

한국산 牛乳 중 有機鹽素系 殘留農藥의 檢索

金 容華 · 李 瑞來

韓國原子力研究所 環境化學研究室

(1980년 3월 12일 수리)

Organochlorine Insecticide Residues in Cow's Milk Produced in Korea

Yong-Hwa Kim and Su-Rae Lee

Environmental Chemistry Laboratory, Korea Atomic

Energy Research Institute, Seoul

(Received March 12, 1980)

Abstract

In order to determine the residue levels of organochlorine insecticides in cow's milk, 66 commercial milk samples were collected from markets in major cities of Korea and analyzed for their fat contents and pesticide residue levels.

The fat contents were in the range of 2.65~3.87%, the average being 3.35%. The average residue levels of organochlorine insecticides on fat basis (whole milk basis in parentheses) were 0.196 ppm (0.0066 ppm) of α -BHC, 0.159 ppm (0.0055 ppm) of β -BHC, 0.066 ppm (0.0022 ppm) of heptachlor epoxide and 0.042 ppm (0.0015 ppm) of DDE. Heptachlor, DDT and drin insecticides were not detected. These residue levels corresponding to 1/10~1/50 of tolerance levels adopted in Japan appear to exhibit no adverse effect as yet from the standpoint of food safety.

서 론

殘留農藥이 食品 및 環境 오염에 미치는 영향에 관해서는 국내외를 막론하고 일반 대중과 언론계에 큰 관심사가 되어 왔고 이들이 조성하는 여론에 따라 政策 決定者는 어떠한 조치를 취해야 되는 어려운 입장에 놓여 왔다. 이러한 規制 조치들이 그 동안 蓄積되어 온 연구결과와 검토에 근거하지 않았을 경우 국가와 국민 개개인에 대하여 당시에는 예측하기도 어려운 불리한 결과를 초래하게 된다는 점을 국내외의 예를 들어 밝힌 바 있다^(1,2).

殘留性이 문제되는 有機鹽素系 농약중 BHC의 玄米 중 잔류량⁽³⁾과 玄米의 搗精 및 調理중의 변화⁽⁴⁾에 관하여는 이미 보고한 바 있다. 위의 연구 결과를 통하

여 追試할 필요가 인정된 것은 유기 염소계 잔류 농약으로 오염된 農産物을 사료로 이용한 畜産物 중의 농약 잔류량을 파악하는 것이었다. 축산물중에서도 牛乳는 그의 소비량이 증가하고 있다는 점과 어린이의 주요 식품이라는 두가지 관점에서 볼 때 국민 보건에 미치는 영향은 매우 크다고 본다. 더우기 유기 염소계 농약은 親油性이므로 지방질에 쉽게 축적된다는 점은 지방함량이 3% 이상인 우유와 그 제품인 버터, 분유 練乳에서 잔류 농약이 높은 농도로 검출될 것임의 의심하지 않을 수 없는 것이다.

외국에서는 이미 일본을 비롯하여⁽⁵⁻¹⁰⁾ 미국⁽¹¹⁾, 서독⁽¹²⁻¹⁶⁾, 프랑스⁽¹⁷⁾, 캐나다⁽¹⁸⁾, 스페인⁽¹⁹⁾, 폴란드⁽²⁰⁾, 체코⁽²¹⁾ 등에서 유기 염소계 농약의 사용을 금지시킨 후에도 정기적으로 우유중 잔류 농약의 실태를 파악하고 있다. 그리하여 規制 조치의 正當性 검토, 조치의

遵守 여부 조사 및 일반 대중에게 우유의 안전성을 알리는 방도로 삼고 있음을 볼 수 있다. 한편 국내에서는 牛乳중 유기 염소계 잔류 농약에 관한 分析 試圖가 있을 뿐^(22,23) 調査 결과는 아직 보고된 바 없다. 다만 母乳中 유기 염소계의 잔류량이 최근 보고된 바 있을 뿐이다⁽²⁴⁾.

따라서 본 연구는 축산 식품인 牛乳중의 유기 염소계 살충제의 殘留 實態를 파악함으로써 일반 대중이 常食하는 식품의 危害性 여부를 검토하고 그 잔류 原因을 규명하는 동시에 이에 대한 豫防對策을 提示하고자 착수되었다. 그리하여 전국 주요 도시에서 판매되는 牛乳 시료 305점을 수집한 후 혼합된 시료 66점에 대하여 유기 염소계 살충제의 殘留量을 分析, 評價한 결과를 이에 보고한다.

재료 및 방법

牛乳 시료

우유 시료는 Table 1에서와 같이 전국 7개 주요 도시에서 인구 비례로 시료수를 정하여 수집하였다. 즉 1978년 10~12월에 걸쳐 大都市는 區單位로 그리고 小都市는 洞單位로 임의의 상점에서 市販되는 우유의 최소 포장 단위를 2~7개씩 수집한 다음 이를 생산자에 따라 상표별로 분류하고 3~5개씩을 혼합하여 분석 시료로 하였다. 이와 같이 수집한 시료는 aluminum foil 을 뚜껑 안쪽에 부착한 500 ml 갈색 유리병에 넣고 ice

Table 1. Collection of cow's milk samples for the analysis of pesticide residues

City	Number of collected samples	Number of mixed samples for analysis	District (Gu or Dong)
Seoul	156	34	도봉구, 성북구, 종로구, 서대문구, 마포구, 강서구, 영등포구, 용산구, 동대문구, 강남구, 관악구, 중구
Chuncheon	10	2	근화동, 효자동, 응교동, 유성동, 중앙로, 조양동, 서양동
Daejeon.	13	3	중구, 동구
Jeonju	10	2	진북동, 노송동, 교사동, 중앙동
Kwangju	19	4	동구, 서구
Daegu	36	8	북구, 남구, 서구, 동구, 중구
Busan	61	13	북구, 남구, 진구, 영도구, 동래구, 중구, 서구
Total	305	66	

box에 넣어 곧 실험실에 가져와 4°C에서 보관하면서 3일 이내로 지방 추출을 완료 하였다.

