

濟州道の 柑橘 및 柑橘園 土壤에 關한 殘留農藥調査

第一報, 柑橘中の 農藥殘留에 關하여

李 奎 承

濟州大學 農化學科

(1980년 8월 20일 수리)

A Survey of Pesticide Residues of Citrus Fruits and Citrus Orchard Soil in *Jeju* Island

Part 1. Pesticide Residue of Citrus Fruits

Kyu Seung Lee

Dept. of Agr. Chem., Jeju Nat. Univ., Jeju, Korea

Abstract

Citrus fruits harvested in 1979 were collected from markets scattered in *Jeju* and Seogwipo area on *Jeju* island and also from citrus orchards with five, ten, fifteen, twenty, and thirty years of cultivation history. Organophorous insecticides and organochloro acaricides in the pulp of fruits were analysed by gas liquid chromatograph.

It was found that EPN and Kelthane were most significant residues found in the citrus fruits in terms of both level and frequency of occurrence. Among citrus fruits collected from various markets, EPN was detected in 28% of the fruits samples in the range of 0.009 to 0.025 ppm, while Kelthane, at lower level, was found in all citrus fruits in the range of trace to 0.007 ppm. Residue levels of citrus fruits from orchards of various cultivated periods, in general, confirmed those of the fruits collected from commercial markets. However, residues of Kelthane in the citrus fruits tended to increase with orchards having longer cultivation history.

서 언

柑橘은 제주도 농업의 대종을 이루고 있으며, 1979년 말 현재 栽培面積은 약 13만ha, 生産量은 약 16만M/T, 農藥使用量은 약 1,130M/T에 그 대금은 약 27억원에 달하고 있다. 특히 감귤나방(citrus leaf miner), 각지벌레류(citrus scales), 굴진딧물(citrus aphids), 그리고 굴응애류(citrus mites)의 방제에 사용되는 살충제의 사용량은 673 M/T이나 되어 전체농약사용량의 60%나 차지하

는 것으로 나타났다¹³⁾.

한편 감귤에 대한 殘留農藥調査는 외국의 경우에 많이 이루어졌으나^{1,2,4)} 국내에서는 有機鹽素系 殺虫劑에 관한 조사와 농약안전 사용기준 설정시험이 수행되었을 뿐이며, 다른 작물에 대한 유기염소계살비제의 잔류조사⁹⁾가 수행된 정도이다.

따라서 1979년산 감귤을 대상으로 市場조사와 감귤원開園年數에 따른 圃場조사를 병행하여 감귤 중의 농약잔류수준에 관한 시험을 수행하여 몇가

지 결과를 얻었기에 이를 보고하고자 한다.

끝으로 이 연구수행에 연구비를 지원하여 주신 産學協同財團에 깊이 감사드리는 바이다.

재료 및 방법

1. 시료채취 및 조제

본 실험에서 사용된 감귤시료는 채취장소에 따라 두가지로 대별된다. 포장시료는 서귀포에서 감귤원의 개원년수에 따라 각각 5년, 10년(9~10년) 15년(14~15년), 20년(19~21년) 및 30년(30년)으로 구분하여 각각 10점씩 임의 채취하였으며, 시장시료는 제주시와 서귀포의 주요시장과 판매소에서 50점을 임의 채취하였다.

채취된 감귤시료는 과피를 제거하고 과육만을 Lykken 등의 방법⁵⁾에 따라 조제하여 분석시료로 하였다.

2. 분석방법

1) 시약

실험에는 和光純藥製 特級을 사용하였으며 유기용매는 정제후에 사용하였고, 또 농약標準品은 農業技術研究所 農藥研究室에서 분양받았다.

2) Gas Chromatograph

Tracor MT-550 gas chromatograph를 사용하였으며 有機磷劑의 검출에는 FPD를, 그리고 有機鹽素劑의 검출에는 ECD를 이용하였으며 분석조건은 아래와 같다.

3ft의 glass column에 充填物은 1.5% OV-101 + 1.95% OV-210을 Chromosorb에 피복시켜 사용하였으며, carrier gas flow rate는 1분당 35 ml이었다.

column 온도는 FPD의 경우 180°C부터 250°C까지 분당 7.5°C로 programming하였고, ECD는 180°C로 하여 분석하였다.

