

콩나물의 잔류농약 분석

機器分析科

김정현 · 김갑수 · 김명희

Determination of Residual Pesticides in Bean Sprout

Instrumental Analysis Division

Jung Hun Kim, Kap Soo Kim and Myunghee Kim

==Abstract==

This study was performed to investigate the content of residual pesticides in bean sprouts which are the very important vegetables to supply protein for traditional Korean dishes. Experimental subjects included 541 cases of bean sprouts and 168 cases of germinating beans collected in the Seoul area from January in 1987 to February in 1988. In residual pesticides of subjects, topsin-M, vitavax and thiram were determined by high pressure liquid chromatography and captan was determined by gas chromatography. The detection rates of residual pesticides in the subjects were 19.4% in bean sprouts and 26.2% in germinating beans. The most common used pesticides in bean sprouts was topsin-M and detection rate was 16.2%. Captan and vitavax were also detected in about 3.5%, 2.8% of the experimental subjects respectively. But thiram was not detected in any samples. The mean value of topsin-M content was 21.32 ± 4.82 ppm and 1.68 ± 0.14 ppm in bean sprouts. The mean value of captan were 7.70 ± 2.13 ppm and 0.42 ± 0.02 ppm in germinating beans and bean sprouts, respectively.

서 론

전통식품인 콩나물은 오래전부터 가정에서 콩을 발아시켜 수경재배 하여온 채소로서 우리식탁의 주요부식으로 이용되어 왔으나 점차 도시화와 산업의 발전으로 상품화된 콩나물을 이용하기에 이르렀다.¹⁾ 이처럼 콩나물이 대량 생산됨에 따라 재배시 부패를 방지하거나 성장을 촉진시키기 위하여 주로 농산물의 종자소독제 혹은 성장촉진제류의 농약이 부분적으로 사용되는 것으로 알려지고 있다.²⁾ 이렇게 사용된 농약이 식품에 잔류하는 경우 그 독성에 관하여 많은 논란이 되고 있으며 이미 미국, 캐나다, 일본등^{3,4)}에서는 식품별로 농약잔류량의 최대허용치를 규정하였다. 우리나라에서는 쌀등 28개 품목의 농산물에 대하여 1989.9.1부터 16종 농약의 잔류량을⁵⁾ 규제하기에 이르렀으나 콩나물은 이에 포함되어 있지 않다.

특히 콩나물은 재배기간이 짧고 농약에 대한 직접 노출이 심할뿐만 아니라 특별한 가공처리 없이 전체부위를 그대로 식용하므로 농약의 종류나 잔류량에 따라서는 매우 위험할^{3,4,6)} 것으로 생각된다.

이에 저자들은 콩나물 재배시 주로 사용되는 농약을 신속하게 동시정량할 수 있는 방법을 검토하고 시판 콩나물중 농약사용 실태를 파악함으로써 식품위생상의 유해성을 검토하고자 본 실험을 실시하였다.

재료 및 방법

재료—콩나물 성수기인 1987, 1월~2월, 1988, 1~2월 사이에 서울시내 콩나물 재배공장 및 시중에서 판매되는 콩나물과 발아시기의 콩을 구득하여 시료로 사용하였다.

실험에 사용된 농약표준품은 함량이 99.0% 이상인 WAKO회사 제품인 Topsin-M(Thiophanate-methyl),

Thiram (Tetra methyl thiram disulfide), Vitavax (Carboxine) 및 Captan을 사용하였고 methanol, acetone, nitrite 등은 HPLC용을, 기타 시약은 GR등급 및 잔류농약용을 사용하였다.

방법—주로 콩나물 재배시 사용되는 것으로 알려진 중자소독제 농약성분을 택하여 Topsin-M, Thiram, Vitavax는 HPLC로, Captan은 GLC로 잔류농약 시험법⁷⁾을 약간 변형하여 분석하였다.

Topsin-M, Thiram, Vitavax

시료를 그림 1과 같이 처리하여 HPLC(Waters, 244)로 분석하였으며 이때 column은 μ -Bondapak phenyl, 이동상은 acetonitril: H₂O (40/60 v/v%), 유속 1.0ml/min, 검출파장은 UV 254nm이었고 data modul 730을 이용하여 peak area로 계산하였다.

Captan

시료를 그림 2와 같이 처리하여 GLC (Hewlett-packard 5890)로 분석하였으며 사용한 column은 HP-5 (5% phenyl methyl silicone, 2.65 μ m film thickness, 0.53mm \times 10m), 주입구온도 240°C, column 온도 210°C, 검출기온도 250°C, 유량 (N₂) 15.0ml/min., 검출기 ECD(Electron Capture Detector) 및 HP3392 integrator를 사용하였다.

