

Research Article



CrossMark

Open Access

사과 및 배 과수원의 토양 및 과실 중 잔류성유기염소계 농약류 잔류량 조사

임성진[†], 박정훤[†], 노진호, 이민호, 윤효인, 최근형, 류송희, 유혜진, 박병준*

농촌진흥청 국립농업과학원 화학물질안전과

Investigation of Residual Organochlorine Pesticides in Apple and Pear Orchard Soil and Fruit

Sung-Jin Lim[†], Jeong-Hwon Park[†], Jin-Ho Ro, Min-Ho Lee, Hyo-In Yoon, Geun-Hyoung Choi, Song-Hee Ryu, Hye-Jin Yu and Byung-Jun Park^{*} (Chemical Safety Division, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Wanju 55365, Korea)

Received: 3 January 2019/ Revised: 25 March 2019/ Accepted: 24 June 2019

Copyright © 2019 The Korean Society of Environmental Agriculture

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ORCID

Sung-Jin Lim

<https://orcid.org/0000-0002-9945-6176>

Jeong-Hwon Park

<https://orcid.org/0000-0002-3062-2455>

Abstract

BACKGROUND: Residual organochlorine pesticides (OCPs) are designated as persistent organic pollutants (POPs) by Stockholm Convention because they bioaccumulate through the food web, and pose a risk of causing adverse effect to human health and the environment. Apple and pear is economic crop in agriculture, and its cultivation area and yield has been increased. Therefore, we tried to investigate the OCPs residue in apple and pear orchard soils and fruits.

METHODS AND RESULTS: Extraction and clean-up method were developed using the modified QuEChERS method for residual organochlorine pesticides (ROCPs) in apple and pear orchard soil and fruits. Recovery and limit of quantitation (LOQ) of ROCPs in soil and fruits were 75.4-101.4 and 76.9-93.4%, 0.03-0.21 and 0.6-1.2 µg/kg, respectively. Detected ROCPs in apple and pear orchard soil was 2,4-DDT, 4,4-DDD, 4,4-DDE, 4,4-DDT, and endosulfan sulfate, the residues were 2.2, 1.9-48.0, 1.3-84.1, 90.6-863.1, and 11.3-239.0 µg/kg, respectively. But five pesticides in all fruit

samples were not detected.

CONCLUSION: These results showed that ROCPs residues in apple and pear orchard soil had no effect on safety of agricultural products.

Key words: Apple, Pear, Persistent organic pollutants, Residual organochlorine pesticides

서론

잔류성유기염소계 농약류(residual organochlorine pesticides, ROCPs)는 염소(Cl)를 포함하는 잔류성유기오염물질(persistent organic pollutants, POPs) 중 농약으로 사용된 성분으로, 우리나라에서는 aldrin 등 11종의 성분이 살충제로 등록되어 사용된 바 있다(Lim *et al.*, 2016a; Lim *et al.*, 2017a). 최근 우리나라 농업환경 중 시설재배지 토양, 농경지(논, 밭) 토양 및 농업용수에서 ROCPs인 dieldrin 및 endosulfan (α -endosulfan, β -endosulfan, endosulfan sulfate)류의 검출이 지속적으로 보고되고 있다(Lee *et al.*, 2015; Lim *et al.*, 2016a, 2016b, 2016c; Lim *et al.*, 2017a, 2017b).

사과(*Malus pumila*)는 분류학상 장미목 장미과에 속하는 다년생 목본식물로 향산화, 혈관계 질환, 피부 미용 등에 효과가 있는 페놀산, 케세틴, 유기산 및 비타민 C 등의 기능성 물질이 함유되어 있고, 과실로서뿐만 아니라 주스, 잼 등 다양한 식품으로 이용되고 있다(Yun *et al.*, 2007; Yang and

*Corresponding author: Byung-Jun Park

Phone: +82-63-238-3238; Fax: +82-63-238-3837

Email: bjpark@korea.kr

[†]These authors contributed equally to this work.

Ryu, 2010; Bang *et al.*, 2015). 우리나라에서 사과는 기온이 알맞고, 재배가 가능한 유효경사지가 많아 경상남도, 경상북도, 충청북도, 전라북도 등에서 33,234 ha가 재배되고 있고, 이는 전체과실 재배면적(156,435 ha)의 21.2%를 차지하고 있다(Korean Statistical Information Service, KOSIS, 2018).

배(*Pyrus pyrifolia*)는 배나무속(*Pyrus*)에 속하는 낙엽성 교목으로, 서늘한 온대지역에서 재배되며 인도 북서부, 아프카니스탄, 중국서부, 남동 유럽이 원산지로 동양계 남방형인 일본배(*Pyrus pyrifolia* N.)와 북방형인 중국배(*Pyrus ussuriensis* M.) 및 유럽계인 서양배(*Pyrus communis* L.) 등이 있고, 우리나라에서는 남방형 동양배 품종을 일본으로부터 도입하여 경기도, 충청남도, 전라남도, 경상북도 등에서 10,303 ha가 재배되고 있고, 이는 전체과실 재배면적(156,435 ha)의 6.6%를 차지하고 있다(Feron *et al.*, 1996; RDA, 2010; Ro *et al.*, 2015; KOSIS, 2018). 배는 가식율 80-82%, 수분함량 80-85%, 탄수화물 7-10%, 단백질 0.3% 내외, 지방질 0.2%, 섬유소 0.5%, 무기질은 나트륨, 칼슘, 마그네슘 함량이 75%를 차지하고 있어 강한 알칼리 식품으로 건강 지향적인 식품으로 알려져 있고, 클로로제닌산 및 아르부틴 등의 폴리페놀 화합물을 함유하고 있어 항당뇨, 항고혈압, 혈중 지질 억제 작용, 간세포 활성화 촉진 및 해독 촉진 작용, 면역 증진, 천식 억제 등 다양한 생리활성을 보유하고 있는 것으로 보고되고 있다(Choi *et al.*, 2004; An *et al.*, 2004; Hwang and Pyo, 2005; Yun *et al.*, 2006; Zhang *et al.*, 2008; Lee *et al.*, 2012; Min *et al.*, 2013).

