과실 및 채소중 유기인계 잔류 농약에 관한 연구

최영진 · 김세원 · 고영수

한양대학교 가정대학 식품영양학과

Organophosphorus Insecticide Residues in Fruits and Vegetables

Young-Jin Choi, Se-Won Kim and Young-Su Ko

Department of Food and Nutrition, College of Home Economics, Hanyang University, 133 Seoul, Korea

ABSTRACT-Organophosphorus insecticide residues were investigated in six kinds of fruits and five kinds of vegetables. The materials used in this experiment were grape, musk melon, apple, peach, plum, apricot, lettuce, green pepper, cucumber, pumpkin and tomato which were collected from June to september 1986 in Seoul. Residual pesticides investigated were Diazinon, Parathion, MEP (Fenitrothion), Malathion, EPN, MPP (Fenthion), PAP (Phenthoate) and Dimethoate and all samples were analysed by gas chromatographic technique with NPD (Nitrogen Phosphorus Detector). No sample was found to approach proposed national maximum residue limits in Korea.

Keywords □ **Fruits, Vegetables, Organophosphorus insecticides, Residues.**

농작물의 생산성을 향상시키기 위해서 사용하고 있는 농약은 신품종의 개발, 농업기술의 진보와 함께 급격한 발전이 되고 있음은 주리의 사실이다[1~4]. 반면에 식품중의 농약의 잔류가 식품위생상 커다란 문제가 되고있어서[5~7] 농약의 안전성에 관한 식품의 잔류문제에 대하여도 예로부터 관심이 높았으며[8~12] 나라마다 농약을 등록 할 때에는 대상 작물과 사용시기, 사용량 그리고 회수 등에 대한 안전사용기준이 정해지고 있다[13~16]. FAO와 WHO 및 선진각국에서는 농약으로 인한 피해를 예방하기 위해서 허용기준을 설정하고 있으며, 우리나라도 이에대한 규제를 하기 위해서 농약의 잔류실태를 계속 측정하고 있으며 그 결과는 아직 FAO/WHO의 국제기준보다는 하회하고 있으나 대부분의 식품에서 농약이 검출되고 있으므로 앞으로도 계속 그 추세를 조사하여 허용기준 설정의 기초자료로 활용하려 한다[19] 하였다. 특히 유기인계의 살충제는 유기염소계 살충제가 식품이나 환경 및 생태계에 대한 오염이 문제가 되어서 많은 나라에서 사용이 금지된 이래 세계에서도 가장 빈용되고 있는 살충제[20~23] 중의 하나이며 유기인계 농약의 사용량은 어느나라나 거의 증가하고 있는 추세[24~28]이다. 농약의 안전사용이라는 관점에서 현재 국내에서 사용되고 있는 농약중에서 성분별로 가장 많이 사용이되고 있는 유기인계농약을 대상으로 주로 생식하고 있는 과실류나 채소류 등의 농작물 중의 잔류량을 분석하기 위해서 야채류로는 상치외 5 종을 그리고 과실류로는 포도외 6 종을 택하였으며 이들 과채류중의 유기인계 살충제의 대상은 diazinon 외 8 종이었으며 시기별로 2 차에 걸쳐서 시료를 구입하여서 실험을 하였기에 이에 보고하는 바이다.

Received for publication 11 December; 1986
accepted 29 December 1986
Reprint requests; Dr. Y.S. Ko at the above adress

재료 및 방법

재료—1) 기간: 1986년 6 월부터 1986년 9 월 2) 대상 식품 및 지역: 소비자들이 직접 구입하게 되는 방식으로 상치, 풋고추, 오이, 호박 및 토마토 등 야채 5 종과 포도, 참외, 사과, 복숭아, 자두 그리고 살구 등 과실류 6 종을 택하여서 가락동 농수산물 시장에서 시기별로 2 차에 걸쳐서 구입하여 시료로 하였다. ① 검출대상 농약; diazinon, parathion, fenithrothion (MEP), malathion, EPN, fenthion (MPP), phenthoate (PAP) 및 dimethoate. ② 시약 및 시액; 모두 농약분석용 특급시약 및 시액으로서 和光純藥(株)製(日本)을 주로 사용하였다. ③ 측정기기; Gas Chromatograph-NPD (Nitrogen Phosphorus Detector) (Perkin Elmer).

