

배추중 잔류 *Parathion*의 저장과 양념첨가에 의한 제거효과

김성준 · 차경숙 · 구평태 · 윤종배 · 임채원

농산물분석과

배추중 잔류 Parathion의 저장과 양념첨가에 의한 제거효과

농산물분석과

김성준 · 차경숙 · 구평태 · 윤종배 · 임채원

The decrease of Parathio residues in Cabbage by storage and added condiments

Agricultural products analysis division

S. J. Kim, K. S. Cha, P. T. Ku, J. B. Youn, C. Y. Lim

Abstract

The removal of residual parathion in cabbage by storage temperatures and the addition of condiments was investigated. The quantities of residual parathion after sticking and drying of parathion in cabbage was 0.806ppm. During storage of 20days

at 15, 3 and -17°C, the level of the residual parathion in cabbage decreased to 0.013 (removal rate : 98.4%), 0.141(82.6%) and 0.353(56.2%)ppm, respectively. The higher removal rate of residual parathion was observed at the higher storage temperatures. when the condiments of soy sauce, greed onion, garlic and vinegar added to the cabbage which contaminated with the parathion and then stored at 15°C for 24hrs, the residual levels of parathion decreased to 0.149(removal rate : 81.5%), 0.106 (86.9%), 0.046(94.3%), and 0.074(90.8%)ppm

The removal rates of residual parathion in cabbage was significantly higher with the addition of the condiments than those of the controls that without condiments and under the same condition, indicating the soy sauce and vinegar were he most effective.

Key word : cabbage, pesticide, parathion, storage, condiments.

I. 서 론

농약은 식량증산 정책과 집약적 생산방법에 의해 그 사용량이 크게 증가하였고 식량증산에 크게 기여한 것이 사실이나 그로인한 잔류농약에 의한 환경오염과 식품요염이 사회적 관심사가 되고있다.

우리나라에서도 1988년 보건사회부에서 쌀 외에 27종의 농산물에 대한 17개 농약의 잔류허용기준이 고시된 이후로 점차 농약에 대한 잔류허용기준이 강화, 확대되고 있는데^{1a)}, 여기에 따르면 Parathion은 쌀, 보리, 배추, 사과, 고추, 오이, 고사리 등의 곡류 및 파채류에 0.1~0.7ng/kg으로 잔류허용기준이 정하여져 있다.

예로부터 우리나라에서는 채소류를 나물부침이나 김치 등의 부식으로 많이 섭취하여 오고 있으므로 농약의 잔류 정도가 인체에 미치는 위해를 고려하지 않을 수 없으며, 잔류농약의 제거에 효과적인 조리방법의 연구가 선행되어야 한다고 생각된다. 잔류농약의 일부 또는 전부를 제거하고 식품위생상 안전한 식품을 섭취하기 위한 방법으로는 수세, 데치기, 건조 및 발효 등^{1b)}이 알려져 있다.

배추은 비타민 C 등¹⁴⁾이 많이 함유되어 있는 비교적 영양가가 우수한 채소로 김치 등의 주 재료로 많이 이용되고 있다. 배추에 대한 Parathion의 잔류허용기준은 0.3kg/mg¹⁵⁾이며, 광범위한 살균제로서 벼와 사과 등의 과수 그리고 마늘, 땅콩 등의 발작물에 많이 사용되는 농약으로 오남용 또는 2차 오염으로¹²⁻¹³⁾ 발작물에 잔류할 가능성이 있다. 그러므로 전조¹⁴⁻¹⁵⁾에서 시금치와 당근 및 케일에 captan을 처리하여 저장온도와 양념침가에 따른 잔류 captan의 제거효과를 조사하였고, 본보에서는 김치의 주재료인 배추에 광범위 살균제인 Parathion을 처리하여 저장온도와 양념침가에 따른 잔류 parathion을 처리하여 저장온도와 양념침가에 따른 잔류 Parathion의 제거효과를 조사하였다.

II. 재료 및 방법

1. 실험재료 및 captan의 부착

본 실험에 사용된 시료는 부산 시내의 일반시장에서 구입하여 사용하였으며, 주재료인 배추는 식품공전¹⁶⁾의 농산물 중 농약잔류허용기준 시험법에 따라 변질 및 뿌리를 제거하고 가식부만 취하여 신속히 분석하였다.

