

시중 유통 과채류 중의 잔류농약에 관한 연구

김영국 · 임태곤 · 박상수 · 허남철 · 홍석순
전남보건환경연구원 농약분석팀

A Study on Residual Pesticides in Commercial Fruits & Vegetables

Young-Gook Kim, Tae-Gon Lim, Sang-Su Park, Nam-Chil Heo and Suk-Soon Hong
Department of Pesticide Analysis, Chonnam Health & Environment Institute

Abstract

The 88 kinds of pesticide residues were analyzed in 12 kinds(289 samples) of fruits and vegetables brought at department store & mart in Kwangju from February to September in 1999. The detection rate of pesticide residue in 12 kinds(289 samples) of fruits and vegetables was 21.1%, and the rate exceeds standard was 5.2%. The order of highly exceed rate in fruits and vegetables were perilla leaf, lettuce, spinach and chickery. The order of pesticide which founded frequently in fruits and vegetables were procymidone, endosulfan, vinclozoline, chlorpyrifos, cypermethrin, pirimiphos-M, fenvalerate, fenarimol, and monocrotophos. And that of pesticide which exceed highly standard were procymidone, vinclozolin, endosulfan, pirimiphos-M, fenarimol, monocrotophos, etc. Eight different washing methods were compared for removal efficiencies of residual pesticides(procymidone, vinclozoline) on the perilla leaf, the lettuce, the spinach, the strawberry, and the minitomato. Residual pesticides such as procymidone and vinclozoline were removed most efficiently by ultrasonic washing.

Key words : pesticide residue, removal efficiency, ultrasonic washing

서 론

작물보호를 위해 병, 해충, 잡초등 유해생물의 방제에 사용되는 농약은 현대농업에서 없어서는 아니되는 가장 중요한 농업자재로 인식되어 왔으며 인구의 증가에 따른 농산물 수요의 증가로 농약의 생산 및 사용은 해마다 증가하고 있는 실정이다. 우리나라에서 현재 유통되고 있는 농약의 종류는 859품목인데, 이웃 일본은 우리의 6.6배인 5,657 품목, 대만은 658품목이 유통되고 있다⁽¹⁾. 한편 농약은 우리들의 생활환경을 오염시키고 생태계에 영향을 미칠 뿐만 아니라 식품에 오염·잔류된다는 점에서 식품위생, 즉 국민보건상 커다란 문제가 되기도 한다. 농약의 이러한 양면성 때문에 근래에 들어서는 그 개발 과정에서부터 병해충이나 잡초에 대한 효능뿐 아니라 인간에 대한 위해성 및

안전성 문제까지도 강조되고 있다⁽²⁾. 이러한 차원에서 우리나라 및 선진 외국에서는 식품 중 농약의 잔류 허용 기준을 설정하여 식품중 농약의 잔류량을 규제하고 있는데 우리나라의 경우 현재 202종 농약에 대하여 104종 농산물의 잔류 허용기준이 설정되어 있다⁽³⁾. 지금까지 본 실험실에서 실시한 농산물 중의 농약 잔류 실태를 조사한 결과에서도 허용기준치를 초과한 농산물들이 상당량 있었으므로 향후에도 농산물의 안전성 문제에 대한 지속적인 관심이 요구된다 하겠다. 한편, 이러한 규제는 식품중에 잔류될 수 있는 농약을 제한하여 현재의 위해를 경감시키려 하고 있지만 그 규제속에서도 제한된 허용한계 이내의 농약은 잔류될 수 있기 때문에 식품중 농약의 효율적인 제거에 대한 연구가 진행되지 않는다면 농약으로 인한 인간의 피해는 점점 증가될 수 있을 것이다. 더욱이 생식을 주로 하는 과일 채소류의 경우는 수세등에 의한 농약의 제거 방법에 관한 연구가 절실하다고 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 시중에서 유통되고 있는 과일 채소류 중의 농약 잔류 실태를 조사하여 안전성의 문제점이 있는 농산물을 파악하고자 하였으며, 아울러 잔

Corresponding author : Kim, Young-Gook, Department of Pesticide Analysis, Chonnam Health & Environment Institute, 291-1 Nongseong-Dong, Seo-Gu Kwangju, 502-201, Korea
Tel : 82-62-360-5334
Fax : 82-62-366-7413
E-mail : kyg5336@hanmail.net]

류 허용기준치 이상 검출된 농약 성분들을 제거할 수 있는 방법들에 대해 검토하였다. 또한 잔류 허용기준치 이하 검출된 농약 성분들에 대해서도 농약 안전사용기준에 고시된 농도로 인위적으로 처리하여 수세 방법에 따른 잔류 농약 제거 효과를 조사하였다.

재료 및 방법

시료

본 연구에서는 광주지역의 백화점 및 마트등에서 유통되고 있는 국내산 깻잎, 상추, 방울토마토, 썩갓, 딸기, 양배추, 시금치, 토마토, 양상추, 치커리, 포도 및 배추를 1999년 2월부터 9월에 걸쳐 총 289건을 구입하여 분석시료로 사용하였다.