시험방법—야채류나 과실류등 처럼 지질의 함량이 적은 시료의 농약을 분석하기 위해서는 먼저 추출과 정제(clean up) 조작을 하여야 하므로[29~30] 이를 행하기 위해서는 상법[31~32]과 기타의 방법[33]을 참고로 하여서 추출과 정제조작을 하였다. 1) 추출: 전처리한 시료를 잘게 짤라서 각 시료 100 g씩을 믹서(Homo-Mixer)로 분쇄시켰다. 분쇄된 시료를 분액여두에 취하여 아세톤 100 ml에 n—헥산 150 ml을 가하여서 진탕기로 10분간 진탕시킨 후에 정치하였다. 분리된 용매층을 삼각플라스크에 옮기고, 그 잔사에 n—헥산 150 ml을 가하고 10분간 진탕시킨 후에 분리된 용매층을 삼각플라스크에 합쳤다. 무수황산나트륨으로 탈수를 시킨 후에 농축기(Kuderna-Danish evaporator)를 사용해서 50℃ 이하의 수욕상에서 감압하에 20 ml까지 농축했다. 2) 정제(clean up) 법: 정제조작은 칼럼 크로마토그래피법으로 하였다. 테프론콕크(Teflon cock)가 부착된 내경 2.2 cm, 길이 30 cm의 크로마토관의 끝에 글래스울을 채우고 후로리실(florisil) 10 g을 n—헥산을 사용하여 습식으로 충진시키고, 다시 무수황산나트륨 약 10 g으로 충진시키고 이 칼럼에 추출액 5 ml을 주입시키고 50%의 에칠에텔을 함유한 n—헥산 200 ml로 용출시켰다. 이것을 다시 위의 농축기를 사용해서 5 ml로 농축시키고 실험용액으로 하여 사용하였다. 3) 가스 크로마토그래피법에 의한 정량: 유기인계의 농약을 가스 크로마토그래피법으로 분석하기 위한 조건은 권[34] 등과 백[35] 등이 일본 잔류농약분석법과 일본 후생성고시 식품첨가물 등의 규격기준에 수재된 방법에 의해서 확립시킨 기기조건과 같은 분석조건으로 행하였으며 그 분석조건은 Table 1과 같다.

Table 1. Gas chromatographic operating conditions for analysis of organophosphoric insecticides.

Gas chromagraph	:Model, Perkin Elmer Co.
Column packing material	:3% OV-1 on chromosorb W (AM-DMCS) 80 – 100 mesh
Carrier gas	:Nitrogen
Flow rate	:40
H_2 (psi)	:18
Air (psi)	:36
Detector	:NPD
Voltage (mV)	:1
Column	:Glass column 3mm×1.8m
Current range	:10
Recorder attenuator	:16
Injection port temp (℃)	:230
Detection temp (℃)	:250
Oven Init. temp. (℃)	:180
time (min.)	:5
Ramp rate	:20
Final temp. (℃)	:220
time (min.)	:15
Injection amount	:3μl
Chart speed	:30cm/hr.

결과 및 고찰

이상과 같은 분석조건으로 표준 유기인계의 농약의 크로마토그램은 Fig.1과 같고 과채류의 유기인계의 농약의 분석 결과는 Table 2 및 3과 같다.

이상의 Table 2 및 3의 결과에서 나타난 바와 같이 과실류의 경우에는 포도에서 diazinon이 0.

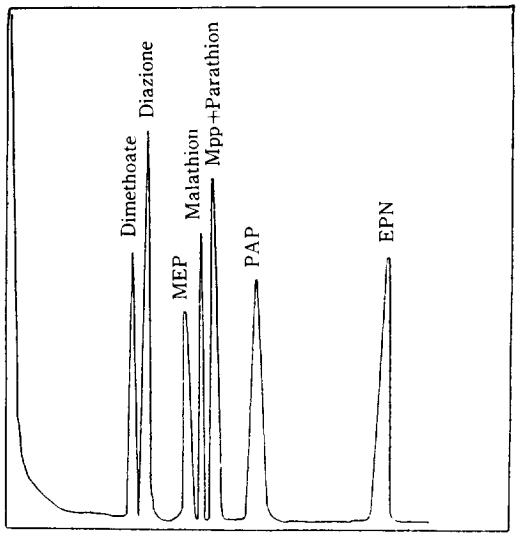

Fig.1. Gas chromatogram of standard organo phosphoric insecticides.

