시금치에 殘留하는 農藥(Captan)의 洗滌에 의한 除去 效果

農產物分析科

金聖俊, 車京淑, 具坪泰, 秦成鉉, 林采元

Elimination effects of washing on the pesticides residue in spinach

Agricultural products analysis division, Health research section

S.J.Kim, K.S.Cha, P.T.Ku, S.H.Jin, C.Y.Lim

Abstract

The experiment was accomplished to know the decrease rate of captan in spinach by washing with solution of 7 kinds (20℃, 40℃, 60℃ water, 5% vinegar, 3% brine, 5% flour and 0.5% detergent solution). The results were as follows :

1. Decrease rates of captan by washing with water at different temperature were 86.93% (20℃), 89.15%(40℃) and 92.34%(60℃).
2. The decrease rate of captan by 5% vinegar solution (20℃) was 77.10%. It was lower than that by water at 20℃
3. The decrease rate of captan by 3% brine (20℃) was 86.25%. It was little different from that by water at 20℃
4. The decrease rate of captan by 5% flour solution was 91.35%. It was far higher than that by water at 20℃
5. The decrease rate of captan by 0.5% getergent solution was 95.64%. It was the highest of that of 4 kinds washing solution.

Ⅰ. 緖　　論

農業은 食糧增産 政策과 集約的 生産方法에 의해 그 사용량이 크게 增加하였고 식량증산에 크게 기여한 것이 사실이나 그로인한 殘留農藥에 의한 環境汚染과 食品汚染이 社會的 관심사가 되고 있다.

有機合成農藥은 病蟲害를 敎濟하는데 있어 適用範圍가 넓고 防除效果가 확실한 반면 環境汚染에 의한 生態系의 破壞와 食品 중에 殘留되는 不作用을 가져온다[1]. 이에 따라 國際機構에서도 農藥使用에 대한 重要性을 認識하여 1954년에 國際食糧農業機構(FAO)에 農藥에 관한 專門委員會가 設置되었으며, 1961년에는 FAO/WH0의 殘留農藥에 관한 專門委員會가 開催되어 殘留農藥으로 인한 건강상의 影響에 대하여 硏究할 必要가 있음을 권고하였고, 이 권고에 따라 1963년 FAO/WHO의 合同 農藥專門委員會가 15種의 農藥에 대한 人體 1日 攝取許容量(ADI)을 設定하였다. 이에따라 각국에서는 殘留農藥許容基準 또는 農藥安全使用基準을 設定하여 殘留農藥 管理에 최저를 기하고 있다[2].

國內에서도 農藥의 適定使用을 위하여 1971년도에 이미 安全使用基準을 마련하였고, 殘留農藥의 許容基準을 設定하기위하여 國立保健院에서 1968년부터 1977년까지 10개년간 農作物에 대한 農藥殘留量를 測定하고자 生産地 및 流通市場에서 試料를 採取하여 分析, 報告[3-10]하였고 그 외 여러論文들[11-16]이 農産物의 農藥殘留許容基準의 基礎로 活用되어 1981년에는 環境廳에서 33종의 農作物에 대하여 19種의 農藥殘留許容量을 告示하였으며[17] 1988년 9월 保健社會部에서도 쌀외 27種의 農作物에 대한 17개 品目의 農藥殘留許容基準을 告示하였으며 그 이후 몇차례의 改定을 거듭하고 있다.[18-22]

최근 우리나라에서도 食生活 水準의 向上으로 野菜, 果實類의 消費가 增加하고 있으며, 그에 따라 野菜類 중에 殘留하는 殘留農藥의 人體 內 攝取에 대한 市民들의 憂慮도 增加하고 있다. 이에 따라 本 硏究院에서는 日常生活에서 많이 攝取하는 菜蔬 중 시금치를 選定하여 代表的 殺菌劑인 Captan에 침지한 후 洗滌水의 溫度와 洗滌液의 種類를 달리하여 農藥殘留量의 除去率을 調査하여 市民保健 增進을 위한 基礎資料로 提供하고자 한다.