마늘, 파 등의 양념류는 가식부만 취하여 흐르는 물에 깨끗이 씻어 0~5°C에 보관하여두고 사용하였다. 간장은 S사의 진간장, 식초는 O사의 양조식초를 시중에서 구입하여 사용하였다.

배추와 부재료들은 본 실험에 사용하기전 Parathion의 잔류여부를 검사하였으며 그 결과 어떤 시료에서도 Parathion은 검출되지 않았다.

Parathion의 부착은 파라치온입제(제일화학주식회사)¹⁷⁾를 40L 당 2g의 농도로 희석한 침지액에 배추를 1분간 담근 후 꺼내서 플라스틱 그물 바구니에 담아 통풍이 잘되는 그늘진 곳에서 4시간 동안 풍건시킨 후, 1cm 크기로 잘라 고르게 섞어 시료로 사용하였다.

2. 시료의 저장 및 양념첨가 방법

Parathion을 인위적으로 부착시켜 풍건한 시료를 50g씩 정밀히 달아 대조군은 즉시 Parathion잔류량을 분석하였으며 나머지는 polyethylene병에 담아 밀봉하여 $15 \pm 5^\circ\text{C}$, $3 \pm 2^\circ\text{C}$, 및 $-17 \pm 3^\circ\text{C}$ 의 조건하에 저장하여두고 5, 10, 15, 20일 간격으로 Parathion잔류량을 분석하였다.

양념을 첨가한 실험군의 실험방법은, Parathion을 부착시켜 풍건한 시료를 50g씩 정밀히 달아서 Polyethylene병에 담고 여기에 간장, 다진 파, 다진 마늘 및 식초를 각각 10g씩 따로 첨가하여 5분간 흔들어 섞은 후 밀봉하여 실온($15 \pm 5^\circ\text{C}$)에 저장하여두고 2, 6, 12, 24시간의 간격으로 Parathion잔류량을 분석하였다.