017~0.024, MEP가 0.009-0.015, 그리고 PAP가 0.004~0.006 ppm의 범위내에서 검출이 되었고 참외에서는 diazinon이 trace~0.006, MEP가 N.D.~0.003, malathion이 N.D.~trace, E.P.N은 N.D.~trace, MPP는 N.D.~0.020, PAP가 N.D.~0.003 그리고 dimethoate가 trace에서 0.043 ppm까지 검출이 되었다. 사과에서는 diazinon이 trace에서 0.002, MEP가 0.006~0.016, MPP는 N.D.~0.052, 그리고 PAP가 trace에서 0.008 ppm이 검출이 되었다. 복숭아는 diazinon이 0.001~0.003, MEP가 0.006~0.014, EPN이 N.D.~0.040, 그리고 PAP가 trace에서 0.006 ppm이 검출된 바 있다. 자두에서는 diazinon이 trace에서 0.056이고 MPP가 0.003~0.037 ppm이 검출된 바 있으며 살구에서는 8종의 대상 농약이 전혀 검출이 되지 않았다. 야채류의 경우에서 상치는 diazinon이 0.002~0.009 ppm이 검출이 되었고, 풋고추에서는 역시 diazinon이 N.D.~0.006, EPN이 N.D.~0.011 및 MPP가 0.022~0.024 ppm이 검출되었다. 오이에서는 diazinon이 0.006~0.007, parathion이 N.D.~0.005, MPP는 0.012~0.018, PAP가 N.D.~0.003 그리고 dimethoate는 trace에서 0.002 ppm이 검출이 되었고 이외의 농약은 전혀 검출된

Table 2. Organophosphorus insecticides in fruits.

(unit: ppm)

Organophosphorus Insecticide / Fruit		Diazinone	Parathion	MEP	Malathion	EPN	MPP	PAP	Dimethoate
Grape	A+)	0.024	N.D.	0.009	N.D.	N.D.	N.D.	0.004	N.D.
	B++)	0.017	N.D.	0.015	N.D.	N.D.	N.D.	0.006	N.D.
Musk	A	0.006	N.D.	N.D.	N.D.	Trace	0.020	0.003	0.043
melon	B	Trace	N.D.	0.003	Trace	N.D.	N.D.	N.D.	Trace
Apple	A	0.002	N.D.	0.006	N.D.	N.D.	0.052	Trace	N.D.
	B	Trace	N.D.	0.016	N.D.	N.D.	N.D.	0.008	N.D.
Peach	A	0.003	N.D.	0.006	N.D.	N.D.	N.D.	0.006	N.D.
	B	0.001	N.D.	0.014	N.D.	0.040	N.D.	Trace	N.D.
Plum	A	Trace	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.037	N.D.	N.D.
	B	0.056	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.003	N.D.	N.D.
Apricot	A	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	B	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

N.D.: detected +) : first smapling ++) : second sampling

Table 3. Organophosphorus insecticides in vegetables. (unit: ppm)

Organophosphorus Insecticide / Vegetable		Diazinone	Parathion	MEP	Malathion	EPN	MPP	PAP	Dimethoate
Lettuce	A+)	0.002	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	B++)	0.009	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Green	A	0.006	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.022	N.D.	N.D.
pepper	B	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.011	0.024	N.D.	N.D.
Cucumber	A	0.007	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.022	0.003	0.002
	B	0.006	0.005	N.D.	N.D.	N.D.	0.018	N.D.	Trace
Pumpkin	A	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	B	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Tomato	A	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	B	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

