, 2.0ppm이며 안전사용기준은 수확 전 15일, 30일, 14일로 등록되어 있지만 현행 작물에 대한 농약 잔류성 시험은 최종 살포 후 작물체 내에서 분해되어 감소되는 경향을 파악하여 반감기를 산출하지 않고 수확일을 기준으로 수확 전 살포일수에 따른 잔류량만을 조사하고 있다. 즉, 살포 후의 경시적인 잔류량을 감안하지 않은 채 수확 일에서의 잔류량만으로 농약등록의 기초 자료로 활용하기 때문에 생산기간 중의 잔류량 변화를 예측하기에는 부족한 감이 있다. 따라서 이러한 문제점들을 보완하고자 실제 재배기간 및 저장기간 중의 잔류량 변화조사를 통한 합리적인 회귀식과 반감기 산출로 잔류량의 변화를 예측하고, 이를 통한 실제 출하 전 검사시점인 수확 전 10일에서의 잔류량으로 출하시점까지의 잔류량 감소를 예측하는 것이 필요하다고 볼 수 있다 (Ko 등, 2004).

본 연구에서는 출하 전 안전한 감귤 생산의 기본 자료를 제공할 목적으로 온주밀감에서 검출빈도가 높거나 사용량이 많은 살충제를 중심으로 dicofol, methidathion, tetradifon을 선정하여 수확 60일전에 일괄 살포한 후에 경시적인 잔류량 변화를 조사함과 동시에 반감기를 산출했다. 또한 소비자들에게 잔류농약에 대한 안전성 불안 해소를 목적으로 수확 후 과육 및 과피의 잔류량 변화와 과피를 벗겨내는 동안에 손에 묻는 잔류량을 조사했다.

II. 재료 및 방법

1. 식물재료

식물재료로는 제주시 영평동에 위치해 있는 과수원에 일반 관행재배법으로 재배하고 있는 12년생 일남1호 온주밀감을 각 성분별로 5주씩 15주를 완전임의 배치하였으며 각 성분별로 3m의 완충대를 두어 교차오염의 영향을 배제하였다.

2. 시험농약 선정 및 살포

1) 시험농약 선정

실험에 사용한 농약은 국립농산물품질관리원 제주지원 안전성조사 결과 2001년부터 2007년까지 감귤 잔류농약 분석에서 검출빈도가 높아 농작물의 잔류성이 우려가 되는 dicofol, tetradifon과 감귤 재배농가에서 가장 문제시되고 있는 응애와 깍지벌레 방제에 많이 사용하는 농약인 methidathion을 우선 선정하였으며 해당 농약은 시중 농약 판매상에서 구입하여 실험에 사용했다.

Dicofol은 1955년 Rohm & Hass Co(美)에서 개발한 유기염소계 농약으로 이 실험에서는 동부한농화학(주)이 생산한 켈센 유제(42%)를 사용하였다.

Methidathion은 1966년 Ciba geigy에서 개발한 침투이행성의 유기인계 살충제로서 이 실험에서는 신젠타코리아(주)가 생산한 수프라사이드유제(40%)를 사용하였으며, tetradifon은 1954년 Philips-Roxan (Holland, 현 Solvay Duphar)에 의해 소개된 비침투성 유기염소계 살비제로 이 실험에는 신젠타코리아(주)가 생산한 테디온수화제(8%)를 사용하였다.

2) 농약 살포

농약 처리는 수확 60일전에 일괄적으로 농약 안전사용기준의 기준량에 따라 약액이 충분히 묻도록 살포했다. 처리시 해당 농약은 dicofol 1,000배 희석, methidathion 1,000배 희석, tetradifon 1,250배 희석했고 희석한 각 농약의 살포시 농도는 dicofol $420\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, methidathion $400\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, tetradifon $100\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 으로 했다.

농약 살포는 2006년 9월 23일 농약 사용지침서의 농약별, 작물별, 표준사용량을 준수해 단위 면적당 살포량으로 수동식 분무기를 이용해 적정량을 살포했다.

실험 기간 중의 일 평균 기온은 17.7°C 이며, 일 평균 습도는 57.3%이었으며 일별 온도 및 습도는 Appendix 1과 같이 전년도에 비해 이상상태를 나타내지 않았다.

Table 1. Registration status of pesticides used in this study.

Pesticides	Formulation	AI ^{z)} Content (%)	Standard dilution rate	Safe use standard		MRL ^{w)} ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
				PHI ^{y)} (day)	MNA ^{x)}	
Dicofol	EC ^{v)}	42	1,000	15	4	1.0
Methidathion	EC	40	1,000	30	2	5.0
Tetradifon	EC	8	1,250	14	6	2.0

z) active ingredient. y) pre-harvest interval. x) maximum number of application. w) maximum residue limits. v) emulsifiable concentrate.

3. 시료채취 및 보관

1) 과실의 시료채취

농약 살포 후 작물의 채취는 13회 이상, 초기농도의 75% 이상 소실되는 시점까지 시료를 채취했고, 본 실험에서는 출하가 완료되는 시점인 60일전 약제처리 2시간 경과 후(0일차)부터 1, 2, 3, 5, 7, 10, 15, 21, 29, 40, 50, 60일차에 동일 시간대에 채취했다.

각 처리구당 시료의 대표성이 확보될 수 있도록 20개 지점에서 5kg 이상씩 과실을 채취해 잘게 자르고 골고루 혼합한 후에 플라스틱 용기에 넣어 밀봉하고 시료분석 전까지 -40°C 이하의 초저온 냉동고에 보관했다.

2) 과육 및 과피 분석용 시료채취

약제처리 후 60일차에 과실을 일괄 채취하여 20°C 의 실온에서 통풍이 잘 되는 곳에 보관했다. 60일차를 출하 0일차로 하여 1, 3, 5, 8일차를 일차별로 과육과 과피를 구분하여 냉동 보관하였다.

3) 감귤의 과피를 벗겨낼 때 손에 묻는 양 측정을 위한 시료채취

감귤 섭취 시 과피를 벗겨 내는 과정에서 손에 묻는 잔류농약은 어느 정도 되는지 알아보기 위해 출하단계의 MRL과 같은 농도를 성분마다 각각 20개씩의 감귤에 살포한 후 실온에서 자연 건조시켜 3일간 그대로 방치한 후 사용했다.

2007년 9월 극조생 감귤을 채취하여 사전에 잔류농약분석을 실시하여 dicofol, methidathion, tetradifon 성분이 없음을 확인한 후 감귤을 흐르는 물에 씻고 acetone을 이용하여 농약 성분을 세척했고 정제된 깨끗한 증류수를 이용하여 씻은 후 통풍이 잘 되는 곳에 3일 두어 농약 성분을 최소화 했다. 3일 후에 이 시료에 각 성분별로 출하단계 MRL과 같은 농도의 농약을 stock solution을 제조해 뿌리고 3일 동안 통풍이 잘 되는 곳에 두어 껍질을 벗겨서 먹을 때 손에 묻는

농약 잔류량을 분석했다.

4. 잔류농약 분석

분석에 사용된 시약은 잔류농약 분석용 특급 시약을 사용하였고 표준품인 dicofol(순도 96.5%), methidathion(순도 99.0%), tetradifon(순도 98.0%)은 Dr. Ehrenstrofer사 제품을 사용하였으며 본 연구에 사용된 약제의 물리·화학적 특성은 Appendix 2, 3, 4와 같다.

1) 시험농약의 추출, 정제, 분석

식품공전 83번의 분석법에 따라 단성분 분석법을 준용해 다음과 같은 방법으로 추출, 정제, 분석했다(Fig. 1). 시료 1kg을 분쇄한 후 50g을 acetonitril 100ml를 가해 homogenizer 5,000rpm으로 2~3분간 균질화 했다. 여과지가 깔려있는 부호너 깔때기에 감압 여과하여 여액을 포화 NaCl수가 들어 있는 분액여두에 넣고 1분간 흔들어 섞고 1시간 동안 정치해 층 분리를 했다. 분액여두의 상등액 20ml를 플라스크에 취해 여액이 조금 남을 때까지 evaporater로 감압 농축 후 acetone:n-hexane=2:8 용액 2ml를 첨가한 후 voltex mixer해 플라스크 벽면의 농약을 모두 녹이고 SPE정제용 시료로 사용했다.

N-hexane 5ml, acetone/n-hexane(2/8, v/v)를 순차적으로 가해 cartridge(FL, 1g 6cc)를 활성화하고 시료 2ml를 loading한 다음 acetone/n-hexane(2/8, v/v) 5ml를 시험관에 용출시키고 용출액을 질소미세농축기를 이용해 완전 농축한 다음 최종 2ml로 GC/ECD로 Table 2와 같은 조건으로 기기분석 했다.

