

군납 농산물 중 유기염소계 농약의 잔류량

박종고 · 윤재홍
제 3 식품 검사 대

Monitoring Program of Organochlorine Pesticide Residues in Agricultural Products Provided for the Army

Jong-Ko Park and Jae-Hong Yoon
The 3rd Food Inspection Unit

Abstract

This study was carried out for dietary safety based on the level of pesticide residues in 17 kinds of the agricultural products (apple, cabbage, cabbage kor, carrot, cucumber, pepper, onion, potato, radish, spring onion, pumpkin, lettuce, garlic, drapwort, spinach, leek, crown daisy) consumed in Kyunggi-do and Inchon-city that provided for the army. From January 1998 to December 2001, ten organochlorine pesticides in 1075 samples were analyzed by using GC-ECD. According to the results, one kind of pesticides was detected in 135(12.5%) samples, and two kinds were in 7 (5.18%). While dicofol and tetradifon was not found. Detection rate of pesticides were 9.02% for α, β -endosulfan, 2.8% for chlorothalonil, 0.46% for γ -BHC, 0.40% for chlorobenzilate, 0.33% for folpet, 0.28% for DDT, 0.15% for captafol, and 0.11% for captan. Detection ranges of pesticides were from 0.001 to 0.092 ppm for α, β -endosulfan, from 0.003 to 0.023 ppm for chlorothalonil, from 0.003 to 0.006 ppm for γ -BHC, from 0.001 to 0.003 ppm for DDT, from 0.009 to 0.095 ppm for folpet, 0.05 ppm for captan, 0.01 ppm for captafol, and 0.008 ppm for chlorobenzilate, respectively. Consequently, all detected pesticide levels in samples were below maximum residue limits(MRLs) in Korea and Codex.

Key words : Pesticide residues, organochlorine, maximum residue limits, agricultural products.

서 론

생활수준의 향상과 식품속의 조제할 수 있는 유해물질에 대한 관심은 날로 증가하는 추세이며 TV등 대중매체를 통해 얻게 되는 정보들은 때로는 과대 포장된 또는 잘못된 인식을 유발시키기도 한다. 때문에 소위 무공해 식품광고속에 나열되는 단어들이 과연 적절히 사용된 것인가에 대한 논란이 심심찮게 발생한다(1).

농산물의 생산에 있어서 농약의 사용은 병충해 및 잡초를 방제하여 농산물의 품질향상과 그 생산성을 증대시키기 위한 노력으로 농업경영에는 없어서는 안될 중요한 위치에 놓여있다(2, 3).

이러한 농약의 특성 및 공헌에도 불구하고 국민소득 향상으로 식품의 질적 향상을 추구하게 되면서 많은 사람들도 농산물의 안전성 특히 잔류농약의 위해성에 대하여 깊은 우

려를 나타내고 있다.

안전성에 대한 우려는 소비자 인식조사에서 잘 나타나고 있는데, 식품오염 물질 중 가장 문제시되는 오염물질 가운데 잔류농약, 식품첨가물, 중금속이 전체 88%에 이르고, 농약오염도에 대한 인식은 75%이상 심각한 것으로 조사되었다(4, 5)

그래서 본 연구는 유기염소계 농약의 잔류정도를 검사하여 군납 농산물의 안전성여부를 파악하고 군 장병들의 보건 위생상의 위해를 예방하기 위한 기초자료로 제공하고자 수행되었으며, 1998년 1월부터 2001년 12월까지 경기, 인천지역에 납품된 군납 농산물을 대상으로 유기염소계 10종에 대한 농약 잔류량을 분석한 결과를 보고한다.