각각의 분리된 성분들을 표준품과 비교동정하고 peak area로 계산, 정량하였다.

결과 및 고찰

1. 실험방법 검토

콩나물에 사용된 농약성분을 분석한 결과는 그림 3 및 그림 4와 같다.

즉 HPLC에서는 Topsin-M, Vitavax, Thiram의 순서로 비교적 다른성분의 간섭없이 동시에 분리 정량할 수 있었으며 Captan은 GC에서 역시 다른성분의 간섭없이 깨끗한 chromatogram을 얻을 수 있었다.

그림 3에서 Sa 1은 농약성분이 검출되지 않았으며 Sa 2는 Topsin-M과 Vitavax가 동시에, Sa 3은 Topsin-M이 검출된 예를 보여주고 있다. 한편 그림 4에서 Sa 1은 Captan이 검출되지 않았으며 Sa 2는 Captan이 검출된 예를 보여주고 있다.

농약성분은 쉽게 분해되며 시료의 특정성분과 결합시 더욱 분해가 촉진되므로 시료중에 잔존하는 농약성분을 충분히 추출하여 빠른 시간에 분석^{4,7)}을 해야 한다. 이러한 점에서 이들 농약성분의 추출 및 분해에 따른 회수율을 알아보기 위하여 시료와 증류수에 각각 1ppm 농도의 표준품을 가하여 그림 1 및 그림 2에 따

