

국내유통 식품중 total bromide의 잔류량

박건상* · 홍무기 · 최동미 · 오창환 · 황인균 · 박종세

식품의약품안전청 식품평가부

요약 : 식품중 총 브롬의 함유량을 2-bromoethanol로서 조사하기 위하여 국내산 농산물인 쌀, 보리, 당근, 오이, 사과, 토마토, 호박, 피망, 멜론, 딸기, 포도, 복숭아, 감자 및 셀러리를 GC/ECD와 GC/MSD로 분석하였다. 대부분의 국내산 농산물에서 브롬이 검출되었으며, 보리에서 최고수준인 13.2 ppm이 검출되었다. 또한 멜론, 키위, 레몬, 파인애플, 바나나, 오렌지, 포도 등 수입농산물에 대하여 브롬함유량을 조사한 결과 모든 시료에서 브롬이 검출되었으며, 파인애플에서 검출된 12.8 ppm이 수입농산물중 최고 검출량으로 나타났다. 라면스프에 대한 브롬의 잔류량을 최근 4년간 조사한 결과, 1994년에는 검출범위 ND~2.4 ppm (평균 1.1 ppm)로 조사대상시료 24건중 22건에서 검출되었고, 1995년은 1.0, 2.2 ppm이 조사대상시료 37건중 2건에서 검출되었으며; 1996년에는 검출범위는 0.7~37 ppm (평균 12.4 ppm)로 조사대상시료 11건에서 모두 검출되었으며; 1997년도에는 검출범위는 0.2~37ppm (평균 1.2ppm)로 조사대상시료 59건에서 모두 검출되었다. 이 연구대상 식품중 검출된 브롬잔류량이 우리나라 및 각국의 브롬잔류허용기준을 초과한 경우는 없었으며, 또한 식품중 브롬의 잔류에 대한 조사결과는 외국산보다 우리나라산이 대체로 낮은 수준이었다. 한편 이 연구에서 가장 높은 잔류량인 스프류의 37 ppm에 대한 위해도를 평가한 결과 브롬 1일섭취허용량의 0.2%에 해당하는 양이었다. (1997년 11월 21일 접수, 1998년 2월 27일 수리)

Key words : total bromide, GC/ECD, GC/MSD, agricultural product, spice.

서 론

Methyl bromide는 자연적으로 발생하는 화합물이라는 설이 지배적이며 주된 자연 발생원은 바다로서(WHO, 1995) 바닷물에서 $2.0\sim 3.9 \times 10^{-9}$ ml gas/ml water가 검출되며 이는 1L에 약 10 ng에 해당되는 양이다(Loovelock, 1975). 대서양의 해수표면중에는 평균 1.2ng/L가 검출되는데 이를 계산하면 바닷물이 methyl bromide로 250% 정도 과포화되어 있다고 한다(Singh 등 1983). 현재 대기중의 methyl bromide의 농도는 9~13 ppt 정도로서 methyl bromide의 총량이 150,000~200,000 ton에 해당된다고 한다. Methyl bromide의 세계적인 생산량은 1990년에 69,000 ton으로 1984년부터 1990년까지 매년 6%씩 증가하였다. Methyl bromide 생산량 중 50%는 대기중에 퍼져 대류권에서 hydroxyl radical과 반응하며 일부는 성층권까지 도달하여 광분해한 후 오존과 특수반응하여 생성된 활성 브롬이 성층권 하부에 머무르면서 오존층을 파괴한다. 현재 까지 파괴된 성층권의 오존층중 약 3%는 methyl bromide가 원인인 것으로 알려져 있다. Methyl bromide는 약 77%

정도가 토양훈증에 사용되며 12% 정도가 검역시 상품훈증에, 5% 정도는 건물 훈증에, 6%는 화학물질의 매개체로 사용한다고 알려져 있다.