우리나라에서 사용되다 제조 및 사용 금지된 ROCPs 중 dieldrin 및 endosulfan류가 시설재배지, 농경지 및 농업용수에서 꾸준히 검출되고 있음에도 불구하고, 과수원 토양 및 과실에 대한 ROCPs 오염실태는 조사되지 않았다. 따라서 본 연구에서는 다양한 영양성분과 기능성물질이 함유되어 있어 소비량이 많은 사과 및 배 과수원을 대상으로 ROCPs의 잔류량을 조사함으로써, 이들에 의한 과수원 오염실태를 파악하고자 하였다.

재료 및 방법

시약 및 표준품

본 연구의 조사대상 잔류성유기염소계 농약 α -hexachlorocyclohexane (α -HCH, 98.0%), β -HCH (97.7%), γ -HCH (purity 99.0%), δ -HCH (98.5%), hexachlorobenzene (99.5%), heptachlor (98.5%), heptachlor epoxide (98.5%), aldrin (99.0%), dieldrin (98.3%), endrin (99.0%), α -endosulfan (97.0%), β -endosulfan (99.5%), endosulfan sulfate (98.5%), 2,4-dichlorodiphenyldichloroethylene (DDE, 97.0%), 4,4-DDE (98.5%), 2,4-dichlorodiphenyl dichloroethane (DDD, 99.5%), 4,4-DDD (99%), 2,4-dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT, 98.0%) 및 4,4-DDT (98.0%)는 Dr. Ehrenstorfer GmbH (Augsburg,

Germany)에서 구입·사용하였다. 과수원(사과, 배) 토양 및 과실 시료 중 잔류성유기염소계 농약류의 추출 및 정제를 위한 acetone 및 acetonitrile은 Merck (Darmstadt, Germany), syringe filter (0.2 μ m), activated carbon, magnesium sulfate, sodium chloride 및 sodium citrate는 Sigma-Aldrich (Saint Louis, USA), Q-sep® quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe (QuEChERS) dispersive solid phase extraction (dSPE) tube (150 mg magnesium sulfate, 50 mg primary secondary amine (PSA), 50 mg C₁₈, 2 mL)는 Restek (Pennsylvania, USA) 제품을 구입·사용하였다.

시료채취

본 연구에서는 과수원(사과, 배) 토양 및 과실을 대상으로 잔류성유기염소계 농약류의 잔류량을 조사하고자 하였다. 사과 및 배 과수원 토양시료는 2017년 5-8월에 경상남도 등 제주도를 제외한 전국 8개도에서 각각 62 및 56점을 채취하였다. 토양은 토양시료채취기를 이용하여 10개 지점에서 10 cm 깊이로 100-200 g을 채취하여 혼합한 다음 음간하고, 이를 2 mm 체를 통과시켜 시료로 사용하였다. 과실 시료는 9-10월에 과수원 토양을 분석한 후 잔류성유기염소계 농약이 50 μ g/kg 이상으로 검출된 과수원 토양에서 재배된 과실만을 대상으로 5개 배 과수원의 10개 지점에서 각각 시료를 채취하고, 이를 믹서기로 분쇄하여 시료로 사용하였다(Lim *et al.*, 2016a, 2016b, 2016c, 2017a).

잔류성 유기염소계 농약 분석

사과 및 배 과수원 토양 중 조사대상 잔류성유기염소계 농약 19종의 잔류량 분석을 위한 전처리에는 QuEChERS 방법을 다소 변형한 방법을 사용하였고, 이를 Fig. 1에 나타냈다(Lim *et al.*, 2016a, 2016b, 2016c, 2017a, 2017b). 채취한 과수원 토양 50 g을 삼각플라스크에 칭량하고, magnesium sulfate 20 g, sodium chloride 5 g, sodium citrate 5 g을 가한 후 acetone 150 mL (100+50 mL)로 2회에 걸쳐 진탕·추출하였다. 추출액을 40°C에서 감압농축한 다음 4 mL acetonitrile으로 재 용해하고, 이중 1.5 mL를 QuEChERS dSPE Tube에 넣고 5분간 진탕한 후 3,000 rpm의 속도로 원심분리(Combi 514R, Hanil, Incheon, Korea) 하였다. Syringe filter (0.22 μ m)를 사용하여 상등액을 여과하고, gas chromatography (GC 7890, Agilent Technologies, Santa Clara, USA)-micro electron capture detector (μ ECD)를 이용하여 분석하였다(Table 1). 사과 및 배 과실 중 잔류성유기염소계 농약의 잔류량은 조사대상 농약의 사용 및 제조 금지로 더 이상 사용되지 않는 약제이므로 두 과수원의 토양을 분석한 후 검출된 성분만을 조사하였다. 사과 및 배 과실 10 g을 정확히 칭량하여 삼각플라스크에 넣은 다음 sodium chloride 1 g, sodium citrate 1 g 및 activated carbon 1 g을 첨가하고, acetone으로 2회(100+50 mL) 진탕 추출하였다. 추출액을 40°C에서 감압 농축하여 acetonitrile 4 mL로

