

果實菜蔬中 有機燐系 農藥殘留에 關한 研究

徐胤洙* · 柳弘一* · 金仁基* · 金學燁* · 金盛煥*

(1984년 11월 12일 접수)

Organophosphorus Insecticide Residues in Fruits and Vegetables

Y. S. Suh, H. I. Rhu, I. K. Kim,
H. Y. Kim and S. H. Jun

Abstract

This study was to investigate the organophosphorus insecticide residues in crops including five kinds of vegetables and two kinds of fruits. The pesticides investigated in spring-radish, spring Chinese cabbage, cucumber and tomato were diazinon, DEP and malathion, in unripe pepper EPN and PAP, in peach EPN, parathion and demeton-methyl, and in grape EPN, PAP and MEP. All samples were analysed by gas chromatographic technique with NPD detector. No one sample was found to approach proposed national maximum residue limits in Korea.

序 論

農藥은 病害虫 및 雜草의 影響으로 부터 農作物을 保護함과 동시에 農作業의 効率化, 農作物의 増産과 品質向上을 圖謀하는 目的으로 使用되는 必要不可缺한 農業資材이다.

農藥은 第二次 世界大戰을 前後하여 지난 30年間 化學物質의 急速한 開發로 世界農藥産業도 눈부신 成長을 하여 왔다. 80年代에 이르러 開發途上國에 依한 農藥市場의 成長率은 每年 7~10%에 이를 것으로 豫測⁽¹⁾하고 있으며, 우리나라에서도 最近에는 世界여러나라中 農藥을 많이 使用하는 國家로 알려진 日本, 이스라엘, 이태리等の 水準에 接近하고 있는 추세이다.^(2,3)

農藥은 그 使用에 있어서 실제로 自然界에 直接投入 되는 特徵을 갖는다. 撒布된 農藥의 大部分은 自然

界에서 여러 經路로 移動하여 多樣한 變化를 받으며 人間과 環境에 미치는 影響의 經路와 形態는 複雜多岐하다. 人體에 被害를 주는 것은 어떤 形態로 든지 農藥과 接觸하여 體內로 侵入될때 일어난다. 그러므로 國家마다 殘留農藥에 대한 關心이 높아지고 있으며, 특히 殘留性이 큰 農藥成分을 含有하는 農作物을 長期間 계속해서 攝取時 포유동물에 대한 慢性中毒이 우려되는 農藥에 대해서는 그의 使用을 嚴格히 規制함으로써 人間の 健康을 보호하도록 적극 노력하고 있다.

따라서 本調査研究에서도 農藥의 安全使用이라는 觀點에서 現在 國內에서 使用되는 農藥中 成分別로 볼때 가장 많이 使用되고 있는 有機燐劑 農藥을 對象으로 主로 生食되고 있는 農作物中 殘留水準 實態를 파악함과 同時에 農藥의 安全使用과 殘留許容基準設定을 위한 基礎資料로 活用코져 一次的으로 調査研究한 結果를 報告코자 한다.

* 國立環境研究所 水質研究部 (Department of Water Pollution Research, National Environmental Protection Institute, Seoul)

材料 및 方法

1. 對象農作物

1983년에栽培된 무우, 배추, 오이, 토마토, 고추, 복숭아 및 포도를 調査對象으로 하였다.

2. 試料 採取

Table 1. Crops and region of collected samples

Crops	No. of sample	Region of collected sample	Date of sampling (1983)
Spring-radish	10	Gangweon-do (Hongcheon-gun, Hoengseong-gun, Weonju-Si)	mid-May
Spring-Chinese cabbage	10	Gangweon-do (Weonju-Si) Chungbug-do (Cheongweon-gun)	mid-May
Cucumber	10	Chungnam-do (Asan-gun) Gyeonggi-do (Gwangju-gun)	end-June
Tomato	10	Gyeonggi-do (Anseong-gun) Chungnam-do (Yesan-gun)	end-June
Unripe-red pepper	10	Chungbug-do (Cheongweon-gun, Eumseong-gun, Goesan-gun)	early-July
Peach	10	Chungnam-do (Asan-gun) Chungbug-do (Ogcheon-gun)	end-July
Grape	10	Chungnam-do (Daejeon-Si) Chungbug-do (Ogcheon-gun)	end-August

