과일 및 야채의 Carbamate계 농약의 잔류량

이해금 · 최용순* · 최규열
강원도 보건연구소 *규수대학 농학부

Studies on the Residues of Carbamate Pesticide in Fruits and Vegetables

Hae-Keum Lee, Yong-Sun Choi* and Kyu-Yul Choi
Inst. of Public Health, Kangwon Province, Chuncheon 200, Korea
**Faculty of Agriculture, Kyushu Univ. Japan*

ABSTRACT-Agricultural products collected from the suburbs of Chuncheon in 1984 were analyzed for carbamate pesticides by GLC-NPD.

O-tert-butyl phenyl methyl carbamate(BPMC) was detected in most samples and their residue levels in strawberry, tomato, cucumber, grape, apple and chinese cabbage were in the range of non-detectable to 0.2356 ppm(Av. 0.0539 ppm).

1-naphthyl methyl carbamate(NAC) were detected in cucumber, grape and chinese cabbage and their residue levels were in the range of non-detectable to 0.0265 ppm.

O-cumeryl methyl carbamate(MIPC) was detected in only chinese cabbage and its residue levels were in the range of non-detectable to 0.0059 ppm. Detection frequencies of BPMC, MIPC and NAC in the chinese cabbage were higher than those the others.

Keywords □ Residues of Carbamate pesticides, Fruits, Vegetables

1940년 이후 다종다양하게 개발된 유기합성농약의 생산은 농업기술의 발전과 농산물 증산에 커다란 공헌을 하여 왔다[1-3]. 우리나라에서는 최근 산업화에 따르는 농업인구 및 농지의 감소로 식량증산을 위한 적극적인 농법도입의 결과를 불가피하게도 농약 사용이 더욱 가중되어 왔다.

유기합성농약은 병충해를 구제하는데 있어, 적용범위가 넓고 방제효과가 확실한 반면 환경오염에 의한 자연생태계의 파괴와 환경중 독성물질이 잔류되는 등 불리한 부작용을 가져온다[4-6]. 특히 식품중 농약의 잔류독성은 국제적으로 중대한 환경오염문제로 대두되어 왔으며, 국내에서도 이에 대한 대책으로 일부 농약의 농산물에 대한 잔류허용기준을 설정한 바 있다[1,4,6-19].

유기합성농약중 특히 유기수은제와 유기염소제는 잔류독성이 강하여, 우리나라에서는 1972년부터 DDT, Drin제 및 살포용 유기수은제의 사용이 금지되었고, 1977년에 무기수은제, 1979년에는 BHC와 Heptachlor의 생산 및 사용이 중단되었다[9]. 이에 따라 잔류독성이 강한 농약의 사용이 제한된 반면 비교적 잔류독성이 약한 유기인제와 Carbamate계 농약의 사용이 증가되고 있다. 농산물이나 환경중 이들 농약의 오염실태를 파악하고 이에 대비한 합리적이고 실현가능한 대책을 모색하는 것은 현시점에서 볼 때 매우 긴요한 일이라 하겠다[20-29].

이 연구는 최근 사용량이 증가되고 있는 Carbamate계 농약의 잔류수준을 알고자, 춘천시 근교에서 생산된 과일과 야채중 일부 Carbamate계 농약의 잔류함량분포를 조사 검토한 것으로 이에 보고하는 바이다.

Received for publication 26 February; 1987
Reprint requests; Dr. H.K. Lee at the above address

재료 및 방법

시료 및 시험대상 농약—1984년 5월부터 11월까지 춘천근교에서 생산된 과일 및 야채(딸기, 토마토, 오이, 포도, 사과, 배추 각 5점)를 농협원예

