

## 果菜類 中 農藥殘留 水準調查研究

柳弘一 · 徐胤洙 · 金仁基 · 金學燁 · 全盛煥

(1986. 11. 6 접수)

## Investigation of Pesticide Residues in Fruits and Vegetables

H.I. RHU, Y.S. SUH, I.K. KIM, H.Y. KIM, S.H. JUN.\*

### Abstract

1. In the vegetable crops, only MEP and Malathion showed a little higher positive rate than other pesticides in general. On the other hand, parathion and captan were not detectable at all.
2. In the fruits, pesticides, MEP, PAP and Parathion had a little high positive rate, and Diazinon, and captan were not detectable at all.
3. However, the detected values of the pesticides in the vegetables and fruits were far below from korean tolerances and internationally recommended limits and tolerances, showing only  $\frac{1}{3} \sim \frac{1}{66}$  and  $\frac{1}{8} \sim \frac{1}{500}$  of Korean tolerance in vegetables and fruits, respectively.

### 緒 論

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 이를것으로 豫測<sup>(1)</sup> 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 등의 水準에 接近하고 있는 추세이다.<sup>(2,3)</sup>

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 一部分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. 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 건강을 보호하도록 적극 노력하고 있다.

따라서 本 調查研究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 볼 때 가장 많이 使用되고 있는 有機磷劑農藥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 調查研究한 結果를 報告코자 한다.

### 材料 및 方法

#### 1. 對象農作物

1985년에 栽培된 무우, 배추, 오이, 도마도, 고추와 복숭아 및 포도를 調查對象으로 하였다.

#### 2. 試料採取

Table 1과 같이 5월부터 8월에 걸쳐 1~2kg의 試料

\* National Institute Environmental Research Water Quality Research Department.

Table 1. Sampling points of the crops

Crops	Sampling Points
Spring radish	Jeonla-nam-do Naju-gun
Spring Chinese cabbage	" "
Unripe red pepper	" Gwangsan-gun
Cucumber	Gyeongsang-bug-do Chilgog-gun
Tomato	Jeonla-bug-do Namweon-gun
Peach	" Wanju-gun
Grape	Gyeongsang-bug-do Gyeongsan-gun

\* (5 samples were taken at each point)

를 耕作地에서 採取하였다.

### 3. 調査對象 農藥成分

殺虫劑인 Diazinon, Malathion, Fenitrothion (MEP), Phenthoate (PAP) 및 Parathion과 殺菌劑인 Captan과 Folpet을 調査對象으로 하였다.

### 4. 試驗方法

#### 가. 試料의 前處理

試料는 採取後 0~5°C에서 保存하면서 運搬해서 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 호의 規定에 準하여 수행하였다. (4, 5, 6, 7)

#### 나. 試藥 및 使用機器

有機磷劑 分析用 試藥 및 使用機器는 1984年 本研究所에서 실시한 農作物中 農藥殘留性에 關한 研究(II)<sup>(8)</sup>에서와 같으며 Captan, Folpet의 분석에 使用된 機器는

Shimadzu社의 G.C-7AG(E.C.D)였다. 標準液의 濃度는 Diazinon-0.502 ppm, Malathion-0.989 ppm, Fenitrothion-0.984 ppm, phenthoate-0.823 ppm, parathion-1.01 ppm, captan-0.100 ppm, folpet-0.099 ppm이다.

다. Gas chromatograph의 條件

G.C의 Detector는 有機磷劑는 N.P.D (Nitrogen/Phosphorus Detector) P-mode를 使用하였고, Captan 및 Folpet은 E.C.D를 使用하였다. (9) Column은 glass column으로서 3mm×1.8m를 使用하였으며 column packing material은 有機磷劑는 5% QF-1+3% DC-200 (chromosorb WHP, 80~100 mesh) 및 10% OV-101 (chromosorb WHP, 80~100 mesh)를 使用하였으며, Captan 및 Folpet은 5% DC-200 (chromosorb WHP, 80~100 mesh) 및 1.5% SE-52+1.5% QF-1(chromosorb WHP, 80~100 mesh)를 使用하였다. Column의 分析條件은 Table 2, Table 3과 같으며 chromatogram

Table 2. Gas Chromatographic conditions each column for quantitation of pesticide residues in vegetable and fruits.

