

有機鹽素系 殺蟲劑의 殘留分에 關한 研究

1. 市販菜蔬中 Heptachlor 殘留分에 關하여

朴 昌 奎 · 俞 在 潤*

서울대학교 農科大學 原子力廳 放射線農學研究所*

(1972. 3. 2. 수리)

Studies on the Residues of Chlorinated Organic Insecticides

I. Heptachlor Residues in or on Commercial Vegetables

Chang Kyu Park

College of Agriculture
Seoul National University

Jai Yoon Yoo*

Radiation Research Institute in Agriculture
Office of Atomic Energy

(Received Mar. 2, 1972)

Summary

Samples of 13 vegetables were collected, between 14 July and 6 August, 1971, from 15 markets located in 12 different cities and analyzed for Heptachlor residues by gas liquid chromatograph. The residue concentrations of Heptachlor and its epoxide were estimated separately, at a sensitivity level of 0.001 p.p.m., to produce Heptachlor residues on the fresh weight basis. The Heptachlor residues in or on the crops analyzed, including three staple vegetables, potatoe, radish and chinese cabbage, were found fairly low and are far lower than the residue tolerences for respective vegetables recommended jointly by FAO and WHO of the United Nations.

序 論

有機鹽素系 殺蟲劑라고 通稱되는 高度로 鹽素化 된 一群의 殺蟲劑가 處理後, 母化合物 그대로, 또 는 生物學的毒性이 강한 誘導體 등의 形態로, 農作物, 土壤 등에 長期間 殘留한다는 것은 周知의 事實이다. 이것이 큰 環境汚染의 原因이 되며, 이러한 有毒性 農藥殘留分은 食品連鎖(Food chain)를 따라 人類의 保健, 家畜, 魚, 鳥類 등에 惡影響을 미치게 된다는 것이다.

Heptachlor(1,4,5,6,7,8,8-Heptachloro-3a, 4,7,7a-tetrahydro-4,7-endomethanoindene)은 1940年代에 Velsicol Chemical Corp.에서 開發하여, 20餘年

** 中央農藥工業株式會社

間 使用해 은 有數의 有機鹽素系 殺蟲劑이다.⁽¹⁾ 國內에서는 近來 가장 需要가 많은 土壤殺蟲劑로⁽²⁾ "Hepta"***란 農藥名으로 市販되고있다. 化學的으로 Heptachlor는 Methanoinden系 化合物로, Aldrin, Dieldrin 및 Endrin 등으로 代表되는 Dimethanoneaphthalene系 化合物인 "DRIN"劑와는 區別되며, 自然環境下에서 Heptachlor는 "DRIN"劑에 比하여 殘留性이 弱한 것으로 알려 졌다.⁽³⁾ 土壤中, Heptachlor의 動態는 復雜하나, 殘留化學的으로 重要한 것은 다음 두가지로 나누워 볼수 있다. 하나는 處理한 土壤에서 蒸發, 分解에 依한 消失로, 土壤中 Heptachlor의 逸失이 大部分 이 過程에 依한 것으로 알려졌으며, 여기에는 土壤의 種類, 栽培作物, 氣溫, 太陽光線 등의 諸環境要因⁽⁴⁻⁹⁾의 影響이 큰 것으로 報告되어 있다. 다른 하나는 Heptachlor로부터

더 各種 有, 無毒性 誘導體의 形成이다. 이中 Heptachlor epoxide^(6,10-13)와 1-Hydroxychlorde^(6,17-19)은 土壤과 植物體에서 反復, 確認되었고, 또 近來에 왔어, 土壤微生物에 依해 1-Hydroxy-2,3-epoxychlorde⁽¹⁹⁾와 Chlordene epoxide의 形成이 報告된 것으로 보아; 同一한 化學的轉化가 土壤과 動, 植物體內에서도 일어날수 있음을 暗示하고 있다. 上述한 Heptachlor의 誘導體中 生物學的 毒性和 殘留性面에서 重要한 것은 Heptachlor epoxide 로 알려졌다.⁽²⁰⁾

韓國固有의 農耕條件下에서 Heptachlor施用에 起因한 殘留分研究는 아직 低調한 狀態에 있으며, 永久殘留試驗圃에서 무우, 감자, 배추에 對한 調査⁽¹⁴⁾와 무우, 배추,⁽¹⁵⁾ 딸기⁽¹⁶⁾에 對한 報告가 있을 뿐이다.

著者等은 食品中 Heptachlor 殘留分의 評價를 目的으로, 全國적으로 蒐集한 무우, 배추, 감자와 서울에서 採集한 10種의 菜蔬를 對象으로, Heptachlor 및 Heptachlor epoxide 殘留水準을 gas chromatograph⁽²¹⁾으로 分析하여 發表하는 바 이다.