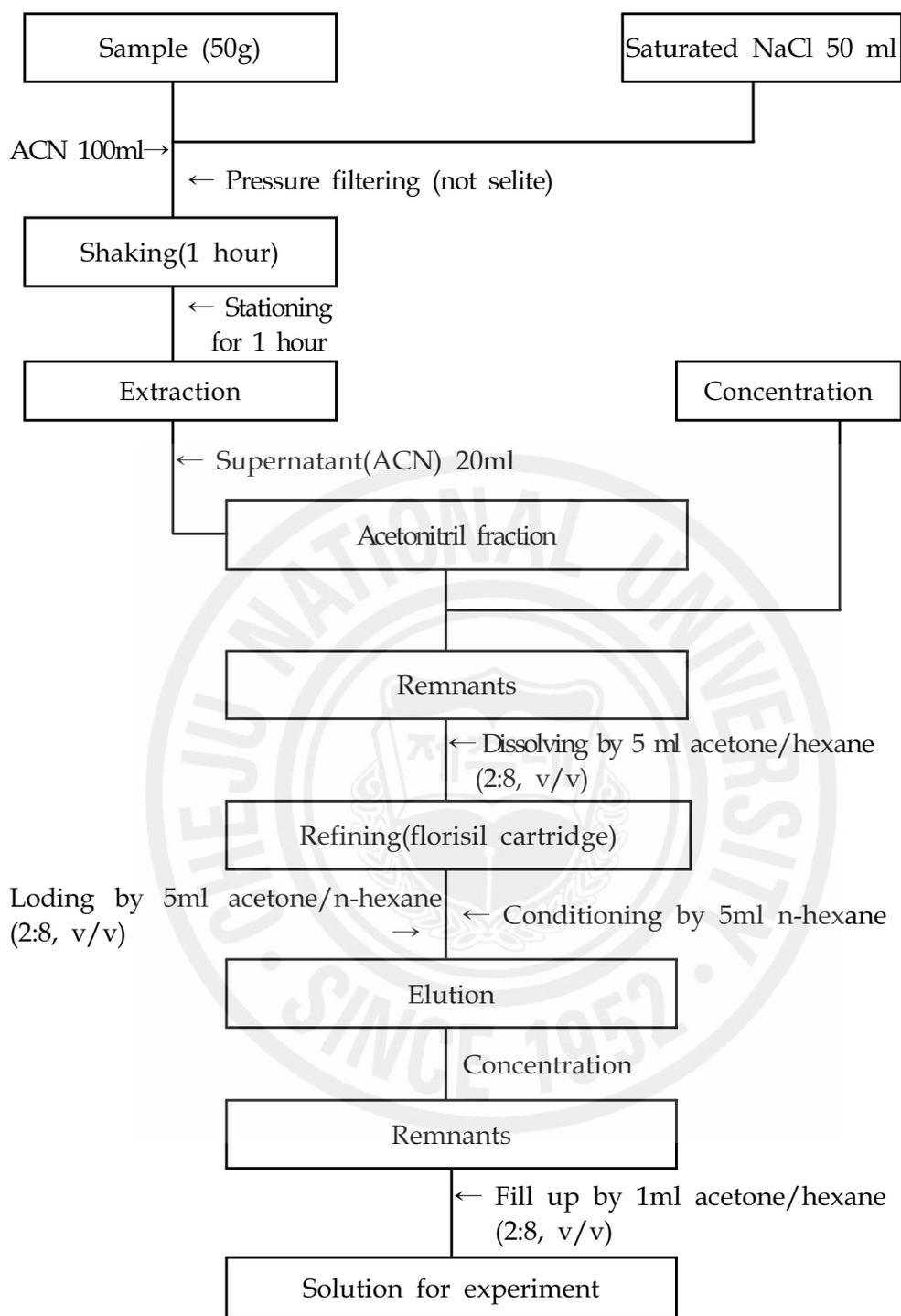


Fig. 1. Extracting and refining of pesticides before GC-ECD analysis.

2) 과실의 GC-ECD 분석

기기분석 조건은 주입기와 검출기의 온도를 250℃와 320℃로 했다. 분석에 사용된 컬럼은 과실의 농약 잔류량 및 손에 묻는 양 분석은 DB-5(30m×0.25mm I.d, 0.25 μ m film thickness) capillary column, 과육 및 과피 분석은 DB-17(30m×0.25mm I.d, 0.25 μ m film thickness) capillary column을 사용했다. 컬럼 및 오븐 온도는 80℃에서 시작하여 2분간 유지하고 분당 10℃씩 200℃까지 온도를 올린 후 다시 분당 2℃씩 220℃까지 올린 후 4분간 머무르고 다시 분당 10℃씩 올려 최종 300℃에서 4분간 유지했다. 전체 분석시간은 40분이었으며 carrier gas는 질소로 유속은 분당 1ml, make up gas도 질소를 사용하였으며 유속은 분당 29ml로 했다.

Table 2. Gas chromatography conditions for residue analysis of pesticides.

Instrument	Varian CP-3800			
Detector	Electron Capture Detector(ECD)			
Column	DB-5 (30 m × 0.25 mm I.d, 0.25 μ m film thickness)		DB-17 (30 m × 0.25 mm I.d, 0.25 μ m film thickness)	
Temperature	80 °C (2min)→10 °C /min→200 °C (0min)→2 °C /min→220 °C (4min)→10 °C /min→300 °C (4min)			
Gas flow rate	Carrier N2	1 ml/min,	Make up N2	29 ml/min
Sample size	1.0 μ l, split ratio 50 : 1			
Retention time	Dicofol	20.52min	Dicofol	14.16min
	Methidathion	22.74min	Methidathion	17.62min
	Tetradifon	32.90min	Tetradifon	24.72min

5. 시험 분석법 검증

1) 검출한계와 정량한계

여러 가지 농도의 dicofol, methidathion, tetradifon을 분석하여, GC-ECD 크로마토그램에서 signal noise의 3배 높이가 되는 피크의 농도를 LOD(Limit of detection)로 결정하고, LOD의 5배 이상의 농도를 LOQ(Limit of quantification)로 결정했다.

2) 표준물질의 검량선 및 회수율 시험

감귤의 3가지 성분에 대한 농도를 정량하기 위하여 $200\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 의 stock solution을 만들고 적절한 농도가 되도록 단계별로 희석하여 $1\mu\text{l}$ 씩 GC-ECD에 주입하여 나타난 chromatogram상의 peak면적으로 각 농약별 표준 검량선을 작성했고 (Fig. 3~5), 시험농약의 표준물질에 대한 크로마토그램은 Fig. 2에 나타냈다.

검량선식은 dicofol의 경우 $y=2663.5x+145.95$, methidathion $y=1685.5x-98.149$, tetradifon의 경우 $y=5425.9x-257.9$ 이었다. dicofol, methidathion, tetradifon의 검량선으로 부터 유의수준을 보여주는 결정계수 R^2 값은 0.9986, 0.9982, 0.9991로 높은 상관관계를 보였다.

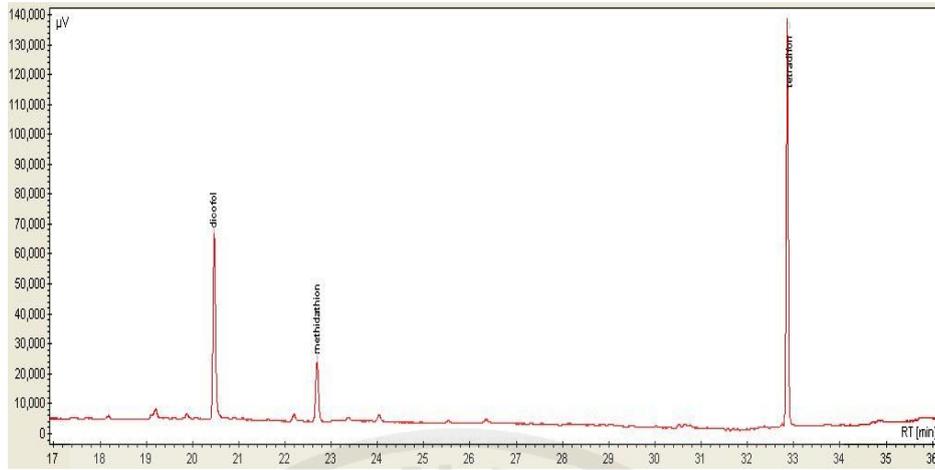


Fig. 2. Chromatogram of dicofol, methidathion, and tetradifon standard solution ($1.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) analyzed by gas chromatography.

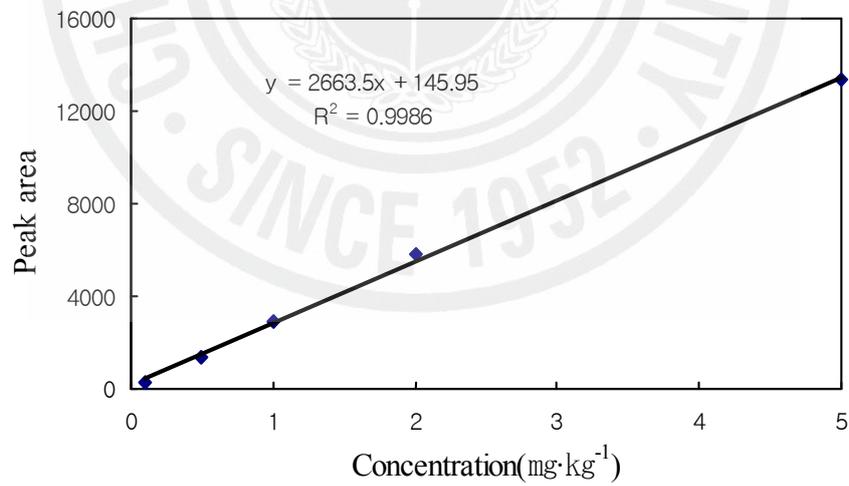


Fig. 3. Calibration curve of dicofol.