재료 및 방법

재료

1998년 1월부터 2001년 12월까지 경기, 인천지역에 납품된 군납 농산물(사과, 양배추, 배추, 당근, 오이, 고추, 양파,

Corresponding author : Jong Ko Park, The 3rd Food Inspection Unit, Post-Office Box. 803-105, Pugaedong, Inchon 403-798, Korea
E-mail : pigfish@netsgo.com

감자, 무, 파, 호박, 상추, 마늘, 미나리, 시금치, 부추, 쪽갓) 1075건을 분석하였다. 조사대상 농약은 유기염소계 농약 10종(BHC, captafol, captan, chlorobenzilate, chlorothalonil, DDT, dicofol, endosulfan, folpet, tetradifon)을 대상으로 조사였으며, 이들 농약의 화학명 및 ADI 는 Table 1 과 같다(6).

Table 1. General information of pesticide tested

Pesticide	Chemical Name (IUPAC)	ADI (mg/kg)
BHC	1,2,3,4,5,6-Hexachlorocyclohexane	0.01
Captafol	N-(1,1,2,2-Tetrachloroethylthio)cyclohex-4-ene-1,2-dicarboximide	0.1
Captan	N-(Trichloromethylthio)cyclohex-4-ene-1,2-dicarboximide	0.1
Chloro benzilate	Ethyl 4,4-dichlorobenzilate(I)	0.02
Chloro thalonil	Ttrachloroisophthalonitrile(I)	0.03
DDT	1,1,1-Trichloro-2-bis(4-chlorophenyl)ethane; 1,1,1-trichloro-di-(4-Chlorophenyl)ethane	0.02
Dicofol	2,2,2-Trichloro-1,1-bis(4-chlorophenyl)ethanol	0.025
Endosulfan	(1,4,5,6,7,7-Hexachloro-8,9,10-trinorborn-5-en-2,3-ylenebismethylene)sulfite	0.006
Folpet	N-(Trichloromethylthio)phthalimide(I)	0.01
Tetradifon	4-Chlorophenyl 2,4,5-trichloro phenyl sulfone ; 2,4,4',5-tetra chlorodiphenyl sulfone	-

추출 및 시료액 제조

군납 농산물중 유기염소계 농약을 다음과 같은 방법으로 분석하였다. 시료의 전처리(7, 8) : 가식부를 취하여 균질화한 후 실험하였으며 즉시 실험하지 못할 경우 적당히 세절하여 냉동 보관 후 사용하였다.

시료 전처리 시료 약 0.5~1.0 kg을 균질화하고 그 중 20 g을 달아 acetone 100 mL 가하여 homogenizer에 넣고 5분간 10000 rpm으로 교반하여 여과하였다. 여과 장치로 buchmmer funnel에 여지(Toyo No. 6)을 깔고 그 위에 0.5 cm 두께로 cellite545를 습식 충전하여 흡인 여과하였다. 여액 중의 유기용매를 40℃이하 수욕조 상에서 감압 농축하여 제거하고 여액을 10% NaCl용액을 100 mL가 들어있는 250 mL 분액 여두에 씻어 넣고 dichloromethane 100 mL를 가하여 각 5분간 진탕기로 격렬하게 진탕 후 정치하여 dichloromethane층을 funnel에 sodium sulfate anhydrous를 깔고 탈수 여과하였다. 안지름이 20 mm glass column의 밑부분에 탈지양모(acetone 처리)로 가볍게 막고 1 cm 두께로 sodium sulfate anhydrous를 충전한 후 hexane 50 mL로 column 상단으로부터 유출시켜 충전 부위 상단 1 cm가 남을 때까지 유출한다.

상기의 농축 건조한 추출 시료를 소량의 hexane에 녹여 column에 옮기고 coke을 열어 시료액이 sodium sulfate anhydrous 층으로 이동하면 coke을 잠그고 column 상단이 마르기 전에 약 2 mL의 hexane으로 용기 3회 세척하여 column

에 가한 후 용출 용매 100 mL (dichloromethane 20%, hexane 80%)을 용출시킨 후 100 mL (dichloromethane 50%, hexane 49.5%, acetonitrile 0.35%)을 연속 유출하여 분당 2~3 mL의 유출 속도로 용출시켜 농축 flask에 받았다. 받은 용출 용액을 40℃이하 수욕조 상에서 rotary evaporator로 감압 농축하여 제거하고 건조한 다음 n-hexane 에 녹여서 5 mL로 맞춘 후 GC-ECD에 주입하였다.

