

釜山 一帶 農産物の 農藥殘留에 關한 調査

農畜産物分析科

李主鉉 · 金聲俊 · 車京淑 · 朴芝賢 · 林采元

Investigation on the pesticides residue of the agricultural products in Pusan district

Agro-livestock products analysis division, Health research section

J. H. Lee, S. J. Kim, K. S. Cha, J. H. Park, C. Y. Lim

Abstract

To investigate the residue of organochlorine pesticides and organophosphoric pesticides on the agricultural products in Pusan districts, fruits(peach 6, grape 6, persimmon 6, orange 6) and vegetables(strawberry 4, melon 4, lettuce 4, spinach 4, korean cabbage 4, cabbage 4) were purchased from 1991. 3 through 1991. 10.

The result of analysis were as follows ;

1. In all vegetables, pesticides were not detected.
2. In peach, persimmon and orange of fruits, pesticides were not detected.
3. In grape of fruits, organochlorine pesticides(captan 0.5936ppm, captafol 0.2274ppm) and organophosphoric pesticides(parathion 0.0285ppm, fenithrothion 0.0327ppm) were detected in three of six samples. But the residual quantities were 1/5~1/20 against korean tolerance limits.

I. 緒 論

농약은 식량증산 정력과 집약적 생산 방법에 의해 그 사용량이 크게 증가하였고 식량증산에 크게 기여한 것이 사실이나 그로 인한 잔류 농약에 의한 환경오염과 식품오염이 사회적 관심사가 되고 있다.

유기합성 농약은 병충해를 구제하는데 있어 적용범위가 넓고 방제효과가 확실한 반면 환경오염에 의한 생태계의 파괴와 식품 중에 잔류되는 부작용을 가져온다.¹⁾ 이에 따라 국제기구에서도 농약사용에 대한 중요성을 인식하여 1954년에 국제식량농업기구(FAO)에 농약에 관한 전문위원회가 설치되었으며, 1961년에는 FAO/WHO의 잔류농약에 관한 전문위원회가 개최되어 잔류농약으로 인한 건강상의 영향에 대하여 연구할 필요가 있음을 권고하였고 이 권고에 따라 1963년 FAO/WHO의 합동 농약전문위원회가 15종의 농약에 대한 인체 1일 섭취 허용량(ADD)을 설정하였다. 이에 따라 각국에서는 잔류농약허용기준 또는 농약안전사용기준을 설정하여 잔류농약 관리에 철저를 기하고 있다.²⁾

국내에서도 농약의 적정사용을 위하여 1971년도에 이미 안전사용기준을 마련하였고, 잔류농약의 허용기준을 설정하기위하여 국립보건원에서 1968년부터 1977년까지 10개년간 농작물에 대한 농약잔류량을 측정하고자 생산지 및 유통시장에서 시료를 채취하여 분석·보고³⁾ 하였고 그 외 여러논문들^{4)~6)}이 농산물의 농약잔류허용기준의 기초로 활용되어 1981년에는 환경청에서 33종의 농작물에 대하여 19종의 농약잔류허용량을 고시하였으며⁷⁾ 1988년 9월 보건사회부에서도 쌀외 27종의 농산물에 대한 17개 품목의 농약잔류허용기준을 고시하였고 그 이후 몇차례의 개정을 거듭하고 있다.^{8)~10)}

최근 우리나라의 국민소득향상과 식생활 개선등으로 건강에 대한 관심이 점차 높아지고 있으며 과채류의 소비량이 급속히 증가하고 있는 추세이다. 이에 따라 본 연구원에서는 부산 일대에서 시판되는 과채류를 수집하여 유기인 및 유기염소계 농약의 잔류량을 분석하여 농약 잔류허용기준 및 안전사용기준과 비교분석하여 시민 보건증진을 위한 기초자료를 제공하기 위하여 본 조사를 실시하였다.

