

콩나물의 잔류농약 분석

김정헌 · 김명희

서울특별시 보건환경연구원

Determination of Residual Pesticides in Bean Sprout

Jung-Hun Kim and Myung-Hee Kim

Institute of Health and Environment, Seoul

Abstract

This study was performed to investigate the content of residual pesticides in bean sprouts which are the very important vegetables to supply protein for traditional Korean dishes. Experimental subjects included 541 cases of bean sprouts and 168 cases of germinating beans collected in the Seoul area from January in 1987 to February in 1988. In residual pesticides of subjects, topsin-M, vitavax and thiram were determined by high pressure liquid chromatography and captan was determined by gas chromatography. The detection rates of residual pesticides in the subjects were 19.4% in bean sprouts and 26.2% in germinating beans. The most common used pesticides in bean sprouts was topsin-M and detection rate was 16.2%. Captan and vitavax were also detected in about 3.5%, 2.8% of the experimental subjects respectively. But thiram was not detected in any samples. The mean value of topsin-M content was 21.32 ± 4.82 ppm and 1.68 ± 0.14 ppm in bean sprouts. The mean value of captan were 7.70 ± 2.13 ppm and 0.42 ± 0.02 ppm in germinating beans and bean sprouts, respectively.

Key words: bean sprout, residual pesticides, topsin-M, vitavax, captan

서 론

전통식품인 콩나물은 오래전부터 가정에서 콩을 발아시켜 수경재배 하여 온 채소로서 우리 식탁의 주요 부식으로 이용되어 왔으나 점차 도시화와 산업의 발전으로 상품화된 콩나물을 이용하기에 이르렀다⁽¹⁾. 이처럼 콩나물이 대량 생산됨에 따라 재배시 부패를 방지하거나 성장을 촉진하기 위하여 주로 농산물의 종자소독제, 혹은 생장촉진제류의 농약이 부분적으로 사용되는 것으로 알려지고 있다⁽²⁾. 이렇게 사용된 농약이 식품에 잔류하는 경우 그 독성에 관하여 많은 논란이 되고 있으며 이미 미국, 캐나다, 일본 등^(3,4)에서는 식품별 농약 잔류량의 최대 허용치를 규정하였다. 우리나라에서는 쌀 등 28개 품목의 농산물에 대하여 1989년 9월 1일부터 16종 농약의 잔류량을 규제하기에 이르렀으나 콩나물은 이에 포함되어 있지 않다⁽⁵⁾.

특히 콩나물은 재배기간이 짧고 농약에 대한 직접 노출이 심할 뿐만 아니라 특별한 가공처리 없이 전체 부위를

그대로 식용하므로 농약의 종류나 잔류량에 따라서는 매우 위험할 것으로 생각된다^(3,4,6).

이에 저자 등은 콩나물 재배시 주로 사용되는 농약을 신속하게 동시 정량할 수 있는 방법을 검토하고 시판 콩나물중 농약사용 실태를 파악함으로써 식품위생상의 유해성을 검토하고자 본 실험을 실시하였다.

재료 및 방법

재료

1987년 1월에서 1988년 2월 사이에 서울시내 콩나물 재배공장 및 시중에서 판매되는 콩나물과 발아시기의 콩(콩이 발아하여 뿌리의 길이가 1cm 이하인 것)을 구득하여 시료로 사용하였다. 실험에 사용된 농약 표준품은 함량이 99.0% 이상인 WAKO 회사 제품인 Topsin-M (Thiophamate-methyl), Thiram (Tetra methyl thiuram disulfide), Vitavax (Carboxine) 및 Captan을 사용하였고 methanol, acetonitrile 등은 HPLC 용을, 기타 시약은 GR 등급 및 잔류농약용을 사용하였다.

Corresponding author: Myung-Hee Kim, Institute of Health and Environment, Seoul, 726-78 Hannam-dong, Yonsan-gu, Seoul 140-212

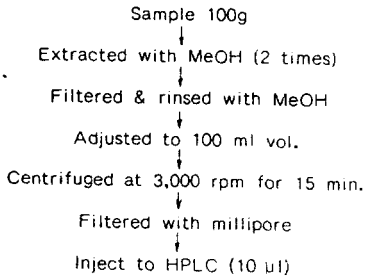


Fig. 1. Process of topsin-M, thiram and vitavax determination in sample.