Gas chromatograph에 의한 분석

군납 농산물에 잔류되어 있는 유기염소계 농약을 gas chromatograph로 분석하기 위하여 n-hexane으로 녹인 시료용액 1 µl를 Table 2의 조건으로 GC-ECD에 auto sampler로 주입하여 peak area로 정량 분석을 실시하였다. 즉, 0.25 µm film, capillary column DB-5를 사용하여 시험용액 주입부와 검출기 온도 250℃와 260℃를 조건으로 하였다. Carrier gas의 유량은 질소 2.5 mL/min의 조건으로 측정하였고 column oven 승온 조건은 160℃에서 시험용액을 주입하여 Table 2의 조건으로 온도를 상승시켜 260℃에서 마지막 피이크가 나올 때까지 유지하였다.

Table 2. Operating condition for gas chromatography

Gas chromatograph	Youngin 680D
Detector	Electron capture dectector (ECD)
Column	Capillary column DB-5 30 m×0.32 mm ID, 0.25 µm film
Temperatuer (°C)	Col. Temp (col.hold time)
-Column oven	160°C (2 min) ↓7°C/min 200°C (8 min) ↓3°C/min 240°C (2 min) ↓5°C/min 260°C (6 min)
Injector	Auto sampler, split mode (50:1) at 250°C
Detector	ECD at 260°C
Gas flow rate	2.5 mL/min
- Carrier gas N ₂	

결과 및 고찰

회수율 및 검출한계

본 연구를 위하여 10종 농약의 혼합 표준용액 5 mL를 잔류농약이 검출되지 않은 균질화한 시료 20 g 유기염소계 10종 농약을 넣어 회수율을 측정된 결과 농약에 따라 차이는 있으나, 82.0~98.7% 였다. 많은 종류의 농약을 동시에 분석하는 multiclass multiresidue method(다성분동시분석법)(9)를 사용하여 잔류농약을 분석할 때 회수율이 70% 이상이면 잔

류 분석 방법으로서 만족 할 만한 수준으로 평가된다(10, 11). 검출한계는 BHC, DDT, endosulfan은 각각 0.001 ppm, captafol, captan, chlorobenzilate, dicofol, chlorothalonil, folpet, tetradifon은 각각 0.003 ppm이었다.

농약의 검출 빈도

군납 농산물 17종(사과, 양배추, 배추, 당근, 오이, 고추, 양파, 감자, 무, 파, 호박, 상추, 마늘, 미나리, 시금치, 부추, 쪽갓) 중 유기염소계 10종 (BHC, captafol, captan, chlorobenzilate, chlorothalonil, DDT, dicofol, emdosulfan, folpet, tetradifon) 잔류농약 측정 결과는 총 1075건 중 농약이 검출된 군납 농산물은 135건으로 검출률은 Table 3에서 보듯이 12.5%로 나타났다. 검출률은 양파(36.7%), 감자(24.4%), 고추(14.5%), 호박(10.5%) 순이었으며, 당근이 2.6%로 가장 낮은 검출률을 보였다. Table 3과 같이 사과, 양배추, 당근, 배추, 무, 호박에서는 한 가지 농약이 검출되었고, 나머지 군납농산물 오이(2건), 감자(2건), 양파(1건), 파(1건), 고추(1건)에선 2종류의 잔류농약이 검출되었다. 그러나, 상추, 마늘, 미나리, 시금치, 쪽갓, 부추에선 1건도 농약이 검출되지 않았다.