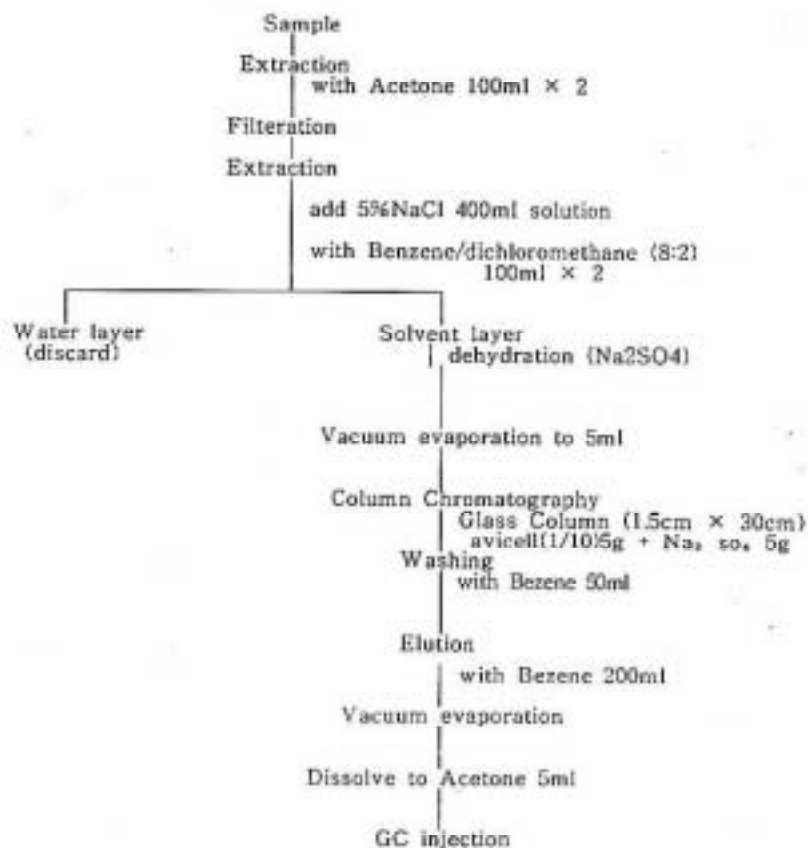


Fig. 1. Analysis of residual Parathion in Cabbage

3. Parathion 잔류량의 분석방법

Parathion 잔류량의 분석은 잔류농약분석법^{14,15)}의 단성분분석법에 의해 Fig. 1과 같이 추출, 정제하여 gas chromatography에 0.5-1 μ l 씩 주입하였으며 검량선법으로 시료 중의 잔류량을 정량하였다. 이 때 gas chromatography 조건은 Table 1과 같으며 Parathion의 검출한계는 0.005ppm이었다. 각 실험은 처리군별로 9회씩 반복 실시하였으며 그 분석결과는 평균±표준편차로 나타내고 통계적인 유의성 검정은 Duncan의 다중범위검정¹⁶⁾을 이용하였다.

Table 1. Analytical condition of GC for Parathion residues

Model	Varian STAR 3600
Detector	NPD
Column	Ultra 1 (25m \times 0.2mm \times 0.11 μ m)
Oven temp.	110 $^{\circ}$ C to 230 $^{\circ}$ C (rate : 5 $^{\circ}$ C/min)
Injector temp	250 $^{\circ}$ C
Detector temp.	300 $^{\circ}$ C
Carrier gas	N ₂
Flow rate	1.2ml/min
Split ratio	50 : 1

III. 결과 및 고찰

1. 저장온도와 시간이 배추의 Parathion 잔류량에 미치는 영향

Parathion을 부착시킨 배추를 실온(15 \pm 5 $^{\circ}$ C), 냉장(3 \pm 2 $^{\circ}$ C) 및 냉동(-17 \pm 3 $^{\circ}$ C) 조건하에 저장하여두고 5, 10, 15 및 20일 간격으로 Parathion 잔류량을 분석한 결과 Table 2와 같다. 최초(대조군)의 Parathion 잔류량은 0.806ppm이었다.

배추 중의 잔류 Parathion은 Table 2에 나타낸 바와 같이 실온에서 보관할때 첫 5일동안 77.9%의 제거율로 현저히 감소하였으며 그 이후 10, 15일 동안 유의적인 차이를 나타내며 감소하여 15일째 96.3%의 감소율을 보였으며, 20일째에 98.4%의 Parathion이 제거되었다. 냉장과 냉동의 경우는 실험 전기간에서 실온보다 대체로 낮게 제거되었으며 20일 째에 각각 82.6%와 56.2%의 제거율을 나타내었다. 전체적으로 Parathion 잔류량을 전보^{14,15)}의 Captan과 같이 저장기간이 경과하면서 점차적으로 감소하는 경향을 보였고 실온에서 저장한 시료에서 가장 큰 감소효과가 관찰되었고, 같은 저장기간에서도 저장온도가 높을수록 Parathion의 감소 폭이 더욱 컸으며 전보^{14,15)}의 Captan과 비교하여 실온저장의 경우는 비슷한 경향을 나타내었으나 냉장 및 냉동 저장의 경우는 대체로 더 높은 제거율을 나타내었다. 한편 실온에서 잔류 Parathion이 거의 소멸하는 기간인 20일간 저장하는 동안 냉동과 냉장은 물론, 실온에서도 수분이 약간 감소하였을 뿐 시료의 부패는 일어나지 않았다. 이는 Parathion의 살균력에 의해 미생물의 생육이 저해된 것으로 생각된다.

