

채소류에 잔류하는 유기염소제 농약의 수세와 가열처리에 따른 농도변화에 관한 연구

가락농수산물검사소 농산물검사팀

박주성 · 김복순 · 강희곤 · 장민수 · 조성자 · 이은순 · 신재영

A study on the changes of organochlorine pesticide residues by washing and heating in vegetables

Garak Agricultural Products Inspection Team

Ju-Seong Bak, Bok-Soon Kim, Hee-Gon Kang, Min-Su Chang, Sung-Ja Cho, Eun-Soon Lee, and Jae-Young Shin

Abstract

This study was carried out to investigate the effects of washing and heating treatment on 4 pesticides(chlorothalonil, chlorpyrifos, procymidone, and endosulfan) in vegetable (perilla leaf, Korean lettuce, spinach, and *Aster scaber*).

The removal rate with the neutral detergent appeared 43.6~92.1% at perilla leaf, 28.4~100% at Korean lettuce, 17.1~83.9% at spinach, and 31.9~93.0% at *Aster scaber* and the removal rate with the tap water appeared 24.0~66.3% at perilla leaf, 8.0~76.7% at Korean lettuce, 7.0~59.3% at spinach, and 20.0~62.9% at *Aster scaber*. In the case of the removal rate of each pesticide depending on washing methods, chlorpyrifos has low the removal rate in vegetables investigated. Especially, the removal rate of Korean lettuce with heat treatment was 6.5%. The removal rate of endosulfan with washing and heating treatment in vegetables was below 40%.

The removal rate of chlorothalonil and procymidone has over 50%. Especially, the removal rate of chlorothalonil by the washing with the neutral detergent in Korean lettuce was 100%.

서론

상품적으로 가치있는 농산물을 생산하기 위해서는

재배하는 과정에 농약의 사용은 필수적이다. 그러나 생산자들은 농약사용안전기준을 준수하지 않고 출하하고 있으며, 농약의 남용사례는 감소하지 않고 증가하는 추세에 있다. 따라서 사용된 많은 농약성분이 농산

물의 표면과 조직에 잔류되어 사람이 섭취시 인체에 축적되어 만성중독을 일으킬 수 있다^{1~5)}.

그러나, 농산물에 잔류된 농약은 시간이 경과함에 따라 소실된 뿐만 아니라 수세, 다듬기, 데치기, 가열 등 여러 가지 조리 및 가공처리에 의해 많은 양이 제거되므로 농산물로부터 농약의 섭취량을 보다 현실적으로 평가하기 위해서는 식품의 조리 및 가공에 의한 농약성분의 변화에 대한 연구가 절실히 요구되고 있다^{6~8)}.

농산물에 잔류하는 농약성분의 물리·화학적 변화에 관한 연구보고^{9~17)}는 다수 되어있으나 그 수가 적어 통계학적인 고찰을 이끌어 내기 힘들다. 또한 농약성분과 농산물의 종류가 다양하여 체계적인 연구가 필요하다.

따라서 본 논문은 유기인계 농약보다 잔류성이 긴 유기염소계 농약 중 검출빈도수 높은 클로로타로닐, 클로르피리포스, 프로시미돈 및 엔도설판¹⁸⁾을 선정하여 4종 농산물(깻잎, 시금치, 상추 및 취나물(Aster scaber))에 잔류된 농약성분이 세척이나 가열 등을 통해서 소실되는 과정을 조사 연구하여 효과적인 제거방법을 제시하고자 한다.

재료 및 방법

1. 재 료

1) 시료

시금치, 깻잎, 상추 및 취나물을 가락시장에서 구입하여 시료로 하였다.

2) 농약

금비라 수화제(클로로타로닐 75%, 전진산업), 더스 반 수화제(클로르피리포스 25%, 한농), 지오릭스 유제(엔도설판 35%, 미성) 및 스피렉스 수화제(프로시미돈 50%, 동방아그로)을 사용하였다.

3) 시약 및 표준품

추출과 정제에 사용된 시약은 잔류농약분석용(和光純藥(주), 일본) 용매를 사용하였으며, 기타시약은 특급을 사용하였다. 분석대상 농약인 클로르피리포스와 엔도설판은 Riedel-de Haen(독일), 클로로타로닐과 프로시미돈은 Dr. Ehrenstorfer GmbH(독일)을 사용

하였다.