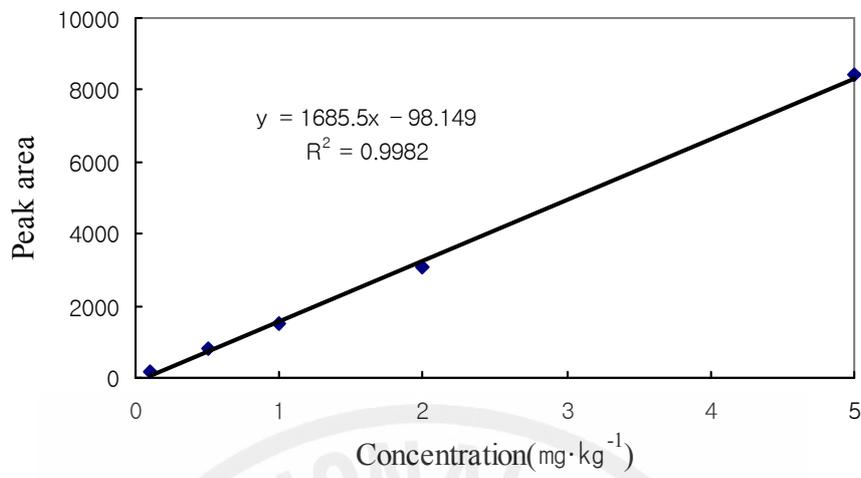


Fig. 4. Calibration curve of methidathion.

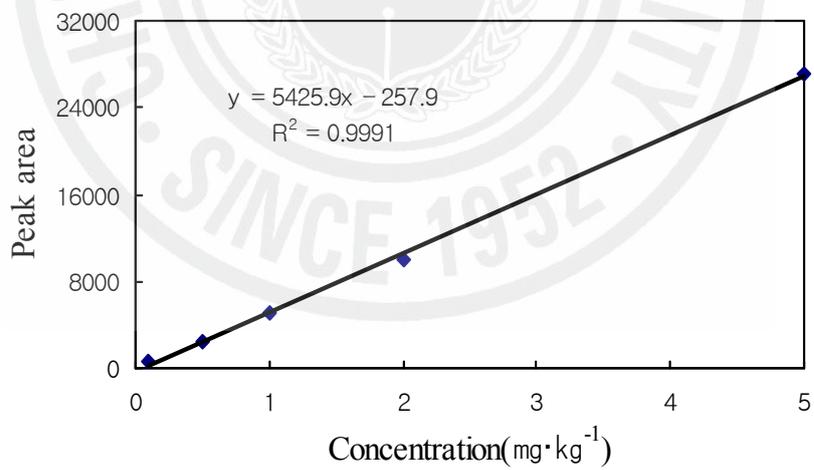


Fig. 5. Calibration curve of tetradifon.

분석법의 적합성 여부를 판단할 수 있는 근거가 되는 회수율 시험은 감귤 무처리구 시료에 성분별로 2개 수준의 표준물질을 각각 spiking 한 후 시료 분석방법과 동일하게 3반복 시험을 수행하여 각각의 회수율을 산출했다. 실험한 결과 각 성분별 회수율은 dicofol 90.2~108.8%, methidathion은 104.7~106.4%, tetradifon은 87.2~95.3%로 높은 회수율을 얻을 수 있었으며, 변이계수(C.V.)는 5.84%~11.37%로 나타났다. FDA(2001)에서는 회수율이 80~120%, 변이계수 20%내를 요구하고 있는데, 본 분석은 이들 범위 안에 드는 것으로 나타났다.

Table 4. Recovery and limit of detection (LOD) in the tested pesticides on 'Nichinan No.1' satsuma mandarin.

Pesticides	Recovery		LOD (mg · kg ⁻¹)
	Spiking level (mg · kg ⁻¹)	Recovery (%)±C.V.	
Dicofol	0.016	108.8±9.72	0.0016
	0.08	90.2±7.20	
Methidathion	0.1	106.4±5.84	0.01
	0.5	104.7±11.37	
Tetradion	0.16	95.3±6.32	0.016
	0.8	87.2±8.98	

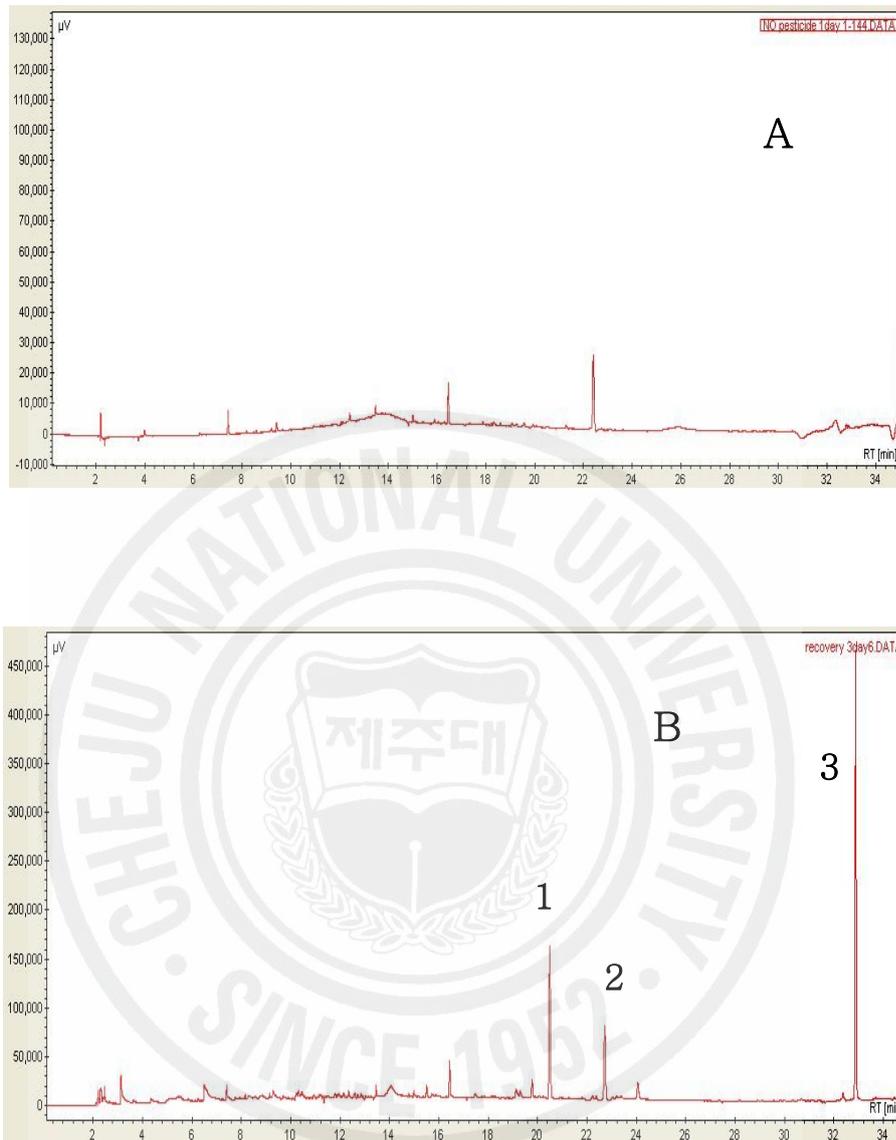


Fig. 6. Typical GC-ECD chromatograms of internal standard solution in sample of 'Nichinan No.1' satsuma mandarin.

A: control, B : recovery(1. diccofol, 2. methidathion, 3. tetradifon).

3) 분산분석표를 이용한 분석의 정확성 측정

시간의 경과에 따른 농약 잔류량의 상관관계를 나타내는 회귀 분석을 통해 두 변수간의 회귀 관계가 통계적으로 유의함을 설명하기 위해 분산분석을 하여 회귀식은 고도로 유의함을 할 수 있었다. 이 연구에서는 dicofol의 결정계수 0.9702, methidathion 0.9647, tetradifon 0.9089로 1에 거의 근접하고 있어 회귀선의 적합함을 알 수 있다.