Table 2. The analyzed organophosphorus pesticides in each crop

Crops	Pesticides
Spring radish	DEP, diazinon, malathion
Spring Chinese cabbage	DEP, diazinon, malathion
Cucumber	DEP, diazinon, malathion
Tomato	DEP, diazinon, malathion
Unripe red pepper	PAP, EPN
Peach	Parathion, demeton-methyl, EPN
Grape	MEP, PAP, EPN

4. 試驗 方法^(5,6,7,8)

가. 試料의 前處理

試料은 採取후 0~5°C에서 保存運搬하여 바로 前處理를 하였다. 各 農作物別 分析部位 및 試料量은 環境廳 告示 第81-5號에 遵하여 시행 하였다.

農水産部の 資料⁽⁴⁾에 의한 作物別 主生産地에서 Table 1과 같이 5月 中旬부터 8月末에 걸쳐 1~2 kg의 試料을 採取 하였다.

3. 農作物別 調査對象 農藥成分

農作物別로 Table 2와 같이 有機磷系 殺虫劑들을 調査對象農藥으로 選定 하였다.

나. 試藥

- 1) 有機溶媒 ; acetonitrile, benzene, dichloromethane (殘留農藥 試驗用)
- 2) Darco-G 60; Darco Dept. Atlas Powder Co.社製
- 3) Avicel; Merck社製
- 4) NaCl; 特級
- 5) 無水Na₂SO₄; 特級
- 6) 標準農藥 ; Diazinon, DEP, EPN, PAP, parathion, demeton-methyl, MEP, malathion
- 7) 農藥 標準液의 濃度 ; diazinon-1.024 ppm, DEP-5.039 ppm, malathion-3.084 ppm, EPN-9.86 ppm, PAP-5.074 ppm, demeton-methyl-3.08 ppm, MEP-2.054 ppm, parathion-3.32 ppm

다. 使用機器

- 1) Gas chromatograph : Perkin-Elmer社의 Sigma 3B (Sigma 15 Chromatography Data Station 附着)
- 2) Kuderna-Danish 濃縮器
- 3) 精製用 column : 15 mm(內徑)×300 mm(길이) 초

Table 3. Gas chromatographic conditions on each column

G.C. conditions	4% OV-101 column			5% QF-1+3% DC-200 column		
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
Object crops	무우, 배추 오이, 토마토	복숭아	고추, 포도	무우, 배추 오이, 토마토	복숭아	고추, 포도
Analysed pesticides	diazinon DEP malathion	demeton-methyl parathion EPN	MEP PAP EPN	diazinon DEP malathion	demeton-methyl parathion EPN	MEP PAP EPN
Column initial temperature	195°C	215°C	200°C	205°C	195°C	200°C
Column initial time	1	10	7	1	8	7
Column final temperature	200°C	220°C	230°C	210°C	207°C	207°C
Column final time	20	20	20	20	16	17
Ramp rate (°C/min)	39	39	20	39	25	25
Injector temp.	220°C	250°C	250°C	220°C	230°C	230°C
Detector temp.	240°C	270°C	270°C	250°C	250°C	250°C
N ₂ gas flow rate (ml/min)	20	30	20	30	40	40
Air flow rate (ml/min)	30	30	30	30	30	30
H ₂ flow rate (ml/min)	20	20	20	20	20	20

자판에 teflon cock 附着

4) Homo-Mixer

라. Gas Chromatograph의 條件

G.C.의 detector는 NPD(Nitrogen/Phosphorus Detector)이며 column은 glass column으로서 3mm×1.8m를 使用하였다.

Column packing material은 4% OV-101 on Chromosorb WHP(80~100 mesh)와 5% QF-1+3% DC-200 on Chromosorb WHP (80~100 mesh)를 使用하여 각 column의 分析條件은 Table 3에서와 같다.

