Kor. J. Food Hygiene 7(1), 23-28 (1992)

전남지역 복숭아중의 농약잔류에 관한 조사연구

김영국 · 오금순 · 송병준 · 박종태 · 김순천 · 박재홍
전라남도 보건환경연구원 농축산물분석과

Study on the Pesticide Residues in Peaches in Chonnam Province

Young-Gook Kim, Guem-Soon Oh, Buyng-Jun Song, Jong-Tae Park, Sun-Cheon Kim and Jae-Hong Park
Department of Agricultural Products and Animal Husbandry Products Anaysis, Health and Environment Institute of Chollanam-do, Kwangju

ABSTRACT－This study was to investigate the pesticide residues in peaches collected from major cultivation area in Chonnam province, and also to evaluate pesticide residues by washing, peeling and storage. The bulk of pesticides were not detected in any peach samples except that TPN(Chlorothalonil), Diazinon and Fenitrothion found with low residue levels in three samples. The effect washing, peeling and storage on residue levels of TPN and Diazinon was measured. By washing the peaches with tap water, the residues were removed 63.5～66.5% of the TPN and almost all of the Diazinon in the peaches. By peeling the peaches with cutter, the residues of the TPN and Diazinon were almost removed. After two weeks storage, lots of TPN and Diazinon in the peaches were removed in the case of both without treatment and with washing process compared to fresh peaches. There are, however, all the difference in Diazinon residues between storage peaches and freshly picked ones.

Keywords□Peaches, Pesticide, Residues, TPN and Diazinon

농업 생산에 이용되는 농약은 병해충 및 잡초의 효율적인 방제에 필수 불가결한 농업자재로서 농약이 갖는 유익성은 매우 높이 평가되어 왔지만, 다른 한편으로는 대부분의 농약은 유기합성화학 물질이므로 유익성 못지 않게 정도의 차이는 있으나 독성 등 유해성도 아울러 지니고 있다. 특히 식품중의 농약의 잔류가 식품위생상 커다란 문제가 되고 있어서 농약의 안전성에 관한 식품의 잔류문제에 대해서도 현재 관심이 높아지고 있으며 나라마다 농약을 등록할 때에는 대상 작물과 사용시기, 사용량, 그리고 회수 등에 대한 안전사용기준이 정해지고 있는 실정이다.[1] 그러므로 농작물에 농약이 오염되는 것을 피하기 위하여 올바른 농약의 선택, 사용방법 뿐만 아니라 농작물중의 잔류농약에 관한 실태조사나, 섭취하기 전에 잔류농약의 제거를 위한 가공방법 연구도 중요한 과제로 사료되고 있다. 잔류농약과 관련하여 국내에서는 최근까지 실태조사에는 비교적 많은 실험, 연구가 수행되어 왔으나[2-7] 생산된 농산물의 농약오염, 특히 조리, 가공중에 일어나는 분해 또는 제거효과에 대한 실험적 결과는 그렇게 많지 않다.[8,11] 따라서 본 연구에서는 91년도산 복숭아를 전남지방의 주요 재배단지에서 출하기에 채취하여 농약잔류량을 조사하였으며 아울러 수세 및 탈피 그리고 저장중의 농약잔류량의 변화를 고찰하고자 하였다.

Received for publication 19 April, 1992
Reprint request: Dr. J.T. Park at the above address

재료 및 방법

시료 채취－나주시 송현동, 곡성군 오곡면, 화순군

Table 1. Gas chromatographic operating conditions for analysis of each pesticide

Pesticide	Organo-chlorine pesticide	Organo-phosphoric pesticide	Carbamate pesticide
Model	Varian Model 3400		
Detector	ECD	TSD	TSD
Column	DB-1 Capillary, 0.25 mm×30 m		
Carrier gas	Nitrogen, purity 99.9999%		
Flow rate, ml/min	25	25	25
Air, ml/min	–	175	175
Hydrogen, ml/min	–	4.5	4.5
Column temp. ℃	190 (constant)	180 5 min	180 (constant)
Final col. temp. ℃	240, 30 ℃/min		
Injector temp. ℃	210	250	250
Detector temp. ℃	240	270	270
Attenuator	64	16	16
Chart speed, cm/min	0.5	0.5	0.5
Split ratio	100 : 1	100 : 1	100 : 1
Sample size, μl	1.0	1.0	1.0

능주면, 나주군 금천면의 4개 지역에서 생산된 복숭아를 각각 4점씩 총 16점의 시료를 91년 7~8월에 걸쳐 채취하였다.