대상작물	감귤											
일반명	dicofol											
No.	t_i	y_i	$\ln(y_i)$	t_i^2	$t_i \ln(y_i)$	$\ln(y_i)^2$	$\ln(Y_i)$	e_i	e_i^2	SST	SSt	
1	0	4,198	1,4347	0	0,0000	2,0583	1,2756	0,1591	0,0253	0,7463	349	
2	1	3,605	1,2823	1	1,2823	1,6443	1,2379	0,0444	0,0020	0,5063	313	
3	2	3,604	1,2821	4	2,5643	1,6439	1,2002	0,0819	0,0067	0,5060	279	
4	3	2,896	1,0634	9	3,1903	1,1309	1,1625	-0,0991	0,0098	0,2427	246	
5	5	2,734	1,0059	25	5,0294	1,0118	1,0871	-0,0812	0,0066	0,1893	187	
6	7	2,629	0,9667	49	6,7671	0,9346	1,0117	-0,0450	0,0020	0,1568	137	
7	10	2,469	0,9037	100	9,0368	0,8166	0,8986	0,0051	0,0000	0,1108	76	
8	15	2,172	0,7756	225	11,6347	0,6016	0,7101	0,0655	0,0043	0,0420	14	
9	21	1,691	0,5255	441	11,0359	0,2762	0,4839	0,0416	0,0017	0,0020	5	
10	29	1,076	0,0736	841	2,1332	0,0054	0,1823	-0,1088	0,0118	0,2472	106	
11	40	0,608	-0,4970	1,600	-19,8813	0,2470	-0,2324	-0,2646	0,0700	1,1402	454	
12	50	0,511	-0,6707	2,500	-33,5367	0,4499	-0,6094	-0,0613	0,0038	1,5414	980	
13	60	0,484	-0,7257	3,600	-43,5402	0,5266	-0,9864	0,2607	0,0680	1,6808	1706	
SUM	243	28,680	7,4202	9,395	-44,2841	11,3472	7,4219	-0,0017	0,2121	7,1119	4852,77	
AVER	18,69	2,206	0,5708	722,692	-3,4065	0,8729	0,5708	-0,0001	0,0168	0,5471	373,29	

회귀방정식			분산분석표					
$y = ae^{-bt}$	$\ln(y_i) = \ln(a) - bt$	$b = 0,0377$ $a = 3,5809$	독립변수	SS	df	MS	F	$F_{(1, 9, 0.01)}$
표본회귀방정식	$y = 3,5809e^{-0.0377t}$	$R^2 = 0,9702$	외생요인	0,2134	11	0,0194		
			총	7,1119	12			

Fig. 7. Qualitative analysis of variance in dicofol.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. Dicofol의 농약 잔류량 변화

1) 과실에서의 잔류량 변화

극조생 감귤 중 노지재배 포장에서의 dicofol의 잔류량 변화는 Fig. 8에 나타냈다. 농약 처리하여 2시간 경과한 후 시료 채취하여 분석한 결과 0일차의 잔류량은 $4.198\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 1일, 2일, 3일차에는 $3.605\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $3.604\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $2.896\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 이며 15일차에는 $2.172\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 21일차에는 $1.691\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 29일 $1.076\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 40일에는 $0.608\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 50일에는 $0.511\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 60일에는 $0.484\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 으로 48.3%, 59.7%, 74.4%, 85.5%, 87.8%, 88.5%로 감소하는 것으로 나타났다. 농약 살포 후 3일까지 31.0%로 급격히 감소하였으나 21일 이후부터 60일까지 39일 동안 28.8%의 감소율을 보여 시간이 경과 할수록 서서히 감소하는 것으로 나타났다. 작물의 농약 잔류성은 농산물 표면에 부착된 양에 의해 좌우되고 표면 부착성은 농약의 화학적 특성과 농산물의 표면적, 표면의 형태, 세척 방법, 살포 방법과 환경 조건 등에 의해 영향을 받는다고 보고하고 있다(Lee 등, 1997). 농산물에 침투한 농약 역시 미생물 및 효소에 의한 대사 작용을 받아 분해되는 등 여러 가지 요인으로 시간이 경과함에 따라 감소된다. 잔류량 감소는 광선에 의한 분해, 휘발, 강우, 식물체 분비물질에 의한 화학반응 분해, 식물체내의 미생물에 의한 분해, 가수분해, 기온 등에 기인한 것으로 알려져 있으나 극미량은 농작물 중에 계속 잔류되는 것으로 보고되고 있다(Choi 등, 2002; Howard, 1991; Hassall, 1982; McEwen 와 Stephenson, 1979).

이 결과로부터 구한 회귀방정식 $y = 3.5809e^{-0.0377x}$ ($r^2 = 0.9702$)이며 이들 회귀방정식으로부터 로그를 취해 직선 회귀식을 구하여 산출된 dicofol의 생물학적 반감기는 18.4일로 나타났다.

Dicofol은 물에 거의 녹지 않는 지용성으로 오렌지, 레몬, 감귤 등의 wax층에

다른 농약보다 장시간 잔류하고, 중성이나 알칼리성의 토양이나 수질에서보다 산성에서 더 오래 잔류하는 것으로 보고되어 있으며(EPA, 1999), 감귤은 일반적으로 산성상태(Kang 등, 2006; Park 등, 2004)로 dicofol의 지속성이 길 것으로 보고하고 있다(Jeong, 2007). Dicofol은 기준량을 살포하였을 때 초기 잔류량이 허용기준의 4배 이상 검출되어 농가들이 농약 살포시 농약 안전사용기준에 맞게 사용해야 하며 dicofol의 잔류농약 허용기준은 $1.0\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 으로 허용기준 이하로 감소하여 시장에 출하가 가능한 출하 가능 일을 산출한 결과 38.1일로 최소 39일 후에 출하가 가능한 것으로 나타났다.

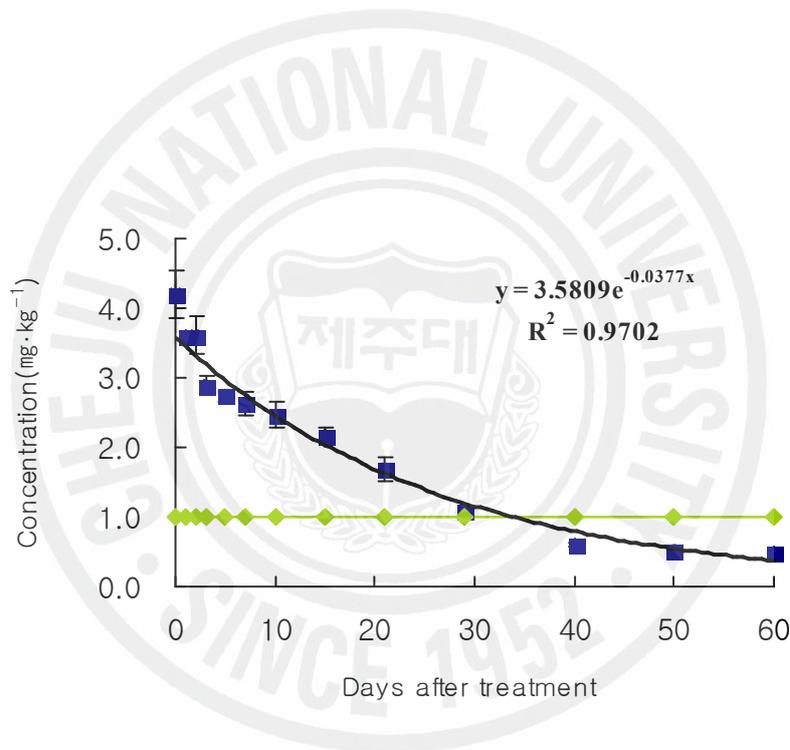


Fig. 8. Regression of dicofol residue on the number of day after treatment in 'Nichinan No.1' satsuma mandarin.

2) 과육 및 과피의 잔류량 변화

감귤의 과육과 과피를 분리한 잔류량 분석은 생산단계 감귤 분석과 동일한 방법으로 수행했다. 그 결과 저장 당일인 60일에 과피에는 $2.115\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 1일에는 $2.108\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 3일에는 $2.065\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 5일에는 $2.048\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 8일에는 $2.036\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 으로 나타났으며 과육에는 $0.0047\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $0.0046\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $0.0037\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $0.0035\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $0.0033\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 으로 저장일 부터 8일차의 과피의 잔류농약 감소율은 3.7%, 과육은 29.8% 감소하는 것으로 나타났다. 과피의 잔류농약 감소율보다 과육에서 잔류농약 감소율이 높았다.

Lee(1999)의 보고에 따르면 감귤은 가식부 75%, 과피 25%로 구성되어 있으며 이 결과를 토대로 감귤 전량을 분석한 결과가 과피에 잔류하고 있다고 가정했을 때 과피 잔류량을 100%라 한다면 감귤 분석 시료 50g 중 과피는 25%에 해당하며 무게는 12.5g 이 되고 이 과피가 분석 시료량 전량에 해당하는 50g 이 되기 위해서는 12.5×4 하여야 한다(Jeong, 2007). 따라서 잔류하는 농약 전량이 과피에 잔류한다면 전량 분석한 60일차의 잔류량 $0.484\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 에 4배를 한 $1.94\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 이 잔류한다고 추정할 수 있으며 이것을 순수한 과피의 분석 결과인 $2.115\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 과 비교하면 과피에는 총 잔류량의 109.0%가 잔류하는 것으로 추정할 수 있다. 이 결과는 과실 전체 무게의 25%를 차지하는 과피로 92%정도가 이행된다는 Lee(1999)의 보고와 유사하여 과육에는 농약이 거의 잔류하지 않고 과피에 잔류하고 있음을 알 수 있었고 감귤 중 껍질 벗기기에 의한 농약의 제거 효과는 43~100%로 평균 92%의 제거율을 보인다는 보고처럼 감귤은 과피를 벗겨내서 먹는다면 농약에 대한 우려는 없을 것으로 보인다.

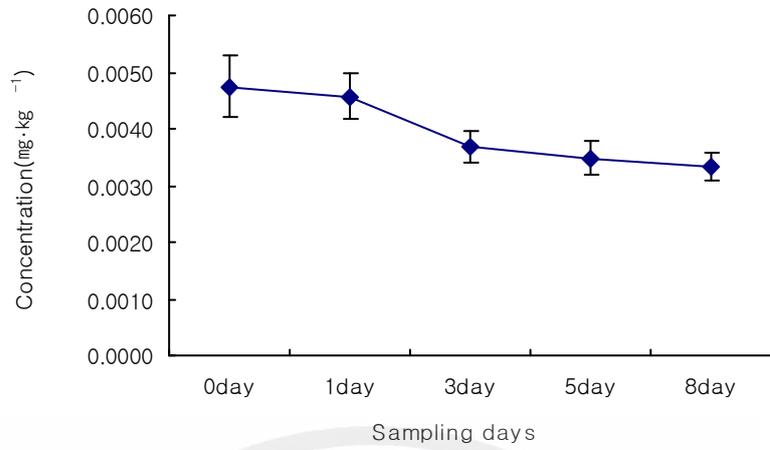


Fig. 9. Changes in residue of dicofol on fruit flesh as sampling days after 60 days treatment. Vertical bars indicate SE of the means (n=3).