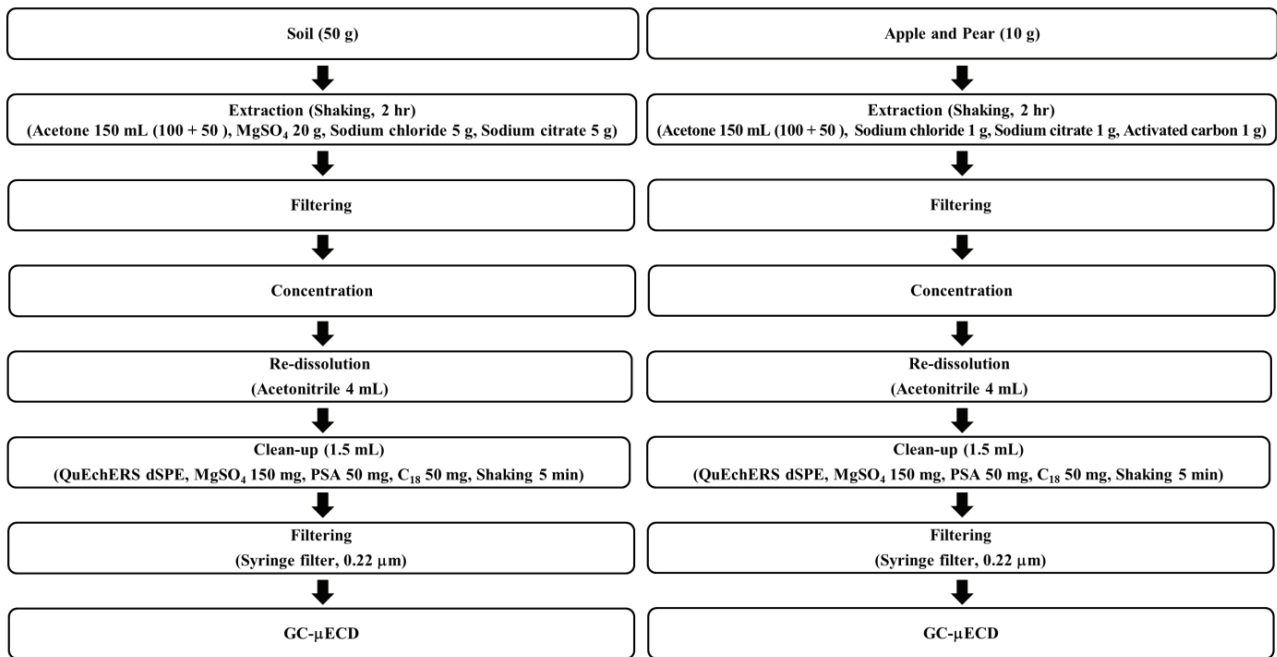


Fig. 1. Flow chart for residual organochlorine pesticides in soil (left) and fruit (right).

Table 1. Analytical conditions (GC- μ ECD) for residual organochlorine pesticides

| Items | Analytical conditions | | | |
|----------------|---|----------------------------|-----------------------|-----------------|
| Column | DB-5 MS (30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m, Agilent Technologies, Santa Clara, USA) | | | |
| Injection vol. | 1 μ L | | | |
| Inlet temp. | 250 $^{\circ}$ C | | | |
| Detector temp. | 300 $^{\circ}$ C | | | |
| | Stage | Rate ($^{\circ}$ C / min) | Temp. ($^{\circ}$ C) | Hold time (min) |
| | Initial | - | 60 | 2 |
| Oven temp. | Ramp 1 | 20 | 130 | 3 |
| | Ramp 2 | 1.5 | 210 | 4 |
| | Ramp 3 | 10 | 240 | 3 |

재 용해하고, 이중 1.5 mL를 QuEChERS dSPE Tube에 넣어 5분간 진탕한 다음 3000 rpm의 속도로 원심분리(Combi 514R, Hanil, Incheon, Korea) 하였다. Syringe filter (0.22 μ m)를 사용하여 상등액을 여과한 다음 이를 GC- μ ECD를 이용하여 분석하였다(Table 1). 또한 GC- μ ECD 분석에서 검출된 잔류성유기염소계 농약에 대해서는 GC-quadrupole time of flight (QTOF)-mass spectrometry (MS) (Pegasus HT, LECO, Michigan, USA)로 동일성분임을 재확인하였다(Table 2).

분석방법의 유효성 검증

과수원 토양 및 과실 중 잔류성유기염소계 농약 19종의 동시분석법에 대한 유효성은 각 성분의 검량선 직선성, 정량 한계(limits of quantitation, LOQ), 회수율 및 상대표준편

차(relative standard deviation, RSD)로 검증하였다(Lim *et al.*, 2016c, 2017a, 2017b). 잔류성유기염소계 농약 각 성분의 효율적인 분석을 위하여 2개의 그룹(Group I: α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH, α -endosulfan, β -endosulfan, endosulfan sulfate, endrin, 4,4-DDE 및 2,4-DDT, Group II: Aldrin, dieldrin, HCB, heptachlor, heptachlorepoide, 2,4-DDD, 2,4-DDE, 4,4-DDD 및 4,4-DDT)으로 분류하여 확인하였다(Lim *et al.*, 2016a, 2016b, 2016c, 2017a, 2017b). 잔류성유기염소계 농약 각각의 성분을 100 mL acetone에 용해하여 100 mg/L의 stock solution을 제조한 다음 각 그룹에 해당하는 성분의 stock solution을 희석 및 혼합하여 1-5000 μ g/L의 혼합표준용액을 제조하고, 이를 table 1의 기조건에서 GC- μ ECD를 사용하여 분석한 다음 검량선을 작성하였고, 검량선의 결정계수(relative coefficient, R^2)로 각

Table 2. Analytical conditions (GC-QTOF-MS) for residual organochlorine pesticides

| Items | Analytical conditions | | | |
|---------------------|--|----------------|-----------|-----------------|
| Column | RTX-5MS (30 m×0.25 mm, 0.25 μm, Restek, Pennsylvania, USA) | | | |
| Carrier gas | N2 (1.0 mL/min) | Injection vol. | 1 μL | |
| Injection mode | Splitless | Inlet temp. | 250℃ | |
| Transfer line temp. | 230℃ | Detector temp. | 300℃ | |
| | Stage | Rate (℃/min) | Temp. (℃) | Hold time (min) |
| | Initial | - | 80 | 5 |
| Oven temp. | Ramp 1 | 5 | 150 | 2 |
| | Ramp 2 | 10 | 240 | 3 |
| | Ramp 3 | 20 | 280 | 2 |
| | Scan range | 50-500 | | |
| Mass spectrometry | Voltage | 1600 V | | |
| | Ion source temp. | 300℃ | | |