N.D.: not detected +) : first sampling ++) : second smapling

바 없으며, 호박과 토마토에서는 본 실험에서 조사한 농약이 모두 전혀 검출되지 않았다. 일반적으로 농약의 규제 즉 잔류허용양은 대상 농약이 잔류하는 모든 식품을 일생동안 매일 섭취하여도 안전하다는 원칙하에서 설정이되며, 결정방법은 장기간의 동물사육 실험에서 얻어진 안전량과 식품의 섭취량으로서 결정이 된다. 어느나라에서나 잔류농약 허용량의 기본적인 설정방법은 원칙적으로 FAO/WHO[36]의 농약전문가의 합동회의에서 정해진 방법에 따르고 있으며 잔류허용량을 결정하려면 농약의 일일당 섭취허용량(ADI), 대상 식품의 국민 1 인당 일당섭취량 및 국민평균체중과 농약의 잔류실태조사 등이 요구되며 FAO/WHO에서 미국과 캐나다[37], 일본[38]과 오스트레일리아[39] 등에서의 농작물 중의 농약에 대한 규제대상이 보고되어있다. 본 실험의 결과는 외국의 농약의 규제대상의 규정량에는 미치지 않는 범위내에서 적게 검출이 된것이며 이는 또한 1984년에 식품중 오염물질에 관한 조사 연구의 일환으로 발표한 권 등의 보고[34]나 과일채소중 유기인계 농약잔류에 관한 서 등의 보고[40]와 또한 1985년에 발표한 백 등의 보고[35]와도 일치되는 현상이다. 국가마다 농약의 잔류기준이 일정하지 않은 것은 그 국민에 따라서 식생활의 양상이 다르기 때문일 수도 있지만 농작물중 농약의 잔류량은 농작물의 종류, 농약의 사용방법, 사용량, 사용횟수, 사용시기, 그리고 농약을 사용해서부터 작물을 수확할 때까지의 일수에 따라서 크게 달라지기 때문이다[41~42]. 우리나라의 경우에는 농약의 잔류허용기준이 아직 마련되지 않고 있다고 사료됨으로 하루속히 농약의 잔류허용기준에 맞는 농약의 적절한 대상 작물에 적합한 허용량을 사용할 수 있도록 행하여져야 할 것이며 잔류농약에 관한 연구는 계속 진행되어야 할 과제중의 하나라고 생각한다.

국문 요약

포도를 위시한 과실류 6 종과 상치 등의 야채류 5 종 등 모두 11종의 과채류를 1986년 6 월부터 9 월에 이르기까지 2 차에 걸쳐서 유기염소계의 살충제 diazinon 등 8 종을 대상으로 검출한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다. 1. 과실류에 있어서는 diazinon의 경우에 살구만을 제외하고 포도, 참외, 사과, 복숭아 및 자두에서 최저 trace에서 최고 0.056 ppm 까지 검출이

되었다. 야채류의 경우에 diazinon은 토마토와 호박을 제외하고 상치, 풋고추, 그리고 오이 등에서 각각 N.D.에서 최고 0.009 ppm까지 검출이 된 바 있다. 2. Parathion은 오이에서만 최저 N.D.에서 최고 0.005 ppm이 검출되었고 다른 시료에서는 전부 검출되지 않았다. 3. MEP의 경우는 포도, 참외, 사과와 복숭아에서 최저 N.D.에서 최고 0.016 ppm이 검출되었으나 그밖의 시료에서는 모두 전혀 검출된 바가 없다. 4. Malathion은 참외에서만 trace로 나타났으나 다른 시료에서는 전부 불검출 되었다. 5. EPN은 참외에서는 trace, 복숭아에서 최저 N.D.에서 최고 0.040, 그리고 풋고추에서 최저 N.D.에서 최고 0.011 ppm까지 검출이 되었으나 기타의 과채류에서는 전부 전혀 검출이 되지 않았다. 6. MPP의 경우는 과일류 속에서는 포도와 복숭아 그리고 살구 등에서는 전혀 이들 농약이 검출이 되지 않았고 참외와 사과에서 최저 N.D.에서 최고 0.052 ppm까지 검출이 되었다. 야채류의 경우에는 상치, 호박, 그리고 토마토에서는 전혀 검출이 되지 않았고, 풋고추와 오이에서 최저 N.D.에서 최고 0.011 ppm까지 검출이 된 바 있다. 7. PAP의 경우는 과일류 중에서는 자두와 살구에서는 전혀 검출이 되지 않았고, 기타의 포도, 참외, 사과 및 복숭아에서는 최저 N.D.에서 최고 0.008 ppm까지 검출이 되었다. 야채류에서는 상치, 호박 그리고 토마토 등에서는 불검출이었고 풋고추와 오이에서는 최저 0.012에서 최고 0.024 ppm까지 검출이 되었다. 8. Dimethoate는 참외에서 최저 trace에서 최고 0.043 ppm까지 검출이 되고 오이에서는 최저 trace에서 최고 0.002 ppm까지 검출이 되었고 기타의 시료에서는 전부 불검출 이었다.

