

## 콩나물중의 잔류 Carbamate계 농약에 관한 연구(II)

機器分析科

朴 男 杓·金 明 姬

### Studies on the Contents of Residual Carbamates Pesticides in Bean Sprout (II)

Instrumental Analysis Division

Nam Pyo Park and Myunghye Kim

#### =Abstract=

This study was performed to investigate the decreasing rate of residual carbamates pesticides in bean sprout by the growing time. Experimental subjects were treated with 3 kinds of Carbamates pesticides (Topsin, Vitavax, Benomyl and Thiram) and raised in the room at 20~28°C. during 6 days. Control subject was not treated with the pesticides. Contents of residual pesticides were determined everyday by HPLC.

The results were as follows:

1. Thiram was disappeared very fast, so that in the bean sprout was only determined the first day.
2. Contents of Topsin, Benomyl, and Vitavax in the bean sprout were significantly decreased by the growing time.
3. After the 4th day, contents of residual carbamates pesticide in the bean sprout were detected below 10ppm.

#### 緒 論

農藥은 대상生物에 대해서는 有毒하나 人蓄에 대해서는 無毒한 것이 이상적이다. 그러나 실제에 있어서는 人蓄에 無害한 것이 적으며 거의 대부분의 것이 毒物 및 劇毒物로 指定되어 있다.

最近 2,3年 前부터 社會的인 問題가 되어오고 있는 콩나물뿐만 아니라 채소나 과일 및 일반식품 중의 殘留農藥의 許用基準이 아직 設定되어 있지 않아 國民들의 保健健康에 좋지 않은 영향을 미치고 있어, 政府에서는 이러한 食品들에 대해 使用이 不許된 保存料나 農藥의 使用에 대해 強力한 規制를 할 것이라는 報道가 있었다.<sup>1)</sup> 특히 大衆의 食生活에 主要한 부식으로 利用되는 콩나물의 栽培과정에서 콩의 腐敗를 防止하고 收穫量을 늘리기 위해 콩나물 生産業者들이 카바메이트계 등의 農藥을 使用한다고 報道되었다.<sup>2,3)</sup> 이에

著者 등은 市中에서 流通되고 있는 카바메이트계 農藥을 求得하여 農藥使用指針書<sup>4)</sup>의 使用方法에 準하여 農劑를 處理한 후 이를 栽培하여 콩나물 중의 農藥殘留量을 分析하여 食品衛生上의 有害性을 檢討하고 콩나물 중의 殘留農藥許用基準을 設定하는데 基礎資料로 삼고자 本 實驗을 하였다.

#### 材料 및 方法

##### 1. 材 料

###### 1) 豆

本 實驗에 使用한 콩은 蠶室 새마을 시장에서 購得한 콩나물栽培용 水原 85를 使用하였다.

###### 2) 農藥

콩에 處理한 農藥은 서울 시내 農藥商에서 購得한 것으로 主成分 및 含量은 Table 1과 같다.

###### 3) 試藥 및 標準品

**Table 1.** Names of pesticides used for bean sprout.

Item Name	Trade Mark	Active Ingredient	Application
Benoram-WP	Benlate-T	Bis(dimethyl thiocarbamoyl) disulfide 20%+Methyl-1 (buthyl carbamoyl) 2-benzimidazole carbamate 20%	Rice seed disinfectant
Thioram-WP	Homai	1, 2-Bis(3-methoxycarbonyl 2-thioureide) benzene 50%+Bis (dimethyl thio carbamoyl) disulfide 30%.	Rice seed disinfectant
Carboram-D	Vitathiram	5, 6-Dihydro-2-methyl-1, 4-oxanthin-3-carbox anilide 37.5%+Tetra methyl thiuram disulfide 37.5%	Barley seed disinfectant

本實驗에 사용된 標準品은 農藥研究所와 國立保健院으로부터 提供받은 含量 99.0% 以上の Topsin-M, Vitavax 및 Benomyl을 使用하였고, Methanol은 HPLC 용, 기타 試藥은 G.R等級을 使用하였다. 實驗에 使用된 물은 Milli-Q System을 通過시킨 純粹精製水를 使用하였다.

