KOREAN J. FOOD SCI. TECHNOL.
Vol. 16, *No.* 4 (1984)

과일채소중 말라티온 殘留分의 洗滌效果

沈愛蓮 · 崔彦浩* · 李瑞來**
숙명여자대학교 · *서울여자대학 · **이화여자대학교

Removal of Malathion Residues from Fruits and Vegetables by Washing Processes

Aei-Ryun Shim, Eon-Ho Choi* and Su-Rae Lee**
*Sook Myung Woman's University, *Seoul Woman's University and **Ewha Woman's University, Seoul*

Abstract

In order to determine the removal efficiency of pesticide residues in fruits and vegetables by washing processes, samples of lettuce, young Chinese radish, Chinese cabbage, green red pepper, strawberry and grape were artificially contaminated with malathion and washed according to the household practices. After three times washings with water, the remaining ratios of malathion residues in grape, green red pepper, strawberry, young Chinese radish, lettuce and Chinese cabbage were 9.7%, 25.2%, 28.0%, 29.7%, 38.9% and 57.5%, respectively. After washing with detergent solution followed by two times rinsing with water, the remaining ratios of malathion residues in the same food samples were 1.6%, 8.3%, 15.8%, 24.8%, 27.2% and 45.9%, respectively. The removal efficiency of malathion by detergent washing was significantly higher than the water washings only. The removal ratio of malathion residues was the highest in the first washing and the ratio fell greatly in the following washings. The removal efficiency was not quite different in the temperature range of 5-35°C of the washing solution, but the efficiency at 100°C was 2-3 times higher than other temperature ranges.

서 론

食糧生産에 있어서 農藥이 기여한 공로는 매우 크다. 그러나 농약의 무절제한 사용은 농약殘留에 의한 식품의 汚染문제를 초래하였고 1960년대부터 사회적으로 크게 문제화되기 시작하였다. 이에 따라 先進외국에서는 殘留農藥에 대한 조사연구가 광범위하게 수행되었고 食品중 농약의 殘留許容量을 설정하게 되었다. 국제식품규격 위원회에서는 1966년부터 국제식품규격계획(Joint FAO/WHO Food Standard Programme)의 일환으로 食品중 잔류농약의 国際的 許容量을 설정하는 작업이 추진되고 있다.[1-3]

한편 국내에서는 1971년부터 殘留毒性 농약의 작물별 安全使用基準에 따라 농약사용을 규제하고 있고 1981년부터 環境保全의 측면에서 21종의 농약성분에 대한 農作物중 농약잔류 許容基準이 설정되고 있다.[3,4] 현재 국내에서 市販되고 있는 농약의 품목은 140여종에 달하며 有機塩素剤의 사용이 제한된 이후 有機燐剤와 carbamate剤의 소비량이 계속 증가추세에 있다.[5] 그러나 食品原料에 오염된 농약殘留分이 食用하기 전의 調理加工중 일어나는 分解 또는 除去효과에 대해서는 국내외적으로 볼 때 그 연구가 매우 제한되어 있다.[6-14] 더우기 生食을 주로 하게 되는 과일채소에 오염된 有機燐剤가 食用하기 직전의 水洗과정에 의하여 어느정도 除去되는지에 대한 연구는 국내에서 거의 이루어지지 못하고 있다.

따라서 본 연구에서는 한국인이 많이 소비하는 과일채소중에서 상추, 열무, 배추, 풋고추, 딸기, 포도를 대상으로 有機燐系 살충제인 malathion을 현재 국내에서 사용되는 희석기준에 따라 시료에 附着시킨 후 이들의

洗滌效果를 조사하였기에 그 결과를 이에 보고한다

재료 및 방법

농약의 附着방법

실험 재료인 상추, 열무, 배추, 고추, 딸기, 포도를 서울 도봉구 공릉시장에서 5~10월에 걸쳐 수집하였다. 이들 시료 일정량을 각각 Table 1과 같이 취하여 말라티온 70% 乳劑(주식회사 한농제품)의 2,000배 희석액(농가 사용 기준)에 5초간 담근 다음 꺼냈다. 이것을 플라스틱 바구니에 담아 표면의 물이 흐르게 하고 3시간 풍건시킨후에 냉장고(4~5℃)에서 하루밤 보관하였다.

