

육류중 장기의 유기염소계 잔류농약

류병호 · 하미숙 · 이종철*

부산산업대학교 식품공학과, *약학과

The Residues of Organochlorine Pesticides in each Tissues of Meats

Beung-Ho Ryu, Mi-Suck Ha and Chong-Choul Lee, *

Department of Food Science and Technology,

*Department of Pharmacy, College of Science and Engineering, Pusan San Ub University, Pusan 608, Korea

ABSTRACT-In beef, pork, chicken-flesh, and goat-flesh sampled from Pusan area, residues of various kinds of organochlorine pesticides were examined. The residues of organochlorine pesticides in the all of samples were found to be in the order of α -BHC, β -BHC, heptachlor epoxide PP'-DDE, and m-BHC. The residues of organochlorine pesticides such as heptachlor, pp'-DDE and pp'-DDD were comparatively in low level or trace and drins-pesticides were not detected in all of samples. The average concentrations of total BHC in beef pork, chicken and goat were found 0.713 ppb, 0.673 ppb, 0.517 ppb and 0.586 ppb. Residue contents were found in the order of beef, pork, goat and chicken. The highest concentration was found in the adipose tissue.

Keywords □ Organochlorine pesticides residues, Beef, Pork, Chicken-flesh and Goat-flesh

有機塩素系 殺蟲劑인 農藥은 農産物의 増産과 病害를 防除하기 위하여 오랫동안 사용되어 왔다. 그러나 이들 藥劑는 撤布 후에도 分解되지 않고 그대로 또는 毒性이 강한 유도체의 형태로 農作物, 土壤 등에 長期間 잔류하면서 먹이사슬을 통하여 물고기, 새, 가축 및 사람에게 까지 濃縮되는 特性이 있어 生態系와 保健衛生上 문제가 되고 있다^{6,7)}. 日本을 비롯하여 미국, 서독, 프랑스⁸⁾, 캐나다 및 스페인⁹⁾ 등 여러나라에서 有機塩素劑 農藥의 사용을 금지시켰으며, 定期的으로 殘留農藥의 實態를 파악하고 있다. 우리나라에서도 1949년부터 DDT, BHC, Heptachlor, Drin 劑 및 Toxaphene 등의 有機塩素殺蟲劑를 사용한 이

래 1974년 까지 약 4,000 M/T에 이르는 많은 量이 撤布된 후 殘留毒性으로 因한 環境汚染과 食品汚染이 社會問題化되어, DDT, Aldrin, dieldrin 및 Endrin은 1972년에 BHC와 Heptachlor 등은 1979년에 生産과 販賣가 禁止된 바 있다. 有機塩素系 殺蟲劑의 殘留性에 관한 調査研究는 環境, 食品에 많은 報告가 있다. 대부분의 연구는 環境의 경우 土壤과 물에¹⁰⁾, 食品은 農産物¹¹⁾, 수산물에 치우쳐 있을 뿐 이다. 食生活의 變化로 肉類의 消費가 늘어나고 있는 實情에서 보면 蓄産物에 대한 殘留性의 연구는 미흡하며 거의 없는 실정이다.¹²⁾ 따라서 본 연구는 有機塩素劑의 殘留量이 어떤 臟器에 選擇적으로 濃縮되어 있는가를 밝혀볼 목적으로 우선 蓄産物 중에서 많이 이용되고 있는 소, 돼지, 염소 및 닭의 內臟部位別 殘留量에 대하여 分析하였다.

Received for Publication 3 November 1986 ;
accepted 4 December 1986
Reprint requests; Dr. B.H. Ryu at the above address

材料 및 方法

試料採取—쇠고기, 돼지고기는 부산시 북구 삼락동 소재 대영산업에서 실험에 사용할 각 조직 및 臟器를 3 마리의 것을 합하여 試料로 사용하였고 염소와 닭은 부산시 북구 덕포동에서 역시 각 조직 및 臟器를 3 마리의 것을 합하여 試料로 사용하였다.

