J. Fd Hyg. Safety 11(2), 99 - 105(1996)

국산다류중 유기염소제 및 유기인제 농약의 잔류량

이철원† · 박건상 · 신효선*

*국립보건원 식품화학과, *동국대학교 식품공학과*

A Study on Organochlorine and Organophosphorus Pesticide Residues of Korean Commercial Teas

Chul-Won Lee†, Kun-Sang Park and Hyo-Sun Shin*

Division of Food Chemistry, National Institute of Health, Seoul 122-020, Korea

**Dept. of Food Sci. & Technol. Dongguk University, Seoul 100-715, Korea*

ABSTRACT — An attempt was made to determine the residual distribution of organochlorine and organophosphorus pesticides in the various kinds of Korean tea which were purchased from the market. The organochlorine pesticides investigated in this study were BHC, DDT and dicofol and the organophosphorus pesticides were diazinon, EPN, fenitrothion and parathion. The pesticide residues were determined by GC-ECD and NPD. Only BHC was detected in all the samples and it's level were ranged from 0.00064 ppm to 0.05995 ppm and it's average was 0.00682 ppm and DDT, dicofol and organophosphorus pesticides were not detected in all samples. The organophophorus pesticides were detected(0.0035~0.0983 ppm) in raw materials but were not in the manufactured material and it is considered that the largely components of the pesticides is removed by drying and high temperature while the tea was manufactured. The recovery tests of the pesticides gave satisfactory results showing an average yield of 97.6% with organochlorine pesticides and 92.5% with organophosphorus pesticides and the detection limits level were 0. 00008 ppm to 0.0010 ppm.

Key words □ Korean tea, Organochlorine pesticides, Organophosphorus pesticides

농약은 식량생산에 있어서 불가피하게 사용되는 병해충 방제제이나 이의 무절제한 사용은 환경오염으로 인하여 국민보건을 위협하게 된다.[1] 농약에 의한 피해는 농약살포중에 의한 급성중독과 식품중에 잔류하거나 농축되어 장기적으로 인체에 영향을 미치는 잔류농약이 문제이다. 급성중독은 일반적으로 농약의 사용자에 한하여 발생되는 사고로 사용법의 준수와 사용자의 각별한 주의로 해결될 수 있는 문제이므로 엄격한 의미에서 공해적인 성격은 아니다. 그러나 잔류독성의 문제는 농약의 잔효성, 지용성의 성질 때문에 생물체내의 지방조직에 축적되어 만성중독을 일으키므로[2,3] 국내뿐만 아니라 국제적으로 비상한 관심의 대상이 되고있다.

농약으로 인하여 유발되는 식중독 및 만성중독은 세계적으로 막중한 보건상의 문제로 부각되어서 FAO/WHO는 합동으로 1961년 이래 식품위생상의 관점과 식품교역상의 공정을 확보할 목적으로 현재까지 190 여종의 농약에 대하여 식품중 농약 잔류허용기준을 설정하고 있다.[4] 우리나라에서도 1971년 이미 농약의 안전사용기준을 마련하였고 1968년부터 산지 및 유통시장에서 농작물중의 농약잔류량 조사를 시작하였으며 1995년 현재 전 농산물과 식육에 대하여 112종의 농약에 잔류허용기준을 설정하고 있다.[5] 미국에서도 전 농산물, 식육 및 일부 가공식품에 대하여 약 330 여종 농약의 잔류허용기준이 설정되어 있으며[6] 일본에서는 1968년에 4가지 식품에 대하여 5가지 농약의 잔류허용기준을 설정한 이래 현재에는 전 농산물에 대하여 113종의 농약에 대하여 잔류허용기준이 설정되었다.[7,8] 다류에 대한 외국의 농약잔류허용기준은 Codex에서 dicofol 등 15종의 농약에 대해서 설정되어 있고 미국이 dicofol 등 8종의 농약에 대해 설정되어 있으며, 일본에서는 EPN 등 43종의 농약에 대해서 잔류허용기준이 설정되어 있다.

† Author to whom correspondence should be addressed.