4) 機器

• High Performance Liquid Chromatograph(Waters 244: U6K injector. 6,000A pump, 440 UV detector, 730data module)

- Table top centrifuge. (제일 : C-C8)
- Ultrasonic bath (Branson 8,200)
- Shaker (제일과학 : C-RS)

2. 實驗方法

1) 콩나물栽培

殘留農藥 分析에 使用된 콩나물은 農藥使用指針書에 指示된 方法에 따라 藥劑를 處理한 콩을 직접 栽培하여, 每日 일부를 試料로 채취, 實驗하였다. 즉, 各各 2l의 증류수에 Benlate-T는 10g(Benomyl; 1,000ppm, Thiram; 1,000ppm), Vitathiram은 6g(Vitavax; 1,125 ppm, Thiram; 1,125ppm) 및 Homai 8.5g(을 Topsin; 2,125ppm, Thiram; 1,275ppm)을 타서 이에 24時間 동안 콩을 침지하는 方法을 택하였으며, 대조군은 증류수에 그대로 침지하였다.

各 藥劑別로 두개의 群으로 나누었는데, 한 群은 매일 새로운 물을(I群) 또다른 群은 藥劑를 殘留한 水沈용 藥液을 버리고 그 용기에다 처음의 藥液量 만큼 새로운 물을 채운 뒤 栽培 過程時 줄어드는 量 만큼의 새로운 물을 補充시키면서 계속 그 餘液을 주어 栽培하였다(II群). 各各의 콩나물에 每日 8~10회씩 물을 주며 栽培하였고 대조군 역시 두 개의 群으로 나누어 同一하게 實驗하였으며, 栽培場所는 家庭의 庭을 利用하여 모든 햇빛을 차단시켜 주위를 어둡게 하

**Table 2.** Condition of high performance liquid chromatograph.

Model	Waters 244
Column	Radialpak
Mobile Phase	Acetonitrile: Water (30 : 70)
Flow Rate	2.5ml/min (1,500psi)
A.U.F.S.	0.02
Detector	UV 254, 280nm

였으며, 室內溫度는 낮에는 28°C정도, 밤에는 20°C정도였다. 栽培用器는 24×15×6cm의 플라스틱제품을 使用하였고, 用器당 約 150g 程度의 말린 콩을 使用하였으며, 栽培時期는 1986년 9월 2일부터 6일간이었다.

2) 殘留農藥分析

콩나물중의 殘留農藥分析은 콩을 藥劑로 處理한 다음 날부터 每日 1회씩, 콩나물이 20cm程度로 자랄 때 까지인 1週日間 계속하였으며, 農藥殘留量分析은 金等<sup>5)</sup>의 方法에 準하여 實施하였고, 實驗에 使用한 HPLC의 條件은 Table 2와 같으며, 모든 資料는 computer system에 의해 處理되었다.

結果 및 考察

本實驗의 結果는 Table 3, 4, 5에 提示된 바와 같이, Homai를 處理한 콩을 栽培한 경우, 첫째날에는 Topsin 成分은 440.5ppm이며, Thiram은 29.3ppm으로 나타났다. 그러나 2日째는 Topsin의 경우 52.4ppm(I群), 54.4ppm(II群)으로 처음량의 약 12%程度만이 殘留하였고, 3日째는 약 3%程度로 감소되었다. 그러나 4日以後에는 10ppm 이하로 殘留하며 별다른 감소를 나타내지는 않았다(Table 3, Fig. 2). 이때 Thiram의 경우는 2日째부터는 檢出이 되지 않아 實驗한 카바메이



**Table 3.** Contents of residual pesticides in bean sprout, that treated with Homai.

Day	Control.				Experimental Subject.			
	Topsin		Thiram		Topsin(ppm)		Thiram(ppm)	
	I	II	I	II	I	II	I	II
1	nd	nd	nd	nd	440.5	440.5	29.3	29.3
2	nd	nd	nd	nd	52.4(11.9%)	54.4(12.3%)	T	T
3	nd	nd	nd	nd	14.9 (3.4)	15.7 (3.6)	nd	nd
4	nd	nd	nd	nd	6.9 (1.6)	12.9 (2.9)	nd	nd
5	nd	nd	nd	nd	6.8 (1.5)	9.2 (2.1)	nd	nd
6	nd	nd	nd	nd	6.6 (1.5)	8.5 (1.9)	nd	nd