洗滌방법

물에 의한 세척 : 농약을 인위적으로 부착시킨 시료를 Table 1과 같이 일정량씩 취하여 1.5 *l*의 증류수에서 1분간 가볍게 흔들어 씻은 다음 다시 새 증류수를 사용하여 같은 방법으로 2회 반복하였다. 세척액 1, 2, 3차분을 각각 보관하여 세척액 중의 말라티온 함량을 곧 정량하였다.

軟性洗劑에 의한 세척 : 말라티온을 부착시킨 각 시료를 Table 1과 같이 일정량씩 취하여 市販되는 연성세제(퐁퐁, 주식회사 럭키 제품으로 성분은 dodecyl benzene sulfonic acid, NH_4OH, 향료, isopropyl alcohol, triethanol amine, nonylphenylpolyethylene glycol, urea, 염료임)의 0.2% 희석액 1.5 *l*에서 1분간 가볍게 흔들어 씻었다. 다음 동량의 증류수를 사용하여 같은 방법으로 2회 반복하여 세척하고 세척액중의 말라티온 함량을 정량하였다.

Ethanol에 의한 부착 말라티온의 추출 : 말라티온을 부착시킨 시료를 Table 1과 같이 일정량씩 취하여 소량의 80% ethanol로서 수회 씻어낸 세척액을 모두 합하여 말라티온을 정량함으로써 食品 재료중 말라티온의 총량으로 간주하였다.

말라티온의 定量方法

水質중 미량으로 존재하는 말라티온을 정량하기 위한 Clark & Qazi의 방법[15,16]에 준하여 분석하였다. 즉 洗滌液을 column에 흡착, 용출시킨 후 分光光度法으로 측정하였다. Amberlite XAD-2 (Rohm and Haas제품, 20~60mesh) 14 *g*을 column (2.0×50 *cm*, pyrex)에 충진하고 ethanol, diethyl ether, ethanol, 증류수의 순으로 각각 50 *ml*씩을 통과시켜 이온교환수지를 세척 활성화 시켰다.

Table 1. Detailis of food samples for the experiment

Sample	Purchased month	Sample weight (*g*) for malathion treatment	Sample weight (*g*) for washing	Sample weight (*g*) for residue analysis
Lettuce	May	200	100	20
Young Chinese radish	July	200	100	20
Chinese cabbage	August	200	100	20
Green red pepper	September	400	200	100
Strawberry	June	1,200	800	300
Grape	August	800	500	200

각 시료의 세척액은 1, 2, 3차 분을 각각 Büchner 깔대기를 통하여 여과(Toyo filter paper NO. 2) 시켜 그 여액을 Amberlite XAD-2 column에 통과(20 *ml*/min) 시키고 10분간 방치하였다. 다음에 isopropyl ether 100 *ml*을 column에 통과시켜 나온 유출액을 250 *ml*분액 깔대기에 받아서 물 층을 버렸다. 다음 추가로 50 *ml* 의 isopropyl ether을 column에 통과시켜 나온 유출액을 처음의 유출액과 합하여 100 *ml* 용량을 채웠다. 이 유출액중 10.0 *ml*를 125 *ml*분액 깔대기로 옮기고, 여기에 1% 금속 나트륨 ethanol 용액 1 *ml*을 가하여 1분간 천천히 흔든 다음에 10 *ml*의 증류수를 넣고 다시 세게 흔들었다. 이때 분리되는 물 층을 미리 carbon tetrachloride 10 *ml*를 넣은 125 *ml* 분액 깔대기에 받고 물 층 용액에 6 *N* HNO_3 2-4 *ml*를 가하여 산성으로 만들었다. 여기에 1.0 *ml* 비스무트 용액 (Bi_2O_3 0.1*g*을 3 *ml* conc. HNO_3에 녹이고 증류수를 가하여 100 *ml*로 채움)을 넣고 1분간 세게 흔들어 생성된 Bi-dimethyldithiophosphate 착물을 carbon tetrachloride층으로 추출하고 시험관에 받아 325 *nm*에서의 흡광도를 Beckman DU-2 분광광도계로 측정하였다(대조 기준액으로 carbon tetrachloride 사용). 농약의 표준용액으로 column을 통과시키는 조작부터 정량법에 따라 작성한 표준곡선은 5~50 *ppm*에서 직선관계를 나타냈다.