마. 抽出 및 精製

1) 抽出法

前處理한 農作物 試料 100g을 Homo-Mixer를 使用하여 均一하게 粉碎하였다. 粉碎된 試料를 500ml 공전삼각 flask에 옮기고, acetonitrile 100ml를 加한 후 진탕기에서 30分間 격렬히 진탕하였다. 진탕후 여과하고 여액 및 洗液을 500ml beaker에 옮겼다(A액). 남은 殘渣物은 다시 공전삼각 flask에 옮긴후 acetoni-

trile-H₂O(2:1)의 混合溶液을 150ml 加한 다음 진탕기에서 30分間 진탕하였다(B액). A액 및 B액을 Celite 545 약 5g과 濾過紙(No.2)를 使用하여 吸收 濾過하였다. 濾液 및 洗液을 1l 分液濾斗에 옮기고 1%-NaCl 溶液 300ml을 加한 다음 抽出溶媒로 dichloromethane-benzene(1:4)混液 100ml을 加하여 진탕 한 후 정지하여 dichloromethane-benzene 層을 分取하였다. 다시 dichloromethane-benzene(1:4)混液을 使用하여 再次 抽出하여 舍한 후 이를 無水 Na₂SO₄를 使用하여 脫水하였다. 脫水된 抽出混合液을 45°C以下에서 Kuderna-Danish 濃縮器로 約 5ml가 될 때 까지 減壓濃縮 하였다.

2) 精製(clean-up)法

精製操作은 column chromatography를 行하였다. Teflon cock가 附着된 glass column(內徑 15mm×길이 300mm)의 底部에 glass wool을 層두께가 1cm 程度되도록 充填한 다음 소량의 benzene을 使用하여 洗滌하였다. Darco G-60 Avicel(1:10) 混合物을 10g

취하고, benzene 10 ml를 추가하여 교반후 column 내부에 積層 하였다. 이때 氣泡의 發生을 防止하기 위하여 上部에서 주의하여 壓着시키고 上部에 無水 Na₂SO₄ 5 g을 充填하였다. Benzene 50 ml를 使用하여 column에 流出시킨 후, 試料의 抽出濃縮液을 column 上部에 定量的으로 옮기고 每分 3 ml 流出 速度로 benzene 200 ml를 使用하여 溶出 시키고 全溶出液은 Kuderna-Danish 濃縮器로 約 2~3 ml 될때 까지 減壓濃縮후 benzene을 加하여 正確히 5 ml로 한 것을 試料溶液으로 하여 GC에 適用하였다.

바. 定量法

標準液 및 試料溶液 1 μl을 前記의 gas chromatograph 分析條件 下에서 注入한 후 附着된 SIGMA 15 data station을 使用하여 定量 하였다.

사. 檢出限界 및 回收率

1) 檢出限界

各 農藥에 對해서 檢出限界는 0.001~0.005 ppm 範圍이었다.

2) 回收率

作物別로 200 g의 試料를 取하고 其中 100 g은 前記의 分析 方法에 準하여 定量하고 나머지 100 g에는 各 農作物別 分析對象 農藥의 標準液을 0.1~0.2 ppm의 濃度가 되게 添加 한 다음 同一 分析 方法으로 定量하여 양쪽의 定量值로 부터 回收率을 計算한 結果는 Table 4에서 보는 바와 같이 74~120%範圍였으며 殘留量 分析에는 回收率의 補正은 加하지 않았다.

Table 4. Recoveries of organophosphorus pesticides in crops

Crop	Recovery (%)		
	Diazinon	DEP	Malathion
Spring radish	80	86	84
Spring Chinese cabbage	77	74	87
Cucumber	79	82	78
Tomato	85	76	79
Unripe red pepper	PAP	EPN	
	81	98	
Peach	Parathion	Demeton methyl	EPN
	79	83	109
	MEP	PAP	EPN
Grape	78	104	120

*Each value is the average of 3 measurements

1. 農作物別 調查對象農藥의 殘留量

Table 5에서 보는바와 같이 DEP, diazinon 및 malathion의 檢출빈도가 다소 높은 편이며, 그 中에서도 DEP가 檢출빈도 40~70% 범위로서 가장 높으며 全般的으로 볼때 調查對象農藥들의 殘留水準은 매우 낮았다.