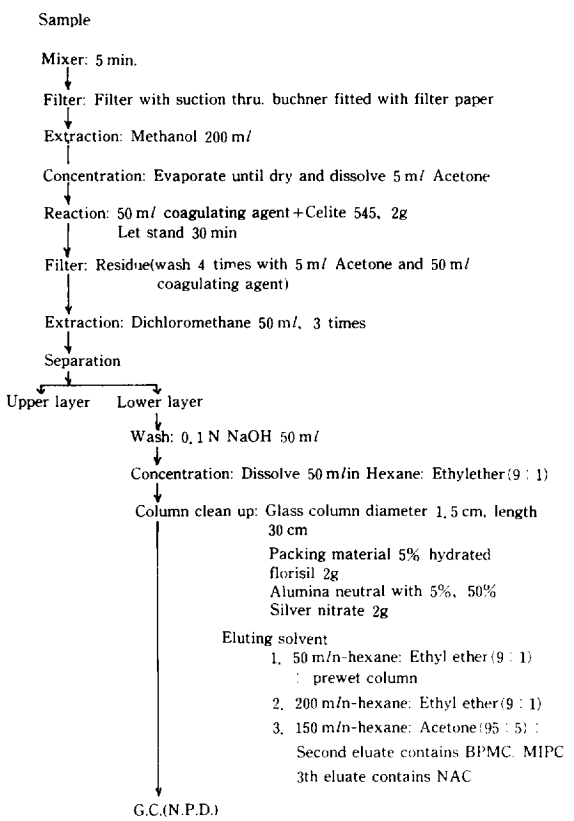

Fig.1. Flow diagram of sample preparation for analysis of carbamate pesticides.

공판장에서 수집하여 시료로 사용하였다. 대상농약은 국내에서 사용량이 많은 O-tert-butyl phenyl methyl carbamate(BPMC, Bassa), 1-naphthyl methyl carbamate(NAC, Carbaryl), O-cumeryl methyl carbamate(MIPC, Mipcin)로 하였다[30,31].

시약—Cellite 545는 Johns-Manville사 제품으로 acetone으로 씻은후 110℃에서 2시간 건조하여 사용하였다. Florisil은 Floridin사 제품으로 600℃에서 10시간 가열시킨 다음 함수량이 5%가 되도록 증류수를 넣었다. Alumina(Neutral. Active I)은 Merck사 제품으로 600℃에서 10시간 가열시킨 다음 5% $AgNO_3$(Mallin Krodt사 제) 용액이 5% 함유되도록 첨가하여 사용하였다. Methanol, Dichloromethane, Acetone, n-Hexane은 J.T. Baker Chemical 제품이며 ethylether은 Wako Pure Chemical 제품으로 모두 잔류농약 분석용을 사용하였다. 표준농약은 Wako Pure Chemical제 BPMC(JSF 8498), NAC(ALL8982), MIPC(ELP7228)를 사용하였다. 표준품은 acetone에 녹여 100 ppm 농도의 표준원액을 만들었다. GC 분석시 BPMC 및 MIPC 표준용액은 1 μg/ml, NAC 표준용액은 5 μg/ml로 조제하여 사용하였다. 응집용액은[18,32] 사용시 원액을 5배로 희석하여 사용하였고 기타 시약은 특급시약을 사용하였다.

분석기기—Gas chromatograph는 Perkin-Elmer Sigma B, Perkin-Elmer Sigma 15 B(data station)를 사용하였다.

시험용액 및 분석방법—환경청고시 81-5호의 방법에 따라 전처리한 시료를 blender에 넣어 혼합 마쇄한 후 약 100g을 정밀히 취하여 carbamate계 살충제의 다성분 분석법중 직접 Gas chromatograph(GC)법[18]에 따라 시험용액을 조제

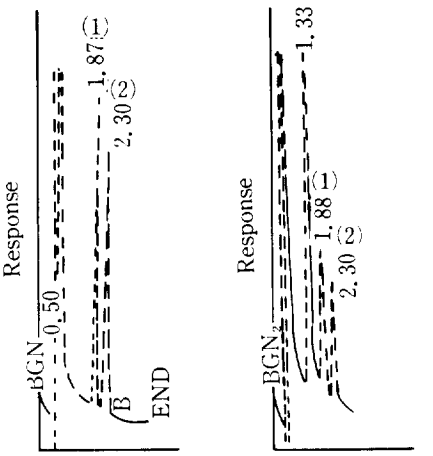

Fig.2. Chromatogram of standard BPMC(2) and MIPC(1) using 3% OV.17(left) and response to BPMC(2) and MIPC(1) recovered from strawberry at 0.4 ppm(right).
GLC operating conditions were as follows; Detector: Nitrogen-Phosphorus Detector(NPD), N mode(Bead adjust: 4.0) Column: 3 mm×2 m Glass tube Packing material: 3% OV-17 on Chromosorb W,HP(80/100), 10% DC-200 on Chromosorb W,HP(80/100) Injection temp. 230℃, Column oven temp 200℃, Detector block temp. 250℃, N_2 flow rate 30 ml/min, sensitivity 50×16