결과 및 고찰

물에 의한 洗滌효과

잎채소인 상추, 열무, 배추는 조직이 연하여 주로 헹굼에 의하여 오염물질을 제거한다. 실온의 물에서 이들을 헹굼하여 세척액 중의 말라티온을 정량한 다음 시료중 말라티온의 殘留量과 除去率을 계산한 결과는 Table 2 및 Fig. 1과 같다. 상추는 1회 수세로서 부

착된 말라티온 중 45.9%가 제거되었고 2회 수세후에 59.1%, 3회 수세후에 61.1%가 제거되었다. 열무는 1, 2, 3회 수세후에 각각 42.7%, 59.3%, 70.3% 그리고 배추는 1, 2, 3회 수세후에 각각 26.9%, 37.8%, 42.5%가 제거되었다. 열무의 말라티온 제거율은 3회 수세후에 70.3%로서 비교적 높은 洗滌効率을 보인 반면에 배추의 경우는 가장 낮은 42.5%의 세척효율을 보였다. 다시 말하면 배추는 3회 수세후에도 부착된 말라티온 중 57.5%가 씻기지 않고 그대로 조직에 殘存한다고 볼 수 있다.

Fig. 1에서 보는 바와같이 세척 횟수가 늘어남에 따라 전체적인 말라티온 除去量은 많아지지만 除去率은 점점 떨어진다. 예를 들면 배추의 경우 말라티온 제거율이 1회 수세에서 26.9%, 2회 수세에서 10.9%, 3회 수세에서 7.0%로서 도합 42.5%인데 대부분이 1회에서 말라티온이 제거되고 그 후 수세를 계속함에 따라 제거율이 떨어진다. 이는 배추의 경우 세척 횟수를 똑같은 방법으로 4, 5, 6……회 계속하더라도 부착된 말라티온을 70~80% 이상 제거하기가 어렵다는 것을 뜻한다. 이와 같은 경향은 상추와 열무에서도 관찰되었다. 따라서 세척 효율을 높이려면 수세 횟수보다 매 수세 때마다 물의 사용량을 늘린다든가 휑굼의 강도를 크게 혹은 계면 활성제를 사용하는 방법등이 고려되어야 할 것이다.

열매 채소인 풋고추와 과일인 딸기, 포도에 대한 水洗효과는 Table 2 및 Fig. 2와 같다. 풋고추의 말라

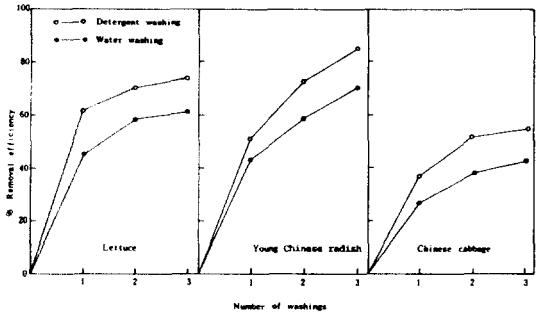

Fig. 1. Effect of water and detergent washings on the removal of malathion residues from lettuce, young Chinese radish and Chinese cabbage

티온 제거율은 1, 2, 3회 수세후에 각각 51.9%, 66.6%, 74.8%이고 딸기의 경우는 각각 40.0%, 61.6%, 72.0% 그리고 포도의 경우는 60.5%, 83.1%, 90.3%이었다. 포도는 잎채소에 비하여 세척 효율이 현저히 높아서 포도의 경우 3회 수세후에 90.3%이었고 풋고추와 딸기도 각각 74.8%, 80.4%로서 잎채소에 비하여 세척율이 높았으나 아직도 잔존율이 25.2%, 19.6%나 되었다. 포도는 附着汚染이 의심되는 경우 껍질을 벗길 수 있으나 풋고추와 딸기는 잎채소처럼 외피를 제거하기가 어렵고 특히 딸기는 조직이 연하여 세척이 까다롭다. 그리하여 잎채소와 마찬가지로 수세 횟수가 많아짐에 따라 말라티온의 제거율이 떨어지고 있다. 따라서 풋고추와 딸기의 경우는 소량의 물을 사용한 평범한 수세방법으로서는 수세 횟수를 늘리더라도 부착 말라티온

Table 2. Effect of water and detergent washings on the removal of malathion residues from fruits and vegetables.

