

## 쌀의 취반 중 Phenthoate 농약 잔류분의 제거

김남형 · 이미경 · 이서래  
이화여자대학교 식품영양학과

### Elimination of Phenthoate Residues in the Washing and Cooking of Polished Rice

Nam-Hyung Kim, Mi-Gyung Lee and Su-Rae Lee

Department of Food and Nutrition, Ewha Woman's University

#### Abstract

This study was undertaken in order to elucidate the elimination of phenthoate residues by washing and cooking processes of rice which is the most important food crop in Korea. When contaminated rice was washed with distilled water three times, the removal rate of total phenthoate was 51%. The removal rate in the successive washings was 37.3% (wash filtrate 7.8%, wash sediment 29.5%) in the first, 14.3% (wash filtrate 6.2%, wash sediment 8.1%) in the second and 8.9% (wash filtrate 5.8%, wash sediment 3.1%) in the third washings. More than half of the residue was removed by the first washing and most residues were found in the sediment rather than in the filtrate of the rice washings. The residue rate of phenthoate after cooking by an electric rice cooker was 41%, indicating that the removal rate after cooking was 59%, because phenthoate is thermally stable at the cooking temperature. In conclusion, phenthoate residues contaminated in rice grains are greatly removed in the washing process and it is desirable to wash the grains before cooking in order to decrease the hazards from pesticide residues such as phenthoate. Reduction factor of phenthoate in rice cooking is proposed to be 0.4.

Key words: phenthoate residue, rice cooking, elimination

#### 서 론

농약은 식량생산에 필수불가결한 화학물질이며 현재 그 소비량은 계속 증가하고 있다. 1960년대 유기염소계 농약의 잔류독성이 처음으로 논의되어 식품 중 잔류농약의 유해성이 문제화되기 시작하였다<sup>(1)</sup>. 그리하여 선진외국에서는 1969년부터 식품 중 농약의 잔류허용기준을 설정하기 시작하였고 현재 많은 농약성분에 대한 법적 잔류기준이 설정되어 있다. 또한 미국의 경우 매년 허용기준의 초과여부를 감시하기 위한 모니터링 업무를 수행하고 있고 한걸음 나아가 식이섭취 총량조사(total diet study)를 실시하여 식품 중 잔류농약의 위해 여부를 평가한 다음 안전성에 문제가 될 수 있는 농약성분을 규제해 나가고 있다.

우리나라에서는 1981년 이후 환경처에서 농작물군

별로, 1988년 이후 보건복지부에서 농산물 종류별로 농약잔류 허용기준을 설정하고 있으며<sup>(2)</sup> 1967년 이후 잔류농약의 검색업무를 수행해 왔다<sup>(3)</sup>. 잔류농약의 total diet study와 같은 식이섭취 총량조사는 국내에서 아직 시도된 바 없지만 식품원료 중의 농약잔류 데이터에 근거하여 한국인에 의한 농약 섭취량을 평가하려는 시도는 몇몇 연구자들에 의해 수행되어 왔다<sup>(4,5)</sup>.

식품원료에 남아 있는 잔류농약은 시간이 경과함에 따라 소실될 뿐만 아니라 수세, 다듬기, 데치기, 가열 등 여러가지 조리 및 가공과정에 의해 많은 양이 제거되는 것으로 알려지고 있다<sup>(6)</sup>. 따라서 식품원료 중의 농약잔류 데이터로부터 농약의 식이섭취량을 보다 현실적으로 평가하기 위해서는 식품의 조리 및 가공에 의한 농약성분의 제거율 데이터가 절실히 요구되고 있다<sup>(7)</sup>. 그러나 농약성분의 종류, 식품의 종류, 조리가공 방법이 다양할 뿐만 아니라 이에 따른 적절한 잔류농약 분석방법이 아직 부족한 실정이어서 국내외적으로 이에 관한 연구보고는 매우 제한되어 있다.

Corresponding author: Su-Rae Lee, Department of Food and Nutrition, Ewha Woman's University, Seodaemun-gu, Seoul 120-750, Korea

동양인의 주식인 쌀의 조리, 가공 중 잔류농약의 함량 변화에 관한 연구는 몇몇 연구자들에 의해 수행되어 왔다. 지금까지 발표된 보고를 보면 이 등<sup>(6)</sup>이 쌀의 수세, 조리가공에 의한 chlorpyrifos 잔류량 분석에 관해 연구하였고 김 등<sup>(9)</sup>은 현미의 도정 및 가열조리에 의한 BHC의 잔류량 제거효과를 실험하였다. 그리고 Ishikura 등<sup>(10)</sup>은 쌀의 가열조리 중 유기인계 농약의 휘발 및 열분해에 관해서, Mukherjee 등<sup>(11)</sup>은 쌀을 수세 및 가열조리하는 동안 농약 잔류분의 소실에 대하여 보고하였다.