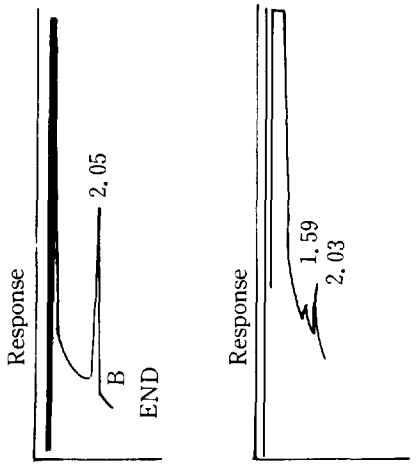

Fig.3. Chromatogram of standard NAC using 3% OV-17(left) and response to NAC recovered from grape at 1.0 ppm(right).
GLC Operating Conditions were as follows; Detector: Nitrogen-Phosphorus Detector(NPD), N mode(Bead adjust: 4.0) Column: 3 mm×2 m Glass tube Packing material: 3% OV-17 on Chromosorb W,HP(80/100), 10% DC-200 on Chromosorb W,HP(80/100) Injection temp. 250℃, Column oven temp 240℃, Detector block temp 260℃, N_2 flow rate 44 ml/min, Sensitivity 50×16

하였다. 표준용액 및 시험용액 1 μl씩을 GC에 주입한 후 peak height 법으로 정량하였다. 시료의 추출 및 정제과정은 Fig.1과 같다.

회수율—딸기, 포도에 표준용액 1 ml를 첨가하고 추출 분석하여 회수율을 구하였다.

결과 및 고찰

동일한 조건하에서 분리된 표준농약용액 및 표준농약 용액을 첨가한 딸기, 포도에서 회수한 시험용액의 chromatogram은 Fig.2, 3과 같다.

Table 1. Recovery of Carbamate Pesticides from Agricultural samples.

Sample	Recovery (%)*		
	BPMC	MIPC	NAC
Strawberry	95	96	93
Grape	94	94	95

* average of duplicate

Table 2. Residues of Carbamate Pesticides in Agricultural samples.

Sample	No.	Residues (ppm)*		
		BPMC	MIPC	NAC
Strawberry	1	0.0604	ND**	ND
	2	0.0115	ND	ND
	3	0.0496	ND	ND
	4	ND	ND	ND
	5	trace	ND	ND
Tomato	Mean	0.0243	–	–
Tomato	1	0.0562	ND	ND
	2	0.067	ND	ND
	3	ND	ND	ND
	4	0.0319	ND	ND
	5	0.0419	ND	ND
Cucumber	Mean	0.0394	–	–
Cucumber	1	0.0984	ND	ND
	2	trace	ND	0.0045
	3	0.0569	ND	ND
	4	0.0746	ND	ND
	5	ND	ND	ND
	Mean	0.0459	–	0.0009
Grape	1	0.0308	ND	0.009
	2	ND	ND	0.0265
	3	0.0327	ND	trace
	4	0.102	ND	ND
	5	0.0708	ND	ND
	Mean	0.0472	–	0.0071
Apple	1	ND	ND	ND
	2	ND	ND	ND
	3	0.0512	ND	ND
	4	0.1052	ND	ND
	5	0.1838	ND	ND
	Mean	0.0680	–	–
Chinese cabbage	1	0.0721	ND	ND
	2	0.1552	ND	ND
	3	0.2356	trace	ND
	4	0.0302	0.0059	ND
	5	trace	0.0026	0.0045
	Mean	0.0986	0.0017	0.0009
Range		ND	ND	ND
		-0.2356	-0.0059	-0.0265
Mean		0.0539	0.0002	0.0014

* average of duplicate ** not detected *** trace < 0.001 ppm(BPMC. MIPC) 0.0015 ppm(NAC)

시료에 첨가한 Carbamate 농약의 회수율은 Table 1과 같다. 한편 춘천시 근교에서 수집 분석한 시료 6종 30점의 농약잔류함량은 Table 2와 같다.