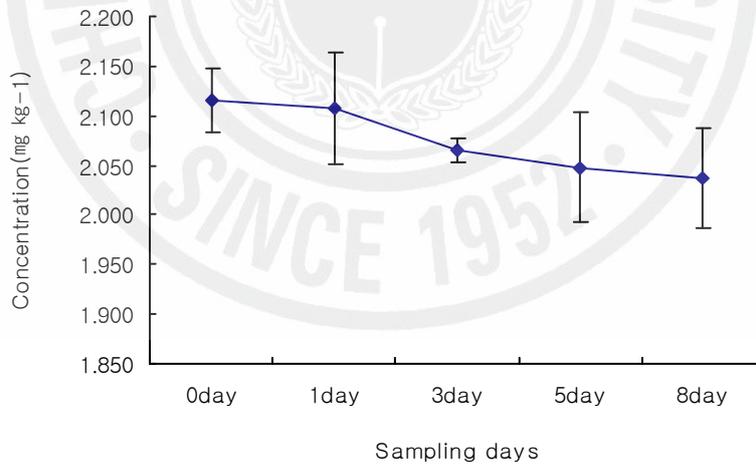


Fig. 10. Changes in residue of dicofol on fruit peel as sampling days after 60 days treatment. Vertical bars indicate SE of the means(n=3).

2. Methidathion의 농약 잔류량 변화

1) 과실에서의 잔류량 변화

극조생 감귤 중 노지재배 포장에서의 methidathion의 잔류량 변화는 Fig. 11에 나타냈다. 농약 처리 후 2시간 경과한 후 시료 채취하여 분석한 결과 기준일(0일차)의 잔류량은 $4.669\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 을 나타내었으며 1일, 2일, 3일차에는 $4.493\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $4.132\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $4.036\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 로 감소하고 있으며 3일차 때의 감소율은 13.6%이었으며 15일차에는 $2.604\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 21일차에는 $1.935\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 29일 $1.728\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 40일에는 $1.180\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 50일에는 $1.179\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 60일에는 $0.866\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 으로 서서히 감소하는 것으로 나타났다. 잔류농약은 15일차까지 44.2%가 감소한 반면 21일 이후에서 60일까지 39일 동안 22.9% 감소하여 시간이 경과 할수록 서서히 감소되는 것으로 나타났다. 농약 살포 후 40일차에는 74.8%가 감소되었고 수확이 완료된 60일에는 81.45%의 감소율을 보였다. 이 결과로부터 구한 회귀방정식은 $y=4.2231e^{-0.0282x}$ ($r^2= 0.9647$)이었고 이들 회귀방정식으로부터 산출된 methidathion의 생물학적 반감기는 24.6일로 나타났다. Koh 등(2002)의 보고는 감귤을 농약에 1분간 침지 후 상온 중 실내 보관하여 잔류량을 확인하였는데 약제처리 2개월 후에는 90.3%가 소실된 것으로 보고하고 있으며 본 연구에서도 약제처리 2개월 후 81.45%가 감소한 것과 큰 차이는 없는 것으로 보인다.

Methidathion의 잔류농약 허용기준은 $5\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 으로 본 실험에서 초기 농도는 $4.669\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 으로 허용기준 이하로 적합하였으나 만일 2배 많은 $9.338\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 으로 나왔다면 시장에 출하가 가능한 출하 가능일을 산출한 결과는 22.1일로 최소 23일 후에 출하가 가능한 것으로 나타났다.

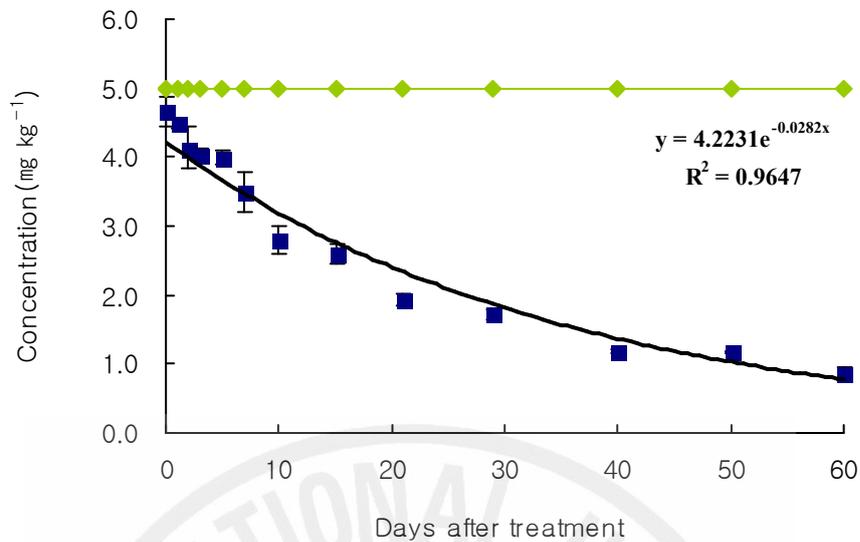


Fig. 11. Regrission of methidathion residue on the number of days after treatment in 'Nichinan No.1' satsuma mandarin.

2) 과육 및 과피의 잔류량 변화

감귤의 과육과 과피를 분리하여 methidathion 성분 분석은 생산단계 감귤 분석과 동일한 방법으로 수행하였다. 그 결과 저장 당일인 0일차에 과피에는 $3.638\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 1일에는 $3.398\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 3일에는 $3.043\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 5일에는 $2.940\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 8일에는 $2.213\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 으로 나타났으며 8일차 과피에서 농약 잔류량 감소율은 39.2%이고 과육에는 $0.0230\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $0.0157\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $0.0134\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $0.0130\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $0.0113\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 으로 나타났으며 8일차의 과육에서 농약 잔류량 감소율은 50.8%로 반 이상이 감소하는 것을 알 수 있었다.

잔류하는 농약 전량이 과피에 잔류한다면 전량 분석한 60일차의 잔류량 $0.866\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 에 4배를 한 $3.460\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 이 잔류한다고 추정할 수 있으며 이것을 순수한 과피의 분석 결과인 $3.638\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 과 비교하면 과피에는 총 잔류량의 105.1%가 잔류하는 것으로 추정할 수 있다. 유기인계 농약인 methidathion은 과피나 과육에

서 빠르게 감소하는 것으로 나타났으며 대부분의 농약은 과피에 잔류하고 있음을 알 수 있었다. 한편, Nagayama 등(1995)의 보고에서는 농약성분의 수용성이 클수록 과육으로의 이행이 용이하며 imazalil(이미다졸계), bitertanol(알콜계)과 같은 것은 과일의 저장기간이 길어짐에 따라 과육에서의 농약 잔류량이 높아져 간다고 하였으며 kim 등(2003)은 사과 생산단계별 잔류특성에서 chlorpyrifos는 사과 조직 속으로 거의 침투·이행하지 못하고 hydrophobic한 성질을 나타내는 사과의 표피 wax층에 유입되어 잔류하는 것으로 보고한 것과 같이 유기인계 농약성분은 잘 이행되지 않아 주로 껍질 부위에 많이 잔류한다고 하였다. Lee(1999)의 보고는 유기인계 농약 성분이 물만을 이용한 세척에 의해 상당한 수준으로 제거되고 세제로 세척하는 것은 일반적인 수세에 의한 것보다 평균 10% 가량 더 높고 표면이 매끈한 것보다는 거칠거칠한 것에서 그 효과가 좋다고 보고하고 있다.

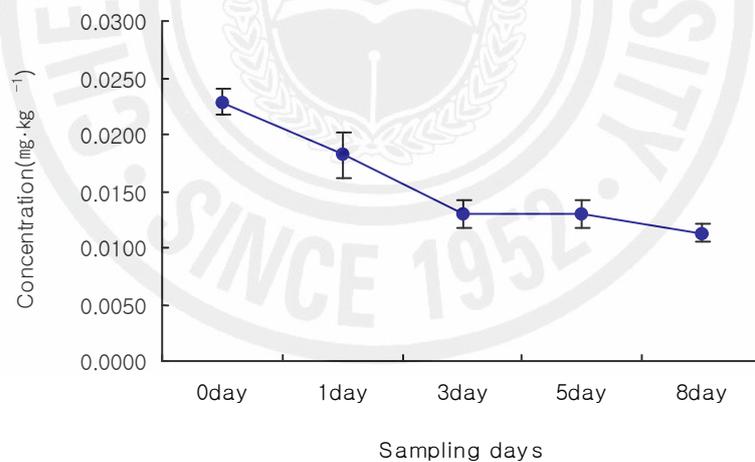


Fig. 12. Changes in residue of methidathion on fruit flesh as sampling days after 60 days treatment. Vertical bars indicate SE of the means(n=3).