4) 기기

GC(6890system, Hewlett Packed, 미국), 분쇄기(Robot Coupe, 프랑스), 균질기(Omni, 미국), Vacuum manifold(Supelco, 미국), 농축기(Organomation Associates, 미국), 진공펌프(Waters, 미국)

2. 방 법

1) 시료처리

각각의 농약제제를 농약사용안전지침서¹⁹⁾상 살포농도(클로로타로닐 1.45g/l, 클로르피리포스 1g/l, 엔도설판 1.65g/l 및 프로시미돈 1g/l)로 하여 약액을 조제 한 후 이중 100ml을 취해 1,000ml로 희석하였다. 조제한 희석액에 시금치, 깻잎, 상추 및 취나물 각 2kg를 완전히 침적한 후 fume hood내에서 3시간 동안 풍건하여 시료로 사용하였다.

2) 표준품 조제

농약 표준품 각 1mg을 취하여 n-헥산으로 용해 100ml로 한 것을 표준원액으로 사용하여 각 1mg/kg, 2mg/kg 및 3mg/kg의 농도로 n-헥산으로 희석하여 혼합표준용액으로 사용하였다.

3) 시료의 수세

각 농약액에 침적한 시료를 20배량의 물에 1분간 침지한 후 흐르는 물(5 l/min)에 10초간 세정하고 물기를 제거하여 이를 시료로 하였고, 세제에 의한 세정효과를 측정하기 위해 주방용 중성세제를 사용농도(0.2W/V%)로 희석한 용액에 시료를 1분간 침지한 후 물 세정방법과 동일하게 세정한 다음 시료로 하였다.

4) 농약분석

그림 1^{20,21)}과 같이 시료를 전처리하여 표 1의 GC 조건에서 분석을 행하였다.

결과 및 고찰

침지용액으로 사용된 각각의 제제에 대한 표준품의

Table 1. Analytical condition of gas chromatograph-electronic capture detector

Column	HP-5 (0.32mm×0.25μm×30m)
Injector temp.	230℃
Detector temp.	290℃
Oven temp.	150℃(2min)- 8℃/min -240℃(2min) - 15℃/min -280℃(5min)
Gas flow	N ₂ (1.5ml/min)



Fig. 1. The method for analysis of pesticide residues

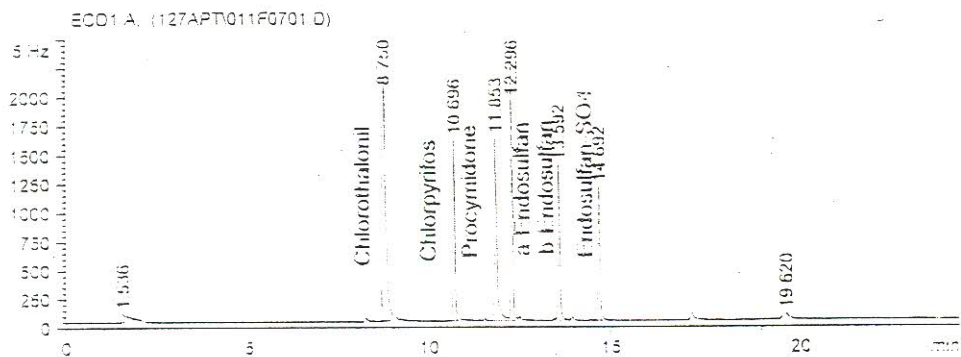


Fig. 2. GC-ECD chromatogram of 4 pesticides

chromatogram은 그림 2와 같다. 분석에 사용된 HP-5 컬럼에서는 그림 2와 같이 양호한 분리도를 보였으나 같은 온도조건에서 분석한 HP-1701 컬럼에서는 프로시미돈과 엔도설판-설페이트의 피크가 중첩되어 나타나 분석용 컬럼으로는 HP-5 컬럼을 사용하였다.

검사대상 농약성분이 검출되지 않은 농산물을 선정하여 조제된 시험용액에 침지하고 전처리된 시료를 대상으로 분석한 결과는 표 2와 같다.