성분에 대한 직선성을 확인하였다(Lim *et al.*, 2016a, 2016b, 2016c, 2017a, 2017b). 잔류성유기염소계 농약의 LOQ는 S/N비(signal to noise ratio)가 10이 되는 농도로 하여 아래의 식을 이용하여 산출하였다.

$$\text{LOQ (mg/kg)} = \frac{\text{최소검출량 (ng)} \times \text{최종재용해량 (mL)}}{\text{기기주입량 (μL)} \times \text{시료량 (g)}}$$

과수원 토양의 회수율 시험은 시험대상 농약으로 오염되지 않았음을 확인한 토양 50 g에 Group I 및 II 혼합표준용액을 각각 4 및 20 μg/kg 수준으로 처리한 다음 토양에 충분히 결합될 수 있도록 24시간 동안 암조건에 방치하고, Fig. 1의 방법으로 3회 반복·수행하였다(Lim *et al.*, 2016a). 과실 중 회수율 시험은 토양에서 검출된 endosulfan sulfate, 2,4-DDT, 4,4-DDT, 4,4-DDD 및 4,4-DDE 성분만을 대상으로 수행하였고, 사과 및 배 10 g에 토양에서 검출된 5 성분을 10 및 50 μg/kg 수준으로 처리한 다음 Fig. 1의 방법에 따라 3회 반복·수행하였다. 회수율은 각 성분의 검량선에 대입하여 산출한 농도와 첨가농도의 비로부터 구하였고, 분석기기의 실험실 내 정밀성(intermediate precision) 시험은 5회 반복하여 실시한 다음 RSD (%)로 확인하였다(SANCO/10684, 2009).

결과 및 고찰

분석방법의 유효성

조사대상 잔류성유기염소계 농약의 머무름 시간은 table 1의 분석조건에서 α-HCH 28.97, β-HCH 31.88, γ-HCH 32.49, δ-HCH 35.18, hexachloro benzene 29.71, heptachlor 40.51, heptachlor epoxide 49.05, aldrin 44.32, dieldrin 56.06, endrin 58.38, α-endosulfan 56.69, β-endosulfan 59.50, endosulfan sulfate 64.66, 2,4-DDE 52.92, 4,4-DDE

57.49, 2,4-DDD 57.49, 4,4-DDD 61.38, 2,4-DDT 61.67 및 4,4-DDT 66.01분 이었고, 각 성분의 검량선 직선성은 모두 양호($R^2, \geq 0.9991$)한 결과를 나타냈다(Fig. 2).

과수원 토양 중 잔류성유기염소계 농약의 회수율 및 RSD는 각각 75.4-101.4%와 1.0-5.2%, LOQ는 0.03-0.21 μg/kg 범위이었다(Table 3). 사과 및 배 중 잔류성유기염소계 농약의 회수율은 과수원 토양에서 검출된 2,4-DDT, 4,4-DDD, 4,4-DDE, 4,4-DDT 및 endosulfan sulfate만을 대상으로 수행하였고, 과실 중 잔류성유기염소계 농약의 회수율과 RSD는 각각 76.9-93.4%와 1.4-4.3%, LOQ는 0.6-1.2 μg/kg 범위이었다(Table 4). 이상의 잔류성유기염소계 농약에 대한 과수원 토양 및 과실의 회수율 및 RSD 결과는 EU 가이드라인의 회수율 70-120%, RSD 20% 이하의 잔류분석법 기준을 만족하였다(SANCO/10684/2009 document).

과수원 토양 중 잔류성유기염소계 농약 잔류량

제주도를 제외한 전국 8개도 사과(62지점) 및 배(56지점) 과수원 토양에서 검출된 잔류성유기염소계 농약은 조사대상 19종 성분 중 사과 과수원의 경우 2,4-DDT, 4,4-DDD, 4,4-DDE 및 endosulfan sulfate 4개 성분, 배 과수원의 경우 4,4-DDD, 4,4-DDE, 4,4-DDT 및 endosulfan sulfate 4개 성분만이 검출되었다(Table 5). 이들 4 성분의 검출범위와 검출빈도는 사과 과수원 토양의 경우 각각 2.2, 1.9, 1.3-64.9 및 11.3 μg/kg과 1.6, 1.6, 3.2 및 1.6% 이었고, 배 과수원 토양에서는 각각 90.6-863.1, 48.0, 8.0-84.1 및 239.0 μg/kg과 7.1, 1.8, 10.7 및 1.8% 이었다(Table 5).

사과 및 배 과수원 토양에서 검출된 2,4-DDT, 4,4-DDD, 4,4-DDE, 4,4-DDT 및 endosulfan sulfate 성분에 대해서는 GC-MS 질량스펙트럼의 대표적 이온분자량(m/z) 2,4-DDT 165, 235, 246, 4,4-DDD 165, 235, 237, 4,4-DDE 176, 246, 318, 4,4-DDT 165, 199, 235 및 endosulfan sulfate 272, 274, 387을 확인하여 동일성분임을 재확인하였다(Fig. 3).

