

배추김치 숙성중 Chlorpyrifos 잔류량 변화

윤 숙 자

춘천전문대학 전통조리과

The Change of Residual Chlorpyrifos during Fermentation of *Kimchi* Shuk Ja Yun

Department of Traditional Cuisine, Chun Cheon Junior College, Chun Cheon.

Abstract

To determine the change of residual chlorpyrifos during *Kimchi* fermentation, the *Kimchi* was prepared and fermented at 4°C for 4 weeks according to the conventional method. As a model experiment, chinese cabbages which were soaked in the chlorpyrifos solution were used for *Kimchi* preparation. It was found that the concentration of residual chlorpyrifos which was 0.161 ppm in raw cabbages decreased to 0.0938 ppm by 4 times of washing and further decreased to 0.0099 ppm during fermentation of *Kimchi* for 4 weeks. In the model system, the residual chlorpyrifos decreased by the first order reaction as the fermentation of *Kimchi* proceeded. It's half life is approximately 1.8 weeks.

Key words: residual chlorpyrifos, half life of chlorpyrifos during *Kimchi* fermentation

서 론

최근 잔류농약에 의한 식품오염은 환경오염 측면에서 뿐 아니라 사람 건강을 해칠 가능성이 높아져 지대한 관심사가 되고 있다⁽¹⁾. 따라서 식품에 농약이 오염되는 것을 피하기 위하여 농약의 사용방법이나 적절한 농약의 선택 뿐 아니라, 잔류된 농약의 제거방법의 대책강구와 더불어, 식품의 잔류농약에 관한 실태조사나, 잔류농약의 제거를 위한 조리방법의 개선도 중요한 연구 과제로 사료되고 있다. 그러나 실제 식품원료에 오염된 농약 잔류분이 조리, 가공 중에 일어나는 분해, 또는 제거효과에 대한 실험적 결과는 그렇게 많은 편은 아니다.⁽²⁻⁷⁾

Chlorpyrifos는 O, O-diethyl-O-(3, 5, 6-trichloro-2-pyridyl)-phosphorothioate로서 유기용매, 특히 클로로포름에 아주 잘 녹으며 물에는 용해성이 낮아 1 l당 2mg 정도 녹는 무색의 결정체인⁽⁸⁾ 유기인계 살충제로서, 물에 잘 분산될 수 있도록 유화제, 계면활성제 및 중량제를 75% 정도 첨가하여 Dusban (chlorpyrifos 25%)이라는 상품명으로 시판되고 있다⁽⁹⁾. 이 농약의 독성은⁽⁸⁾, 경구 투여시 LD₅₀은 rats : 135-165 mg/

kg, guinea-pigs : 500 mg/kg chickens : 32 mg/kg, rabbits : 1000-2000 mg/kg이며, 인체에 대한 독성은 ADI(Acceptable Daily Intake) : 0.01 mg/kg이다. 농약으로서는 배추의 나비 및 애벌레 발생초기에서부터 수확 8일 전까지 총 4회 이내로 사용토록 제한되어 있다.

따라서, 본 연구에서는 배추 재배기간 중 이 농약을 살포한 배추를 사용하여 김치를 담갔을 때 김치 중에 얼마만큼 잔류농약이 존재하는가에 대한 조사가 거의 없고, 김치 숙성과정 중 이 농약이 어떻게 소멸되고 있는지에 대한 연구가 없으므로, 이에대한 실태를 파악하고자 행하였다.

실험재료 및 방법

실험재료

배추는 수원에서 9월초에 파종하여 10월 말경에 수확한 배추로서, 재배기간 중 Dusban 1000배 희석액을 4회에 걸쳐 사용한 것을 구입하였다. 무우, 마늘, 생강, 파, 갓, 미나리 및 새우젓은 김장철인 1988년 10월 말경 농산물 시장에서 구입하였고 소금은 가락동 시장에서 통상 김치담금용 소금을 구입하여 사용하였다. 표준 chlorpyrifos는 Riedle-Haen 사(서독)의 표준품을 구입하였다. 기타 본 실험에 사용한 시약들은 특별한

Corresponding author: Shuk Ja Yun, Department of Traditional Cuisine, Chun Cheon Junior College, Chun Cheon, 200-161

Table 1. Composition of raw materials for Kimchi

Raw material	Weight (g)	Raw material	Weight (g)
Cabbage, Korea	480.0	Red pepper powder	5.8
Radish	72.0	Mustard leaf	7.3
Green onion	6.7	Water cress	7.3
Garlic	2.9	Salted shrimp	12.1
Ginger	2.3	Salt	2.9

기술이 없는 한 특급시약을 사용하였다.

