

시금치에 부착시킨 Captan의 제거에 관한 연구

차경숙* · 임채원* · 김성준* · 정인철[†] · 문윤희

*부산시 보건환경연구원

경성대학교 식품공학과

A Study on Elimination of Captan Residues Sticked on Spinach

Kyung-Sook Cha*, Chae-Won Lim*, Seong-Joon Kim*, In-Chul Jung[†] and Yoon-Hee Moon

*Institute of Pusan Public Health and Environment, Pusan 608-104, Korea

Dept. of Food Science and Technology, KyungSung University, Pusan 608-736, Korea

Abstract

Elimination of residual captan during the storage and cooking process was investigated. The concentration of residual captan after sticking and drying of captan on spinach was 2.938ppm. During storage of 5, 10, 15 and 20 days at 15°C, the amount of residual captan decreased to 73.18, 80.80, 89.99 and 98.40% of the initial amount, respectively. When spinach was stored at 3°C, the concentration of residual captan decreased to 58.20, 61.37, 72.84 and 76.31% and the storage was carried out at -17°C, residual captan amount decreased to 7.18, 22.67, 34.58 and 40.91% of the initial amount, respectively according to the storage period. In the case of the residual captan of seasoned spinach, the storage of 2, 24 and 48 hours at 15°C, the amount of residual captan decreased to 0.772 (39.69%), 0.661 (77.50%) and 0.063ppm (97.86%) of the initial amount, respectively. When spinach was stored at 3°C, the amount of residual captan decreased to 2.344 (20.22%), 1.021 (65.25%) and 0.329 ppm (88.80%) and the storage was carried out at -17°C, residual captan amount decreased to 2.428 (17.36%), 1.520 (48.26%) and 0.726ppm (75.29%) of the initial amount, respectively according to the storage period. In the case of the residual captan of spinach cooked with edible oil for 2, 4 and 6 minutes and then cooking oil was discarded, each decreasing rate of the captan stuck to the spinach was 96.29, 97.86 and 99.18%, respectively. The rate of removed the captan stuck to the spinach with oil was 73.32, 86.32 and 87.13%, respectively. From these results, the storage in room temperature and the addition of seasoning to the spinach could lead to decrease in the concentration of the residual captan, furthermore the cooking could enhance decreasing of residual captan.

Key words : residual captan, storage period, seasoning, cooking

서 론

식량증산을 목적으로 살충제, 제초제 또는 토양소독제로 사용되고 있는 유기염소계 농약은 일반적으로 유기인제에 비하여 독성이 적어서 급성중독 사고는 적은 편이지만 잔류성이 크고 지용성이기 때문에 인체의 지방조직에 축적될 수도 있고, 토양 중에 오랫동안 잔류하여서 물을 오염시키거나 다른 생물체를 통하여 음식물로 이행, 농축되어 섭취 후 인체에 축적하여 만성중

독을 일으킬 가능성이 크다. 유기염소계 농약은 간장과 혈액 중의 vitamin A를 감소시키고¹⁾, 간장의 과산화지질을 증가시킬 수 있다고 한다²⁾. 유기염소계 농약인 captan은 FAO/WHO 식품규격위원회 잔류농약규격부에서 설정한 일일 섭취허용량이 0.1mg/kg이다³⁾.

우리나라에서는 농약의 적절한 사용을 위하여 안전사용기준을 마련하였는데 1981년에는 환경청에서 33종의 농작물에 대하여 19종의 농약 잔류허용량을 고시하였고⁴⁾, 1988년 9월에는 보건사회부에서도 쌀 외에 27종의 농작물에 대한 17개 품목의 농약 잔류허용기준을 고시하였으며 그 이후 몇차례의 개정을 거듭하

[†]To whom all correspondence should be addressed

였다⁵⁻⁹⁾. 여기에 따르면 이들 농약 잔류물 중 유기염소계 살충제로 주로 이용되고 있는 captan은 보리, 오이, 가지, 풋고추, 토마토, 딸기, 배, 포도 및 사과 등의 곡류 및 과채류에 대하여 5ppm 까지 잔류할 수 있다는 허용기준이 정해져 있으나 그 외의 농산물에는 검출되어서는 안된다고 고시되어 있다. 일본에서도 쌀을 포함한 농산물에 대하여 captan을 부분적으로 5ppm 까지 허용하고 있으며¹⁰⁾ FAO와 WHO에서는 과실에 대한 captan의 잔류 최고 한도를 종류에 따라서 10~25 ppm 까지 허용하고 있다¹¹⁾.