II. 材料 및 方法

1. 材料

가. 試料

本 實驗에 使用된 試料는 釜山 市內의 一般市場에서 購入하여 公示材料로 사용하였으며, 主 實驗材料인 시금치는 食品公典[20]의 農產物 중 農藥殘留許容基準 試驗法에 따라 변질 잎 및 뿌리를 除去하여 可食部만 취하여 迅速히 實驗分析하였다.

洗濯에 使用한 식초는 O사의 양조식초, 소금은 J사의 식용소금, 밀가루는 J사의 중력1등 多目的用, 合成洗劑는 E사의 뉴트리오를 사용하였으며 洗濯液의 調製에 使用한 물은 수돗물을 사용하였다.

나. 附着農藥

시료에 附着시킨 公示農藥은 代表的 殺菌劑인 캡탄水和劑(주식회사 한농)를 시중 농약상에서 購入하였으며 藥劑의 成分比率 및 藥劑形態는 Table 1[20]에 나타내었으며 有效成分의 構造는 Fig. 1[20]과 같다.

Table 1. Gradient and formulation of pesticide used in this experiment

Common name	Gradient		Formulation
Captan	1, 2, 3, 6−Tetrahydro−N−(trichlorometylthio)phthalimide	50%	Wettable powder
	surfactant and carrier	50%	

다. 試藥 및 標準品

Acetone, n-Hexane, Dichloromethane, Acetonitril, Ethyl ether 등의 有機溶媒는 Merck제 殘留農藥分析用 試藥을 使用하였다.

칼럼 크로마토그라피용 吸着劑인 florisil(Kodak Eastman Fine Chemical, USA)은 650℃에서 하룻동안 活性化시켜 데시케이타에 保管하여두고 24시간 이내에 사용하였고 무수황산나트륨은 Merk제 殘留農藥試驗用을 사용하였으며 그외 試藥은 特級을 사용하였다. Captan 標準品은 和光純藥劑(Wako pure chemical industries LTD., 일본)을 使用하였다.

1. 方法

가. 農藥의 附着

캡탄水和劑를 20L당 0.4g의 濃度로 稀釋한 침지액에 公示材料인 시금치를 30초간 담근 다음 꺼내서 플라스틱 그물 바구니에 담아 通風이 잘되는 그늘진 곳에서 4시간 동안 風乾시켰다.

나. 溫度를 달리한 물에 의한 洗滌

農藥을 人爲的으로 附着시킨 시금치를 1㎠ 크기로 잘라 골고루 섞어 均質化한 다음 30g씩 精密히 달아 對照群은 즉시 캡탄잔류량을 分析하였으며, 나머지는 20℃, 40℃, 60℃의 물 1L에 각각 1분 30초간 가볍게 흔들어 씻은 후 캡탄잔류량을 分析하여 對照群에 대한 減少比率을 다음과 같이 計算하였다.

$$減少比率(\%) = \left(1 - \frac{處理群의\ 캡탄\ 殘留量}{對照群의\ 캡탄殘留量}\right) \times 100$$

다. 材料를 달리한 洗滌液에 의한 洗滌

農藥을 人爲的으로 附着시킨 시금치를 1㎠ 크기로 잘라 골고루 섞어 均質化한 다음 30g씩 정밀히 달아서 20℃로 調整한 5% 식초액, 3% 소금물, 5% 밀가루액, 0.5% 합성세제액 1L에 각각 1분 30초간 가볍게 흔들어 씻은 후 캡탄잔류량을 分析하여 對照群에 대한 減少比率을 計算하였다.

라. 農藥(캡탄) 殘留量의 分析

캡탄 殘留量 分析은 殘留農藥分析法[35,37]의 單成分分析法에 의해 Fig. 2와 같이 抽出 精製하여 GC에 0.5－1㎕씩 주입하였으며 檢量線法으로 試料중의 殘留量을 定量하였다. 이때 gas chromatograpghy 條件은 Table 2와 같으며, 使用한 column은 Hewlett Packard사의 Ultra 2 capillary column을 사용하였다. 캡탄의 檢出限界는 0.001ppm이었다.

마. 統計處理

각 實驗은 處理群別로 9번 反復 實驗하였고, 그 分析結果는 dBSTAT[39]로 統計處理하였으며 $P < 0.05$ 수준에서 ANOVA test와 t-test로 有意性을 檢定하였다.