實驗材料 및 方法

1. 菜蔬試驗

무우, 배추, 감자試料는 1971年 6月 14日부터 7月 30日 사이에 全國적으로 蒐集하였다. 試料의 採取는 都市別로 主要市場의 菜蔬商에서 行하고, 都市의 選擇은 行政區域과 地域의 分布도 考慮하였다. 서울에서는 4個의 市場(京東, 中央, 南大門, 및 永登浦市場)을, 나머지 11個都市는 各各 1個의 市場을 擇하였으므로, 菜蔬試料는 全國의 15個 市場을 對象으로 蒐集하였다. 1個의 市場에서는 菜蔬別로 2種의 試料를, 무우에 있어서는 根部와 地上部를 구분하여 採集, 分析하였다. 地方都市의 境遇 試料의 採取로 부터 實驗室의 冷凍庫(-15°C에 維持)에 保管하기 까지는 相當한 時間이 要하게 되어, 試料採取法⁽²²⁾에 準하여, 蒐集한 試料는 水洗後 100g을 vinyl tube에 封하고, 實驗室에 到着할때 까지 携帶用 保溫箱에서 0°C에 維持하였다.

Table 1. Commercial Vegetables Collected for Analysis

Vegetables	Dates of Sampling	Markets	
		Location	Symbol
Potatoes, Irish	14 July-30 July	Chinju	a
Radish		Pusan	b
Cabbages, Chinese		Taegu	c
		Taejon	d
		Kwangju	e
		Mokpo	f
		Chonju	g
		Chungju	h
		Suwon	i
		Seoul	j,k,l,m*
Choonchon	n		
Kangnung	o		
Spring Onions	6 August	Seoul	j,k,l,m*
Lettuce			
Carrots			
Cabbages			
Chili Pepper			
Egg Plants			
Tomatoes			
Onions			
Cucumbers			
Potatoes, Sweet			

* four different markets

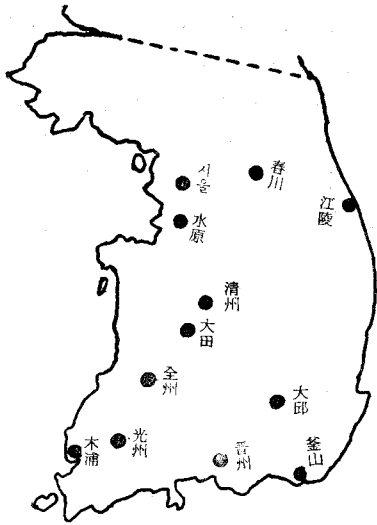


Fig. 1. Diagram of Sampling Sites

파, 상추, 당근, 양배추, 고추, 가지, 도마도, 양파, 오이, 고구마 試料은 同年 8月 6日, 前述한 서울의 4個 市場에서 總 40點을 採集하였다. 이들 試料은 水洗後 100 g씩 vinyl tube에 封하고, 分析할때 까지 -15°C 에 維持한 冷凍庫에 保管하였다. 供試 菜蔬試料採取日 및 場所는 Table 1과 Figure 1에 表示하였다.

2. 抽出 및 Clean-up

가. 試藥

Activated Florisil: Floridin 社製 60~80 mesh 로 使用直前에 130°C 에서 4~5時間 活性化하여 使用.

石油 ether: Ishizu Pharmaceutical 會社製로 再蒸留하여, $30\sim 60^{\circ}\text{C}$ 留出分만 採取.

Ethyl ether: Fisher製 AR級 約 1 l를 分液濾斗에 옮기고, 約 500 ml의 蒸留水로 二回 反復하여 洗滌한다. 水層을 除去하고, 約 100 ml의 飽和 NaCl 溶液으로 溶解된 水分을 除去한다. 나머지 微量의 水分은 無水 Na_2SO_4 로 乾燥시킨 後 使用.

Celite 545: Johns-Manville 社製

Acetonitrile: Showa 化學製 一級試藥으로, 1 l에 5 g의 P_2O_5 와 1 ml의 濃 H_3PO_4 를 加하여 攪混和시킨 後 蒸留하여 $80\sim 82^{\circ}\text{C}$ 部分만 取하여 使用.

Eluting solvent-1: 精製한 60 ml의 Ethyl ether에 上述한 石油 ether을 加하여 1 l로 함.

Eluting solvent-2: 精製한 Ethyl ether 150 ml에 再蒸留 石油 ether을 加하여 1 l로 함.