BPMC는 시료 30점중 24점에서 검출되어 검출율은 80%였으며, 그 함량은 평균 0.0539 ppm이었다. 시료별 잔류수준은 딸기 ND~0.0604 ppm(Av. 0.0243 ppm), 토마토 ND~0.067 ppm(Av. 0.0394 ppm), 오이 ND~0.0984 ppm(Av. 0.0459), 포도 ND~0.102 ppm(Av. 0.0472 ppm), 사과 ND~0.1838 ppm(Av. 0.068 ppm), 배추 trace~0.2356 ppm(Av. 0.0986 ppm) 수준이었다.

NAC의 검출율은 BPMC보다 낮은 16.7%였으며 평균 잔류함량은 0.0014 ppm이었다. 시료별 잔류수준은 오이 ND~0.0045 ppm(Av. 0.0009 ppm), 포도 ND~0.0265 ppm(Av. 0.0071 ppm), 배추 ND~0.0045 ppm(Av. 0.0009 ppm)으로 분석한 시료중에서는 포도에서 약간 높은 수준을 보였을 뿐 전체적으로는 낮은 수준을 보였다.

MIPC는 배추 5점중 3점에서만 trace~0.0059 ppm(Av. 0.0017 ppm)의 낮은 잔류함량을 보여 원예작물에 대한 MIPC의 잔류는 거의 없는 것으로 생각된다. 이를 요약하면 검출율에서는 BPMC(80%)>NAC(16.7%)>MIPC(10%) 순으로 잔류빈도가 낮아지고 있으며, 또 BPMC의 시료별 잔류수준은 배추>사과>포도>오이>토마토>딸기 순으로 낮아지고 있어, 성숙시기가 늦은 농산물일수록 잔류수준이 높음을 알 수 있다.

우리나라에서 사용되고 있는 주요 Carbamate계 농약의 소비량은 83년에는 BPMC>Cartap>Carbofuran>NAC>MIPC 순으로 많이 사용되고 있으며, 전체적으로 볼때 그 사용량은 매년 증가되고 있다.

일반적으로 Carbamate계 농약은 주로 벼농사에 있어서 살충제로 사용된다. 그러나 원예작물에서 특히 BPMC가 높은 검출율을 나타내고 있음은, 벼농사에 사용한 농약이 기후나 환경조건에 의해 오염되었을 가능성도 있겠으나, 과일 및 야채의 해충구제에도 BPMC를 많이 사용하는데 기인되는 것으로 생각된다. 이는 BPMC가 낮은 온도에서도 높은 살충효과를 나타내어, 봄부터 늦은 가을까지 장기간 사용할 수가 있다는 점과, 또한 BPMC의 사용량이 많다는 점으로 미루어 보아, 광범위하게 사용되고 있음을 짐작할 수 있다[30,33].

Carbamate 화합물은 우리나라에서는 1961년 NAC가 처음 사용되었고, 1974년에 BPMC, Carbofuran 등이, 현재에는 8종이 생산 사용되고 있다[19,28,34]. 대부분의 Carbanmate 화합물은 인체내에서 불안정하여, 환경에서 섭취되는 낮은 량은 쉽게 분해되어 손상없이 배설된다. 그러나 치사량에서는 acetylcholinesterase 활성저해로 신경전달계에 손상을 일으키며, 만성중독시에는 정신집중 및 학습능력저하 등 행동 pattern에 영향을 준다고 한다[28].