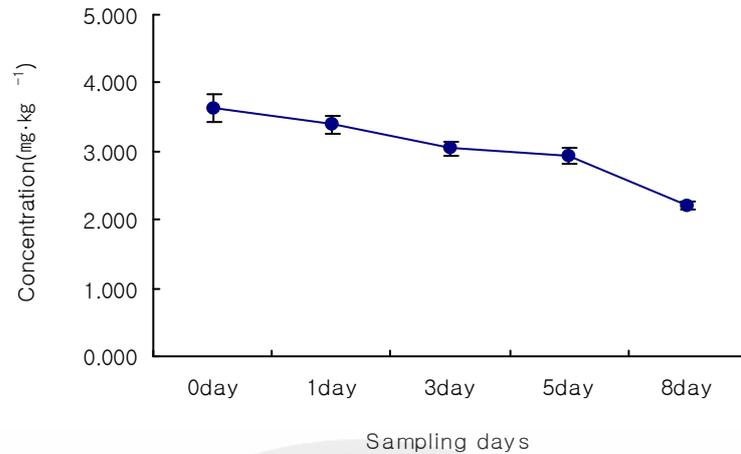


Fig. 13. Changes in residue of methidathion on fruit peel as sampling days after 60 days treatment. Vertical bars indicate SE of the means(n=3).

3. Tetradifon의 농약 잔류량 변화

1) 과실에서의 잔류량 변화

극조생 감귤 중 노지재배 포장에서의 tetradifon의 잔류량 변화는 Fig. 14에 나타났다. 농약 처리 후 2시간 경과한 후 시료 채취하여 분석한 결과 기준일(0일차)의 잔류량은 $0.876 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 을 나타내었으며 1일, 2일, 3일차에는 $0.858 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $0.721 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $0.678 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 으로 감소하고 있으며 3일차 때의 감소율은 22.6%이었으며 15일차에는 $0.417 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 21일에는 $0.345 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 29일에는 $0.288 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 40일에는 $0.228 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 50일에는 $0.212 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 60일에는 $0.194 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 으로 나타났다.

농약 살포 후 10일 경과시 45.8%로 급격히 많은 양이 감소하였으나 15일부터 60일까지 45일 동안 17.8%정도 감소하는 경향을 보여 농약 살포 초기에는 잔류량이 많이 감소하나 유기 염소계 농약이 식물 지방층에 축적이 되어 이후에는

서서히 감소하는 경향을 보였다. 최초 수확일인 농약 살포 후 40일 경과 시점에 서의 농약 감소율은 74.0%, 수확 완료일인 60일에는 77.6%로 나타났다. 이 결과로부터 구한 회귀방정식은 $y = 0.6915e^{-0.0249x}$ ($r^2 = 0.9089$)이었다. 이들 회귀방정식으로부터 산출된 tetradifon의 생물학적 반감기는 27.8일로 나타났으며 tetradifon은 Jeong(2007)의 보고에서 산과 알칼리에 의한 가수분해에 저항성이 있고 20℃ 실온에서 35일의 반감기를 보이는 것처럼 본 실험에서도 농약 분해 기간이 긴 것으로 나타났다.

Tetradifon의 잔류농약 허용기준은 $2\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 으로 본 실험에서 초기 농도는 $0.876\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 으로 허용기준 이하로 적합하였으나 만일 3배 많은 $2.628\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 으로 나왔다면 시장에 출하가 가능한 출하 가능 일을 산출한 결과는 10.9일로 최소 11일 후에 출하가 가능한 것으로 나타났다.

유기 염소계 살충제(Organochlorine Pesticides)는 식물과 동물의 지방질에 축적되기 쉬운 친지질성(lipophilicity)을 가지며 환경중 반감기가 수십 년이나 되는 난분해성(persistence)으로 어느 살충제보다도 살충력이 강하고 적용범위가 넓으며 싼값으로 대량 생산이 가능한 것 등 여러 가지 장점을 가지고 있는 한편 저항성 해충의 유발, 유용천적의 살해, 어류에 대한 독성, 인축에 대한 잔류독성 문제 등 많은 결점도 가지고 있으며 특히 농약잔류 면에서 심각한 사회문제로 대두되고 있다. 유기 염소계 농약은 독성이 강하진 않지만 약효의 지속성이 오래가기 때문에 농산물에 잔류하는 기간이 길다고 보고하고 있다(Chung 등, 2001).

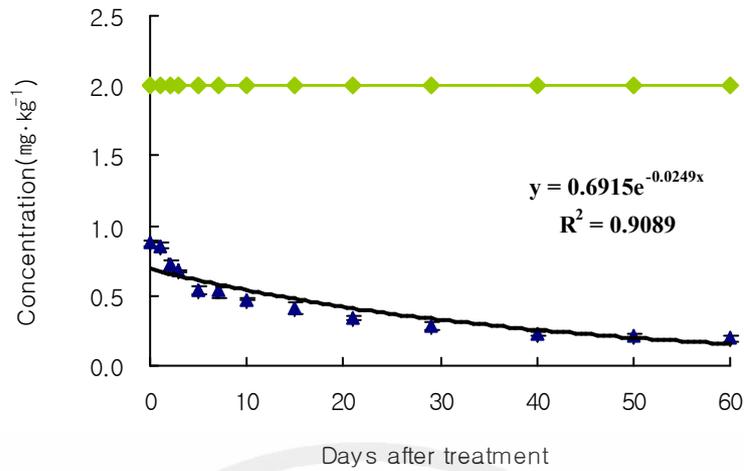


Fig. 14. Regrission of tetradifon residue on the number of days after treatment in 'Nichinan No.1' satsuma mandarin.

2) 과육 및 과피의 잔류량 변화

과육과 과피의 tetradifon 잔류량 분석은 생산단계 감귤 분석과 동일한 방법으로 수행하였다. 그 결과 저장 당일인 60일에 과피에는 $0.791\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 1일에는 $0.744\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 3일에는 $0.733\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 5일에는 $0.680\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 8일에는 $0.599\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 으로 나타났으며 과육에는 $0.0110\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $0.0101\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $0.0095\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $0.0066\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $0.0057\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 으로 8일차 과피에서 감소율은 24.3%, 과육은 48.2% 감소하였다. 이 결과 과육의 감소율은 50% 가량 되나 과피는 감소율이 적어 Jeong(2007)의 보고와 같이 분해에 매우 안정하여 분해율이 낮은 것으로 보여진다. 또한 잔류하는 농약 전량이 과피에 잔류한다면 전량 분석한 60일차의 잔류량 $0.194\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 에 4배를 한 $0.78\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 이 잔류한다고 추정할 수 있으며 이것을 순수한 과피의 분석 결과인 $0.791\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 과 비교하면 과피에는 총 잔류량의 101.4%가 잔류하는 것으로 추정할 수 있어 Lee(1999)의 보고와 유사한 결과를 보였다.

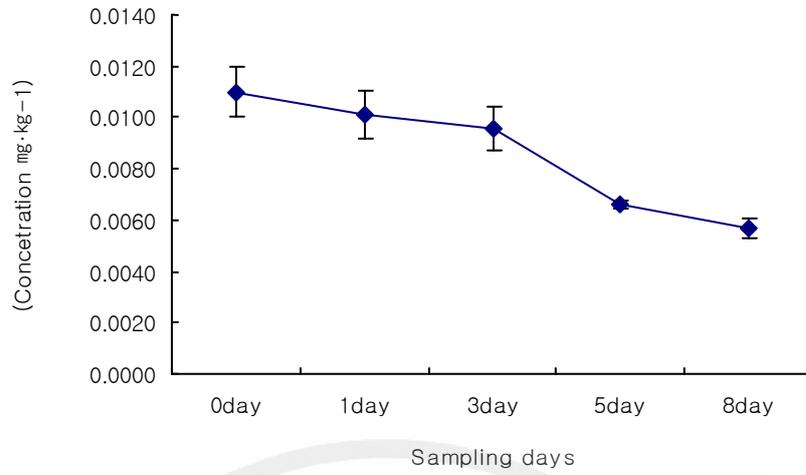


Fig. 15. Changes in residue of tetradifon on fruit flesh as sampling days after 60 days treatment. Vertical bars indicate SE of the means(n=3).

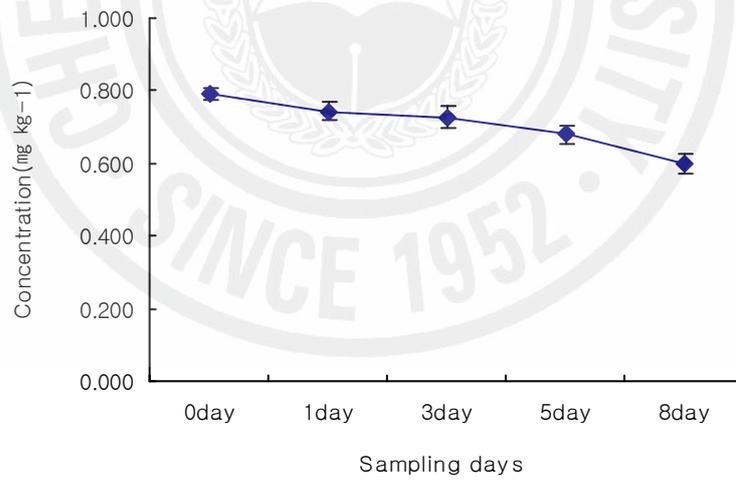


Fig. 16. Changes in residue of tetradifon fruit peel as sampling days after 60 days treatment. Vertical bars indicate SE of the means(n=3).