나. 殘留分 抽出 및 Clean-up

Mills 等의 方法⁽²³⁾에 準하였다. 그러나 Clean-up 過程에서 Florisil 代身 活性 Alumina (E. Merck)

의 使用도 좋은 結果를 주었다. 冷凍한 菜蔬試料은 200 ml의 Acetonitril, 10 g의 Celite와 함께 Waring Blendor에서 高速度로 2分間 混和시킨 다음 Buchner 濾斗로 濾過하여 500 ml의 三角 flask에 받는다. 濾液의 一定量(F ml)을 1 l의 分液濾斗에 옮기고 여기에 100 ml(R ml)의 石油 ether을 加하고 2分間 shaking 하여, 抽出成分을 石油 ether로 옮긴다. 다음 約 10 ml의 NaCl 溶液을 注加한 다음 緩漫하게 shaking 하고, 暫時 放置한다. 다음에 Acetonitril- H_2O 層을 除去하고, 蒸留水로 2回 反復 洗滌한다. 分液濾斗의 石油 ether 抽出液의 容量을 記錄하고(P ml), stopper가 달린 瓶에 옮겨, 無水 Na_2SO_4 로 乾燥시킨다.

gas chromatograph 分析에 干涉하는 抽出液中の 不純物은 吸着 chromatograph 法으로 除去하였다. 直徑 2.5 cm의 stopcock付 column에 Florisil을 10 cm 程度 채우고, 그 위에는 約 1 cm의 無水 Na_2SO_4 層을 만들어 준다. 石油 ether 抽出液을 注加하고, column 下部의 流出速度를 7~8 ml/min가 되게 調節한다. 石油 ether가 Na_2SO_4 層 表面으로 부터 거의 없어질때, 200 ml의 Elution solvent-1을 注加한다. 같은 方法으로 Elution solvent-2 200 ml를 注加한다. eluent는 1 l 容量의 Kuderna-Danish 裝置에 받아, 3~5ml로 濃縮시킨다. 濃縮된 抽出液은 容量을 記錄하고, 密封한 容器에 넣어 分析할때까지 冷凍庫에 保管한다.

抽出中, 定量的으로 回收하지 못한 殘留分은 다음 式으로 補正하였다.

上述한 濃縮抽出液에 該當하는 菜蔬試料의 眞重量

$$S_R(\text{gram}) = S \times \frac{F}{T} \times \frac{P}{R}$$

여기서

S=使用한 菜蔬試料量, 即 100 g.

F=Acetonitril 抽出液 總 T ml 中, 實際로 石油 ether 抽出에 使用한 容量(ml)

T=(試料 100 g 中の 水分 ml + 200 ml의 Acetonitril) - (두 溶媒 混合時의 容量減縮量)으로 該當 菜蔬의 水分含量으로 부터 實驗으로 測定.

P=石油 ether 抽出液의 容量(ml)

R=使用한 石油 ether 容量(ml),

通常, Acetonitril 抽出液은 一部 만을 抽出에 使用하였고(F < T), 다음의 抽出過程에서, 石油 ether는 多少의 損失이 있게 되며(P < R), 本 實驗에서 S_R 는 實際로 使用한 試料 100 g 보다 훨씬 적은

55~75 g 었다.

채蔬에 따라 Heptachlor 殘留分의 抽出效率(% recovery)은 83~115% 었다. 그러나 個別의 分析 結果에 對한 補正은 加하지 않았。

3. 分 析

分析은 gas chromatograph 法에 依하였으며, 確 認分析은 a). 5% QF-1/80-100 mesh Chromosorb W, A. W. 와 b). 4% XE-60/80-100 mesh Gas Chrom P의 두 column으로 行하였다.

가. 分析機器

Varian Aerograph 社의 Gas Chromatograph, Model 2100-40 을 使用하였다.

使用條件은

Column—6 mm × 1.8 meter Stainless steel

Packing—3% Silicone DC-200/80—100 mesh

Chromosorb W, A. W.

Detector—ECD(⁶³Ni)

Electrometer—Sensitivity=10⁻¹⁰, Attenuator= 128, 256, 512

Recorder response—1mV full scale

Chart Speed—0.5"/min.

Flow rate—N₂(purified by Molecular sieve 5A), 46 ml/min at 80 p.s.i.(uncorrected)

Temperature—Injection port, 225°C; Column oven, 200°C; Detector oven, 245°C

나. Calibration Curve의 設定

Velsicol Chemical Corp. 에서 分讓받은 純粹 Heptachlor 및 同 epoxide를 使用前에 再結晶하여 標準物質로 使用하였다. 두化合物은먼저 n-hexane 에 溶解시켜, 各各 0.005, 0.0075, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.075, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.75, 1.0, 2.0 및 3.0 p.p.m.으로 하여, 5入를 注入, 分析하였다. peak面積은 Disc Integrator에 依해 自動記錄하였다. Calibration Curve 에 이어, 試料抽出液은 中斷함이 連日 分析하였다. 分析期間中 Detector의 感度變化에 對備하여, 試料 10個마다 一定量의 Aldrin 을 一回 注入하여, 感度の 變化與 否를 確認하였다.