현재 우리나라에서 사용되는 농약성분 중 phenthoate(PAP)는 1년간 사용량이 235톤(유효성분기준, 1989~93년 평균)으로 유기인계 중 8번째로 많이 사용되는 주요 농약성분이다. 이 농약성분은 비침투성 유기인계 살충제로서 우리나라에서는 1964년부터 벼, 과일, 채소, 목화, 커피 등의 해충방제에 널리 사용되기 시작하였고 벼의 경우 이화명나방, 벼애나방, 굴파리류, 벼잎벌레 등의 해충에 적용되고 있다<sup>(12)</sup>. Phenthoate의 1인당 1일 섭취 허용량(FAO/WHO에서 설정한 ADI)은 0.003 mg/kg body weight이며 우리나라 보건복지부에서는 식품위생법에 근거하여 쌀, 옥수수, 오이, 사과, 배, 감귤류, 복숭아, 밀에 잔류허용기준을 설정하고 있고 쌀에서의 기준은 0.05 ppm이다<sup>(13)</sup>.

본 연구에서는 한국인의 주식인 쌀에 사용되는 농약으로서 국내에서 많이 소비되고 있는 phenthoate 성분이 쌀의 취반에 의해 어느 정도 제거되는지를 알아보고자 실험하였다. 여기에서 얻은 쌀 중 phenthoate의 제거율은 식품에서의 기준설정 및 안전성 확보에 필요한 기초자료로 활용될 수 있을 것이라 생각된다.

## 재료 및 방법

### 쌀 시료 및 농약

쌀 시료는 국내산 10분도미로서 신촌시장에서 판매되는 여주 농산쌀 1포(2 kg)를 구입하여 사용하였다. 농약성분인 phenthoate는 파프 유제(유효성분: S- $\alpha$ -ethoxycarbonyl benzyl O,O-dimethyl phosphorodithioate 47.5%, 이화명나방약, 한국삼공주식회사 제품)를 구입하여 쌀에 인위적으로 부착시켰고, HPLC용 표준용액은 acetonitrile을 용매로 하여 표준품(Nanogen, USA, 100 mg/l 농도)으로부터 만들었다.

### 시약 및 기구

잔류농약의 추출 정제시 사용된 모든 용매는 분석

용 1등급 시약이었고, HPLC 조작시 사용된 methanol과 acetonitrile은 HPLC용 용매(Merck, Germany)였으며 물은 Milli-RO Water System (Millipore, USA)과 Reagent Grade Water System (Photronix, USA)으로 정제한 것을 사용하였다.

Column chromatography용 흡착제로는 alumina (70~230 mesh, Merck)를, 탈수제로는 무수황산나트륨(Merck)을 사용하였다. 이 때 사용한 alumina는 130°C에서 연속 13시간동안 가열한 후 desiccator에서 냉각한 다음 8% 물을 첨가하여 회전증발기에서 1시간 동안 equilibration시켜 활성도를 낮춘 것이다. 한편 Sep-Pak cartridge (C<sub>18</sub>, Waters, USA), syringe filter (0.45  $\mu$ m, 13 mm, Whatman, England), membrane filter (0.45  $\mu$ m, 47 mm, Whatman)를 구입하여 액체시료의 농축, 정제 및 HPLC 측정에 사용하였다.

### 농약의 부착(附着)

이 등<sup>(6)</sup>의 실험방법에 준하여 재배중에 농약으로 오염된 쌀을 모방하기 위하여 취해져온 방법으로 실시하였다. 즉 쌀 2 kg을 polyethylene film 위에 잘 펼친 후 phenthoate 유제(乳劑) 1000배 희석액 60 ml를 sprayer를 사용하여 골고루 쌀 위에 분무시켰다. 그런 다음 농약이 부착된 쌀을 polyethylene film으로 잘 싸서 5°C에서 12시간 동안 냉장보관한 후 aluminum tray 위에 잘 펼쳐 그늘에서 2일 동안 건조시켰다. 건조된 쌀을 다시 polyethylene film으로 잘 싸서 플라스틱 용기에 담아 분석할 때까지 -15°C에서 냉동보관하였다.