t-value: 2.58    0.01 < p < 0.05

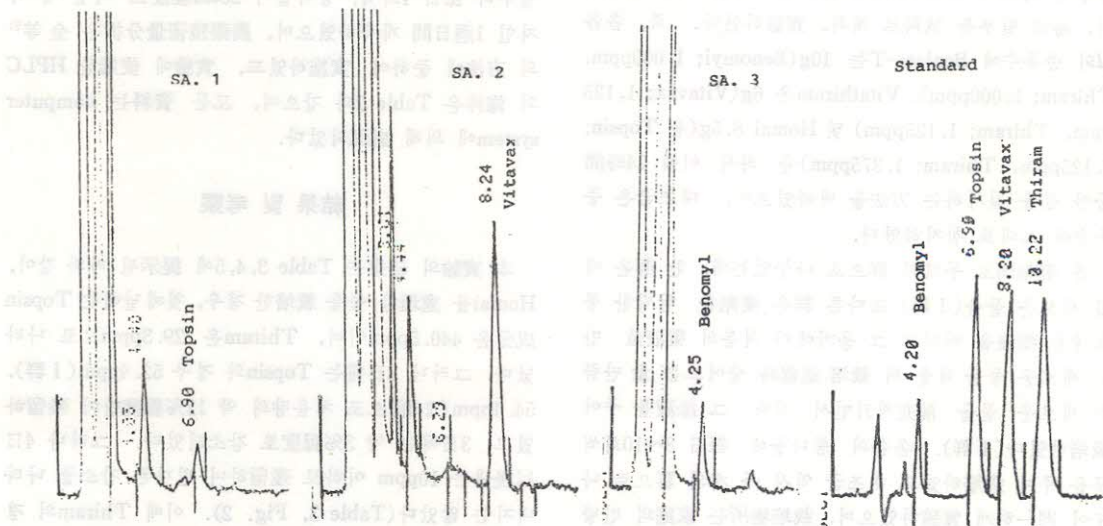
nd : Non Detect.    T : Trace,    ( ) : Decreasing rate %.

**Table 4.** Contents of residual pesticides in beansprout that treated with Benlate-T.

Day	Control				Experimental Subject			
	Topsi		Thiram		Benomyl(ppm)		Thiram(ppm)	
	I	II	I	II	I	II	I	II
1	nd	nd	nd	nd	157.4	157.4	90.1	90.1
2	nd	nd	nd	nd	27.5(17.5%)	34.5(21.9%)	T	T
3	nd	nd	nd	nd	10.7 (6.8)	18.1(11.5)	nd	nd
4	nd	nd	nd	nd	9.4 (6.0)	13.6 (8.6)	nd	nd
5	nd	nd	nd	nd	5.0 (3.2)	13.5 (8.6)	nd	nd
6	nd	nd	nd	nd	4.5 (2.9)	10.6 (6.7)	nd	nd

t-value: 2.57    0.01 < p < 0.05

nd : Non Detected.    T : Trace.    ( ) : Decreasing rate %.



**Fig. 1.** Chromatogram of samples and standard

트系 農藥成分중 가장 빨리 소실되었다. 그러나 이것은 分解速度가 빨라서인지 혹은 물에 洗滌되기 때문인지의 여부는 알 수 없었다. 또한 餘液을 받아 그 물을 다시 주면서 栽培한 II群이 I群에 비하여 Topsin의 殘留量이 유의하게 높게 나타났다(0.05<p<0.01).

한편, Benlate-T로 處理한 콩의 경우(Table 4), 첫째 날에는 Benomyl成分이 157.4ppm이었고, Thiram은 90.1ppm이 殘留하였다. 2日째에는 27.5ppm(I群), 34.5ppm(II群)으로, 約 20%가 殘留하였으며, 3日째에는 6.8%(I群), 11.5%(II群)가 殘留하였고, 4日째에는 역시 약 10ppm 程度만이 殘留하였다. Benomyl의 경우도 餘液을 받아 그 물을 다시 주면서 栽培한 II群이 I群에 비하여 殘留하는 程度가 유의한 증가를

나타냈다(0.05<p<0.01). Thiram成分 역시 2日째부터는 檢出되지 않았으며 Benomyl成分의 時間에 따른 감소량이 Fig. 2에 提示되었다.

Vitathiram을 處理한 콩의 경우 첫째 날에는 Vitavax成分은 275.8ppm, Thiram은 47.5ppm으로 나타났으며 2日째에는 37.8%(I群), 54.9%(II群)가 殘留하였고 역시 4日째에는 約 10ppm程度만이 殘留하였다. 그러나 이 경우에도 Thiram成分은 2日째부터는 檢出되지 않았으며 II群이 I群에 비하여 역시 殘留량이 약간 높게 나타났으나 그 유의성은 인정되지 않았다(Table 5, Fig. 4).