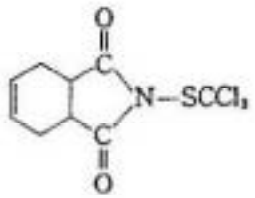

Fig. 1. Struture of Captan

Table 2. Analytical condition of GC for captan

Model	Varian STAR 3600
Detector	ECD
Column	Ultra 2 (25m × 0.2mm × 0.33μm)
Oven temp.	200℃
Injector temp.	250℃
Detector temp.	300℃
Carrier gas	N_2
flow rate	0.6ml/min.
Split ratio	50 : 1

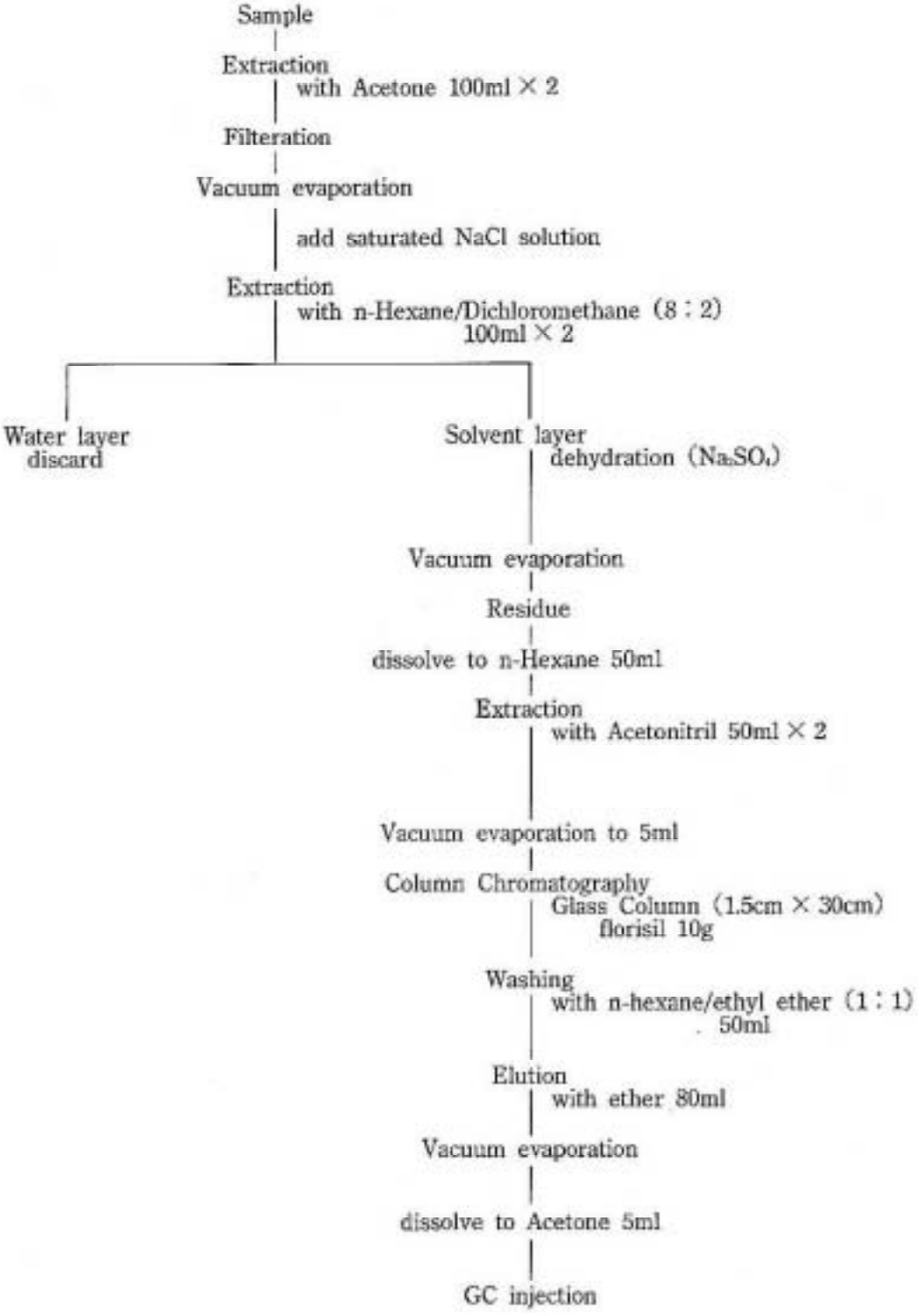

Fig. 2. Captan residue analysis of samples

III. 結果 및 考察

1. 濃度를 달리한 물에 의한 殘留캡탄의 除去效果

캡탄을 附着시킨 시금치를 20℃, 40℃, 60℃의 물 1L에 각각 1분 30초간 가볍게 흔들어 씻은 후 캡탄잔류량을 分析하였다.