우리나라에서는 대부분 농산물에 대한 잔류농약조사가 국립보건원을 비롯한 몇몇 연구기관과 연구자에 의하여 조사, 연구되고 있으나 현재 소비량이 증가하고 있는 기호식품인 다류에 대한 잔류농약 연구는 매우 미흡한 실정이다.

따라서 이 연구는 유기염소제 농약이 사용 금지된 (DDT는 1972년부터, BHC는 1979년부터)[9] 이후의 잔류정도를 알아보기 위하여 국내산 다류의 유기염소제의 잔류량을 분석하였으며 아울러 현재 사용되고 있는 유기염소제 dicofol과 유기인제 diazinon, EPN, fenitrothion 및 parathion에 대해서도 그 잔류량을 분석하였다. 또한 유기인제에 대하여는 차 원료중의 잔류량을 측정하고, 시료에 일정량의 유기인제를 첨가하여 자연건조에 따른 감소량과 가열 등 제조가공중 가열에 의한 변화량에 대해서도 연구하였다.

재료 및 방법

실험재료

국내에서 시판되고 있는 생강차(인스탄트, 농축차), 구기자차(인스탄트), 두충차(잎차), 홍차(잎차), 설록차(잎차), 율무차(인스탄트), 오미자차(인스탄트, 농축차), 감잎차(잎차), 설악차(인스탄트), 화개차(잎차), 쌍화차(농축차), 당귀차(인스탄트), 결명자차(roasted bean), 치커리차(인스탄트)의 국산차 14종 30시료를 실험재료로 하였다.

시약 및 표준용액

Acetonitrile, acetone, n-hexane, diethyl ether 등 유기용매는 잔류농약시험용(Wako Chemical Inc., Japan)을 사용하였으며, 기타 시약은 특급을 사용하였다. Column chromatography용 충진제는 유기염소제용으로 florisil(60~100 mesh, Sigma Co., U.S.A.)을 450°C에서 12시간 가열 활성화 시킨 후 130°C에서 보관하다가 사용 직전 데시케이타에서 실온으로 방냉하여 사용하였고 유기인제용으로는 cellulose microcrystalline(Avicell, Merck, Germany)과 charcoal(activated, Darco G-60, Wako Chemical Inc., Japan)의 혼합물(10 : 1, w/w)을 사용하였다.

유기염소제농약의 표준품으로 BHC, DDT 및 dicofol (Wako Chemical Inc., Japan)과 유기인제농약의 표준품으로 diazinon, fenitrothion, EPN 및 parathion (Wako Chemical Inc., Japan)을 사용하였다. 표준용액은 각 농약의 표준원액(100 mg/kg)을 만들어 냉장고에 보관하면서 사용시 유기염소제는 각각의 표준원액을 n-hexane에 희석하여 α-BHC 0.099 ppm, β-BHC 0.15 ppm, γ-BHC 0.114 ppm, δ-BHC 0.103 ppm, Dicofol 1.01 ppm, p,p'-DDD 0.307 ppm, p,p'-DDE 0.225 ppm, p,p'-DDT 0.548 ppm으로 혼합하여 사용하였고, 유기인제는 각각의 표준원액을 acetone으로 희석하여 diazinon, parathion, fenitrothion, EPN을 각각 0.5 ppm으로 혼합하여 사용하였다.

실험방법

시료의 전처리는 잎차 약 50 g을 정확히 달아 끓는 물 540 m*l*에서 1시간 침출시켜 흡인여과한 후 여액 360 m*l*를 취하여 분석시료로 하였다.[10] 인스탄트차와 농축차는 각각 50 g과 10 g을 취하여 끓는 물 약 500 m*l*에 녹여 전량을 분석시료로 하였다. 분석시료를 PAM(Pesticide Analytical Manual)[11] 방법에 따라 n-hexane과 dichloromethane으로 추출한 후 40°C 이하의 수욕상에서 회전증발농축기로 농축하고 잔류물을 n-hexane 약 5 m*l*(유기인제는 acetone 약 5 m*l*)에 녹였다. 유기염소제는 위의 농축액을 florisil 20 g을 충진한 다음 그 위에 1 cm되게 무수황산나트륨을 넣은 chromatography column(내경 22 mm)에 넣고 n-hexane과 ethyl ether 혼합액(17 : 3, v/v) 200 m*l*를 2~3 drops/sec의 속도로 용출하였다. 유기인제는 위의 농축액을 cellulose와 charcoal의 혼합물(10 : 1, w/w) 5 g을 충진한 다음 그 위에 1 cm되게 무수황산나트륨을 넣은 chromatography용 column (내경 15 mm)에 넣고 acetone 200 m*l*로 용출하였다. 위의 각각 용출액을 감압농축하여 유기염소제는 n-hexane으로, 유기인제는 acetone으로 일정량으로 희석하여 시험용액으로 하였다.