Food sample	Washing*	Malathion residues (*ppm*)				Final removal efficiency (%)**
		Before washing	After 1st washing	After 2nd washing	After 3rd washing	
Lettuce	Water	202	109	82	78	61.1
	Detergent	202	73	59	54	72.8
Young Chinese radish	Water	75	42	30	22	70.3
	Detergent	75	37	20	11	84.2
Chinese cabbage	Water	117	85	72	67	42.5
	Detergent	117	73	57	53	54.1
Green red pepper	Water	250	120	83	63	74.8
	Detergent	250	50	30	20	91.7
Strawberry	Water	104	62	39	29	72.0
	Detergent	104	51	33	25	75.2
Grape	Water	207	81	34	20	90.3
	Detergent	207	46	12	3	98.4

* First washing was either with water or detergent. Second and third washings were with water only.

**% Removal efficiency $= \left(1 - \frac{\text{residue level after washing } (ppm)}{\text{residue level before washing } (ppm)}\right) \times 100$

을 완전히 제거하기는 어려울 것 같다.

과일과 채소간에 그리고 같은 잎채소에서도 종류에 따라 세척 효율에 차이가 있는 것은 잎의 표면적, 엽맥의 분포와 굵기, 숨구멍과 털의 분포, 왁스층의 형성 등 外皮조직이 가지는 특성에 차이가 있기 때문으로 보인다. Deura[6]의 보고에 의하면 농약은 그의 성질에 따라 잎의 표면에서의 물리적 吸着이나 내부 浸透가 달라진다. 예컨데 水溶性의 농약은 잎 표면으로부터의 침투가 순조롭지 못하고 단지 표면에 부착만 되는 반면 脂溶性의 경우는 잎 표면의 cuticle 왁스 층을 통한 침투가 용이하다. 따라서 표면 장력이 큰 물에 의해서는 잎 표면의 거친 성질로 인하여 물이 농약 성분과 충분히 접촉되지 못하여 농약의 세척 효율이 높지 않으며 더우기 내부까지 침투한 지용성 농약의 세척효과는 거의 없는 것으로 알려져 있다. 그는 순무중의 殘留BHC를 행굼에 의하여 물로 세척하고 BHC除去率을 조사한 결과 1회 수세에서는 만족할 만한 세척효과를 얻지 못하고 3회의 수세로서 높은 세척 효율을 얻었다고 보고하였다.[7]

軟性洗劑에 의한 洗滌효과

말라티온을 부착시킨 채소와 과일을 계면 활성제가 들어있는 시판 軟性洗劑 0.2% 수용액에서 1회 세척하고 증류수로 2회 수세, 도합 3회 세척하여 그 세척액중의 말라티온을 각각 정량한 다음 시료중 말라티온의 殘留量과 除去率을 계산한 결과는 Table 2 및 Fig. 1, 2와 같다. 잎채소의 말라티온 제거율은 상추의 경우 연성 세제를 사용한 1회 세척후에 63.8% 그리고 이어 1회, 2회, 수세한 후에 각각 70.8%, 72.8%이었고 열무의 경우 각각 50.3%, 72.8%, 84.2%, 배추의 경우는 37.5%, 50.8%, 54.1%이었다.

1회의 연성세제 세척과 2회의 수세를 併用한 잎채소의 세척 효율은 물로만 3회 세척한 경우보다 높아서 상추의 경우 물만의 수세 처리보다 12.6%가 늘어난 72.8%, 열무는 13.9% 늘어난 84.2%, 배추는 12.6% 늘어난 54.1%이었다. 즉 연성 세제의 병용으로 附着 말라티온의 除去率이 수세 단용 처리보다 20~30%나 증가하였다. 그렇지만 연성 세제에 의해서도 부착 말라티온의 완전 제거는 어려워서, 특히 배추의 경우는 연성세제를 병용하더라도 45.9%가 그대로 남아 있는 결과를 보이었다.