G.C conditions	Columns	
	10% OV-101 column(1)	5% QF 1+3% DC-200 colum(2)
Crops	spring radish, spring chinese cabbage, unripe red pepper, cucumber, tomato, grape, peach	
Pesticides (organophosphates)	Diazinon, Fenitrothion, Malathion, Parathion, Phenthoate	
Column temp.	200°C (constant temp.)	200°C (constant temp.)
Injector temp.	230°C	230°C
Detector temp.	260°C	260°C
N <sub>2</sub> gas flow rate.	30ml/min	30ml/min
H <sub>2</sub> gas flow rate.	50ml/min	50ml/min
Air flow rate.	600ml/min	600ml/min
Injection volume.	1μl	1μl

Table 3. Gas chromatographic conditions of each column for quantitation of substituted imides residues in vegetables and fruits.

G.C. conditions	Columns	
	5% DC-200 column(3)	1.5% SE 52+1.5% QF-t column(4)
Pesticides	folpet, captan	folpet, captan
Column temp.	190°C (constant temp)	180°C (constant temp)
Injector temp.	240°C	240°C
Detector temp.	240°C	240°C
N <sub>2</sub> gas flow rate	30ml/min	30ml/min
Injection volume.	1μl	1μl

은 Fig. 1, 2, 3, 4와 같다.

다. 抽出 및 精製

有機磷劑의 抽出 및 精製는 1983年度 및 1984年度에 본 研究所에서 發表한 農作物中 農藥殘留性에 관한 研究<sup>(1)</sup>에서와 同一하게 實驗하였으며 殺菌劑(folpet, captan)는 다음과 같다.

Captan은 前處理한 各 農作物試料 100g을 Homo-Mixer를 使用하여 均一하게 粉碎하였다. 이 때 pH를 1~2 정도 유지하기 위하여 인산(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) 10ml를 넣는다. 粉碎된 試料를 500ml 공전삼각 flask에 옮겨 Acetone 100ml을 넣어 진탕 추출한다. 진탕후 Glass wool를 使用하여 여과하고 잔사는 다시 Acetone 100ml를 넣어 진탕 추출한다. 각 抽出液을 습하여 45°C 이하에서 減壓留去하고 여기에 飽和 NaCl 溶液 200ml를 넣고 n-Hexane-Dichloromethane(8 : 2) 100ml씩 2회 抽出한다. n-Hexane層을 無水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 使用하여 脫水하였다. 脫水한 n-Hexane層을 45°C 이하에서 減壓留去시킨다.

精製操作은 Column을 使用하여 精製하였다. Teflon Cock가 附着된 Column管(內經 1.5cm×길이 30cm)의 底部에 Glass Wool을 1cm정도 充填한 다음 n-Hexane 소량으로 세척하여 미리 n-Hexane으로 조제된 Florisil 10g을 Column에 充填하였다. 上記에서 減壓留去된 試料를 n-Hexane 소량으로 녹인 후 준비된 Column의 상부에 정량적으로 옮겨 n-Hexane-Ethyl Ether(1 : 1) 50ml를 유출시켜 버리고 Ether 80ml로 溶出시킨다. 溶出液을 減壓留去시키고 Acetone 5ml에 溶解하여 測定用 試料로 하였다.

Folpet은 前處理한 試料 各 100g을 取하여 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 10ml를 넣어 pH 1~2 程度로 되게 하여 Homo-Mixer를 使用 均一하게 粉碎하였다. 粉碎한 試料를 500ml의 공전삼각 flask에 넣어 Acetonitrile 50ml 加하여 진탕 抽出하였다. 진탕 후 Glass Wool을 使用하여 여