II. 材料 및 方法

1. 材 料

본 연구에 사용된 시료는 부산 일대에서 시판되고 있는 복숭아, 포도, 감, 감귤 등 과일 4종 24점과 딸기, 참외, 상지, 시금치, 배추, 양배추 등 채소 6종 24점의 시료를 1991년 3월에서

10월사이에 구입하여 공시 재료로 사용하였으며 그 내용은 표 1에 나타내었다.

한편 시료는 0~5℃에 보관하여두고 식품공전²⁾의 농산물 중 농약잔류허용기준 시험법에 따라 가식부만 취하여 신속히 분석하였다.

Table 1. The kind and number of collected samples

Kind of crops	number of samples
Peach	6
Grape	6
Persimmon	6
Orange	6
Strawberry	4
Melon	4
Lettuce	4
Spinach	4
Cabbage	4
Korean cabbage	4
Total	48

2. 方 法

1) 有 機 溶 媒

Acetone, Acetonitril, Benzene, n-Hexane 등의 유기용매는 J.T.Baker제 잔류 농약분석용 시약을 사용하였다.

2) 試 藥

칼럼 크로마토그래피용 흡착제로는 Avicel PH-101(Fluka, 스위스), Darco G-60(Wako Pure Chemical Industries LTD., 일본) 및 florisil(Wako Pure Chemical Industries LTD., 일본) 등을 활성화시켜 데시케이터에 보관하여 두고 24시간 이내에 사용하였고 무수황산나트륨은 Merck제 잔류농약시험용을 사용하였으며 그 외 시약은 특급을 사용하였다.

3) 標準品 및 標準溶液

농약 표준품은 和光純藥(Wako Pure Chemical Industries LTD., 일본)제를 사용하였으며 대상농약의 종류와 표준용액의 농도는 표 2, 3에 나타내었다.

Table 2. Standard of organochlorine pesticides for GC analysis

Pesticides	Concentration(ppm)
α -BHC	1.04
β -BHC	1.07
γ -BHC	0.98
δ -BHC	1.12
DDT	1.06
DDD	1.15
DDE	0.94
Aldrin	1.03
Endrin	1.17
Dieldrin	0.96
Captan	1.03
Captafol	1.92

Table 3. Standard of organophosphoric pesticides for GC analysis

Pesticides	Concentration(ppm)
Diazinon	0.92
Dimethoate	1.05
Malathion	1.10
Chloropyrifos	1.02
Parathion	1.07
Fenithrothion(MEP)	0.96
Fenthion(MPP)	1.09
Penthoate(PAP)	1.14
Methidathion	0.97
EPN	1.03

4) 試料의 抽出 및 精製

시료의 추출 및 정제는 식품공전의 농산물중 농약잔류 허용기준시험법²¹⁾과 일본 잔류농약 분석법²²⁾의 다성분분석법에 의해 시험하였으며 그 과정은 그림 1, 2, 3에 요약하여 나타내었다.