과거부터 우리나라는 농산물을 비교적 값이 싼 열량원으로 사용하여 왔으며 아직도 채식을 많이하고 있기 때문에 농약의 잔류 정도가 인체에 미치는 위해를 고려하지 않을 수 없으며, 농산물에 함유된 잔류농약을 제거시킨 후 섭취하기 위해서는 원료의 처리방법을 어떻게 하여야 하는가에 대한 연구가 선행되어야 한다고 생각된다. 잔류농약을 일부 또는 전부를 제거하고 식품위생상 안전한 식품을 섭취하기 위한 방법으로서 수세, 데치기, 건조 및 발효 등¹²⁻¹⁶⁾이 알려져 있다.

시금치는 영양가가 비교적 우수하며 많이 이용되고 있는 채소류 중의 하나이다. 그러나 시금치는 유기염소계 농약인 captan이 잔류하여서는 안되지만 살균제와 토양소독제로 발작물에 많이 사용되는 농약으로 오남용 또는 2차 오염으로 시금치에도 잔류할 가능성이 있기도 하다. 그러므로 시금치에 captan을 인위적으로 부착시켜서 저장조건과 조리방법에 따른 captan의 제거효과를 밝히고 또 captan의 사용이 허용되어 있는 다른 농작물에도 응용할 수 있을 것으로 판단되어서 본 연구를 하였다.

재료 및 방법

실험재료 및 captan의 부착

본 실험에 사용된 시료는 부산시내의 일반시장에서 구입하였으며, 주재료인 시금치는 식품공전¹⁷⁾의 농산물 중 농약 잔류허용기준 시험법에 따라서 농약 잔류량 유무를 조사하기 위해서 변질된 잎 및 뿌리를 제거하고 가식부만 취하여 신속히 분석하였다. 부재료로 사용한 마늘, 대파 등은 가식부만 취하여 수세하고 polyethylene병에 담아 0~4°C에 보관하면서 사용하였으며, 간장은 S사의 진간장, 식초는 O사의 양조식초, 식용유는 D사의 채종셀러드유를 시중에서 구입하여 사용하였다. 그리고 시금치와 부재료들은 실험에 사용하기 전 captan의 잔류여부를 실험하였으며 그 결과 어떤 시료

에서도 검출되지 않았다.

Captan의 부착은 20ppm으로 희석한 captan용액에 시금치를 30초 동안 침지시킨 다음 꺼내어서 플라스틱 그물바구니에 담아 표면의 물이 흐르도록 통풍이 잘되는 그늘진 곳에서 4시간 동안 풍건시킨 후, 1cm² 크기로 절단하고 고르게 섞은 다음 30g씩 시료로 사용하였다. 이때 부착된 captan은 흡착이나 침투현상은 일어나지 않았다.

시료의 저장방법, 양념 첨가방법 및 조리방법

시료의 저장은 시료 30g을 polyethylene병에 담아 밀봉한 후 15±5, 3±2 및 -17±3°C 조건 하에서 5, 10, 15 및 20일 간격으로 저장하였으며, 양념첨가는 시료 30g을 polyethylene병에 담고 여기에 다진 대파, 다진 마늘, 간장 및 식초를 각각 2g씩 첨가하여 5분간 흔들어서 섞은 후 밀봉하여 실온, 냉장 및 냉동조건 하에서 2, 6, 12, 24, 36 및 48시간 간격으로 저장하면서 실험하였다. 그리고 조리방법은 시료 30g에 동량의 식용유를 가하고 후라이팬을 이용하여 화력을 최소(100~120°C)로 한 가스레인지상에서 2, 4 및 6분간 조리한 다음 한군은 식용유와 함께 분석하였고 다른 한군은 채에 걸러서 식용유를 제거한 후 captan 잔류량을 분석하였다.

