서울特別市保健硏究所報
Report of S. I. P. H.
(1975)
原著 Original

食品中 殘留農藥에 對한 硏究調査 (第3報)

——重金屬類의 汚染度에 관하여——

食 品 化 學 科

吳英根 · 吳秀暻 · 金乙祥 · 朴弘鉉 · 柳邦烈 · 姜熙坤 · 朴在柱

The Study on Residual Pesticides in Food.

(On heavy metals)

Young Kun Oh, Soo Kyoung Oh, Eul Sang Kim, Hong Hyun Park, Bang Lyul Yoo, Hee Gon Kang, Chae Joo Park.

Abstract

This study was carried out to identify the quantity of harmful heavy metals, Pb, Cd and Hg.

The samples of this experiment were collected in Seoul areas of an administrative districts, the arable land and the markets of Seoul suburbs.

The results are as fallows:

1. In cereals as undermilled rice, barley and unmilled rice, the order of pb content was barley, unmilled rice and undermilled rice, and the highest value of pb was 0.79 ppm in barley.

Cd was showed the highest value in unmilled rice (0.03 ppm), the others were detected as trace.

Hg was detected as same level in undermilled rice and unmilled rice, and its value of barley was lower than others below in comparison with the others.

2. In vegetables, chinese cabbage, radish leaf, radish root, potato, cucumber and tomato, the highest value of pb was detected in radish root (0.86 ppm).

Cd was trace in a few samples of potato, however all others were negative.

3. In fuits, apple, peach and strawberry, 2.00 ppm of pb was detected in peach, it was the highest among them, Cd was negative in all.

Hg was showed the highest value in apple, 0.07 ppm.

目 次

英文抄錄
Ⅰ. 緖 論
Ⅱ. 實驗方法
Ⅲ. 實驗結果 및 考察
Ⅳ. 結 論
參考文獻

Ⅰ. 緖 論

食品中 殘留農藥에 關하여는 이미 많은 報文이 있다[1)~11)]. 우리나라에서도 1968年度 부터 殘留農藥許容量設定을 爲한 基礎資料硏究를 爲해 여러 報告들이 있으며[1)~11)] 1971年에 農水産部에

서 殘留性 農藥의 作物別 安全使用基準을 公告함과 同時에 B.H.C. 및 D.D.T를 使用制限하기에 이르렀다.

그러나 아직 우리나라 食品別 農藥殘留許容量은 設定되어 있지 않으므로 本 硏究所에서는 그 基礎資料에 도움이 되고자 서울과 그 隣接地域에서 生産되는 쌀, 보리, 배추, 무우, 감자, 사과, 복숭아, 오이, 딸기, 도마도 等 10種을 生産地와 市場에서 購入하여 重金屬類의 汚染度에 關하여 硏究하였던 바 그 結果를 發表코자 한다

Ⅱ. 實驗方法

1. 硏究期間

1975年 1月 1日～1975年 12月 31日

2. 對象食品 및 地域

對象食品은 쌀, 보리, 배추, 무우, 감자, 사과, 복숭아, 오이, 딸기, 도마도 等 10種이었으며 그 採取地域은 Table 1과 같다.