과하고 殘渣物에 Acetonitrile 50ml를 넣어 다시 진탕 추출하였다. 抽出液을 습하여 石油 Ether-Dichloromethane (8 : 2) 50ml를 넣고 5分間 진탕한 후 방치하였다. 여기에 飽和 NaCl 溶液 5ml, 증류수 100ml를 넣어 가볍게 진탕한 후 정지시켰다. 最下層의 水層을 버리고 같은 方法으로 飽和 NaCl 溶液 5ml, 증류수 100ml를 넣어 2회에 걸쳐 有機溶媒層을 洗淨시켰다. 石油 Ether層을 無水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 脫水하고 溶媒를 減壓留去시켰다. 精製方法의 Column調製는 Captan에서와 같이 하며, 流出液으로 石油 Ether-Dichloromethane (8 : 2) 200ml를 流下시켜 버리고 石油 Ether-Dichloromethane-Acetonitrile (70 : 30 : 1.5)를 流下시켜 最初 60ml는 버리고 70ml로 溶出시켰다. 溶出液을 減壓留去시키고 Benzene 5ml로 溶解시켜 測定用試料로 하였다.

마. 定量法

有機磷係 成分은 標準液 및 測定用 試料液 1μl 씩을 前記의 Gas chromatograph의 分析條件에서 P-mode Detector를 使用하여 分析한 후 附着된 SIGMA 15data station을 使用하여 計算하였다.

Captan, Folpet의 成分은 標準液 및 測定用 試料液 1μl씩을 前記의 Gas chromatograph의 分析條件에서 E.C.D를 使用하여 分析한 후 半值幅法으로 計算하였다.

結果 및 考察

1. 檢出限界 및 回收率

有機磷劑의 과채류에 대한 7가지 各 농약의 回收率은 Table 4에서 보는 바와 같으며, 본 시험에 사용된 농약 분석에 대한 기기의 檢出限界는 유기인제의 경우 0.001~0.005 ppm 그리고 Captan와 Folpet는 0.001 ppm으로 定하였다.

Table 4. Percentage recoveries in vegetables and fruits

Pesticides	Recovery (%)
Diazinon	82
Fenitrothion	78
Malathion	84
Parathion	79
Phenthoate	81
Captan	86
Folpet	83

2. 各農藥의 Gas Chromatogram

農藥殘留分析 對象農藥에 대하여 Table 2 및 3의 G.C

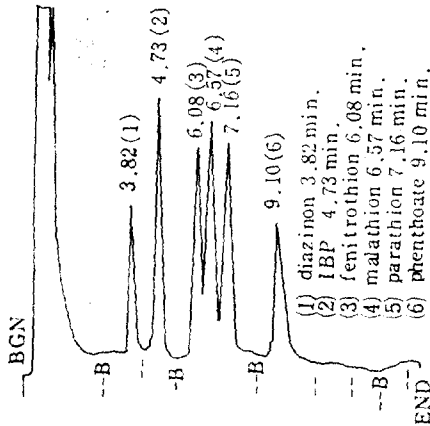


Fig.1. Gas chromatogram of organophosphate pesticides by 4% OV-101

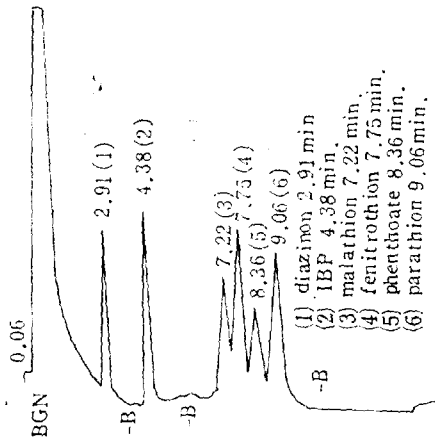


Fig.2. Gas chromatogram of organophosphate pesticides by 5% QF-1+3% DC-200

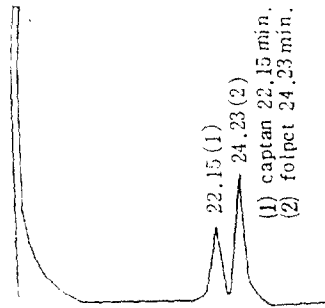


Fig.3. Gas chromatogram of captan folpet by 5% DC-200

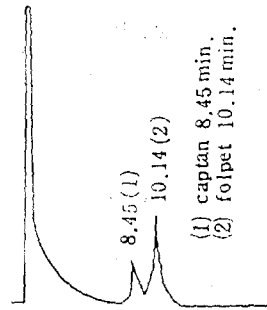


Fig.4. Gas chromatogram of captan folpet by 1.5% SE52+1.5% QF-1

條件하의 Chromatogram은 Fig. 1, 2, 3, 4에서 보는바와 같이 분리 정량이 우수하였다.