실험방법

Captan 잔류량의 분석은 잔류농약분석법^{18,19)}의 단성분분석법에 의해 Fig. 1과 같이 추출, 정제하여 gas chromatography(GC)에 0.5~1μl씩 주입하였으며, 검량선법으로 시료 중의 잔류량을 정량하였다. 이때 사용한 column은 Hewlett Packard사의 ultra 2 capillary column을 사용하였으며, 온도는 oven 200°C, injector 250°C 및 detector 300°C로 하였고 carrier gas는 질소가스 0.6ml/min의 속도로 하였으며 captan의 검출한계는 0.001 ppm이었다. 각 실험은 처리군별로 9회씩 반복 실시하였으며 그 분석결과는 평균±표준편차로 나타내고 통계적인 유의성검정은 Duncan의 다중범위검정²⁰⁾을 이용하였다.

결과 및 고찰

저장온도와 시간이 시금치의 captan 잔류량에 미치는 영향

시금치에 인위적으로 captan용액을 부착시킨 후 15, 3 및 -17°C 조건 하에 저장하면서 각각 5, 10, 15 및

20일 간격으로 captan 잔류량을 9회 반복하여 분석하고 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

최초의 captan 잔류량은 2.938ppm(대조군)이었는데 15°C에서 5, 10, 15 및 20일간 저장하였을 경우 captan 잔류량은 각각 0.788, 0.564, 0.294 및 0.047 ppm이었고, 3°C로 저장한 경우는 각각 1.228, 1.135,

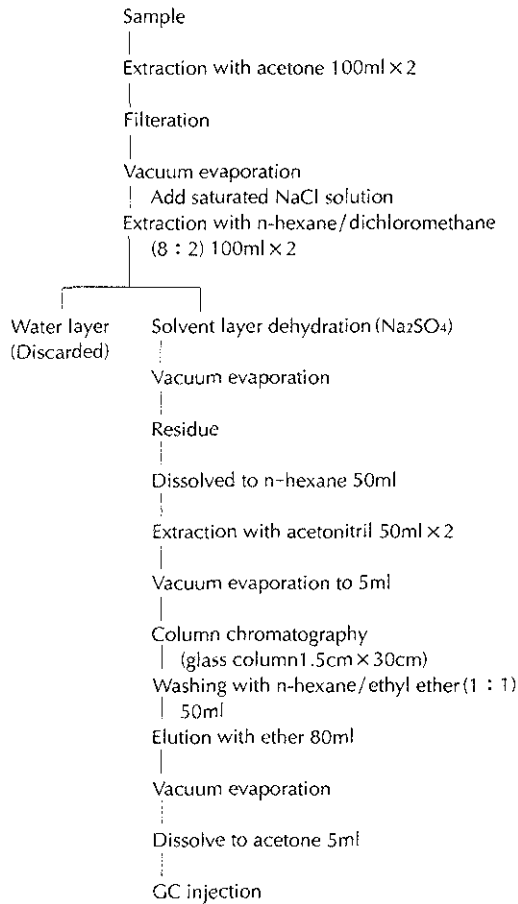


Fig. 1. Analysis of residual captan in spinach.

0.798 및 0.696ppm, 그리고 -17°C 저장의 경우 각각 2.727, 2.272, 1.922 및 1.736ppm이었다. 전체적으로 captan 잔류량은 저장기간이 경과하면서 점차적으로 감소하는 경향을 보였고 15°C 저장한 것이 가장 현저하게 저하하였으며, 저장 20일째의 경우 15, 3 및 -17°C 저장이 각각 98.40, 76.31 및 40.91%로 감소하여서 같은 저장기간에서도 저장온도가 높을수록 captan의 감소 폭이 더욱 컸다.

김과 김²¹⁾에 의하면 콩나물 중의 농약 성분들은 콩나물 보다 발아콩에서 더 높는데 이것은 재배 중에 분해되기 때문에 검출되지 않거나 소량 검출된다고 하였다. 또 수확 후 저장 중의 농산물은 호흡작용과 효소에 의해서 분해작용이 일어나게 되며, 이것은 저장 온도의 변화에 따라서 영향을 받게 되는데²²⁾ 이런 작용들은 일반적으로 저온에서 억제되고 상온에서 활발하게 진행하게 된다. 따라서 3°C 저장이나 -17°C 저장 보다는 대사작용이 활발한 15°C 저장의 경우가 captan 잔류량의 감소에 크게 영향을 미치는 것으로 판단된다.