Table 3. Detection frequency of pesticides in agricultural products

Food	Sample	Detected sample			Detection rate (%)
		2 Kinds	1 Kind	Total	
Total	1175	7	128	135	12.5
Apple	17	-	1	1	5.9
Cabbage	69	-	4	4	5.8
Cabbage Kor	24	-	2	2	8.3
Carrot	154	-	4	4	2.6
Cucumber	145	2	10	12	8.3
Pepper	76	1	10	11	14.5
Onion	158	1	57	58	36.7
Potato	135	2	31	33	24.4
Radish	71	-	2	2	2.8
Spring onion	117	1	5	6	5.1
Pumpkin	19	-	2	2	10.5
The others	90	-	-	-	-

Table 4. Dectection rate of pesticides

Pesticide	Sample	Detected sample	Detection rate (%)
Endosulfan	1051	97	9.02
Chlorothalonil	900	25	2.8
BHC	1075	5	0.46
Chlorobenzilate	248	1	0.40
Folpet	601	2	0.33
DDT	1075	3	0.28
Captafol	648	1	0.15
Captan	916	1	0.11

Table 4와 같이 유기염소계 10종의 농약 중 8종의 농약이 검출되었으며, endosulfan(9.02%), chlorothalonil(2.8%), BHC(0.46%), chlorobenzilate(0.40%), folpet(0.33%), DDT(0.28%), captafol(0.15%), captan(0.11) 순으로 차지하였다. 그러나, dicofol(1051건)와 tetradifon(208건)은 한건도 검출되지 않았다.

유기염소계 잔류량

α, β -Endosulfan는 살충제로서 1051건 중 97건이 검출되어 최대의 검출을 보였다. 최대 검출량은 고추가 0.092 ppm 검출되어 우리 나라의 잔류 허용량 1 ppm의 약 1/10의 수준을 보였다. Table 5와 같이 Codex의 허용기준치 0.1 ppm의 기준치에도 넘지 않게 검출되었다. 심등(13, 14)은 '95년 딸기와 배추에서 검출되어 범위는 0.004~0.019 ppm 평균 잔류량은 0.012 ppm. '96년 총 7건이 검출되어 검출범위는 0.004~0.051 ppm. 평균 잔류량은 0.018 ppm이었다. 그리고 황(15)은 같은 시기에 서울 강북지역 농산물에서 평균 잔류량 1.82 ppm을 보였다. 이 것은 본 실험의 최대 검출량에서는 심(13, 14)등 보다는 약간 높은 수치로 나타나고 있지만, 평균 잔류량은 Table 6에서 보듯 심등(13, 14)과는 비슷한 수치를 나타내고 있고, 황(15)은보다는 훨씬 낮은 평균 잔류량을 보이고 있다. 그리고 홍등(11)은 우리 나라 국민당 endosulfan이 2.5 $\mu\text{g/day/person}$ 에 따라 농약의 일일섭취허용량(ADI) 0.75%를 나타내어 농산물에 endosulfan이 허용기준치 이하로 들어 있음을 보이고 있다.

Table 5. Maximum residue limits (ppm) in Korea and Codex(12)

Food	Pesticide	Korea	Codex
Apple	Chlorothalonile	1.0	1.0
Cabbage	Endosulfan	1.0	2.0
Cabbage Kor	BHC	0.2	-
	Endosulfan	2.0	2.0
Carrot	BHC	0.2	-
	DDT	0.2	-
Cucumger	Chlorothalonil	1.0	5.0
	Folpet	5.0	2.0
Pepper	Endosulfan	1.0	-
	Chlorothalonil	1.0	-
Onion	Endosulfan	0.2	0.2
	Chlorothalonil	1.0	5.0
Potato	Endosulfan	0.2	0.2
	Chlorothalonil	0.1	0.1
Radish	BHC	0.2	-
	DDT	0.2	-
Spring onion	BHC	0.2	-
	Endosulfan	1.0	-
Pumpkin	Captafol	1.0	-
	Captan	5.0	-

본 연구 결과에서는 군납 농산물 중 유기염소계 농약이 많이 검출되었지만, 적정량이 모두 허용기준치 이하로 검출되어 적당한 농약을 적정치에 맞게 사용하는 것으로 판단된다. 그러나, 유기염소계 농약이 허용기준치 이하로 검출되었듯이, 앞으로 지속적인 monitoring을 통한 지속적인 검사 활동이 요구된다.