3. 農作物別 調査對象農藥의 殘留量

分析結果의 作物別 檢出率 및 平均値는 Table 5와 같다.

Table 5에서와 같이 무우에서는 Diazinon, PAP, Parathion, Folpet 및 Captan은 不檢出이었으며 Malathion은 2個 試料에서 檢出되었고 檢出値의 平均은 0.010 ppm이었으며, MEP는 1個試料에서 檢出되었고 檢出値는 0.002 ppm이었다.

배추에서는 PAP, Parathion, Captan은 不檢出이었 고 Diazinon, MEP, Folpet는 各各 1個 試料에서만 檢出되었는데 檢出値는 Diazinon이 0.033 ppm, MEP가 0.006 ppm이었으며 Folpet는 0.001 ppm이었다.

또한 Malathion은 2個 試料에서 檢出되었는데 이들 檢出値의 平均은 0.023 ppm이었다.

오이에서는 Diazinon, Parathion 및 Captan은 不檢出이었으며 Malathion과 MEP는 各各 2個의 試料에서 PAP와 Folpet는 各各 1個의 試料에서 檢出되었는데,

Table 5. Postive rates and average value of the detected residues

(Unit : mg/kg)

Crops		Pesticide	diazinon	malathion	MEP	PAP	parathion	folpet	captan
Vegetables	Spring-radish	Positive(%)	N.D	40	20	N.D	N.D	N.D	N.D
		average	—	0.010	0.002	—	—	—	—
	Spring chinese cabbage	Positive(%)	20	40	20	N.D	N.D	20	N.D
		average	0.033	0.023	0.006	—	—	0.001	—
	Cucumber	Positive(%)	N.D	40	40	20	N.D	20	N.D
		average	—	0.009	0.007	0.002	—	0.009	—
	Tomato	Positive(%)	N.D	N.D	60	N.D	N.D	N.D	N.D
		average	—	—	0.003	—	—	—	—
	Unripe red pepper	Positive(%)	N.D	40	40	40	N.D	N.D	N.D
		average	—	0.018	0.004	0.004	—	—	—
Fruits	Peach	Positive(%)	N.D	N.D	40	20	40	N.D	N.D
		average	—	—	0.009	0.001	0.063	—	—
	Grape	Positive(%)	N.D	40	40	40	40	20	N.D
		average	—	0.001	0.004	0.003	0.015	0.001	—

N.D : Not Detected.

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

Classification	Pesticide	diazinon	malathion	MEP	PAP	parathion	folpet	captan
Vegetables "Spring radish, Spring chinesecabbage, Cucumber, Tomato, Unripened red-peper"	average	0.035	0.015	0.004	0.003	N. D	0.006	N. D
	No. of positive sample(%)	4	32	36	12	N. D	3	N. D
	Tolerances	0.1	0.5	0.2	0.2	0.3	no tolerance	no tolerance
Fruits "Peach and Grape"	average	N. D	0.001	0.007	0.002	0.038	0.001	N. D
	No. of positive samples(%)	N. D	20	40	30	40	10	N. D
	Tolerances	0.1	0.5	0.2	0.2	0.3	no tolerance	no tolerance

\* N. D : Not Detected

이들 檢出值의 平均은 Malathion이 0.009 ppm, MEP가 0.007 ppm이었고 PAP는 0.002 ppm Folpet은 0.009 ppm이었다.

도마도에서는 Diazinon, Malathion, PAP, Parathion, Folpet 및 Captan이 不檢出이었다. 그러나 MEP는 3個 試料에서 檢出되었는데 이들 檢出值의 平均은 0.003 ppm이었다.