조사대상농약－유기염소제 농약으로는 αBHC, βBHC, γBHC, DDT, DDE, DDD, Aldrin, Dieldrin, Endrin, Captan, Captafol, Chlorothalonil 및 Dicofol을, 유기인제 농약으로는 Dimethoate, Diazinon, Fenitrothion, Fenthion, Parathion, Malathion, Phenthoate, EPN이었으며, 카바메이트제 농약으로는 Carbaryl, Isoprocarb 및 Carbofuran을 조사대상 농약으로 하였다.

실험방법－시료중의 잔류농약 분석은 유기염소제 및 유기인제의 경우 보사부 식품공전 잔류농약 분석법[9]에 따라 Acetone으로 추출, Hexane으로 분리한 후 정제 과정을 거친 다음 Florisil을 이용한 column chromatography 방법으로 정제한 후 5 ml로 농축하여 GC에 주입하였으며, 카바메이트제 농약은 金等[10]이 보고한 Acetone-Methanol-Isopropyl alcohol을 추출용매로 사용하여 응고제 및 산화제 처리한 후 Florisil column chromatography로 정제과정

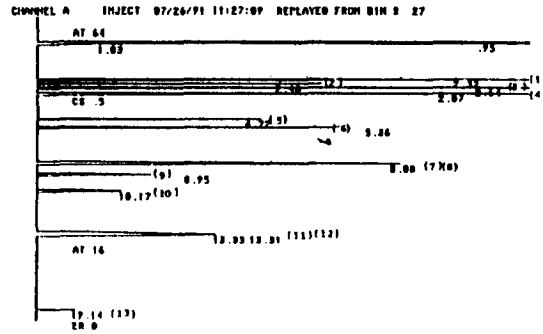

Fig. 1. ECD chromatogram of 13 organochlorine pesticide standards by DB-1 capillary column. (1) αBHC, (2) γBHC, (3) βBHC, (4) TPN, (5) Aldrin, (6) Captan, (7) Dieldrin, (8) DDE, (9) Endrin, (10) DDD, (11) DDT, (12) Captafol, (13) Dicofol

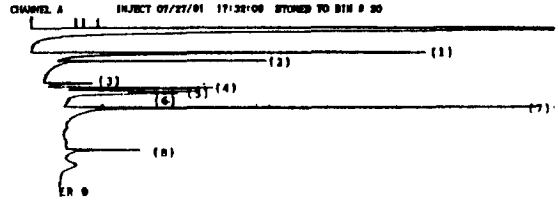

Fig. 2. TSD chromatogram of eight organophosphoric pesticide standards by DB-1 capillary column. (1) Dimethoate, (2) Diazinon, (3) Fenitrothion, (4) Malathion, (5) Fenthion, (6) Parathion, (7) Phenthoate, (8) EPN

을 거친 다음 GC에 주입하여 크로마토그램을 얻었다.

결과 및 고찰

각 농약의 GLC 분리－Electron Capture Detector (ECD) 및 Thermionic Specific Detector(TSD) 검출기로 분석한 잔류농약 표준품들의 chromatogram은 Fig. 1, 2 및 3과 같으며, DB-1 Capillary column에서의 각 농약의 머무름시간(retention time) 및 표준품 농도는 Table 2와 같다.

복숭아중의 잔류농약 실태－전남지방의 주요 복숭아 산지인 4개지역(나주시, 화순군, 곡성군, 나주군)에서 각 4개 지점씩 선택하여 채취한 총 16점의 복숭아들에 대한 잔류농약의 분석 결과는 Table 3과 같다. 13가지 유기염소제 조사 대상 농약중 TPN(Chloro-