Koivistoinen 등²¹⁾은 재배중인 시금치 잎에 malathion을 살포하여 3, 5, 7일 간격으로 잔류량을 검사하여 각각 79, 90, 98%의 제거율을 보였다고 하였다. 이는 본보에서 실온에 저장하였을 때의 제거율에 비하여 높은 수치로서 자연상태의 태양광선에 의한 분해, 바람, 활발한 신진대사에 의한 효소의 작용 등에 의한 것으로 생각된다.²²⁾ 또 이들은 malathion 수화제의 침지액을 postharvest 농약으로 사용하여 깎지강남콩과 토마토를 침지하여 말린뒤 20°C에서 저장했을때 깎지강남콩에서는 7일만에 92%, 토마토에서는 7일에 80%, 14일에 90%, 21일에 99%의 Malathion이 제거되었고, 자두와 토마토를 같은 방법으로 처리하여 4°C에 저장했을 때 7일에 각각 80.55%, 14일에 93, 70%, 21일에 97, 80%의 제거율을 보였다고 보고하여 본보와 비슷한 경향을 나타내었다. 그리고 이때 malathion의 분해는 주로 carboxyesterase 효소의 작용²³⁾과 가수분해에 의하여 분해가 일어나며 온도가 높을 수록 분해속도가 빠르다고 하였다.⁶⁾ 일반적으로 수확 후의 농산물에 잔류하는 농약은 호흡작용과 효소작용에 의해서 분해작용이 일어나게 되는데, 호흡작용과 효소작용은 저온보다 상온에서 활발하게 진행되므로 저장온도의 변화에 의해서 영향을 받게 된다.²⁴⁾ 따라서 냉동이나 냉장저장보다 대사작용이 활발한 실온(15±5°C) 저장의 경우가 농약

잔류량이 더 많이 감소한 것으로 판단된다.

그리고 Koivistoinen 등⁶⁾은 자두와 사과를 위의 보고²⁾와 같은 방법으로 malathion에 침지하여 -18℃에서 한달간 보관할 때 각각 47%와 37%의 제거율을 보인다고 하였다. 김 등²⁴⁾은 돼지의 근육에 합성항균제인 설파메타진을 첨가하여 -20℃에서 1, 2, 3주간 저장할 때 각각 8.4, 11.8, 그리고 14.7%의 설파메타진이 제거되었다고 하였다. 냉동조건에서는 효소의 작용이 거의 정지될 것으로 생각되므로 냉동보관한 시료중의 농약, 합성항균제 등의 감소는 주로 증기압에 의한 휘산과 급속한 냉동과 해동으로 인한 물리화학적 변화에 의한 것으로 추측되기에, 따라서 농약의 제거효과는 실온에서보다는 낮은 것으로 사료된다 그리고 전보^{14, 25)}와 본보의 결과를 종합해 볼 때 오염농도가 낮을수록 그 파괴율은 높은 것으로 관찰되어 자연적인 파괴력에 있어서도 농약이 미량 오염되는 것이 파괴율을 증진시키는 것으로 나타나, 일단 잔류농약의 양이 적은 것이 중요하다 하겠다.

2. 양념첨가가 배추의 Parathion 잔류량에 미치는 영향

Parathion을 부착시킨 후 통건하여 간장, 파, 마늘 및 식초 등의 양념을 각각 따로 첨가한 배추를 실온 (15±5℃)에 저장하여두고 2, 6, 12, 24시간 간격으로 Parathion 잔류량을 분석한 결과는 Table 3에 나타낸 바와 같다.

Table 3에서 보는 바와 같이 배추 중의 잔류 Parathion은 간장을 가하였을 때 2시간만에 11.6%가 제거되었으며 통계적 유의성은 없었으며, 6시간만에 37.8%의 제거율을 보였고, 12시간만에는 73.9%, 24시간만에는 81.5%가 유의적 차이를 나타내며 제거되었다. 파를 가하였을 때는 2시간만에 22.7%가 감소하여 유의적인 제거율을 나타내었고, 6시간만에 62.0%, 24시간만에는 86.9%의 Parathion이 제거되었다. 한편 마늘을 가하였을 때는 2시간만에 67.8%가 감소하여 유의적인 제거율을 나타내었고, 6시간만에 73.3%, 24시간만에 94.3%가 제거되어 가장 높은 제거율을 나타내었다. 그리고 식초를 가하였을 때는 2시간만에 71.0%의 현저한 제거율을 보였으며, 6시간만에는 82.7%, 24시간만에는 90.8%가 제거되었다. 배추의 경우 마늘과 식초가 가장 Parathion 제거율이 높았다.

전체적으로 볼 때 배추 중의 잔류 Parathion은 양념을 첨가하지 않은 군보다 첨가군이 단시간에 현저히 감소하여 양념첨가에 의한 Parathion의 제거효과가 크다는 것을 알 수 있었으며 전보^{14,15)}와 비교해 볼 때 케일의 Captan보다는 현저히 높은 제거율을 나타내었으며, 당근의 Captan보다는 다소 높은 제거율을 나타내었다.