상추와 취나물에 비해 깻잎과 시금치에서 전반적으로 높은 농약의 흡착율을 나타냈으며, 농약성분별로는 엔도설판, 프로시미돈, 클로로타로닐 및 클로르피리포스가 각각 19.639~34.145ppm, 13.119~32.194ppm, 17.618~25.756ppm 및 6.229~11.945ppm으로 다른 농약성분에 비해 클로르피리포스가 낮게 흡착되었다.

이는 실제 사용농도로 하여 조제한 약액의 원제농도가 각각 다르고 또한 수화제와 유제의 제형별 차이에 기인한 것으로 보인다. 그리고 농산물에 따른 흡착율의 정도 차이는 단위 중량 당 표면적과 표면의 굴곡

Table 2. Initial concentration of each pesticide in vegetables, respectively

Pesticide	Concentration of pesticide in each sample (mg/kg)			
	Perilla leaf	Spinach	Korean lettuce	Aster scaber
Chlorothalonil	25.756	24.095	21.101	17.618
Chlorpyrifos	11.945	6.245	7.068	6.229
Procymidone	32.194	17.592	13.119	15.755
Endosulfan	34.145	21.592	20.584	19.629

등 외형적인 특징에 따라 다르게 나타나는 것으로 생각된다. 따라서 표면에 잔털을 지니는 깻잎이 다른 농산물에 비해 농도가 높게 나타나는 것을 알 수 있다. 津村 등²²⁾은 표면적에 대한 체적비가 클수록 농약의 부착농도가 높다고 보고하였다.

수세, 세제에 의한 세정 및 가열처리에 의한 농약의 잔류량 변화는 그림 3~6과 같이 나타났다. 농약의 종류와 농산물의 종류에 따라 다르기는 하나 농약종류에 따른 감소율은 클로로타로닐, 프로시미돈, 엔도설판 및 클로르피리포스 순서로 높게 나타났으며, 농산물종류에 따른 감소율의 차이는 없는 것으로 나타났으며, 처리방법에 의한 감소율의 변화는 수세에 의한 세정보다 세제에 의한 세정이 높은 제거율을 나타내 효율적인 방법으로 생각된다.

각 농산물별 처리방법에 따른 농약의 잔류량 변화를 보면, 깻잎의 경우 세제 세정에 의한 제거율이 43.6~92.1%로 수세와 열처리에 의한 제거율 17.7~66.3%

