

## 사과 중 Diazinon, Fenitrothion, EPN의 殘留量과 貯藏, 剝皮 및 洗滌에 의한 殘留農藥 除去에 관한 研究

김순희, 정규철

중앙대학교 사회개발대학원

## Studies on the Residues of Diazinon, Fenitrothion, and EPN in apple and removal of Pesticide Residues by Storing, Peeling and Washing

Soon Hee Kim, Kyu Chul Chung

*Graduate School of Social Development Chung-Ang University*

### Abstract

Organophosphorus pesticide residues such as Diazinon, Fenitrothion and EPN in apple and effect of storage peeling and washing on removal of the residues from apple soaked in 3 kinds of pesticides solutions for 20 seconds were studied with gas chromatography-nitrogen phosphorus detector(GC-NPD).

Result obtained are as follows :

- 1) Average concentrations of Diazinon, Fenitrothion, and EPN detected in apple of control group were 0.022, 0.007 and 0.008 ppm respectively.
- 2) Decreasing rates of Diazinon on 7 th, 14 th, 21 st, 28 th, and 35 th day after soaking apple on the pesticide solution were 41.3%, 68.6%, 87.0%, 96.9% and 99.5% respectively. In case of Fenitrothion were 46.9%, 66.3%, 84.9%, 93.2% and 97.3% and EPN were 45.7%, 76.2%, 85.4%, 95.7% and 99.4% respectively.
- 3) The removal rate of Diazinon, Fenitrothion and EPN by washing with water alone were 93.7%, 70.6% and 51.5% respectively, and 97.1%, 78.4% and 76.5% by washing with 0.2% detergent solution respectively.

The results obtained in this study have show that 3 kinds of pesticides detected in apples were below the Korean standard for residual pesticides and pesticides contaminated in apples were decreased in considerable degree by washing with water and 2% detergent solution and removed almost completely after storage for 35 days (5 weeks).

Therefore, it would be concluded that washing and peeling will be the most effective way for satefy because more than 90% of pesticide exist in peel.

## I. 서 론

인구증가와 더불어 식량을 비롯한 농산물의 안정한 수급을 위하여 각국마다 증산정책을 강구하고 있는 실정이다. 이러한 농산물 생산에 농약은 필수적인 사정이고 이러한 농약을 사용하는 데에는 적절한 病蟲害 防除目的에 따라 농약사용의 일부 종류와 물량에 관한 엄격한 취급과 관리가 규제되고 있다.<sup>1, 2)</sup>

농약의 무절제한 사용은 環境汚染에 의한 自然生態系의 파괴와 食品汚染에 의한 국민보건을 위협하기 때문에 사회문제화되고 있다.<sup>3)</sup>

농약에 의한 보건상의 문제점으로 인하여 세계 각국에서는 농약의 독성 및 動·植物에 있어서의 動態·環境 및 生態系에 미치는 영향 등 각 분야에 걸쳐 연구가 계속되고 있으며, 이러한 연구결과를 토대로 農藥殘留許容基準 및 安全使用基準 設定 등 농약의 안전관리에 필요한 대책을 강구하고 있다. 국제기구에서도 1954년 FAO(食糧農業機構)에 「농약에 관한 전문위원회」가 설치되고, 1961년 FAO/WHO의 「잔류농약에 관한 전문위원회」가 개척되어 “通常의 적절한 사용법에 따라 농약을 사

용했을 때 식품 중에 잔류하는 농약에 의한 소비자의 건강상의 영향에 관한 연구를 할 필요가 있음”을 권고하였다. 이 권고에 따라 1963년 殘留農藥許容基準 設定에 관한 원칙적 방법을 검토하여 15種의 농약에 대한 ADI(人體 1日 攝取量 : Acceptable Daily Intake)를 設定하였고, 美國은 1954년 農藥改正法이 의회를 통과하여 세계에서 가장 앞서 농작물에 대한 殘留農藥許容基準이 설정되었다.<sup>4, 5, 6)</sup>

日本은 1968년부터 殘留農藥許容基準을 설정한 후 현재까지 53食品에 26種의 食品衛生法에 설정되어 있다.<sup>7, 8)</sup> 우리 나라에서도 1968년부터 農作物의 殘留農藥汚染 실태를 조사하여 殘留許容基準을 설정하기 위한 연구<sup>9-12)</sup>를 하여 왔으며 각종 농산물의 잔류농약으로부터 올 수 있는 危害를 사전에 방지하고 농약의 適正 사용을 유도하며 농산물을 원료로 하는 가공 식품의 안전성을 근본적으로 확보하기 위해 우리나라에서는 처음으로 쌀·보리 등 28개 농산물에 대한 17種 농약의 殘留許容基準을 마련 保健社會部 告示로 공포하여 1990년 9월 1일부터 시행하고 있다.<sup>13)</sup> 한편 病害蟲 및 잡초를 防除하기 위한 농약 사용량은 1989년 23,280 M/T으로 1980년

(16,132 M/T)에 비하여 사용량이 크게 증가되었으며 農林水産部가 고시한 492 품목이 사용되고 있다.<sup>14, 15)</sup>

농약 사용의 증가로 인한 보건상의 문제점은, 첫째, 농약 살포 중 일어나는 급성中毒事故이고, 둘째는 식품 중에 농약이 잔류하거나 농축되어 인체에 영향을 미치는 殘留農藥의 문제이다. 이러한 殘留農藥의 문제가 대두됨에 따라 우리나라에서는 1972년부터 잔류성이 강한 有機鹽素劑의 DDT, Drine 제와 撒布用 有機水銀劑의 사용을 금지하였고 1977년부터는 無機水銀劑, 1979년부터는 BHC와 Heptaclor의 생산 및 사용을 중단하기에 이르렀다.<sup>16)</sup> 이에 따라 殘留毒性을 갖는 농약 사용이 제한된 한편 비교적 殘留毒性이 적은 有機磷劑, Carbamate 제의 사용량이 증가 추세를 보이고 있으며 殺蟲劑, 殺菌劑, 除草劑 순으로 많이 사용되고 있다.

농산물 중 殘留農藥을 규제하는 방법으로는 농약 사용면에서의 규제로서 안전사용기준이 있으며 다른 하나는 식품 및 환경보건 측면에서의 규제로서 殘留許容量을 設定하는 방법이 있다. 한편 농작물에 살포된 농약은 우선 植物體의 표면에 物理적으로 부착되는데 이때 부착되는 정도는 농약과 농작물의 종류, 농약의 형태, 살포방법과 살포량, 살포시기 및 기상 조건에 따라 달라지게 된다.<sup>17)</sup>

농약의 殘留性面에서 作物殘留性 農藥, 土壤殘留性 農藥, 水質汚染性 農藥으로 구분하여 관리하고 있으며,<sup>18)</sup> 毒極物의 지정, 만성독성 실험으로부터 最大 無作用量(N0

Effect Level : NEL)을 평가하고 이를 근거로 하여 사람에게 대한 1日 攝取許容量(Acceptable Daily Intake : ADI), 農藥의 殘留許容기준(Maximum Residue Limits : MRL) 및 安全使用基準 設定 등 농약의 안전관리에 필요한 제반 대책을 강구하고 있다.