農作物別로 보면 무우에서는 diazinon의 檢出率이 20%, 最高值 0.020 ppm, 平均值 0.011 ppm, DEP의 檢出率은 40%, 最高值 0.139 ppm, 平均值 0.085 ppm, malathion의 檢出率은 20%, 最高值 0.038 ppm, 平均值 0.034 ppm이었다.

배추에서는 diazinon의 檢出率이 30%, 最高值 0.004 ppm, 平均值 0.003 ppm, DEP의 檢出率은 40%, 最高值 0.273 ppm, 平均值 0.137 ppm, malathion의 檢出率은 20%, 最高值 0.0343 ppm, 平均值 0.021 ppm 이었다.

오이에서는 diazinon의 檢出率이 20%, 最高值와 平均值 0.001 ppm, DEP의 檢出率은 70%, 最高值 0.199 ppm, 平均值 0.079 ppm, malathion의 檢出率은 10%로서 1點의 試料에서 0.008 ppm 이었다.

토마토에서는 diazinon이 1點의 試料에서만 0.002 ppm으로 檢출되었다. DEP의 檢出率은 60%, 最高值 0.126 ppm, 平均值 0.081 ppm이었다.

고추에서는 PAP와 EPN을 對象農藥으로 分析한 結果 10點의 試料中 1點의 試料에서만 PAP 0.006 ppm으로 檢출되었다.

포도에서는 PAP의 檢出率은 20%, 最高值 0.008 ppm, 平均值 0.006 ppm이었으며 EPN은 不檢出 이었고, MEP의 檢出率은 20%, 最高值 0.007 ppm, 平均值 0.005 ppm이었다.

복숭아에서 EPN은 全試料에서 不檢出 이었고, demeton-methyl의 檢出率은 30%, 最高值 0.047 ppm, 平均值 0.032 ppm, 이었으며, parathion은 1點의 試料에서만 0.003 ppm으로 檢출되었다.

2. 調查結果와 許容基準과의 比較

前記의 分析結果를 環境廳告示 81-5號(1981.3.16)에 의거 農作物 分類에 따라 分類한후 農作物中 農藥殘留 許容基準과 比較하여 보면 Table 6과 같다.

즉 分析對象農藥이 檢出된 試料의 殘留平均値를 殘留許容基準과 比較評價 해보면 diazinon은 0.004 ppm으로서 菜蔬類의 殘留許容基準인 0.1 ppm의 約1/24이며, EPN은 殘留許容基準이 0.2 ppm이나 不檢出 이었고, malathion은 0.021 ppm으로 菜蔬類의 殘留許容基準인 0.5 ppm의 約1/25이며 PAP는 0.006 ppm으로서

結果 및 考察

Table 5. Survey data on residues of organophosphorus pesticides in crops

(unit : ppm)