방법

주로 콩나물 재배시 사용되는 것으로 알려진 종자 소독제 농약성분을 택하여 Topsin-M, Thiram, Vitavax는 HPLC로^(7,8), Captan은 GLC로 잔류농약 시험법⁽⁹⁾을 약간 변경하여 분석하였다.

Topsin-M, Thiram, Vitavax

시료를 그림 1과 같이 처리하여 HPLC(Waters, 244)로 분석하였으며 이때 column은 μ -Bondapak phenyl, 이동상은 acetonitrile: H₂O(40/60 v/v%), 유속 1.0ml/min, 검출과장은 UV 254nm 이었고, Data modul 730을 이용하여 peak area로 계산하였다.

Captan

시료를 그림 2와 같이 처리하여 GLC(Hewlett-packard 5890)로 분석하였으며 사용한 column은 HP-5(5% phenyl methyl silicone, 2.65 μ m film thickness, 0.53mm \times 10m), 주입구 온도 240 $^{\circ}$ C, column 온도 210 $^{\circ}$ C, 검출기 온도 250 $^{\circ}$ C, 유량(N₂) 15.0ml/min, 검출기 ECD (Electron Capture Detector) 및 HP 3392 integrator를 사용하였다.

각각의 분리된 성분들을 표준품과 비교 동정하고 peak area로 계산, 정량하였다.

결과 및 고찰

실험방법 및 검토

콩나물에 사용된 농약성분을 분석한 결과는 그림 3 및 그림 4와 같다.

즉, HPLC에서는 Topsin-M, Vitavax, Thiram의 순서로 비교적 다른 성분의 간섭없이 동시에 분리 정

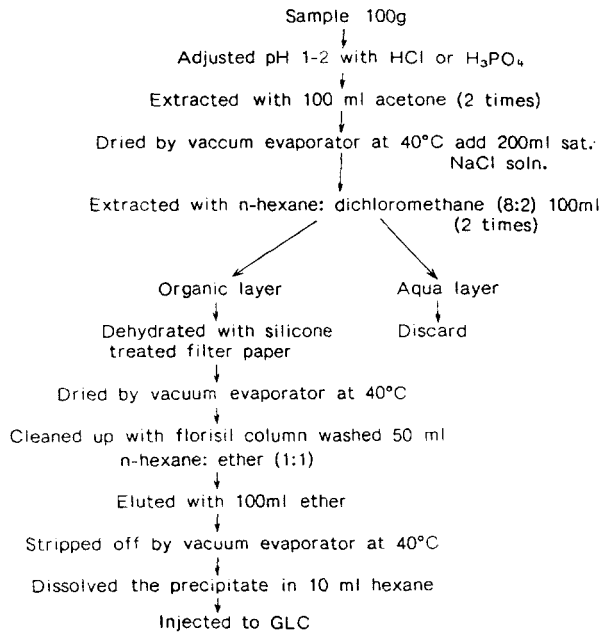


Fig. 2. Process of captan determination in sample.

량할 수 있었으며 Captan은 GC에서 역시 다른 성분의 간섭없이 깨끗한 chromatogram을 얻을수 있었다.

그림 3에서 Sa 1은 농약성분이 검출되지 않았으며 Sa 2는 Topsin-M과 Vitavax가 동시에, Sa 3은 Topsin-M이 검출된 예를 보여 주고 있다. 한편 그림 4에서 Sa 1은 Captan이 검출되지 않았으며 Sa 2는 Captan이 검출된 예를 보여 주고 있다.

농약성분은 쉽게 분해되며 시료의 특정 성분과 결합시 더욱 분해가 촉진되므로 시료중에 잔존하는 농약성분을 충분히 추출하여 빠른 시간에 분석을 해야 한다^(4,9). 이러한 점에서 이들 농약성분의 추출 및 분해에 따른 회수율을 알아보기 위하여 시료와 증류수에 각각 1ppm 농도의 표준품을 가하여 그림 1 및 그림 2에 따라 5회 반복 실험한 결과 평균 회수율은 표 1과 같다. 대상 시료별로 보면 물에서 회수율이 가장 높고 콩나물에서 가장 낮았으며, 농약성분별로는 Topsin-M이 가장 높고 Thiram이 가장 낮았다. 이는 김 등⁽²⁾이 일정 농도의 농약 수용액으로 6일간 재배한 콩나물의 농약 잔류량을 분석한 결과 Topsin-M, Vitavax, Thiram중 Thiram이 가장 먼저 소실되었다는 점을 고려할 때 Thiram이 분해속도가 빠르거나 추출율이 낮은 것으로 추측되나 농약성분별로 식품의 특수 성분과 작용하여 대사 및 분해되는 속도나