메틸브로마이드는 상온, 상압에서는 무색의 가스상태이나 압력을 가하거나 3℃이하에서는 무색의 투명한 액체이며 냄새는 없으나 고농도에서는 chloroform과 유사한 냄새가 나며(Metheson gas data book, 1980) 냄새의 역치(threshold) 범위는 80 mg/m^3 에서 4000 mg/m^3 이다(Ruth, 1986). 식품중 bromide는 자연에서 유래되거나 methyl bromide를 토양소독하거나 식품에 훈증시키므로서 잔류될 수 있다(WHO, 1995). Methyl bromide는 무색, 무취의 액체로서 끓는 온도는 4.5℃이며 거의 모든 유기용매에 잘 녹는 불연성이다(The British Crop Protection Council, 1994). 이 농약 자체는 인축에 고독성으로 threshold limit value(TLV)가 0.065 mg/kg air이며 acceptable daily intake (ADI)는 Br으로서 1 mg/kg 체중이다.

이 농약은 훈증제로서 곡류, 종실류, 두류, 향신료, 야채류, 과일류 및 그 가공품 등에 광범위하게 사용되고 있으며 특히 수입농산물의 검역시 병해충 제거를 목적으로 사용하고 있다(농약공업협회, 1997).

* 연락처

식물에 살포된 methyl bromide는 대부분 곧 휘산되나 일부는 브롬이온으로 분해되어 화학결합체인 취소화합물로 잔류된다. 이 농약의 잔류허용기준은 우리나라에서는 식품에 브롬으로서 20~50 ppm으로 설정되어 있으며(보건복지부, 1996), Codex 등 외국에서도 식품중 브롬에 대해서 잔류허용기준을 설정하여 규제하고 있다(40CFR, 1996, FAO/WHO, 1997, Germany Pure food ACT, 1983, 일본식품위생협회, 1994). 이 농약의 분석방법은 3가지 종류로 나눌 수 있다. 첫 번째 방법은 methyl bromide 자체를 분석하는 방법으로서 식품중 잔류된 methyl bromide만을 정량하는 방법이며 실험과정이 복잡한 것이 단점이다(Devries, 1985; Fairall, 1980; Dumas, 1982; Heuser, 1970). 두 번째 방법은 식품중 inorganic bromide를 분석하는 방법으로 잔류분석은 식품중 유기화합물을 분해하고 남은 무기화합물중 브롬을 2-bromoethanol 유도체로 합성하고 브롬화합물에 감도가 높은 Gas chromatography(GC)/Electron capture detector(ECD)로 측정하는 방법이다(Roughan, 1983; Peter A. Greve, 1979). 세 번째 방법은 오래전부터 사용되었던 비색법을 들 수 있으나 최근에는 검출한계가 높아 많이 사용하지 않는다 (Momokawa, 1981; Kamimura, 1980). 그러므로 식품에 사용한 methyl bromide의 잔류량 검사는 대부분 상기 두 번째 방법으로 취소화합물을 검사하는 경향이이며 이때 식품 자체적으로 함유하는 bromide 함량도 함께 검사된다. 그러므로 본 연구에서는 국내 및 수입식품 자체의 브롬함유량에 대한 조사가 필요하다고 생각되어 국내산 및 수입식품을 대상으로 총브롬의 함유량을 측정하였고 아울러 최근 우리나라에서 사회적 문제가 되고 있는 스프류 등에 대해서도 브롬함유량을 측정하여 이에 대한 안전성을 평가하고자 하였다.

재료 및 방법

시약 및 표준용액

표준품인 2-bromoethanol (97%)은 Merck사 (독일) 제품을 사용하였다. 아세트니트릴은 잔류농약용 Wako사 (일본)제품을 사용하였고 무수황산나트륨 등 기타 시약은 특급을 사용하였다. 표준용액은 표준원액으로 2-bromethanol을 아세트니트릴에 녹여 100 ppm으로 만든 후 냉장고에 보관하면서 사용하였다. 표준용액은 4.0 ppm 되게 표준원액을 아세트니트릴에 희석하여 사용하였다.