Table 1 對象食品 및 採取地域

Description	No	Place Samples
Rice undermilled	1	경기도 양주군 구리읍
	2	성동구 자양동
	3	도봉구 도봉시장
	4	서대문구 성산동시장
	5	영등포구 가양동
	6	경기도 시흥군 과천면
Rice, ummilled	1	경기도 양주군 구리읍
	2	성동구 자양동
	3	도봉구 도봉시장
	4	서대문구 성산동시장
	5	영등포구 가양동
	6	경기도 시흥군 과천면
Barley	1	경기도 양주군 구리읍
	2	경기도 고양군 벽제면
	3	영등포구 가양동
Chinese cabbage	1	경기도 양주군 구리읍
	2	성동구 자양동
	3	도봉구 창동
	4	서대문구 성산동
	5	영등포구 공항시장
	6	영등포구 시흥동
	7	성북구 정능동
Radish leaf	1	경기도 양주군 구리읍
	2	성동구 자양동
	3	도봉구 창동
	4	서대문구 성산동
	5	영등포구 공항시장
	6	영등포구 시흥동
	7	성북구 정능동
Radish root	1	경기도 양주군 구리읍
	2	성동구 자양동
	3	도봉구 창동
Radish root	4	서대문구 성산동
	5	영등포구 공항시장
	6	영등포구 시흥동
	7	성북구 정능동
Potato	1	도봉구 창동
	2	도봉구 중계동
	3	경기도 고양군 신도읍
	4	영등포구 시흥동
	5	경기도 시흥군 과천면
Apple	1	종로구 부암동 시장
	2	영등포구 시흥동
	3	영등포구 오류동 인근 시장
Peach	1	경기도 양주군 구리읍
	2	도봉구 창동시장
	3	영등포구 시흥동 시장
	4	성동구 자양동 시장
Cucumber	1	경기도 양주군 구리읍
	2	도봉구 창동 시장
	3	서대문구 성산동 시장
	4	영등포구 공항동 시장
	5	영등포구 시흥동 시장
Strawberry	1	용산구 한남동본 연구소
	2	중구 남대문 시장
	3	성동구 중앙시장
	4	영등포구 영등포 시장
	5	서대문구 수색동 시장
Tomato	1	영등포구 시흥동 시장
	2	서대문구 성산동 시장
	3	경기도 양주군 구리읍
	4	중구 남대문 시장
	5	성동구 중앙시장

3. 調査對象重金屬

鉛(Pb), 카드미움(Cd), 水銀(Hg)

4. 試驗方法

가. 檢體의 前處理[12)13)]

檢 體 名	前 處 理
Apple	꼭지 및 兩端의 오목한 部分을 除去한 것.
Chinese cabbage	外側變質葉 및 基根을 除去하여 4等分 한 것. 1個를 取함.
Radish root	흙이 제거되도록 皮를 除去한 것.
Radish leaf	흙을 가볍게 물로 씻어 水分除去 後 使用
potato	表皮를 除去한 것.
쌀, 보리, 벼	異物을 除去한 檢體
peach	核을 除去한 檢體
Tomato	꼭지만 除去한 檢體
Strawberry	꼭지만 除去한 檢體

나. 定量法

(1) 鉛

APDC-MIBK 抽出에 依한 A. A. S法

Sample 50g
Kjeldahl flask
↓ HNO_3 40ml, H_2SO_4 20ml, HNO_3 5mlx回
檢 液 50ml
↓
檢 液 25ml (분액깔데기)
↓ B. P. B 2~3 drops, NH_4OH (1 : 1), pH 4.0~4.5 (微黃色~靑紫色), 飽和$(NH_4)_2SO_4$로 50ml, 1% APDC 2ml, MIBK 10ml 5min 흔들어 抽出
MIBK 抽 出 液
↓ A. A. Spectroscopy, 2838Å, C_2H_2—Air
吸 光 度 測 定

(2) 카드미움(Cd)[14)]

DDTC—MIBK 抽出에 依한 A. A. S法

Sample 50g
Kjeldahl flask
↓ HNO_3 40ml, H_2SO_4 20ml, HNO_3 5ml씩 x回
檢 液 50ml
↓
檢 液 25ml (분액깔데기)
↓ 25% Sod-Pot Tartarate T. S. 5ml, BPB 2drops, NH_4OH(1 : 1), pH 3.5~4.0(微黃色~靑紫色), 飽和$(NH_4)_2SO_4$ 10ml, DW로 50ml, 1% DDTC T. S 5ml, MIBK 10ml로 5min 흔들어 抽出
MIBK 抽 出 液
↓ A. A. Spectroscopy, 2188Å, C_2H_2—Air
吸 光 度 測 定