3) 추출 및 정제

生體重 100g의 시료에 100ml의 acetonitrile을 가하여 고속으로 3분간 blending한 후, 이를 감압여과하고 여액을 500ml의 분액여두로 옮긴다. 여기에 50ml의 hexane과 50ml의 증류수 그리고 소량의 포화식염수를 가하여 3분간 격렬하게 흔들어서, 물을 제거하고, hexane층은 2~3회 반복하여 30ml의 증류수로 세척한다. 이 hexane층에 소량의 무수황산나트륨을 가하여 수분을 제거한 후 감압회전 농축장치를 이용하여 증발농축시킨다. 농축된 시료는 총 용량을 10ml로 조절하여 이중 5ml는 FPD용 분석시료로 하고, 나머지 5ml

는 아래의 정제과정을 거쳐 ECD용 분석시료로 한다.

즉, 내경 0.9mm의 초자관에 glass wool을 채우고, 거기에 5g의 Florisil을 넣은후, 그위에 2cm 가량의 무수황산나트륨을 가한다. 여기에 ethyl ether: petroleum ether/1:9의 혼합용매를 가하여 씻어낸후, 5ml의 hexane 추출물을 가하고 또 상기의 혼합용매 50ml로 용출시키는데 이때 불순물을 제거하여 분석의 효율을 높이기 위해 처음 용출분 10ml를 버렸다. 용출액은 감압회전 농축 장치에서 다시 5ml로 하여 분석시료로 한다.

결과 및 고찰

본 실험에서는 감귤해충방제에 이용되는 유기磷系 살충제중 13종과 有機鹽素系 殺蟬劑중 4종에 관해 조사하였으며 試料는 2반복 분석하여 그 平均으로 표시하였다. 감귤에 대한 농약의 회수를 실험에서 유기인제의 경우에는 모두 90% 이상을 보였으며, 유기염소계 살충제는 Table 1과 같았다.

Table 1. Recovery of four organochlorine acaricides in citrus fruits with three different spiking levels

Pesticides	Recovery(%)		
	Spiking level(ppm)		
	0.1	0.5	1.0
Kelthane	93.7	91.8	93.0
Akar	91.8	84.4	82.8
Sappiran	85.8	81.0	79.8
Tedion	82.2	82.2	83.4

제주시와 서귀포의 시장과 감귤판매소에서 구입한 감귤에 대한 농약잔류량을 그 생산지별로 북제주지역과 남제주지역으로 비교하여 Table 2에 보여주고 있다.

Table 2-1에는 남제주군에서 생산된 감귤에 대한 농약잔류 수준을 보여주고 있는데, 16점중 유기인제인 EPN(*o*-ethyl *o*-*p*-nitrophenyl Phenylphosphonothioate), 이 5점, Sumithion(*o*, *o*-Dimethyl-*o*-(3-methyl-4-nitrophenyl) thiophosphate)이 1점, 그리고 유기염소제인 Kelthane(1, 1-Bis-(*p*-chlorophenyl)-2, 2, 2-trichloroethanol)은 trace-0.001ppm의 범위에서 모든 감귤시료에

Table 2. Pesticides residues on commercial citrus fruits harvested in 1979 in *Jeju* island
2-1 Citrus fruits of commerce in *Namjejugun* area.

Sampling location	Production area		Residue levels ^{a/} (ppm)			
			EPN	Sumithion	Kelthane	Akar
Jeju	Seogwipo	Buphwan	—	—	t ^{b/}	— ^{c/}
		Donghong	—	—	t	—
		Donghong	—	—	t	—
		Hahyo	0.016	—	t	—
		Hahyo	—	—	t	—
		Seohong	—	—	0.001	—
		Seohong	—	—	t	—
		Shinhyo	—	—	t	—
		Topyung	0.018	—	t	—
		Topyung	—	—	t	—
		Bomok	0.016	—	0.001	—
		Seoho	0.020	—	t	—
		Topyung	—	0.002	0.001	—
	Topyung	—	—	t	t	
	Namwon	Namwon	0.009	—	0.001	—
	Wimi	—	—	t	t	