참고문헌

1. 石倉後治: 新食品衛生, 內田老鶴圃, 111(1984).
2. 渡邊忠雄·諸岡信一, 橋本秀夫·菊池武昭: 食品の汚染と 安定性, 講談社 サイエンティフィク, 70(1980).
3. 李成煥: 農藥大事典, 學園社, 261(1962).
4. Matsuzawa, H.: Some problems between the Expansion of Agricultural Products and the Use of Pesticides, *J. Food Hyg. Soc. Japan* **12**(6), 435(1971).
5. Mori, Z. and Tamura, J.: Studies on Removal of Residual Pesticides from Fruits and Vegetables by washing, *J. Food Hyg. Soc. Japan* **17**(6), 413(1976).
6. Shim, A.R.: Studies on the Removal of Residual Malathion from Fruits and Vegetables by washing processes, M.S. Thesis, Graduate School, Sook-Myung Women's University (1982).
7. Kim, U.I.: Studies on the Pesticidal Residues during the Grape processing, M.S. Thesis, Graduate School, Kyung-Hi University (1984).
8. 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).
9. Kwon, S.P.: Pesticides and Environmental Pollution, *J. of Korean Med. Ass.* **17**(11), 45(1974).
10. Oh, D.Y.: Pesticides and Chemical Properties, *J. of Korean Med. Ass.* **17**(11), 9(1974).
11. Ro, C.B., Song, C., Kwon, H.H., Kim, K.S., Lee, H.J., Won, K.P. and Chi, M.W.: Studies on Toxic Pestiside Residues in Foods (V), *Report of NIH, Korea,* **9**, 191(1972).
12. Kawamura, Y., Takeda, M., Uchiyama, M. and Saito, Y.: Survey of Organophosphorus Pesticide Residues in Vegetables and Fruits, *Bull. of National Inst. of Hyg. Sci.* **104**, 147(1986).
13. 河端俊治 編: 新訂加工食品と 食品衛生, 新思潮社 600(1984).
14. 農水產部, 農業安全使用基準, 農水產部 告示, 18号 (1983).
15. 環境廳: 環境保全, 425(1982).
16. Oh, E.Y., Kim, Y.K., Lee, B.M., Park, Y.S., Jeong, I.M., Park, R.H. and Yoon, J.T.: Studies on the Establishment of Safe Use Standards of Pesticides in Paddy Rice, Res. Rept. ORD 26-1(S.P.M.U.), 86(1984).
17. Bates, J.A.R.: The Evaluations of Pesticide residues in Food Procedures and Problems in Setting Maximum residues Limits, *J. Sci. Food Agric.* **30**, 401(1979).
18. Taketa, M.: Methods for Pesticide Residues in Agriculture Crops, *Food Sanitation Research* **34**(11), 61(1984).
19. Kwon, W.C. and Park, K.S.: Paper presented in the 1st Annual Convention of Korean Society of Food Hygiene, 21th, Nov. (1986).
20. Rufus K. Guthrie: Food Sanitation, Avi Publi-