정량방법

표준용액 및 시험용액을 1 u*l*씩 gas chromatograph(GC, Hewlett-Packard series II, Hewlett Packard, U.S.A.)에 주입하여 얻은 chromatogram을 peak 면적법으로 계산하여 정량하였다. 유기염소제 정량에는 전자포획검출기(ECD)를 사용하였으며 유기인제 정량에는 질소인검출기(NPD)를 사용하였다. 유기염소제 분석에 사용한 column은 PAS-5 capillary column(fused silica, Hewlett-Packard, U.S.A., 30 m × 0.22 mm id)과 Ultra 2(polysiloxane, 5% phenyl 95% methyl, Hewlett-Packard U.S.A., 25 m × 0.32 mm)에 HP-1(polysiloxane, 100% methyl, Hewlett-Packard, U.S.A., 25 m × 0.22 mm)이 연결된 capillary column을 사용하였다. 유기인제의 분석에는 HP-1 capillary column(polysiloxane, 100% methyl, Hewlett-Packard, U.S.A., 25 m × 0.53 mm)과 HP-17 capillary column (polysiloxane, 50% phenyl 50% methyl, Hewlett-Packard, U.S.A., 25 m × 0.22 mm)을 사용하였다. 분석조건은 유기염소제, 유기인제 모두 주입부의

Table 1. Recovery yield and detection limits of organochlorine and organophosphorus pesticides[a)]

Pesticides	Recovery(%)[b)]	Detection limits(ppm)[c)]
α-BHC	99.7	0.00008
β-BHC	96.8	0.0001
γ-BHC	98.5	0.0001
δ-BHC	99.3	0.0001
Dicofol	95.5	0.0010
p,p'-DDD	97.8	0.0005
p,p'-DDE	97.3	0.0008
p,p'-DDT	95.8	0.0009
Diazinon	93.6	0.0005
Parathion	92.8	0.0007
Fenitrothion	91.2	0.0007
EPN	92.5	0.0008

[a)]Each result of recovery is the average of five sample measurements.

[b)]The percentage is calculated using the calibration curves of n-hexane and acetone standards.

[c)]Estimated detection limits were obtained from the dilution of fortified samples.

온도는 250℃, 검출기의 온도는 280℃로 하였다. 칼럼온도는 승온으로 하였으며 처음온도 190℃에서 7분간 유지하고 10℃/분의 속도로 230℃까지 승온한 다음 10분간 유지하였다. Carrier gas는 질소를 사용하였고 유속은 1 ml/min으로 하였으며 split ratio를 1/50로 하였다.

결과 및 고찰

회수율과 검출한계

인스탄트차와 잎차 각각 5종류에 유기염소제와 유기인제 표준용액 10 ml씩을 넣고 이 연구방법에 따라 실험하여 회수율과 검출한계[12]를 측정한 결과는 Table 1과 같다. 유기염소제 농약의 회수율은 95.5~99.7%로 평균 97.6%였으며, 유기인제 농약의 회수율은 91.2~92.8%로 평균 92.5%를 나타냈으며, 검출한계는 유기염소제가 0.00008~0.0010 ppm, 유기인제가 0.0005~0.0008 ppm을 나타냈다.