캡탄을 附着시킨 試料를 4시간 風乾시킨 후 즉시 分析한 對照群의 캡탄잔류량은 1.695±0.018ppm(mean±S.D.)이었다. 農産物의 農藥殘留許容基準[16]에 의하면 고추, 대두, 피만 등의 農産物에 대한 캡탄의 殘留許容限界値는 2~10ppm의 範圍이며, 시금치에서는 캡탄이 檢出되어서는 안된다. 그러나 캡탄은 殺菌劑와 土壤消毒劑로 밭작물에 많이 사용되는 農藥으로 오남용 또는 2次 汚染[20,30]으로 시금치에도 잔류할 可能性이 있으므로 一般的으로 殘留許容限界値의 水準으로 시금치에 附着시켜 實驗하였다.

對照群에 대한 각 實驗群의 캡탄잔류량의 除去比率을 계산한 결과는 Table 3과 같으며, 각 온도별 洗滌에 의한 除去比率은 統計的으로 有意한 차이가 있었다($p < 0.05$, ANOVA test).

물의 溫度에 따른 洗滌效果를 Fig. 3에 圖表로 나타내었다. Fig. 3에 나타낸 바와 같이 온도가 높아질수록 대체로 除去率은 增加하는 傾向을 나타내었다. 심 등[31]은 배추에 말라치온을 附着시켜 洗滌 試驗한 結果 5, 20, 35, 100℃에서 각각 23.2, 25.5, 26.4, 60.9%의 除去率을 보였다고 하였고, Mori 등[32]은 토마토에 보르도액을 附着시켜 洗滌 實驗하여 15, 25, 35, 45℃에서 각각 86.2, 90.6, 93.8, 94.5%의 除去率을 보여, 水溫이 높을수록 洗滌效果가 높아지나 高溫에서는 食品의 品質에 나쁜 影響을 주므로 30~35℃가 가장 적당하다고 하였다. 本 實驗結果와 Mori 등의 실험결과는 대체로 비슷한 수준을 나타내었으나 심 등의 결과와는 상당한 차이를 보였는데, 이는 사용한 농약의 성질에 기인하는 것으로 말라치온의 경우 植物體內 浸透性이 캡탄이나 보르도액에 비하여 크기 때문으로 사료된다[20]. 김[33]은 당근을 25℃ 물로 3회 洗滌하여 캡탄 96.6%, 말라치온 45.3%를 除去하였다고 報告하였다.

Table 3. Decrease rates of captan in spinach by washing at different water temp. (%)

Temp. of water	Remove rate
20℃	86.93±0.93*
40℃	89.15±0.87
60℃	92.34±1.04

Values are mean±S.D.

*: Mean in the same column are significantly different($P < 0.05$, ANOVA test)