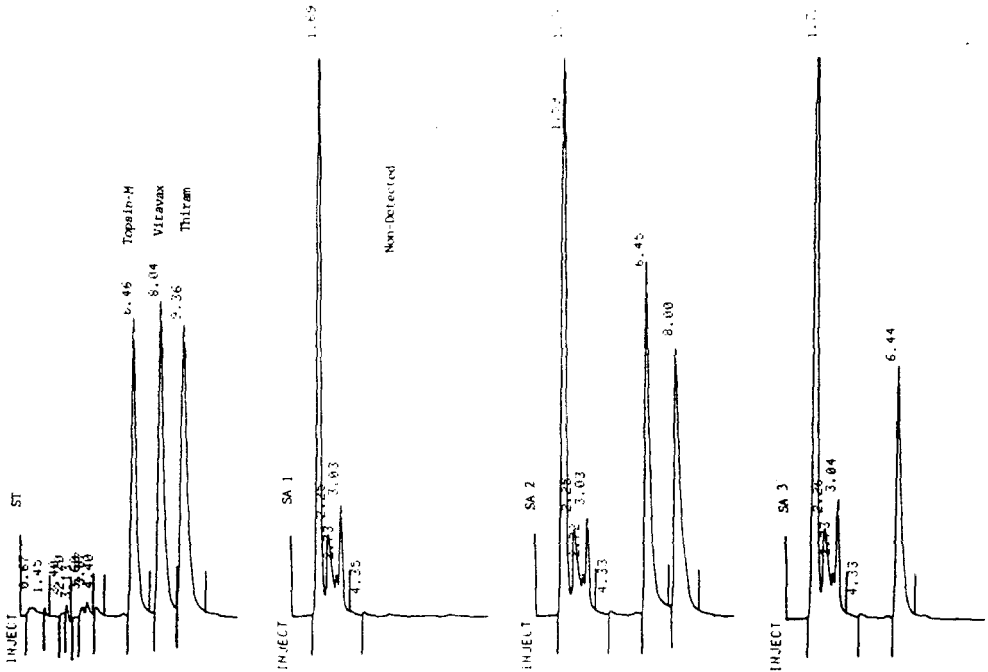


Fig. 3. HPLC chromatogram of topsin-M, vitavax, thiram standards and samples.

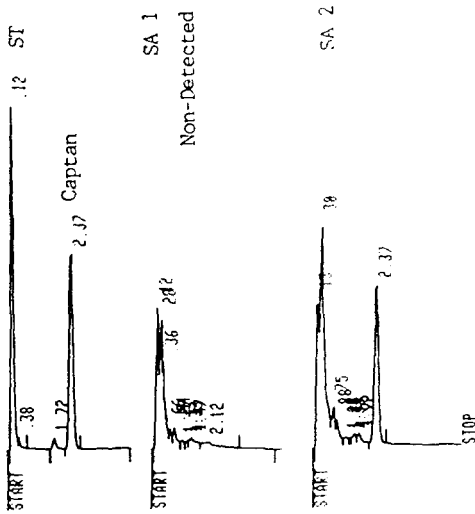


Fig. 4. GLC chromatogram of captan standard and samples.

Table 1. Recovery rate standards added to water, bean sprout and germination bean

	Added	Topsin-M	Thiram	Vitavax	Captan
Water	1.0ppm	92.7±0.8	89.6±0.2	91.2±1.3	92.1±0.7
Bean sprout	1.0ppm	81.4±0.5	79.2±0.7	81.9±0.9	83.9±0.4
Germinating	1.0ppm	87.1±0.8	84.9±0.6	85.9±0.7	86.7±0.5

Mean ± SE

추출율에 대해서는 더 연구되어야 할 과제이다.