a/ based on fresh weight

b/ less than 0.001ppm

c/ not detected

2-2. Citrus fruits of commerce in *Bukjejugun* area

Sampling location	Production area	Residue levels(ppm)							
		Diazinon	EPN	Malathion	PAP	PMP	Sumithion	Kelthane	Akar
Jeju	Jeju, Ara	—	—	—	—	—	—	t	—
		—	0.016	—	—	—	—	t	—
	"	—	—	—	—	—	—	0.001	t
	"	—	0.015	—	0.002	—	0.002	t	t
	"	—	—	—	—	—	—	0.003	t
	"	—	—	—	—	—	0.005	0.001	—
	Ora	—	0.023	—	—	—	—	0.001	—
	"	—	—	—	—	—	—	0.001	—
	"	—	0.016	0.006	—	—	—	0.001	—
	"	—	—	—	—	—	—	t	—
	"	0.026	0.010	—	—	—	—	0.001	t
	"	—	—	—	—	—	—	0.001	—
	Doryun	—	—	—	—	—	—	0.001	t
	"	—	0.025	—	—	—	—	t	—
	Bongai	—	—	—	—	—	—	t	—
	"	—	—	—	—	—	—	0.001	t
	Hwabuk	—	—	—	—	—	—	t	—
	"	—	0.013	—	—	—	—	t	—

Dopyung	—	—	—	—	—	—	t	—
"	—	—	—	—	—	—	t	—
Nopyung	—	0.009	—	0.003	—	—	0.001	t
"	—	—	—	—	—	—	0.001	—
Iho	—	0.016	—	—	—	—	0.001	—
"	—	—	—	—	—	—	0.007	—
"	—	—	—	—	—	—	t	t
Aiweol, Gwanryung	—	—	—	—	0.038	—	0.001	—
"	—	—	—	—	—	—	0.001	—
Sineum	—	—	—	—	—	—	0.001	—
"	—	—	—	—	—	—	t	—
Susan	—	—	—	—	—	—	0.001	—
"	—	—	—	—	—	—	0.002	—
"	—	—	—	—	—	—	0.001	—
Jocheon, Jocheon	—	—	—	—	—	—	t	—
"	—	—	—	—	—	—	t	—

서 검출되었으며 Akar(ethyl 2-hydroxy-2, 2-bis-(*p*-chlorophenyl) acetate)는 1점이 검출되었다.

한편 제주시와 북제주군 일원에서 생산된 감귤의 농약잔류 수준은 Table 2-2와 같으며, 총34점의 시료중에서 유기인제인Diazinon(*o, o*-Diethyl-*o*-(2-isopropyl 4-methyl 6-pyrimidinyl) phosphorothioate)이 1점, EPN이 9점, Imidan(*o, o*-dimethyl S-phtalimide methyl phosphoro-dithioate)이 1점, Malathion(*o, o*-dimethyl S-(1,2-bis(ethoxy carbonyl) ethyl) phosphorodithioate)이 1점, PAP(*o, o*-dimethyl S-(1-ethoxycarbonyl 1-phenyl methyl) phosphorodithioate) 2점, 그리고 Sumithion이 2점에서 검출되었으며, 유기염소제인 Kelthane은 모든 시료에서 trace~0.007 ppm 사이에 분포되었고 Akar는 비록 trace이기는 하지만 8점에서 검출되었다.

Table 2에서와 같이 유기인제중에서 EPN이 전체시료의 28%나 검출되었는데 이는 제주도에서 EPN의 사용량이 유기인제중 가장 많다는 사실과

부합되는 결과이다¹⁰⁾. 그러나 그 잔류수준은 0.09~0.025 ppm으로 일본의 허용기준 0.1ppm¹²⁾이나 독일의 0.5 ppm¹³⁾에는 훨씬 미치지 못하는 것으로 나타났다. 또 유기염소제중에서는 Kelthane이 모든 시료에서 검출되었으나 그 잔류량은 FAO/WHO의 허용기준인 5.0 ppm¹¹⁾이나, 일본의 3.0 ppm¹²⁾ 보다는 낮은 수준이었다.