국내에서 농산물중 Carbamate계 농약의 잔류수준에 대한 조사는 극히 드문 실정이다[21,22]. 1977년 송 등[21]은 쌀(n=24)에 대하여 Carbamate제의 잔류량을 조사하였으나 검출되지 않았다. 그러나 송 등[22]은 과일, 야채 및 현미를 대상으로 한 조사에서 평균 BPMC 0.0918 ppm, MIPC 0.017 ppm, NAC 불검출, 최고함량은 BPMC가 0.9015 ppm, MIPC가 0.2529 ppm이었다고 보고하였다. 한편 오 등[27]은 농약의 형태에 따라 잔류량의 차이가 있음을 밝히고, 그 잔류수준은 PMC 유제, Carbaryl 분제>MIPC 분제, XMC 분제>BPMC분제, MIPC 입제>Carbofuran 순이라고 보고하였다.

우리나라에서는 1981년 식품중 잔류농약 허용기준이 제정되었으나 아직 Carbamate제의 기준은 제정되어 있지 않다. 각국에서는 Carbamate제의 식품중 잔류허용기준을 정하고 있다[18]. 농약의 잔류허용기준은 그 나라의 기후, 병충해의 종류 및 발생빈도, 또는 식생활습관 등에 따라 기준설정의 필요성 및 기준량이 달라질 수 있다[25,34,35]. 그러나 본 조사결과는 농약소비양상 및 식생활 등이 비슷한 일본의 기준보다 낮은 잔류량을 나타내었으나[13], 송 등[22]의 결과는 이를 초과하는 시료가 다소 있다. 이러한 잔류량의 차이는 농약의 종류 및 살포량, 살포시기, 환경조건 또는 재배작물에 따라 달라질 수 있을 것으로 생각된다[25,34,35].

Carbamate 화합물은 동물이나 식물체내에서 쉽게 분해된다고 하나 식품에 따라 다량 섭취되는

경우를 배제할 수 없다[28]. 이를 예방하기 위한 간단한 방법으로, 우선 농약오염이 가능한 식품의 세척 및 껍질 벗기기 등이 생활화 되어야 하며, 농산물에 대한 잔류허용기준을 설정하여 잔류농약에 의한 피해와 불안감을 줄여나가야 할 것이다.

국문 요약

춘천시 근교에서 생산된 '84년산 딸기, 토마토, 오이, 포도, 사과 그리고 배추 각 5 점씩 30점에 대한 BPMC, MIPC, NAC의 잔류수준을 분석한 결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. BPMC의 잔류함량은 딸기에 있어서 평균 0.0243 ppm, 토마토 0.0394 ppm, 오이 0.0459 ppm, 포도 0.0472 ppm, 사과 0.0680 ppm, 배추 0.0986 ppm 수준으로 대상농약중 가장 높은 잔류함량을 보였다.
2. NAC는 포도에서 평균 0.0071 ppm, 오이 0.0009 ppm, 배추 0.0009 ppm 수준으로 검출되었다.
3. MIPC는 배추에서만 평균 0.0017 ppm의 낮은 수준으로 보였다.
4. 잔류농약 검출율은 BPMC(80%)>NAC(16.7%)>MIPC(10%) 순이었다.
5. 계절적으로 수확기가 늦은 농산물일수록 비교적 높은 잔류수준을 보였다.