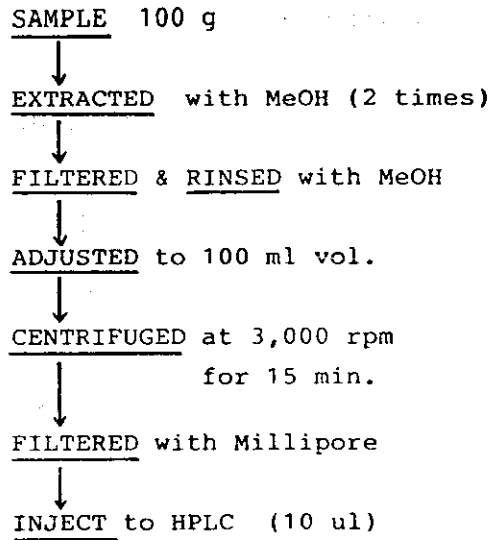


Fig. 1. Process of topsin-M, thiram and vitavax determination in sample

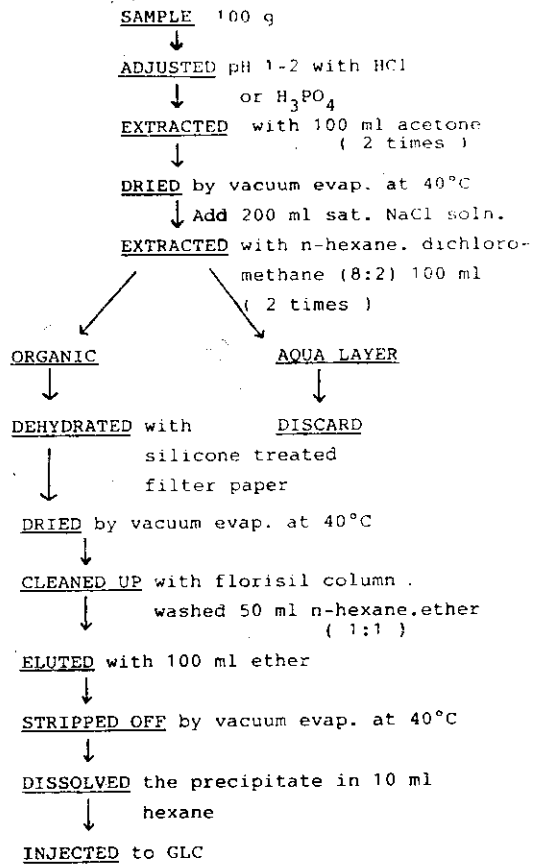


Fig. 2. Process of captan determination in sample

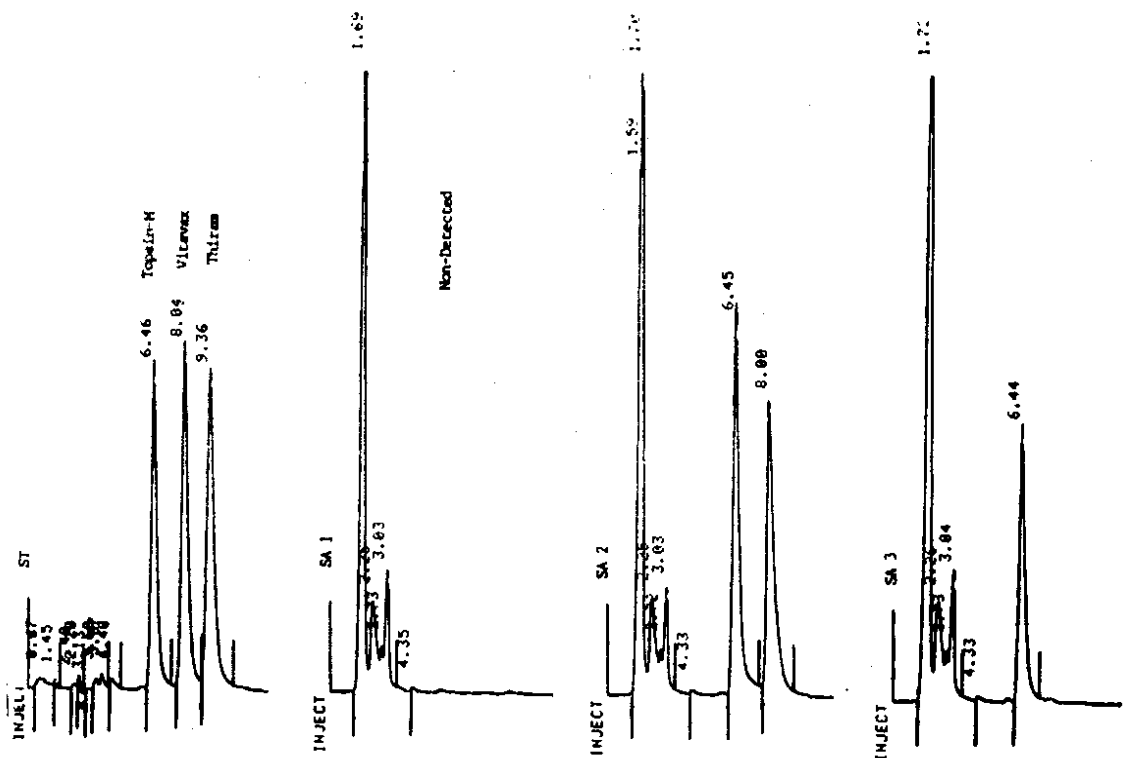


Fig. 3. HPLC chromatogram of topsin-M, vitavax, thiram standard and samples

라 5회 반복 실험한 결과 평균회수율은 표 1과 같다. 대상시료별로 보면 물에서 회수율이 가장 높고 콩나물에서 가장 낮았으며, 농약성분별로는 Topsin M이 가장 높고 Thiram이 가장 낮았다. 이는 김²⁾등이 일정농도의 농약 수용액으로 6일간 재배한 콩나물의 농약 잔류량을 분석한 결과 Topsin-M, Vitavax, Thiram 중 Thiram이 가장 먼저 소실되었다는 점을 고려할 때 Thiram이 분해속도가 빠르거나 추출율이 낮은 것으로 추측되나 농약성분별로 식품의 특수성분과 작용하여 대사 및 분해되는 속도나 추출율에 대해서는 더 연구되어야 할 과제이다.

여러성분을 동시에 분석하는 HPLC에서 이동상 용매는 아세트니트릴 40%일때 성분간 방해없이 깨끗한 분리를 할 수 있었으며 Captan의 경우는 clean up과정에 따라 방해성분과 회수율에 영향을 미치므로^{4,7)} 충분히 활성화된 florasil을 깔린 내경 1.5cm, 높이 10cm로 충전하여 일정한 압력과 유속으로 유출시킬 때 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

2. 시판콩나물 및 발아콩중 잔류농약분석

시판콩나물과 발아콩의 농약 검출 실태는 표 2와 같이 709건중 149건에서 잔류농약이 검출되어 21.0%의

높은 검출율을 보였으며 1987년에 비해 콩나물에서는 검출율이 감소되었다.