牛乳 脂肪의 추출

미국 FDA(211.13f) 및 AOAC 방법에 의한 partition 법으로 지방을 추출하였다⁽²⁵⁾. 즉 100 ml의 市販 牛乳를 500 ml 원심 분리관에 넣고 여기에 100 ml의 에틸알콜과 1g의 Na-oxalate를 넣고 잘 흔들어서 섞었다. 여기에 50 ml 에틸에테르를 넣고 1분간 다시 흔든 다음 약 1,500 rpm에서 5분간 원심 분리하였다. 윗쪽의 유기 용매층은 washing bottle device로서 600 ml 증류수와 30 ml의 포화 NaCl-용액이 들어있는 1l 분액여두로 옮겼다. 아랫층 수용액 부분에는 50 ml 혼합 용매 [에틸 에테르 : 석유 에테르(1 : 1)]를 넣고 흔들어서 원심 분리하는 조작을 2회 반복하여 이 때 윗쪽의 유기 용매층은 1l 분액여두로 옮겨 합쳤다. 1l 분액여두에 합친 용매는 이미 들어 있는 NaCl 용액이 섞이도록 서서히 흔들어서 주고 아래 수용액층은 버렸다. 유기 용매층을 100 ml씩의 증류수로서 2회 서서히 흔들어서 세척하고 이때 마다 아래 수용액층은 버렸다. 유기 용매층은 무수 Na₂SO₄를 채운 column (2.5 cm×5 cm)에 통과 시켜 脫水하여 미리 무게를 단 500 ml conical beaker에 받았다. 분액 여두에 남아 있는 용매는 약간씩의 석유 에테르로서 씻어서 column에 옮겼다. 탈수된 추출액은 蒸氣浴上에서 유기 용매를 날려 보내고 남은 지방의 무게를 측정하였다.

잔류 농약의 抽出 및 精製

미국 FDA(211.14-211.14d) 公定法인 acetone-nitrile-partitioning 및 florisil法에 의하였다⁽²⁵⁾. 즉 3g 정도의 지방을 125 ml 분액 여두에 정확히 취하고 全容量이 15 ml가 되도록 석유 에테르를 가하였다. 이에 석유 에테르로 포화된 acetoneitrile 30 ml를 가하고 1분동안 격렬히 진탕후 분리된 acetoneitrile층을 650 ml 증류수, 40 ml NaCl 포화 용액, 100 ml 석유 에테르가 든 1l 분액 여두에 옮겼다. 125 ml 분액 여두에 남은 석유 에테르는 석유 에테르로 포화된 acetoneitrile 30 ml씩으로 1분간 진탕하여 분리하는 조작을 3회 반복하여 acetoneitrile층을 상기의 1l 분액 여두에 합쳤다. 이 1l 분액 여두는 수평으로 하여 30~40초 동안 완전히 혼합한 뒤 층이 분리된 후 수용액층을 다른 1l 분액 여두에 옮겼다.

여기에 100 ml 석유에테르를 가하여 15초간 격렬히 진탕한 뒤 층이 분리되면 수용액을 버리고 석유 에테르층은 본래의 1l 분액 여두 속의 석유 에테르층과 합쳤다. 이 혼합액은 100 ml씩의 증류수로서 2회 세척하였다. 세척액은 버리고 석유 에테르층은 무수 Na₂SO₄ column (2.5 cm×5.0 cm)을 통과시킨 후 감압 농축기

에 옮겼다. 분액 여두와 column은 10 ml씩의 석유 에테르로 3회 씻어서 합치고 혼합액은 농축기에서 5~10 ml로 농축하였다.

활성화된 florisil을 내경 2.2 cm의 column에 10 cm 높이로 채우고 그 상부에 1.2 cm 높이의 무수 Na₂SO₄를 채워서 40~50 ml의 석유 에테르로 세척하였다. 시료 농축액을 10 ml 석유 에테르에 녹여 column에 옮기고 마지막 소량의 석유 에테르로 column 내벽을 씻어 내렸다. 200 ml 6% 에틸에테르/석유 에테르 혼합 용매로 1분당 5 ml 유속으로 용출시키고 다시 200 ml 15% 에틸에테르/석유 에테르 혼합 용매로 용출시켜 합쳤다. 이 용출액은 K-D 농축기에서 1 ml 정도로 농축하고 장치를 분리하여 약 10 ml의 석유 에테르로 장치 내벽을 씻어 내린 후 cone을 분리하였다. 분리한 cone에 건조 공기를 통하여 용매를 날려 보내어 0.5 ml 내의 농축한 후 n-hexane으로 2 ml 용량으로 채웠다. 이를 석유 에테르로 잘 닦은 vial에 옮겨 기체 크로마토그래피 분석에 들어 갔다.