分析方法—1) 試藥: n-hexane은 純正化學(日本) 殘留農藥 分析用을 사용하였고, acetone은 和光純藥(日本) 殘留農藥 分析用을 사용하였으며, acetonitrile은 (May & Baker社)·液体 chromatography 用을 사용하였다. Silica gel은 和光純藥(日本) (40~70 mesh)를 130°C에서 5 시간 以上 活性化시켜 사용하였다. 그리고 農藥標準品은 和光純藥(日本) 製品으로 이것을 1,000 ppm 이 되게 原液을 調製하고 이를 0.04 ppm으로 희석하여 標準溶液으로 하였다. 기타 시약은 특급을 사용하였다. 2) 殘留農藥의 抽出 및 精製: 試料에 대한 抽出은 山縣과 大喜의 方法¹³⁾, 精製는 Kelly의 方法¹⁴⁾을 이용하였다. 시료 100 gr을 달아 500 ml 삼각 flask에 넣고, n-hexane 200 ml을 가하여 2 시간 진탕 抽出 시킨 후 上澄液을 500 ml 분액 funnel에 옮기고, 잔사에 n-hexane 100 ml을 가하여 상기조작을 반복하였다. 이것을 Kuderna-Danish 농축기로 20 ml까지 농축시킨 후 농축액 중 5 ml를 250 ml 분액 funnel에 취하고 n-hexane 10 ml와 n-hexane 포화 acetonitrile 30 ml를 가하여 3 분간 진탕하고 下

層을 2% sodium chloride 용액 600 ml가 들어 있는 1 l 분액 funnel에 넣었다. 상층은 다시 n-hexane 포화 acetonitrile 30 ml를 가하여 상기 조작을 반복하였다. 여기에 n-hexane 100 ml를 가하여 3 분간 진탕 추출한 후 上層을 Kuderna-Danish 농축기로 1 ml되게 농축하였다. 上記 농축액 1 ml를 Silica gel 1 gr과 그 上部에 무수황산 나트륨 1 gr이 들어있는 column에 부어넣고, 12 ml의 n-hexane으로 elution시킨 fraction을 I-fraction이라 하고 다시 10 ml의 benzene; n-hexane(7:3)으로 elution시킨 것을 II-fraction이라 하였다. I-fraction에는 Aldrin, DDE, Heptachlor 등이 함유되어 있고, II-fraction에는 BHC, Dieldrin, DDD, DDT, Endrin, Heptachlor epoxide 등이 함유되게 된다. I-fraction과 II-fraction을 다시 1 ml되게 농축시켜 定量的으로 G.C에 注入하였으며, 標準農藥을 사용하여 얻은 保持時間과 peak 높이로 各 農藥成分을 定量하였다.

Gas chromatograph에 의한 分별정량—분석기기는 Shimadzu社의 Gas chromatograph model R1A를 사용하였으며, 다음과 같은 조건하에서 조작하였다.

Column; 3 mm×3 m glass column

Detector; electron capture detector (⁶³Ni)

Packing; 2.0% OV17 chromosorb W (AW-DMCS), 60~80 mesh 2.0% DCQF1, gas chrom Q 80~100 mesh(1:2)

Attenuator; 16

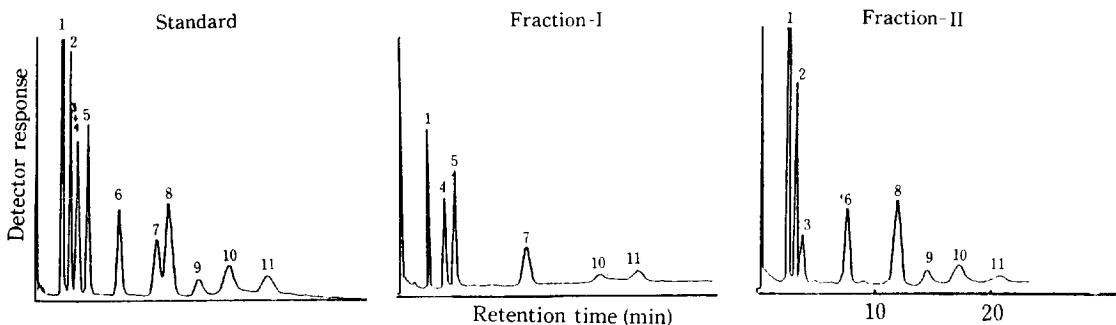


Fig.1. Gas chromatograms of standard Organochlorine pesticides.