농약잔류량

유기염소제 표준품의 PAS-5와 Ultra 2/HP-1의 capillary column에 의한 chromatogram은 Fig. 1 및 Fig. 2와 같고, 유

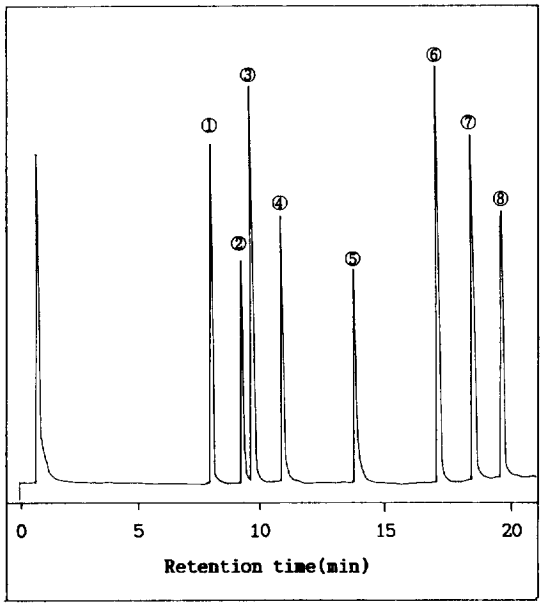

Fig. 1. Standard gas chromatogram for organochlorine pesticides on HP-1/ Ultra-2 capillary column.
①, α-BHC; ②, β-BHC; ③, γ-BHC; ④, δ-BHC; ⑤, dicofol; ⑥, p,p'-DDE; ⑦, p,p'-DDD; ⑧, p,p'-DDT.

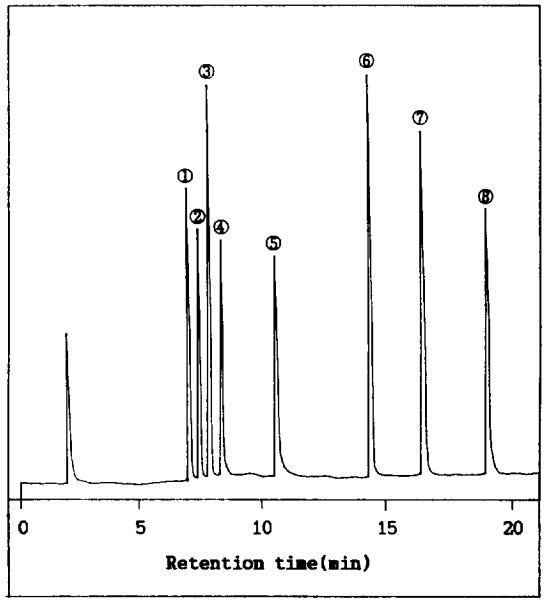

Fig. 2. Standard gas chromatogram for organochlorine pesticides on PAS-5 capillary column.
①, α-BHC; ②, β-BHC; ③, γ-BHC; ④, δ-BHC; ⑤, dicofol; ⑥, p,p'-DDE; ⑦, p,p'-DDD; ⑧, p,p'-DDT.

기인제 표준품의 HP-1과 HP-17의 capillary column에 의한 chromatogram은 Fig. 3 및 Fig. 4와 같으며, 본 연구에 사용된 국산차 30시료에 대한 농약잔류량 측정결과 BHC의 잔류량은 Table 2와 같다. α-BHC는 전 시료에서, β-BHC 및 γ-BHC는 일부시료에서 검출되었으며 δ-BHC는 전 시료에서 검출되지 않았다. BHC(α-BHC, β-BHC, γ-BHC 및 δ-BHC의 합계)는 30건의 시료에서 최소 0.00064 ppm 에서 최고 0.05995 ppm 검출되었고 평균 잔류량은 0.00682 ppm 이었다. 현재 다류에 대한 농약의 잔류허용기준은 설정되어 있지 않으나 이 잔류량은 대부분의 식품중 잔류허용기준인 0.2 ppm과 일본의 다류에 대한 잔류허용기준인 0.2 ppm에 비교할 때 매우 낮은 수준이었다. 한편 BHC 이외의 유기염소제인 DDT, dicofol과 유기인제인 diazinon, EPN, parathion 및 fenitrothion은 전 시료에서 검출되지 않았다. BHC는 1979년부터 우리나라에서 사용이 금지되었으나 1949년 이후 우리나라에서 가장 많이 사용된 농약이므로 토양중의 잔류된 것이 흡수되어 차의 원료에 이행된 것으로 생각된다.