농약 성분별로는 Topsin-M이 가장 높은 검출율을

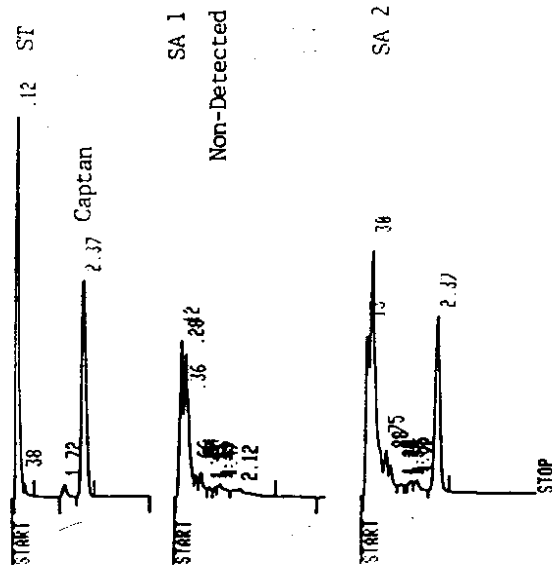


Fig. 4. GLC chromatogram of captan standard and samples

Table 1. Recovery rate of standards added to water, bean sprout and germ inated bean
(unit : %)

	Add	Topsin-M	Thiram	Vitavax	Captan
Water	1.0ppm	92.7±0.8	89.6±0.2	91.2±1.3	92.1±0.7
Bean sp.	1.0ppm	81.4±0.5	79.2±0.7	81.9±0.9	83.9±0.4
Germ. bean	1.0ppm	87.1±0.8	84.9±0.6	85.9±0.7	86.7±0.5
Mean±SE					

Table 2. Summary of residual pesticides findings in bean sprout and germinated bean

	No. of case	No. of findings	Topsin-M	Vitavax	Captan	Topsin-M + Vitavax	
Bean sprout	1987	264	61(23.1%)	54(20.5%)	5(1.9%)	—	2(0.8%)
	1988	277	44(15.9%)	19(6.9%)	1(0.4%)	19(6.9%)	5(1.8%)
Germ. bean	1987	138	33(23.9%)	26(18.8%)	3(2.2%)	—	4(2.9%)
	1988	30	11(36.7%)	5(16.7%)	—	6(20.0%)	—
Total	709	149(21.0%)	104(14.7%)	9(1.3%)	25(3.5%)	11(1.6%)	—

Table 3. Contents of topsin-M, vitavax, and captan in samples

		Topsin-M		Vitavax		Captan	
		case	contents	case	contents	case	contents
Bean sprout	1987	56	1.45±0.19	7	1.87±0.71	—	—
	1988	24	2.20±0.09	6	0.69±0.06	19	0.42±0.02
Germ. bean	1987	30	23.04±5.60	7	4.03±0.83	—	—
	1988	5	10.99±1.96	—	—	6	7.70±2.13
Total		115	7.65±2.71	20	2.27±0.42	25	2.17±0.93

나타였으며 Vitavax가 가장 낮았다. 또한 혼합사용된 시료는 11건 이었으며 Thiram의 경우 어느 시료에서도 검출되지 않았다.

이들 농약 성분의 년도별 사용실태를 보면 1987년에는 주로 Topsin-M이 사용되었으나 1988년에는 Topsin-M의 사용이 줄어들어 대신 Captan이 새로이 사용되어 점차 다른 유형의 농약 성분이 사용되는 것으로 추측된다. 한편 콩나물에 비해 발아콩에서 다소 농약 검출율이 높았다.

시료에서 검출된 잔류농약 성분별 농도는 표 3에 나타난 바와같이 Topsin-M이 7.65ppm으로 가장 높았으며 Vitavax와 Captan은 2.27ppm과 2.17ppm으로 비슷한 농도이었다. Topsin-M의 경우 콩나물에서는 88년 이, 발아콩에서는 87년이 높은 농도이었지만 Vitavax는 콩나물, 발아콩 모두 87년이 높은 농도이었으며

발아콩에서는 88년에 환전도 검출되지 않았다.

한편 검출된 농약 성분들은 콩나물에 비해 발아콩에서 모두 높은 농도를 나타내었는데 이는 콩나물 재배 과정에서 콩의 발아를 위해 수침할 때 콩의 부패방지 목적으로 농약이 사용되는 점으로 미루어 농약성분들이 콩나물 재배중 수주식 씻어지고 또 분해되기 때문에 콩나물에서는 검출되지 않거나 소량 검출되는 것으로 판단된다.

이들 농약성분의 검출 농도별 분포를 보면 표 4와 같이 Topsin-M과 Vitavax는 Captan보다 높은 농도의 검출량을 나타내었다.

Topsin-M의 경우 콩나물에서는 0.1~10.0ppm이 대부분이었으나 발아콩에서는 10ppm이상 잔류하는 것이 50%나 되었으며 년도별 차이는 뚜렷하지 않았다. Vitavax의 경우는 Topsin-M과 비슷한 경향이었고

Captan은 0.1ppm이하가 오히려 대부분으로서 소량 사용으로 같은 효과를 얻을 수 있는 지에 대하여는 연구할 과제이다.