최근 우리나라의 국민소득 향상과 생활 개선 등으로 건강에 대한 관심이 매우 높아지고 있으며, 生果菜類의 소비량이 급속히 증가하고 있는 추세이다. 따라서 本研究에서는 우리나라에서 재배 생산되며 소비량이 많은 사과에 대하여 사용 빈도가 높고 殘留許容基準이 정하여져 있는 Diazinon(0.5 mg/kg 이하), Fenitrothion(0.5 mg/kg 이하), EPN(0.2 mg/kg 이하) 등을 선정하여 사과 중 이들 농약의 殘留量을 조사하였고, 또한 이들 농약을 사용농도로 희석하여 사과에 부착시킨 후 농약의 잔류량이 시간의 경과에 따라, 洗滌方法에 따라 어떻게 변화되는지를 조사하고, 사과의 剝皮에 의한 잔류농약의 제거효과를 분석해 봄으로써 어떤 처리과정에서 농약의 감소 및 제거효과가 있는지를 조사할 목적으로 이 연구를 행하였다.

## II. 實驗材料 및 方法

### 1. 재 료

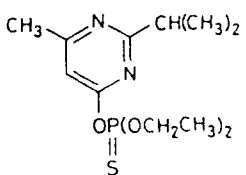
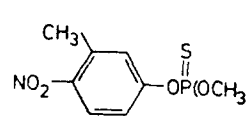
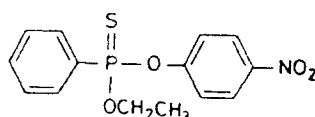
이 실험에 사용한 재료는 國內産 사과로서 서울시 은평구 불광동 시장에서 구입하여 대조군과 실험군으로 나누어서 대조군은 그대로, 실험군은 물로 씻어서 물기를 제거한 후 Diazinon, Fenitrothion, EPN의

농약을 각각 2,000 배 희석액(농약사용기준)에 20 초간 침지한 후 바구니에 담아 2 시간 풍건하여 室溫에서 보관하면서 試料로 사용하였다.

조사대상 농약인 Diazinon, Fenitrothion,

EPN 은 사과 재배시 많이 사용되며 우리나라 食品衛生法에 殘留許容基準이 설정되어 있는 有機磷系 殺蟲劑로서 그 化學名, 構造式, 安全使用基準 및 人體 1日 攝取許容量(ADI)은 Table 1<sup>17, 19)</sup>과 같다.

Table 1. General information of pesticides tested

Common name	Chemical name & Structure	Registered use of pesticides on food	Preharvest interval (day)	time of use	ADI for man (mg/kg)
Diazinon	 <p>0,0-diethyl,0-2-isopropyl-6-methyl pyrimidin-4-yl-phosphorothioate</p>	Rice, Cabbage, Kor Peppers, Garlic, Apple, Peach	3	6	0.002
Fenitrothion	 <p>0,0-dimethyl 0-4nitro-m-tolyl phosphorothioate</p>	Rice, Apple, Pear, Grape, Peanuts	7-21	2-6	0.005
EPN	 <p>0-ethyl-0-(4-nitrophenyl) phenyl phosphonothioate</p>	Apple, Citrus fruit, Pear, Cabbage, Kor	7-21	2-6	NEL* 2 (dogs)

\* NEL : No effect level

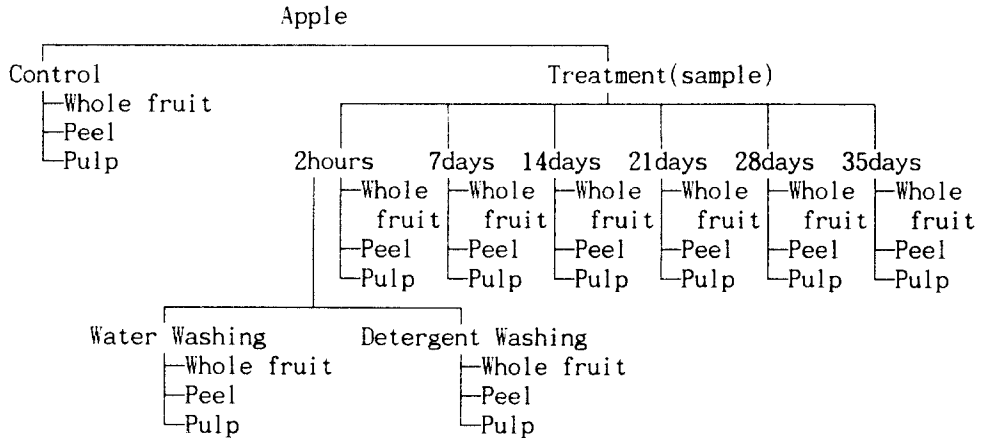


Fig. 1. Flow diagram of sampling method in this study

## 2. 실험방법

### (1) 殘留農藥의 分析方法<sup>20, 21)</sup>

대조군은 처리없이 사과 그대로, 果肉과 果皮를 분리하여 시료로 사용하였으며 실험군은 上記에서 기술한 방법에 의하여 농약을 처리하여 보관중인 사과를 2시간후, 7일후, 14일후, 21일후, 28일후, 35일후의 각 사과를 사과 그대로, 果肉과 果皮를 분리하여 시료로 하였다. 또한 2시간후의 사과에 대해서는 常溫(25°C)의 흐르는 수돗물에 2분간 손으로 충분히 씻은 후 풍건하여 물기를 제거한 사과와, 주방용 세제(Trio, 주식회사 애경 제품, 계면활성제 20%)의 0.2% 희석액 11에서 2분간 가볍게 씻은 다음 물세척하여 풍건한 사과를 사과 그대로, 果皮와 果肉을 분리하여 시료로 사용하였으며 試料採取 方法은 Fig. 1과 같다.

이와 같이 채취한 시료 중 사과 그대로와 果肉은 100 g을, 果皮는 全量을 정밀히 달아 acetonitril 100 ml와 H<sub>2</sub> 100 ml씩을 넣고 mixer 한 후 吸入 濾過하였다. 여액을

분획 여두에 옮겨서 5% NaCl 용액 200 ml와 benzene 100 ml씩을 넣고 10분간 2회 抽出한 후 benzene 층을 Sodium sulfate anhydrous로 脫水 濾過하였다. 이 여액을 rotary evaporator로 농축하여 잔유물을 acetone 10 ml에 녹였다. 이 용액을 Chromatography column[Avical : Darco G-60(9 : 1) 5 g과 Sodium sulfate anhydrous을 1 cm 높이로 넣은 관]에 넣고 acetone을 넣어 처음의 流出液 200 ml를 받아 減壓下에 kuderna-danish 농축기에서 농축하여 대조군 시료는 1 ml, 農藥附着 試料는 5 ml로 되게 하여 각각의 시험용액으로 하여 GC-NPD로 측정하였으며 이때의 측정조건은 Table 2와 같다.