원료 및 가공중 유기인제의 잔류량

몇가지 차의 원료 작물중의 유기인제 농약을 분석한 결과는 Table 3과 같다. 작물의 종류에 따라 검출된 농약의 차이는 있었으나 diazinon과 fenitrothion은 미량(0.0243~0.0983 ppm, 0.0011~0.0088 ppm)으로 거의 모든 시료에서 검출되었다. 그러나 각종 다류중에서 유기인제 농약이 검출되지 않은 것은 원료작물의 수확 이후 자연적으로 감소하면서 제조 가공중 열에 의해 분해 소실되는 것으로 생각된다.

유기인제 농약은 일광 특히 적외선, 공기, 물, 토양 및 식물체에 의해 복잡한 반응을 거쳐 분해되는 것으로 보고되었다.[13] Deura[14]는 fenitrothion을 살포한 배추를 수일 후 수확하여 물로 씻으면 농약의 약 30% 이하가 제거되고, 식물표면의 wax층이 손상될 정도로 blanching하면 60%이상이 제거되었다고 하였다. 그러나 Yamamoto와 Fukami[13]는 diazinon 2000배 희석액에 2분간 침적한 후 꺼내어 희석액이 떨어지지 않을 때까지 풍건한 것을 분석한 결과는 10 ppm 이었고 이를 2일후에 세제를 넣은 물로 뿌려 씻어도 전혀 제거되지 않았다고 하였다. 그러므로 유기인제 농약의 분해 감소는 열에 의해 많은 영향을 받은 것으로 판단된다.

차에 농약의 자연감소량을 알아보기 위하여 구기자에 diazinon, parathion, fenitrothion, EPN을 각각 10 ppm이 되도

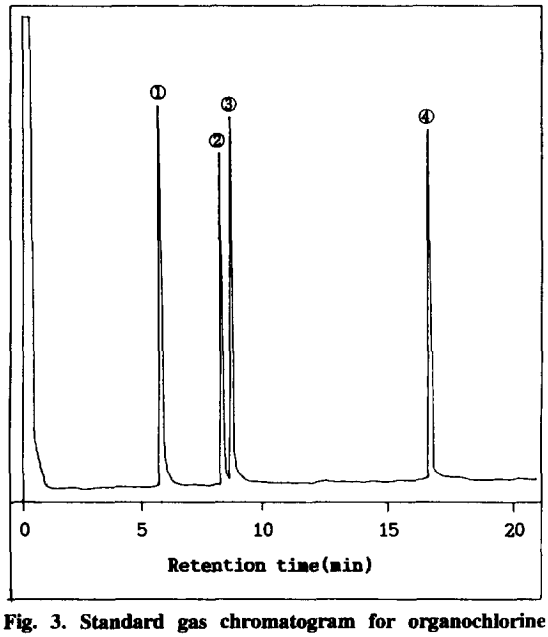

Fig. 3. Standard gas chromatogram for organochlorine pesticides on HP-17 capillary column.
①, diazinon; ②, fenitrothion; ③, parathion; ④, EPN.

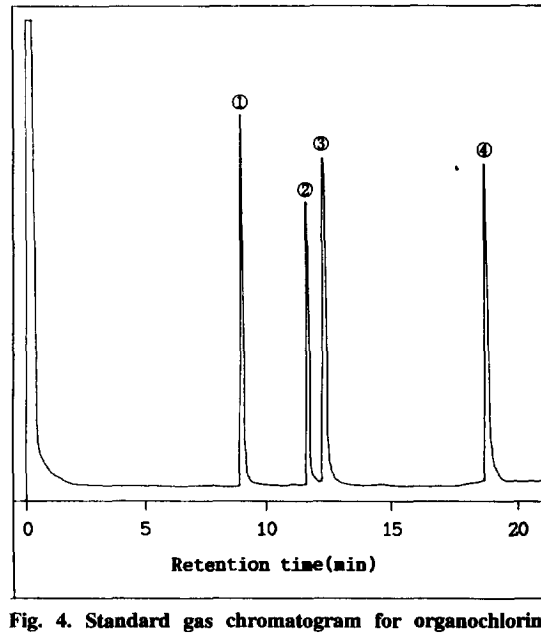

Fig. 4. Standard gas chromatogram for organochlorine pesticides on HP-1 capillary column.
①, diazinon; ②, fenitrothion; ③, parathion; ④, EPN.