기체 크로마토그래피에 의한 잔류 농약의 分別 定量法

분석 기기는 Varian Aerograph 회사의 Gas chromatograph Model 2100-40을 사용하였으며 다음과 같은 조건하에서 조작하였다.

Column : 6 mm×180 cm stainless steel, U-형,
5% OV-17 (methyl phenyl silicone)/60~
100 mesh Chromosorb W, AW로 충전
검출기 : ECD (⁶³Ni)
Electrometer sensitivity : 10⁻¹⁰
Attenuator : 8
Recorder response : 1 mV full scale
Chart speed : 0.5 inch/min
Carrier gas : N₂ (99.999%, Molecular sieve 5A로 정제), 75 ml/min
온 도 : injection heater 225°C
column oven 200°C
detector heater 245°C

同定에 사용한 column은 3% DC-200/Chromosorb W(80/100 mesh), AW와 3% QF-1/Chromosorb G(70/80 mesh), AW였다. 이들 동정용 column의 조작 조건은 위의 OV-17 column과 동일하고, carrier gas 유속과 column oven 온도는 DC-200 column이 28 ml/min, 140°C였고 QF-1 column이 57 ml/min, 190°C였다. 본 정량법에서의 回收率은 80~110% 정도로 FDA에서 정한 정량 방법에서 크게 벗어나지 않는 것이었다.

표준 용액은 Poly Science 회사제품인 α -, β -, γ -, δ -BHC, heptachlor, aldrin, heptachlor epoxide, dieldrin, DDE, DDT, endrin을 사용하였다. 즉 이를 각각 n-hexane(단 β -BHC는 benzene)으로 100 ppm 농도가 되도록 용해하고 이를 다시 10, 1, 0.5, 0.1, 0.05, 0.01 ppm이 되도록 n-hexane으로 희석한 것을 3 μ l씩 기체 크로마토그래피에 注入하여 얻은 peak 면적으로 부터 표준 곡선을 작성하였다. Peak 면적은 height×width at half-height법으로 계산하였으며 시료의 peak 면적으로부터 각 시료의 농도를 구하였다.

본 실험에서 동정된 α -BHC, β -BHC, heptachlor epoxide, DDE의 定量 限界는 지방 함량 기준으로 β -BHC는 0.1 ppm이고 그외는 0.02 ppm으로 하였다. 이것은 표준 곡선에서 50 mm²의 peak 면적을 정량한계로 설정하고 계산된 값이다. 또한 TR(trace)는 檢出되기는 하나 이 정량한계 이하를 뜻하는 것으로서 합계 및 평균치를 계산할 때에는 정량 한계치의 반값인 0.05 ppm(β -BHC) 또는 0.01 ppm(기타)을 代入하였다.

결과 및 고찰

牛乳 중 유기 염소계 농약의 同定

식품 시료중 유기 염소계 잔류 농약을 정량하기 위해서는 각 성분의 同定이 필요하다. 특히 크로마토그래프에 여러 화합물이 混在해 있을 경우는 同定이 매우 중요하게 된다. 본 실험에서는 前報⁽²⁾에서의 현미 시료 보다는 비교적 간섭 물질이 많은 우유 시료이므로 세가지 同定用 column을 사용하여 確認을 시도하였다.

세가지 column에서 10가지 유기 염소계 농약의 retention time은 Fig.1에서 보는 바와 같이 서로 相異한 것을 볼 수 있다. 이중 어느 한 column만으로 모든 화합물을 동정하기는 매우 어려웠다. 물론 temperature programming에 의하여 완전한 분리를 시도할 수 있겠으나 定量을 목적으로 할 경우, 특히 많은 수의 시료를 가지고 여러 화합물을 찾아내려는 경우는 retention time의 변동으로 同定이 어려운 점이 있으므로 동일한 온도에서 기체 크로마토그래프를 조작하였다. 예를 들면 소수의 시료로 同定만을 목적으로 한다면 DC-200 column으로 140~200°C까지 temperature programming을 한다면 10개의 유기 염소계 농약은 겹치는 부분이 완전히 분리될 것으로 생각된다.

본 실험에서 사용한 세 column은 각기 다른 특성을 가지고 있었다. 즉 DC-200 column은 感度가 높으며 BHC 이성체의 분리가 確然하였다. 반면 DDE와 endrin의 분리는 確실히 없었다. QF-1 column은 모든 화합

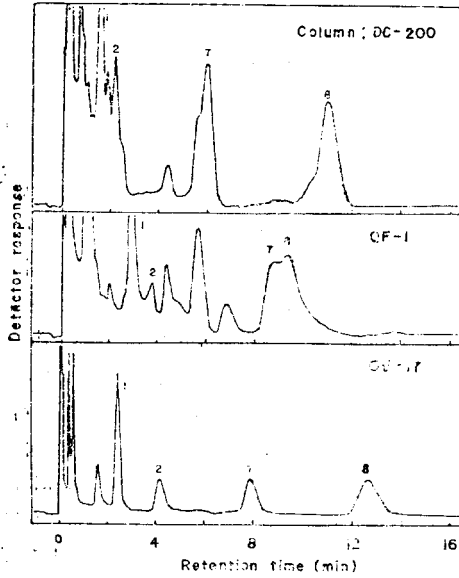


Fig. 1. Gas chromatograms of authentic organochlorine insecticides by various columns

- 1. α -BHC
- 2. β -BHC
- 3. γ -BHC
- 4. δ -BHC
- 5. Heptachlor
- 6. Aldrin
- 7. Heptachlor epoxide
- 8. DDE
- 9. Dieldrin
- 10. Endrin
- 11. DDT

물에서 확인한 분리는 볼 수 없었으나 DDE와 dieldrin의 확인한 구별을 가능케 하였으므로 定量用 column 인 OV-17의 결과를 판정하는데 적합하였다. OV-17 column은 感度가 떨어지면서 확인한 분리도 없었으나 精량用 column으로 사용하지 않으면 안되었던 必然的인 이유가 있었다.