콩나물의 경우 1981년 7월 보건사회부에서 잠정기준⁹⁾으로 총수은의 함량을 0.1ppm이하로 규제하였으나 이미 1978년 농약관리법¹⁰⁾에 따라 유기수은계 농약이 제조 판매 금지되었기 때문에 실제 83년 이후에는 수은이 규제치를 초과한 예는 거의 없었으며^{2,10)} 이에 따라 수은계 농약이 아닌 다른 성분의 농약이 사용되고 있는 실정이다.

또한 농약은 대부분 독극물로 저정되어 있을뿐 아니라 재배기간이 짧고 별다른 가공없이 그대로 섭취되는 콩나물 같은 식품일 경우는 사람의 건강에 매우 치명적일 수 있으므로 무독성 농약의 개발이나 재배방법의 개선이 우선되어야 함은 물론 새롭게 사용되는 농약성분에 대하여도 더욱 추져 조사하여 진정한 식생활 환경조성에 많은 관심이 경주되어야 할 것으로 생각된다.

결 론

시판 콩나물중 농약 잔류량을 측정하기 위한 신속, 간편한 분석방법을 검토하고 서울시내 소재 콩나물 제조업소 및 시중에서 87, 88년 각 1월~2월에 2회에 걸쳐 콩나물 541건, 발아콩 168건을 구득하여 콩나물 재배시 주로 사용되는 것으로 알려진 Topsin-M, Vitavax, Thiram, Captan을 HPLC와 GLC로 분석하였다.

1) Topsin-M, Vitavax, Thiram은 HPLC로 동시에 신속하고 양호하게 분리할 수 있었으며, Captan은 GLC로 타성분의 방해없이 깨끗이 분리할 수 있었다.

2) 농약이 검출된 시료는 콩나물 105건(19.4%), 발아콩 44건(26.2%)이었다.

3) 농약성분별로는 Topsin-M 115건(7.65±2.71), Vitavax 20건(2.27±0.42), Captan 25건(2.17±0.93)

이었고 Thiram은 검출되지 않았으며 그중 Topsin-M과 Vitavax가 동시에 검출된 시료는 11건 이었다.

참 고 문 헌

1. 김길환 : 콩, 두부와 콩나물의 과학, 한국과학기술원, p.186 (1982).
2. 김명희, 엄석원, 박성배 : HPLC에 의한 두채중의 잔류농약분석(1), 서울특별시 보건환경연구소보, 21:27 (1985).
3. 권속표 : 농약오염의 방지와 대책, 환경과 공해, 2:164 (1979).
4. 이서태 : 잔류농약분석법의 표준화와 허용량 설정, 환경과 공해, 2:175 (1979).
5. 보건사회부 : 보건사회부 고시 제 88-60호, (1988).
6. 이세영 : 농약이 인체에 미치는 영향, 환경과 공해 2:171 (1979).
7. Gustafsson, K.H., Thompson, R.A.: High pressure liquid chromatographic determination of fungicidal dithiocarbamates, J. Agric. Food. Chem., 29:729 (1981).
8. Gustafsson, K.H., Fahlgren, C.H.: Determination of dithiocarbamate fungicides in vegetable foodstuffs by high performance liquid chromatography, J. Agric. Food. Chem., 31:461 (1983).
9. 後藤盧康, 加藤試哉 : 残留農薬分析法, (株) ソフトサイエンス社 일본, (1980).
10. 보건사회부 : 보건사회부 고시 제81-40호, (1981).
11. 농약공업협회 : 농약관리법, (주)시사문화사, 서울 (1982).
12. 김부영, 원경봉, 이달수, 김오한, 송철 : 콩나물중 수은 함량에 대한 조사연구 국립보건원보, 17:523 (1980).

Table 4. Distribution of topsin-M, vitavax and captan in samples

Range (ppm)	Topsin-M				Vitavax				Captan			
	Bean 1987	sp. 1988	Germ. 1987	bean 1988	Bean 1987	sp. 1988	Germ. 1987	bean 1988	Bean 1987	sp. 1988	Germ. 1987	bean 1988
~ 0.1	1	—	1	—	—	1	—	—	—	13	—	4
0.1~ 0.5	13	3	2	1	1	2	—	—	—	3	—	1
0.5~ 1.0	18	8	4	—	2	2	—	—	—	2	—	1
1.0~ 5.0	22	10	6	1	3	1	5	—	—	1	—	1
5.0~10.0	2	3	2	—	1	—	2	—	—	—	—	—
10.0~	—	—	15	3	—	—	—	—	—	—	—	—