시약

본 연구의 조사대상 농약은 유기염소계, 유기인계 및 피레스로이드계 등 88종의 농약으로 Riedel-de Haen 사, Dr Ehrenstorfer GmbH 사 및 Wako 사 제품을 구입하였고, 각 농약의 표준품들은 잔류농약 분석등급의 acetone 또는 n-hexane에 용해시켜 적정 농도(피레스로이드계 농약 : 3 ppm 이하, 그 밖의 농약들 : 1 ppm 이하)로 희석시켜 사용하였다. 한편 딸기와 토마토에서 기준치를 초과하지 않았지만 검출 빈도가 높았던 농약류의 인위적인 약제 처리를 위해 사용된 공시 약제는 놀란 수화제(빈클로졸린, 한국삼공) 및 프로파 수화제(프로시미돈, 전진산업)로 시중의 농약 판매점에서 구입하였다.

분석방법

각 시료에 대한 농약 잔류량 측정은 식품의약품안전청 고시 방법⁽⁴⁾에 준하여 실시하였다. 즉, 아세토니트릴을 사용한 시료 추출액은 염화나트륨을 이용하여 여과 및 분리를 시킨다음 SPE 정제를 거쳐 최종 용출액을 37°C의 회전진공농축기로 감압농축시켜 acetone 또는 n-hexane 2 ml에 녹여 GC 및 GC/MS로 분석하였다. GC는 ECD가 부착된 Varian Star 3600을 사용하였으며, column은 DB-5(30 m×0.25 mm id., 0.25 µm film thickness)을 선택하였다. 온도 program은 80°C에서 2분간 유지한 후 10°C/min 속도로 270°C까지 승온하였다. Injector와 detector의 온도는 각각 260°C와 280°C로 조정하였으며 carrier gas는 nitrogen을 1.5 ml/min 유속으로 사용하였다. 분석을 위한 시료는 1 µl를 주입하여 split ratio 1 : 50의 조건으로 분석하였다. 검

출된 농약성분의 확인을 위한 GC/MS는 VG Quattro II quadropole mass spectrometer를 사용하였으며, 시료의 이온화는 electron impact ionization(EI) 방법으로 행하고 정량적인 분석을 위해 total ion chromatogram(TIC) 및 selected ion monitoring(SIM)방법으로 질량크로마토그램을 구하였다. GC/MS 분석조건은 ionization voltage를 70 eV로 하였고, ion source temperature는 230°C로 하였다. 또한 분석을 위한 분자량의 범위는 50~550으로 설정하였고 carrier gas는 helium을 1.0 ml/min의 유속으로 사용하였으며 그 밖의 다른 조건은 GC의 분석조건과 동일하게 설정하였다.

농약 제거 시험

빈클로졸린 및 프로시미돈 약제를 농약사용 지침서⁽⁵⁾의 사용기준에 따라 물에 희석시킨 후 고시된 사용기준에 부합되도록 희석액을 조제한 후 시료를 2분간 침적시킨 후 플라스틱 바구니에 담아 표면의 물이 흐르게 하여 완전히 풍건시킨 후 다시 위의 침적, 풍건하는 과정을 2회 반복하여 인위적인 농약 처리구를 조제하였다. 한편 잔류허용기준치를 초과한 깻잎(프로시미돈 7.206 ppm 검출), 상추(빈클로졸린 6.867 ppm 검출) 및 시금치(프로시미돈 6.445 ppm, 빈클로졸린 5.045 ppm 검출)에 대해서는 실제적인 농약 처리구로 하여 아래와 같은 농약 제거 시험을 진행하였다.

- 1) 물세척에 의한 방법 : 물에 5분간 침적시킨 후 흐르는 물에 2분 수세
- 2) 우유세척에 의한 방법 : 우유를 물에 1 : 1 희석시킨 액에 5분간 침적시킨 후 흐르는 물에 2분 수세
- 3) 녹차세척 : 녹차찌꺼기 100 g을 1 L 물에 용해시킨 액에 5분간 침적시킨 후 흐르는 물에 2분 수세
- 4) 식초세척 : 식초를 이용해 pH 4로 조절한 액에 5분간 침적시킨 후 흐르는 물에 2분 수세
- 5) 소다세척 : 중탄산나트륨을 이용해 pH 8.4로 조절한 액에 5분간 침적시킨 후 흐르는 물에 2분 수세
- 6) 세제세척 : 과일·야채세척용 중성세제에 5분간 침적시킨 후 흐르는 물에 2분 수세
- 7) 락스세척 : 차아염소산나트륨 2 ml를 물 1 L에 용해시킨 액에 5분간 침적시킨 후 흐르는 물에 2분 수세
- 8) 초음파세척 : 초음파세척기(Branson 5200, USA)를 이용하여 딸기는 1분간, 상추·깻잎·시금치·토마토·포도는 2분간 초음파 처리한 후 흐르는 물에 2분 수세

결과 및 고찰

시중 유통 과채류 종의 농약 잔류 실태

"농산물 농약잔류 허용기준"⁽³⁾에 근거한 88종 농약

의 표준품을 그룹별로 분류하여 분석한 gas chromatogram들은 모두 양호하게 분리되었다(Table 1, Fig. 1-6). 이러한 잔류농약 다성분 동시분석법을 이용하여 광주시내 백화점 및 마트 등에서 유통되어지는 12종 과