### (2) 試 藥

殘留農藥分析에 사용된 有機溶媒는 殘留農藥試驗用(Wako Pure Chemical Industries LTD, 大阪, Japan)을, column chromatography용 흡착제는 Avicel(chromatography용 Merck, 서독)과 Darco G-60(결정형

Table 2. Operation condition for gas chromatographic analysis

Model	Hewlett packard 5890A
Liquid phase	3% OV-17
Solid of column	Chromosorb w(AW-DMES)
Glass column	1/4"×6ft
Carrier gas	N <sub>2</sub> (40 ml/min)
Detector	Nitrogen Phosphorus Detector
Oven	
Init. temp. & Time	220°C, 2min
Ramp rate	20°C/min
Final temp. & Time	270°C, 3.5min
Injector temp.	250°C
Detector temp.	250°C
Chart speed	0.8cm/min
Attenuation	4

활성탄 : Wako Pure Chemical Industries LTD. 大阪, Japan)을, 증류수는 脱이온수를, 그의 사용된 시약은 특급시약을 사용하였다.

Gas Chromatography 용 충전제로는 chromosorbw(AW-DMES), 80~100 mesh(Nihon Chromato Works, LTD., 大阪, Japan)에 OV-17(Nihon Chromato Workes LTD., 大

阪, Japan)을 3% 되게 coating 하여 사용하였다.

農藥標準溶液은 각 農藥標準品(Riede-de hæn Chemicals, 서독)을 acetone 에 용해시켜서 사용하였으며 각각의 농도는 Table 3 과 같다.

### (3) 器具 및 測定器機

殘留農藥分析에 사용된 實驗器具 및 장

Table 3. Concentration of standard solution

Pesticides	Concentration (ppm)
Diazinon	0.66
Fenitrothion	1.70
EPN	2.0

치로는 chromatography 용 glass column(dia 15 mm×length 50 cm), Kuderna-danish 농축기, rotary evaporator, vacuum pump, ultra cleaner, shaker 및 기타 일반기구 등이며, 測定器機로는 Gas chromatography-NPD(Hewlett packard 5890 A), integrator(Hewlett packard 3392 A) 등을 사용하였다.

#### (4) 回收率 實驗

사과 3 가지 試料에 Diazinon, Fenitrothion 및 EPN 의 각각 0.1 ppm, 0.5 ppm, 1.0 ppm 농도의 표준 용액을 5 ml 씩 加하여 본 실험방법에서 설명한 과정에 따라 전처리한 후 Table 3 과 같은 機器조건하에서 試料를 분석하여 그 回收率을 실험한 결과와 이에 따른 檢出限界<sup>20)</sup>는 Table 4 와 같다. 檢出限界를 구하는 공식은 다음과 같다.

$$L = a/1,000 \times 1,000/c \times \frac{B}{A} = a/c \times B/A$$

L : 檢出限界

a : 최소검출량(μg) ; gas chromatogram 상 성분의 peak 가 뚜렷하게 나타나는 量이며 대개의 경우 base line 의 noise 의

2~3 배를 잡는다.

c : 주입량(μl)

A : 시료(g)

B : GC 에 주입하기 전 시험용액의 量(ml)

### III. 結果 및 考察

#### 1. 對照群 사과 중의 Diazinon, Fenitrothion 및 EPN 의 殘留量

(1) 사과 중의 Diazinon, Fenitrothion 및 EPN 의 殘留量 分析에 사용된 3 種의 標準有機磷系 農藥의 gas chromatogram 은 Fig. 2 와 같고 Diazinon, Fenitrothion 및 EPN 의 retention time 은 1.58, 2.92 및 6.89 分에서 각각 분리되었다.

(2) 시장에서 구입한 유통 중인 사과에 대한 Diazinon, Fenitrothion 및 EPN 의 部位別 농약 잔류량은 Table 5 와 같다.

Table 5 에서 나타난 바와 같이 사과 중 Diazinon, Fenitrothion 및 EPN 은 많은 檢出頻度를 나타내고 있으며, Diazinon 이 6 件에서 ND~0.042 ppm, Fenitrothion 이 ND~0.019 ppm, EPN 이 ND~0.019 ppm 의 범위내에서 검출되었고, 농약별 평균 잔류

Table 4. Recovery yield and detection limit of pesticides

Pesticides	Add concentration	Recovery Yield (%)	Detection limit (ppm)
Diazinon	0.1	105.0	0.0001
	0.5	98.6	
	1.0	97.2	
Fenitrothion	0.1	98.2	0.0001
	0.5	98.4	
	1.0	97.2	
EPN	0.1	95.2	0.0001
	0.5	94.6	
	1.0	94.3	

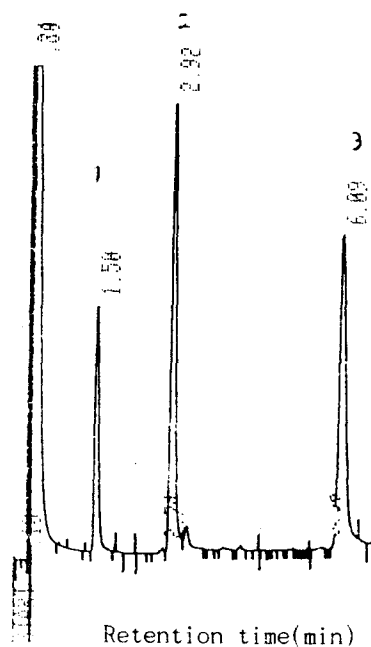


Fig. 2. Gaschromatogram of organophosphorus pesticides standard

1 : Diazinon      2 : Fenitrothion      3 : EPN



Table 5. Pesticide residue in whole fruit, peel, and pulp in control apples

unit : ppm

Food	Pesticides No. of sample	Diazinon			Fenitrothion			EPN		
		Whole fruit	Peel	Pulp	Whole fruit	Peel	Pulp	Whole fruit	Peel	Pulp
Apple	1	0.002	0.019	N. D	0.019	0.194	0.001	0.012	0.134	0.001
	2	0.040	0.440	0.001	N. D	0.001	N. D	0.011	0.117	0.001
	3	0.042	0.487	0.002	0.006	0.069	N. D	N. D	0.001	N. D
	4	0.013	0.141	0.001	0.017	0.199	0.0004	0.005	0.063	N. D
	5	N. D	0.0001	N. D	N. D	0.0003	N. D	0.019	0.194	0.001
	6	0.033	0.376	0.002	0.003	0.030	N. D	N. D	0.0004	N. D
Range		ND~ 0.042	0.0001 0.488	ND~ 0.002	ND~ 0.019	0.0003 0.199	ND~ 0.001	ND~ 0.019	0.001 0.194	ND~ 0.001
Average		0.022	0.244	0.001	0.007	0.082	0.002	0.008	0.085	0.001

N. D : not detected

량은 Diazinon 이 0.022 ppm, Fenitrothion 이 0.007 ppm, EPN 이 0.008 ppm 이었다.