Pesticides	Crops	Spring radish	Spring Chinese cabbage	Cucumber	Tomato	Unripe red pepper	Peach	Grape
Diazinon	Positive(%)	20	30	20	10	N.A	N.A	N.A
	Maximum	0.020	0.004	0.001	0.002	"	"	"
	Minimum	0.001	0.002	0.001	—	"	"	"
	Average	0.011	0.003	0.001	0.002	"	"	"
DEP	Positive(%)	40	40	70	60	N.A	N.A	N.A
	Maximum	0.139	0.273	0.199	0.126	"	"	"
	Minimum	0.027	0.013	0.017	0.017	"	"	"
	Average	0.085	0.137	0.079	0.081	"	"	"
Malathion	Positive(%)	20	20	10	10	N.A	N.A	N.A
	Maximum	0.038	0.034	0.008	0.009	"	"	"
	Minimum	0.029	0.007	—	—	"	"	"
	Average	0.034	0.021	0.008	0.009	"	"	"
PAP	Positive(%)	N.A	N.A	N.A	N.A	10	N.A	20
	Maximum	"	"	"	"	0.006	"	0.008
	Minimum	"	"	"	"	—	"	0.004
	Average	"	"	"	"	0.006	"	0.006
EPN	Positive(%)	N.A	N.A	N.A	N.A	0	0	0
	Maximum	"	"	"	"	—	—	—
	Minimum	"	"	"	"	—	—	—
	Average	"	"	"	"	—	—	—
MEP	Positive(%)	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	20
	Maximum	"	"	"	"	"	"	0.007
	Minimum	"	"	"	"	"	"	0.004
	Average	"	"	"	"	"	"	0.005
Demeton-methyl	Positive(%)	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	30	N.A
	Maximum	"	"	"	"	"	0.047	"
	Maximum	"	"	"	"	"	0.013	"
	Average	"	"	"	"	"	0.032	"
Parathion	Positive(%)	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	10	N.A
	Maximum	"	"	"	"	"	0.003	"
	Minimum	"	"	"	"	"	—	"
	Average	"	"	"	"	"	0.003	"

N.A=not analysed

채蔬類의 殘留許容基準인 0.2 ppm의 約1/36이다.

果實類에서는 EPN의 殘留許容基準은 0.1 ppm이나 全 試料에서 不檢出 되었으며 parathion은 0.003 ppm 으로서 果實中の 殘留許容基準인 0.3 ppm의 約1/100이고 PAP는 0.006 ppm 으로서 果實中の 殘留許容基準인 0.2 ppm의 約1/34 이었다. 全般的으로 불매 對象農作

物中 農藥들의 殘留水準은 殘留許容基準의 1/25~1/100 정도로 매우 낮은 水準이어서 現在까지는 別로 問題視 되지 않는 것으로 思料된다.

DEP와 demeton-methyl에 對한 잔류허용기준이 우리나라에서는 未設定 되어 있으나 日本 環境廳告示에 의한 殘留基準과 比較할때 菜蔬類에 있어서 DEP의 殘

Table 6. Summary of the detected organophosphorus pesticide residues in crops and comparison with tolerance

Classification	Pesticide	Diazinon	EPN	MEP	Malathion	Parathion	PAP	DEP	Demeton-methyl
Vegetables	Crops	Radish, cabbage, cucumber, tomato	Red pepper	N.A	Radish, cabbage, cucumber, tomato	N.A	Red pepper	Radish, Cabbage, cucumber, tomato	N.A
	Range of residue	0.001~0.020	N.D	"	0.007~0.038	"	0.006	0.013~0.273	"
	Average	0.004	—	"	0.021	"	0.006	0.096	"
	Number of positive samples(%)	20	—	"	15	"	10	52.5	"
	Tolerance	0.1	0.2	0.2	0.5	0.3	0.2	no tolerance	no tolerance
Fruits	Crops	N.A	Peach	grape	N.A	Peach	Grape	N.A	Peach
	Range of residue	"	N.D	0.004~0.007	"	0.003	0.004~0.008	"	0.013~0.047
	Average	"	—	0.005	"	0.003	0.005	"	0.032
	Number of positive samples(%)	"	—	20	"	10	20	"	30
	Tolerance	0.1	0.1	0.2	0.5	0.3	0.2	no tolerance	no tolerance
Tolerance in Japan		0.1	0.1	0.2	0.5	0.3	0.1	0.5	0.1

N.A=not analysed, N.D=not detected.

留基準이 0.5 ppm이나 本 調査結果의 殘留量平均値는 0.095 ppm으로 1/5에 不遇하였으며, demeton-methyl 에 있어서는 果實中 殘留基準이 0.1 ppm으로 設定되어 있어 이를 참고로 하여 볼 때 복숭아의 殘留量 平均値인 0.032 ppm은 허용량의 1/3정도 이었다.