(3) 總水銀(Hg)[14),15)]

Flameless A. A. S. method

Sample 50g
水銀分解用 flask
↓ HNO_3 20ml, H_2SO_4 10ml, HNO_3 5ml씩 x回
冷 却
↓ 10% Urea sol'n 10ml, 20min 加熱, $KMnO_4$ 1g씩 x回, 微紫紅色이 나타날 때까지 反復
分 解 液
↓ NH_4OH (1 : 1)로 中和, 液의 色이 無色 證明하게 될 때까지, 20% $NH_2OH \cdot HCl$을 加
檢 液 100ml
↓ H_2SO_4 (1 : 1) 5ml, $SnCl_2$ 10ml
F. A. A. S 測 定

Ⅲ. 實驗結果 및 考察

前記의 實驗方法에 依해 實驗對象食品中에 含有되어 있는 有害性 重金屬의 濃度는 Table 2와 같다.

Table 2 對象食品別 重金屬含量 (Unit: ppm)

Description	No	Pb	Cd	Hg
Rice, Undermilled	1	0.40	T	0.10
	2	0.10	T	0.05
	3	0.38	N	0.14
	4	0.18	T	0.07
	5	0.45	N	0.17
	6	0.23	N	0.03
	max	0.45	—	0.17
	min	0.10	—	0.03
	ave	0.29	—	0.093
Rice, Unmilled	1	0.45	0.01	0.15
	2	0.16	0.03	0.08
	3	0.43	T	0.14
	4	0.23	0.01	0.10
	5	0.49	0.02	0.17
	6	0.45	N	0.03
	max	0.49	0.03	0.17
	min	0.16	N	0.03
	ave	0.368	0.018	0.11
Barley	1	0.33	T	0.01
	2	0.50	N	0.05
	3	0.79	N	0.01
	max	0.79	—	0.05
	min	0.33	—	0.01
	ave	0.54	—	0.023
Chinese Cabbage	1	0.03	N	T
	2	0.29	N	0.03
	3	0.10	N	0.08
	4	0.13	N	T
	5	0.12	N	0.04
	6	0.02	N	0.02
	7	0.06	N	0.01
	max	0.29	—	0.08
	min	0.02	—	T
	ave	0.107	—	0.03
Radish leaf	1	0.05	N	T
	2	0.14	N	0.03
	3	0.05	N	0.02
	4	0.40	N	0.01
	5	0.10	N	T
	6	0.05	N	T
	7	0.13	N	0.03
	max	0.40	—	0.03
	min	0.05	—	T
	ave	0.13	—	0.022
Radish root	1	T	N	T
	2	0.76	N	0.02
	3	0.01	N	0.01
	4	0.86	N	0.02
	5	0.05	N	T
	6	T	N	T
	7	0.12	N	0.02
	max	0.86	—	0.02
	min	T	—	T
	ave	0.36	—	0.018
Potato	1	0.01	N	N
	2	0.43	T	T
	3	0.04	T	N
	4	0.03	N	N
	5	0.02	T	T
	max	0.43	—	—
	min	0.01	—	—
	ave	0.106	—	—
Apple	1	0.19	N	T
	2	0.25	N	0.07
	3	0.12	N	0.05
	max	0.25	—	0.07
	min	0.12	—	T
	ave	0.19	—	0.06
Peach	1	0.83	N	T
	2	0.02	N	T
	3	0.50	N	T
	4	2.00	N	T
	max	2.00	—	—
	min	0.02	—	—
	ave	0.838	—	—
Cucumber	1	0.01	N	0.01
	2	0.03	N	T
	3	0.02	N	T
	4	T	N	0.02