結 果

1. Calibration Curves

Heptachlor 및 Heptachlor epoxide의 檢量曲線은 Figure 2 와 같다. 定量的으로 利用可能한 比例領域을 보면, Heptachlor 는 5 × 10⁻¹¹ ~ 6 × 10⁻⁹g, 同 epoxide 는 2.5 × 10⁻¹¹ ~ 6 × 10⁻⁹g 었다. 그러나 두化合物에 對한 最少檢出限界라고 볼수있는 感度は

Fig. 2에서 보는 바와 같이, 10⁻¹¹g 또는 이 보다 적은 量이므로, 實質的인 Dynamic range 는 그림의 點線部分을 包含하게 되어, 上述한 領域보다 훨씬 廣範함을 알수 있다. 따라서 Heptachlor 및 Heptachlor epoxide 含量의 差가 큰 一般 菜蔬試料 抽出液의 分析에 適合함을 알 수 있다.

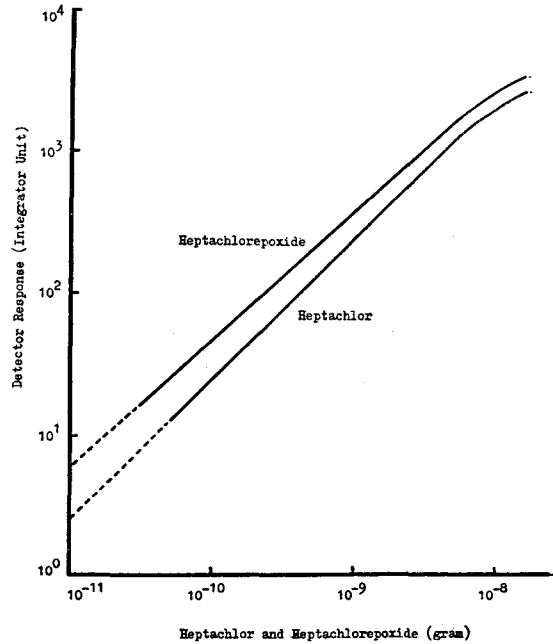


Fig. 2. Calibration Curves for Heptachlor and Heptachlor epoxide

2. 市販 감자, 배추, 무우中 Heptachlor 殘留分.

Table 2. (a), (b), 및 (c)에 1971年 6月 14日 ~ 7月 30日 사이에 全國 12個 都市에서 販賣中인 감자, 배추, 무우中 Heptachlor와 Heptachlor epoxide의 分析結果를 실었다. 試料採取場所는 便宜上 記號로 表示하였으나, 該當場所名은 Table 1 에 記錄하였다. j, k, l 및 m은 各各 서울의 京東中央, 南大門 및 永登浦市場을 뜻한다. 殘留量은 모두 菜蔬生體重量에 對한 殘留 p.p.m.으로 換算하였고, 最終欄에 Heptachlor 殘留分에 該當하는 Heptachlor와 Heptachlor epoxide 殘留量의 和를 表示하였다. T(痕跡)는 試料에 따라 差異가 있으나 大概 0.001 p.p.m. 以下를 뜻하고, 平均値의 計算에 T는 除外되었다.

가. 감자

Heptachlor와 Heptachlor epoxide의 分析結果는 Table 2. (a)와 같다. 兩化合物의 平均 殘留量은

Table 2. Residues of Heptachlor and Heptachlor epoxide in Commercial Vegetables
(a) Potatoes, Irish

Experiment No.	Sampling Location	Residues in Fresh Vegetables (p.p.m.)*		
		Heptach. or	Heptachlor epoxide	Total
R-21	a**	0.001	T***	0.001
R-22	a	0.002	T	0.002
R-27	b	0.002	0.009	0.011
R-28	b	0.001	0.001	0.002
R-33	c	0.010	0.027	0.037
R-34	c	0.005	0.005	0.010
R-39	d	0.004	T	0.004
R-40	d	0.005	0.001	0.006
R-47	e	0.007	T	0.007
R-48	e	0.001	0	0.001
R-55	f	0.001	0	0.001
R-56	f	0.001	T	0.001
R-62	g	0.002	0.001	0.003
R-63	g	0.002	T	0.002
R-70	h	0.001	0.002	0.003
R-71	h	T	0.001	0.001
R-77	i	T	0.001	0.001
R-78	i	T	0.001	0.001
R-112	j	0.002	0.005	0.007
R-113	j	0.002	0.004	0.006
R-120	k	0.004	0.018	0.022
R-121	k	0.003	0.003	0.006
R-128	l	0.004	0.002	0.006
R-129	l	0.005	0.013	0.018
R-134	m	0.005	T	0.005
R-135	m	0.018	0.033	0.051
R-188	n	0.001	0.007	0.008
R-189	n	0.001	0.001	0.002
R-190	o	0.007	0.021	0.028
R-191	o	0.001	0.006	0.007
Average;		0.003	0.005	0.008

* results of single determination

** refer Table 1 for actual location

*** trace (<0.001 p.p.m.)

各各 0.003 과 0.005 p.p.m.으로 Heptachlor 殘留分 (Heptachlor+Heptachlor epoxide)은 0.008 p.p.m.인 比較的 낮은 殘留値를 보였다. 特記할 點은 30 個의 試料中 두 試料(R-33, R-135)는 例外的으로 높은 水準의 殘留分을 보여 주고 있다.