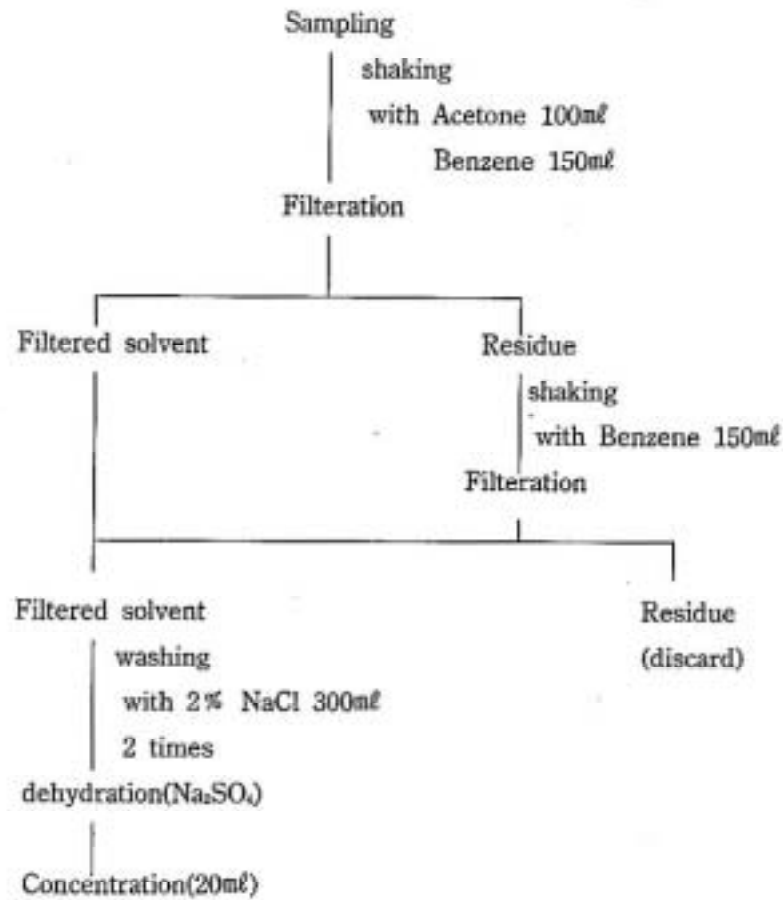


Fig. 1. Extraction of samples for pesticide residue analysis

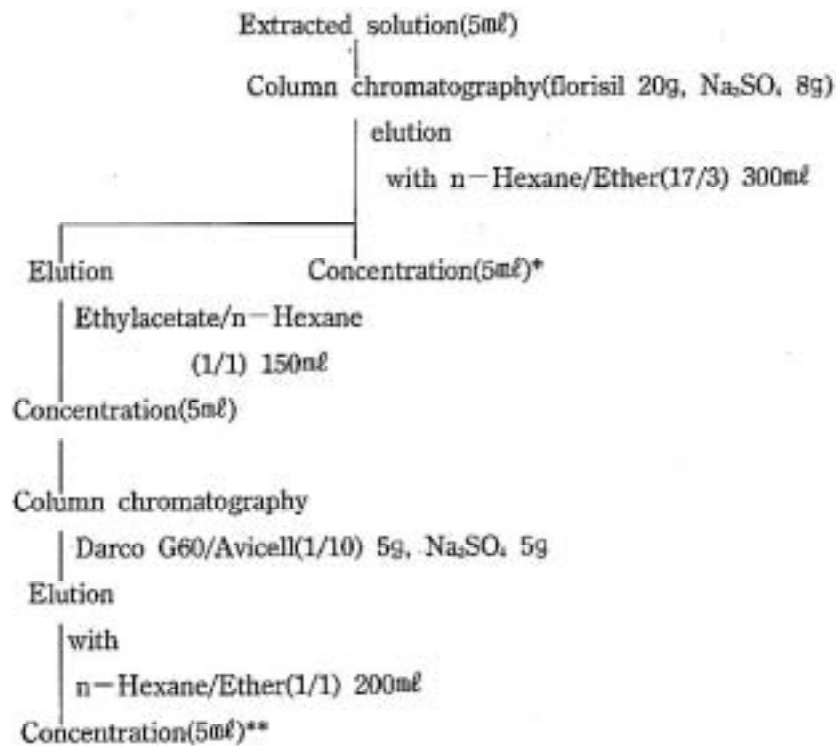


Fig. 2. Clean up of extracted solution for organochlorine pesticides analysis

* : analysis solution for BHC, DDT, Drins

** : analysis solution for Captan, Captafol

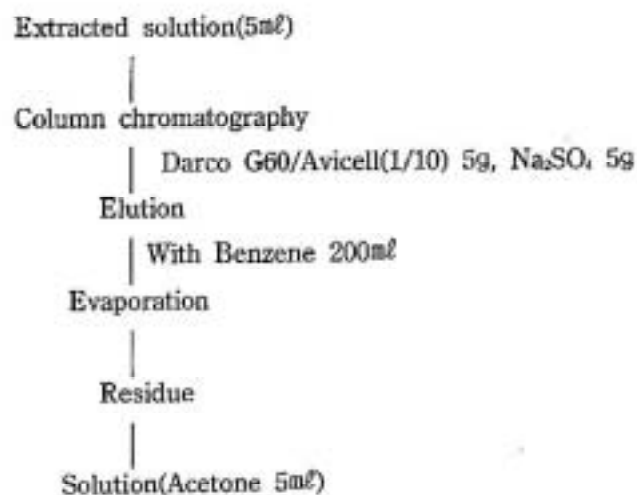


Fig. 3. Clean up of extracted solution for organophosphoric pesticides analysis

5) 定性 및 定量

추출, 정제한 시험용액을 가스크로마토그래프에 각각 0.5~1 μ l씩 주입하여 얻어진 peak의 retention time을 농약표준용액의 retention time과 비교하여 정성하였으며, 점량선법으로 시료 중의 잔류량을 정량하였다.

유기염소제, Captan·Captafol 및 유기인제의 가스크로마토그래피 조건은 표 4, 5, 6과 같으며, 사용한 column은 capillary column으로 Hewlett Packard사의 Ultra 2와 Supelco사의 SE-30을 사용하였다.

Table 4. Analytical condition of GC for organochlorine pesticides

Model	HP-5890A series II
Detector	ECD