통배추김치 담금 및 숙성

통배추김치 담금은 일반가정에서 통배추김치 담금과 같이 행하였다. 호염소금을 사용하여 배추 무게의 15%로 6시간 절인 후, 물로 4회 세척하여 플라스틱 바구니에서 30분간 물기를 빼고, 양념도 잘 씻어 물기를 뺀 다음 Table 1에서 표시한 혼합비율로 통배추김치를 담갔다(실험군 A). 이와 같이 담근 통배추김치는 20×30cm 크기의 깨끗한 유리병기에 담아 뚜껑을 꼭 닫고 4℃에 보관하여 4주간 숙성시키면서 실험에 사용하였다.

이울러 통배추김치 숙성 중 chlorpyrifos의 분해를 측정하기 위하여, 모델실험(실험군 B)으로서 chlorpyrifos(Dusban 25%)를 증류수로 1000배 희석한 용액(최종농도 0.025%)에 배추시료를 10초간 침지하고 곧 꺼내어 플라스틱 바구니에 담아 표면의 물이 흐르게 하였다. 3시간 풍건 시킨 후 4℃에서 12시간 보관하였다가 Table 1에 표시한 양념 비율을 사용하여 실험군 A에서 기술한 방법으로 통배추김치를 담그고 숙성시켜 실험에 사용하였다.

Chlorpyrifos의 정량

실험군 A와 B의 통배추김치를 담근 후 숙성과정 중 시간별로 0, 1, 2, 3 및 4주 후 김치 100g씩을 각각 취하여 mixer(삼성전자 제품)로 갈아 균질화시키고 1000ml의 분액 여두에 옮겨 methanol 150ml을 가하고 20분간 잘 흔들었다. Whatman 여지 No.1를 사용하여 여과하고 잔사에 다시 methanol 150ml를 가해 한번 더 추출하였다. 여액을 합친 후 포화 NaCl 용액 50ml와 물 500ml를 가하고 잘 섞었다. n-Hexane 150ml씩을 사용하여 2회 추출하고 hexane층을 모아 무수 sodium sulfate 50g을 사용하여 탈수하고 여과한 다음 여액을 Kuderna-Danish 농축기로 60℃에서 농축시켜 최종 10ml로 맞추었다.

Table 2. Residual concentration of chlorpyrifos of various raw materials

Raw material	Residual concentration (ppm)
Cabbage, Korea	0.1614
Redish	0.0469
Green onion	0.1880
Garlic	ND
Ginger	ND
Red pepper powder	ND
NaCl	ND
Mustard leaf	0.0144
Water cress	0.0455

ND: Not detectable

시료액 중의 chlorpyrifos 정량은 일본 잔류농약 실험법⁽¹¹⁾에 따라 3% OV-1과 3% OV-17을 chromosorb W에 코팅하여 3mm×180cm의 유리칼럼에 충전하고 He을 carrier gas로 사용하여 nitrogen phosphorus 검출기로 검출하였으며 정량은 GLC에 내장되어 있는 integrator의 peak area로 계산하였다.

통배추김치 담금 때 사용한 배추와 각종 양념들을 물로 씻기 전, 각각 100g씩을 취하여 실험군 A 및 B에서 기술한 대로 처리하여 김치 원료 중에 존재하는 chlorpyrifos의 양을 별도로 정량하였다.

결과 및 고찰

통배추김치 원료 중의 chlorpyrifos 잔류량

통배추김치 담금에 사용한 재료인 배추와 각종 양념 중의 chlorpyrifos 잔류량을 알아보기 위해 각종 재료를 김치담기 전(물로 씻지 않고) 재료를 채취하여 실험 방법에서 기술한 대로 chlorpyrifos를 정량한 결과는 Table 2와 같았다. 이 결과에 의하면 김치 재료 중 양념으로 사용한 생강, 마늘 및 고추가루에서는 chlorpyrifos가 전혀 검출되지 않았다. Mustard leaf가 0.0144 ppm으로서 가장 적었고, 파가 0.188 ppm으로 가장 많았으며 배추는 0.1614 ppm으로서 파보다 적었다. 이 결과에서 파가 배추보다 chlorpyrifos 잔류량이 높다는 것은 놀라운 사실로서 아마도 파 재배시에도 농약의 살포가 시행되지 않나 하는 의구심을 자아내고 있다. 다행히 파는 김치담글 때 양념으로 소량(배추의 약 1/7) 사용하기 때문에 김치의 농약 잔류량에는 커다란 영향을 미치지 않을 것으로 판단된다.