나. 배추

Table 2, (b)에 市販 배추中 Heptachlor 殘留分 分析結果를 실었다. Heptachlor 와 Heptachlor

epoxide의 平均 殘留濃度는 0.005와 0.002 p.p.m.으로, Heptachlor 殘留分은 平均値 0.007 p.p.m.에 達하였다. 배추中 Heptachlor epoxide 보다 Heptachlor의 殘留量이 훨씬 많은 點은 前述한 검자와 對照的인 結果로 보인다. 또 Heptachlor 殘留分에 있어서, 廣範한 地域을 代表하는 個體試料間에 큰 變異가 없었다.

(b) Cabbage, Chinese

Experiment No.	Sampling Location	Residues in Fresh Vegetables (p.p.m.)*		
		Heptachlor	Heptachlor epoxide	Total
R-19	a*	0.002	0.003	0.005
R-20	a	0.003	T***	0.003
R-25	b	0.004	T	0.004
R-26	b	0.002	0.002	0.004
R-31	c	0.004	T	0.004
R-32	c	0.019	T	0.019
R-37	d	0.005	0.007	0.012
R-38	d	0.004	0.006	0.010
R-41	e	0.004	T	0.004
R-42	e	0.003	0	0.003
R-53	f	0.004	T	0.004
R-54	f	0.001	T	0.001
R-57	g	0.001	0.002	0.003
R-58	g	0.007	0.003	0.010
R-64	h	0.008	T	0.008
R-65	h	0.001	0.001	0.002
R-72	i	T	0.002	0.002
R-73	i	0.001	T	0.001
R-110	j	0.002	0.001	0.003
R-111	j	0.001	0.001	0.002
R-118	k	0.003	0.001	0.004
R-119	k	0.005	0.002	0.007
R-126	l	0.008	0.001	0.009
R-127	l	0.008	0.001	0.009
R-136	m	0.014	0.010	0.024
R-137	m	0.010	0.007	0.017
R-182	n	0.004	0.004	0.008
R-183	n	0.005	0.007	0.012
R-192	o	0.002	0.001	0.003
R-193	o	0.004	0.003	0.007
Average;		0.005	0.002	0.007

* results of single determination

** refer Table 1 for actual location

*** trace (<0.001 p.p.m.)

다. 무 우

根部와 地上部로 나누어 行한 市販무우中 Heptachlor 殘留分의 分析結果는 Table 2. (c)에 表示하였다. 根部試料는 市場別로, 二種씩 總 30點을 蒐集하였으나, 地上部試料는 採集時의 錯誤로 21個의 試料만 分析이 可能했다. 表에서 보는 바와 같이, 무우 根部에 Heptachlor와 Heptachlor epoxide는 兩化合物 同一하게 平均 0.003 p.p.m.의 殘留水準을 보였으므로, Heptachlor 殘留分은 平均 0.006 p.p.m.에 達하였다. 特히 높은 汚染水準을

보인 1個試料(R-29)는 平均 Heptachlor 殘留分에 거의 0.002 p.p.m. 程度 影響을 준 것으로 나타나 무우 根部의 實際 Heptachlor 殘留分은 表의 平均 值 0.006 p.p.m. 보다 적은 것으로 解析된다. 무우의 地上部中 Heptachlor는 0.006 p.p.m.인 反面, Heptachlor epoxide는 0.001 p.p.m.이란 低水準으로, 地上部の Heptachlor 殘留分은 0.007 p.p.m.였다. 무우에서 部位別 Heptachlor 殘留分水準은 對 等한 것으로 나타났으나, 構成, 殘留成分間의 量的인 面에는 差異가 있는 것으로 보여 진다.