Column	Ultra 2(25m \times 0.2mm \times 0.33 μ m film thickness)
Oven temp.	220 $^{\circ}$ C
Injector temp.	240 $^{\circ}$ C
Detector temp.	250 $^{\circ}$ C
Carrier gas	N ₂
Split ratio	50 : 1

Table 5. Analytical condition of GC for captan and captafol

Model	HP-5890A series II
Detector	ECD
Column	Ultra 2(25m \times 0.2mm \times 0.33 μ m film thickness)
Oven temp.	200 $^{\circ}$ C
Injector temp.	230 $^{\circ}$ C
Detector temp.	250 $^{\circ}$ C
Carrier gas	N ₂
Split ratio	50 : 1

Table 6. Analytical condition of GC for organophosphoric pesticides

Model	HP-5890A
Detector	NPD
Column	SE-30(30m×0.25mm×0.25 μ m film thickness)
Oven temp.	140 $^{\circ}$ C to 280 $^{\circ}$ C at 4 $^{\circ}$ C/min.
Injector temp.	250 $^{\circ}$ C
Detector temp.	280 $^{\circ}$ C
Carrier gas	N ₂
Split ratio	20 : 1

III. 結果 및 考察

1. 有機塩素劑 農藥

유기염소제 농약 표준용액의 gas chromatogram은 그림 4, 5와 같다.
(5)