Description	No	Pb	Cd	Hg	Description	No	Pb	Cd	Hg
	5	0.04	N	T		min	T	—	T
	max	0.04	—	0.02		ave	0.068	—	0.003
	min	T	—	T	Tomato	1	T	N	T
	ave	0.025	—	0.015		2	0.24	N	T
Strawberry	1	0.08	N	T		3	0.09	N	0.02
	2	0.05	N	0.002		4	0.02	N	N
	3	0.12	N	0.004		5	T	N	N
	4	0.02	N	T		max	0.24	—	0.02
	5	T	N	T		min	T	—	N
	max	0.12	—	0.004		ave	0.118	—	0.02

T (Trace): 0.001ppm以下

以上의 實驗結果에 依하면 서울市 및 市隣接地域에서 栽培되는 10個 食品中 3個 有害性 重金屬含有 分布狀況은 Table 2에 역시 나타나 있다.

Pb, Cd, Hg가 食品中에 混入될 수 있는 原因은 아래 報告된 것과 같이 여러 要因이 있다.

鉛(Pb)이 食品中에 發見되는 것은 農藥, 肥料産業廢水, 排氣 等에서 混入된 것으로 보고 있으며 카드미움(Cd)은 自然界의 動植物 組織속에서 約 1ppm 程度가 發見되는 것으로 말하고 있으며[16] 水銀(Hg) 및 그 化合物은 無機 또는 有機物形態로 存在하며 天然으로도 岩石 및 土壤中에 0.1~0.3ppm 程度가 分布되어 있고 雨水에 0.0002 ppm, 海水中에 0.00003ppm 含有된다고 한다.

또 우리의 生活環境속에서는 粉塵, 媒煙中에서 比較的 많은 量이 檢出됨으로서 各種 食品中에 0.0025~0.25ppm 程度로 含有되어 있다고 한다[17].

前記 實驗結果에 依하면 서울市 및 隣接地域에서 栽培되는 10個 農作物中

① 쌀(七分搗米)의 境遇는 Pb가 最高 0.45 ppm, 平均 0.29ppm이 檢出되었고 國立保健硏究院에서 調査한 結果[1)~10)]와 比較할 때 별로 差異가 없었으며 Cd의 境遇는 6件中 3件은 Trace로 檢出되어 이는 特異하며, 3件은 不檢出로 나타났다. Hg에 있어서는 最高 0.17ppm이 檢出되었고 平均 0.093ppm이었다.

또한 벼에 있어서는 쌀의 境遇보다 약간 높게 나타났으며 보리의 境遇 Pb는 最高 0.79ppm, 平均 0.54ppm, Cd의 境遇는 3件中 1件이 Trace로 나타났으며 Hg의 境遇는 最高 0.05ppm이었다.

② 배추에 있어서는 Pb는 最高 0.29ppm, 平均 0.107ppm이었으며 Cd의 境遇는 전혀 不檢出이었고 Hg의 境遇는 最高 0.08ppm, 平均 0.03 ppm이었다.

무우잎의 境遇는 Pb는 最高 0.40ppm, 平均 0.13ppm이었으며 Cd는 不檢出, Hg는 最高 0.03 ppm, 平均 0.022ppm이었다.

무우뿌리의 境遇는 Pb는 最高 0.86ppm, 平均 0.36ppm으로 무우잎의 境遇보다 2배 以上 檢出되는 것이 特異하며 Cd는 모두 不檢出이었으며 Hg는 最高 0.02ppm이고 平均 0.018ppm이었다.

감자는 Pb가 最高 0.43ppm이며 平均 0.106 ppm이었고 Cd의 境遇는 5件中 3件이 Trace로 나타나 國立保健硏究院에서 調査한 結果와 一致하고 Hg의 境遇도 一致했다.

③ 사과의 境遇는 Pb가 最高 0.25ppm이었고 平均 0.19ppm이었으며 Cd는 모두 不檢出, Hg는 微量檢出되었다.

복숭아의 境遇 Pb가 最高 2.00ppm, 平均 0.838ppm이 檢出되어 最高値는 國立保健硏究院의 調果한 最高値의 2倍를 超過하는 境遇도 나타났으며 平均値는 日本의 許容基準[18] 1.0ppm을 육박하고 있었으며 Cd와 Hg는 모두 不檢出과 Trace로 나타났다.