### 쌀의 수세 및 가열조리

농약을 인위적으로 부착시킨 쌀 300 g을 취한 후 500 ml 증류수를 첨가하여 스푼으로 15번 골고루 저어 주었다. 물은 기울여 분리한 다음 다시 새 증류수를 사용하여 같은 방법으로 2회 더 반복하였다. 즉 세척액 1, 2, 3차분은 씻은 쌀로 부터 분리되었고, 그 부피는 468 ml, 489 ml, 492 ml이었으며 이들 세척액 중의 phenthoate 함량을 각각 분석하였다. 한편 수세한 쌀(343 g)의 1/3은 4시간동안 풍건한 후 이 중 1/2은 phenthoate 잔류량 분석에 사용하였고, 나머지 2/3는 가열조리에 사용하였다.

3회 수세한 쌀의 2/3(원료쌀 200 g에 해당)를 전기밥솥에 취한 후 300 ml 증류수를 첨가하고 전기밥솥의 전원을 켜 후 30분이 지난 다음 밥솥을 꺼내고 뚜껑을 열어 10분 동안 방치하였다. 가열조리된 밥 중 50 g을 취하여 phenthoate 잔류량 분석에 사용하였다.

### Phenthoate의 잔류량 분석

쌀 (spiked rice)<sup>(13)</sup>: 농약이 부착된 쌀 50 g을 취하여 mixer로 마쇄한 후 300 ml acetone으로 원통여과지(43 mm × 123 mm thimble)를 끼운 Soxhlet 추출기에서 20 min/cycle 의 추출속도로 24시간동안 추출하였다. 그 acetone 추출액은 Kuderna-Danish (K-D) 농축기로 감압농축하여 acetone을 제거한 후 남은 3~4 ml 농축액은 *n*-hexane 40 ml에 녹여 100 ml 분액깔대기에 옮기고 acetonitrile 40 ml로 3회 추출, 분액하였다. 추출한 acetonitrile층 120 ml는 250 ml 분액깔대기에 옮기고 여기에 *n*-hexane 60 ml를 가한 후 추출, 분액하였다. Acetonitrile층은 무수황산나트륨으로 탈수하여 K-D 농축기로 감압농축한 후 소량(5~10 ml)의 acetonitrile 농축액을 40°C에서 질소 가스로 완전히 건조시켰다. 건조된 시료를 *n*-hexane/benzene (1 : 1) 4 ml에 녹여 alumina column (1.2 cm × 32 cm 크로마토관에 1 cm 높이로 glass wool을 깔고 그 위에 10 g의 alumina, 5 g의 무수황산나트륨을 차례로 채웠음)에 부어 넣은 후 *n*-hexane/benzene (1 : 1)으로 용출시켜 용출액 80 ml를 받았다. 그 용출액을 K-D 농축기로 감압농축하여 5 ml 부피로 만든 후 40°C에서 질소 가스로 건조시켜 HPLC용 acetonitrile에 녹여 5 ml로 정용(定容)한 후 HPLC 분석을 실시하였다.

수세한 쌀<sup>(13)</sup>: 3회 수세한 쌀 중 1/3을 4시간 동안 풍건한 후 그 중 1/2을 취하여 mixer로 마쇄 후 Soxhlet 추출기에서 쌀 분석시와 같은 조건에서 300 ml acetone으로 추출하였다. 그 다음 acetone 추출액을 K-D 농축기로 감압농축하여 acetone을 제거하였다. 농축액을 500 ml 분액깔대기에 옮기고 증류수 250 ml, 포화 NaCl 용액 40 ml를 가하여 100 ml chloroform으로 2회 추출, 분액하였다. 추출한 200 ml chloroform층을 다시 1 l 분액깔대기에 옮기고 증류수 500 ml, 포화 NaCl 용액 80 ml를 가하여 추출, 분액하였다. 분액깔대기에 남은 수용액층에 새로운 chloroform 200 ml를 가하여 추출, 분액하였다. 추출된 총 400 ml chloroform층은 무수황산나트륨으로 탈수하여 K-D 농축기로 5 ml 내외의 부피로 감압농축하였다. 이 농축액을 40°C에서 질소 가스로 완전히 건조시킨 후 *n*-hexane 40 ml에 녹여 acetonitrile 40 ml로 3회 추출하였으며 그 이후의 잔류량 분석 과정은 쌀의 경우와 동일하였다. 단, HPLC 분석을 위한 최종검액은 HPLC용 acetonitrile 4 ml로 정용하였다.