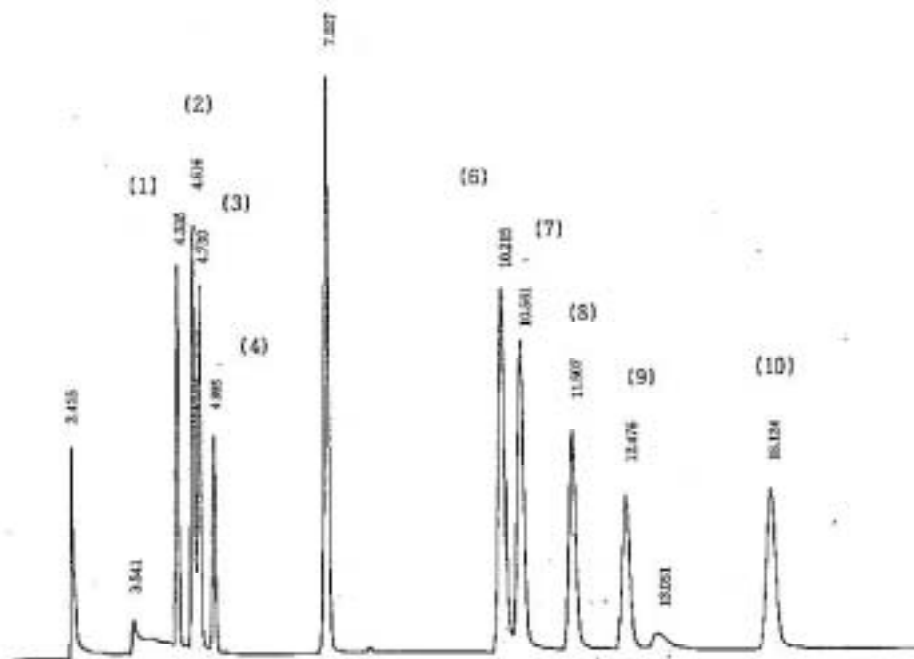


Fig. 4. Gas chromatogram of organochlorine pesticides

- (1) α -BHC (2) β -BHC (3) γ -BHC (4) δ -BHC (5) Aldrin
(6) DDE (7) Dieldrin (8) Endrin (9) DDD (10) DDT

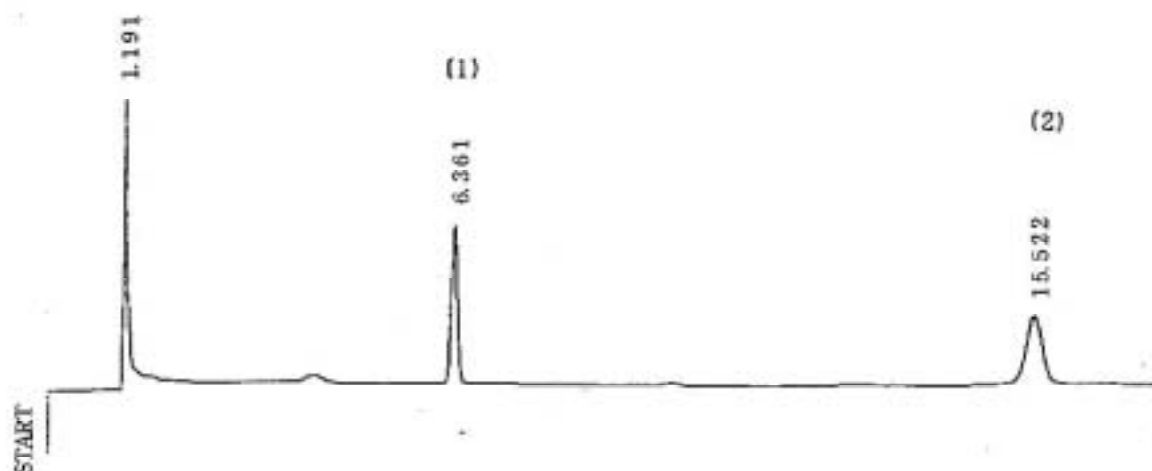


Fig. 5. Gas chromatogram of Captan and Captafol

(1) Captan (2) Captafol

유기염소계 농약의 검출한계는 0.005에서 0.0005ppm의 범위였으며 다음식에 의해 구하였다.

$$\text{검출한계(ppm)} = \frac{\text{최소검출량(ng)}}{\text{시료채취량(g)}} \times \frac{\text{최종농축액량(ml)}}{\text{농축액주입량(\mu\ell)}}$$

각 시료에 대한 유기염소계 농약의 검사결과는 표 7에 나타내었다.

Table 7. Organochlorine pesticide residues in samples

Crops	Sample No.	Pesticides							(unit : ppm)	
		BHC	Aldrin	Endrin	Dieldrin	DDT	DDD	DDE	Captan	Captafol
Peach	1-6	-*	-	-	-	-	-	-	-	-
Grape	1	-	-	-	-	-	-	-	0.5936	0.2274
Grape	2-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Persimmon	1-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Orange	1-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Strawberry	1-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Melon	1-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Lettuce	1-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Spinach	1-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cabbage	1-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Korean cabbage	1-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-

* : not detected

표 7에서 보는 바와 같이 α , β , γ , δ -BHC, DDT, DDE, DDD, Aldrin, Endrin 및 Dieldrin 등은 검출되지 않았는데 이는 1972년에 DDT(DDD, DDE 포함)와 드린제(알드린, 엔드린, 디엘드린)가, 1979년에는 BHC가 각각 사용금지된²⁰ 결과로 보인다.