光州市에서 수집한 한가지 시료를 세 column에서 검토하여 본 결과 Fig. 2에서 보는 바와 같이 混在된 간접 물질이 다른 두 column 보다 매우 적음을 알 수 있었다. 따라서 OV-17 column을 精량用으로 잡고 DC-200 column과 QF-1 column을 精성用으로 하여 수시로 check하여 봄으로써 OV-17 column의 결점을 보완하여 주려고 하였다. OV-17 column은 온도 및 carrier gas 유속의 조절만으로는 더 이상의 분리가 어려우므로 앞으로 liquid phase의 비율을 변화시켜 보거나 column의 길이를 변화시켜 보는 방향의 개선이 이루어져야 될 것으로 생각한다.

본 논문에서 精량 조작에서의 회수율을 시험한 결과는 Table 2와 같다. 즉 임의의 우유 시료 100 ml에 1 μ g씩의 각개 표준 화합물을 첨가하고 표준 분석법에 따라 精量한 후 회수율을 계산한 결과 모두 80% 이상의 회수율을 보였으며 FDA 公定法에서 예상하는 정

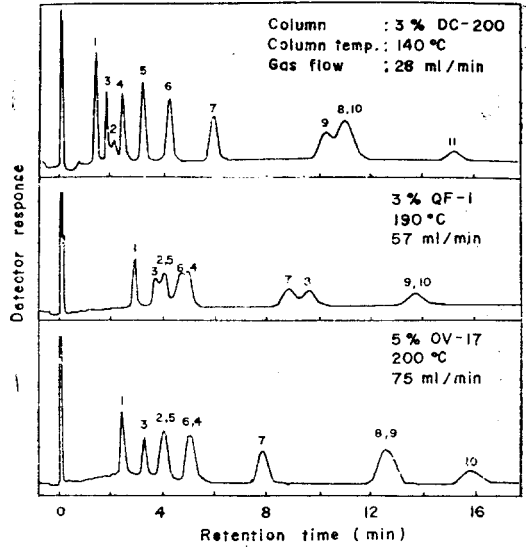


Fig. 2. Typical gas chromatograms of organochlorine insecticides in cow's milk samples by various columns

The number of peak indicates the individual pesticide as shown in Fig. 1.

제상의 회수율을 크게 벗어나지 않았다. 그러나 본 논문에서는 회수율을 감안하지 않고 실험적으로 얻은 수치를 그대로 표현하였다.

또한 본 연구에서 시도된 定量 限界(quantitation limit)의 설정 및 TR(trace)의 처리 방법은 국내에서는

Table 2. Recovery test of organochlorine insecticides added to cow's milk

Pesticide	Concentration in milk before addition (μ g/100ml)	% Recovery of added pesticide*
α -BHC	0.773	82
β -BHC	0.912	85
γ -BHC	ND**	99
δ -BHC	ND	98
Heptachlor	ND	93
Heptachlor epoxide	0.193	111
Aldrin	ND	93
Dieldrin	ND	97
Endrin	ND	102
p, p'-DDT	ND	82
p, p'-DDE	0.147	86

* One μ g each of individual pesticide was added together to a 100 ml sample of cow's milk. The results are the average of duplicate runs.

** ND : non-detectable

아직 통용되는 방법이 아니나 정량한계에 관하여는 FDA에서 잠정적으로 시도되고 있어서 앞으로 기체 크로마토그래피에 의한 定量値의 신빙성을 높여주는 동시에 합리적인 계산을 위한 한가지 방법의 제시이므로 앞으로 더 검토가 있어야 할 것으로 본다.

牛乳중 유기 염소계 농약의 殘留量

이상의 同定 과정을 거쳐서 市販 우유중에 잔류하는 것으로 밝혀진 유기 염소계 살충제로는 α -BHC, β -BHC, heptachlor epoxide, DDE 였으며 기타는 검출되지 아니하였다. 수집된 시료중 지방 함량을 보면 Table 3 과 같이 전국적으로 비교적 균일한 지방 함량을 가지고 있었고 전국 평균치는 3.35%이었다.

우유중 유기 염소계 잔류 농약의 분석 결과는 Table 4~6과 같다. Table 4 는 지방 함량을 기준한 농도로

Table 3. Fat content of cow's milk samples collected from major cities in Korea
(Unit : g/100ml)

Location (number of samples)	Range	Mean	Standard error
Seoul (34)	2.65~3.87	3.38	0.040
Chuncheon (2)	3.41~3.60	3.51	0.134
Daejeon (3)	3.26~3.53	3.42	0.102
Jeonju (2)	3.48~3.53	3.51	0.035
Kwangju (4)	3.10~3.48	3.36	0.104
Daegu (8)	2.77~3.35	3.12	0.070
Busan (13)	2.95~3.60	3.35	0.052
Total (66)	2.65~3.87	3.35	0.027

나타낸 도시별 비교이고 Table 5는 우유 그대로를 기준한 잔류량으로 나타난 것이며 Table 6은 생산 가공업소에 따른 相異性을 비교하기 위한 것이다.