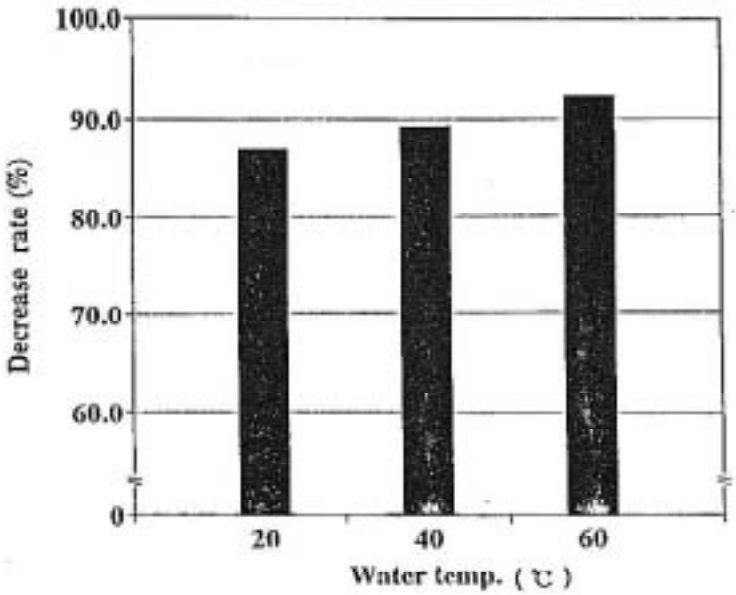

Fig. 3. Decrease effect of captan in spinach by washing at different water temp.

2. 洗滌液의 種類에 따른 殘留캡탄의 除去效果

캡탄을 附着시킨 시금치를 20℃로 調整한 물, 5% 식초액, 3% 소금물, 5% 밀가루액, 0.5% 합성세제액 1L에 각각 1분 30초간 가볍게 흔들어 씻은 후 캡탄잔류량을 분석하였다.

對照群에 대한 각 實驗群의 캡탄잔류량의 除去比率을 計算한 結果는 Table 4와 같다. 각 洗滌液에 의한 除去比率을 물로 洗滌한 實驗群의 除去比率과 比較해 볼 때 소금물로 洗滌한 실험군은 統計的으로 有意한 差異가 없었으며, 나머지 실험군은 통계적으로 유의한 차이가 있었다 ($p < 0.05$, t-test).

洗滌液의 種類에 따른 洗滌效果를 Fig. 4에 圖表로 나타내었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 식초액으로 洗滌하였을 경우는 77.10%로 물로 세척하였을 때의 86.93% 보다 더 낮은 除去效果를 나타내었다. 이는 대부분의 有機合成農藥이 酸性에서는 대체로 安定하기 때문으로 여겨진다[22]. 소금물로 세척한 경우(86.25%)는 물로 세척하였을 때와 대체로 비슷하였으며 統計的으로 有意한 차이가 없었다. 밀가루액으로 세척한 경우(91.35%)는 상당히 높은 除去率을 나타내었는데 이는 밀가루 중의 纖維素의 吸着作用에 의한 것으로 사료되며 정확한 기작은 더 많은 연구가 있어야 할 것이다. 合成洗劑로 洗滌할 경우(95.64%)에 가장 높은 除去率을 나타내었다. 그러나 합성세제는 河川水를 富營養化시키는 등 生態系에 미치는 影

響이 크므로 사용에 愼重을 기해야 할 것이다. 最近에는 農藥硏究所에서 人體에 無毒하고 環境生態系에 미치는 영향도 거의 없는 果菜類 專用洗劑을 開發하였으며 農藥(페니트로치온) 除去率도 물3회 세척의 74%에 비하여 97%의 제거율을 보였다고 보고한 바 있다[34,36,38]. 대부분의 有機合成農藥은 알칼리성에서 加水分解되므로[35,37] 알칼리성 洗滌液의 開發이 要望된다. Mori 등[37]은 보르도액과 비산납 등의 無機農藥의 洗滌效果를 分析하여 보르도액(Cu)은 pH가 낮을수록 제거율이 증았으며, 비산납(As_2O_3)은 中性보다 酸性과 알카리성에서 더 除去率이 좋다고 하였다. 그러므로 果菜類 중에 殘留할 可能性이 있는 未知의 農藥成分을 除去하기 위해서는 酸性과 알칼리성의 洗滌液으로 번갈아가며 洗滌하고 다시 물로 洗滌하면 대부분의 農藥을 除去할 수 있는 것으로 思料된다.