양념첨가가 시금치의 captan 잔류량에 미치는 영향

Captan을 인위적으로 부착시킨 후 양념류를 섞어 15, 3 및 -17°C 조건 하에 저장하면서 각각 2, 6, 12, 24, 36 및 48시간 간격으로 captan 잔류량을 분석한 결과는 Table 2와 같다.

15°C 저장의 경우 2, 24 및 48시간 저장하였을 때에 captan 잔류량은 각각 1.772(36.69%), 0.661(77.50%) 및 0.063ppm(97.86%)으로 감소하였으며, 3°C 저장은 각각 2.344(20.22%), 1.021(65.25%) 및 0.329ppm(88.80%)으로 감소하였고, -17°C 저장은 각각 2.428(17.36%), 1.520(48.26%) 및 0.726ppm(75.29%) 까지 감소하였다. 대조군의 captan 잔류량이 2.938ppm이던 것과 비교하면 모든 처리구에서 잔류량이 시간이 경과함에 따라 현저하게 감소하였으나, 15°C 저장의 경우가 3°C 나 -17°C 저장 보다 큰 폭으로 감소되었으며, 양념을

Table 1. Effect of storage condition on the removal of captan residues from spinach

(ppm)

Days	Storage temperature		
	15±5°C	3±2°C	-17±3°C
5	0.788±0.041 (73.18) ^a	1.228±0.124 (58.20) ^a	2.727±0.124 (7.18) ^a
10	0.564±0.089 (80.80) ^a	1.135±0.205 (61.37) ^a	2.272±0.299 (22.67) ^a
15	0.294±0.056 (89.99) ^a	0.798±0.219 (72.84) ^b	1.922±0.283 (34.58) ^a
20	0.047±0.039 (98.40) ^d	0.696±0.193 (76.31) ^b	1.736±0.290 (40.91) ^a

Values are mean ± S.D. (n=9)

Parentheses are decreased rate (%)

Values with different superscripts within the same column are significantly different (p<0.05)

Table 2. Effect of storage condition on the removal of captan residues from seasoned spinach

(ppm)

Hours	Storage temperature		
	15±5°C	3±2°C	-17±3°C
2	1.772±0.172 (39.69) ^a	2.344±0.238 (20.22) ^a	2.428±0.153 (17.36) ^a
6	1.487±0.176 (49.39) ^b	1.914±0.345 (34.85) ^b	2.371±0.172 (19.30) ^{ab}
12	1.074±0.132 (63.44) ^c	1.690±0.256 (42.48) ^b	2.161±0.299 (26.45) ^b
24	0.661±0.084 (77.50) ^d	1.021±0.124 (65.25) ^c	1.520±0.205 (48.26) ^c
36	0.291±0.118 (90.10) ^e	0.663±0.177 (77.43) ^d	0.976±0.179 (66.78) ^d
48	0.063±0.062 (97.86) ^f	0.329±0.167 (88.80) ^e	0.726±0.165 (75.29) ^d

Values are mean±S.D. (n=9)

Parentheses are decreased rate (%)

Values with different superscripts within the same column are significantly different (p<0.05)

첨가하였을 경우의 captan 잔류량이 양념을 첨가하지 않은 경우 (Table 1) 보다 단시간에 많이 감소하여서 저장온도의 차이에 의한 농약 잔류량의 감소 효과 보다는 양념을 첨가하였을 때의 감소 효과가 더 크다는 것을 알 수 있었다.

일반적으로 저장온도와 시간²³⁾, 가열¹²⁾ 및 산도의 변화²⁴⁾가 농약을 분해시키는 것으로 알려져 있는데 본 실험에서 첨가한 양념류 중 식초가 산도를 상승시켜 captan의 소실을 가속화 시킨 것으로 사료되며, 향신료인 파와 마늘이 captan의 소실에 어느 정도 관여한 것으로 생각된다.