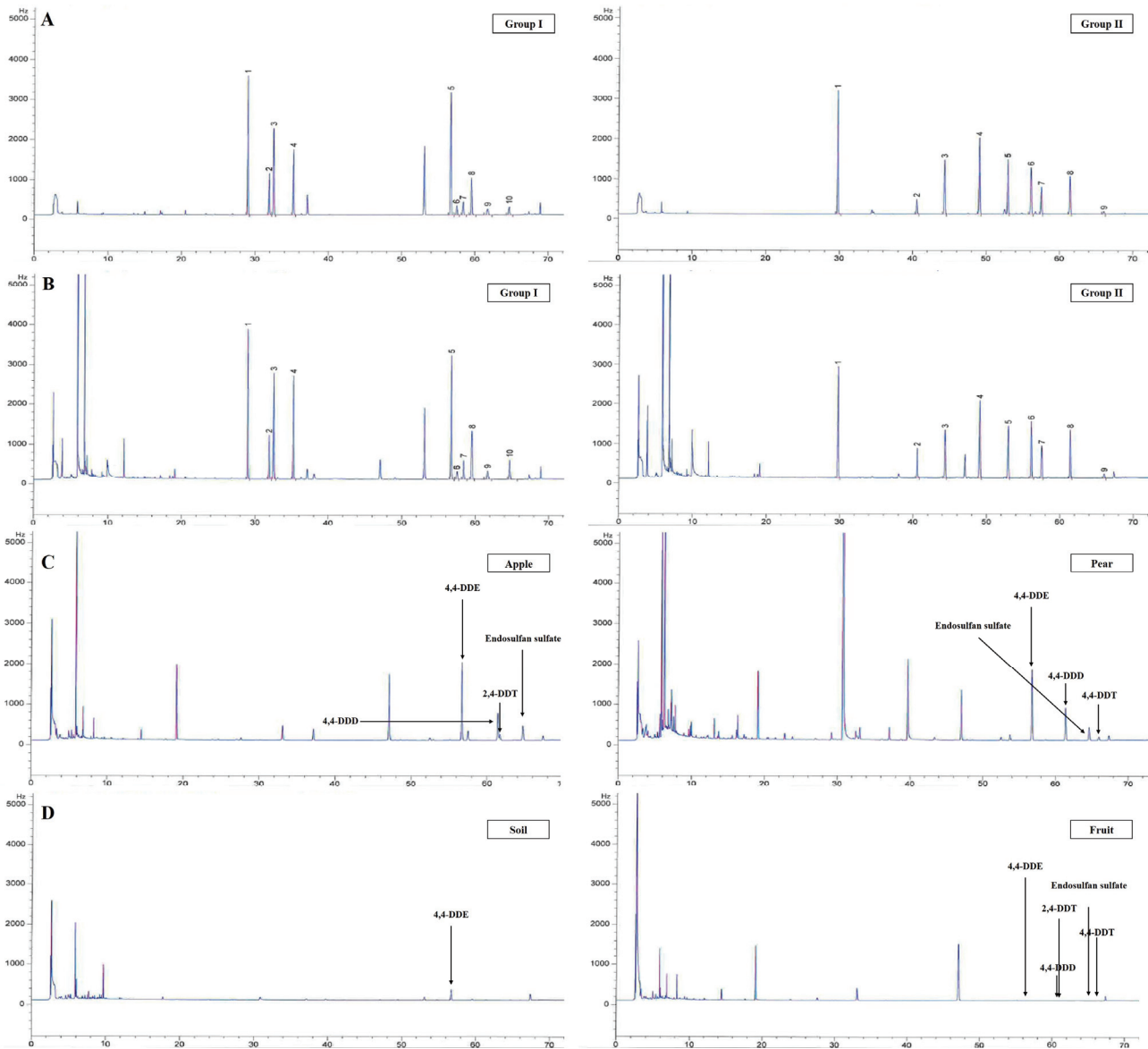


Fig. 2. Representative standard (A), recovery in soil (B), recovery in apple and pear (C), and soil and fruit sample chromatograms (D) of residual organochlorine pesticides (Group I, 1: α -HCH, 2: β -HCH, 3: γ -HCH, 4: δ -HCH, 5: α -endosulfan, 6: 4,4-DDE, 7: endrin, 8: β -endosulfan, 9: 2,4-DDT, 10: endosulfan sulfate, Group II, 1: hexachlor benzene, 2: heptachlor, 3: aldrin, 4: heptachlor epoxide, 5: 2,4-DDE, 6: dieldrin, 7: 2,4-DDD, 8: 4,4-DDD, 9: 4,4-DDT).

2011년에 POPs로 지정된 endosulfan을 포함한 잔류성유기염소계 농약류가 국내에서 제조 및 사용이 금지되었음에도 농업환경에서 꾸준히 검출되고 있다. 이들 보고에 따르면 시설재배지 토양에서 dieldrin, β -endosulfan 및 endosulfan sulfate가 각각 1.4-72.5, 0.1-78.7 및 0.0-214.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Lim *et al.*, 2016a, 2016b, 2016c), 논, 밭 농경지 토양에서 α -endosulfan, β -endosulfan 및 endosulfan sulfate가 각각 2.0-12.0, 1.2-53.1 및 2.2-329.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 수준(Lim *et al.*, 2017a), 농업용수에서 α -endosulfan, β -endosulfan 및 endosulfan sulfate가 각각 0.04-0.44, 0.01-0.55 및 0.11-1.13 $\mu\text{g}/\text{L}$ 수준(Lee *et al.*, 2015; Lim *et al.*, 2017b)이었다. 또한, 농촌진흥

청(2017)은 경상북도 경산시와 영천시 산란계 농장의 방사장 및 반경 100 m 농경지 토양에서 1971년에 농약 허가가 취소된 DDT가 0.046-0.539 mg/kg 수준으로 검출되었으나 농업용수, 식물체 및 사료에서는 검출되지 않았음을 보고한 바 있다. 본 연구의 사과 및 배 과수원 토양에서 검출된 endosulfan sulfate와 DDT 및 DDT 대사체 잔류수준은 각각 11.3-239.0과 1.9-863.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 수준으로 이전의 시설재배지, 산란계 방사장 및 농경지 토양의 잔류수준과 현저한 차이는 없었다. 반면, 이전의 시설재배지 및 농경지 토양에서는 DDT 성분이 검출되지 않았으나 본 연구의 과수원 토양, 산란계 방사장 인근 농경지에서는 검출되었다. 경산 및 영천의 산란계 농장은