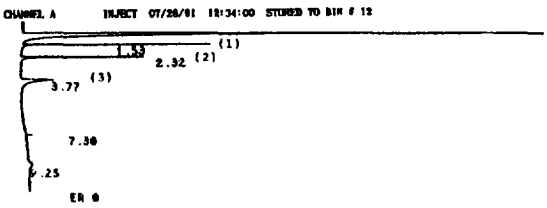

Fig. 3. TSD chromatogram of three carbamate pesticide standards by DB-1 capillary column.
(1) Isoprocarb, (2) Carbofuran, (3) Carbaryl

thalonil, Daconil)만이 화순군 2번, 곡성군 2번 및 나주군 4번의 복숭아에서 각각 0.004~0.02 ppm씩 검출되었을 뿐 다른 농약은 검출되지 않았다(껍질 및 씨를 제거한 복숭아). 이 TPN 농약은 92년부터 시행되는 보사부 고시 적용 대상 농약으로서, 복숭아에서의 잔류 허용기준(Maximum Residue Limits : MRL)은 1 ppm 이하로 설정되어 있다. 유기인제의 8가지 조사대상 농약에서는 Diazinon 및 Fenitrothion만이 화순군 2번, 곡성군 2번 및 나주군 4번의 시료에서 각각 trace 검출되었으며 다른 농약은 전혀 검출되지 않았다. 한편 카바메이트제 농약으로서 분석한 Carbaryl, Isoprocarb 그리고 Carbofuran은 어느 시료에서도 검출되지 않았다. 이들 검출한 시료중의 농약 잔류량을 보면 trace-0.02 ppm으로서 우리나라나 일본에서 설정한 잔류허용기준(MRL)의 1/50~1/1000 범위로 매우 낮은 수준이었다.

탈피, 수세 및 저장에 의한 농약의 잔류량 변화—복숭아에서의 잔류농약 실태를 조사한 후 TPN 및 Diazinon이 모두 검출된 화순군 2번 및 나주군 4번의 복숭아들에 대해서 수세, 탈피 그리고 저장에 의한 농약의 잔류량 변화를 조사하였다.

수세 및 탈피에 의한 TPN 및 Diazinon의 잔류량 변화 : 수세 및 탈피에 의한 TPN 및 Diazinon의 잔류량의 변화를 측정한 결과는 Table 4와 같다. 수세 및 탈피를 하지 않은 복숭아들에 있어서 TPN이 각각 22.3 및 6.2 ppm으로 잔류허용기준을 훨씬 초과한 양이 검출되었으며, Diazinon은 0.12 및 0.08 ppm으로 잔류허용기준에는 미치지 못하였지만 탈피 및 수세를 한 시료들에 비하면 매우 높은 잔류량이었다. 탈피를 하지는 않고 흐르는 물에 5분간 수세한 복숭아에서는 TPN이 8.13 및 2.08 ppm으로 수세 및 탈피하지 않은 것에 비해 각각 63.5% 및 66.5%씩 경감되었으며, Diazinon은 trace로 검출되는 것으로 보아 거의 제거됨을 알 수 있었다. 이것은 TPN과 Diazinon의 물에 대한 용해도와 침투이행성 등 이화학적 성질과 안정성 등에 차이가 있기 때문이라 생각된다. 일반적으로 TPN은 물에는 거의 녹지 않으며(0.6 mg/l, 25℃) 열이나 광, 강산, 강알칼리에 대해서 상당히 안정한 특성을 갖고 있는 화합물인데 반해, Diazinon은 TPN에 비해 물에 잘 녹으며(40 mg/l, 25℃) 가수분해가 잘 일어나는 화

Table 2. Retention time, fortified concentration and detection limit of each pesticide on DB-1 fused silica capillary column

Pesticides	Retention time (min)	Fortified concentration (μg/ml)	Detection* limit (μg/ml)
αBHC	2.32	0.85	0.001
γBHC	2.48	1.27	0.005
βBHC	2.64	1.28	0.003
TPN	2.87	0.58	0.002
Aldrin	4.72	0.92	0.005
Captan	5.36	0.82	0.003
Dieldrin	8.08	1.46	0.005
DDE	8.08	0.89	0.004
Endrin	8.95	0.85	0.005
DDD	10.17	0.85	0.005
DDT	13.31	0.81	0.006
Captafol	13.33	0.94	0.009
Dicofol	19.14	0.65	0.006
Dimethoate	2.25	5.00	0.04
Diazinon	2.72	2.00	0.02
Fenitrothion	4.10	2.80	0.05
Malathion	4.38	3.25	0.03
Parathion	4.74	2.12	0.03
Phenthoate	5.77	5.00	0.04
EPN	8.47	1.64	0.03
Isoprocarb	1.53	4.66	0.1
Carbofuran	2.32	2.00	0.1
Carbaryl	3.77	3.77	0.2

* Detection limit(μg/ml): Calculated with 50g sample weight, 5 ml of final volume and 2 μl of injection volume.