Table 2. Residual concentration of BHC in Korean tea(ppm)

Samples	Pesticides	α-BHC	β-BHC	γ-BHC	δ-BHC	Total-BHC
Ginger	instant	0.02555	0.01022	ND	ND	0.03578
	instant	0.00317	ND	0.00864	ND	0.01181
	instant	0.00339	ND	ND	ND	0.00339
	extract	0.00240	0.00656	ND	ND	0.00895
Gukiza	instant	0.00521	ND	ND	ND	0.00521
	instant	0.00368	ND	ND	ND	0.00368
	instant	0.00361	ND	ND	ND	0.00361
	instant	0.00409	ND	ND	ND	0.00409
Duchung	leaf	0.00217	ND	0.00223	ND	0.00439
	leaf	0.00090	0.00185	0.00053	ND	0.00328
	leaf	0.00126	0.00091	ND	ND	0.00218
Black	leaf	0.00125	ND	ND	ND	0.00125
	leaf	0.00153	0.00206	0.00088	ND	0.00499
	leaf	0.00067	0.00045	0.00053	ND	0.00150
Seolnok	leaf	0.01604	ND	ND	ND	0.01604
	leaf	0.00353	ND	ND	ND	0.00353
	leaf	0.00232	ND	ND	ND	0.00232
Youlmu	instant	0.00359	ND	ND	ND	0.00359
	instant	0.00194	ND	ND	ND	0.00194
Omiza	instant	0.00451	ND	ND	ND	0.00451
	extract	0.00986	ND	0.05009	ND	0.05995
Gamlep	leaf	0.00222	ND	0.00089	ND	0.00314
	leaf	0.00194	0.00218	ND	ND	0.00412
Seolark	instant	0.00031	ND	0.00042	ND	0.00072
	instant	0.00073	ND	0.00253	ND	0.00325
Whagea	leaf	0.00143	ND	ND	ND	0.00143
Ssangwha	extract	0.00063	ND	ND	ND	0.00063
Danggui	instant	0.00082	ND	ND	ND	0.00082
Kyulmyng	rosted	0.00071	ND	ND	ND	0.00071
Chicoory	instant	0.00064	ND	ND	ND	0.00064
Minimum		0.00031	0.00045	0.00042	-	0.00064
Maximum		0.02555	0.01022	0.05009	-	0.05995
Average		0.00376	0.00346	0.00742	-	0.00682

록 첨가하여 실내에서 자연건조시키면서 3일 간격으로 농약성분의 감소상태를 조사한 결과는 Fig. 5과 같다. 구기자에서 각 농약 성분은 약 2~4일만에 10 ppm에서 4~5 ppm으로 반감되어 6일까지 급속도로 감소되었으나 그 후 12일까지는 완만한 감소를 나타내었는데 이는 Yamamoto와 Fukami[14]의 실험에서 무우는 50 ppm이 1일 만에, 포도는 2

Table 3. Residual concentrations of organophosphoric pesticides in raw materials of tea(ppm)

Raw materials \ Pesticides	Diazinon	Fenitrothion	Parathion	EPN
Ginger	0.0983	0.0032	ND	ND
Gukiza	0.0249	0.0063	0.0932	0.0058
Duchung	0.0532	ND	ND	ND
Youlmu	ND	0.0015	ND	ND
Danggui	0.0875	0.0011	ND	ND
Seolnok leaf	0.0243	0.0088	0.0811	0.0035

ppm이 5일에 반감되었다는 결과와 일치한다. 따라서 농약 잔류량이 많을 때는 급속히 감소하다가 잔류량이 적을 때는 완만하게 감소하고 있음을 알 수 있다.

한편 차의 제조공정에서 가열온도에 따른 유기인제 농약의 감소량을 알아 보기 위하여 구기자에 각각의 농약을 0.1 ppm이 되도록 첨가한 후 제조공정에 따라 제조된 구기자차에서는 농약이 모두 검출되지 않았다.

이와 같이 본 연구대상의 전 시료에서 유기인제 농약이 검출되지 않은 것은 건조과정중의 자연감소와 제조가공 공정중의 열처리에 의한 휘발과 분해 때문인 것으로 생각되었다.