풋고추와 과일의 경우도 Fig. 2와 같이 연성세제의 수세와 병용 처리로서 세척 효과가 상승되어 풋고추가 3회 세척후에 수세만의 처리보다 16.8% 늘어난 91.7%, 딸기가 3.2% 늘어난 75.2%, 포도가 8.0% 늘어난 98.4%로서 풋고추에서 현저한 연성세제의 효과를 보였다.

채소와 과일에서 연성세제를 사용하여 잔류 농약의 세척 효율을 현저히 증가시켰으나 포도와 풋고추를 제외한 딸기, 상추, 열무, 배추의 경우는 아직도 상당량이 외피에 묻어 있었다. 본 실험에서의 세척 방법은 물의 사용량이 다소 부족하고 흐르는 물이 아닌 정체상태의 물이긴 하지만 그 외의 조건은 거의 家庭에서 행하는 세척 방법에 준하였기 때문에 연성세제에 의해서 부착된 농약이 거의 제거된다고 믿는 것은 타당치 않다고 생각된다.

Deura[6,7]는 연성세제 세척에 의한 BHC제거율이 물세척보다 2.5배 높다고 보고하고 있으며 또한 물이나 세제 세척의 경우는 모두 3회의 세척으로 완전히 BHC가 제거된다고 보고하고 있다. 또 Mori등[8,9]은 토마토, 과, 양배추, 시금치, 오이, 복숭아, 포도, 사과, 귤에서 유기 인제의 제거 효과는 연성세제 사용법이 물세척에 비해 몇 배 높다고 보고하였는데, 특히 세제 농도 0.2%, 세척 시간 2분이상, 세척 온도 25℃ 이상, 휘저어 섞기 50rpm이상의 조건에서 모든 시료가 90% 이상의 세척 효율을 보였다고 하였다.

세제를 사용하면 세척액의 표면 장력의 저하에 의해 잎 표면에 대한 액의 접촉각이 감소되므로 잎의 粗面 내부까지 액이 들어가 그 곳에 부착된 농약을 씻어 내리는 것으로 생각된다. BHC와 같은 지용성 농약의 경우에는 야채의 잎 표면에 있는 cuticle 왁스에의 농약의 흡착 침투가 크게 일어나기 쉽다고 보고하고 있다. 지방질이 풍부한 순무에 잔류하는 BHC는 상당량이 왁스에 침투하고 있어 이 경우 세제를 사용한 세척은 왁스 층을 경계로 표면의 부착 농약을 제거하는데 물 세척보다 빠르고 효율적이었다. 그러나 cuticle 왁스 층을 통하여 내부로 침투한 농약은 표면에서의 세척만으로는 제거가 매우 힘들므로 BHC의 제거율이 낮다고 보

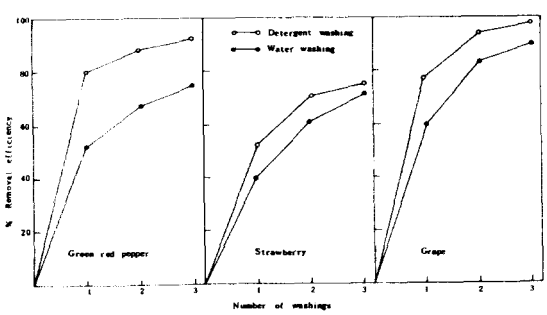

Fig. 2. Effect of water and detergent washings on the removal of malathion residues from green red pepper, strawberry and grape

Table 3. Effect of water temperature on the removal efficiency of residual malathion in Chinese cabbage by shaking and rinsing

Water temperature (℃)	Removal efficiency (%)
5	23.2
20	25.5
35	26.4
100	60.9

고하였다. 이 때문에 농약 살포 후 재배 일수가 긴 시료는 이들 왁스층에 BHC의 침투가 특히 진전되어 그만큼 제거가 어렵다고 한다.

본 연구에서 사용된 말라티온은 BHC와 같이 지용성이긴 하나 식물 조직내에서의 분해가 빠르므로 残効性이 짧아서 수확 직전까지 과수나 채소에다 처리할 수 있다고 알려져 왔다. 그러므로 부착된 말라티온은 물만에 의한 세척보다는 연성세제를 사용할 경우 그만큼 용해가 잘 되어 표면에 부착되어 있는 잔류분의 세척 효율이 증가되는 것은 당연하다.