Table 3. Pesticide residues in peaches from Chonnam province (Unit : ppm)

Region	Naju city				Hwasoon gun				Goksung gun				Naju gun			
Pesticide	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
BHC(α, β, γ)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Aldrin	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Dieldrin	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
DDT(DDE, DDD)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Dieldrin	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Endrin	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Captan	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Captafol	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
TPN	–	–	–	–	–	0.02	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.004
Dicofol	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Dimethoate	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Diazinon	–	–	–	–	–	tr	–	–	–	–	–	–	–	–	–	Tr
Fenitrothion	–	–	–	–	–	–	–	–	–	Tr	–	–	–	–	–	–
Malathion	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Fenthion	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Parathion	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Phenthoate	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
EPN	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Carbofuran	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Carbaryl	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Isoprocarb	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

–: Not detected, tr: Trace(<0.001 ppm)

Table 4. Residue levels of TPN and Diazinon on peach in various sample treatment

(unit : ppm)

Province	Hwasoon-gun 2		Naju-gun 4	
Sample treatment / Pesticide	TPN	Diazinon	TPN	Diazinon
Without treatment	22.3	0.12	6.2	0.08
Washing	8.13	Tr*	2.08	Tr
Peeling	0.02	Tr	0.004	Tr

Tr*: Trace(<0.001 ppm)

합물로 알려져 있다.[12] 한편 현재 보사부에서 고시한 잔류농약 시험법에 의한 시료 전처리, 즉 탈피를 한 복숭아에서의 TPN 잔류량이 각각 0.02, 0.004 ppm으로 99.9% 이상이 제거되었으며 Diazinon은 완전히 제거되었다. 따라서 현재 고시된 시험법에 의한 분석만으로는 실제 사용한 농약의 양을 확실히 알기란 매우 어려울 것으로 생각된다. 더우기 일반 소비자들이 반드시 껍질을 벗겨서 섭취하지 않는 과실류(복숭아, 사과 등)에 대해서는 탈피하자 않은 채 수세만을 한 과일중의 농약 잔류 실태 파악도 소비자건강을 위한 계몽적 차원에서 필요할 것으로 판단된다.

2주 저장한 후의 농약 잔류량 변화 : 채취한 복숭아를 2주간 실온에 저장한 후 전술했던 3가지 방법으로 시료를 처리하였을 때의 농약 잔류량의 변화는 Table 5와 같다. 탈피 및 수세하지 않은 복숭아의 시험군에서는 2주 저장한 후 시험에 들어간 것들이 채취 즉시 시험에 들어간 것들에 비해 TPN은 98% 정도 경감되었으며, Diazinon은 100% 제거되었다. 수세를 한 복숭아의 시험군에서도 2주 저장한 후 시험에 들어간 것들이 채취 즉시 시험에

Table 5. Reside levels of TPN and Diazinon on peach in various sample treatment after 14 days

(unit : ppm)

Sample treatment	Province	Hwasoon-gun 2		Naju-gun 4	
	pesticide	TPN	Diazinon	TPN	Diazinon
Without treatment	Immediately	22.3	0.12	6.2	0.08
	After 14 days	0.37	ND	0.04	ND
Washing treatment	Immediately	8.13	Tr	2.08	Tr
	After 14 days	0.16	ND	0.03	ND
Peeling treatment	Immediately	0.02	Tr	0.004	Tr
	After 14 days	0.06	ND	0.016	ND

ND: Not detected, Tr: Trace(<0.001 ppm)

들어간 것들에 비해 TPN은 98% 정도 경감되었으며, Diazinon은 100% 제거되었다. 이는 과일 표면 잔류농약의 소실에 크게 영향하는 광분해라든가 휘산 등이 일어나기 때문이라 여겨진다. 과일의 경우 껍질부위에 98% 이상의 농약 성분이 잔류하는데[13] TPN은 Diazinon과는 달리 물에는 거의 녹지 않으며 열이나 광, 강산, 강알칼리에 대해서 상당히 안정한 화합물이므로[12] 탈피한 경우에도 검출된 것으로 사료된다. 농약을 사용하여 재배한 농작물은 최종적으로 우리 소비자들이 섭취하게 되므로, 먼저 모니터링 사업을 통해서 각 농작물에 대한 농약 잔류량을 정확히 파악하여야 하며 그 다음으로는 섭취하기 전의 가공처리 방법에 따른 농약의 경감 효과에 대한 조사연구도 병행해야 될 것으로 생각된다. 그리고 농작물에 대한 농약 잔류량을 조사할 때는 반드시 대상 농작물에 대한 약제살표내력(농약의 종류, 사용량, 시기, 회수 등)을 시료채취시 자세히 조사할 필요가 있으며, 채취된 농산물을 반드시 수세, 탈피하지 않고 섭취하는 것들에 대해서는 수세, 탈피 등에 의한 농약의 경감효과를 인식시켜 주어 소비자 스스로가 위생적으로 안전한 농작물을 섭취할 수 있도록 하는 것이 바람직할 것으로 사료된다.