shing Co. Inc., 104(1980).
21. Miyamoto, J. and Kearney, P.C.: Pesticide Chemistry Human Welfare and the Environment, Vol.4, Pergamon Press, 113(1983)
22. Kawamura, Y., Takeda, M. and Uchiyama, M.: Analysis of Organophosphorus Insecticides in Fresh Cherries Imported from USA, *Bulletin of National Institute of Hygienic Sciences*, **99**, 133(1981).
23. Aoki, Y., Takeda, M. and Uchiyama, M.: Systematic Analysis of Organophosphorus Pesticides by Gas Chromatography and Influence of the Flow Rate of Hydrogen and Air on Their Response to Flame Photometric Detector, *J. Hyg. Chem.* **22**(2), 81(1976).
24. The Pesticide Handbook, Korea Agricultural Chemicals Industrial Association (1985).
25. Ro, C.B., Song, C., Kim, K.K., Yun, K.D., Kwon, H.H. and Lee, J.S.: A study on toxic pesticide residues in Food (III), *Report of NIH, Korea*, **7**, 237(1970).
26. Shim, A.R., Choi, E.H. and Lee, S.R.: Removal of Malathion Residues from Fruits and Vegetables by washing processes, *Korean J. Food Sci. Technol.* **16**(4), 418(1984).
27. Oh, B.Y., Kim, Y.K., Park, Y.S., Lee, B.M. and Paik, H.J.: Persistence of Organophosphorus Insecticides in/on Mulberry leaves with Reference to Silkworm Mortality, *Korean J. Environ. Agric.* **3**(1), 16(1984).
28. Kawamura, Y., Takeda, M. and Uchiyama, M.: Determination of 33 Organophosphorus Pesticides in Agricultural Crops, *J. Food Hyg. Soc.* **19**(6), 518(1978).
29. Kaneda, Y., Nakamura, K., Nakahara, H. and Iwaida, M.: Gas Chromatographic Analysis of Residual Pesticides in Food. IV. A Rapid Screening System for Organophosphorus Pesticides, *J. Food Hyg. Chem.* **19**(6), 319(1973).
30. Sekita, H., Fukuhara, K., Takeda, M. and Uchiyama, M.: Studies on the Analysis of Pesticide Residues in Foods (XLVI) Confirmation of Chlordane Congeners in Freshwater Fish by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS), *Bull. of National. of Hyg. Sci.* **103**, 146 (1985).
31. Horwitz, W.: Official methods of the AOAC, thirteenth edition, 470(1980).
32. 典邊弘也：殘留農業の 分析, フィールドクークシリーズ, 講談社 サイエンティフィク 35(1971).
33. Nakamura, K., Nakahara, H. and Kaneda, Y.: Gas Chromatographic Analysis of Pesticide Residues in Food (III), Analysis of Residual Malathion in Wheat by GC and GC-MS, *J. Food Hyg.* **14**(5), 478(1973).
34. Kwon, W.C. et al.: Monitoring Program on Food Contaminants, *Report of NIH Korea* **21**, 409(1984).
35. Baik, D.W. et al.: Monitoring Program on Food Contaminants, *Report of NIH Korea* **22**, 407(1985).
36. FAO/WHO: Codex Maximum Limits for Pesticide Residues, Codex Alimentarius Vol.13 (1985).
37. Yasuda, K., Nishijima, M., Saito, K., Kamimura, H., Ibe, A., Nagayama, T., Ushiyama, H., Tabata, S., Matsumoto, S. and Naoi, Y.: Hygienic Studies on "Health Food" (1) Chemical and Biological Survey, *J. Food Hyg. Soc. Japan* **25**(4), 371(1984).
38. Food Hyg. Soc. Japan: Abstract of Official methods of Food and Food Additives, *J. Food Hyg. Soc. Japan* **26**(1), 84(1985).
39. National Health and Medical Research Council Model Food Registration, Amendments Series 13, Australian Governments Series Canberra, A 14-3-A 14-54(1984).
40. Suh, Y.S., Rhu, H.I., Kim, I.K., Kim, H.Y. and Jun, S.H.: Organophosphorus Insecticide Residues in Fruits and Vegetables, *Korean J. Environ. Agric.* **3**(2), 30(1984).
41. Coffin, D.E. and McKinley, W.P.: Sources of Pesticide Residues in Horace D. Graham, The Safty of Foods, second edition, Avi publishing company, Inc., P.498 (1979).
42. Guthrie, Frank E. and Perry, Jerome J.: Introduction to Environmental Toxicology, Elsevier p.304 (1980).