오이의 境遇 Pb가 最高 0.04ppm이었고 平均 0.25ppm이었으며 Cd는 모두 不檢出, Hg의 境遇는 Trace 程度였다.

도마도의 境遇 Pb가 最高 0.24ppm, 平均

0.118ppm이었고 Cd는 不檢出 Hg는 Trace로 나타났다.

이와같이 各食品別 含量은 日本의 各食品別 許容基準[18),19)]에 9種은 모두 未達되었으나 복숭아의 境遇는 그 最高値가 日本의 許容基準을 2倍나 超過하는 것이 있고 平均値도 0.838ppm으로 日本 許容基準 1.0ppm에 거의 가깝다.

Ⅳ. 結　論

10個 農作物中 3種類의 有害性 重金屬의 汚染度調査를 爲해 서울市 및 隣接地域生產地와 市場에서 檢體를 求하여 實驗한 結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. 쌀과 벼, 보리 等의 穀類에 있어서 Pb의 境遇 最高가 보리의 0.79ppm이었으며 Cd는 벼에서 最高 0.03ppm이었으며 대개가 Trace로 檢出되었다.

2. 배추, 무우, 감자, 오이, 도마도 等 野菜類는 Pb가 무우뿌리의 境遇 最高 0.86ppm을 나타내었으며 Cd는 감자의 境遇 Trace로 나타난 것도 있다.

3. 사과, 복숭아, 딸기에서는 Pb가 복숭아의 境遇 最高 2.00ppm이 檢出되었으며 Cd는 모두 不檢出, Hg는 最高 사과에서 0.07ppm이 나타났다.

〈參 考 文 獻〉

1. 盧晶培 外 4人：食品에 있어서 有毒性 農藥의 殘留量測定研究，科學技術處，E68—68(1968)
2. 盧晶培 外 6人：食品에 있어서 有毒性 農藥의 殘留量測定研究，國立保健研究院報，6，237(1969)
3. 盧晶培 外 5人：食品에 있어서 有毒性 農藥의 殘留量測定研究，國立保健研究院報 7，237(1970)
4. 盧晶培 外 7人：食品에 있어서 有毒性 農藥의 殘留量測定研究，國立保健研究院報 8，263，(1971)
5. 盧晶培 外 6人：食品에 있어서 有毒性 農藥의 殘留量測定研究，國立保健研究院報，9，191，(1972)
6. 高仁錫 外 6人：食品中 有毒性 微量金屬에 對한 研究，國立保健研究院報，9，389，(1972)
7. 盧晶培 外 6人：食品에 있어서 有毒性 農藥의 殘留量測定研究，國立保健研究院報，10，257，(1973)
8. 高仁錫 外 6人：食品中 有毒性 微量金屬에 對한 研究，國立保健研究院報 10，257 (1973)
9. 盧晶培 外 6人：食品에 있어서 有毒性 農藥의 殘留量測定研究，國立保健研究院報，11，161，(1974)
10. 高仁錫 外 5人：食品中 有毒性 微量金屬에 대한研究，國立保健研究院報，11，171 (1974)
11. 朴聖培，李烈，宋翰鎬，金乙祥：食品中 殘留農藥에 對한 研究調查，衛生研究所報，5，3 (1969)
12. 日本官報(號外 第71號 1973.5.31)
13. 田邊弘也：殘就農藥의 分析，講談社，東京 13～19 (1971)
14. 日本分析化學會關東支部：公害分析指針 7，食品編 1—b，294～296 (1972)
15. William Horwitz; Official methods of Analysis of the A.O.A.C., 11th. (1970)
16. 山田幸孝：食品中의 微量金屬(1962)
17. 日本厚生省告示 第410號(1969.12.26)
18. 大森義仁：食品衛生研究，2，(1966)
19. 日本厚生省告示 第109號(1969.3.30)