또 Akar는 Kelthane에 비해 훨씬 잔류정도가 낮았는데, 이는 이 약제의 사용량이 Kelthane의 경우보다 적을 뿐아니라 감귤의 과육부보다는 껍질부위에 주로 잔류한다는 약제의 특성^{3,6)} 때문이라고 볼 수 있다.

또한 생산지별로 잔류농약의 검출비율을 비교해 볼 때 EPN의 경우는 남제주지역이 31.3%로 북제주 지역의 23.5%보다 높게 분포되어 있으나, Kelthane의 잔류량은 오히려 북제주지역이 높은 경향을 보여주고 있다. 한편 Table 3은 감귤원 개원년수에 따른 농약잔류수준을 보여주고 있다. Table 3-1은 개원 5년째의 감귤원에서 채취한 시료를 조사한 결과로, EPN은 0.013~0.014 ppm

Table 3. Residue levels of some pesticides in citrus fruits collected from citrus orchards with different cultivated period.

3-1 Orchard of 5 year cultivation

Pesticide	Residue level ^{a/} (ppm)										Average
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
EPN	— ^{a/}	—	—	—	—	—	0.014	—	0.013	0.014	0.004
Kelthane	0.001	0.001	t ^{a/}	t	t	0.001	t	—	—	—	3.54×10 ⁻⁴

3-2 Orchard of 10 year cultivation

Pesticide	Residue level ^{a/} (ppm)										Average
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
EPN	—	—	—	—	0.034	—	0.013	0.011	—	—	0.006
Kelthane	t	t	t	t	t	t	0.001	t	0.001	0.001	3.79×10^{-4}

3-3 Orchard of 15 year cultivation

Pesticide	Residue level ^{a/} (ppm)										Average ^{b/}
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
EPN	0.013	0.016	— ^{d/}	0.014	0.016	—	—	—	—	—	0.006
Kelthane	t ^{c/}	t	t	0.001	t	0.001	t	t	0.001	0.001	4.24×10^{-4}
Akar	—	—	—	—	—	—	—	t	—	—	—

3-4 Orchard of 20 year cultivation

Pesticide	Residue level ^{a/} (ppm)										Average ^{b/}
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
EPN	— ^{d/}	—	—	0.057	—	—	—	—	0.029	0.030	0.012
Lalathion	—	—	—	—	—	—	—	0.004	—	—	—
Sumithion	—	—	—	—	—	—	—	0.004	—	—	—
Kelthane	0.001	t ^{c/}	t	0.001	t	0.002	0.001	t	t	t	4.56×10^{-4}

3-5 Orchard of 30 year cultivation

Pesticide	Residue level ^{a/} (ppm)										Average ^{b/}
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Diazinon	— ^{d/}	—	—	—	0.007	0.013	—	—	—	—	0.002
EPN	0.019	0.020	—	—	—	—	0.022	0.019	—	—	0.008
Kelthane	t ^{c/}	0.001	t	t	t	t	t	t	0.001	t	3.92×10^{-4}

a/ based on fresh weight
c/ less than 0.001ppm

b/ t is converted into true determined value
d/ not detected

의 수준에서 총 3점의 시료중에서 검출되었고 그 평균은 0.004 ppm이었다. 또한 Kelthane은 7점의 시료에서 t~0.001ppm의 범위에서 잔류되고 있었으며 그 평균은 3.54×10^{-4} ppm(0.0003 ppm)의 미량이었다.

Table 3-2에는 개원후 10점된 감귤원에서 채취한 감귤시료중의 농약 잔류수준을 보여주고 있는데 EPN은 0.011~0.034 ppm의 범위에 분포하여 그 평균은 0.006 ppm이며, Kelthane은 모든 시료에서 평균 3.99×10^{-4} ppm의 수준에서 검출되었다.

또, Table 3-3은 개원후 15년이 경과한 감귤원의 시료중의 농약잔류정도를 나타내고 있으며 그 경향은 앞의 두 표와 대동소이하다. 즉, EPN은 평균 0.006 ppm 수준으로, Kelthane은 평균 4.24×10^{-4} 수준으로 잔류되었으며, Akar가 1점 검출되었다.