각개 화합물 별로 고찰하여 보면 BHC의 경우는 武田 등⁽²⁵⁾이 일본에서 BHC가 사용 금지된지 1년후인 1972년 전국적으로 실시한 조사결과와 비교해 볼 때 본 연구에서 검출된 β -BHC의 평균 잔류량은 농약 사용량이 가장 적었던 北海道 지역보다 낮으며 당시 일본 厚生省에서 市乳중 잠정적으로 정하였던 β -BHC의 허용 기준인 0.2 ppm의 1/40이다. 가장 높게 검출된 시료 (0.017 ppm)의 경우도 1/10에 불과하다. 이러한 현상은 우리나라에서의 BHC 사용량이 일본의 당시 사용량 보다 훨씬 적으며 BHC의 安全使用 基準에 의한 사용 규제가 어느 정도 實効를 거둔 것이 아닌가 생각된다.

DDE의 경우도 武田 등이 발표한 조사 결과와 비교할 때 일본보다 낮은 것을 볼 수 있다. 즉 일본에서의 허용량인 0.05 ppm의 1/25에 불과한 것으로 이

런한 위험성은 없을 것으로 생각된다. 이는 우리나라의 DDT 사용이 일찌기 중지되었던 사실로 미루어 볼 때 검출량이 높지 않을 것임은 豫見되었던 바이며 앞으로도 점차 우유에서의 검출량이 줄어들 것으로 추정된다.

본 연구에서의 잔류량을 Duggan 등⁽¹¹⁾이 1963년에서 1967년에 걸쳐 미국내 牛乳로 행한 실험결과와 비교하기 위하여 농도 범위 별로 검출 빈도를 산출하여 보면 Table 7과 같다. BHC의 경우는 미국의 어느 해 보다도 높은 잔류량으로 나타났고 heptachlor epoxide와 DDE는 약간 낮은 잔류량을 보였다. 이는 유기 염소계 농약의 사용 기간과 사용량에 起因하는 것으로 생각되고 특이하게 높은 잔류량을 가진 시료는 발견되지 않았으며 비교적 균일한 잔류량이었다. 이러한 결과는 현재 국내에서 사용되는 飼料가 거의 균일한 정도로 으며되어 있다는 점, 즉 steady state에 와 있음을 지적할 수 있다. 다른 한편 실험 방법면에서 3~5개 시료를 혼합하여 분석하였으므로 혹시 높은 잔류량을 가진 시료가 존재하였다라도 평균 되었기 때문이 아닌가 하는 점을 간과할 수 없다. 그러나 본 연구에서는 평균 잔류량을 얻는데 주 목적이 있었으므로 되도록이면 많은 시료를 수집한 후 분석상의 경비와 수고를 감안하여 3~5개 시료를 혼합한 후 분석에 제공하였으므로 이 점에 관하여는 앞으로의 시료 수집에서 고려해야 할 사항이다.

각 생산 가공업소 별로 분석 결과를 집계하여 본 Table 6에서와 같이 지방 함량이나 α -, β -BHC, heptachlor epoxide는 별 차이가 없었으나 DDE의 경우는 F 및 H 회사의 우유에서 상당량이 검출되었다. 이는 그 지방의 특수성, 예를 들면 사료 생산이 山林에 가까운 밭⁽¹⁷⁾이라든지, 혹은 수입 사료의 배합 비율이 상이한 점 등으로 생각해 볼 수 있다. 川原 등⁽²⁷⁾의 실험 결과와 武田 등⁽²⁶⁾의 실험에서 보듯, 일본에서 우유의 BHC 오염은 밭짚에서 온다고 보며 飼料가 우유중 농약 오염의 根源이라는 결과는 주목할 만하다.

이상을 개괄하면 우유중에서 검출된 유기염소계 농약은 사료를 통한 젖소의 體內代謝 物質이었으며 전국적으로 소비 지역에 따른 차이는 거의 찾아볼 수 없었다. 이는 輸送 수단의 발달로 인하여 전국 주요 도시의 우유가 소수를 제외하고는 거의 同一해지는 때문이라 생각된다.

이상의 결과로 볼 때 日常食品이면서 脂肪 함량이 다소 높아 유기 염소계 농약의 잔류량이 높을 것으로 염려하여 검색하여 본 牛乳中の 잔류량은 크게 우려할 바가 못된다. 디우기, 다른 여러나라의 경우에서 보듯 특정 농약의 생산 및 사용이 금지된 후에는 잔류량이

Table 4. Organochlorine pesticide residues in cow's milk collected from major cities in Korea
(Unit : ppm on fat basis)