한편 김 등²⁰의 연구에서는 BHC의 잔류량이 흔적에서 불검출로 보고되어 본 연구조사와 대체로 비슷한 양상을 나타내고 있으나, 몇 개의 시료에서 흔적 정도가 나타난 것은 BHC가 사용금지된 이후 시료분석까지의 소요시간의 차이에 의한 것으로 생각된다. Edward²⁰의 보고에 의하면 BHC는 살포 10년 후에 약 5~7.5%가 잔류한 것으로 보고된 바 있다.

Captan과 Captafol은 포도 한 시료에서 검출되었으며 그 잔류량은 표 7에서 보는 바와 같이 Captan 0.5936ppm, Captafol 0.2274ppm으로 보사부 고시 잔류허용기준²⁰ Captan 5.0ppm, Captafol 1.0ppm의 약 1/10과 1/5의 수준이었다.

2. 有機燐劑 農藥

유기인제 농약 표준용액의 gas chromatogram은 그림 6과 같다. 유기인제 농약의 검출 한계는 0.002에서 0.0005ppm의 범위였다.

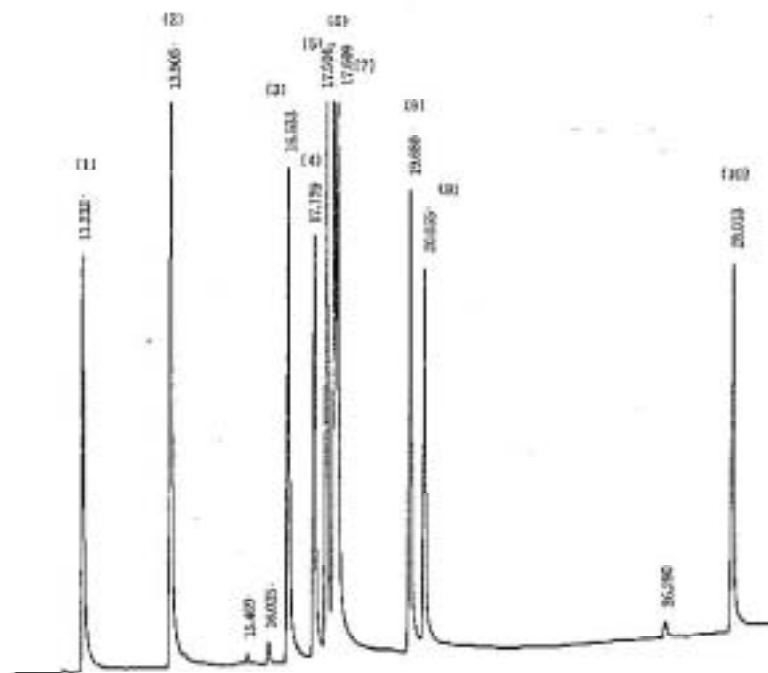


Fig. 6. Gas chromatogram of organophosphoric pesticides

- (1) Dimethoate (2) Diazinon (3) MEP (4) Malathion (5) MPP
 (6) Parathion (7) Chlorpyrifos (8) PAP (9) Methidathion (10) EPN

각 시료에 대한 유기인제 농약의 검사결과는 표 8에 나타내었다.

Table 8. Organophosphoric pesticide residues in samples

Crops	Sample No.	Pesticides									(unit : ppm)
		Diazinon	Dimethoate	Malathion	Chlorpyrifos	Parathion	MEP	MFP	PAP	Methidathion	
Peach	1-6	—*	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Grape	1-2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Grape	3	—	—	—	—	0.0285	—	—	—	—	—
Grape	4	—	—	—	—	—	0.0327	—	—	—	—
Grape	5-6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Persimmon	1-6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Orange	1-6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Strawberry	1-4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Melon	1-4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Lettuce	1-4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Spinach	1-4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cabbage	1-4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Korean cabbage	1-4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

* : not detected

표 8에서 보는 바와 같이 포도 두개 시료에서 각각 Fenitrothion(MEP) 0.0327ppm과 Parathion 0.0285ppm이 검출되었으나 브사부 고시 잔류허용기준²⁰⁾ Fenitrothion(MEP) 0.5ppm과 Parathion 0.3ppm의 약 1/20과 1/10의 수준이었다.