Table 3-4 에는 개원 20년된 감귤원에서 채취한 감귤시료중의 농약 잔류수준으로 같은 시료에서 Malathion과 Sumithion이 함께 검출된 것이 특이하며, EPN은 0.029~0.057 ppm 범위에서 평균 0.012 ppm이 잔류하였으며, Kelthane은 평균 4.5

6×10^{-4} ppm이 잔류하는 것으로 나타났다.

또 Table 3-5는 30년 이상된 成果園에서 채취한 감귤중의 농약잔류수준을 보여주고 있는데, Diazinon이 2점 분석되었고 EPN과 Kelthane은 20년의 경우와 비슷한 수준이었다.

이상 Table 3에서 볼 때 유기인제는 역시 EPN이 가장 많이 분포하는 것으로 나타났으며, 유기염소계인 Kelthane은 비록 미량이지만 대부분의 시료에서 검출되었는데, 그 잔류수준은 개원후 10년이하의 과수원보다 15년 이상의 과수원에 더 높은 것으로 나타났으며, 대체로 감귤원의 개원년수에 비례하는 경향이였다. 한편 유기염소계살비제중 Sappiran(*p*-chlorophenyl, *p*-chlorobenzene sulfonate)과 Tedion(*S*-*p*-chlorophenyl, 2,4,5-trichlorophenyl sulfone)의 잔류량은 검출되지 않았다.

따라서 이상의 결과로 미루어 볼 때 제주도산 감귤에 대한 농약잔류문제는 현시점에서 다른 작물에 비해 그다지 크지 않다고 말할 수 있겠다.

요 약

1979년 제주도에에서 생산된 감귤을 제주시와 서귀포의 시장을 중심으로 50점을 채취하고 또 감귤원의 개원년수에 따라 5년, 10년, 15년, 20년, 그리고 30년된 포장에서는 각각 10점씩의 감귤을 채취하여 농약잔류수준을 조사한 결과를 요약하면 아래와 같다.

1. 유기인계살충제로는 EPN이, 또 유기염소계 살충제로는 Kelthane이 가장 많이 검출되었다.
2. 시장조사의 경우에 EPN은 0.009~0.025 ppm 수준에서 총 시료중 26%가 검출되었고, Kelthane은 trace-0.007 ppm 사이에서 모든 시료로부터 검출되었다.
3. 포장시료인 경우에는 시장시료와 비슷한 잔류

수준을 나타냈으며, 특히 Kelthane잔류량은 15년 이상의 과원에서 10년이하의 과원보다 다소 높았다.

4. 이들 조사된 감귤중의 농약잔류수준은 외국의 농약잔류허용량에 비하여 아주 낮은 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

1. Gunther, F.A.: Residue Review 28 : 1, (1969)
2. _____ F. Buzzetti, and W.E. wesfke: ibid 16 : 81, (1966)
3. _____ L.R. Jeppson, and G.B. Wacker: J. Eco. Entomol. 43 : 372 (1955)
4. Jeppson, L.R. and F.A. Gunther: Residue Reviews. 33 : 101, (1970)
5. Lykkyen, L, L.E. Mitchell, and S.M. Woogerd: J. Agr. Food. Chem. 5 : 501 (1957)
6. Murphy, R, R. Kahrs, and A.M. Mattson: Geisy Chem. Corp. (1966)
7. 송병훈, 정영호, 최관순, 장준택, 박진화, 김호열, 김창원 : 시험연구보고서(토양비료, 열자원), 농촌진흥청 농업기술연구소 73(1979)
8. 송철, 김길생, 이홍재, 이철원, 노정배 : 국립보건의연구원 연보, 12 : 141(1975)
6. _____, 이홍재, 원경례, 이철원, 이달수, 정영희, 최영희 : 국립보건의연구원 연보, 15 : 415(1978)
10. 농림통계연보 : 농수산부 1956~1978
11. FAO/WHO: 1972 Evaluation of some pesticides in food
12. 일본 후생성 : 78.1.1
13. 제주도 농산과 제공