백등<sup>23, 24)</sup>의 보고에서는 사과 중 Diazinon 이 평균 0.154 ppm, Fenitrothion 이 평균 0.422 ppm, EPN 이 평균 0.032 ppm 으로 이 연구결과보다 비교적 높은 잔류량을 나타내고 있으나 이는 사과의 채취기간의 차이인 것으로 생각된다. 백등은 사과의 수확기간 중에, 이 연구에서는 수확 후 몇달 후에 채취하였다. 한편 사과 중의 농약 잔류는 98% 이상이果皮에 잔류되고 있었고,

果肉에는 아주 微量 잔류되어 있음을 알 수 있었다.

또한果皮에 微量 잔류되어 있는 사과는 사과 그대로 분석할시에는 검출되지 않았다. 이는果皮와果肉의 무게비가 1:10(果皮 wg:果肉 200g)으로 사과 5번 試料의 경우果皮 20g 중에서 0.0001 ppm 이 검출되었으나 사과 자체를 시험하였을 때(200g)는 이론적으로 0.000009 ppm 이 검출되어야 한다.

Table 5에서 보듯이 이 연구방법에서는

Table 6. Maximum allowable residue limits of pesticides in apples

unit : ppm

Pesticides	Countries				
	FAO/WHO	USA	Australia	Japan	Korea
Diazinon	0.5	0.5	0.5	0.1	0.5
Fenitrothion	0.5	-	0.5	0.2	0.5
EPN	-	3.0	-	0.1	0.2

檢出限界가 0.0001 ppm 미만으로 사과 자체에서 不檢出되었음은 당연한 결과로 보아진다. 이 농약들의 사과 중 美國,<sup>25)</sup> 日本,<sup>26)</sup> FAO/WHO,<sup>27)</sup> 濠洲,<sup>28)</sup> 韓國<sup>29)</sup>의 殘留許容基準은 Table 6 과 같다.

Table 6 을 보면 각국에서 Diazinon 이 0.5~0.1 ppm, Fenitrothion 이 0.5~0.2 ppm, EPN 이 3.0~0.1 ppm 이며 우리나라의 기준은 Diazinon 이 0.5 ppm, Fenitrothion 이 0.5 ppm, EPN 이 0.2 ppm 으로 이 연구 결과 사과의 農藥殘留量은 각국의 허용기준을 훨씬 밑도는 수준을 나타내고 있었다. 또한 농약 잔류의 90 % 이상을 차지하는 果皮에서도 우리나라에서 정한 殘留許容基準보다는 낮은 수치를 보이고 있었다.

그러므로 이 연구 결과를 토대로 하면 우리나라에서 생산되고 있는 사과는 果肉, 果皮 구별 없이 어느 방법으로 섭취하여도 人體에 衛生的으로 害가 없음을 알 수 있었다.

## 2. 실험군 사과(農藥 添加)의 貯藏期間에 따른 Diazinon, Fenitrothion 및 EPN 의 殘留量 變化

사과의 貯藏期間에 따른 殘留農藥의 變化를 알아보기 위하여 사과에 일정량의 농약을 처리시켜 室溫에서 2 시간, 7 일, 14 일, 21 일, 28 일 및 35 일간 보관 후 각 농약의 사과 部位別 殘留量을 측정한 결과는 Table 7 및 Fig. 3 과 같았다.

Table 7 에서 보면 室溫에서 일정기간 저장한 사과 중의 農藥 殘留量은 시간이 경과함에 따라 전체적으로 감소하는 數値를 보이고 있다. 減少率을 보면 Diazinon 은 果皮에서 농약 처리후 2 hours 후 4.717 ppm 이 7 일후 2.735 ppm 으로 42.0%가 감소하였고 제 14 일후에는 68.8%, 21 일후에는 87.4%, 28 일후에는 96.9%, 35 일후에는 99.6%의 높은 減少率을 나타내고 있었다. 果肉에서의 농약잔류량 변화는 Fig. 3 에서와 같이 제 7 일까지는 變化를 보이지 않

Table 7. Residues of Diazinon, Fenitrothion and EPN in apples stored at room temperature.

unit : ppm

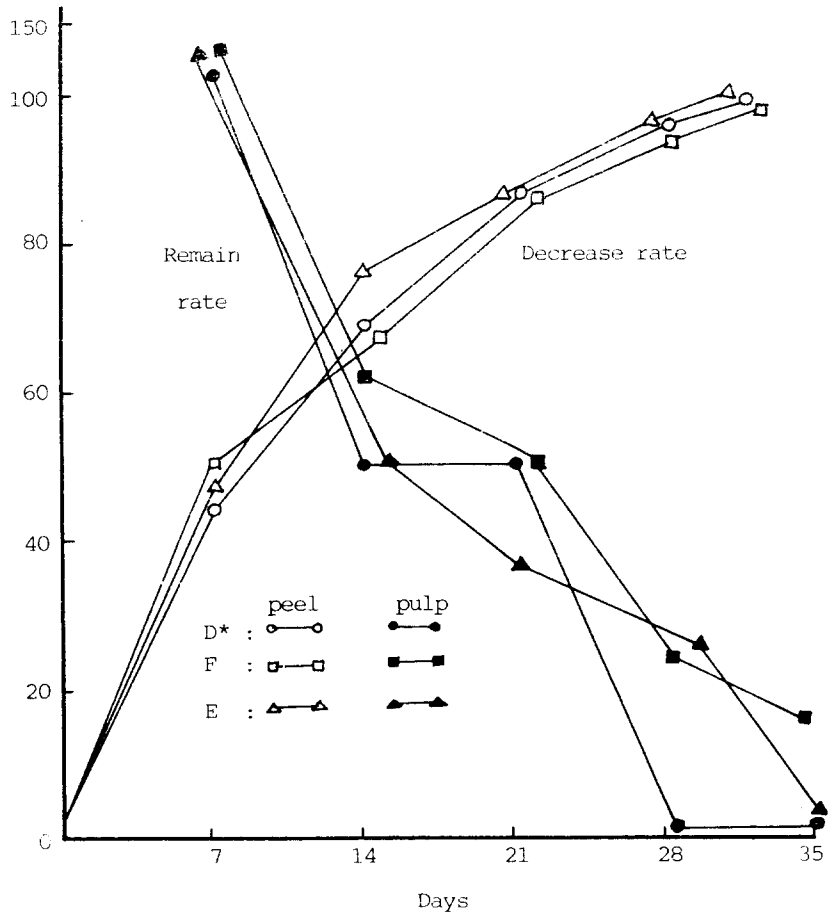
Pesticides		After treatment						Final decrease efficiency (%)
		2 hours	7 days	14 days	21 days	28 days	35 days	
Diazinon	Peel	4.717	2.735	1.473	0.593	0.144	0.019	99.59
	Pulp	0.004	0.005	0.002	0.002	N.D	N.D	100
	Whole fruit	0.392	0.230	0.123	0.051	0.012	0.002	99.49
Fenitrothion	Peel	5.688	2.830	1.859	0.791	0.355	0.295	94.81
	Pulp	0.018	0.026	0.011	0.009	0.004	0.003	83.33
	Whole fruit	0.484	0.257	0.163	0.073	0.033	0.011	97.73
EPN	Peel	1.950	1.031	0.457	0.267	0.076	0.018	99.08
	Pulp	0.004	0.004	0.002	0.002	0.001	N.D	100
	Whole fruit	0.164	0.089	0.039	0.024	0.007	0.001	99.39

가 제 14 일 이후 감소하였으며, 제 28 일 이후에는 검출되지 않았다. 사과 전체에서는 저장기간별로 각각 제 7 일후 41.3%, 14 일후 68.6%, 21 일후 87.0%, 28 일후 96.9%, 35 일후 99.5%가 감소되었다.