(c) Radish

Experiment No.	Sampling Location	Residues in Fresh Vegetables (p.p.m.)*		
		Heptachlor	Heptachlor epoxide	Total
		<u>Root</u>		
R-17	a **	0.015	T***	0.015
R-18	a	0.001	T	0.001
R-23	b	0.001	0.020	0.021
R-24	b	0.001	T	0.001
R-29	c	0.015	0.048	0.063
R-30	c	0.001	T	0.001
R-35	d	0.004	T	0.004
R-36	d	0.005	T	0.005
R-43	e	0.003	0	0.003
R-44	e	0.004	0	0.004
R-51	f	0.003	0	0.003
R-52	f	0.004	0	0.004
R-60-1	g	0.004	0.003	0.007
R-61	g	0.007	0.002	0.009
R-68	h	0.001	0.002	0.003
R-69	h	0.003	0.002	0.005
R-75	i	T	0.001	0.001
R-76	i	T	0.001	0.001
R-106	j	0.002	0.002	0.004
R-107	j	0.002	0.002	0.004
R-116	k	0.004	0.002	0.006
R-117	k	0.003	0.002	0.005
R-122	l	0.003	T	0.003
R-123	l	0.002	T	0.002
R-132	m	0.003	T	0.003
R-133	m	0.002	T	0.002
R-184	n	0.004	T	0.004
R-185	n	0.002	T	0.002
R-196	o	0.002	0.005	0.007
R-197	o	0.003	T	0.003
Average;		0.003	0.003	0.006

(c) Radish (continued)

		<u>Leaf</u>		
R-45	e **	0.016	T***	0.016
R-46	e	0.005	T	0.005
R-49	f	0.007	0	0.007
R-50	f	0.005	0	0.005
R-59	g	0.004	T	0.004
R-60	g	0.016	T	0.016
R-66	h	0.002	0.004	0.006
R-67	h	0.003	0.001	0.004
R-74	i	0.001	0	0.001

R-108	j	0.003	0.001	0.004
R-109	j	0.004	0.001	0.005
R-114	k	0.005	0.002	0.007
R-115	k	0.007	0.003	0.010
R-124	l	0.007	0.001	0.008
R-125	l	0.007	0.001	0.008
R-130	m	0.004	0.001	0.005
R-131	m	0.006	0.002	0.008
R-186	n	0.004	0	0.004
R-187	n	0.006	T	0.006
R-194	o	0.004	0.005	0.009
R-195	o	0.003	0.002	0.005
Average;		0.006	0.001	0.007

* results of single determination

** refer Table 1 for actual location

*** trace (<0.001 p.p.m.)

라, 其他 菜蔬類

上述한 감자, 무우, 배추외의 他菜蔬類 10種에 對한 Heptachlor 殘留分 調査結果는 Table 2, (d) 와 같다. 試料는 서울의 4個 市場에서만 採取하였기 때문에, 菜蔬別 試料 4個, 總 試料數는 40點으로 制限하였다. 表에서 보는 바와 같이 파와 상추에 있어서는 試料間에 Heptachlor 殘留分 水準에 큰 變異를 나타내고 있다.

Heptachlor 殘留分은 양파가 0.061 p.p.m.으로 가장 높은 汚染水準을 보였고, 다음이 상추와 당근으로, 各各 0.046과 0.043 p.p.m.으로 比較的 높은 水準을 維持하고 있다, 이어서 파와 오이가 各各 0.026과 0.016 p.p.m.였고, 끝으로 양배추, 고추, 가지, 도마뱀, 고구마 등은 모두 0.004—0.006 p.p.m.이란 낮은 殘留分値를 보이고 있다.

Table 2. (d) Other Vegetables

Experiment No.	Sampling Location	Residues in Fresh Vegetables (p.p.m.)*		
		Heptachlor	Heptachlor epoxide	Total
<u>Spring Onions</u>				
R-141	j**	0.005	0.003	0.008
R-152	k	0.002	0.004	0.006
R-162	l	0.038	0.040	0.078
R-172	m	0.004	0.009	0.013
Average;		0.012	0.014	0.026
<u>Lettuce</u>				
R-142	j	0.005	0.002	0.007
R-153	k	0.051	0.056	0.107
R-163	l	0.010	0.023	0.033
R-173	m	0.014	0.021	0.035
Average;		0.020	0.026	0.046
<u>Carrots</u>				
R-143	j	0.024	0.031	0.055
R-154	k	0.007	0.047	0.054
R-164	l	0.008	0.029	0.037

R-174	m	0.007	0.022	0.029
Average;		0.011	0.032	0.043
<u>Cabbages</u>				
R-144	j	0.001	T***	0.001
R-155	k	0.004	0	0.004
R-165	l	T	0.002	0.002
R-175	m	0.002	0.007	0.009
Average;		0.002	0.002	0.004
<u>Chili Pepper</u>				
R-145	j	0.003	T	0.003
R-156	k	0.004	T	0.004
R-166	l	0.007	0.001	0.008
R-176	m	0.004	T	0.004
Average;		0.005	T	0.005
<u>Egg Plants</u>				
R-146	j**	0.003	T***	0.003
R-157	k	0.004	0	0.004
R-167	l	0.008	0.001	0.009
R-177	m	0.003	0	0.003
Average;		0.005	T	0.005
<u>Tomatoes</u>				
R-147	j	0.004	T	0.004
R-158	k	0.003	T	0.003
R-168	l	0.007	0.001	0.008
R-178	m	0.004	T	0.004
Average;		0.005	T	0.005
<u>Onions</u>				
R-148	j	0.010	0.042	0.052
R-159	k	0.003	0.034	0.037
R-169	l	0.006	0.030	0.036
R-179	m	0.045	0.074	0.119
Average;		0.016	0.045	0.061
<u>Cucumber</u>				
R-149	j	0.008	0.013	0.021
R-160	k	0.011	0.007	0.018
R-170	l	0.009	0.001	0.010
R-180	m	0.006	0.010	0.016
Average;		0.009	0.008	0.016
<u>Potatoes, Sweet</u>				
R-150	j	0.003	0.001	0.004
R-161	k	0.006	T	0.006
R-171	l	0.007	0.004	0.011
R-181	m	0.003	T	0.003
Average;		0.005	0.001	0.006