金等<sup>4)</sup>의 實驗方法에 따라 HPLC를 행하여 얻은 chromatogram이 Fig. 1에 提示되었다. 대조群의 경우

Table 5. Contents of residual pesticides in bean sprout that treated with Vithathiram.

	Control				Experimental Subject.			
	Vitavax		Thiram		Vitavax(ppm)		(Thiram(ppm))	
	I	II	I	II	I	II	I	II
1	nd	nd	nd	nd	275.8	275.8	47.5	47.5
2	nd	nd	nd	nd	105.2(37.8%)	152.8(54.9%)	T	T
3	nd	nd	nd	nd	24.6 (8.8)	37.5(13.5)	nd	nd
4	nd	nd	nd	nd	10.9 (3.9)	12.4 (4.5)	nd	nd
5	nd	nd	nd	nd	7.2 (2.6)	10.3 (3.7)	nd	nd
6	nd	nd	nd	nd	6.8 (2.4)	8.7 (3.1)	nd	nd

t-value: 1.48      0.1<p<0.2

nd : Non Detect.      T : Trace.      ( ) : Decreasing rate %.

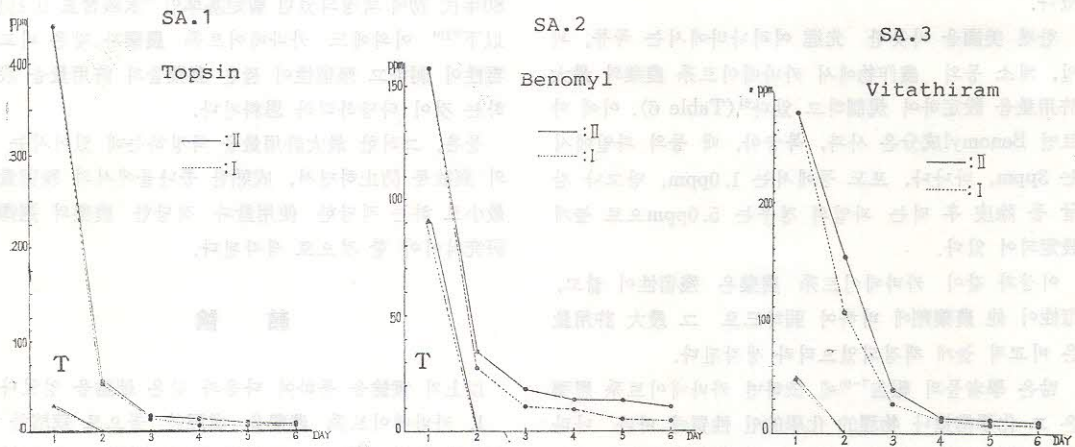


Fig. 2. Changes of the contents of residual pesticides by growing time

SA.1 : Treated with Homai.

SA.2 : Treated with Benlate-T

SA.3 : Treated with Vitathiram



Table 6. Maximum residue of carbamates pesticides. Limits on agricultural commodities(U.S.A)

Chemical	Foodstuff	Maximum limit(ppm)
Benomyl	Apples, Apricots, Peaches, Pears,	3.0
	Avocados, Broussels sprout, Cucurbits	0.5
	Bananas, Grapes,	1.0
	Groundnut, Wheat sugarcane	0.1
	Citrus, Mangoes	5.0
Topsin	Apples, Pears	3.0
	Citrus	5.0
	Groundnut	0.1
Thiram	Apples, Apricots, Peaches, Pears	3.0
Zineb	Apples, Apricots, Beans, Citrus,	3.0
	Cruciferae, Cucurbits, Peaches, Pears,	
	Peppers, Plums, Tomatoes	3.0
Maneb	Apples, Apricots, Bananas, Beans,	3.0
	Grapes, Mangoes, Olives, Peaches,	
	Pears, Potatoes	
Carbofuran	Apples, Pears	3.0
	Sugarcane	0.1

는 어느 農藥成分도 檢出되지 않았다.

以上の 實驗結果를 綜合하면 每日 새로운 물로 栽培한 試料에서의 農藥殘留量이 餘液의 물을 反復하여 주면서 栽培한 試料보다 약간 낮았으며 I群에서는 栽培 4日째부터 약 10ppm이하로 그 含有量이 낮게 나타났다.