Fenitrothion 은果皮에서 각각 제 7 일후 50.3%, 14 일후 67.3%, 21 일후에는 86.1%, 28 일후 93.8%, 35 일후 98.3%의 減少率을 보였으며 果肉에서는 제 7 일 이후 잔류량이 점차 감소하여 제 35 일에는 잔존율이 16.7%로 나타났다. 사과 전체에서는 저장기간별로 각각 제 7 일후 46.9%, 14 일후 66.3%, 21 일후 84.9%, 28 일후 93.2%, 35 일후 97.7%의 감소율을 보였다.

EPN 은果皮에서 저장 제 7 일후 47.1%, 14 일후 76.6%, 21 일후 86.3%, 28 일후 96.1%, 35 일후 99.1%로서 저장시간이 경과할수록 상당량이 감소되어 제 35 일에는 거의 다 消失되는 것으로 나타났으며, 果肉에서는 제 7 일까지는 변화를 보이지 않다가 제 14 일에는 50.0%로 감소하여 계속 감소량을 보이다가 제 35 일에는 잔존율이 N.D로 나타났다. 사과 전체에서는 각각 저장 제 7 일후 45.7%, 14 일후 76.2%, 21 일후 85.4%, 28 일후 95.7%, 35 일후 99.4%의 감소율을 보였다.

각 농약별 최종 감소율은 사과 전체에서 Diazinon 이 99.5%, Fenitrothion 이 97.7%,



\* D : Diazinon, F : Fenitrothion, E : EPN

Fig. 3. Remain rate and decrease rate of pesticide residues from Apple stored at room temperature

EPN 이 99.4%의 감소효과를 보였으며, 사과 부위별로는 Fenitrothion을 처리한 果肉만 제외하고 사과의 果皮, 果肉, 전체에서 모두 95%이상의 감소율을 보였다.

Yamamoto and Fukami<sup>30)</sup> 등의 자료에 의하면 복숭아의 methyl demeton의 잔류변화에 있어서는 果皮에서는 계속 감소를 나타내고 있으나 果肉의 경우 8일까지 증가하

다가 그후 감소하여 이 연구와 비슷한 결과를 보이고 있다.

특히 果肉과 果皮의 農藥殘存率을 보면 果肉은 매우 낮은 數值인 반면 果皮는 높게 나타난 결과로 미루어 보아 剝皮에 의한 잔류농약의 제거 효과가 그만큼 높음을 알 수 있다.

이<sup>18)</sup> 등의 연구에서도 농약이나 과일

종류에 관계없이 表面殘留農藥의 90% 이상이 剝皮에 의해 제거될 수 있다고 말하였다.

한편 Diazinon의 半減期(日)는 토양 중에서 6~7日, Fenitrothion은 4~6日, EPN은 4~5日로서<sup>30, 31)</sup> 이 실험결과와 비교하여 보면 室溫(18~20°C)의 조건에서 저장 7일 후에 表面殘留農藥의 약 47%가 감소되는 결과로 미루어 보아 이는 水田狀態의 토양조건은 아니지만 이들 농약의 반감기에 대한 근접한 결과를 보여주고 있다. 위의 3種의 有機磷系 殘留農藥은 室溫에서 시간이 경과함에 따라 분해·휘산 등에 의해 自然消失率이 크며, 특히 사과와 표면에 있어서의 減少率이 현저하게 높아 거의 제거됨을 알 수 있었다. 이는 이<sup>17)</sup> 및 최<sup>32)</sup>의 연구에서도 果菜類의 표면에 부착된 농약은 시간이 경과함에 따라 物理·化學的 또한 生物學的 작용에 의해 쉽게 分解·消失된다고 보고하였다.

이영득등<sup>33)</sup>의 보고에 의하면 저장기간에 따른 米穀 중 農藥殘留量 減少率 比較實驗에서 저장일수가 경과함에 따라 농약 감소율이 증가함을 알 수 있었다고 하였고, FAO<sup>34)</sup>의 식품 중 잔류농약 조사 보고에서도 과일에 대한 Fenitrothion의 감소율 변화가 시간이 경과할수록 감소율은 증가하였다고 보고하였으며, James 등<sup>35)</sup> 및 Sekita 등<sup>36)</sup>도 穀類에 대한 비슷한 보고를 하였다. 이러한 연구 결과와 비교해 볼 때 본 실험에서와 유사한 결과를 얻었다. 한편 본 실험에서의 저장조건은 외부(室外) 조건이 아닌 실험실내 조건하에서 행하여진 방법이긴 하지만 보통 일반 가정에서 보관하는

방법에 준하였기 때문에 어느 기간까지는 부착된 농약이 거의 소실된다고 말하는 것은 타당치 않다. 그러나 자연상태의 조건하에서 농약 자체의 성질 등<sup>30, 37)</sup>에 의해 자연 분해되어 잔류농약의 감소율이 높음을 감안할 때 室溫에서 일정기간 저장하는 방법은 잔류농약 감소효과에 영향을 미치는 것으로 생각된다.

### 3. 洗滌方法에 따른 殘留農藥의 除去效果

洗滌은 잔류물질을 除去·減少시킬 수 있는 단위 조작 중에서 가장 중요한 과정이다.<sup>38)</sup> 사과에 부착시킨 Diazinon, Fenitrothion 및 EPN의 洗滌에 의한 제거효과를 알아보기 위하여 水洗 및 洗劑 洗滌을 행한 후 그 殘留量 및 除去率을 조사한 결과는 다음과 같다.

#### (1) 물에 의한 洗滌效果

3種의 有機磷系 농약을 인위적으로 부착시킨 시료를 2시간 풍건하여 표면의 물기를 제거한 후 常溫(25°C)의 흐르는 수도물에서 2분간 손으로 충분히 씻은 후 시료의 부위별 농약 잔류량을 조사한 결과는 Table 8과 같고 제거율은 Fig. 4와 같다.