농약이 식물체내 등에서 분해되는 최초의 변화는 주로 산화, 환원, 가수분해등으로서 극성기인 OH, SH, COOH, NH₂ 등이 도입된다²⁰⁾. 저자 등의 본보에서 사용한 양념들은 간장 NH₂, 파와 마늘-SH, 식초-COOH기 등을 함유하고 있어 시료 중의 농약 분해에 큰 역할을 하는 것으로 판단된다.

김 등²¹⁾은 돼지고기에 간장, 파 마늘 그리고 양파를 각각 5% 첨가하여 4℃에서 12시간 숙성시킨 후 합성항균제인 설파메타진의 분해율을 조사한 결과 각각 0.05, 18.6, 21.6, 34.0%의 분해율을 나타내었다고 보고하였다. 이러한 결과들로 미루어 볼 때 첨가한 양념류 중의 미지성분들이 농약 및 항생물질 등의 유해물질의 분해에 관여하는 것으로 추측되어 배추에 마늘, 파, 간장, 식초 등의 양념을 가하여 숙성시키는 김치나 나물 등 우리나라 고유의 조리법이 농약 등의 유해물질의 제거에 아주 우수한 방법으로 사료된다.

Table 2. Effect of storage temperatures on the removal of Parathion residues in Cabbage (ppm)

Days	Storage temperature		
	15±5℃	3±2℃	-17±3℃
0	0.806±0.028 ¹ (0.0) ²⁾	0.806±0.028(0.0) ²⁾	0.806±0.028(0.0) ²⁾
5	0.179±0.030(77.9) ²⁾	0.436±0.061(45.9) ³⁾	0.657±0.052(18.5) ³⁾
10	0.107±0.032(86.7) ²⁾	0.299±0.053(62.9) ⁴⁾	0.597±0.036(26.0) ⁴⁾
15	0.030±0.016(96.3) ²⁾	0.192±0.048(76.2) ⁴⁾	0.421±0.038(47.8.5) ⁴⁾
20	0.013±0.006(98.4) ²⁾	0.141±0.044(82.6) ⁴⁾	0.353±0.040(56.2) ⁴⁾

1) Values are mean±S.D.(n=6)

2) Parentheses are removal rate (%)

3) Values with different superscripts within the same column are significantly different (p<0.05)

Table 3. Effect of the addition of condiments on the removal of Parathion residues in Cabbage during storage at room temperature(15±5℃)

Hours	Kinds of added condiment			
	Soy sauce	Green onion	Garlic	Vinegar
0	0.806±0.028 ¹ (0.0) ^{ab}	0.806±0.028(0.0) ^a	0.806±0.028(0.0) ^a	0.806±0.028(0.0) ^a
2	0.712±0.034(11.6) ^{2b}	0.623±0.054(22.7) ^b	0.260±0.045(67.8) ^b	0.234±0.039(71.0) ^b
6	0.501±0.048(37.8) ^c	0.307±0.031(62.0) ^c	0.215±0.032(73.3) ^c	0.140±0.040(82.7) ^c
12	0.211±0.045(73.9) ^d	0.252±0.024(68.7) ^d	0.090±0.036(88.9) ^d	0.098±0.036(87.9) ^d
24	0.149±0.038(81.5) ^e	0.106±0.032(86.9) ^e	0.046±0.026(94.3) ^e	0.074±0.031(90.8) ^e

1) Values are mean±S.D.(n=6)

2) Parentheses are removal rate (%)

3) Values with different superscripts within the same column are significantly different (p<0.05)

IV. 결 론

배추에서 저장온도와 양념첨가가 Parathion의 잔류량 제거에 미치는 영향을 검토하였다. 배추에 Parathion을 부착하고 풍건한 후의 Parathion 잔류량은 0.806ppm이었으며, 이것을 15, 3 및 -17℃에서 20일간 저장한 후, 각각 0.013(98.4%의 제거율), 0.141(82.6%) 및 0.353ppm(56.2%) 감소하여 저장온도가 높을 수록 제거율이 높았다. 배추에 Parathion을 부착하고 풍건한 후 간장, 과, 마늘 그리고 식초를 첨가하여 15℃에서 24시간 저장한 후의 Parathion 잔류량은 각각 0.149(81.5%의 제거율), 0.106(86.9%), 0.046(94.3%) 및 0.074ppm(90.8%), 으로 양념을 첨가하지 않았을 때에 비하여 단기간 내에 현저한 Parathion 제거율(p<0.05)를 나타내었다. 배추에서는 간장과 식초가 Parathion 제거에 중요한 역할을 하는 것으로 나타났다.