참고문헌

1. 厚生省, 食品殘留農藥調査, 食品衛生研究, **21**(9), 925(1971).
2. Choi, S.Y.: Problems of insect pest control by insecticides(The strategy of insecticide resistance), *Nature Conservation*, **46**, 7(1984).
3. 李瑞來 : 우리나라의 殘留農藥汚染現況, 環境保全協會報, **6**(6), 1(1984).
4. J.Y. Cho: Significance and territory of environmental agriculture, *Korean J. Environ. Agric.*, **3**(1), 79(1984).
5. 李時伯 : 人口增加와 環境保全의 危機, 環境保全協會報, **6**(11), 1(1984).
6. 高畠英伍 : 殘留藥物 と 食品衛生, 食品衛生研究, **31**(6), 447(1981).
7. 김정균, 임경택, 심윤보 : 살충제와 환경문제, 環境과 公害, **6**(2), 62(1983).
8. 韓國環境農學會 : 殘留農藥과 環境汚染에 관한 調査評價, 1982.
9. 한국과학기술연구소 : 우리나라의 食品 및 化學物質의 安定性現況 調査 및 方策樹立, 1979.
10. 농어촌 개발공사, 식품연구소, 식품오염조사사업 결과 보고서, 1983.
11. Roy Green Halgh: IUPAC Commision on theminal pesticide residues, *Journal of A.O.A.C.*, **61**(4), 841(1978).
12. 환경청 : 환경청고시, 81-5號, 1981.
13. Tohru Sasaki: Pesticides and industry, *Food Sanitation Research*, **34**(11), 989(1984).
14. Yukio Saito: Monitoring of domestic and imported foods for contaminants with special reference to pesticides, mycotoxins and polycyclic aromatic hydrocarbons, *Food Sanitation Research*, **34**(11), 1003(1984).
15. Mitsuharu Takeda: Methods for pesticide residues in agricultural crops, *Food Sanitation Research*, **34**(11), 1019(1984).
16. Kohei Kojima: Control of pesticide residues in food in various countries, *Food Sanitation Research*, **32**(12), 1129(1982).
17. 大塚清次 : 農藥 の 使用規制について食品衛生研究, **21**(8), 30(1971)
18. 後藤眞康, 加勝誠哉 : 殘留農藥分析法, ソフトサイエンス社, 1980.
19. Kenneth A. Hassall: The Chemistry of Pesticides, The MaCmillan Press, 1982.
20. Agricultural Chemicals Industrial Association, Agrochemical Year Book(Korea), 1984.
21. Song, C., Kwon, U.C., Lee, H.J. Won, K.P., Lee, C.W., Chung, Y.H., and Ro, C.B.: Studies on toxic pesticide residues in food(X), *Report of NIH, Korea*, **14**, 273(1977).
22. Kwon, W.C., Monitoring program on food contaminants, *Report of NIH, Korea*, **20**, 269(1983).
23. RHU, H.I., Study on the pesticide residues in crops, *Report of NEPI, Korea*, **5**, 181(1983).
24. Oh, B.Y., Jeong, Y.H., and Park, Y.S.: Studies on analytical methods for N-Methyl

-Carbamate residues in crops by spectrophotometry and gas liquid chromatography, *Korean J. Environ. Agric.*, **1**(1), 14(1982).
25. Park, C.K., Han, D.S., and Hur, J.H.: Organophophorus pesticide residues in major environmental components of Nakdong river, *Korean J. Environ. Agric.*, **3**(1), 36(1984).
26. Yoshihiro Iwata, Akira Sugitani and Fujizo Yamada: A Simultaneous clean-up method for analysis of residual organochlorine and organophosphorus pesticides in vegetables and fruits, *J. Food Hyg. Soc. Japan*, **24**(1), 47(1983).
27. Oh, B.Y., *et al.*, Studies on the establishment of safe use standards of pesticides in paddy rice, *Res. Rept. ORD(S.P.M.U)*, **26**(1), 86(1984).
28. Ronald J. Kuhr, *et al.*: Carbamates insecticides. CRC Press, 1977.
29. Ching-chieh Yu, *et al.*: Acetylcholinesterase inhibition by substituted phenyl N-Alkyl carbamate, *Agric. and Food*, **20**(3), 537(1972).
30. 日本分析化學會, 公害分析指針8(食品編 2-C), 共立出版, 1972.
31. Edward, R., Holden.: Gas chromatographic determination of residues of methyl carbamate insecticides in crops as their 2.4-dinitrophenyl ether derivatives, *Journal of AOAC.*, **56**(3), 713(1973).
32. 농약공업협회 ; 농약사용방법, 1980.
33. Ministry of Agriculture & Fisheries Republic of Korea: Statistical Yearbook of Agriculture Forestry & Fisheries, 1960-1981.
34. Edwards, C.A.: Environmental pollution by pesticides, Plenum Press, 1976.
35. Lee, H.K., *et al*: A Survey for pesticide residues in major rivers of Korea, *Korean J. Environ. Agric.*, **2**(2), 83(1983).