Table 8에서 보면 Diazinon은 물세척에 의해 果皮에서 2회 평균 88.2%, 사과 전체에서 93.7%가 제거되었고, Fenitrothion은 果皮에서 72.2%, 사과 전체에서 70.6%가 제거되었으며, EPN은 果皮에서 44.2%, 사과 전체에서 51.5%가 제거되었다. 한편 果肉에서는 물세척에 의한 이들 농약의 제거량에 큰 변화를 보이지 않았으며 실제 잔류량은 微量으로서 물에 의한 洗滌 效果

Table 8. Effect of water and detergent washing of the removal of pesticides in apples

unit : ppm

Pesticide		Washing condition		
		Befor washing	Water washing	Detergent* washing
Diazinon	Peel	4.717	0.486	0.199
		4.010	0.537	0.239
	Pulp	0.004	0.003	0.003
		0.006	0.004	0.003
		0.760	0.043	0.019
Whole fruit	0.651	0.045	0.002	
Fenitrothion	Peel	5.688	1.607	1.086
		5.434	1.487	0.995
	Pulp	0.018	0.011	0.010
		0.099	0.057	0.040
		0.484	0.142	0.116
Whole fruit	0.514	0.151	0.099	
EPN	Peel	1.950	1.020	0.403
		1.759	1.013	0.387
	Pulp	0.004	0.003	0.002
		0.003	0.003	0.002
		0.164	0.084	0.035
Whole fruit	0.155	0.071	0.040	

\* Liquid detergent for kitchen use (0.2% solution)

는 거의 없는 것으로 보여진다.

각 農藥別 또는 試料의 부위에 따라 제거율에 차이를 보이는 것은 농약이 사과 표면에 부착된 量과 果實에 침투된 量의 차이와 EPN 과 같은 비교적 침투성이 강한 농약의 성질에 의한 것으로 볼 수 있으

며, 이등,<sup>39)</sup> 宇野등<sup>40)</sup>의 보고와 비교하여 보면 분석대상 作物 및 대상 농약에 따라 표면 부착된 농약은 洗滌 回數 및 洗滌液의 量에 비례하여 거의 대부분 제거되는 것으로 볼 수 있다고 말하였다. 이 실험 결과 물세척만으로 농약의 종류에 관계없이 果

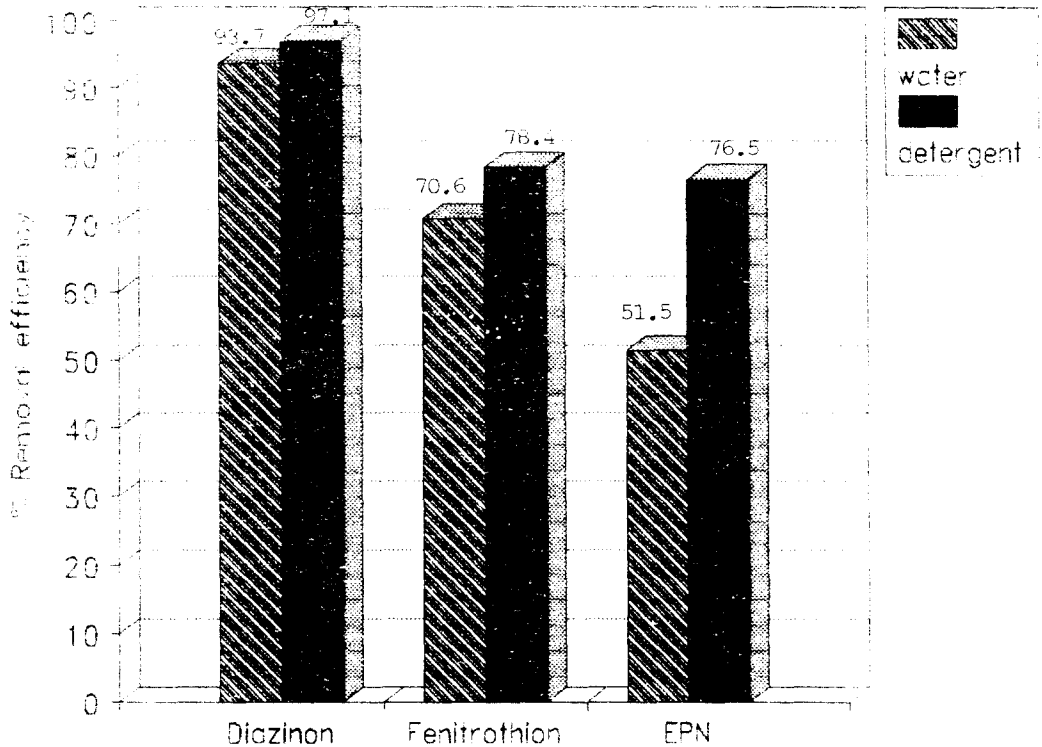


Fig. 4. Effect of water and detergent washing on the removal of pesticide residues from whole apples

피에서는 평균 68.2%, 사과 전체에서 71.9%의 비교적 높은 세척 효과를 보였으나 아직도 殘存率이 31.8%, 28.1%나 되는 것으로 이는 물만의 세척에 의해 제거가 완전히 이루어지기 어렵다는 것을 뜻하며,果皮와果肉에서의 除去率을 보면,果皮에서의 除去率은 높게 나타났고果肉에서는 낮게 나타났는데,果皮에서는 附着農藥이 대부분 표면에 잔존하고 있어 제거가 용이하고, 한편果肉에 침투한 極微量의 농약은 물세척에 의해 제거가 어렵다는 것을 나타내 주고 있다.

Deūra<sup>41)</sup>의 보고에 의하면 농약은 그 성

질에 따라 植物體 표면에서의 物理的 吸着이나 내부 침투가 달라지는데 水溶性의 농약은 표면으로부터의 침투가 순조롭지 못하고 단지 표면에 부착만 되는 반면 脂溶性의 농약은 식물 표면의 cuticle 왁스층을 통한 침투가 용이하기 때문에 내부까지 침투한 농약의 세척 효과는 거의 없는 것으로 말하였다.

한편 물에 의한 洗滌效果에 물의 온도와 洗滌方法 등이 영향을 미치는 것으로 생각되며, 沈 등,<sup>42)</sup> Morri, Z.(1976) 등<sup>43)</sup>의 보고에 의하면 5~35°C의 水溫에서는 除去率에 차이는 없으며, 水溫이 높을수록 洗滌效果는

높아지나 食品의 품질에 좋지 않은 영향을 주므로 30~35°C의 온도가 가장 적당하다고 하였다.

이 실험에서도 常溫(25°C)의 물을 사용하였으므로 온도에 의한 제거율의 차이는 크게 없는 것으로 생각된다. 또한 물의 사용 방법에 의한 洗滌效果는 흐르는 물을 사용하여 洗滌하는 것이 정제된 물을 사용하여 세척하는 것보다 제거율이 다소 높게 나타나는 것으로 생각되며, 金澤純<sup>44)</sup> 및 出浦浩<sup>45)</sup> 등이 연구하여 발표한 有機系 농약의 洗淨除去效果 試驗 資料와 비교할 때 本實驗 結果와 유사함을 나타내고 있다. 따라서 물에 의한 洗滌效果를 높이려면 정제된 물을 사용하여 洗滌하는 방법보다는 흐르는 물에 충분히 씻고 물의 強度와 사용량을 크게 한다는지 주방용 軟性 洗劑 등을 사용하는 방법 등이 보다 효과적일 것으로 생각된다.

## (2) 洗劑에 의한 洗滌效果

농약을 인위적으로 부착시킨 試料를 0.2% 洗劑 溶液에서 2분간 가볍게 씻은 후 흐르는 물에서 다시 2분간 洗滌한 다음, 그 殘留量 및 除去率을 측정한 결과는 Table 8 및 Fig. 4와 같다.