세척액: 3회 수세한 후 얻은 세척액(뜨물, 약 470~490 ml)은 각각 Celite 545 15 g과 혼합하여 Whatman No.2 여과지를 깔 Buchner 깔대기로 감압하에서 흡인

여과하였다.

① Wash filtrate(뜨물 여과액)<sup>(8,14)</sup>: 뜨물 여과액 1, 2, 3차분의 잔류 농약은 Sep-Pak cartridge (C<sub>18</sub>)를 사용하여 농축 및 정제하였다. Cartridge는 사용하기 전 유출 속도 20 ml/min에서 methanol 5 ml로 안정화시킨 후 증류수 5 ml로 씻어주었고 그 후 각 뜨물 여과액 시료를 loading시킨 후 10 ml/min 속도로 유출시켰다. Cartridge에 흡착된 잔류농약은 7 ml ethylacetate로 elution시켜 추출하였는데 이 때 5 ml/min 이하의 속도로 유출시켰다. 유출시 나오는 물층은 제거하고 ethylacetate층만을 취해 40°C에서 질소 가스로 고화하여 HPLC용 acetonitrile 3 ml로 정용한 후 HPLC 분석을 실시하였다.

② Wash sediment (뜨물 잔사)<sup>(8)</sup>: 세척액(뜨물) 여과 후 Buchner 깔대기의 Celite 545와 함께 있는 잔사 중의 잔류 농약은 200 ml acetone을 가하여 균질기로 균질화 및 추출하였다. Acetone 추출액은 감압하에서 Whatman No.2 여과지를 깔 Buchner 깔대기로 여과하였다. 여과액은 K-D 농축기로 감압농축하였으며 그 이하 과정은 쌀 전처리과정과 동일하였다. 단, HPLC 분석을 위한 최종검액은 HPLC용 acetonitrile 4 ml로 정용하였다.

쌀밥: 가열조리한 쌀밥의 잔류농약 분석은 이 등<sup>(8)</sup>의 실험방법에 준하여 실시하였다. 우선 3회 수세한 쌀 중 2/3(229 g)를 증류수 300 ml로 전기밥솥에서 가열조리하였다. 그 중 일정량(50 g)을 취하여 Celite 545 15 g과 150 ml acetone을 혼합한 후 10분간 균질기로 균질화 및 추출을 하였다. 추출액에 5 ml 농염산을 첨가해 2분간 더 균질화 및 추출을 한 다음 10분동안 shaker로 흔들어 주었다. 상정액은 감압하에서 Whatman No.2 여과지를 깔 Buchner 깔대기로 흡인 여과하였고 균질기 용기에 남아 있는 나머지 침전물에 100 ml acetone을 첨가하여 1분간 더 균질화 및 추출한 다음 전과 같은 방식으로 여과하였다. 이 때 Buchner 깔대기 위에 남은 잔사는 25 ml씩의 acetone, 2 N HCl, acetone 순으로 세척하였고 합한 액을 K-D 농축기를 사용하여 acetone을 제거하였다. 그 이후의 전처리과정은 수세한 쌀 분석과정과 동일하며 HPLC 분석을 위한 최종검액은 HPLC용 acetonitrile 3 ml로 정용하였다.

HPLC에 의한 phenthoate의 정량: 측정기기로는 High Performance Liquid Chromatograph (UV detector 부착, Model: Bromma, Pharmacia LKB, Sweden)를 사용하였다. HPLC의 조작조건은 Table 1에 따랐으며 UV 검출기의 파장은 230 nm를 이용하였다.

**Table 1. Operating conditions of HPLC**

Column	TSK ODS-120T, 5 $\mu$ m, 4.6 $\times$ 250 mm
UV 검출기 파장	230 nm
용리액	Acetonitrile/H <sub>2</sub> O=8/2 (v/v)
용리액 유출속도	1 ml/min
Retention time	15 min
Sample injection volume	10 $\mu$ l

Phenthoate 정량에서 HPLC chromatogram의 peak 면적은 삼각형법으로 계산하였다. Phenthoate 표준용액 (100 ppm)의 injection volume과 peak 면적간의 상관계수는 1이므로 이 두 변수간의 계산된 단순선형 회귀곡선으로 부터 phenthoate 농도를 구하였다. 잔류량 분석에서의 모든 실험 절차는 한 시료당 3회 반복하였다.