여러 성분을 동시에 분석하는 HPLC에서 이동상 용매는 acetonitrile 40%일 때 성분간 방해없이 깨끗한 분리를 할 수 있었으며 Captan의 경우는 clean up 과정에 따라 방해성분과 회수율에 영향을 미치므로 (4,9) 충분히 활성화 된 florisil을 칼럼 내경 1.5cm, 높이 10cm로 충전하여 일정한 압력과 유속으로 유출시킬 때 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

시판 콩나물 및 발아콩중 잔류농약 분석

시판 콩나물과 발아콩의 농약 검출 실태는 표 2와 같이 709건중 149건에서 잔류농약이 검출되어 21.0%의 높은 검출율을 보였으며 87년에 비해 콩나물에서는 검출율이 감소되었다.

농약 성분별로는 Topsin-M이 가장 높은 검출율을 나타냈으며 Vitavax가 가장 낮았다. 또한 혼합 사용된 시료는 11건이었으며 Thiram의 경우 어느 시료에서도 검출되지 않았다.

이들 농약성분의 년도별 사용 실태를 보면 87년에는 주로 Topsin-M이 사용되었으나 88년에는 Topsin-M의 사용이 줄어드는 대신 Captan이 새로이 사용되어 점차 다른 유형의 농약성분이 사용되는 것으로 추측된다. 한편 콩나물에 비해 발아콩에서 다소 농약 검출율이 높았다.

시료에서 검출된 잔류농약 성분별 농도는 표 3에 나타난 바와 같이 Topsin-M이 7.65ppm으로 가장 높았으며 Vitavax와 Captan은 2.27ppm과 2.17ppm으로 비슷한 농도이었다. Topsin-M의 경우 콩나물에서는 88년이, 발아콩에서는 87년이 높은 농도이었지만 Vitavax는 콩나물, 발아콩 모두 87년이 높은 농도이었으며, 발아콩에서는 88년도에 한건도 검출되지 않았다.

한편 검출된 농약성분들은 콩나물에 비해 발아콩에서 모두 높은 농도를 나타내었는데 이는 콩나물 재배 과정에

서 콩의 발아를 위해 수침할 때 콩의 부패방지 목적으로 농약이 사용되는 점으로 미루어 농약성분들이 콩나물 재배중 수주식 씻어지고 또 분해되기 때문에 콩나물에서는 검출되지 않거나 소량 검출되는 것으로 판단된다.

이들 농약성분의 검출 농도별 분포를 보면 표 4와 같이 Topsin-M과 Vitavax는 Captan보다 높은 농도의 검출량을 나타내었다.

Topsin-M의 경우 콩나물에서는 0.1~10.0ppm이 대부분이었으나 발아콩에서는 10ppm 이상 잔류하는 것이 50%나 되었으며 년도별 차이는 뚜렷하지 않았다. Vitavax의 경우는 Topsin-M과 비슷한 경향이었고 Captan은 0.1ppm 이하가 오히려 대부분으로서 소량 사용으로 같은 효과를 얻을 수 있는지에 대하여는 연구할 과제이다.

콩나물의 경우 1981년 7월 보건사회부에서 잠정기준⁽¹⁰⁾으로 총 수은의 함량을 0.1ppm 이하로 규제하였으나 이미 1978년 농약관리법⁽¹¹⁾에 따라 유기수은계 농약이 제조·판매 금지되었기 때문에 실제 83년 이후에는 수은이 규제치를 초과한 예는 거의 없었으며^(2,12), 이에 따라 수은계 농약이 아닌 다른 성분의 농약이 사용되고 있는 실정이다.

또한 농약은 대부분 독극물로 지정되어 있을 뿐 아니라 재배 기간이 짧고 별다른 가공없이 그대로 섭취되는 콩나

Table 2. Detection frequency of residual pesticides in bean sprout and germinating bean

Bean sample	Year	No. of case	No. of findings	Topsin-M	vitavax	Captan	Topsin-M + Vitavax
Baan sprout	'87	264	61 (23.1%)	54 (20.5%)	5 (1.9%)	-	2 (0.8%)
	'88	277	44 (15.9%)	19 (6.9%)	1 (0.4%)	19 (6.9%)	5 (1.8%)
Germinating bean	'87	138	33 (23.9%)	26 (18.8%)	3 (2.2%)	-	4 (2.9%)
	'88	30	11 (36.7%)	5 (16.7%)	-	6 (20.0%)	-
Total		709	149 (21.0%)	104 (14.7%)	9 (1.3%)	25 (3.5%)	11 (1.6%)

Table 3. Contents of topsin-M, vitavax, and captan in samples

(Unit: ppm, fresh weight basis)