실험방법

식품중 bromide 함유량을 조사하기 위한 시료의 전처리 및 2-bromoethanol 유도체의 합성은 식품공전 (보건복지부, 1996)에 따라 전처리한 후 시험용액으로 하였다. 기기 분석은 표준용액 및 시험용액 1 μ 씩을 GC(Hewlett-Packard 5890 series II, Hewlett Packard, U.S.A.)에 주입하여 얻은 chromatogram을 peak 면적법으로 계산하여 정량하였다. GC의 검출기는 ECD, 칼럼은 HP-20M(Hewlett-Packard, U.S.A., 50 m \times 0.53 mm i.d.)을 사용하였다. GC/Mass selective detector (MSD)는 Hewlett-Packard 5890 GC 와 5970 MSD 및 HP 7959B MS Chemstation을 사용하였으며 칼럼은 HP-20M(Hewlett-Packard, U.S.A., 50 m \times 0.22 mm i.d.)을 사용하였고 splitless 주입법을 이용하여 분석하였다.

결과 및 고찰

농산물중의 total bromide 잔류량

국내산 농산물인 쌀, 보리, 당근, 오이, 사과, 토마토, 호박, 피만, 멜론, 딸기, 포도, 복숭아 감자 및 셀러리의 브롬 함유량은 표1과 같다. 우리나라 국민의 주식인 쌀은 21건의 조사시료중 4건에서 최고 0.3 ppm이 검출되었고 보리가 12건중 1건이 검출되었는데 브롬 양은 국내산 농산물중에서 최고수준인 13.2ppm이었지만 시료가 순수 국내산인지는 확인되지 않았다. 셀러리는 32건의 조사시료에서 1건도 검출되지 않았다. 그 밖에 야채, 과일류는 거의 모든 시료에서 미량 검출되었다.

Hisashi등(1980)의 보고에 의하면 저자가 methyl bromide를 사용하지 않았음을 확인하고 구입한 현미 4건 중 2건에서 1 ppm과 10 ppm이 검출되었고 2건에서는 검출되지 않았다고 하였다. Brown등(1979)에 의하면 methyl bromide를 처리하지 않은 보리에서 4~575 ppm, 평균 106 ppm이 검출되었고 methyl bromide를 훈증처리(34~68 m³)한 후 1년 후에 조사한 결과 120~5235 ppm, 평균 1788 ppm이 잔류되었다고 하였다. 또한 처리하지 않은 보리에서 평균 106ppm 잔류하였다. 이 밖에 methyl bromide를 처리하지 않은 딸기에서 평균 63 ppm, 야생귀리에서 평균 196 ppm 등의 잔류사실은 우리나라에서 생산된 보리 등 기타 농산물과 비교하면 훨씬 브롬의 잔류량이 높음을 알 수 있다. 우리나라의 농산물이 문헌상 외국의 농산물에 비하여 브롬의 잔류량이 낮은 것은 이 농약이 우리나라에서는 토양살충제로 허가되지 않았기 때문이 아닌가

생각된다. 수입농산물인 멜론, 키위, 레몬, 파인애플, 바나나, 오렌지, 포도의 브롬함유량은 표 2과 같다. 키위의 경우 6건중 5건에서 검출되었고 최고 잔류량은 0.59 ppm이었으며 나머지 6종의 농산물에서는 모든 시료에서 검출되었고 파인애플에서 검출된 12.8 ppm이 최고 검출량으로 나타났다. John 등(1983)의 보고에 의하면 자몽 4건에서 0.1~0.4 ppm, 평균 0.3 ppm, 오렌지는 6건의 시료에서 0.1~0.4 ppm, 평균 0.2 ppm이 검출되었다고 하였는데 이는 본 연구 결과인 자몽중 브롬의 잔류량과 같은 수준임을 알 수

Table 1. Total bromide residues in domestic samples

Food	Detection frequency ^{a)}	Range of residue (ppm)	Average residue (ppm)
Rice	4/21	ND ^{b)} ~0.3	0.04
Carrot	5/5	0.1~0.2	0.19
Cucumber	5/5	0.2~0.4	0.3
Apple	3/5	ND~0.3	0.13
Tomato	5/5	0.3~0.4	0.30
Squash	3/16	ND~13.2	2.2
Pimento	3/32	ND~13.1	1.2
Barley	1/12	ND~13.2	1.10
Melon, Kor.	4/5	ND~0.3	0.24
Strawberry	5/5	0.6~0.9	0.77
Grape	5/5	0.3~0.5	0.43

^{a)}No. of positive samplpes/ No. of analyzed samples.