조리방법이 시금치의 captan 잔류량에 미치는 영향

시금치를 식용유와 함께 가열 조리하고 조리 후 식용유를 제거한 것과 제거하지 아니한 것에 대해서 captan 잔류량을 분석하고 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 조리 후 식용유를 제거한 시금치의 captan 잔류량은 조리 시간이 각각 2, 4 및 6분인 경우 잔류량이 각각 0.109 (96.29%), 0.063 (97.86%) 및 0.024ppm (99.18%)으로 감소하였고, 식용유를 제거하지 아니한 시금치는 잔류량이 각각 0.784 (73.32%), 0.402 (86.32%) 및 0.378 ppm (87.13%)으로 감소하여서 식용유를 제거한 시금치의 captan 잔류량이 더 많이 감소되었다. 이것은 조리 중에 captan이 식용유 증으로 용출된 것으로 추정되며, 식용유를 제거하지 않은 것은 시금치에 부착된 식용유에 남아있기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 식용유와 함께 가열 조리할 경우 고온에 의한 소실효과도 일부 있을 것으로 추정된다.

이와 같은 결과는 박과 이²⁵⁾가 수은에 오염된 콩나물을 조리한 후에 고형물을 국물과 함께 이용하는 것 보다는 국물을 버리고 고형물만을 이용하는 것이 국물에 용출되어 나온 것 만큼 오염된 수은을 제거할 수 있을

Table 3. Effect of cooking method on the removal of captan residues from spinach

(ppm)

Minutes	Spinach without oil	Spinach with oil
2	0.109±0.042 (96.29) ^a	0.784±0.091 (73.32) ^a
4	0.063±0.032 (97.86) ^b	0.402±0.141 (86.32) ^b
6	0.024±0.019 (99.18) ^c	0.378±0.099 (87.13) ^b

Values are mean±S.D. (n=9)

Parentheses are decreased rate (%)

Values with different superscripts within the same column are significantly different (p<0.05)

것이라고 보고한 것과 유사한 경향이였다. 일반적으로 농산물은 깨끗이 수세한 후 가열처리하여 조리하면 잔류하고 있던 농약의 제거효과가 우수하게 되는데, 이것은 수세로 농산물의 표면에 잔존하고 있던 농약이 일부분 제거되기도 하지만 대부분의 농약이 유기화합물로 이루어져 있고, 또 유기화합물은 열에 약하기 때문에 가열처리에 의해서 쉽게 분해되는 것으로 이해되고 있다²⁶⁾.

이와 같이 저장기간에 따라 저장온도를 달리한 방법, 양념을 첨가하고 저장온도를 달리한 방법 및 식용유와 함께 가열처리한 방법에 의해 시금치 중의 captan의 잔류량을 분석하여 본 결과 모든 방법이 captan 잔류량의 감소에 영향을 미치지만 식용유와 함께 가열처리한 방법이 captan의 잔류량을 단시간에 급속히 감소시킨다는 사실을 알 수 있었다. 따라서 야채류를 안전하게 섭취하기 위해서는 깨끗하게 수세하고 가열조리하여서 이용한다면 식품위생상 보다 안전한 것으로 생각된다.

요 약

저장조건과 조리방법이 시금치의 captan 잔류량에 미치는 영향을 검토하기 위하여 시금치에 captan을 부

착시킴과 풍건한 후 저장조건과 조리방법에 따라서 그 잔류량의 변화를 조사한 결과는 다음과 같다. 시금치에 captan을 부착하고 풍건한 후의 captan 잔류량은 2.938 ppm이었으며, 이것을 15°C에서 5, 10, 15 및 20일 저장하는 동안 각각 73.18, 80.80, 89.99 및 98.40%로 감소하였고, 풍건 후 3°C에서 저장하는 경우에는 각각 58.20, 61.37, 72.84 및 76.31%의 감소를 보였다. 그리고 풍건 후 -17°C에서 저장한 것은 각각 7.18, 22.67, 34.58 및 40.91%의 감소를 보여서 저장온도가 낮을수록 captan 잔류량의 감소율이 낮았다. 양념을 첨가한 시금치의 captan 잔류량은 15°C에 저장한 것은 2, 24 및 48시간째에 각각 1.772(39.69%), 0.661(77.50%) 및 0.063ppm(97.86%)으로 감소하였고, 냉장한 것은 각각 2.344(20.22%), 1.021(65.25%) 및 0.329ppm(88.80%), 냉동저장은 2.428(17.36%), 1.520(48.26%) 및 0.726 ppm(75.29%)으로 감소하였다. 식용유와 함께 2, 4 및 6분 동안 조리한 경우 식용유를 제거한 것은 감소비율이 각각 96.29, 97.86 및 99.18%, 식용유와 함께 분석한 처리구는 감소비율이 각각 73.32, 86.32 및 87.13%이었다. 이상의 결과로부터 얻은 결론은 시금치에 부착시킨 captan 함량은 실온저장이나 양념을 첨가하므로써 감소시킬 수 있었으며, 그것은 가열조리로서 더 큰 감소효과를 얻을 수 있었다.