Location	No. of samples	α-BHC			β-BHC			Heptachlor epoxide			DDE		
		Range	Mean	S. E	Range	Mean	S. E	Range	Mean	S. E	Range	Mean	S. E
Seoul	34	0.070 ~0.399	0.205	0.0110	TR ~0.291	0.146	0.0114	0.031 ~0.118	0.070	0.0338	TR ~0.230	0.036	0.0282
Chuncheon	2	0.075 ~0.192	0.134	0.0327	0.114 ~0.243	0.179	0.0912	TR ~0.037	0.024	0.0191	TR ~0.024	0.017	0.0099
Daejeon	3	0.141 ~0.395	0.239	0.0967	0.150 ~0.485	0.302	0.1200	0.050 ~0.075	0.064	0.0070	TR ~0.040	0.023	0.0159
Jeonju	2	0.189 ~0.317	0.253	0.0905	0.209 ~0.332	0.296	0.1223	0.074 ~0.114	0.094	0.0283	TR ~0.035	0.031	0.0057
Kwangju	4	0.129 ~0.303	0.242	0.0456	0.180 ~0.295	0.246	0.0238	0.064 ~0.095	0.081	0.0089	TR ~0.102	0.033	0.0266
Daegu	8	0.067 ~0.233	0.153	0.0335	TR ~0.161	0.087	0.0194	0.025 ~0.164	0.057	0.0183	0.026 ~0.240	0.102	0.0282
Busan	13	0.076 ~0.301	0.175	0.0247	TR ~0.359	0.152	0.0309	0.037 ~0.085	0.062	0.0043	TR ~0.126	0.030	0.0122
Total	66	0.067 ~0.395	0.196	0.0097	TR ~0.485	0.159	0.0115	TR ~0.164	0.066	0.0032	TR ~0.240	0.042	0.0067

TR : α-BHC, heptachlor epoxide, DDE < 0.02 ppm, β-BHC < 0.1 ppm

Table 5. Organochlorine pesticide residues in cow's milk collected from major cities in Korea
(Unit : ppm on whole basis)

Location	No. of samples	α-BHC			β-BHC			Heptachlor epoxide			DDE		
		Range	Mean	S. E	Range	Mean	S. E	Range	Mean	S. E	Range	Mean	S. E
Seoul	34	0.003 ~0.011	0.0369	0.0004	TR ~0.009	0.0359	0.0093	0.001 ~0.004	0.0024	0.0002	TR ~0.003	0.0012	0.0003
Chuncheon	2	0.003 ~0.007	0.0350	0.0023	TR ~0.003	0.0353	0.0046	TR ~0.001	0.0008	0.0004	TR ~0.001	0.0005	0
Daejeon	3	0.005 ~0.014	0.0933	0.0035	0.005 ~0.017	0.0103	0.0043	0.002 ~0.003	0.0023	0.0004	TR ~0.002	0.0010	0.0006
Jeonju	2	0.007 ~0.014	0.0390	0.0028	0.007 ~0.014	0.0105	0.0049	0.003 ~0.004	0.0035	0.0007	TR ~0.001	0.0003	0.0004
Kwangju	4	0.005 ~0.011	0.0335	0.0015	0.006 ~0.010	0.0380	0.0010	0.002 ~0.003	0.0028	0.0001	TR ~0.001	0.0014	0.0010
Daegu	8	0.002 ~0.009	0.0346	0.0010	TR ~0.005	0.0031	0.0005	TR ~0.001	0.0016	0.0006	0.001 ~0.008	0.0036	0.0010
Busan	13	0.003 ~0.011	0.0361	0.0009	TR ~0.013	0.0356	0.0010	0.001 ~0.003	0.0022	0.0002	TR ~0.004	0.0011	0.0004
Total	66	0.002 ~0.014	0.0066	0.0003	TR ~0.017	0.0055	0.0004	TR ~0.005	0.0022	0.0001	TR ~0.008	0.0015	0.0002

TR : α-BHC, heptachlor epoxide, DDE < 0.001 ppm, β-BHC < 0.005 ppm

Table 6. Organochlorine pesticide residues in cow's milk from different commercial milk processors in Korea
(Unit: ppm on fat basis)

Processor	No. of samples	Fat*			α-BHC			β-BHC			Heptachlor epoxide			DDE		
		Range	Mean	S. E	Range	Mean	S. E	Range	Mean	S. E	Range	Mean	S. E	Range	Mean	S. E
A	13	3.00 ~3.87	3.46	0.069	0.139 ~0.309	0.201	0.0193	TR ~0.227	0.145	0.0161	0.045 ~0.118	0.076	0.0065	TR ~0.070	0.025	0.0056
B	9	2.65 ~3.53	3.25	0.108	0.075 ~0.305	0.229	0.0337	0.133 ~0.485	0.250	0.0431	TR ~0.164	0.071	0.0145	TR ~0.126	0.052	0.0141
C	4	3.31 ~3.71	3.46	0.109	0.098 ~0.212	0.159	0.0351	TR ~0.188	0.103	0.0385	0.013 ~0.072	0.056	0.0070	TR ~0.071	0.037	0.0181
D	6	3.18 ~3.45	3.35	0.043	0.07 ~0.272	0.202	0.0313	TR ~0.197	0.134	0.0225	0.053 ~0.109	0.069	0.0097	TR ~0.023	0.022	0.0030
E	7	2.95 ~3.75	3.45	0.101	0.151 ~0.303	0.251	0.0196	TR ~0.271	0.170	0.0380	0.040 ~0.087	0.055	0.0065	TR ~0.029	0.013	0.0029
F	7	3.07 ~3.49	3.33	0.068	0.103 ~0.301	0.198	0.0298	0.128 ~0.359	0.194	0.0311	0.057 ~0.103	0.081	0.0061	0.028 ~0.230	0.133	0.0312
G	8	3.10 ~3.26	3.32	0.044	0.076 ~0.285	0.140	0.0300	TR ~0.258	0.099	0.0347	0.037 ~0.095	0.067	0.0070	TR	0.010	0
II	5	3.09 ~3.36	3.18	0.053	0.067 ~0.118	0.092	0.0118	TR	0.050	0	0.025 ~0.059	0.316	0.0052	0.038 ~0.240	0.105	0.0428
I	2	3.17 ~3.27	3.22	0.050	0.214 ~0.295	0.255	0.0405	0.127 ~0.221	0.174	0.0470	0.031 ~0.087	0.050	0.0280	TR	0.010	0
J	5	3.00 ~3.60	3.35	0.119	0.180 ~0.289	0.217	0.0227	0.161 ~0.295	0.236	0.0264	0.037 ~0.114	0.069	0.0074	TR ~0.042	0.019	0.0043
Total	66	2.65 ~3.87	3.35	0.027	0.067 ~0.395	0.196	0.0097	TR ~0.485	0.159	0.0115	TR ~0.164	0.066	0.0032	TR ~0.240	0.042	0.0067