^{b)}Not detected.

Table 2. Total bromide residues in imported samples

Food	Detection frequency ^{a)}	Range of residue (ppm)	Average residue (ppm)
Melon	6/6	0.3~0.4	0.3
Kiwi fruit	5/6	ND ^{b)} ~0.8	0.59
Lemon	6/6	0.5~0.9	0.65
Pineapple	6/6	2.9~12.2	8.55
Banana	6/6	0.3~0.5	0.39
Orange	6/6	0.2~0.6	0.33
Grape fruit	6/6	0.1~0.6	0.31

^{a)}No. of positive samplpes/ No. of analyzed samples.

^{b)}Not detected.

있다.

한편 영국의 농업식품성(1995)에서 검사한 자국산 및 수입산 양상치와 호도의 브롬함유량을 살펴보면 영국산 양상치 56건의 시료에서 모두 검출되었고 검출범위는 1.2~291 ppm으로 Codex의 브롬 잔류허용기준인 100 ppm을 초과한 시료가 6건에 달하고 있다. 수입산 양상치의 경우도 31건의 조사대상시료에서 모두 검출되었고 검출범위는 1.1~201 ppm이며 100 ppm을 초과하는 시료도 2건이나 되었다.

호도의 경우도 6건의 시료에서 9~75 ppm을 나타내었다. 그러나 본 연구에서 검출된 브롬의 잔류량은 우리나라와 Codex, 일본 및 호주 등 브롬잔류허용기준(식품종류에 따라 20~400 ppm)을 초과한 경우는 없었고 또한 우리나라의 식품중 브롬의 잔류실태는 영국보다 대체로 낮은 수준으로 우리나라 농산물이 더 안전함을 알 수 있었다.

Table 3. Total bromide residues in domestic spice samples

Year	Detection frequency ^{a)}	Range of residue (ppm)	Average residue(ppm)
1994	22/24	ND ^{b)} ~2.4	1.1
1995	2/37	1.0, 2.2	-
1996	11/11	0.7~37.0	12.4
1997	59/59	0.2~4.6	1.2

^{a)}No. of positive samplpes/ No. of analyzed samples.

^{b)}Not detected.

Table 4. Total bromide residues in spices before and after fumigation by methyl bromide

Spice	Total bromide residue(ppm)	
	Before fumigation	After fumigation
Pakistan dundicut chillies	22.13	0.70
Iranian cumin seed	7.46	24.67
Bulgarian wheat no.2 medium	<0.01	28.73
Egyptian peppermint	59.69	148.00
Haitian orange peel	0.60	9.62
Brazil black pepper	13.81	64.48
Indian cumin seed	21.48	26.68
Spanish aniseed	16.94	35.39
Egypt basil	19.76	272.45

스프류종의 total bromide 잔류량

우리나라에서 제조한 라면스프(건채류 포함)에 대한 브롬의 잔류량은 표3과 같다. 1994년에는 조사대상시료 24건에서 22건이 검출되었고 검출범위는 불검출~2.4 ppm, 평균 1.1 ppm이었으며 1995년은 37건의 조사대상시료 37건중 2건에서 각각 1.0, 2.2 ppm이 검출되었다. 1996년에는 조사대상시료 11건에서 모두 검출되었으며 검출범위는 0.7~37 ppm, 평균 12.4 ppm이었으며 1997년도에는 조사대상시료 59건이 모두 검출되었으며 검출범위는 0.2~37 ppm, 평균 1.2 ppm 이었다.

1996년도에 특이하게 스프류의 브롬함량이 높은 수준으로 검출되었던 것은 수입된(주로 중국) 원료를 사용하였던 것이 원인으로 추측된다.