그러나 이중 Parathion은 수입농산물 등의 안정성 확보를 위해서 포도에 대한 잔류허용기준이 설정되어 있으나 포도에 사용할 수 있도록 허용되어 있지 않은 (적용대상작물로 미고시) 품목²⁰⁾인데, 본 조사에서 포도에서 검출된 것은 포도에 직접 사용하지 않았어도 여러가지 요인에 의하여 2차 오염되었거나 오용 또는 남용에 의한 것으로 생각되며 이와 같은 경우는 백봉²¹⁾의 연구에서도 보고 되고 있어 농약 사용자들의 작물별 안전사용 기준의 준수에 대한 홍보 및 지도·감독이 요청된다.

본 조사에서 Parathion 외에 포도에서 검출된 Captan, Captafol, Fenitrothion(MEP) 등은 포도에 대한 농약 안전사용기준이 정하여진 품목으로 그 잔류량으로 보아 시민건강에 큰 위해가 되지는 않을 것으로 사료 된다.

시료 종류별 농약검출 여부를 살펴보면, 표 7과 8에 나타낸 바와 같이 상지, 배추 등 6개 채소류의 전시료에서 전혀 농약이 검출되지 않았으며, 과일류에서는 복숭아, 감, 감귤 등 3개 과일류의 시료에서는 전혀 농약이 검출되지 않았고, 포도의 경우 6개의 시료 중 3개 시료에서 네종의 농약이 검출되었으나 그 잔류량은 허용기준에 훨씬 미치지 못하였다.

한편 김 등²⁰은 사과 중의 잔류농약은 98% 이상이 껍질에 존재하며, 껍질에 농약이 미량 잔류하고 있는 사과는 전체시료를 섞어서 분석할 때에는 검출되지 않았다고 보고 하였다. 이 보고로 미루어 볼 때, 본 연구조사에서 과일류 중 포도에서만 농약이 검출된 것은 공정시험법²¹에 따라 복숭아, 감귤 등은 껍질 및 씨를 제거한 가식부만을 위하여 검사하였고 감과 포도는 껍질 채 먹는 특성에 따라 껍지만 제거한 후 검사한 결과로 생각된다.

특히, 포도는 크기가 작기 때문에 단위 무게당 표면적이 넓어 사과, 복숭아, 감 등에 비해 농약 부착량이 상대적으로 많을 가능성이 있으므로²² 충분히 세척한 후 섭취하는 것이 건강상 유익할 것으로 사료된다. 김 등²⁰과 김 등²³은 물 세척의 경우 70~90%, 합성세제 세척의 경우 85~96%의 잔류농약을 제거할 수 있다고 보고한 바 있다.

IV. 要 約

부산 일대에서 시판되고 있는 복숭아, 포도, 감, 감귤 등 과일 4종 24점과 딸기, 참외, 상추, 시금치, 배추, 양배추 등 채소 6종 24점의 시료를 1991년 3월에서 10월 사이에 구입하여 유기염소계 및 유기인계 농약의 잔류량을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 채소류는 전 시료에서 농약이 전혀 검출되지 않았다.
2. 과일류 중 복숭아, 감, 감귤 등 3종의 시료에서는 농약이 전혀 검출되지 않았다.
3. 포도의 경우 6점의 시료 중 3개 시료에서 유기염소계 농약인 Captan(0.5936ppm)과 Captafol(0.2274ppm)이, 유기인계 농약인 Parathion(0.0285ppm)과 Fenitrothion(MEP, 0.0327ppm)이 검출되었으나 그 잔류량은 허용기준치의 1/5에서 1/20의 수준이었다.