Table 8에서 보면 Diazinon은 果皮에서 2회 평균 94.9%, 사과 전체에서 97.1%가 제거되었고, Fenitrothion은 果皮에서 81.3%, 사과 전체에서 78.4%가 제거되었으며, EPN은 果皮에서 78.6%, 사과 전체에서 76.5%의 제거율을 보였다. 果肉에서는 이들 농약이 물만에 의한 洗滌보다는 다소 제거율이 높게 나타났으나 洗劑 洗滌시에도 제거율에 뚜렷한 변화는 보이지 않았다.

위 결과에서 보면 사과의 果皮에서는 농약의 종류에 관계없이 평균 84.9%의 洗滌效果를 보였고, 사과 전체에서는 평균 84.0%의 제거율을 보여 물만의 세척에 비해서 제거율이 12.1~17.0%가 증가되었지만 洗劑 洗滌에 의해서도 殘留農藥의 완전한 제거는 되기 어렵다는 결과를 보였다.

특히 果肉에 침투한 농약의 잔류량은 洗劑 洗滌에 의해서도 제거되기가 어려우며, Deūra<sup>41)</sup>의 보고에서도 植物體 내부까지 침투한 脂溶性農藥의 제거효과는 거의 없는 것으로 보고하였고, 出浦浩<sup>45)</sup>는 有機系 농약은 40~50%가 내부 침투하고 Fenitrothion의 경우 물 및 洗劑 洗滌에 의해 29~33%의 제거 효과를 보였다고 하였다.

洗劑를 사용하면 세척액의 表面張力의 저하에 의해 植物表面에 대한 液의 接觸角이 감소되므로 植物體의 粗面 내부까지 液이 들어가 그곳에 부착된 농약을 씻어 내리는 것으로 생각된다. 沈 등<sup>42)</sup>에 의하면 malathion의 제거효과가 洗劑洗滌에 의해 20~30% 증가하였다는 보고를 하였고 金<sup>46)</sup>은 당근에 대한 비슷한 보고를 하였으며, Deūra<sup>41)</sup>는 洗劑洗滌에 의한 BHC의 제거율이 물세척보다 2.5배 높다고 하였다. Morri Z.(1977) 등<sup>47)</sup>은 有機磷系 농약의 제거효과는 洗劑 使用法 물세척에 비해 2~3배 높다고 보고하였는데, 특히 洗劑 濃度 0.2%, 洗滌時間 2분 이상, 洗滌溫度 25°C 이상, 휘저어 섞기 50 rpm 이상의 조건에서 모든 試料가 90% 이상 洗滌效率를 보였다고 하였다. 出浦浩<sup>45)</sup>는 과일의 표면형태에 따라 흐르는 물에서의 洗滌效果가 크며, 洗劑 등을 사용했을 때 표면 부착 농약은 90%



이상 제거된다고 하였다. 세제에 의한 세척에 있어서는 세제의 농도가 높은 세척액에 장시간 담그어 세척하면 오히려 나쁜 영향을 주므로 보통 中性洗劑의 경우 0.1% 이하가 되도록 사용하여야 하며, 洗劑 사용후에는 흐르는 물을 사용하여 30 초 이상 씻어 주어야 한다고 한다.<sup>49)</sup>

이 실험에서 사용된 試料는 인위적으로 농약을 부착시킨 것으로 물만에 의한 洗滌效果보다는 주방용 軟性洗劑를 사용한 결과 殘留農藥의 제거효과가 더 증가되었다. 사과와 배의 경우 殘留農藥은 대부분 껍질 부분에 잔류하고 있어 세척에 의한 제거율이 果皮에서 높은 것은 당연하다. 그러나 果肉에 浸透 移行한 농약의 量은 極微量이지만 물 및 洗劑 洗滌에 의해서도 完全하게 제거되지 않는, 즉 洗滌效果가 거의 없음을 알 수 있다.

따라서 殘留農藥의 효율적인 제거방법은 물 및 洗劑를 사용한 충분한 洗滌 과정이 요망되며 껍질을 제거하여 常食하는 것이 식품의 위생상 효과적인 방법이라고 생각된다.

#### IV. 요 약

本 研究는 사과 중의 유기인계 농약인 Diazinon, Fenitrothion 및 EPN의 農藥殘留量과 위의 3種의 農藥을 인위적으로 처리한 사과에 대하여 일정기간 저장한 후 農藥 殘留量의 減少率을 調査하였고 물 및 洗劑 洗滌에 의한 殘留農藥의 除去率을 조사하여 GC-NDP로 測定하였으며 다음과

같은 결과를 얻었다.

1. 시판되고 있는 사과에서 Diazinon 이 평균 0.022 ppm 이 검출되었고, Fenitrothion 은 0.007 ppm, EPN 은 0.008 ppm 이 검출되었다.
2. 실험군의 사과를 Diazinon, Fenitrothion 및 EPN 의 농약희석용액에 20 sec 간 침지한 후 실온에서 7日, 14日, 21日, 28日 및 35日 저장 후 農藥 殘留量 減少率은 Diazinon 의 경우 41.3%, 68.6%, 87.0%, 96.9% 및 99.5%의 減少率을 보였으며, Fenitrothion 은 각각 46.9%, 66.3%, 84.9%, 93.2%, 및 97.3%의 감소율을 보였고, EPN 은 각각 45.7%, 76.2%, 85.4%, 95.7% 및 99.4%의 감소율을 보였다.
3. 洗滌에 의한 殘留 農藥의 除去效果는 Diazinon, Fenitrothion 및 EPN 이 물세척에 의해 93.7%, 70.6%, 51.5%가 제거되었으며, 洗劑 洗滌에 의해 97.1%, 78.4%, 76.5%의 除去效果를 보였다.

따라서 우리나라에서 栽培·生産된 사과 중의 Diazinon, Fenitrothion, EPN 의 農藥 殘留量은 우리나라의 農藥殘留許容基準에 훨씬 못미치는 水準으로 나타났으며, 위의 3種의 農藥을 인위적으로 附着시킨 사과를 일정기간 室溫에서 저장하고, 세척하는 과정에서 상당량의 農藥이 減少 및 除去됨을 알 수 있었다. 한편, 사과와 배의 경우 농약의 90% 이상이 果皮에 殘留하고 있어 충분한 洗滌과 함께 껍질을 除去하여 攝取하는 것이 食品 衛生 側面에서 보다 效果的일 것으로 생각된다.