국문요약

전남지방의 주요 재배단지에서 채취한 총 16종의 복숭아들에 대한 농약 잔류량을 조사하였으며, 이들 복숭아를 수세 및 탈피 그리고 저장하였을 때의 농약 잔류량의 변화를 고찰하고자 하였다. 총 24종의 조사대상 농약중 TPN(Chlorothalonil) 및 Diazinon 그리고 Fenitrothion만이 3지점의 시료에서 검출되었으며 그 잔류량은 보사부에서 설정한 잔류허용기준(Maximum Residue Limits : MRL)에 크게 미달되는 수준이었다. 그러나 이들 시료들을 수세 및 탈피하지 않고 분석한 결과 TPN의 경우 MRL을 훨씬 초과한 양이 검출되었는데, Diazinon은 MRL에는 미치지 못하였지만 수세 및 탈피한 시료들보다 높은 수준으로 검출되었다. 수세에 의한 복숭아중의 잔류농약의 경감효과는 TPN의 경우 63.5~66.4% 이었으며 Diazinon은 거의 100% 수준이었다. 한편 탈피에 의한 잔류농약의 경감효과는 TPN 및 Diazinon 모두에서 대부분 제거되어 수세에 의한 경감효과 보다도 훨씬 우수하다는 것을 알 수 있었다. 시료를 2주간 저장한 후 복숭아를 수세나 탈피를 하지 않거나 수세만 하여도 TPN과 Diazinon이 대부분 제거되며, 탈피를 한 경우는 별로 차이가 없었다.

참고문헌

1. 백덕우, 권우창, 원경풍 : 식품중의 오염물질에 관한 조사연구, 국립보건원보, **23**, 643 (1986).
2. 최영진, 김세원, 고영수 : 과실 및 채소중 유기인계 잔류농약에 관한 연구, 식품위생학회지, **1**(2), 181 (1986).
3. Zweig, G. and Sherma, J.: Pesticide and Plant Growth Regulators, Academic Press, Inc., 3 (1986).
4. 이해근, 김영구, 박영선 : 배 딸기와 오이중 농약잔류에 관한 조사 연구, 식품위생학회지, **3**(4), 193 (1988).
5. 서윤수, 유홍일, 김인기, 김학엽, 전성환 : 과실야채중 유기인계 농약잔류에 관한 연구, 한국환경농학회지, **3**(2), 30 (1984).
6. 유홍일, 김인기, 김학엽, 전성환, 김재호 : 농작물중 농약잔류성에 관한 연구, 국립환경연구소보, **6**, 1 (1984).
7. 이해근, 이영득, 신용화 : 배와 단감중 농약잔류에 관한 조사연구, 식품위생학회지, **3**(3), 131 (1988).
8. 윤숙자 : 배추김치 숙성중 Chloropyrifos 잔류량 변화, 한국식품과학회지, **21**(4), 590 (1989).
9. 보건사회부편 : 식품공전, 499 (1991).
10. 김택제, 박규창, 어연우 : 농작물중 Carbamate 잔류농약의 동시분석, 한국분석학회지, **2**(2), 293 (1989).
11. Jack, W. Ralls, Donna R. Gilmore, Antoni Cortes, Suzanne M. Schutt, and Walter A. Mercer: Residue Levels of Diazinon and its Transformation Products on Tomatoes, Spinach and Beans, Food Tech., **21**, 1030 (1967).
12. The British Crop Protection council: Chlorothalonil and Diazinon, The Pesticide Manual 8th, 2910 (1987).
13. 農藥工業協會 : 농약사용지침서, 24 (1991).