참고로 Robert등(1985) 이 발표한 자료에 의하면 양념류에 대하여 methyl bromide 혼증 전 및 후의 브롬잔류량은 표4와 같다. 이 표에서 보는 바와 같이 혼증전의 spices류에서 최저 0.01 ppm 이하에서 최고 59.69 ppm이 검출되었고 혼증후의 spices류에서는 같은 시료에서 최저 28.73 ppm에서 최고 148.00 ppm이 검출되었다. 또한 Heuser(1970) 등과 Osborne (1989) 등의 연구결과에 의하면 밀의 경우 4 ppm 정도가 자연함유 수준이라고 주장하였다. 이와 같은 사실들을 종합 검토하면 1996년에 스프류에서 검출된 브롬 37 ppm은 외국의 예에 비추어 보아도 크게 높은 수준은 아니라고 생각된다.

Bromide 잔류에 대한 안전성 평가

외국에서 주로 농산물에 해충 방제 목적으로 사용하는 살충제인 methyl bromide는 휘발성이 비교적 강하여 살포 후 대부분 휘산되나 일부는 농산물에 잔류되므로 이를 수입하여 원료로 제조한 라면 스프 등의 조미식품에 브롬이 미량 잔류되고 있는 것은 피할 수 없는 사실이다.

스프는 쌀, 보리 등에 비하여 식품섭취량이 적으며 브롬의 예상 섭취 수준 또한 FAO/WHO에서 정한 브롬의 일일섭취허용량(ADI: 체중 1 kg당 1일 55 mg)에 미치지 못하므로 이로 인한 인체 위해 우려성은 전혀 없다고 판단되나 브롬의 잔류 수준은 줄일 수 있는 정도까지 가능한 한 저감화 시키는 것이 합당한 것으로 판단된다.

브롬의 ADI (1 mg/kg)와 우리나라 국민 평균 체중 55kg을 곱하면 우리나라 국민의 1일 브롬 섭취허용량은 55 mg이 된다. 라면스프에 의해서만 브롬을 섭취한다고 가정하여 라면스프 최고검출치인 37 ppm에 대한 안전성을 평가하면 라면스프는 보통 포장단위가 약 3 g으로 1개

섭취시 브롬 0.111 mg을 섭취하게 되므로 브롬의 1인 1일 섭취허용량의 0.2%에 해당된다.

인 용 문 헌

- Brown, A. L., R. G. Burau, R. D. Meyer, D. J. Raski, S. Wilhelm, and J. Quick (1979) Plant uptake of bromide following soil fumigation with methyl bromide. *Calia. Agric.* 33:11~13.
- Devries J. W., J. M. Broge, J. P. Schroeder, R. H. Bower, P. A. Larson, and N. M. Burns (1985) Headspace gas chromatographic method for determination of methyl bromide in food ingredients. *J. Assoc. Off. Chem.* 68 (6):1112~1116.
- Dumas T. (1982) Trapping low levels of methyl bromide in air or as residues at ambient and lower temperatures for gas chromatography. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 65(4):913~915.
- FAO/WHO (1995) Codex Alimentarius Commission, Part 1- 26, FAO/WHO.
- Fairall R. J. and K. A. Scudamore (1980) Determination of residual methyl bromide in fumigated commodities using derivative gas-liquid chromatography. *Analyst* 105:251~256.
- Greve P. A. and W. B. F. Grevenstuk (1979) Gas-liquid chromatographic determination of bromide ion in lettuce : Interlaboratory studies. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 62(5):1155~1159.
- Heuser, S.G. and K.A. Scudamore (1970) Selective determination of ionized bromide and organic bromide in foodstuffs by gas-liquid chromatography with special reference to fumigation residues. *Pestic. Sci.* 1:244~249.
- Hiroshi Momokawa, Waka Yamada, Fumiko Sato and Keiichi Sakai (1981) 食品中 總砒素の比色定量法, 食品衛生學雜誌 22(6):531~535
- Kamimura H., M. Nishijima, T. Nagayama, K. Yasuda, K. Saito, A. Ibe, H. Ushiyamam, and Y. Naoi (1980) 農産物中の總砒素分析法, 食品衛生學雜誌 21(3):214~218.
- Loovelock J. E. (1975) Natural halocarbons in the air and in the sea. *Nature* 256:193~194.