Table 3. Recovery of residual organochlorine pesticides in orchard soil

| Pesticides | Recovery (%) | | LOQ ($\mu\text{g}/\text{kg}$) | RSD (%) | | |
|------------|---------------------------|----------------------------|------------------------------------|---------------------------|----------------------------|-----|
| | 4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ | 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ | | 4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ | 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ | |
| Group I | α -HCH | 84.3 \pm 2.2 | 90.4 \pm 2.6 | 0.15 | 2.6 | 2.9 |
| | β -HCH | 88.4 \pm 2.0 | 95.4 \pm 1.6 | 0.21 | 2.3 | 1.7 |
| | γ -HCH | 85.7 \pm 1.7 | 83.8 \pm 2.8 | 0.12 | 2.0 | 3.3 |
| | δ -HCH | 86.4 \pm 2.4 | 86.8 \pm 3.2 | 0.12 | 2.8 | 3.7 |
| | α -Endosulfan | 90.2 \pm 1.7 | 91.2 \pm 2.4 | 0.09 | 1.9 | 2.6 |
| | β -Endosulfan | 86.2 \pm 2.7 | 93.2 \pm 1.2 | 0.06 | 3.1 | 1.3 |
| | Endosulfan sulfate | 101.4 \pm 2.4 | 86.2 \pm 3.7 | 0.09 | 2.4 | 4.3 |
| | Endrin | 79.4 \pm 2.2 | 93.6 \pm 3.0 | 0.09 | 2.8 | 3.2 |
| | 4,4-DDE | 92.4 \pm 2.6 | 84.8 \pm 1.4 | 0.09 | 2.8 | 1.7 |
| | 2,4-DDT | 93.4 \pm 2.0 | 84.5 \pm 3.4 | 0.12 | 2.1 | 4.0 |
| Group II | Aldrin | 93.8 \pm 2.8 | 90.4 \pm 2.3 | 0.09 | 3.0 | 2.5 |
| | Dieldrin | 80.5 \pm 2.6 | 79.8 \pm 2.5 | 0.09 | 3.2 | 3.1 |
| | Hexachlorobenzene | 91.7 \pm 3.3 | 87.4 \pm 1.8 | 0.06 | 3.6 | 2.1 |
| | Heptachlor | 84.6 \pm 2.8 | 84.5 \pm 3.1 | 0.03 | 3.3 | 3.7 |
| | Heptachlorepoxyde | 82.6 \pm 2.4 | 90.4 \pm 3.6 | 0.09 | 2.9 | 4.0 |
| | 2,4-DDD | 84.2 \pm 1.3 | 75.4 \pm 3.2 | 0.09 | 1.5 | 4.2 |
| | 2,4-DDE | 91.4 \pm 0.9 | 87.2 \pm 2.4 | 0.09 | 1.0 | 2.8 |
| | 4,4-DDD | 83.5 \pm 2.2 | 92.5 \pm 3.2 | 0.24 | 2.6 | 3.5 |
| | 4,4-DDT | 88.3 \pm 1.8 | 80.6 \pm 4.2 | 0.09 | 2.0 | 5.2 |

Table 4. Recovery of endosulfan sulfate, 2,4-DDT, 4,4-DDD, 4,4-DDE, and 4,4-DDT in apple and pear

| Fruits | Pesticides | Recovery (%) | | LOQ ($\mu\text{g}/\text{kg}$) | RSD (%) | |
|--------|--------------------|----------------------------|----------------------------|------------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| | | 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ | 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ | | 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ | 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ |
| Apple | 2,4-DDT | 83.5 \pm 2.2 | 80.6 \pm 3.4 | 0.9 | 2.6 | 4.2 |
| | 4,4-DDD | 88.2 \pm 1.9 | 82.4 \pm 2.7 | 0.9 | 2.2 | 3.3 |
| | 4,4-DDE | 90.4 \pm 3.2 | 86.5 \pm 2.4 | 0.9 | 3.5 | 2.8 |
| | Endosulfan sulfate | 84.5 \pm 2.8 | 93.4 \pm 4.0 | 0.6 | 3.3 | 4.3 |
| Pear | 4,4-DDT | 82.6 \pm 2.4 | 79.3 \pm 3.3 | 1.2 | 2.9 | 4.2 |
| | 4,4-DDD | 87.8 \pm 1.8 | 80.2 \pm 2.4 | 0.9 | 2.1 | 3.0 |
| | 4,4-DDE | 76.9 \pm 2.2 | 83.4 \pm 1.2 | 0.9 | 2.9 | 1.4 |
| | Endosulfan sulfate | 92.8 \pm 2.4 | 82.7 \pm 2.2 | 0.6 | 2.6 | 2.7 |

Table 5. Residue of residual organochlorine pesticides in orchard soil

| Pesticides | Detection range ($\mu\text{g}/\text{kg}$) | Detection number (Ratio of detection, %) | |
|------------|---|--|----------|
| | | | |
| Apple | 2,4-DDT | 2.2 | 1 (1.6) |
| | 4,4-DDD | 1.9 | 1 (1.6) |
| | 4,4-DDE | 1.3-64.9 | 2 (3.2) |
| | Endosulfan sulfate | 11.3 | 1 (1.6) |
| Pear | 4,4-DDT | 90.6-863.1 | 4 (7.1) |
| | 4,4-DDD | 48.0 | 1 (1.8) |
| | 4,4-DDE | 8.0-84.1 | 6 (10.7) |
| | Endosulfan sulfate | 239.0 | 1 (1.8) |