* results of single determination
** refer Table 1 for actual location
*** trace (<0.001 p.p.m.)

考 察

全國의으로 採集한 市販 감자, 배추, 무우와 서

울의 主要市場에서 蒐集한 其他 10種의 菜蔬類에 對하여 行한 Heptachlor 殘留分 分析結果를 Table 3에 要約하였다.

Table 3. Summary of Heptachlor Residues

Vegetables	Residues(p.p.m)			No. of Samples analyzed
	Heptachlor	Heptachlor epoxide	Total	
Potatoes, Irish	0.003	0.005	0.008	30
Cabbages, Chinese Radish	0.005	0.002	0.007	30
Root	0.003	0.003	0.006	30
Leaf	0.006	0.001	0.007	21
Spring Onions	0.012	0.014	0.026	4
Lettuce	0.020	0.026	0.046	4
Carrots	0.011	0.032	0.043	4
Cabbages	0.002	0.002	0.004	4
Chili Pepper	0.005	T	0.005	4
Egg Plants	0.005	T	0.005	4
Tomatoes	0.005	T	0.005	4
Onions	0.016	0.045	0.061	4
Cucumbers	0.009	0.008	0.016	4
Potatoes, Sweet	0.005	0.001	0.006	4

菜蔬別로 平均値보다 越等히 높은 Heptachlor 殘留分水準을 보인 試料가 몇개 包含되어, 平均値에 미친 影響이 적지 않으나, 이는 本 實驗이 藥劑處理歷史를 모르는, 客觀的試料(Objective sample)에 屬하는 一般 市販菜蔬試料를 對象으로 遂行하였다는 點에서 不可避한 것으로 看做된다. 감자, 무우 배추를 爲始한 其他 10種의 菜蔬中 Heptachlor 殘留分(Heptachlor+Heptachlor epoxide)分析結果는, 비록 試料의 汚染率은 있으나, 全體의으로 殘留水準은 낮은 것으로 나타났고, 有毒性 農藥殘留分에 關한 FAO/WHO의 合同專門委員會가 勸獎한 食品中 Heptachlor 殘留分의 暫定許容量(Temporary Tolerance)^(20,24)에 훨씬 未達되는 것으로 判明되었다. 同委員會는 根菜蔬(糖根과 감자를 除外한)中 Heptachlor 殘留分許容量은 0.1 p.p.m.으로, 實用許容量에 있어서, 감자에는 0.05 p.p.m. 그리고 糖根을 除外한 其他 菜蔬類에는 0.05 p.p.m, 糖根은 0.2 p.p.m.으로 各各 勸獎하고 있다.

土壤中的 Heptachlor는 同 epoxide 로 容易하게 酸化되며^(18,19,25,26), 또 兩化合物은 植物에 依하여 吸收되며, 또 體內에서 移行됨이^(26,28) 밝혀졌다. 따라서 作物中 Heptachlor 殘留分은 本藥劑가 土壤處理劑란 點에서, 主로 上述한 過程으로 作物體에 到達하는 것으로 보인다. Heptachlor와 同 epoxide

가 土壤으로 부터 作物體로 移行에 關與하는 因子로 作物의 種類^(7,25,28), 土壤의 組成⁽²⁸⁾, 土壤中兩化合物의 濃度^(7,28) 등이 指摘되고 있다. 그러나 食品中 Heptachlor 殘留分은 이 外에도 吸收된 殘留成分의 作物體內代謝⁽²⁴⁾, 및 體內分布^(5,13)에도 影響을 받을 것으로 推測된다. 作物別로 Heptachlor 및 同 epoxide의 吸收能에 關한 研究은 아직 적으며, 特殊條件下에서 무우, 감자, 양파, 오이, 상추 등이 土壤中的 兩化合物을 比較的 적게 吸收하는 作物로 報告^(7,25)되었을 뿐이다.