温度에 의한 洗滌효과의 변화

계절에 따른 수도물의 수온 변화와 조리시의 가열온도등을 고려하여 5℃, 20℃, 35℃, 100℃에서 온도에 따른 말라티온의 세척 효율에 차이가 있나 알기 위해서 위의 실험에서 가장 낮은 세척 효율을 보인 배추를 선택하여 각 온도별로 1회만 水洗하고 除去率을 조사하였다. 그 결과는 Table 3에서와 같이 5~35℃ 범위에서는 말라티온의 제거율에 차이가 없었다. 그러나 100℃에서는 1회 수세로서 다른 온도에 비하여 2~3배가 높은 60.9%의 除去率을 보였다. 그러므로 데치기를 거치는 調理, 加工에서는 데치기에 의한 농약 제거를 크게 기대할 수 있다 하겠다.

Mori등[4,5]에 의하면 토마토에 보르도액을 부착시키고 세척 시험한 결과 수온이 높을수록 세척 효과가 높아지나, 고온에서는 식품의 품질에 나쁜 영향을 주므로 30~35℃가 가장 적당하다고 보고한 바 있다.

요 약

과일과 채소에 汚染된 残留農薬의 洗滌효율을 알기 위하여 상추, 열무, 배추, 풋고추, 딸기, 포도에 말라티온을 인위적으로 처리하고 家庭에서의 洗滌방법에 준하여 실험한 결과는 다음과 같다. 물에 의하여 3회 세척한 후의 말라티온 残留率은 포도 9.7%, 풋고추 25.2%, 딸기 28.0%, 열무 29.7%, 상추 38.9%, 배추 57.5%로서 배추에서 洗滌효율이 가장 낮았다. 軟性洗剤로 1회 세척하고 물로 2회 水洗한 후의 말라티온 残留率은 포도 1.6%, 풋고추 8.3%, 열무 15.8%, 딸기 24.8%, 상추 27.2%, 배추 45.9%로서 洗剤에 의한 효과가 현저히 증가하였다. 附着된 말라티온은 1회 세척에서 가장 많이 제거되었고 그후의 세척에서는 별로 제거되지 않았다. 水温이 5~35℃ 범위에서는 洗剤 효율에 큰 차이가 없었고, 100℃에서는 세척효율이 이보다 2~3배 더 높았다.

문 헌

1. Edwards, C. A. : ***Persistent Pesticides in the Environment***, 2nd ed., CRC Press, Cleveland, Ohio, p. 74 (1973)
2. Doull, J., Klaassen, C. D. and Amdur, M. O. : ***Toxicology***, 2nd ed., Macmillan Pub. Co., New York, Chap. 16 (1980)
3. 李瑞來 : 한국식품과학회지, **14**, 82 (1982)
4. 環境庁 : 環境保全, 425면 (1982)
5. 農薬工業協会 : 農薬年報, 595면 (1983)
6. Deura, H. : *J. Food Hyg. Soc. Japan*, **13**, 63 (1971)
7. Deura, H. : *J. Food Hyg. Soc. Japan*, **13**, 68 (1971)
8. Mori, Z. and Tamura, J : *J. Food Hyg. Soc. Japan*, **17**, 413 (1976)
9. Mori, Z. and Tamura, J. : *J. Food Hyg. Soc. Japan*, **17**, 217 (1976)
10. Hemphill, D. D., Baldwin, R. E., Deguzman, A. and Deloach, H. K. : *J. Agr. Food Chem.*, **15**, 290 (1967)
11. Koivistoinen, P., Karinpaa, A. and Kononen, M. : *J. Agr. Food Chem.*, **12**, 555 (1964)
12. Koivistoinen, P., Kononen, M., Karinpaa, A. and Roine, P. : *J. Agr. Food Chem.*, **12**, 557 (1964)
13. Onoguchi, K. : *J. Food Hyg. Soc. Japan*, **4**, 362 (1963)
14. Kim, Y. H., Kim, H. N., Kim, S. S. and Lee, S. R. : *Korean J. Food Sci. Technol.*, **11**, 18 (1979)
15. Clark, E. R. and Qazi, I. A. : ***Analyst***, **104**, 1129 (1979)
16. Clark, E. R. and Qazi, I. A. : ***Water Research***, **14**, 1037 (1980)

(1984년 8월 17일 접수)