Table 4. Decrease rates of captan in spinach by washing at different solution (%)

Washing soultion(20℃)	Remove rate
Water	86.93±0.93
Vinegar(5%)	77.10±1.53*
Brine (3%)	86.25±0.88ª
Flour (5%)	91.35±1.11*
Detergent(0.5%)	95.64±0.80*

Values are mean±S.D.
* : Mean are significantly different from water ($P < 0.05$, t-test)
a : Mean is not significantly different from water ($P \geq 0.05$, t-test)

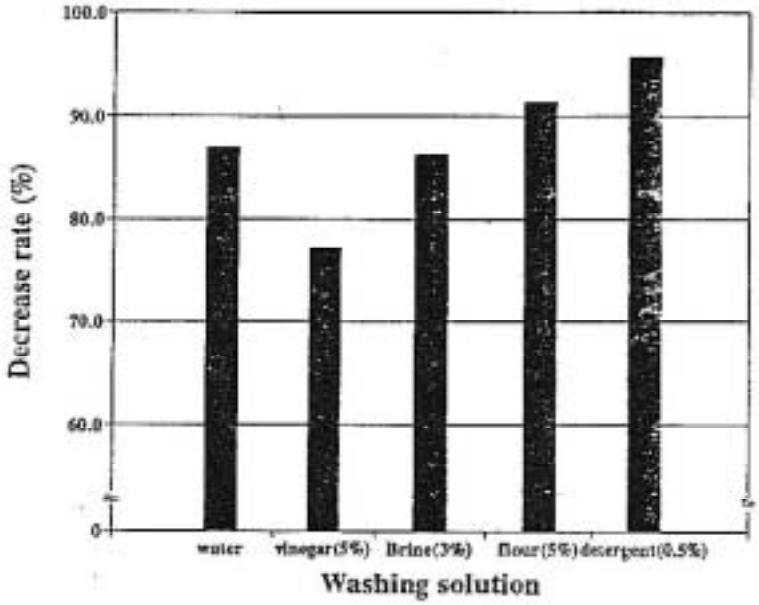

Fig. 4. Decrease effect of captan in spinach by washing at different solution

Ⅳ. 要　約

日常生活에서 많이 攝取하는 채소인 시금치를 대표적 殺菌劑인 Captan에 침지한 후 20℃, 40℃, 60℃의 물과 5% 식초액, 3% 소금물, 5% 밀가루액, 0.5% 합성세제액 1L에 각각 1분 30초간 가볍게 흔들어 씻은 후 잔탄 除去比率을 分析하여 다음과 같은 結果를 얻었다.

1. 20℃, 40℃, 60℃의 물에서 각각 86.93, 89.15, 92.34%의 除去率을 보여 溫度가 높아질수록 대체로 除去率이 增加하는 傾向을 나타내었다.
2. 식초액으로 洗滌하였을 경우는 77.10%로 물로 洗滌하였을 때의 86.93% 보다 더 낮은 除去效果를 나타내었다.
3. 소금물로 洗滌한 경우(86.25%)는 물로 洗滌하였을 때와 대체로 비슷하였으며 統計的으로 有意한 差異가 없었다.
4. 밀가루액으로 洗滌한 경우는 상당히 높은 除去率(91.35%)을 나타내었으며, 合成洗劑로 洗滌할 경우에 가장 높은 除去率(95.64%)을 나타내었다.

Ⅴ. 參考 文獻

1. 백덕우 외 : 食品 中의 汚染物質에 관한 調査硏究, 食品衛生會誌, 2(3), 121(1987).
2) 김용욱, 김종규 : 우리나라의 食中毒에 關聯된 文獻考察, 食品衛生學會誌, 4(3), 199－256 (1989).
3) 노정배 외 : 食品에 있어서 有毒性 農藥의 殘留量 測定 硏究調査, 國立保健硏究報, 5, 116 (1968).
4) 노정배 외 : 食品에 있어서 有毒性 農藥의 殘留量 測定 硏究(제2보), 國立保健硏究院報, 6, 237 (1969).
5) 노정배 외 : 食品에 있어서 有毒性의 農藥의 殘留量 測定 硏究(제3보), 國立保健硏究院報, 7, 237(1970).
6) 노정배 외 : 食品에 있어서 有毒性 農藥의 殘留量 測定 硏究(제4보), 國立保健硏究院報, 8, 261(1971).
7) 노정배 외 : 食品에 있어서 有毒性 農藥의 殘留量 測定 硏究(제5보), 國立保健硏究院報, 9, 191 (1972).
8) 노정배 외 : 食品에 있어서 有毒性 農藥의 殘留量 測定 硏究(제6보), 國立保健硏究院報, 10, 257 (1973).