감자, 배추, 무우中 Heptachlor 殘留分이 적은 點은, 이들이 韓國人의 食品에 찾아하는 比重으로 보아 重要한 結果로 보겠다. 以上 3種의 菜蔬는 韓國人의 1人 1日 食品供給量의 約 30%를 占有하는 것으로 報告되어 있다.⁽²⁹⁾

Heptachlor 殘留分의 吸收가 적은 것으로 알려진 상추와 양파가, 同殘留分을 가장 많이 吸收하는 糖根^(7,25) 보다 높은 Heptachlor 殘留分水準을 보인 本實驗結果에 言及이 必要함을 느낀다. 이는 상추와 양파의 分析이 制限된 數의 試料에 對하여 行하여 졌다는 것과, Table 1, (d)에서 보는 바와같이 兩菜蔬에 있어서 個體試料의 殘留分水準에 큰 差異가 있는데 起因하는 것으로 解釋된다.

要 約

全國 12 都市의 15 個 市場에서 蒐集한 감자, 무우, 배추와 其他 10 種의 菜蔬等 總 151 點의 客觀的 試料에 對한 Heptachlor 殘留分의 水準을 gas chromatograph로 分析하였다. Heptachlor 및 Heptachlor epoxide의 分析感度는 0.001 p.p.m. 였고, 食品中 兩 殘留成分의 和를 Heptachlor 殘留分(p.p.m.)으로 하였다.

供試菜蔬의 Heptachlor汚染이 廣範한데 反하여, 全體의인 Heptachlor 殘留分의 水準은 낮은 結果를 보여 주어, FAO/WHO의 合同專門委員會가 勸獎한 食品中 Heptachlor殘留許容限界에 훨씬 未達하였다.

本實驗을 遂行함에 있어, 標準藥劑의 供與와 實驗材料等의 支援을 하여 준 中央農藥工業株式會社와 實驗에 協助해 준 李奎承 學士에게 謝意를 表합니다.

參 考 文 獻

1. Velsicol Chemical Corp., Chicago, Ill., U.S.A.; A Review of Heptachlor (1971)
2. 韓國農藥工業協同組合; 農藥年報, 1970
3. 福永一夫, 佐藤六郎; 農藥化學, 日刊工業新聞社
4. Edward, C.A.; Soil and Fertilizers, 27, 451 (1964)
5. Saha, J.G., Stewart, W.W.A.; Can. J. Plant Sci.; 47, 79(1967)
6. Duffy, J.R., Wong, N.J.; J. Agr. Food Chem., 15, 457(1967)
7. Lichtenstein, E.P., Schulz, K.R.; J. Agr. Food Chem., 13, 57(1965)
8. Unpublished data
9. Murphy, R.T., Barthel, W.F.; J. Agr. Food Chem., 8, 442(1960)
10. Gannon, N., Bigger, J.H.; J. Econ. Entomol., 51, 1(1958)
11. Gannon, N., Decker, G.C.; J. Econ. Entomol., 51, 3(1958)
12. Wilkinson, A.T.S., Finlayson, D.G.; Morley, H.V.; Sci. 143, 681(1961)
13. Steward, D.K.R., Chisholm, D.; Can. J. Plant Sci.; 45, 72(1965)
14. Unpublished data
15. 박 성배, 이열, 김기동, 김학영, 송한호, 김을상; 서울특별시 위생시험소 조사연구보고서, 1(1969)
16. 盧培晶, 宋哲, 金基環, 權赫姬, 尹公德, 金榮錫, 姜信福; 國立保健研究院報, 237 (1969)
17. Bowman, M.C., Schecter, M.S., Carter, R.L.; J. Agr. Food Chem. 13, 360(1965)
18. Carter, F.L., Stringer, C.A.; J. Econ. Entomol., 63, 625(1970)
19. Miles, J.R.W., Tu, C.M., Harris, C.R.; J. Econ. Entomol., 62, 1334(1969)
20. FAO of the United Nations and WHO; Evaluation of Some Pesticides in Food, 1965, 1966
21. Lovelock, J.E.; Nature, 189, 729(1961)
22. Lykken, L., Mitchell, L.E., Woogerd, S.M.; J. Agr. Food Chem., 5, 501(1957)
23. Mills, P.A., Onley, J.H., Gaither, R.A.; J. A. O.A.C., 46, 186(1963)
24. FAO of the United Nations and WHO; Evaluation of Some Pesticides in Food, 1967, 1968, 1969, 1970
25. Lichtenstein, E.P.; J. Agr. Food Chem., 8, 448(1960)
26. Lichtenstein, E.P., Schulz, K.R.; J. Agr. Food Chem., 8, 452(1960)
27. Wallace, L.E., Butler, D.I.; J. Econ. Entomol., 60, 254(1967)
28. Lichtenstein, E.R.; J. Agr. Food Chem., 7, 430(1959)
29. 農藥協同組合中央會, 國民營養斗 食糧消費 形態分析(1968年 基準)