문 헌

1. 池上幸江, 土橋文江, 西出英一: 有機鹽素系農藥によるラット肝臓のビタミンAの減少とチトクロムP-450の關係. 食衛誌, 32, 1(1991)
2. 池上幸江, 土橋文江, 西出英一: 有機鹽素系農藥によるラット肝臓と血清の脂質成分の變化と過酸化脂質の生成. 食衛誌, 32, 284(1991)
3. 栗飯原景昭, 内山 充: 食品の安全性評價. 學會出版センター, 東京, p. 274(1983)
4. 환경청: 농작물중 농약 잔류허용기준. 환경청 고시 제 81-5호(1981)
5. 보건사회부: 농산물의 농약 잔류허용기준. 보건사회부 고시 제 88-60호(1988)
6. 보건사회부: 농산물의 농약 잔류허용기준 중 개정. 보건사회부 고시 제 90-85호(1990)

7. 보건사회부: 농산물의 농약 잔류허용기준 중 개정. 보건사회부 고시 제 91-88호(1991)
8. 보건사회부: 농산물의 농약 잔류허용기준 중 개정. 보건사회부 고시 제 92-40호(1992)
9. 보건사회부: 농산물의 농약 잔류허용기준 중 개정. 보건사회부 고시 제 93-102호(1993)
10. 小泉和夫: 農藥による環境汚染を防止するための施策. 月刊フードケミカル, 6, 37(1989)
11. 川口洋二: 輸入青果物と残留農藥. 月刊フードケミカル, 6, 51(1989)
12. Koivistoinen, P., Kanoven, M., Korinpa, A. and Roine, P.: Stability of malathion residues in food processing and storage. *J. Agric. Food Chem.*, 12, 557(1964)
13. Langlois, B. E., Liska, B. J. and Hill, D. L.: The effect of processing and storage of dairy products on chlorinated insecticide residue, I. DDT and lindane. *J. Milk Food Technol.*, 27, 264(1964)
14. Langlois, B. E., Liska, B. J. and Hill, D. L.: The effect of processing and storage of dairy products on chlorinated insecticide residue, II. Endrin, dieldrin and heptachlor. *J. Milk Food Technol.*, 28, 9(1964)
15. Painter, R. R., Kilgore, W. W. and Dugh, C. S.: Distribution of pesticides in fermentation products obtained from artificially fortified grape musts. *J. Food Sci.*, 28, 342(1963)
16. 심애련, 최언호, 이서래: 과일채소중 말라타온 잔류분의 수세효과. 한국식품과학회지, 16, 418(1984)
17. 보건사회부: 식품공전(1991)
18. 後藤眞康, 加藤誠哉: 残留農藥分析法. ソフトサイエンス社, 東京(1980)
19. 류홍일, 이해근, 전성환: 농약잔류분석방법. 동화기술, 서울(1991)
20. 이철호, 채수규, 이진근: 식품공업품질관리론. 유림문화사, 서울, p.137(1992)
21. 김정현, 김명희: 콩나물의 잔류농약 분석. 한국식품과학회지, 21, 224(1989)
22. 藤卷正生, 三浦 洋, 大塚謙一, 河端俊治, 木村 進: 食料工業. 園藝食品. 恒星社厚生閣, 東京, p.356(1985)
23. Graham, H. D.: *The safety of food*, 14. Source of pesticide residues, 2nd ed., AVI Pub. Co., Westport, Connecticut, p.509(1980)
24. Petersen, B. and Chaisson, C.: Pesticides and residues in food. *Food Technol.*, 42, 59(1988)
25. 박선옥, 이서래: 쌀, 콩나물, 물고기의 수세 및 조리중 수은 함량의 변화. 한국식품과학회지, 19, 543(1987)
26. 홍무기: 우리농산물의 농약잔류 실태 및 안전성 평가. 식품과학과산업, 25, 2(1992)

(1994년 11월 22일 접수)