Table 1. Group of pesticide standard mixture for quantitative analysis

Group1(n=16)	Rt(min)	Conc.(ppm)	Group4(n=16)	Rt(min)	Conc.(ppm)
β-BHC	17.958	0.880	Triflualin	14.281	1.080
Dimethoate	18.420	2.780	Diazinon	17.387	5.092
Vinclozolin	18.540	0.584	Etrimphos	17.972	10.224
Aldrin	19.417	0.198	Alachlor	18.936	2.086
Malathion	19.944	3.440	Chlorpyrifos	19.838	0.502
Tolyfluamide	21.257	0.888	Penconazole	20.640	0.990
Oxyfluorfen	21.466	0.890	Procymidone	21.086	2.916
Dieldrin	22.245	0.280	Oxadiazone	21.368	0.808
Folpet	22.459	1.440	Methidathion	22.530	2.142
Endrin	23.693	0.300	Chlorbenzilate	22.654	4.922
Endosulfan-sulfate	25.210	0.720	Bifenthrin	24.374	1.090
Captafol	27.693	1.630	Iprodion	25.515	1.090
Tetradifon(I.S)	28.555	1.008	Edifenphos	25.855	2.040
Permethrin	30.918, 31.366	5.580	Tetradifon(I.S)	28.548	1.008
Fenvalerate	41.007, 42.667	3.660	Pyrozophos	29.630	4.066
Deltamethrin	49.318	2.968	Prochloraz	32.249	1.500
Group2(n=16)	Rt(min)	Conc.(ppm)	Group5(n=14)	Rt(min)	Conc.(ppm)
Ethalfuralin	14.271	1.152	Mevinphos	13.412	3.920
Quintozen	17.430	0.288	Ethoprophos	15.744	3.960
Heptachlor	18.595	0.298	Metolachlor	19.659	4.114
δ-BHC	18.830	0.209	Thiobencarb	19.958	16.000
Parathion-M	19.432	1.470	Triflumizole	20.223	1.200
Parathion	19.972	1.596	Chlorfenvinfos	21.000	1.022
Bromacil	20.793	0.980	Palobutrazol	21.249	20.000
DDE	21.336	0.415	Carboxin	21.592	10.900
Phenthoate	21.608	1.430	Profenofos	22.121	0.608
DDD	22.519	0.688	Fenpropathrin	25.772	1.030
β-Endosulfan	23.726	0.300	Tetradifon(I.S)	28.527	1.008
Carbophenothion	24.295	0.800	Phosalone	28.798	1.536
Methoxychlor	27.601	1.620	Phosmet	29.561	1.960
Tetradifon(I.S)	28.515	1.008	Azinphos-M	32.695	1.920
Cyfluthrin	32.386, 32.621 41.007, 42.667	3.152	Group6(n=17)	Rt(min)	Conc.(ppm)
Fluralinate	37.283, 37.879	3.002	Metoburomuron	9.621	0.800
Group3(n=15)	Rt(min)	Conc.(ppm)	Diuron	10.634	3.080
α-BHC	16.815	0.200	Nitrapyrin	13.823	0.816
γ-BHC	17.799	0.324	Thiometon	17.205	10.160
Chlorpyrifos-M	19.182	0.536	Dichloran	17.622	1.504
Triadimethon	19.686	0.948	Chlorothalonil	18.617	0.394
Fenitrothion	19.980	1.025	Tolcofos-M	19.578	1.202
Pendimethalin	20.358	1.288	Metribuzinel	19.890	1.000
α-Endosulfan	21.478	0.312	Dichloflumamid	20.324	0.505
Imazalil	22.133	1.032	Hexaconazole	21.667	1.000
Captan	22.352	1.134	Chinomethionate	22.040	1.000
Ethion	23.465	1.234	Myclobutanil	22.567	1.500
DDT	24.252	0.608	Diclofop-M	24.867	2.900
EPN	27.228	1.000	Bromopropylate	25.767	2.120
Tetradifon(I.S)	28.523	1.008	Cyhalothrin	26.559	1.000
Fenarimol	31.313	1.062	Tetradofpon(I.S)	28.554	1.008
Cypermethrin	34.642, 35.006 35.534	3.26	Prochloraz	32.253	4.028

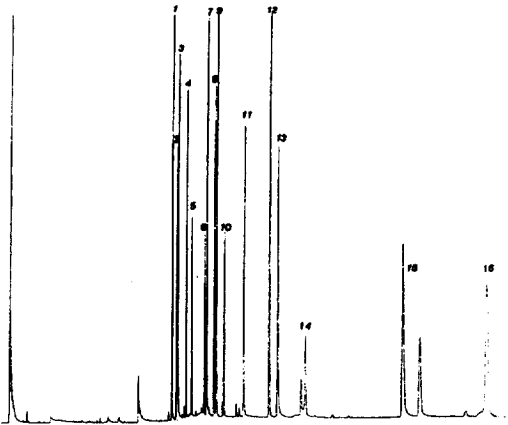


Fig. 1. Group 1 standard pesticide chromatogram by ECD.