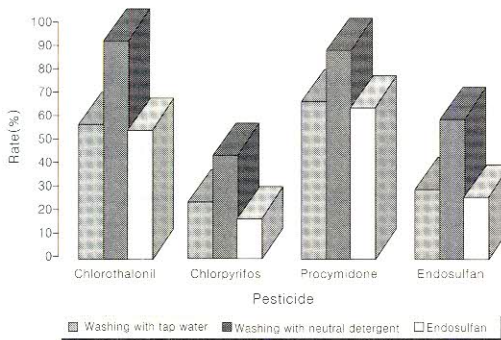


Fig. 3. The removal rate of each pesticide in perilla leaf

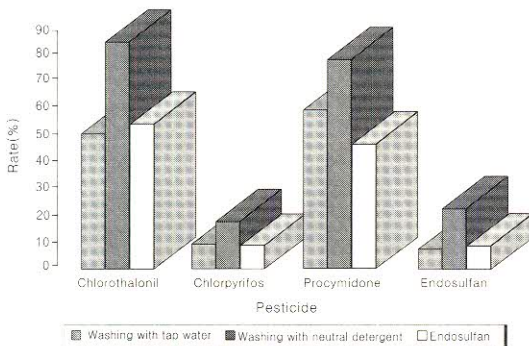


Fig. 4. The removal rate of each pesticide in spinach

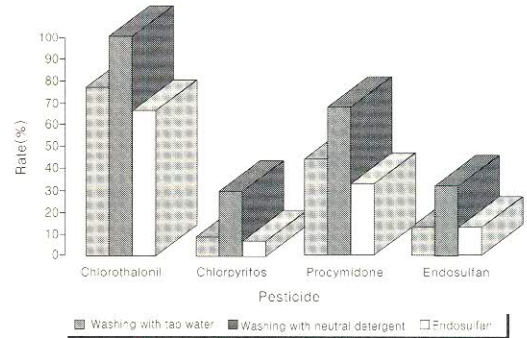


Fig. 5. The removal rate of each pesticide in Korean lettuce

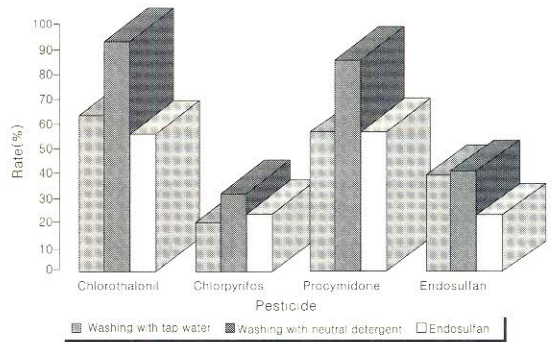


Fig. 6. The removal rate of each pesticide in *Aster scaber*

보다 높게 나타났다. 클로로타로닐과 프로시미돈이 50%이상의 제거율을 보였으며, 클로르피리포스가 대상농약 중 가장 낮은 제거율을 나타냈다. 시금치의 경우 세제에 의한 세정 제거율이 17.1~83.1%로 다른 처리과정에 비해 높게 나타났으며, 농약성분별로는 클로로타로닐의 제거율이 가장 높았다. 상추의 경우 세제 세정에 의해 클로로타로닐이 100% 제거되는 것으로 나타나 대상 실험 농산물과 농약 중 가장 높은 제거율을 나타냈다. 취나물의 경우에는 대상 농약 전체적으로 높은 제거율을 보였다. 이상의 결과로 실험대상 농산물의 농약 제거율은 세제 세정에서 가장 높았으며 농약성분별로는 클로로타로닐과 프로시미돈에서 높은 제거율을 보였다. 또한 실험대상 농약의 열처리에 의한 제거율은 수세정도와 비슷한 결과를 얻었다. 이는 농약성분 대부분이 가열처리에 의한 온도에 비교적 안정한 것으로 생각된다.

신 등¹⁵⁾은 상추에서 수세에 의해 클로르피리포스가 13%, 세제에 의한 세정에서 42%로 본 시험 보다는 약간 높게 나타났으나, 프로시미돈과 엔도설판은 다소 낮게 나타났다. 또한 시금치에서의 프로시미돈이 74%로 본 실험과 유사한 결과를 보였으며, 클로르피리포스와 엔도설판도 비슷한 경향을 나타냈다. 박 등¹⁶⁾은 세제에 의한 세정이 수세에 의한 세정에 비해 농약의 높은 제거율을 나타내 본 실험과 유사한 경향을 보고하였다.

본 실험 결과 수세나 열처리에 의한 것보다는 세제에 의한 세정이 실험대상 농약에 높은 제거율을 나타내 실생활에 유용한 방법으로 생각된다.

결 론

깻잎, 상추, 시금치 및 취나물에 클로로타로닐, 클로르피리포스, 프로시미돈 및 엔도설판 등의 농약을 처리한 후 세척방법을 달리하여 분석한 결과 세제에 의한 전체 농약의 세정효과는 깻잎에서 43.6~92.1%, 시금치에서 17.1~83.9%, 상추에서 28.4~100% 및 취나물에서 31.9~93.0%로 나타났고, 수세에 의한 제거율은 깻잎에서 24.0~66.3%, 시금치에서 7.0~59.3%, 상추에서 8.0~76.7% 및 20.0~62.9%로 나타나 수세를 통한 제거율보다는 세제를 이용한 세정이 효과가 있는 것으로 나타났다.

열처리에 의한 제거율은 수세에 의한 제거율과 유사한 경향을 보여 실험대상 전체 농약이 열에 안정한 것으로 나타났다.