Table 4. Half-life of dicofol, methidathion and tetradifon in ‘Nichinan No.1’ satsuma mandarin.

Pesticides	Regression		Half-life (days)
	Equation	R ²	
Dicofol	$y = 3.5809e^{-0.0377x}$	0.9702	18.4
Methidathion	$y = 4.2231e^{-0.0282x}$	0.9647	24.6
Tetradifon	$y = 0.6915e^{-0.0249x}$	0.9089	27.8

Table 5. Distribution in residual pesticides 60 days after spray in ‘Nichinan No.1’ satsuma mandarin.

Pesticides	Concentration(mg · kg ⁻¹)		
	Whole(A)	Peel(B)	Ratio ^{a)}
Dicofol	0.484	2.115	109.2
Methidathion	0.866	3.638	105.1
Tetradifon	0.194	0.791	101.4

^{a)} Concentration ratio of pesticides in peel (=B/A × flesh ratio × 100)

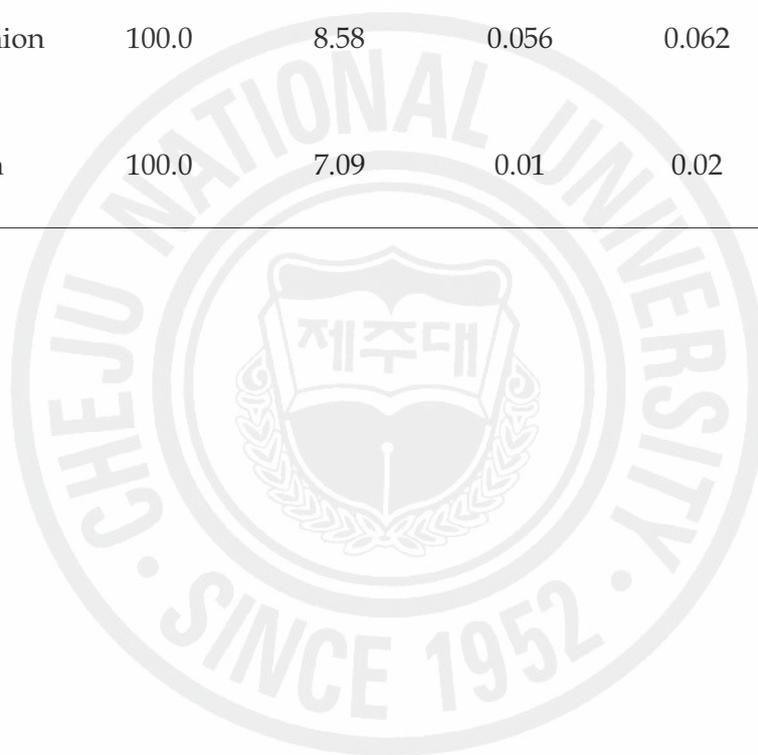
4. 감귤 과피 분리시 과피, 과육, 손에 묻는 잔류농약 분석

감귤은 껍질을 벗겨내고 먹는 과일로 앞서 분석한 과육과 과피의 잔류농약 분석에서 대부분의 농약은 과피에 잔류함을 알 수 있었으며 과피를 벗겨 낸다면 농약에 대한 우려는 없다고 판단되나 과피를 벗겨 내는 과정에서 손에 묻는 잔류농약은 어느 정도 되는 지에 대해 알기 위해 분석하였다. Dicofol은 과피에서 $0.1110\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 과육에서 $0.0010\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 손에 묻는 양 $0.0013\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 이 검출되었으며 methidathion은 과피에서 $0.429\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 과육에서 $0.0028\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 손에 묻는 양 $0.0031\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 이 검출, tetradifon은 과피 $0.142\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 과육 $0.0002\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 손에 묻는 양 $0.0004\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 이 검출되어 과피에서 대부분의 농약이 검출되었으며 그 다음은 과육에서보다 껍질을 벗겨 내는 과정에서 손에 묻어 나는 양이 더 많음을 알 수 있었다. 살포농도를 100으로 환산했을 때 농약의 검출량을 비교해보면 dicofol > methidathion > tetradifon이 11.1%, 8.6%, 7.1%순으로 검출되었고 잔류량이 많은 순으로 보면 과피 > 손에 묻는 양 > 과육 순으로 나타났다.

감귤은 껍질을 제거하여 먹는다면 농약에 대한 우려가 없다는 것을 소비자에게 알리는 효과가 있을 것이며 감귤 껍질을 한약재, 차 등으로 이용할 때는 농약 잔류량에 대한 세심한 주의가 필요하고 친환경인증 감귤의 껍질을 이용하는 것이 좋을 것으로 판단되며 껍질을 벗길 때 손에 묻는 농약의 양 또한 미미한 수준으로 나타났다.

Table 6. Residual ratio of pesticides in the peel, flesh, and hand in 'Nichinan No.1' satsuma mandarin.

Pesticides	Spiking level (%)	Residual ratio(%)			Natural reduction (%)
		Peel	Flesh	hand	
Dicofol	100.0	11.10	0.10	0.13	88.67
Methidathion	100.0	8.58	0.056	0.062	91.31
Tetradifon	100.0	7.09	0.01	0.02	92.88



IV. 적 요

본 연구는 농산물 안전성조사 자료로 활용하기 위한 기초 자료로 제시하고자 온주밀감 '일남1호'를 대상으로 생산단계에서 유기인계 1종, 유기염소계 2종의 농약에 대한 경시적인 잔류량 변화를 조사함과 동시에 생물학적 반감기를 산출했다. 또한 소비자들에게 잔류농약에 대한 안전성 불안 해소를 목적으로 수확 후 과육 및 과피의 잔류량 변화와 과피를 벗겨내는 동안에 손에 묻는 잔류량을 조사했다.

1. 생산단계에서의 농약 잔류량 실험에서 시험 농약별 잔류량의 변화는 수확 60일전에 기준량을 살포하여 3종의 농약 중 2종은 MRL을 초과하지 않았으나 dicofol은 MRL을 초과하는 것으로 나타났다. 수확 60일전 농약을 살포하여 최초 살포일로부터 dicofol은 88.5%, methidathion은 81.5%, tetradifon은 77.6% 감소하였다. 이들 농약은 10일차까지 많은 양이 감소되었으나 시간이 경과 할수록 서서히 감소되었다. 각각의 회귀방정식으로 산출한 생물학적 반감기는 dicofol 18.4일, methidathion 24.6일, tetradifon 27.8일로 나타났다.

2. 감귤의 부위별 농약 잔류량을 분석한 결과 과피에서 dicofol은 전체 잔류량의 99.8%, methidathion은 99.4%, tetradifon은 98.6%가 잔류하여 감귤의 농약 잔류량은 과피에서 98%이상이 검출되어 껍질 벗기기만으로 많은 양의 농약이 제거됨을 알 수 있었다.

3. 감귤의 껍질을 제거하면서 손에 묻는 농약 잔류량 분석 결과는 과피 > 손에 묻는 양 > 과육의 순으로 검출되었으며 대부분의 농약은 과피에서 검출되었고 손에 묻는 양과 과육에서 검출된 양은 극히 미미한 수준이었다.

V. 참고문헌

- Choi, K.I., K.Y. Seong, T.G. Jeong, J.H. Lee, J.H. Hur, K.Y. Ko, and K.S. Lee. 2002. Dissipation and removal rate of dichlofluanid and iprodione residues on greenhouse cherry tomato. *J. Kor. Environ. Agr.* 21(4):231-236.
- Chung, R.P., M.K. Choi, H.G. Yeo, and M.Y. Chun. 2001. Seasonal variations in the concentration of persistent organochlorine pesticides in atmosphere. *J. Kor. Environ. Agr.* 20(2):79-85.
- EPA. 1999. Dicofol. *Pesticides news*, 43:20-21.
- FDA. 2001. Guidance for industry bioanalytical. Method validation. CEDR.
- Hassall, K.A. 1982. *The chemistry of pesticides*. Macmillan Press, Hong Kong.
- Howard, P.H. 1991. *Pesticides handbook of environmental fate and exposure data for organic chemicals*. Chelsea, Lewis Publishers, MI.
- Jeong, Y.M. 2007. Studies on the changes of pesticide residues during storage of citrus fruit and kiwi fruit. PhD. Diss., Graduate School of Chosun Univ. Gwangju.
- Kang, J.Y. and K.P. Kim. 2006. An analysis of the value of mandarine quality characteristics. *J. Kor. Food Marketing*. 23(3):71-86.
- Kim, H. 1995. A study on the evolution directions of development policy for environmentally conscious agriculture. *J. Kor. Agr. Econ.* 36(1):1203-1228

- Kim, H.S. 2002. Effect of materials for microbially-fermented compost on soil microorganisms and fruit quality of satsuma mandarin on sustainable orchard. MsD. Diss., Graduate School of Cheju National Univ. Jeju.
- Kim, Y.S., J.H. Park, J.W. Park, Y.D. Lee, K.S. Lee, and J.E. Kim. 2003. Residue levels of chlorpyrifos and chlorothalonil in apples at harvest. J. Kor. Environ. Agr. 22:130-136.
- Ko, K.Y., K.H. Kim, and K.S. Lee. 2004. Residual pattern of procymidone and chlorothalonil in grape during the period of cultivation and storage. J. Kor. Environ. Agr. 23(1):47-51.
- Koh, S.H., G.T. Hyun, and C.H. Lee. 2002. Determination of residual methidathion, chlorpyrifos in citrus. Jeju Institute of Public Health and Environment Research Bulletin 13:53-64.
- Lartiges, S.B. and P.P. Garrigues. 1995. Degradation kinetic of organophosphorus and organonitrogen pesticides in different waters under various environmental conditions. Environ. Sci. Technol. 29:1246-1254.
- Lee, H.D., Y.B. Ihm, H.Y. Kwon, J.B. Kim, K.S. Kyung, C.S. Kim, B.Y. Oh, G.J. Im, and J.E. Kim. 2005. Dissipation pattern of pesticide residues in/on different varieties of lettuce applied with foliar spraying under greenhouse condition. J. Kor. Soc. Pestic. Sci. 9(4):354-358.
- Lee, M.G. 1999. Computation of residue limit of organophosphorus pesticides in functional foods from citrus fruit peels. J. Kor. Environ. Agr. 18(4): 349-354.