## 參 考 文 獻

1. 한국과학기술연구원 : 다성분 잔류농약 동시 분석법에 관한 연구(3 차) N536-3663-6, 17-19 (1989).
2. 한국과학기술연구소 : 우리나라 식품 및 化學物質의 安全性 現況 조사 및 方針 수립, 22-23 (1979).
3. 李瑞來 : 韓國食品 中 有機監素系 殘留 農藥에 관한 綜合評價, 韓國食品과 학회지, Vol.14, No.1, 82-92 (1982).
4. 小島康平 : 食品 中の 殘留農藥許容量의 世界各國 における 規制, 日本 食品 衛生研究, Vol.32, No.12, 38-44 (1982).
5. 武田明治 : 食品 中の 殘留農藥 分析法, 日本 食品衛生研究, Vol.34, No.11, 61-68 (1984).
6. The National Archives of the U.S : Federal Food Drug and Cosmetic Act.
7. 小川雅清 : 殘留農藥 行政의 推移, 食品 化學, 133-143 (1986).
8. 厚生省 生活衛生局 食品保健科, 牛肉衛生科, 食品化學科 : 食品衛生 小六法, 新日本法規出版社(株) (1987).
9. 盧晶培, 宋 哲, 金吉生 等 : 食品에 있어서 有毒性 農藥의 殘留量 測定研究 (第 7 報), 國립보건원보 제 11 권, 161-169 (1974).
10. 金博榮, 李哲遠, 宋 哲 等 : 쌀 中の 殘留農藥分析法の 研究, 國립보건원보 제 17 권, 517-521 (1980).
11. 金博榮, 李哲遠, 金吉生 等 : 채소 中の 殘留農藥 分布에 대한 調查 研究. 國립 보건원보 제 18 권, 369-375 (1981).
12. 白德禹, 權右昌, 辛光勳 等 : 食品 中 汚染物質에 관한 調查研究, 國립보건원보 제 22 권 407-441(1985).
13. 保健社會部 : 保健社會部 告示, 第 88-60 號 (1988. 9. 13.).
14. 鄭永浩農藥의 安全性과 新農藥開發. 農 産物의 農藥殘留問題 討論會, No. 10, 17-40 (1989).
15. 農藥工業協會 : 農藥年報, 12-19 (1990).
16. 李瑞來 : 殘留農藥의 問題點, 農藥과 植物 保護, Vol.1, No.6, 2-8 (1980).
17. 李海根 : 農藥安全使用基準과 生果菜類의 農藥殘留, 農藥과 植物保護, No.5, 11-22 (1986).
18. 李海根 : 農藥과 殘留性, 農藥과 植物 保護, No.5, 45-69 (1987).
19. Charles, R. Worthing : The pesticide manual, The British Crop Protection Council, 248-373 (1987).
20. 保健社會部 : 食品公典, 468-474 (1980).
21. 金宅濟, 朴松子 : 殘留農藥 分析法, 化學과 工業의 進步, Vol.21, No.6, 382-404 (1981).
22. 柳弘一, 李海根, 金盛煥 : 農藥殘留 分析法, 東和技術出版(株), Chapter 8, 85 (1991).
23. 權右昌, 白德禹, 元敬豐 等 : 食品 中 汚染物質에 관한 調查研究, 國립보건원보 제 25 권, 565-577 (1988).
24. 權右昌, 白德禹, 元敬豐 等 : 食品 中 汚染物質에 관한 調查研究, 國립보건원보 제 26 권, 461-471 (1989).

25. Reo Duggan : The pesticide chemical news guide, Food Chemical News, Inc., 12, 23, 29, 64 (1985).
26. Food Hyg. Soc. Japan : Abstract of official method of food and food additives, J. Food Hyg. Soc. Japan, Vol.26, No.1, 84-87 (1985).
27. FAO/WHO : Guide to codex maximum limits for pesticide residues, Part 2, 22-37 (1989).
28. National Health and Medical Research Council Model Food Standard Regulation, Amendments Series A : Australian Government Publishing Service, Canberra, A 14-1, A 14-18, A 14-26 (1983).
29. 보건사회부 : 보건사회부 告示, 第 90-85 號 (1990. 12. 14.).
30. Yamamoto, I. and Fukami J. : Pesticide design strategy and tactics, Soft Science, Inc., Japan, 540, 602, 1084-1085, 1125-1129 (1979).
31. 福永一夫 : 農藥, 安全性 をめぐる 技術 と 行政, 白亞書房, 42 (소화 56).
32. 최주현 : 농약의 잔류성, 작물보호와 농약의 안전 사용, 農林水産部·農村振興廳·農藥工業協會, 111-124 (1991).
33. 이영득, 김영구, 신용화 : 쌀의 저장 및 가공의 농약의 잔류 경감에 미치는 효과 시험, 화학-20, 88-90 (1984).
34. FAO plant production and protection paper : pesticide Residues in Food 1983 Evaluations, FAO U.N. Roma, 220-223 (1985).
35. James M. Desmarchelier, Goldring M. and Horgan R. : Predicted observed Residues of Bioresmethrin, Carbaryl, Fenitrothion, d-Fenothrin, Methacrifos and Pirimiphos-methyl on Rice and Barley after Storage and Losses of these Insecticides during processing, J. Pesticide Sci, Japan, Vol.5, 539-545 (1980).
36. Sekita, H., Sasaki, K., Kawamura, Y., Suzuki, T., Saitoh Y., Takeda, M., and Uchiyama, M. : Residues of Ethylene Dibromide (EDB) in Imported Grain and Grain-Based Producted and Decrease of EDB Residues During Storage, J. Food Hyg. Soc., Japan, Vol.28, No.1, 42-49 (1987).
37. 崔承允, 李斗珩, 蔡桓承 : 新農藥, 郷文社, 110-111 (1985).
38. Geisman, J. R. : Reduction of pesticide residues in food crops by processing, Residue Review, Vol.54, 43-52 (1975).
39. 이영득, 이해근 : 사과와 배의 박피와 세척이 농약의 잔류경감에 미치는 효과 시험. 작물보호-농약연-화학-19, 86-88 (1985).
40. 宇野正清, 陰地義樹, 谷川薫 : ピレスロイド采殺蟲劑の洗争による除去と煮沸處理による減少, 日本食衛誌, Vol.25, No.1, 36-42 (1971).
41. Deūra., : Studies on Removal of Residual Pesticides from Fruit and Vegeta-

- bles by Washing, J. Food Hyg. Soc. Japan, Vol.13, No.1, 36-42 (1971).
42. 沈愛蓮, 崔彦浩, 李瑞來: Removal of Malathion Residues from Fruit and Vegetables by Washing Processes, J. Food Sci. Technol. Korea, Vol.16, No.4, 418-422 (1984).
43. Morri, Z. and Tamura, J.: Studies on Removal of Residual Pesticides from fruit and Vegetables by Washing, J. Food Hyg. Soc. Japan, Vol.17, No.6, 413-418 (1976).
44. 金澤純: New Food Industry, Food Sanitation Research, 日本食品衛生協會, Vol.40, No.2, 66-84 (1990).
45. 出浦浩: 食品衛生學雜誌, 同上, 74-76 (1990).
46. 金貞花: 당근의 세척 및 조리에 의한 농약殘留量과 Vitamin消失에 대한 영향, 고려대학교 석사학위 논문 (1991).
47. Morri, Z. and Tamura, Z.: Studies on Removal of Residual Pesticide from Fruit and Vegetables by Washing, J. Food Hyg. Soc. Japan, Vol.18, No.3, 217-224 (1977).
48. 食品工業協會: 夏節期 食品衛生, 食品工業, Vol.90, No.105, 18-20 (1990).