1: β -BHC, 2: Dimethoate, 3: Vinclozolin, 4: Aldrin, 5: Malathion, 6: Tolyfluamide, 7: Oyf fluorfen, 8: Dieldrin, 9: Folpet, 10: Endrin, 11: Endosulfan-sulfate, 12: Captafol, 13: Tetradifon, 14: Permethrin, 15: Fenvalerate, 16: Deltamethrin

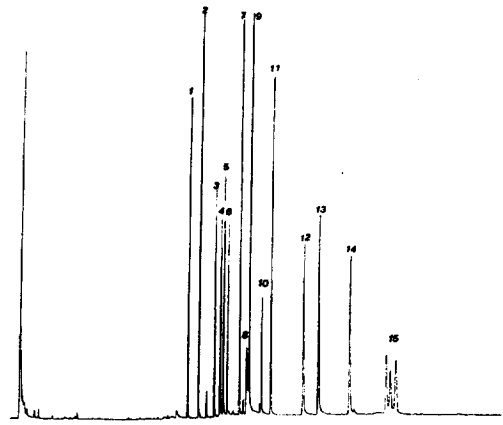


Fig. 3. Group 3 standard pesticide chromatogram by ECD.

1: α -BHC, 2: γ -BHC, 3: Chlorpyfos-M, 4: Triadimethon, 5: Fenitrothion, 6: Pendimethalin, 7: α -Endosulfan, 8: Imazalil, 9: Captan, 10: Ethion, 11: DDT, 12: EPN, 13: Tetradifon, 14: Fenanimol, 15: Cypermethrin

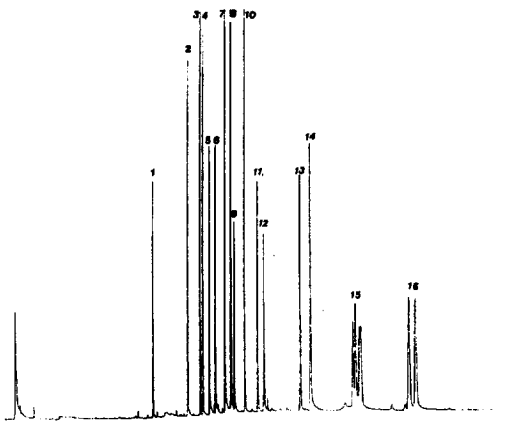


Fig. 2. Group 2 standard pesticide chromatogram by ECD.

1: Ethalfuralin, 2: Quintozene, 3: Heptachlor, 4: δ -BHC, 5: Parathion-M, 6: Parathion, 7: Bromacil, 8: DDE, 9: Phenthoate, 10: DDD, 11: β -Endosulfan, 12: Carbophenothion, 13: Methoxychlor, 14: Tetradifon, 15: Cyfluthrin, 16: Fluralinate

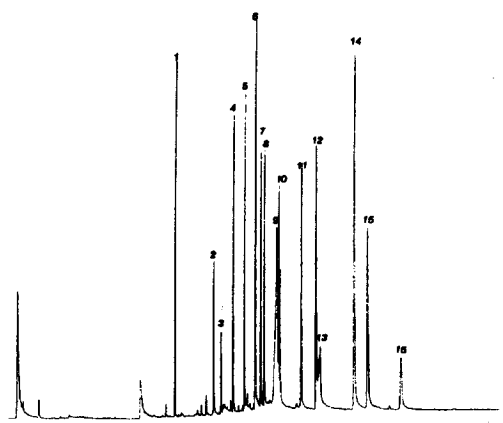


Fig. 4. Group 4 standard pesticide chromatogram by ECD.

1: Triflualin, 2: Diazinon, 3: Etrimfos, 4: Alachlor, 5: Chlorpyrifos, 6: Penconazole, 7: Procymidone, 8: Oxadiazone, 9: Methidathion, 10: Chlorbenzilate, 11: Bifenthrin, 12: Iprodion, 13: Edifenphos, 14: Tetradifon, 15: Pyrozophos, 16: Prochloraz

일·채소류 289건에 대한 농약 잔류량을 조사한 결과는 Table 2와 같다. 총 289건의 시료를 분석한 결과 61건에서 잔류농약이 검출되어 21.1%의 검출율을 나타내었다. 농산물별로 살펴보면 딸기의 경우 농약의 검출율이 62.5%로 가장 높았으며, 갯잎(60.0%), 포도(45.8%), 방울토마토(45.8%), 시금치(29.2%), 상추(20.8%), 및 치커리(4.2%) 순이었으며, 배추나 양상치, 양배추, 토마토 및 쑥갓에서는 농약이 검출되지 않았

다. 실험대상 농산물중 검출율이 높았던 딸기와 갯잎의 gas chromatogram은 Fig. 7 및 Fig. 8에서의 같이 분석대상 농약을 양호하게 분리함을 알수 있었다. 총 289건의 시료 중 15건이 잔류농약 허용 기준치를 초과한 부적합 농산물로 판정되었으며 부적합율은 5.2%로 나타났다. 부적합율은 갯잎이 28%로 가장 높았으며, 상추(16.7%), 시금치(12.5%) 및 치커리(4.2%) 순이었다. 농약 검출율이 매우 높았던 딸기나 포도, 방울