농약의 종류별 제거율은 클로르피리포스의 경우 전체 처리시료에서 낮은 제거율을 보였고 특히 상추의 열처리에서는 6.5%로 극히 낮은 제거율을 나타냈다. 엔도설판의 경우 전체 시료처리에서 40%이하의 낮은 제거율을 보였으며 깻잎의 세제처리에 의해 50% 이상이 제거되는 것으로 나타났다. 클로로타로닐과 프로시미돈의 경우는 전체 처리시료에서 50%이상의 제거율을 나타냈고, 특히 클로로타로닐은 상추의 세제 세정에 의해 100% 제거됨을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. 농촌진흥청 농약연구소 : 농약 해설, p. 3(1985)

2. 이성환, 홍종옥 : 농약학, 향문사, 서울, p. 52(1989)
3. 송병훈 : 우리나라 농산물중의 잔류농약과 안전성, 식품위생학회지, 7:521(1992)
4. 홍무기 : 우리농산물의 잔류농약 실태 및 안전성 평가, 식품과학과 산업, 25:3(1992)
5. 이서래 : 식품의 안전성 연구, 이화여자대학교 출판부, 서울 p. 93(1993)
6. Esward R. L. Jr., and Wayland J. H. Jr. : Handbook of pesticide toxicology(1), Academic press, New York(1991)
7. 양환승, 이두형, 이승찬 : 신농약, 향문사, 서울 p. 154(1993)
8. 송병훈 : 농약안전사용과 식품잔류문제(2), 문선기획, 서울 p. 214(1996)
9. 戶張眞臣, 笠井 裕, 西田 敦 : 野菜·果物の 洗淨に 關する 文獻紹介(1) 農藥の 洗淨除去, 食品衛生研究, 40:67(1990)
10. David A. Cin and Manfred Kroger : Effect of various kitchen heat treatments, ultraviolet light, and gamma irradiation a mirex insecticide residues in fish, journal of food science, 47:350(1982)
11. Deura, H. : Studies on removal residual pesticides from vegetables(1), J. Food Hyg. Soc. Japan, 13:63(1972)
12. 吉田精作, 村田 弘, 今井田雅示 : 野菜·果實中殘留農藥の 部位分布 および 洗淨 による除去, 日本農藝化學會誌, 66:1007(1992)
13. Willy Dejonckheere, Walter Steurbaut, Sabine Drieghe, Roland Verstraeten, and Hans Bbraeckman : Pesticide residue concentrations in the Belgian total diet, 1991~ 1993, Journal of AOAC international 79:2, 520(1996)
14. Herbert J. Schattenberg III, Paul W. Geno, J. P. Hsu, William G. Fry, and Richard P. Parker : Effect of household preparation on levels of pesticide residues in produce, Journal of AOAC international 79:6, 1447(1996)

15. 신기영, 장민수, 김복순, 김정현, 강희곤 : 채소류 가공 처리에 따른 농약 잔류성 의 변화. 서울특별시 보건환경연구원보, 32:148(1996)
16. 박주성, 김복순, 김일영, 신기영, 홍미선, 장민수, 정소영, 조성자, 조성애, 박애숙, 강희곤, 김정현, 윤원용 : 야채류에 잔류하는 유기인계 농약의 수세 및 가열에 따른 농도 변화. 서울특별시 보건환경연구원보, 33:165(1997)
17. 박주성, 홍미선, 김정현, 양혜란, 정소영, 김덕인 : 침지시간에 따른 과일의 부위 별 농약 농도에 관한 연구. 서울특별시 보건환경연구원보, 32:141(1996)
18. 박주성, 강희곤, 김복순, 김일영, 신기영, 홍미선, 장민수, 조성자, 정소영, 조성애, 박애숙 : 시중 유통 농산물 중의 농약 잔류 실태연구(VI), 보건환경 연구 논문집, 34:140(1998)
19. 농약공업협회 : '99 농약사용지침서. 대한상사, 서울(1999)
20. Food and Drug Administration : Food and Drug Administration pesticide residue monitoring program - residues in foods 1992, J. AOAC. 76:127A(1993)
21. S. Mark Lee, Michael L. Papathakis, Hsiao-Ming C. Feng, Gray F. Hunter, and Joyce E. Carr : Multipesticide residue method for fruits and vegetables. Fresenius J. Anal. Chem., 339:376(1991)
22. 津村(長谷川)ゆかり, 外海泰秀, 中村優美子, 伊藤響志男 : かんきつ類の貯蔵及び“レモンマ-マレット”加工過程における 収穫後使用される 農薬の消長. 食衛誌, 33:258(1992)