* % (W/V) in whole milk

Table 7. Detection frequency of organochlorine pesticide residues in cow's milk collected in 1979

(Unit : % of 66 samples)

Range(ppm) (fat basis)	α -BHC	β -BHC	Heptachlor epoxide	DDE
ND	—	—	—	—
TR~0.03	—	—	8	67
0.04~0.10	17	27	86	23
0.11~0.50	83	73	6	10
above 0.50	—	—	—	—

점차 줄어간다는 보고들(9,10,20)을 본 연구 결과와 관련시켜 볼 때 국민 보건상으로 본 우유중의 유기 염소계 농약의 危險性은 장래에는 매우 적을 것으로 판단된다

본 조사에서 얻은 결과로부터 牛乳 加工品 중의 유기염소계 농약 잔류량을 類推해 봄은 매우 뜻 있는 일이라 생각된다. 즉 日本에 있어서 武田 등의 우유에 관한 연구와 동일한 시기에 조사된 堺 등(28)의 버터, 치즈, 粉乳에 관한 조사 결과를 요약하여 보면 Table 8과 같다.

예상된 바와 같이 조제 분유, 탈지 분유 등은 그 제조 공정상 乳脂肪의 함량이 동일하거나 적어지며, 飲用할 때는 우유의 상태로 다시 희석하여 다시기 때문에 우유 보다는 일반적으로 농약에 의한 危險性이 적을 것으로 판단된다. 粉乳의 제조시 spray drying을 하면 γ -BHC가 80% 이상 소실된다는 연구(29)는 이를 잘 뒷받침 해주는 것이라 하겠다. 우겨되는 것은 치즈와 버터로서 치즈는 약 30%, 버터는 80%의 乳脂肪이 함유되므로 단위 중량당 다량의 유기 염소계 농약이 존재하게 된다. 아직은 이들의 국내 소비량이 적어

서 문제가 되지 않겠으나 소비량이 증가할 때 이들에 관한 조사도 병행되어야 할 것으로 생각된다. 이 때에 고려하여야 할 점은 Table 8에서 보듯 문제가 되는 버터중의 지방당 함량은 우유중의 지방당 함량에서 크게 벗어나지 않는다는 것이다. 따라서 버터를 포함한 모든 酪農 製品의 잔류량 조사시 그 원료인 牛乳만을 檢索하면 잔류 농약의 오염 정도를 충분히 類推할 수 있을 것이라 판단된다. 그러나 堺(28)등이 치즈에서 밝혀진 바와 같이 원료와 제품의 生産地가 다를 때에는 전혀 무관한 것이므로 輸入品의 경우는 생산지를 밝혀야 할 것으로 본다.

우리 나라에 있어서 有機 鹽素系 살충제의 사용을 1979년 7월을 기하여 완전히 사용 금지 시킨 것은 環境 汚染을 방지한다는 뜻에서 매우 다정한 일이라 생각된다. 그러나 만약 이들 농약을 우리나라에서 금지시키지 않고 최근과 같은 消費水準과 安全 使用 基準에 의하여 사용하는 경우 어떠한 負의 영향이 오게 될 것이며 다른 한편 어떠한 국가적인 利益을 기대할 수 있을 것인가 하는 점을 충분하고도 신중하게 평가해 볼 필요가 있다.

경제적 有毒 물질의 규제에 있어서 요구되는 有害性 / 有益性 평가(risk/benefit analysis)는 유기 염소계 농약에 局限된 문제가 아니고 앞으로 食品이나 環境 오염의 문제가 될 모든 化學 殘留物(chemical residues)의 규제에 있어서 적용되어야 할 重要大한 과제인 것으로 생각된다.

요 약

한국산 市販 牛乳중 有機 鹽素系 살충제의 殘留 實

Table 8. Organochlorine pesticide residues in dairy products consumed in Japan (Summary of Taketa et al. and Sakai et al.'s reports)

(Unit : ppm)

Commodity	No. of Samples	Residue basis	α -BHC	β -BHC	DDE	Reference
Cow's milk	54	Whole milk	0.042	0.134	0.004	26
		Fat basis*	1.4	4.5	0.13	
Butter	43	Fat basis	1.1	2.3	0.37	28
Cheese	7	As is	0.02	0.021	0.03	28
		Fat basis*	0.07	0.07	0.1	
Modified milk powder	52	As is	0.08	0.13	0.058	28
		15% solution	0.012	0.02	0.009	
Skim milk powder	6	As is	0.003	0.009	0.006	28

* Calculated by authors of this paper assuming 30% of fat in cheese and 3% of fat in milk.

態를 分析하고 그의 危害 여부를 評價한 결과는 다음과 같다.