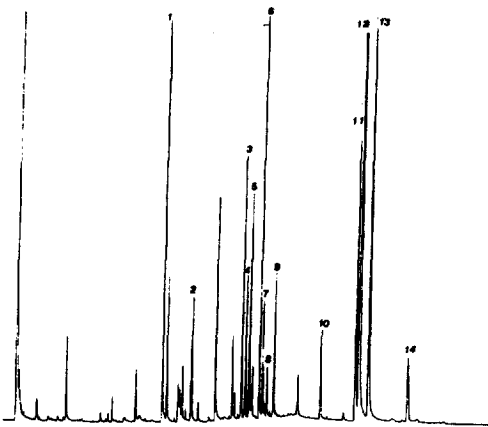


Fig. 5. Group 5 standard pesticide chromatogram by ECD.

1: Mevinphos, 2: Ethoprophos, 3: Metolachlor, 4: Thiobencarb, 5: Triflumizole, 6: Chlorfenvinfos, 7: Paclbutrazol, 8: Carboxin, 9: Profenofos, 10: Fenpropathrin, 11: Tetradifon, 12: Phosalone, 13: Phosmet, 14: Azinphos-M

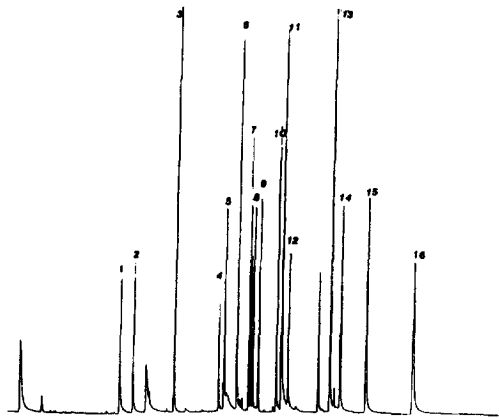


Fig. 6. Group 6 standard pesticide chromatogram by ECD.

1: Metoburomuron, 2: Diuron, 3: Nitrapyrin, 4: Thiometon, 5: Dichloran, 6: Chiorothalonil, 7: Tolclofos-M, 8: Metribuzine, 9: Dichlofluamid, 10: Hexaconazole, 11: Chinomethionate, 12: Myclobutanil, 13: Diclofop-methyl, 14: Bromopropylate, 15: Cyhalothrin, 16: Tetradifon, 17: Prochloraz

Table 2. Pesticide residues in domestic vegetables and fruits in 1999

Sample	Total No. of sample	Samples with residues found(%)	Sample No. of excess MRL(%)	Pesticide residue : ppm(MRL ¹⁾ value, ppm)
perilla leaf	25	15(60.0)	7(28.0)	procymidone : 0.15, 0.19, 0.50, 0.54, 0.57, 3.25, 5.11, 7.20, 7.86, 15.11, 20.2, 22.65(5.0) endosulfan : 0.10, 0.23, 0.35, 3.01,(1.0) cypermethrin : 0.22, 0.23(5.0) pirimiphos-M : 2.63(1.0) fenvalerate : 0.134(5.0)
lettuce	24	5(20.8)	4(16.7)	vinclozoline : 0.51, 6.86, 8.83(2.0) procymidone : 0.95, 1.50, 6.80(5.0) fenarimol : 2.24(0.1)
mini-tomato	24	11(45.8)	0	procymidone : 0.01, 0.03, 0.04, 0.09, 0.20, 0.69(5.0) vinclozoline : 0.01, 0.02, 0.03, 0.28(3.0) endosulfan : 0.02(0.5)
crown daisy	24	0	0	
strawberry	24	15(62.5)	0	endosulfan : 0.004, 0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.08, 0.12, 0.13(2.0) procymidone : 0.01, 0.85, 1.54(10.0)
western cabbage	24	0	0	
spinach	24	7(29.2)	3(12.5)	procymidone : 0.12, 0.52, 0.69, 21.61, 26.05(5.0) vinclozoline : 6.84(1.0) endosulfan : 0.05, 0.08, 0.13(1.0)
tomato	24	0	0	
western lettuce	24	0	0	
chicory	24	1(4.2)	1(4.2)	monocrotophos : 1.85(0.2)
cabbage	24	0	0	
grape	24	11(45.8)	0	procymidone : 0.03, 0.06, 0.07, 0.10, 0.34, 0.47(5.0) chlorpyrifos : 0.005, 0.01, 0.03, 0.05(1.0) vinclozoline : 0.002, 0.01(5.0) endosulfan : 0.01, 0.07(1.0)

¹⁾MRL: Maximum Residue Limit

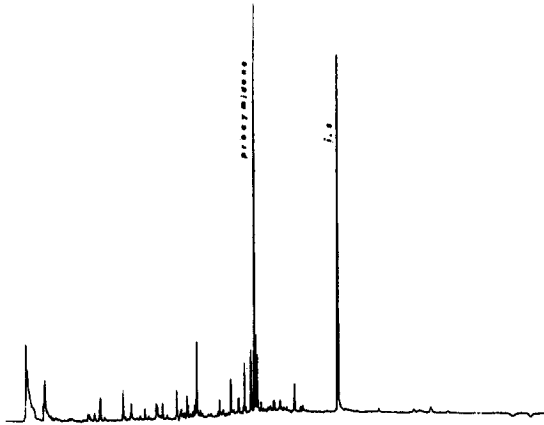


Fig. 7. Gas Chromatogram for extract from perilla leaf by ECD.