Bean sample	Year	Topsin-M		Vitavax		Captan	
		Case	Contents	Case	Contents	Case	Contents
Bean sprout	'87	56	1.45 ± 0.19 ^{a)}	7	1.87 ± 0.71	-	-
	'88	24	2.20 ± 0.09	6	0.69 ± 0.06	19	0.42 ± 0.02
Germinating bean	'87	30	23.04 ± 5.60	7	4.03 ± 0.83	-	-
	'88	5	10.99 ± 1.96	-	-	6	7.70 ± 2.13
Total		115	7.65 ± 2.71	20	2.27 ± 0.42	25	2.17 ± 0.93

a) Mean ± SE

Table 4. Distribution of topsin-M, vitavax and captan contents in samples

Range (ppm)	Topsin-M				Vitavax				Captan			
	Bean '87	sp. '88	Germ. '87	bean '88	Bean '87	sp. '88	Germ. '87	baan '88	Bean '87	sp. '88	Germ. '87	sp. '88
< 0.1	1	3	1			1				13		4
0.1- 0.5	13	3	2	1	1	2				3		1
0.5- 1.0	18	8	4			2				2		1
1.0- 5.0	22	10	6	1	3	1	5			1		
5.0-10.0	2	3	2		1		2					
10.0			15	3								

물 같은 식품일 경우는 사람의 건강에 매우 치명적일 수 있으므로 무독성 농약의 개발이나 재배방법의 개선이 우선되어야 함은 물론 새롭게 사용되는 농약성분에 대하여도 더욱 추적 조사하여 건전한 식생활 환경조성에 많은 관심이 경주되어야 할 것으로 생각된다.

요 약

시판 콩나물중 농약 잔류량을 측정하기 위한 신속·간편한 분석방법을 검토하고 서울시내 소재 콩나물 제조업소 및 시중에서 1987년 1월부터 1988년 2월에 걸쳐 콩나물 541건, 발아콩 168건을 구득하여 콩나물 재배시 주로 사용되는 것으로 알려진 Topsin-M, Vitavax, Thiram, Captan을 HPLC와 GLC로 분석하였다.

Topsin-M, Vitavax, Thiram은 HPLC로 동시에 신속하고 양호하게 분리할 수 있었으며, Captan은 GLC로 타 성분의 방해없이 깨끗이 분리할 수 있었다.

농약이 검출된 시료는 콩나물 105건(19.4%), 발아콩 44건(26.2%)이었다.

농약 성분별로는 Topsin-M 115건(7.65±2.71ppm), Vitavax 20건(2.27±0.42ppm), Captan 25건(2.17±0.93ppm) 이었고 Thiram은 검출되지 않았으며 그중 Topsin-M과 Vitavax가 동시에 검출된 시료는 11건이었다.

문 헌

1. 김길환 : 콩, 두부와 콩나물의 과학. 한국과학기술원, p. 186(1982)

2. 김명희·엄석원·박성배 : HPLC에 의한 두채종의 잔류농약 분석(1), 서울특별시 보건환경연구소보, 12, 27(1985)
 3. 권숙표 : 농약 오염의 방지와 대책, 환경과 공해, 2, 164(1979)
 4. 이서래 : 잔류농약 분석법의 표준화와 허용량 설정, 환경과 공해, 2, 175(1979)
 5. 보건사회부 : 보건사회부 고시 제 88-60호, (1988)
 6. 이세영 : 농약이 인체에 미치는 영향, 환경과 공해, 2, 171(1979)
 7. Gustafsson, K.H. and Thompson, R.A. : High pressure liquid chromatographic determination of fungicidal dithiocarbonates, *J. Agric. Food. Chem.*, 29, 729(1981)
 8. Gustafsson, K.H. and Fahlgren, C.H. : Determination of dithiocarbonate fungicides in vegetable foodstuffs by high performance liquid chromatography, *J. Agric. Food. Chem.*, 31, 461(1983)
 9. 後藤盧康, 加藤誠哉 : 残留農薬分析法, (株)ソフトサイエンス社, 일본(1980)
 10. 보건사회부 : 보건사회부 고시 제 81-40호, (1981)
 11. 농약공업협회 : 농약관리법, (주) 시사문화사, 서울(1982)
 12. 김부영·원경봉·이달수·김오한·송철 : 콩나물중 수은 함량에 대한 조사연구, 국립보건원보, 17, 523(1980) (1988년 11월 14일 접수)