회수율 시험을 위해서는 농약을 부착시키지 않은 수세한 쌀, 뜨물 여과액, 쌀밥의 세 가지 시료를 가지고 2회 반복 실시하였다. 즉, 수세한 쌀(50 g), 쌀밥(50 g) 및 뜨물 여과액 (500 ml)에 100 ppm 농도의 phenthoate 표준용액을 시료에 따라 각각 2 ppm, 2 ppm, 0.4 ppm의 농도가 되도록 첨가하고 각 시료의 농약분석법에 따라 phenthoate를 분석하였다.

### 결과 및 고찰

#### Phenthoate의 분석법 검증

Phenthoate 표준용액으로 HPLC에 의하여 표준곡선을 작성한 결과 1-10 ng 범위에서 원점을 통과하는 직선을 나타내었다. 따라서 HPLC에 의한 phenthoate의 정량에는 문제가 없는 것으로 판단되었다. 그리하여 시료에 따른 분석절차에 의해 회수율 시험을 실시하였다. 즉, 수세한 쌀, 쌀밥, 뜨물 여과액에 phenthoate 농약성분을 인위적으로 첨가하여 분석한 회수율은 Table 2와 같다. 이들 시료에 첨가시킨 phenthoate 농도는 쌀 2 ppm 또는 세척액 0.4 ppm으로 본 연구에서의 제거율 실험을 위한 농도인 5 ppm 또는 0.2 ppm에 근접하고 있었다. 이러한 수준은 쌀에서의 잔류허용기준인 0.05 ppm 이나 유통되는 쌀에서의 예상 오염 농도에 비하면 높은 농도이지만 실험수행상 부득이한 것으로 판단된다.

회수율을 보면 수세한 쌀에서 107%, 쌀밥에서 82%를 나타내었고 뜨물 여과액에서 비교적 낮은 72%를 보였다. 이 등<sup>(4)</sup>은 chlorpyrifos 성분이 쌀밥에서 약 98%가 회수된다고 보고하였는데 이는 본 실험 결과에 비해 높은 회수율이다. 또한 김 등<sup>(5)</sup>은 BHC 성분이 쌀밥에서 약 76%가 회수된다고 보고하였다. 한편 Vi-

**Table 2. Recovery of phenthoate in residue analysis<sup>1)</sup> of rice samples**

Sample	Spiking concn (ppm)	Sample amount	Amount of phenthoate added (mg)	Recovery (%)
Washed rice	2	50 g	0.1	107
Cooked rice	2	50 g	0.1	82
Filtrate of washings	0.4	500 ml	0.2	72

<sup>1)</sup>Mean of duplicate analysis

nuesa 등<sup>(4)</sup>은 C<sub>18</sub> reversed phase로 여과액의 잔류농약을 농축, 정제시 phenthoate 성분의 83~89%가 회수된다고 보고하였는데 이는 본 실험결과에 비해 높은 회수율 수준이었다. 본 실험에서의 회수율은 그대로 만족할 수 있는 수준이었으므로 실험 데이터는 보정(補正)하지 않았다.

#### 수세에 의한 phenthoate 잔류분의 제거 효과

쌀을 수세시 phenthoate 잔류분의 제거과정을 보면 Table 3과 같다. 본 연구에서는 일상적으로 가정에서의 세척방법에 준하여 수세하는 과정을 3번 반복하여 실시하였다. 수세한 쌀에서 phenthoate 잔류율이 49%인 것으로 보아 수세에 의해서는 쌀에 인위적으로 오염된 phenthoate 농약성분의 약 51%가 제거되는 것으로 나타났다. 뜨물 중의 잔류량으로 계산하면 제거율이 61%이지만 이는 분석상의 오차로 간주된다. 쌀의 수세시 이 등<sup>(6)</sup>은 chlorpyrifos 농약성분의 65%가 제거된다고 보고하였으며 김 등<sup>(5)</sup>은 BHC 성분이 7분도미(七分搗米)인 경우 69%, 10분도미(精白米)인 경우 66%가 제거된다고 보고하였다. 이러한 데이터는 본 실험 결과에 비해 높은 제거율 수준으로 농약성분의 종류, 수세방법, 잔류수준 등에서 기인된 것으로 생각된다.

여기에서 보는 바와 같이 세척횟수가 늘어남에 따라 전체적인 phenthoate의 제거량은 많아지지만 제거율은 떨어짐을 알 수 있다. 즉 첫번째 세척액(뜨물)을 통해 37.3%, 두번째 세척액을 통해 14.3%, 세번째 세척액을 통해 8.9%가 제거됨으로써 총 60.5%가 제거되었다. 이때 제거량의 절반이상은 1회 세척시 제거되었고 그 후 수세를 계속함에 따라 쌀알에 잔류하는 phenthoate량이 감소하지만 제거율은 떨어졌다. 이는 세척횟수를 똑같은 방법으로 4회 이상 계속하더라도 부착된 phenthoate를 70~80% 이상 제거하기 어렵다는 것을 뜻한다.