참고문헌

1. 보건사회부, 1988, 농산물의 농약잔류허용기준, 보건사회부 고시 제88-60호.
2. 보건사회부, 1990, 농산물의 농약잔류허용기준 중 개정, 보건사회부 고시 제90-85호.
3. 보건사회부, 1991, 농산물의 농약잔류허용기준 중 개정, 보건사회부 고시 제91-88호.
4. 보건사회부, 1992, 농산물의 농약잔류허용기준 중 개정, 보건사회부 고시 제92-40호.
5. 보건사회부, 1993, 농산물의 농약잔류허용기준 중 개정, 보건사회부 고시 제93-102호.
6. Koivistoinen, P., Könönen, M., Karinpää, A. and Roine, P. 1984, Stability of malathion residues in food processing and storage. *J. Agric. Food Chem.*, 12 (6), 557.
7. Langlois, B.E., Liska, B.J. and Hill D.L. 1984, The effect of processing and storage of dairy products on chlorinated insecticide residue, I.DDT and lindane. *J. Milk Food Technol.*, 27, 264.
8. Langlois, B.E., Liska, B.J. and Hill, D.L. 1984, The effect of processing and storage of dairy products on chlorinated insecticide residue, II. Endrin, dieldrin and heptachlor. *J. Milk Food Technol.*, 28, 9.
9. Painter, R.R., Kilgore, W.W. and Dugh, C.S. 1983, Distribution of pesticides in fermentation products obtained from artificially fortified grape musts. *J. Food Sci.*, 28, 342.
10. 심에린, 최연호, 이서래, 1984, 과일 채소 중 말라티온 잔류분의 수세효과. *한국 식품과학회지*, 16, 418.

11. 과학백과사전출판사 편, 1991, 약초의 성분과 이용, 일월서각, 서울, pp. 442.
12. 백덕우 외, 1988, 식품 중의 오염물질에 관한 조사연구, 국립보건원보, 23, 643.
13. 백덕우 외, 1989, 식품 중의 오염물질에 관한 조사연구, 국립보건원보, 26, 461.
14. 차경숙, 임채원, 김성준, 정인철, 문윤희, 1995, 시금치에 부착시킨 Captan의 제거에 관한 연구, 한국영양식량학회지, 24(2), 214.
15. 김성준, 차경숙, 구평태, 윤종배, 임채원, 1995, 당근과 케일중 잔류 Captan의 저장과 양념에 의한 감소, 보건환경연구원보, 6, 57.
16. 보건사회부편, 1991, 식품공전, 한국식품공업협회, 서울, pp. 745.
17. 농약공업협회편, 1994, '94 농약사용지침서, 농약공업협회, 서울, pp. 231.
18. 後藤眞康, 加藤誠哉, 1980, 残留農薬 分析法, ソフトサイエンス社, 東京, pp. 192.
19. 류홍일, 이해근, 전성환, 1991, 농약잔류분석방법, 동화기술, 서울, pp. 126.
20. 이철호, 채수규, 이진근, 1992, 식품공업품질관리론, 유림문화사, 서울, pp. 137.
21. Koivistoinen, P., Karinpää, A., and Könönen, M. 1984, Disappearance rates of malathion residues as affected by previous treatments with paraoxon, parathion and malathion. *J. Agric. Food Chem.*, 12 (6). 555.
22. 정영호, 박영선, 1990, 농약학, 전국농업기술자협회, 서울, pp. 64.
23. 藤巻正生, 三浦, 大塚謙一, 河端後治, 木材 進, 1985, 食料工業, 園藝食品, 恒星社厚生閣, 東京, pp. 356.
24. 김병태, 허완, 정광현, 김우균, 문성일, 손진창, 박승우, 1992, 돼지의 부위별 설파메타진 잔류량과 냉동 및 조리가열에 의한 분해효과, 경상북도 보건환경연구원보, 81.