요 약

본 실험은 1998년 1월부터 2001년 12월까지 4년간 경기도와 인천지역에 납품된 군납 농산물 17종(배추, 무, 오이, 감자, 사과, 양파, 파, 양배추, 고추, 당근, 상추, 호박, 마늘, 미나리, 시금치, 썩갓, 부추)을 대상으로 유기염소계 농약 10종(BHC, captafol, captan, chlorobenzilate, chlorothalonil, DDT, dicofol, endosulfan, folpet, tetradifon)을 검사하여 군장병들의 안전성 및 보건위생상의 위해를 예방하기 위한 기초 자료로 활용하기 위하여 검사를 수행하였다. 군납 농산물 1,075건 중 유기염소계 농약이 135건(12.5%)이 검출되었으며, 그 중 2종류의 농약이 검출된 농산물은 7건으로 5.18%이었다. 군납 농산물 중 유기염소계 농약이 endosulfan(9.02%)로 가장 많이 검출되었으며, 그 뒤를 chlorothalonil(2.80%), BHC(0.46%), chlorobenzilate(0.40%), folpet(0.33%), DDT(0.28%), captafol(0.15%), captan(0.11%)으로 나타났다. dicofol과 tetradifon은 전 시료에서 검출되지 않았다. 군납 농산물에서 유기염소계 농약 10종 중 endosulfan(9.02%)외 7종이 검출되었지만, 우리 나라 잔류허용기준치와 Codex의 잔류허용기준치를 초과하는 농산물은 1건도 없었다.

참고문헌

1. 이철원, 홍무기 (1996) 식품중 잔류농약에 관한 연구. 식품의약품안전본부연보, 제1권, p.41

2. 송병훈 (1992) 우리 나라 농산물 중의 잔류농약과 안정. Kor, J, Food Hygiene. 제33권(3) p.77
3. 山本出 (1979) Pesticide Design. Soft Science INC., p.10-13
4. 이서래, 이미경 (1989) 유통식품의 안전성 현황 및 소비자 인식에 관한 연구. 한국 음식문화연구원 학술연구보고서, p.168
5. 환경청 (1982) 환경보전에 관한 국민의식 조사보고. p.168
6. 한국식품공업협회 한국식품연구소 (1993) 농약관련 참고자료, p.10-135
7. 식품의약품안전청 (2001) 농산물 중 잔류농약 시험법. 식품공전, p.654-658
8. 이영득, 이해근 (1984) 농약잔류성에 관한 연구 「농약잔류 분석법 개발연구」. 농약연구보고서, p.80-87
9. California Department of Food and Agriculture, Chemistry Laboratory Services Branch, Pesticides Residue Laboratories Multi-Residue Screen
10. 일본식품위생학회 (1993) 식품위생잡지, 34, p.333-336
11. 홍무기, 오창환, 최동미, 박건상, 황인균, 우형경, 박일경, 정선미 (1997) 식이를 통한 농약섭취량에 관한 연구. 식품의약품안전청 연보, 1, p.49-57
12. FAO/WHO (2000) Codex Alimentarius Commission, Maximum Limit for Pesticide Residue
13. 심태흠, 이태준, 유미정, 신인철, 이장균, 정의호 (1995) 식품중 농약 잔류량에 관한 조사. 강원도보건환경연구원보, 6, 57-73
14. 심태흠, 이태준, 신인철, 이태준, 한규석, 이장균 (1996) 식품중 농약 잔류량에 관한 조사. 강원도보건환경연구원보, 7, 67-74
15. 황영숙 (2000) 서울시강북지역 유통 농산물 중의 농약잔류 실태 조사(II). 서울시보건환경연구원보, 9, 153-158
16. 식품분석과 (2000) 엽경 채소류 잔류농약 오염에 관한 연구. 충청북도보건환경연구원보, 9, 11-16

(접수 2002년 1월 8일)