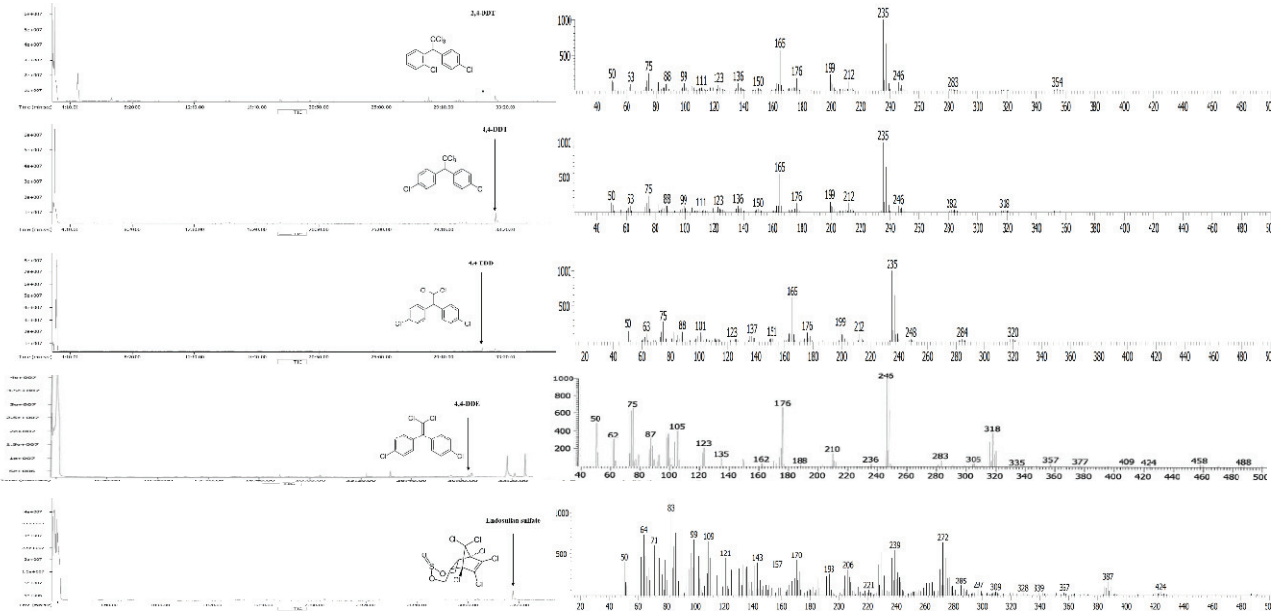


Fig. 3. GC-QTOF-MS chromatogram (left) and mass spectrum (right) of detected 2,4-DDT, 4,4-DDT, 4,4-DDD, 4,4-DDE, and endosulfan sulfate in orchard soil samples.

Table 6. Residue of residual organochlorine pesticides in apple and pear samples

| | Pesticides | Detection range (µg/kg) | Detection number (Ratio of detection, %) |
|-------|--------------------|-------------------------|--|
| Apple | 2,4-DDT | <LOQ | - |
| | 4,4-DDD | <LOQ | - |
| | 4,4-DDE | <LOQ | - |
| | Endosulfan sulfate | <LOQ | - |
| Pear | 4,4-DDT | <LOQ | - |
| | 4,4-DDD | <LOQ | - |
| | 4,4-DDE | <LOQ | - |
| | Endosulfan sulfate | <LOQ | - |

이전에 과수원이었던 곳에 설치되었고, 주변 100 m 농경지는 현재에도 과수원으로 활용되고 있어 결과적으로 과수원 토양에서만 DDT 성분이 검출된 것이라 할 수 있다. 이러한 결과는 DDT의 사용이 제한되는 1972년까지 시설재배지 토양에서 검출된 dieldrin은 10년 사용되었으나 DDT는 20년 이상 사용되었고, 토양 호기조건에서 dieldrin 및 DDT 반감기가 각각 1,400일 및 6,200일로 DDT 잔류기간이 dieldrin보다 4.4배 길고, 잔류성유기염소계 농약의 논, 밭, 과수원 등 농경지 용도 별 사용량에 관한 통계자료는 없으나 사용이 제한될 때까지 DDT는 주로 과수원에 사용되었기 때문인 것으로 판단된다(Park and Ma, 1982; PAN Pesticide Database, www.pesticideinfo.org).

사과 및 배 중 잔류성유기염소계 농약 잔류량

우리나라 식품의약품안전처(Korea Food Additives Code, 2018)는 작물별로 농약의 잔류허용기준(maximum residue

level, MRL)을 설정하여 관리하고 있다(Lim *et al.*, 2016a, 2016c, 2017a). 이에 따르면 본 연구의 과수원 토양에서 검출된 DDT의 MRL은 건삼, 곡류, 당근, 포유류고기 등 12개 식품에 대하여 2,4-DDT, 4,4-DDT, 4,4-DDE 및 4,4-DDD의 합으로 0.01-5.0 mg/kg, endosulfan의 MRL은 고추, 귀리, 근채류, 달기, 레몬, 마늘 등 30개 식품에 대하여 α-endosulfan, β-endosulfan 및 endosulfan sulfate의 합으로 0.05-0.2 mg/kg으로 설정되어 있다.

사과 및 배 과수원 토양에서 DDT 및 endosulfan이 각각 최대 863.1 및 239.0 µg/kg 수준으로 검출되었음에도 불구하고, 모든 과실(사과 및 배) 시료에서는 이들 성분이 검출되지 않았다(Table 6). 본 연구의 과실 중 DDT류 및 endosulfan류의 잔류수준으로 정량한계인 1.2 및 0.6 µg/kg를 적용한다 하더라도, 이들 두 성분에 대한 MRL이 가장 낮은 식품의 기준 0.01 및 0.05 mg/kg 보다 각각 8.3 및 83.3배 낮은 수준이었다(Table 6).