고추에서는 Diazinon, Parathion, Folpet 및 Captan이 不檢出이었다. Malathion과 MEP 및 PAP는 各各 2個 試料에서 檢出되었으며 이들 檢出值의 平均은 Malathion이 0.018ppm이었으며 MEP, PAP는 각각 0.004 ppm이었다. 한편 과일에 있어서는 복숭아에서는 Diazinon, Malathion, Folpet 및 Captan이 그리고 포도에서는 Diazinon, Captan이 각각 不檢出되었다.

#### 4. 調查結果와 許容基準과의 比較

分析結果를 環境廳告示 81-5號(1981.3. 16)에 의거 農作物別 農藥殘留許容基準과 比較하여 보면 Table 6과 같다.

Table 6에서와 같이 殘留農藥이 檢出된 試料의 平均 值를 殘留許容基準과 比較했다.

즉, 菜蔬類에서의 Diazinon은 0.033 ppm으로서 殘留許容基準 0.1 ppm의 約  $\frac{1}{3}$ 이며 malathion은 0.015 ppm으로서 殘留許容基準 0.5ppm의 約  $\frac{1}{33}$ 이었다. MEP는 0.004 ppm으로 殘留許容基準의  $\frac{1}{50}$ 이었으며 PAP는 0.003 ppm으로 約  $\frac{1}{66}$ 이었다.

Parathion은 殘留許容基準은 0.3 ppm이나 菜蔬類試料 全體에서 不檢出이었다.

Folpet은 0.006ppm이었고 Captan은 全 試料에서 不檢出이었다. Folpet과 Captan은 殘留許容基準이 없다.

果實類에 있어서 Diazinon의 殘留許容基準은 0.1 ppm이나 全體試料에서 不檢出이었다.

또한 Malathion은 0.001 ppm으로서 殘留許容基準 0.5 ppm의  $\frac{1}{500}$ 이였으며, MEP는 0.007ppm으로 殘留許容基準 0.2 ppm의 약  $\frac{1}{29}$ 이었고, PAP은 0.002ppm으로서 殘留許容基準 0.2 ppm의  $\frac{1}{100}$ 이었다. Parathion은 0.038 ppm으로서 殘留許容基準 0.3 ppm의 약  $\frac{1}{8}$ 이었다.

Folpet과 Captan은 果實類中的 殘留許容基準은 없으며 본시험에서는 단지 folpet만 1個 試料에서 檢出되었는데 檢出値는 0.001 ppm이었다. 따라서 본 조사시험 결과에 의하면 조사대상지나 시료수가 충분치는 못하나 최소한 조사된 지역이나 대상작물(과채류)에 있어서의 農藥殘留量은 殘留許容基準의  $\frac{1}{3} \sim \frac{1}{500}$  程度로 나타났다.

## 要 約

數種의 果菜類에 對한 農藥의 殘留量을 調査한 結果는 다음과 같다.

1. 菜蔬類(무우, 배추, 오이, 도마토)에서의 MEP, Malathion이 檢出빈도가 비교적 높았으며, Parathion, Captan은 全試料에서 不檢出이었으며 檢出된 農藥의 殘留量도 낮은 水準으로서 許容基準의  $\frac{1}{3} \sim \frac{1}{66}$ 이었다.

2. 果實類(포도, 복숭아)에서는 MEP PAP, Parathion의 檢出빈도가 높았고 Diazinon Captan은 全試料

에서 不檢出되었다. 檢出된 農藥殘留量은 극히 낮은 水準으로서 許容基準의  $\frac{1}{8} \sim \frac{1}{500}$ 이었다.

3. 國內生産 果菜類中的 農藥殘留量은 國內外的 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 실제로 人體에 攝取되는 殘留農藥의 量은 적을 것으로 판단된다.

## 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. 後藤眞康, 加藤誠哉(1980) : 殘留農藥分析法, ソントサイエンス社.
5. 加藤誠哉(1978) : 抽出の方法が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.
6. AOAC (1975) : Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, 12th Ed., Association of Official Analytical Chemists, Washington D.C. p. 518.
7. 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.
8. 柳弘一 外 3人 : 農作物 中 農藥殘留性에 關한 研究 (II) (1984).