전국 주요 도시에서 수집한 市販 牛乳 66개 시료중 脂肪 함량은 2.65~3.87% 범위(3.35% 평균)이었으며 유기 염소계 농약의 平均 殘留量은 脂肪 기준(全乳 기준)으로 α -BHC 0.196 ppm (0.0066 ppm), β -BHC 0.159 ppm (0.0055 ppm), heptachlor epoxide 0.055 ppm (0.0022 ppm), DDE 0.042 ppm (0.0015 ppm), heptachlor, DDT, 드린劑는 不檢出이었다.

이와 같은 殘留 水準은 일본에서의 殘留 許容量의 1/10~1/50에 해당되는 양이므로 食品 衛生的인 觀點에서 크게 우려할 바가 아닌 것으로 판단 되었다.

문 헌

- 이서래 : 技術 現況 分析 報告書 (한국 원자력 연구소), KAERI/173/AR-32/79, 25년 (1979)
- 이서래, 김용화 : 技術 現況 分析 報告書 (한국 원자력 연구소), KAERI/305/AR-65/79, 32년(1979)
- 김용화, 송기준, 이서래 : 한국 식품 과학 회지, 10, 306 (1978)
- 김용화, 김혜남, 김상순, 이서래 : 한국 식품 과학 회지, 11, 18 (1979)
- Kojima, K. and Araki, T. : *Environ. Qual. Saf.*, 4, 74 (1975) [Chem. Abstr., 84, 14934Z (1976)]
- Nakaya, K. and Kasuga, Y. : *Gifu-Ken Eisei Kenkyusho Ho*, 20, 44 (1975) [Chem. Abstr., 84, 149323Z (1976)]
- Yamamoto, I, Hori, Y., Shitara, Y., Sato, Y., Tanaka, Y., Mori, K. and Kawai, Y. : *Hokkaidoritsu Eisei Kenkyusho Ho*, 25, 94 (1975) [Chem. Abstr., 84, 100554m (1976)]
- Hori, Y., Tanaka, Y., Yamamoto, I., Kawai, Y., Shitara, Y., Sato, Y. and Mori, K. : *Hokkaidoritsu Eisei Kenkyusho Ho*, 24, 122 (1974) [Chem. Abstr., 83, 95017m (1975)]
- Yamagishi, T., Horii, S., Sakaino, K., Takeba, K., Morimoto, K. and Haruta, M. : *Tokyo Toritsu Eisei Kenkyusho Nempo*, 25, 197 (1974) [Chem. Abstr., 82, 153914t (1975)]
- Yamagishi, T, Hori, S, Kyono, M., Takeba, K., Morimoto, K. and Haruta, M. : *Rinsho Eiyo*, 44, 585 (1974) [Chem. Abstr., 81, 1504 21Z (1974)]
- Duggan, R. E. : *Pest. Monit. J.*, 2(1),2(1968)
- Heeschen, W., Bluethgen, A. and Tolle, A. : *Zentralbl. Bacteriol. Parasitenkd. Infektionskr. Hyg., Abt. I : Orig., Reihe B* 162 (1-2), 188 (1976) [Chem. Abstr., 85, 107575Y (1976)]
- Knoeppler, H. O. : *Fleishwirtschaft*, 56, 1643 (1976) [Chem. Abstr., 86, 41939g (1977)]
- Clauss, B. and Acker, L. : *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, 159, 129 (1975) [Chem. Abstr., 84, 29336j (1976)]
- Bluethgen, A., Heeschen, W. and Tolle, A. : *Milchwissenschaft*, 30, 467 (1975)
- Tolle, A., Heeschen, W. and Bluethgen, A. : *Monatsschr. Kinderheilkd.*, 122 (5, Suppl.), 309 (1974) [Chem. Abstr., 82, 71947m (1974)]
- Cuingamp, M. F. : *Ann. Hyg. Lang. Fr.-Med. Nutr.*, 11, 217 (1975) [Chem. Abstr., 84, 88084y (1976)]
- Frank, R., Smith, E. H., Braun, H. E., Holdrinet, M., and McWade, J. W. : *J. Milk Food Technol.*, 38, 65 (1975)
- Fernandez Garcia, M. I. : *Acta Cient, Compostelana*, 10, 37 (1973) [Chem. Abstr., 82, 29779q (1975)]
- Laskowski, K. and Bierska, J. : *Tagungsber., Akad. Land Wirtschaftswiss. D.D.R.*, 144, 91 (1976) [Chem. Abstr., 85, 190888w (1976)]
- Uhnak, J. and Szokolay, A. : *Cesk. Hyg.*, 19 (6-7), 280 (1974) [Chem. Abstr., 82, 2743 m (1975)]
- 姜漢吉 : 公衆 保健 雜誌, 8, 121 (1971)
- 趙太行, 趙鍾厚, 黃大羽 : 농사 시험 연구 보고, 17, (가축위생, 잠업편), 61 (1975)
- 金命鎬, 權肅杓, 任昌國, 金貞泰, 郭顯模 : 最新醫學, 17, 1705 (1974)
- McMahon, B. M. and Sawyer, L. D. (ed.) : *Pesticide Analytical Manual*, Revised, U.S. Dept. Health, Educ. and Welfare, Food and Drug Admin., vol.1 (1977)
- 武田 明治의 11명 : 食品 衛生學 雜誌(日本), 13 299 (1972)
- 川原 哲城 : 植物 防疫, 26, 378 (1972)
- 堺敬一 의 11명 : 食品 衛生學 雜誌(日本), 13, 310 (1972)
- Liska, B. J. : *J. Animal Sci.*, 27, 827 (1968)