이상의 결과는 사과 및 배 과수원 토양에서 잔류성유기염소계 농약 일부 성분(2,4-DDT, 4,4-DDE, 4,4-DDD, 4,4-DDT 및 endosulfan sulfate) 이 미량으로 검출되었으나, 과실(사과 및 배)로 흡수·이행되지 않는 수준으로, 생산과실의 안전성을 위협할 만큼 우리나라 사과 및 배 과수원 토양이 조사대상 잔류성유기염소계 농약으로 오염되지 않았음을 나타냈다.

Note

The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgment

This work was carried out with the support of "Cooperative Research Program for National Institute of Agricultural Sciences (PJ01339201, PJ012600 and PJ013309)", Rural Development Administration, Republic of Korea.

References

- An, B.J., Lee, J. T., Kwak J. H., Park, J. M., Lee, J. Y., Son, J. H., Bae, J. H., & Choi, C. (2004). Biological activity of polyphenol group fraction from Korean pear peel. *Journal of Korean Society for Applied Biological Chemistry*, 47(1), 92-95.
- Bang, H. Y., Cho, S. D., Kim, D. N., & Kim, G. H. (2015). Comparison of antioxidative activities of Fuji apples parts according to production region. *Journal of Korean Society Food Science Nutrition*, 44(4), 557-563.
- Choi, H. J., Park, J. H., Han, H. S., Son, J. H., Son, G. M., & Bae J. H. (2004). Effect of polyphenol compound from Korean pear (*Pyrus pyrifolia* Nakai) on lipid metabolism. *Journal of Korean Society Food Science Nutrition*, 33, 299-304.
- Feron, G., Bonnarne, P., & Durand, A. (1996). Prospects for the microbial production of food flavours. *Trends Food Science and Technology*, 7, 285-293.
- Hwang, Y. K., & Pyo, M. Y. (2005). Effects of pear (*Pyrus pyrifolia*) methanol extracts on the proliferation and the cytokines production of mouse splenocytes. *Yakhak Hoeji*, 49, 25-29.
- Lee, H. S., Isse, T., Kawamoto, T., Woo, H. S., Kim, A. K., Park, J. Y., & Yang, M. (2012). Effects and action mechanisms of Korean pear (*Pyrus pyrifolia* cv. Shingo) on alcohol detoxification. *Phytotherapy Research*, 26(11), 1753-1758.
- Lee, H. S., Jeon, H. J., Lee, H. S., & Lee, S. E. (2015). Pesticide-originated persistent organic pollutants in agricultural waterways in Chungcheong Province, Korea. *Journal of Korean Society for Applied Biological Chemistry*, 58(4), 291-294.
- Lim, S. J., Oh, Y. T., Jo, Y. S., Ro, J. H., Choi, G. H., Yang, J. Y., & Park, B. J. (2016b). Persistent organic pollutants (POPs) residues in greenhouse soil and strawberry -Organochlorine pesticides. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 35(1), 6-14.
- Lim, S. J., Oh, Y. T., Kim, S. Y., Ro, J. H., Choi, G. H., Ryu, S. H., Kim, S. S., & Park, B. J. (2017b). Residues of organochlorine pesticides in agricultural waters and its risk assessment of aquatic creature. *Korean Journal of Pesticide Science*, 21(2), 191-197.
- Lim, S. J., Oh, Y. T., Ro, J. H., Kim, S. Y., Joo, H. G., Lee, M. H., Yoon, H. I, Choi, G. H., Ryu, S. H., & Park, B. J. (2017a). Exposure assessment of pesticide-originated persistent organic pollutants in paddy and upland soils in Korea. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 36(3), 211-216.
- Lim, S. J., Oh, Y. T., Ro, J. H., Yang, J. Y., Choi, G. H., Ryu, S. H., Moon, B. C., & Park, B. J. (2016a). Investigation of residual organochlorine pesticides in green perilla (*Perilla frutescens* var. japonica Hara) greenhouse soil and its leaves. *Korean Journal of Pesticide Science*, 20(3), 221-227.
- Lim, S. J., Oh, Y. T., Yang, J. Y., Ro, J. H., Choi, G. H., Ryu, S. H., Moon, B. C., & Park, B.J. (2016c). Development of multi-residue analysis and monitoring of persistent organic pollutants (POPs)-Used organochlorine pesticides in Korea. *Korean Journal of Pesticide Science*, 20(4), 319-325.
- Park, C. K., & Ma, Y. S. (1982) Organochlorine pesticide residues in agricultural soils-1981. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 1(1), 1-13.
- Ro, H. M., Choi, J. H., Lee, S. Y., Lee, T. K., Kim, J. S., Park, J. S., Choi, J. J., & Lee, M. J. (2015). Annual increase in carbon and nitrogen stocks of trees and soils in a Niitaka pear orchard following standard fertilization recommendations. *Korean Journal of Horticultural Science and Technology*, 33(4), 591-597.
- SANCO/10684/2009 document, Method validation and quality control procedures for pesticide residues analysis in food and feed.
- Yang, H. J., & Ryu, G. H. (2010). Preparation and Characterization of Jochung, a grain syrup, with apple. *Journal of Korean Society Food Science Nutrition*, 39(1), 132-137.
- Yun, B. C., Kim, K. Y., & Park, S. H. (2006). Effects of

- pear extracts cultured under conventional and environment-friendly conditions on cell proliferation in rat hepatocytes. *Journal of Korean Society Applied Biological Chemistry*, 49, 233-237.
- Yun, H. J., Lim, S. Y., Hur, J. M., Jeong, J. W., Yang, S. H., & Kim, D. H. (2007). Changes of functional compounds in, and texture characteristics of apples, during post-irradiation storage at different temperatures. *Korean Journal of Food Preservation*, 14, 239-246.
- Zhang, X., Lee, F. Z., & Eun, J. B. (2008). Physicochemical properties and glucose transport retarding effect of pectin from flesh of Asian pear at different growth stages. *Korean Journal of Food Science and Technology*, 40, 491-496.