김치 담금시 배추를 소금에 6시간 절인 후 물로 4회 세척함으로써 배추에 남아 있는 chlorpyrifos의 양이 0.1614 ppm에서 0.0938 ppm으로 낮아져, 약 43% 정도가 감소됨으로서, 김치 담금시 배추를 가능한 한 물로 충분히 세척할 필요가 있음을 시사해 주고 있다.

이상의 실험결과에서 알 수 있는 바와 같이, 우리나라에서 재배한 배추에 0.1614 ppm 정도의 chlorpyrifos가 잔류되어 있는 것은 크게 우려할 사항은 아닌 것으로 판단된다. 농작물 잔류농약 허용량은 각 나라의 식생활 형태, 농약 사용량(농도), 살포시기 및 횟수 등에 따라 많은 차이가 있으나⁽¹¹⁻¹⁴⁾, FAO/WHO⁽¹¹⁾에서는 배추의 경우 1.0 ppm 이고 일본의 경우⁽¹⁰⁾ 과일에만 0.5 ppm, 호주는⁽¹³⁾ 채소류의 경우 0.01 ppm, 미국의 경우⁽¹⁴⁾ 1.0-3.0 ppm 이며 우리나라에서는⁽¹²⁾ 야채류의 경우 0.5 ppm으로 설정하고 있다. 이를 기준으로 판단할 때 배추김치 재료의 chlorpyrifos 잔류량은 호주를 제외한 각국(우리나라 포함)의 잔류농약 허용기준에 훨씬 미달한 수준을 보이고 있다.

수세에 의한 배추의 잔류 chlorpyrifos 제거 효과는 약 43%로서 절반에 가까운 양이 감소되었는 바, 이 결과는 Deura 등⁽³⁾의 배추 fenitrothion 경우 30%; 심 등⁽¹⁹⁾의 배추 malathion 경우 42.5%와 비슷한 수준이었다.

통배추김치 숙성 중 chlorpyrifos 잔류량의 변화(실험군 A)

Fig. 1은 일반가정의 김치 담금 방법으로 통배추김치

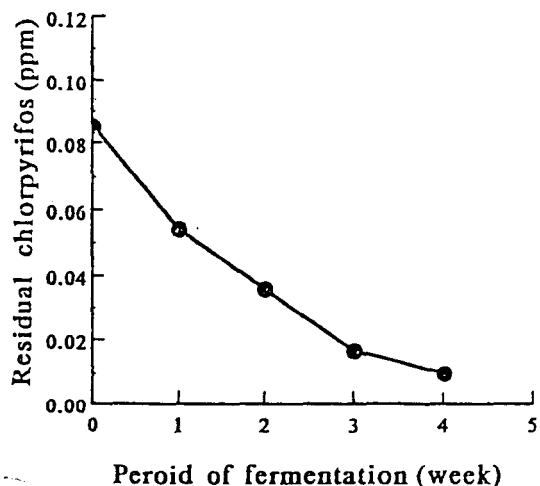


Fig. 1. The change of residual chlorpyrifos during fermentation of Kimchi

를 담가 숙성시키는 과정 중에 일어나는 잔류 chlorpyrifos의 변화를 보여주고 있다. 이 결과에 따르면 통배추김치를 담근 직후 chlorpyrifos 잔류량은 0.0854 ppm 으로서 1주 후 36% (0.0546 ppm), 2주 후 57.8% (0.036 ppm), 3주 후 79.7% (0.017 ppm), 4주 후 88.4% (0.0099 ppm)로 감소하였다.

박 등⁽¹⁶⁾은 chlorpyrifos를 표준회석배수(1000배)로 희석하여 분무기로 앞에 약액이 흐르기 시작할 때까지 3회 살포 후 3, 7, 15, 30일 후에 수확한 배추에 대하여 잔류량을 측정 한 결과 3.316, 1.344, 0.254, 0.025 ppm으로 감소함을 보고하였다. 이 결과는 배추 재배시 자연감소율을 나타낸 것이어서, 본 연구결과와 직접적인 수치의 비교를 할 수는 없지만, 기본적인 감소형태는 유사함을 나타내고 있다. 농약의 자연감소는 자외선, 물, 토양 및 식물체의 미생물에 의하여 분해되며, chlorpyrifos의 분해에 관여하는 미생물은 *Flavobacterium*, *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Fusarium*, *Trichoderma*, *Azotomonas*, *Aspergillus*, *Penicillium* 등⁽¹⁷⁾이 보고되고 있다. 김치 숙성 중 chlorpyrifos가 분해될 가능성은 충분히 유추해 볼 수 있으나 분해형태나 분해가능 미생물의 확인여부를 밝히기 위해서는 보다 더 정확한 연구가 수행되어야 할 것으로 판단된다.