參 考 文 獻

1. 백택우 외 : 식품 중의 오염물질에 관한 조사연구, 식품위생학회지, 2(3), 121 (1987)
2. 김용욱, 김종규 : 우리나라의 식중독에 관련된 문헌고찰, 식품위생학회지, 4(3) 199-256 (1989).
3. 노정배 외 : 식품에 있어서 유독성 농약의 잔류량 측정 연구조사, 국립보건연구원보, 5, 116 (1968).
4. 노정배 외 : 식품에 있어서 유독성 농약의 잔류량 측정 연구(제2보), 국립보건연구원보, 6, 237 (1969).
5. 노정배 외 : 식품에 있어서 유독성 농약의 잔류량 측정 연구(제3보), 국립보건연구원보, 7, 237 (1970).

6. 노경배 외 : 식품에 있어서 유독성 농약의 잔류량 측정 연구(제4보), 국립보건연구원보, 8, 261 (1971).
7. 노경배 외 : 식품에 있어서 유독성 농약의 잔류량 측정 연구(제5보), 국립보건연구원보, 9, 191 (1972).
8. 노경배 외 : 식품에 있어서 유독성 농약의 잔류량 측정 연구(제6보), 국립보건연구원보, 10, 257 (1973).
9. 노경배 외 : 식품에 있어서 유독성 농약의 잔류량 측정 연구(제7보), 국립보건연구원보, 11, 59 (1974).
10. 송 철 외 : 식품에 있어서 유독성 농약의 잔류량 측정 연구(제8보), 국립보건연구원보, 11, 141 (1975).
11. 송 철 외 : 식품에 있어서 유독성 농약의 잔류량 측정 연구(제9보), 국립보건연구원보, 13, 241 (1976).
12. 송 철 외 : 식품에 있어서 유독성 농약의 잔류량 측정 연구(제10보), 국립보건연구원보, 14, 273 (1977).
13. 김박영, 이철원, 송철 등 : 쌀 중의 잔류농약 분석법의 연구, 국립보건원보, 17, 517-521 (1980).
14. 김박영, 이철원, 김길생 등 : 채소중의 잔류농약 분포에 대한 조사 연구, 국립보건원보, 18, 369-375 (1981).
15. 김용화, 한윤희, 이서래 : 쇠고기, 돼지고기, 닭고기의 유기염소계 잔류농약의 함량, 한국식품과학회지, 13, 194 (1981).
16. 백덕우, 권우장, 신광훈 등 : 식품 중 오염물질에 관한 조사 연구, 국립보건원보, 22, 407-441 (1985).
17. 환경청 : 농작물 중 농약 잔류허용기준, 환경청 고시 제81-5호 (1981. 3. 16).
18. 보건사회부 : 농산물의 농약잔류 허용기준, 보건사회부 고시 제88-60호 (1988. 9. 13).
19. 보건사회부 : 농산물의 농약잔류 허용기준 중 개정, 보건사회부 고시 제90-85 (1990. 12. 14).
20. 보건사회부 : 농산물의 농약잔류 허용기준 중 개정, 보건사회부 고시 제91-88호 (1991. 12. 30).
21. 보건사회부편 : 식품공전 (1991).
22. 後藤眞康, 加藤誠哉 : 残留農薬 分析法, 東京, ソフトサイエンス社 (1980).
23. 농림수산부, 농약연감 (1980~1987).
24. 김윤옥 외 : 생식 야채류 중의 잔류농약에 관한 연구, 경기도 보건환경 연구소보, 3, 113-133 (1989).
25. Edwards, C. A., Residue Review, 13, pp 83 (1966).

26. 권우장 : 잔류농약 어떻게 규제되나? - 농약과 식물보호, 서울 농약공업협회, 1989. 9, p 41 (1989).
27. 백덕우 외 : 식품중의 오염물질에 관한 조사 연구, 국립보건원보, 23, 643-668 (1986).
28. 백덕우 외 : 식품중의 오염물질에 관한 조사 연구, 국립보건원보, 26, 461-471 (1989).
29. 김순희, 정규철 : 사과중 Diazinon, Fenitrothion, EPN의 잔류량과 저장, 박피 및 세척에 의한 잔류농약 제거에 관한 연구, 대한위생학회지, 6(2), 89-108 (1991).
30. 농촌진흥청 : 농약관리자반 교육교재, p.111 (1989).