이 등<sup>(6)</sup>의 실험결과를 보면 쌀의 chlorpyrifos가 첫번

**Table 3. Effect of water washing and cooking on the removal of phenthoate residues from polished rice**

Food sample	Total residue (mg) <sup>1)</sup>	Sample quantity	Residue concn (mg/kg)	% of residue
Spiked rice	0.258±0.035	50 g	5.16	100
Water from washing (summed)	0.156	-	-	60.5
First wash filtrate	0.020±0.003	78 ml	0.26	7.8
sediment	0.076±0.005	-	-	29.5
Second wash filtrate	0.016±0.001	82 ml	0.20	6.2
sediment	0.021±0.004	-	-	8.1
Third wash filtrate	0.015±0.001	82 ml	0.18	5.8
sediment	0.008±0.001	-	-	3.1
Washed rice	0.126±0.030	55 g	2.29	49
Cooked rice	0.105±0.025	109 g	0.96	41

<sup>1)</sup>Values are mean ± standard deviation (n=3)

째, 두번째, 세번째 세척액을 통해 각각 38.9%, 15.5%, 6.5%가 제거되었는데 이러한 경향은 본 실험과 같으며 Mukherjee 등<sup>(1)</sup>은 쌀중의 DDT, lindane, malathion 농약성분이 수세에 의해 각각 30%, 30%, 20%가 제거된다고 보고하였는데 이는 한번 수세한 결과이므로 본 실험결과와 같은 수준의 범위로 판단된다. 또 심 등<sup>(2)</sup>의 연구에서는 배추의 경우 malathion 제거율이 1회 수세에서 26.9%, 2회 수세에서 10.9%, 3회 수세에서 7.0%로서 총 42.5%로 이와 같은 경향은 상추, 열무에서도 관찰되었다고 보고하였다. 따라서 세척 효율을 높이려면 수세 횟수보다 매 수세 때마다 물의 사용량을 늘린다든가 행급의 강도를 크게 하는 방법 등이 고려되어야 할 것이다.

Table 3에서 주목할 일은 대부분의 phenthoate 잔류분이 쌀 세척액의 여과액(wash filtrate)에서 보다 잔사(wash sediment)에서 더 많이 발견되었다는 점이다. 즉, 수세시 나온 세척액을 흡인여과했을 때 여과액의 phenthoate 잔류비율은 19.8%인 반면 잔사 중 잔류비율은 40.7%로 나타났다. 특히 첫번째 잔사에서 매우 많은 양의 잔류분이 나타났다. 이 등<sup>(3)</sup>은 쌀 3회 수세 후 각 세척액의 chlorpyrifos 잔류율이 여과액의 경우 0.7%, 0.4%, 0.2%이었고 잔사의 경우 38.2%, 15.1%, 6.3%로 보고하였는데 이는 본 실험과 같은 경향이였다. 우리나라와 일본에서는 국이나 찌개를 만들기 위하여 야채, 간장 및 된장과 함께 쌀 세척액(뜨물)을 이용하기도 하는데 만약 잔류농약에 오염된 쌀인 경우에는 이러한 조리관습이 안전성 측면에서 바람직하지 못한 것으로 판단된다.

#### 가열조리에 의한 phenthoate 잔류분의 제거 효과

전기밥솥을 이용한 쌀의 취반 중 phenthoate의 잔류비율을 보면 Table 3과 같다. 쌀밥의 농약잔류율이 41%인 것으로 보아 수세 및 가열조리에 의해 쌀에 오

염된 잔류분의 약 59%가 제거되는 것으로 나타났다. 이 등<sup>(3)</sup>의 실험결과를 보면 chlorpyrifos 성분은 가열조리시 29%가 쌀밥에 잔존하는 것으로 보고되었고 김 등<sup>(4)</sup>의 실험결과에서는 BHC 성분이 7분도미, 10분도미의 경우 각각 16%, 25%가 쌀밥에 잔류하는 것으로 보고되었으며 Mukherjee 등<sup>(1)</sup>은 쌀 중의 DDT, lindane, malathion이 가열조리에 의해 각각 8~10%, 4~5%, 1~2%의 잔존율을 나타내었다고 보고한 바 있다. 이러한 결과들은 본 실험에 비해 낮은 잔존율 수준이었다.