모델실험에 의한 김치 숙성 중 chlorpyrifos 잔류량의 변화(실험군 B)

농약에 10초간 침지하고 수세하였던 통배추에서

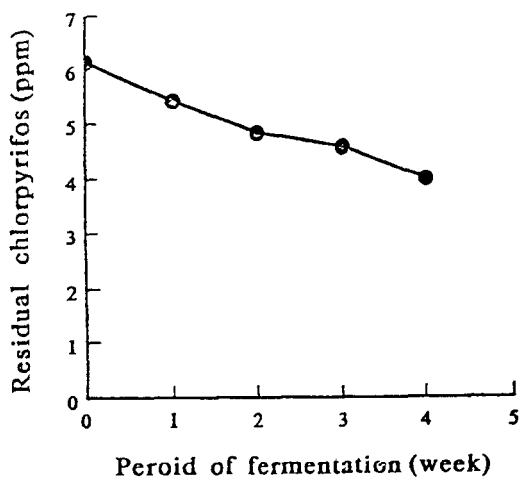


Fig. 2. The change of residual chlorpyrifos during fermentation of Kimchi in a model system.

chlorpyrifos가 35.88 ppm 잔류하였다. 이를 소금에 절인 후 물로 씻으면 6.85 ppm으로 약 80% 이상의 제거율을 보였다. 김치를 담근 후부터 4주까지의 감소 곡선은 Fig. 2에 표시한 바와 같다. 이 결과에 의하면 김치를 담근 직후 chlorpyrifos의 잔류량은 6.12 ppm에서 1주 후 5.42, 2주 후 4.84, 3주 후 4.60, 4주 후 4.01 ppm으로 4주 동안에 34.5%로 줄어들었고 반감기는 약 1.8주였다.

Fig. 2의 모델실험에서 얻은 김치 숙성 중 chlorpyrifos의 감소율(기율기) 약 0.5 ppm/week는 Fig. 1에서 얻은 자연살포 후 김치 숙성 중 감소율 0.02-0.04 ppm/week 보다 12.5-25배 큰 값으로 실제 김치 숙성 중 chlorpyrifos의 분해가 빨리 진행되고 있음을 시사하고 있다. 이는 김치 숙성시 미생물에 분해능력과 관련있는 것으로 유추된다. 따라서 모델 실험결과에 의하면 배추 재배시 살포한 chlorpyrifos가 김치 담금시까지 잔류한 양은 김치 숙성 중 약 1-2주가 지나면 충분히 분해시킬 수 있는 것으로 판단된다.

보고된 여러 연구결과에 의하면⁽¹⁸⁻²³⁾ chlorpyrifos-methyl의 경우 농약의 농도, 식품 중의 수분함량 및 농약의 분해에 관여하는 미생물 등이 농약의 분해 속도에 많은 영향을 준다. 이 연구에서 농약을 처리한 재료로 담근김치의 숙성과정 중의 농약변화는 농약처리시에 김치재료 중의 미생물 및 수분함량이 영향을 주었다고 생각되며, 위의 연구보고와 비교하였을 때 농약이 처리된 김치의 숙성과정 중의 잔류농약 감소는 결코 늦은 것이 아닌 것으로 생각된다.

본 실험결과를 토대로 하여 한국인 성인 남자의 1일 김치섭취량을 100g으로 할 때, 김장 배추김치를 담근 직후 먹는 사람과(8.54 μ g 섭취) 통계적으로 가장 맛있을 때(4주 후) 먹는 사람 (0.99 μ g 섭취)과의 chlorpyrifos의 섭취량은 7.55 μ g의 차이가 있을 것으로 계산된다. 따라서, chlorpyrifos의 1일 섭취허용량(Acceptable Daily Intake) 0.01 mg/kg body weight에 비하면 훨씬 적은 양으로서 배추김치에 잔류하는 chlorpyrifos의 식품위생상 문제점은 현재로서는 심각한 것이 아닌 것으로 판명된다.