토마토 등이 부적합 건수가 없었던 이유는 이들 농산물의 잔류농약 허용 기준(procymidone : 포도-5.0 ppm, 방울토마토-5.0 ppm, 딸기-10.0 ppm/vinclozoline : 포도-5.0 ppm, 방울토마토-3.0 ppm, 딸기-10.0 ppm)이 너무 높게 설정되어 있기 때문인 것으로 사료되며, 갯잎에서

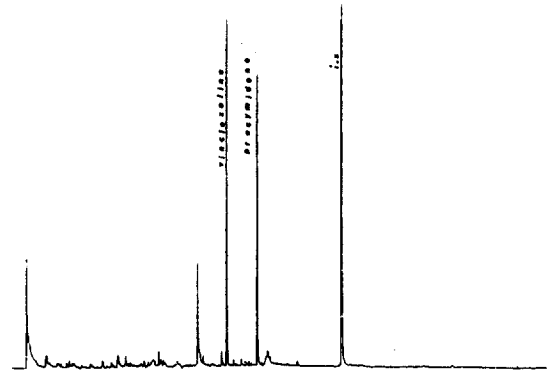


Fig. 8. Gas chromatogram for extract from strawberry by ECD.

특히 부적합율이 높은 이유는 재배면적이 적은 농산물에 대하여 농약의 안전사용기준이 설정되어 있지 않기 때문이며 또한 생산자의 농약안전 사용에 대한 인식부족이 주 요인으로 작용한 것으로 판단된다. 농약의 검출빈도는 procymidone이 35회로 가장 많았으며, endosulfan 18회, vinclozoline 10회, chloropyrifos 4회,

Table 3. Removal of procymidone from perilla leaf by washing

Methods	Procymidone(ppm)		
	Residue amount	Removal efficiency ¹⁾	Washing index ²⁾
Before washing	7.206	-	-
Water washing	2.413	66.5	100
Milk washing	1.974	72.6	109.2
Green tea washing	1.658	77.0	115.8
Vinegar washing	2.591	64.0	96.2
Sodium bicarbonate washing	2.541	64.7	97.3
Detergent washing	2.450	66.0	99.2
Sodium hypochlorite washing	2.589	64.1	96.4
Ultrasonic washing	1.074	85.1	128.0

¹⁾RE(%) = [1-(residues after washing(ppm))/(residues before washing(ppm))] \times 100

²⁾WI(%) = (RE of other reducer washing(%))/(RE of water washing(%)) \times 100

Table 4. Removal of vinclozoline from lettuce by washing

Methods	Vinclozoline(ppm)		
	Residue amount	Removal efficiency ¹⁾	Washing index ²⁾
Before washing	6.867	-	-
Water washing	1.738	74.7	100
Milk washing	1.325	80.7	108.0
Green tea washing	1.058	84.6	113.3
Vinegar washing	1.892	72.4	96.9
Sodium bicarbonate washing	1.708	75.1	100.5
Detergent washing	1.750	74.5	99.7
Sodium hypochlorite washing	2.023	70.5	94.4
Ultrasonic washing	0.625	90.9	121.7

¹⁾RE(%) = [1-(residues after washing(ppm))/(residues before washing(ppm))] \times 100

²⁾WI(%) = (RE of other reducer washing(%))/(RE of water washing(%)) \times 100

Table 5. Removal of procymidone & vinclozolin from spinach by washing

Methods	Procymidone(ppm)			Vinclozoline(ppm)		
	Residue amount	Removal efficiency ¹⁾	Washing index ²⁾	Residue amount	Removal efficiency	Washing index
Before washing	6.445	-	-	5.045	-	-
Water washing	2.977	53.8	100	1.849	63.3	100
Milk washing	2.335	63.8	118.6	1.688	66.5	105.1
Green tea washing	2.438	62.2	115.6	1.746	65.4	103.3
Vinegar washing	2.019	68.7	127.6	1.307	74.1	117.1
Sodium bicarbonate washing	3.022	53.1	98.5	1.902	62.3	98.4
Detergent washing	2.961	54.1	100.6	1.944	61.5	97.2
Sodium hypochlorite washing	3.054	52.6	97.8	2.048	59.4	93.8
Ultrasonic washing	1.093	83.0	154.3	0.538	89.3	141.1

¹⁾RE(%) = [1-(residues after washing(ppm))/(residues before washing(ppm))] \times 100