한편 美國을 비롯한 先進 여러나라에서는 곡류, 과일, 채소 등의 農作物에서 카바메이트系 農藥의 最大 許用量을 設定하여 規制하고 있다<sup>9)</sup>(Table 6). 이에 따르면 Benomyl成分은 사과, 복숭아, 배 등의 과일에서는 3ppm, 바나나, 포도 등에서는 1.0ppm, 망고나 감귤 등 除皮 후 먹는 과일의 경우는 5.0ppm으로 높게 設定되어 있다.

이상과 같이 카바메이트系 農藥은 殘留성이 짧고, 毒性이 他 農藥劑에 비하여 弱하므로 그 最大 許用量은 비교적 높게 査定되었으리라 생각된다.

많은 學者들의 報告<sup>7-9)</sup>에 依하면 카바메이트系 農藥은 그 化學構造나 物理的 化學的인 性質에 따라 나타나는 毒性程度는 差異가 있으나 生體에 吸收되면 다른 農藥에 비하여 비교적 빨리 分解되며 毒性도 弱하여 中毒에 의한 死亡은 거의 볼 수 없으며 慢性中毒의 可能性도 희박하다고 한다.

야채나 과일류처럼 직접 生食을 하는 경우에도 카바메이트系 農藥의 許用量이 設定되어 있는 先進國들과 비교하여 볼 때 콩나물은 洗滌, 加熱 등의 調理過程중에도 어느정도 殘留農藥이 分解되어 소실되는 점을 勘案한다면, 毒性이 강한 有機水銀劑 農藥이 使用되었던 80年代 初에 査定되었던 暫定基準인 “水銀含量 0.1ppm 以下”<sup>10)</sup> 이외에도 카바메이트系 農藥과 같은 비교적 毒性이 弱하고 殘留성이 짧은 農藥들의 許用量을 設定하는 것이 타당하리라 思料된다.

물론, 그러한 最大許用量을 査定하는데 있어서는 콩의 腐敗를 防止하면서, 成熟한 콩나물에서의 殘留量을 最小로 하는 適當한 使用量과 適當한 農藥의 選擇이 研究되어야 할 것으로 생각된다.

## 結 論

以上の 實驗을 통하여 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. 카바메이트系 農藥을 處理한 콩으로 栽培한 콩나물의 경우, Thiram成分이 가장 빨리 소실되었고, Topsin과 Vithathiram成分은 최종 콩나물에서 6ppm정도가 檢出되었다.

2. Homai와 Benlate T는 새로운 물을 水注하여 裁

培한 試料中の 農藥殘留量과 餘液을 계속 反復 水注한 경우의 農藥殘留量 사이에 統計的으로 有意差를 認定 할 수 있었으나(0.01 < p < 0.05), Vithathiram에서는 두 群 사이에 有意성을 確認할 수 없었다.

3. 콩나물증의 카바메이트系農藥의 殘留量은 時間이 경과함에 따라 顯著하게 減少되었으며 또한 調理過程中的 減少를 勘案한다면 콩나물증의 5ppm以下의 Topsin, Vitathiram, Benomyl은 食品衛生學적으로 큰 問題가 되지 않으리라 생각된다. 따라서, 콩나물에 대한 殘留農藥의 許用基準值 設定이 시급한 問題라 思料된다.

### Reference

1. 朝鮮日報, 1985年 9月 1日字.
2. 朝鮮日報, 1985年 12月 18日字.
3. 中央日報, 1985年 10月 7日字.
4. 農藥工業協會: 農藥使用指針書, 서울, p. 37, 38,

- 153 (1985).
5. 金明姬, 嚴石原, 朴聖培: HPLC에 의한 豆菜中の 殘留農藥分析(I) 서울特別市 保健環境研究所報, 21:27 (1985).
6. Van Dyk, L.P., Wiese, I.H., and Mullen, E.C.: Residues of Pesticides and other Contaminants in the total Environment, Springer-Verlag, New York, 82:42 (1983).
7. 權肅杓: 農藥汚染의 防止와 對策, 環境과 公害, 2:164 (1979).
8. 李成煥, 洪鍾旭: 改訂農藥學, 鄉文社, 서울, p. 55 (1975).
9. 李世永: 農藥이 人體에 미치는 영향, 環境과 公害, 2:171 (1979).
10. 韓國食品工業協會: 食品 等の 規格 및 基準, 서울, p. 32 (1986).