- Lee, M.G. and S.R. Lee. 1997. Reduction factors and risk assessment of organophosphorus pesticides in Korean foods. *J. Kor. Soc. Food Sci. and Tech.* 29(2):240-248.
- McEwen, F.L. and G.R. Stephenson. 1979. *The Use and Significance of Pesticides in The Environment*. John Wiley and Sons, New York.
- Nagayama, T., M. Kobayashi, H. Shioda, M. Ito, and Y. Tamura, 1995. *J. Japan. Food Hyg. Soc.* 36:383-392.
- Park, W.P., J.H. Jung, S.H. Cho, and C.H. Kim. 2004. Quality characteristics of unshiu orange and pear packaged with paper incorporated with antimicrobial agents. *J. Kor. Soc. Food Sci.* 33:1715-1719.
- Seong, K.Y., K.I. Choi, M.H. Jeong, J.H. Hur, J.G. Kim, and K.S. Lee. 2004. Residues and half-lives of bitertanol and tebuconazole in greenhouse-grown peppers. *J. Kor. Soc. Agric. Chem. Biotechnol.* 47(1):113-119.

VI. 감사의 글

여러 면에서 부족한 제게 격려와 아낌없는 가르침으로 이 논문이 완성되기까지 이끌어 주신 한상헌 지도교수님께 깊은 감사를 드립니다.

또한 논문 심사과정에서 좋은 논문이 될 수 있도록 방향을 제시해주신 문두길 심사위원장님과 세심한 검토를 해주신 송관정교수님께 머리 숙여 감사드리고 항상 가까이에서 많은 조언을 해주신 강훈 교수님, 박용봉 교수님, 소인섭교수님께도 진심으로 감사드립니다.

바쁜 업무 중에도 학업을 계속할 수 있도록 도와주신 제주농산물품질관리원 방해룡 지원장님, 곁에서 응원과 격려를 해 주신 이창보 출장소장님, 항상 용기와 도움을 주시는 강용헌 품질관리과장님께 감사드리고, 학문적으로 어려움이 닥칠 때 마다 문제를 해결해 주신 전남농산물품질관리원 조사분석과 정양모 과장님, 시험연구소 최규일 선생님, 전북농산물품질관리원 최종경 연구사님, 농산물품질관리원 유순환 사무관님, 배혜리, 김재곤 선생님께 고마움을 전합니다.

특히, 연구기간 2년 동안 논문이 완성 될 수 있도록 여러 면에서 많은 도움을 준 안전성분석실 임봉수 선생님과 학문의 길로 들어설 수 있게 해주신 친환경보타리영농조합법인 김형신 선생님께 진심으로 감사드립니다. 그리고 곁에서 항상 응원해주신 제주농산물품질관리원 직원분들께도 감사드립니다.

늦게 공부 시작한다고 했을 때 아무 말 없이 뒷바라지 해준 남편과 엄마 역할 제대로 해주지 못해 항상 미안한 우리 딸 지원이와 아들 준석이에게 고마움과 사랑을 전하고 싶습니다.

항상 제게 큰 버팀목이 되주시는 친척 아버님, 어머님, 공부한다고 정신없어 집안일도 제대로 못 챙기는 못난 며느리인데도 예쁘게만 봐주시는 시아버님, 어머님께 진심으로 고마움을 느끼고 저를 아는 모든 분들과 이 기쁨을 함께 나누고 싶습니다.

Ⅶ. 부 록

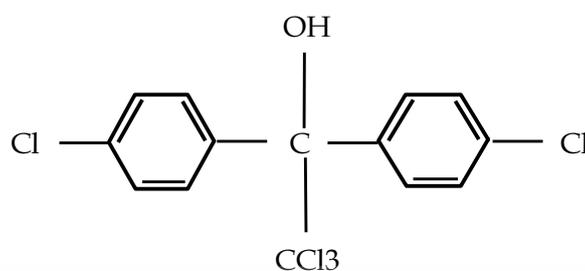
Appendix 1. Conditions of weather during this experiment.

Date	Average air temperature(°C)	Average humidity(%)	Rainfall(mm)
September 23	20.4	60.3	
24	19.9	58.4	
25	19.5	61.1	
26	20.6	63.8	
27	20.8	60.0	0.5
28	20.7	54.8	
29	20.3	55.5	
30	20.8	65.6	
October 1	20.4	65.9	1.0
2	20.7	63.8	
3	19.8	63.8	
4	20.2	64.6	
5	20.6	60.6	
6	20.1	54.6	
7	21.1	56.4	
8	21.3	56.1	
9	21.0	56.0	
10	21.3	56.9	
11	21.6	59.6	
12	20.2	62.9	
13	20.2	61.6	
14	20.6	69.1	
15	20.8	55.6	
16	21.5	57.6	
17	20.9	66.1	
18	20.5	55.8	
19	21.8	64.0	0.2
20	20.3	69.6	6.5
21	21.4	61.8	
22	20.0	72.0	11.0
23	17.7	60.8	0.1

Date	Average air temperature(°C)	Average humidity(%)	Rainfall(mm)
October 24	18.0	60.3	
25	19.1	55.4	
26	18.7	69.6	0.5
27	16.8	64.9	0.0
28	15.8	61.5	
29	18.3	58.5	
30	17.5	60.8	
31	17.5	55.5	
November 1	17.3	56.5	
2	17.8	55.4	
3	17.1	49.6	
4	18.6	59.8	7.0
5	19.9	58.4	
6	15.0	53.4	0.5
7	12.2	49.5	0.1
8	16.2	51.6	
9	20.6	53.9	
10	18.3	72.8	0.0
11	14.0	54.0	1.0
12	12.1	50.6	
13	17.1	56.6	
14	14.1	50.3	
15	15.1	44.9	
16	12.3	43.8	
17	12.8	45.1	0.0
18	13.6	70.3	7.5
19	14.6	71.1	5.5
20	13.6	59.1	0.5
21	13.0	48.9	
22	14.5	64.6	

Appendix 2. Physico-chemical properties of dicofol

Dicofol



IUPAC Name 2,2,2-trichloro-1,1-bis(4-chlorophenyl)ethanol

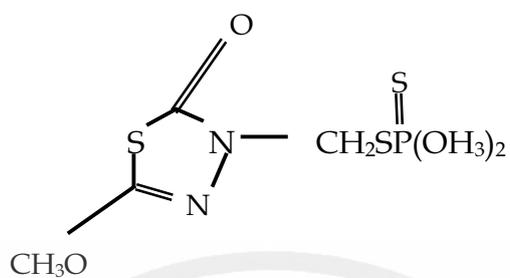
M.f C₁₄H₉Cl₅O

Mol. Wt. 370.5

M.p 78.5~79.5℃

Appendix 3. Physico-chemical properties of methidathion.

Methidathion



IUPAC Name

S-2,3-dihydro-5-methoxy-2-oxo-1,3,4-thiadiazol-3-ylmethyl O,
O-dimethyl phosphorodithioate

M.f

C₆H₁₁O₄PN₂S₃

Mol. Wt.

302.33

M.p

39~40°C

V.P

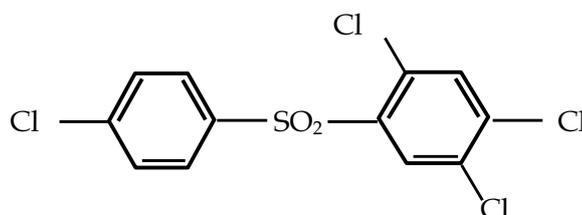
2.5×10⁻⁴ Pa (20°C)

Solubility

240mg · kg⁻¹(25°C) in water, 150g · kg⁻¹ in ethanol,
670g · kg⁻¹ in acetone, 720g · kg⁻¹ in toluene (25°C)

Appendix 4. Physico-chemical properties of tetradifon.

Tetradifon



IUPAC Name	4-Chlorophenyl, 2,4,5-Trichlorophenyl sulfone
M.f	C ₁₂ H ₆ Cl ₄ O ₂ S
Mol. Wt.	356.1
M.p	148~149°C
V.P	3.2×10 ⁻⁸ Pa (20°C)
Solubility	200mg · kg ⁻¹ (50°C) in water, in ethanol, in alcohol, in dioxan, in chloroform, in benzen