Ishikura 등<sup>(5)</sup>은 가열조리 후 쌀에 잔존하는 유기인계 농약의 잔류범위가 6~80% (fenchlorphos, malathion, phorate, ethion의 잔존율은 10% 이하, methyl-parathion, EPN, phosdrin, dimethoate의 잔존율은 40% 이상)로 나타났고 이러한 잔존율은 유기인계 농약의 열안정성, 휘발성에 따라 달라진다고 보고하였으며 유기인계를 3가지 유형으로 분류하였다. 즉, 첫째는 열에 안정하면서 수증기 증류시 휘발되지 않고 잔사에 남아 있는 성분(dimethoate, phosdrin, EPN, methyl-parathion, MEP), 둘째는 열에 안정하지만 수증기 증류에 의해 거의 휘발되는 성분(parathion, diazinon, disyston, ethion, fenchlorphos, phosvel), 셋째는 열에 불안정한 성분(malathion, phorate, dichlorvos)으로 분류하였다. 식품의 가열조리시 첫번째 유형의 경우는 높은 잔존율을 보이는 반면 두번째, 세번째 유형의 경우는 잔존율이 감소된다고 보고하였다.

본 실험 결과 phenthoate 성분은 가열조리시 쌀밥에 41%(수세한 쌀 기준으로는 83%)나 잔존하는 것으로 보아 다른 유기인계 농약성분에 비하여 열에 안정하며 취반시에도 분해되거나 휘산되지 않는 Ishikura 등의 첫번째 유형에 속하는 유기인계 농약인 것으로 생각된다. 본 실험에서는 일반 가정에서 행해지는 방식으로 전기밥솥의 뚜껑을 닫고 가열조리했기 때문에

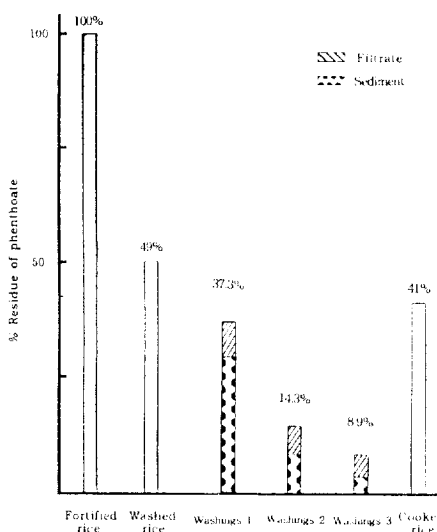


Fig. 1. Elimination of phenthoate residues in washing and cooking processes of rice

phenthoate의 안정도나 휘발성을 분별하기는 힘들었다. 가열조리시 쌀밥에 잔류하는 유기인계 농약의 잔존율 범위가 5.5~80%인 것을 감안하면 이 등<sup>(6)</sup>이 실험한 chlorpyrifos와 본 실험에서의 phenthoate는 물리 화학적 특성이 유사하여 비슷한 잔존율을 보인 것으로 추측된다. 또한 Mukherjee 등<sup>(11)</sup>의 연구결과에서 malathion은 Ishikura 등의 세번째 유형에 포함되므로 제거율이 높게 나타난 것임을 알 수 있다.

쌀 취반에 의한 감소계수

이상의 실험결과를 요약하면 Fig. 1과 같다. 쌀의 수세 및 가열조리에서 쌀 중에 잔류하는 phenthoate 성분은 주로 수세과정에 의하여 제거되는 것을 알 수 있었다. 따라서 잔류농약의 제거를 위해서는 취반시 가열조리전에 수세과정을 거치는 것이 바람직하다고 판단된다. 그리고 쌀의 취반과정 중 phenthoate의 잔존비율은 41%가 되므로 농약의 식이섭취량 계산시 또는 잔류허용기준 설정시 사용되는 감소계수(reduction factor)로는 0.4로 보아도 좋을 것이다.

감소계수 산정을 위한 실험에서는 자연적으로 오염된 쌀을 이용하는 것이 이상적이겠지만 포장시험을 거쳐야 하는 번거로움과 너무 낮은 농도에서의 분석 오차를 감안할 때 기대하기 어려운 일이다. 더우기 현실적 오염수준에서 실험하게 되면 식품의 조리 가공 후 잔류하는 농약성분의 검출수준이 검출한계 이하로 나오는 경우가 대부분이어서 제거율의 산정에 어려움이 있게 된다. 수많은 종류의 농약성분과 식품원료 별

로 감소계수에 대한 데이터를 하루 빨리 축적해야 되는 현실점에서 인위적 오염 및 제거실험에 의하여 우선 실험하고, 점차적으로 분석법 개선에 의해 검출한계를 낮추어가는 동시에 자연오염된 식품시료에서의 데이터 축적에 연구노력을 기울여야 될 것이다.