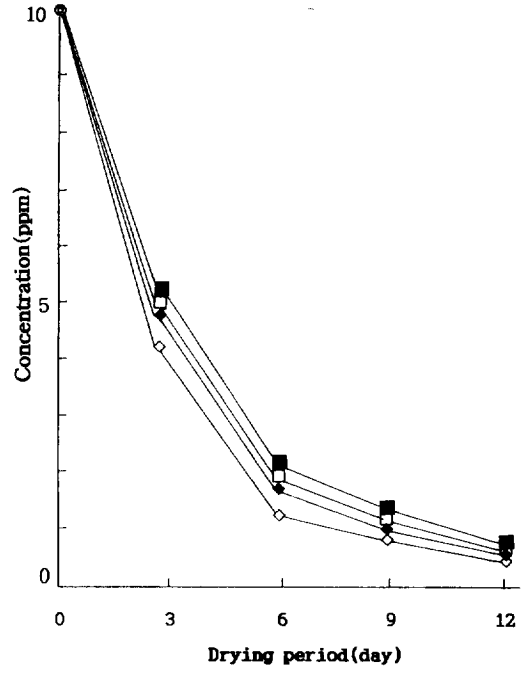

Fig. 5. Degradation curves of organophosphorus pesticides in Gukiza during air drying. ■, fenitrothion; □, diazinon; ◆, parathion; ◇, EPN.

국문요약

국산 다류중의 잔류농약에 대한 오염정도를 알아보기 위하여 시판되는 국산차 14종 30시료에 대하여 유기염소제 농약인 BHC, DDT 및 dicofol과 유기인제 농약인 diazinon, fenitrothion, EPN 및 parathion을 GC-ECD, NPD를 사용하여 측정하였다. 회수율 시험에서 유기염소제와 유기인제는 각각 평균 97.6%와 92.5%였고 검출한계는 유기염소제 0.00008~0.0010 ppm, 유기인제 0.0005~0.0008 ppm이었다. 모든 시료에서 DDT와 dicofol 및 유기인제는 검출되지 않았으며, BHC는 모든 시료에서 잔류되었고 그 잔류범위는 0.00064~0.05995 ppm이었고 그 평균잔류량은 0.00682 ppm이었다. 다류의 원료에서는 유기인제인 diazinon, fenitrothion, EPN 및 parathion이 0.0035~0.0983 ppm이 검출되었으나, 완제품에서 검출되지 않았는데, 이것은 차의 제조 가공중 건조 및 가열과정에서 휘발과 분해되어 소실되는 것으로 생각되었다.

참고문헌

1. 한국과학기술연구소: 우리나라 식품 및 화학물질의 안전성 현황조사 및 방책 수립. 한국과학기술연구소 연구보고, p.22-33(1979).
2. Robert, M. Joy: Convulsive of chlorinated hydrocarbon insecticides in the cat central nervous system. *Toxicol. Appl. Pharm.*, **35**, 95 (1976).
3. Wayland, J. Hayes and Edward, R. Laws: Handbook of Pesticide Toxicology, 1st. ed., Academic Press Inc., New York, pp.301-304 (1993).
4. FAO/WHO: Codex Alimentarius Commission (1995).
5. 보건복지부 : 식품공전, pp.39-82 (1995).
6. EPA: 40 CFR, Parts 150 to 189, pp.522-608, USA

(1995).
7. 日本食品衛生協會: 殘留農藥基準便覽 (1995).
8. 日本食品衛生學會: 食品, 食品添加物 等 規格基準. 日本食品衛生學雜誌, **23**, 93-99 (1982).
9. 농약공업협회: 농약지침서, p.576 (1992).
10. 日本厚生省: 食品六法, pp.149-157 (1981).
11. FDA: Pesticide Analytical Manual I, Section **302**, pp.5-6 (1995).
12. 後藤眞康, 加藤成澈: 殘留農藥分析法, ソフトサイエンス社, 東京, p.61 (1980).
13. Yamamoto, I. and Fukami, J.: Pesticide design, Soft science Inc., Tokyo, p.1127 (1979).
14. Deura, H.: Studies on removal residual pesticides from vegetables(1). *J. Food Hyg. Soc.*, **13**, 63-68 (1972).