요 약

김치 숙성 중 chlorpyrifos 농약 잔류량의 변화를 조사코저, 가정에서 담그는 방법과 동일하게 담근 통배추김치와, 모델실험으로서 0.025% chlorpyrifos 용액에

10초간 침지한 배추로 담근 통배추김치를 각각 4°C에서 4주간 숙성시키면서 chlorpyrifos 잔류량을 정량한 결과,

1. 농약을 살포하여 재배한 배추로 김치를 담갔을 때, 배추원료에 0.1614 ppm의 chlorpyrifos가 잔류되어 있었으나 김치담금시 4회 물세척에 의해 약 57% (0.0938 ppm)만이 잔류하였다. 김치를 4주 숙성시킨 결과 원료 배추 잔류량의 6% (0.0099 ppm)만이 잔류되었다.
2. 모델실험 결과 김치숙성에 의한 chlorpyrifos의 변화는 1차 감소곡선을 나타내었고 반감기는 약 1.8주였다. 잔류 chlorpyrifos는 김치숙성시 효과적으로 분해됨을 알았다.
3. 현재 사용하고 있는 chlorpyrifos의 살포방법에 의한 배추의 잔류농약은 식품안전성에 크게 문제되지 않는 것으로 밝혀졌다.

문 헌

1. 한국과학기술연구소 : 우리나라 식품의 잔류농약 오염 현황 : 우리나라 식품 및 화학물질의 안전성 현황조사 및 방책수립(1979)
2. 윤숙경 : 김치재료의 농약 오염 : 김치의 오염에 관한 연구, 한국영양학회지, 13(1), 51(1980)
3. 出浦 : 야채에 잔류하는 농약의 제거에 관한 연구(I), *J. Food Hyg. Soc. Japan*, 13(1), 63(1971)
4. 出浦 : 야채에 잔류하는 농약의 제거에 관한 연구(II), *J. Food Hyg. Soc. Japan*, 13(1), 68(1971)
5. 毛利田村 : 과실·야채에 잔류하는 농약의 제거에 관한 연구, *J. Food Hyg. Soc. Japan*, 17(6), 40(1976)
6. 毛利田村 : 과실·야채에 잔류하는 농약의 제거에 관한 연구, *J. Food Hyg. Soc. Japan*, 18(3), 217(1977)
7. 池田 : 식품 중의 잔류성 물질의 평가, *J. Food Hyg. Soc. Japan*, 4(6), 362(1963)
8. Worthing, C.R. and Phill, D. : The pesticide manual, 8th Ed., The British Crop Protection Council, 3050(1987)
9. 농약공업협회 : 농약사용 지침서, p.228(1988)
10. 後藤眞康, 加藤誠哉 : 殘留農藥分析, Japan, p. 87(1981)
11. FAO/WHO: Codex maximum limits for pesticide residues, Codex Alimentarius Volume XIII, 17-IV (1986)
12. 환경청 : 환경청 고시, 제 87-37호(1987)

13. National Health and Medical Research Council: MRL standard, Australian Government Publishing Service, Canberra, 14 (1987)
14. Duggan, B. : The pesticide chemical news guide, U. S.A., 62(1984)
15. 沈愛蓮, 崔彦浩, 李瑞來 : 과일, 채소 중 말라치온 잔류분의 세척효과, 한국식품과학회지, 16(1), 418(1984)
16. 박영선, 이병무, 정인명, 박건호 : 채소에 대한 농약 안전사용 기준설정 시험, 작물보호, 농약연구소, 화학-14, 57(1984)
17. 山本出, 深見順 : 農藥-Design 開發指針, Japan, p. 580(1980)
18. 이해근 : 농작물 중의 잔류농약, 농약과 식물보호, 9, 62(1987)
19. Deahl, H.Z. and Tucker, K.E.R. : Research studies on wheat stored in vertical concrete silos in Queensland and N.S.W., Australia., Unpublished report GHF-P-024 from Dow Chemical (Australia) Ltd. Altona, Victoria, November 18(1974)
20. White, G.S. and LaHue, D. : Preliminary information concerning DOWCO 214 treatment of wheat grain. Communicated by the Dow Chemical Company. Midland, Michigan from the U.S.D.A., A.R.S. Grain Marketing Research Center, Manhattan, Kansas, January 14(1974)
21. Bulla, Jr., L.A., and Lattue, D.W. : Progress report studies on the development of new grain protection treatment-chlorpyrifos-methyl. Report to the Dow Chemical Co., Michigan from U.S.D.A., A.R.S. Grain Marketing Research Center, Manhattan, Kansas, 18, 12(1975)
22. Morel, J.L. and Galet, G. : Results of residue analysis carried out in France in grains treated with chlorpyrifos-methyl until May (1975)
23. 최중우, 이규승 : 灌水 토양 중 diazinon 과 dusban 의 분해에 관하여, 한국환경농학회지, 6(2), 1(1987)
24. 보건사회부 : 국민영양조사 보고서 (1984)

(1989년 5월 23일 접수)