²⁾WI(%) = (RE of other reducer washing(%))/(RE of water washing(%)) \times 100

Table 6. Removal of procymidone & vinclozolin from strawberry by washing

Methods	Procymidone(ppm)			Vinclozoline(ppm)		
	Residue amount	Removal efficiency ¹⁾	Washing index ²⁾	Residue amount	Removal efficiency	Washing index
Before washing	8.768	-	-	5.064	-	-
Water washing	3.854	56.0	100	2.425	52.1	100
Milk washing	2.630	70.0	125	1.812	64.2	123.2
Green tea washing	2.380	72.9	130.2	1.447	71.4	137.0
Vinegar washing	2.048	76.6	136.8	1.370	72.9	124.8
Sodium bicarbonate washing	2.800	68.1	121.6	1.823	64.0	122.8
Detergent washing	3.169	63.9	114.1	1.760	65.2	125.1
Sodium hypochlorite washing	3.355	61.7	110.2	1.949	61.5	118.0
Ultrasonic washing	1.326	84.9	151.6	0.825	83.7	160.7

¹⁾RE(%) = [1-(residues after washing(ppm))/(residues before washing(ppm))] \times 100

²⁾WI(%) = (RE of other reducer washing(%))/(RE of water washing(%)) \times 100

cypermethrin 2회의 순이었으며 그밖에 pirimiphos-M, fenvalerate, fenarimol 및 monocrotophos 등이 1회씩 검출되었다. 또한 허용기준을 초과한 농약성분은 procymidone(9회), vinclozoline(3회), endosulfan(1회), pirimiphos-M(1회), fenarimol(1회), monocrotophos(1회) 등의 순으로 나타났다. 지금까지 본 실험실에서 잔류 농약 모니터링 조사사업을 한 결과⁽⁶⁻⁹⁾에서도 곡류나 서류보다는 야채류 및 과실류에서의 농약 검출율이 높았음을 알 수 있다. 한편 Willy 등은 벨기에에서 유통되는 과일, 야채등을 '91년에서 '93년 사이 3,698건의 시료를 분석한 결과 잔류농약 검출율은 엽경채소류 68.7%, 기타 채소류 27.7%, 과실류 48.6%로 검출되었다고 보고⁽¹⁰⁾하였는 바 외국 역시 엽경채소류 및 과일류에서의 높은 농약 검출율은 우리나라의 경우와 유사한 것으로 판단된다.

수세 방법에 따른 잔류 농약 제거 효과

시중 유통 과채류 중의 농약 잔류 실태를 조사한 결과 기준치를 초과했던 깻잎, 상추 및 시금치에 대한

농약제거 효과 시험을 수행한 결과는 Table 3, 4 및 5와 같다. 통상적인 물수세 방법에서의 procymidone 과 vinclozoline의 제거율은 53.8~74.7%을 보였는데, 상추의 경우가 깻잎이나 시금치에 비해 수세 효과가 다소 좋음을 알 수 있었다. 이와 같이 깻잎, 상추, 시금치 등의 세정효율에 차이가 생기는 이유는 각 시료가 가지고 있는 cuticle 왁스 조성등의 외피조직의 특징⁽¹¹⁾과 표면적의 차이 때문일 것으로 생각 되는데, 이는 과채류의 종류에 따라 다양한 표면 활성부위의 차이가 생기기 때문에 세정에 사용된 연성세제의 잔류량도 서로 다르게 나타난다는 Tsuchiya 등⁽¹²⁾의 보고와 세정에 의한 잔류농약의 경감은 농약이 가진 화학적 성질, 농산물의 특성, 그리고 세정의 시간과 방법에 따라 크게 달라진다는 Elkins⁽¹³⁾의 보고를 통해서도 알 수 있었다.

Table 3, 4 및 5에서 보여준 것처럼 초음파 수세 방법이 세정지수가 121.7~154.3으로 가장 높았으며 녹차 수세 방법(103.3~115.6) 및 우유 수세방법(105.1~118.6)만이 농약 제거 효과가 다소 있었을 뿐 나머지 수세 방법은 거의 농약제거 효과가 없음을 알 수 있었다.

Table 7. Removal of procymidone & vinclozolin from mini-tomato by washing

Methods	Procymidone(ppm)			Vinclozoline(ppm)		
	Residue amount	Removal efficiency ¹⁾	Washing index ²⁾	Residue amount	Removal efficiency	Washing index
Before washing	4.211	-	-	3.822	-	-
Water washing	1.754	58.3	100	1.745	54.3	100
Milk washing	1.236	70.6	121.1	1.541	59.7	109.9
Green tea washing	1.183	71.9	123.3	1.327	65.3	120.2
Vinegar washing	0.935	77.8	133.4	1.009	73.6	135.5
Sodium bicarbonate washing	1.591	62.2	106.7	1.503	60.7	111.8
Detergent washing	1.543	63.4	108.7	1.665	56.4	103.9
Sodium hypochlorite washing	1.652	60.8	104.3	1.733	54.7	100.7
Ultrasonic washing	0.656	84.4	144.8	0.644	83.1	153.1

¹⁾RE(%) = [1-(residues after washing(ppm))/(residues before washing(ppm))] \times 100

²⁾WI(%) = (RE of other reducer washing(%))/(RE of water washing(%)) \times 100

이같은 결과로 볼 때 빈클로졸린 등과 같은 침투이행성이 있는 농약이 엽경채소류에 살포되었다면, 생식하기 전에 초음파 수세방법을 해주는 것이 농약이 오염된 농산물로부터 소비자 피해를 최소화 시킬수 있는 바람직한 방법일 것으로 판단되어 진다.