요 약

인위적으로 phenthoate 농약성분을 부착시킨 쌀의 취반(炊飯), 즉 수세 및 가열조리시 농약잔류분의 제거율을 실험한 결과는 다음과 같다. 가정에서의 세척 방법에 준하여 3회 반복 수세한 쌀에서 phenthoate는 49%가 잔존하였으므로 수세에 의해 51%가 제거되었다. 수세과정에서는 첫번째 세척액(뜨물)에서 37.3% (여과액 7.8%, 잔사 29.5%), 두번째 세척액에서 14.3% (여과액 6.2%, 잔사 8.1%), 세번째 세척액에서 8.9% (여과액 5.8%, 잔사 3.1%)가 제거되었다. 세척액 중 phenthoate 잔류분은 뜨물 여과액보다 뜨물 잔사에서 더 많이 발견되었다. 전기밥솥에서 가열조리한 쌀밥에서 phenthoate 잔존율은 41%이었으므로 수세 및 가열조리에 의해 오염된 phenthoate의 59%가 제거되었다. Phenthoate 성분은 열에 안정해 취반시에도 분해되지 않는 것으로 생각된다.

결론적으로 쌀 중에 잔류하는 phenthoate 성분은 취반과정시 주로 수세과정에 의하여 제거되므로 가열조리전 수세과정을 반드시 3회 이상 거치는 것이 바람직하다. 본 연구결과는 쌀 중 phenthoate의 잔류 허용기준 설정시 감소계수(0.4)로 활용될 수 있을 것이다.

문 헌

- 이서래 : 식품의 안전성 연구, 이화여대 출판부, 제3장 (1993)
- 송병훈 : 우리나라 농산물중의 잔류농약과 안전성. *Korean J. Food Hygiene*, 7(2,3), S21 (1992)
- 이서래 : 한국식품중 유기염소계 잔류농약에 관한 종합평가. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 14, 82 (1982)
- 이서래, 이미경 : 한국인에 의한 유기인계 농약의 식이섭취량 추정. *한국환경농학회지*, 13, 66 (1994)
- 이서래, 이미경, 김남형 : 한국인에 의한 농약의 이론적 최대섭취량 및 안전지표의 산정. *한국식품과학회지*, 27, 618 (1995)
- Elkins, E.R.: Effect of commercial processing on pesticide residues in selected fruits and vegetables. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 72, 533 (1989)
- 이미경, 이서래 : 식품중 잔류농약에 의한 인체피복 평가에서의 문제점. *한국환경농학회지*, 12, 255 (1993)
- Lee, S.R., Mourer, C.R. and Shibamoto, T.: Analysis before and after cooking processes of a trace chlorpyrifos spiked in polished rice. *J. Agric. Food Chem.*, 39, 906

- (1991)
9. Kim, Y.H., Kim, H.N., Kim, S.S. and Lee, S.R.: Elimination of BHC residues in the polishing and cooking processes of brown rice. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **11**, 18 (1979)
  10. Ishikura, S., Onodera, S., Sumiyashiki, S., Kasahara, T., Nakayama, M. and Watanabe, S.: Evaporation and thermal decomposition of organophosphorus pesticides during cooking of rice. *J. Food Hyg. Soc. Japan*, **25**, 203 (1984)
  11. Mukherjee, G., Banerjee, T., Mukherjee, A. and Mathew, T.V.: Loss of pesticide residues from rice and flour during baking and cooking. *Research and Industry* (New Delhi, India), **18**(3), 85 (1973)
  12. 농약공업협회 : 농약사용 지침서. p.96 (1995)
  13. 유홍일, 이해근, 전성환 : 농약잔류분석방법, 동화기술, p.159 (1991)
  14. Vinuesa, J.M., Molto Cortes, J.C., Canas, C.I. and Perez, G.F.: Isolation and concentration of organophosphorus pesticides from water using a C<sub>18</sub> reversed phase. *J. Chromatogr.*, **472**, 365 (1989)
  15. 심애련, 최연호, 이서래 : 과일채소중 말라티온 잔류분의 세척효과. 한국식품과학회지, **16**, 418 (1984)
- 
- (1996년 2월 7일 접수)