9) 노정배 외 : 食品에 있어서 有毒性 農藥의 殘留量 測定 硏究(제7보), 國立保健硏究院報, 11, 59 (1974).
10) 송철외 : 食品에 있어서 有毒性 農藥의 殘留量 測定 硏究(제8보), 國立保健硏究院報, 11, 147 (1975).
11) 송철외 : 食品에 있어서 有毒性 農藥의 殘留量 測定 硏究(제9보), 國立保健硏究院報, 13, 241 (1976).
12) 송철외 : 食品에 있어서 有毒性 農藥의 殘留量 測定 硏究(제10보), 國立保健硏究院報, 14, 273 (1977).
13) 김박영, 이칠원, 송철 등 : 쌀 중의 殘留農藥 分析法의 硏究, 國立保健院報, 17, 517－521 (1980).
14) 김박영, 이칠원, 김길생 등 : 菜蔬中의 殘留農藥 分布에 대한 調査 硏究, 國立保健院報, 18, 369－375 (1981).
15) 김용화, 한운희, 이서래 : 쇠고기, 돼지고기, 닭고기의 有機鹽素係 殘留農藥의 含量, 韓國食品科學會誌, 13, 194 (1981).
16) 백덕우, 권우창, 신광훈 등 : 食品中 汚染物質에 관한 調査 硏究, 國立保健院報, 22, 407－441 (1985).
17) 環境廳 : 農作物 中 農藥 殘留許容基準, 環境廳 告示 제81－5호 (1981. 3. 16).
18) 保健社會部 : 農產物의 農藥殘留 許容基準, 保健社會部 告示 제88－60호 (1988. 9. 13)
19) 保健社會部 : 農產物의 農藥殘留 許容基準, 保健社會部 告示 제90－85호 (1990. 12. 14).
20) 保健社會部 : 農產物의 農藥殘留 許容基準 中 改訂, 保健社會部 告示 제91－88호 (1991. 12. 30).
21) 保健社會部 : 農產物의 農藥殘留 許容基準 中 改訂, 保健社會部 告示 제92－40호 (1992. 5. 15).
22) 保健社會部 : 農產物의 農藥殘留 許容基準 中 改訂, 保健社會部 告示 제93－102호 (1993. 12. 31).
23) 保健社會部編 : 食品公典 (1991).
24) 農藥工業協會 : '93 農藥使用指針書 (1993).
25) 양환승, 이두형, 이승환 : 三訂 新農藥, 서울, 鄕文社 (1991).
26) 後藤眞康, 加藤誠哉 : 殘留農藥 分析法, 東京, ソフトサイエンス社 (1980).
27) 류홍일, 이해근, 전성완 : 農藥殘留分析方法, 서울, 동화기술 (1991).
28) 김수녕 : 알기쉬운 데이타베이스 통계소프트웨어, 서울, 정보문화사 (1993).
29) 백덕우 외 : 食品 中의 汚染物質에 관한 調査硏究, 國立保健院報, 23, 643－668 (1986).
30) 백덕우 외 : 食品 中의 汚染物質에 관한 調査硏究, 國立保健院報, 26, 461－471 (1989).

31) 심예련, 최언호, 이서래 : 파일제소 중 말라치온 殘留分의 洗淨效果, KOREAN J. Food Sci. technol., 16(4), 418, (1984).
32) 毛利善一, 田村順一 : 果實野菜に殘留する農藥の除去に關する研究, J. Food Hyg. Soc. Japan, 17(6), 413 (1976)
33) 김경화 : 당근의 洗滌 및 調理에 의한 農藥殘留量과 Vitamin消失에 대한 影響, 高麗大學校 食品開發大學院 碩士學位論文 (1991).
34) 農藥工業協會 : 農藥情報 1993. 3.4월호, 서울, 農藥工業協會(1993).
35) 송병훈, 임양빈, 신진섭 : 生食果菜類 中 殘留農藥 輕減技術 開發, 農藥研究所 (1993).
36) 김주원, 배건우, 김기문, 백남용, 정웅하 : 果菜類 中 殘留農藥 輕減 洗淨劑 開發, 보령제약 중앙연구소 研究報告書 (1993).
37) 毛利善一, 田村順一 : 果實野菜に殘留する農藥の除去に關する研究(その2), J. Food Hyg. Soc. Japan, 18(3), 217 (1977)