한편 딸기 및 방울토마토에 procymidone과 vinclozoline을 인위적으로 침적시켜 농약제거 효과 시험을 수행한 결과는 Table 6 및 7과 같다. 8가지 수세 방법 가운데 초음파 수세방법이 83.1~84.9%의 제거율(세정지수 : 144.8~160.7)을 보여 가장 높은 제거 효과가 있었으며, 그다음으로 식초 수세(124.8~136.8), 녹차 수세(120.2~137.0), 우유 수세(109.9~125), 중성세제 수세(103.9~125.1), 중탄산소다 수세(106.7~122.8), 락스 수세(100.7~118.0) 및 물 수세(100)순이었다. 따라서 일반 가정에서 딸기나 방울토마토등을 섭취할 때 기존의 물 수세 방법 대신 pH 4 정도의 식초용액이나 녹차 용액에 담근 뒤 수세하는 방법이 보다 바람직 할 것으로 사료된다.

요 약

1999년도 2월부터 9월까지 광주 시내 백화점 및 마트 등지에서 유통되고 있는 과채류 12종, 총 289건에 대한 88종 농약의 잔류량을 분석하였다. 289건의 과채류중 21.1%에서 잔류농약이 검출되었고, 5.2%가 잔류농약 허용기준치를 초과하였으며, 부적합율이 높았던 과채류는 깻잎, 상추, 시금치, 치커리 등의 순으로 나타났다. 과채류에 사용빈도가 높았던 농약은 프로시미돈, 엔도설판, 빈클로졸린, 클로로피리포스, 싸이퍼메스린, 피리미포스메칠, 펜발러레이트, 페나리몰, 모노크로토포스 등의 순으로 나타난 반면, 허용기준을 초과한

농약성분은 프로시미돈, 빈클로졸린, 엔도설판, 피리미포스메칠, 페나리몰, 모노크로토포스 등의 순으로 나타났다. 또한 깻잎, 상추, 시금치, 딸기 및 방울토마토 등과 같은 과채류에서 안전성에 문제가 되는 프로시미돈 및 빈클로졸린 농약 등의 제거 효과를 측정하기 위해 8가지 세정 방법을 사용하였다. 이들 세정 방법을 비교한 결과 초음파 세정법이 프로시미돈 및 빈클로졸린 농약의 제거에 가장 효과적 이었다.

문 헌

1. National Institute of Agricultural Science and Technology. Safety of Pesticides being Used in Korea (1999)
2. Hirohiko, Y., Hiroshi, S., Takaki, S., Fumio, K., Nobuyoshi, M. and Shunji, H. Safety assessment for agricultural chemicals: recent progress and prospect. J. of Nippon Food Hygien 34(2): 95-113 (1993)
3. The Korea Food & Drug Safety Administration. The Code of Food (1996)
4. The Korea Food & Drug Safety Administration. Official Document of Food Administration 65450-311. The Rapid Identification and Quantification of Pesticides (1998)
5. The Association of Pesticide Industry. The Guiding Principle in Use of Pesticides, pp. 202-340. Samjeong Press, Seoul (1993)
6. Park, J.H., Kim, S.C., Park, J.T., Kim, Y.G., Song, B.J., Oh, K.S., Lim, H.C., Jeong, E.J. and Park, S.S. Survey on the pesticide residues of agricultural products in chonnam province. J. Health and Environment Research of Chonnam 5: 77-92 (1993)
7. Park, J.T., Kim, Y.G., Im, T.G., Oh, K.S., Kim, J.I. and Lim, H.C. A survey on the carbamate pesticide residues in domestic and imported crops in chollanam-do. J. Health and Environment Research of Chonnam 7, 95-114 (1995)
8. Park, J.T. Kim, Y.G., Im, T.G., Oh, K.S., Kim, J.I. and

- Lim, H.C. Survey on the pesticides residues of agricultural products. *J. Health and Environment of Chonnam* 7: 115-132 (1995)
9. Park, J.T. Kim, Y.G., Kang, K.S., Im, T.G., Song, B.J., Lim, H.C. and Park, B.J. A survey on the pesticide residues from agricultural products. *J. Health and Environment of Chonnam* 9: 82-90 (1997)
10. Hirota, K., Sumi, S.Y. and Kuwada, G. Studies on the supplement of agricultural chemicals III: on the correlation of waxy materials with penetrating power of wetting agents, and its effects upon the action of fungicides and injury. *J. Nippon Plant Pathology* 18: 33-36 (1953)
11. Yoshimi, T. and Hiroshi, M. Radiotracer studies on the active agents remained on fruit and vegetables. *J. Nippon Oil Chemistry* 24: 531-537 (1975)
12. Elkins, E.R. and Davis, D.R. Reduction of ethylenethiourea residues in canned spinach. *Hort. Science* 24: 990-992 (1989)
-
- (2000년 4월 24일 접수)