- Metheson gas data book (1980) The Metheson gas data book. East Rutherford, New Jersey, Metheson Gas products(A Division of Will Ross), vol 6, pp.361~363.
- Ministry of Agriculture Fisheries and Food (1995) Annual Report of the Working Party on Pesticide Residues, pp.13~14, London, UK.
- Osborne, B. G., G. M. Barrett, A. Laal-Khoshab, and K. H. Willis (1989) The occurrence of pesticide residues in UK home-grown and imported wheat. *Pestic. Sci.* 27:103~109.
- Reeves R. G., C. A. McDaniel, and J. H. Ford (1985) Organic and inorganic bromide residues in spices fumigated with methyl bromide. *J. Agric. Food Chem.* 33(5):780~783.
- Roughan J. A., P. A. Roughan, and J. P. G. Wilkin (1983) Modified gas-liquid chromatographic method for determining bromide/total bromine in foodstuffs and soils. *Analyst* 108:742~747.
- Ruth, J. H. (1986) Odor thresholds and irritation levels of several chemical substances ; A Review. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 47A:142~151.
- Singh, H. B., L. J. Salas, and R. E. Stiles (1983) Methyl halides in and over the Eastern Pacific(40° N-32° S). *J. Geophys.* 88:3684~3690.
- The British Crop Protection Council (1994) The Pesticide Manual, tenth edition, pp.176~177.
- The Office of the Federal Register, Nation Archives and Records Administration (1996) 40 Code of Federal Regulation Part 150 to 189, USA.
- Thier, P. and K. T. Zeumer, (1987) Manual of Pesticide Residue Analysis, Vol. 1, Bromine containing fumigants(as total inorganic bromide), Weinheim, Verlag Chemie, pp.377~381.
- West D., Government Printer (1983) Pure Food ACT, 1908 and Pure Food Regulations, 1937, Australia.
- World Health Organization (1995) Environmental Health Criteria 166, Methyl bromide, p.252.
- 日本食品衛生協會(1994) 残留農薬基準便覧, p.173.
- 농약공업협회(1997) 농약사용지침서, pp.322~323.
- 보건복지부(1996) 식품공전, p.184.
- 보건사회부(1995) 식품공전, '85~'86, p.746.

Market survey on total bromide residues in foods

Kun-Sang Park*, Moo-Ki Hong, Dong-Mi Choi, Chang-Hwan Oh, In-Gyun Hwang and Jong-Sei Park (*Department of Food Evaluation, Korea Food and Drug Administration, 5-Nok bondong, Eunpyung-ku, Seoul, 122-704, Korea*)

Abstract : To determine the amount of total bromide as 2-bromoethanol, the domestic agricultural products such as rice, barley, carrot, cucumber, apple, tomato, squash, green pepper, melon, strawberry, grape, peach, potato and celery were analyzed by GC/MSD as well as GC/ECD. The bromide was detected in most of the domestic samples and the highest bromide residue determined was 13.2 ppm in barley. The imported agricultural products including melon, kiwi, lemon, pineapple, banana, orange and grape were also analyzed for the bromide. The bromide was also detected in most of the imported ones and the highest bromide residue determined was 12.3 ppm in pineapple. In addition, the bromide residue in instant noodle spices was monitored for 4 years, recently. As results, in 1994, the bromide content was in the range of non-detection to 2.4 ppm (average 1.1 ppm) from 22 out of 24 samples; in 1995, the bromide content was 1.0 and 2.2 ppm from 2 out of 37 samples; in 1996, the bromide content was in the range of 0.7 to 37 ppm (average 12.4 ppm) from all 11 samples; and in 1997, the bromide content was in the range of 0.2 to 4.6 ppm (average 1.2 ppm) from all 59 samples. However, none of sample analyzed for the bromide was exceeded Maximum Residue Limit(s) of Korea and Codex in these survey.

* Corresponding author