日本, 오스트랄리아, 캐나다, FAO/WHO의 農藥殘留許容基準⁽⁹⁻¹³⁾과 비교 할때 우리나라의 現行殘留許容基準은 一般의으로 嚴格한 편이며 日本과의 殘留基準과는 비슷하다. 國家마다 農藥의 殘留基準이 一定하지 않은것은 그 國民에 따라 食生活 樣相이 다르기 때문으로 생각 된다. 農作物中 農藥殘留量은 農作物의 種類, 農藥의 使用方法, 使用量, 使用回數, 使用時期, 農藥을 使用해서부터 作物을 收穫할 때까지의 日數에 따라 크게 달라진다. 그러므로 農民들이 農藥의 安全使用 基準을 잘 준수한다면 收穫物中 농약殘留量은 最少化될 수 있는 것으로 思料된다.

要 約

數種의 果實菜蔬類에 對한 有機磷系 殺虫劑들의 殘留量을 調査한 結果는 다음과 같다.

1) 菜蔬類(무우, 배추, 오이, 토마토)에서 diazinon 의 檢出率은 20%, 檢出範圍는 不檢出~0.020 ppm 이었으며, 檢出試料의 平均은 0.004 ppm이었다. DEP는 檢出率이 52.5%, 檢出範圍는 不檢出~0.273 ppm이었으며, 檢出試料의 平均은 0.096 ppm 이었다. Malathion의 檢出率은 15%이며 檢出範圍는 不檢出~0.038 ppm이고 檢出試料의 平均은 0.021 ppm 이었다.

2) 고추에서는 EPN은 全試料에서 不檢出 되었으며, PAP는 1點의 試料에서만 0.006 ppm으로 檢出되었다.

3) 포도에서의 PAP는 檢出率이 20%이고 檢出範圍는 不檢出~0.008 ppm 이었으며 檢出試料의 平均은 0.006 ppm 이었다. EPN은 全試料에서 不檢出되었으 며 MEP의 檢出率은 20%, 檢出範圍는 不檢出~0.007 ppm이며 檢出試料의 平均은 0.005 ppm이었다.

4) 복숭아에서 EPN은 全試料에서 不檢出이었고, demeton-methyl은 檢出率이 30%, 檢出範圍는 不檢出~0.047 ppm이었으며, 檢出試料의 平均은 0.032 ppm 이었다. parathion은 1點의 試料에서만 0.003 ppm으로 檢出되었다.

5) 本 調査結果에서 對象農作物인 國內生産 果實菜蔬中 有機磷系 農藥의 殘留量은 國內외의 殘留許容基

準에 훨씬未達되는水準이었으며 그殘留量도洗淨이나調理過程에서 상당한量이除去될 것으로 생각되므로實際로人體內에攝取되는殘留農藥의量은極少한 것으로判斷된다.

參 考 文 獻

1. Wood Mckenzie Co. 1981年 12月 調査資料.
2. 李瑞來 (1980) : 農藥과 植物保護, 1(6), 2.
3. 崔承允 (1981) : 農藥과 植物保護, 2(12), 4.
4. 農水産部 (1979) : 農林統計年報
5. 後藤眞康, 加藤誠哉 (1980) : 殘留農藥分析法, ソフトサイエンス社
6. 加藤誠哉 (1978) : 抽出の方法가 農藥殘留の分析値に及ぼす影響について, 第 2 回農藥殘留分析談話會資料集, p. 35.
7. AOAC(1975) : *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists*, 12thEd., p. 518, Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C.
8. Kawamura, Y., Kakeda. M., and Uchiyama, M. (1978) : Determination for multi-component organophosphorus pesticides by gas liquid chromatography, 食品衛生學雜誌, 19, 511.
9. 1971 Evaluations of some pesticide residues in food (WHO, Geneva, 1972).
10. 1972 Evaluations of some pesticide residues in food (WHO, Geneva, 1973).
11. 1974 Evaluations of some pesticide residues in food (WHO, Geneva, 1975).
12. 1975 Evaluations of some pesticide residues in food (WHO, Geneva, 1976)
13. 福永一夫 (1980) : 農藥, 安全性をめぐる技術と行政, 白亞書房