1: α -BHC, 2: β -BHC, 3: γ -BHC, 4: Heptachlor, 5: Aldrin, 6: Heptachlorepoixide, 7: pp'-DDD, 8: Dieldrin, 9: Endrin, 10: pp'-DDD, 11: pp'-DDT.

Temperature; column oven, 200°C, Injection port 220°C, Detector oven 220°C
Chart speed; 5 mm/min
Carrier gas; N₂ 50 ml/min

結果 및 考察

農藥標準品の 分離形態와 試料中の 農藥의 同定—農藥標準品을 混合하여 分離한 gas chromatograms을 Fig.1에 圖示하였다. Standard는 標準品을 混合하여 直接 G.C에 注入한 것으로 β -BHC와 Heptachlor가 分離되지 않았다. I-fraction은 α -BHC 약간과 Heptachlor, Aldrin pp'-DDE, pp'-DDD, pp'-DDT가 1/2 정도 검출되었다. II-fraction은 BHC 이성체들과 Heptachlor epoxide, Dieldrin, Endrin, pp'

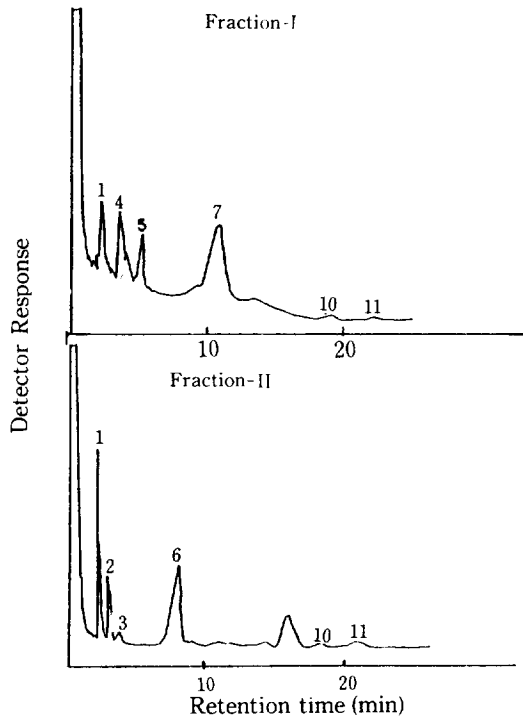


Fig.2. Gas chromatograms of organochlorine pesticides in goat's liver.

1: α -BHC, 2: β -BHC, 3: γ -BHC, 4: Heptachlor, 5: Aldrin, 6: Heptachlorepoide, 7: pp'-DDE, 8: Dieldrin, 9: Endrin, 10: pp'-DDD, 11: pp'-DDT.

-DDD, pp'-DDT가 1/2 정도 검출되었다. 試料中の 農藥의 同定은 標準品을 分離하는 방법과 마찬가지로 I-fraction 및 II-fraction으로 분획하여 Gas chromatography에 注入하여 標準品과의 retention time이 一致되는 것을 同定하였으며 시료의 Gas chromatogram은 Fig.2와 같다.

쇠고기의 內臟중의 잔류농약—쇠고기 중의 근육, 간, 대장, 소장, 위, 지방조직 및 혈액의 잔류농약의 분석결과는 Table 1과 같다. 쇠고기의 조직과 內臟의 잔류량은 α -BHC, β -BHC, Heptachlor epoxide, DDE, γ -BHC 나머지 농약의 순으로 0.611 ppb~혼적 정도의 범위였고, Heptachlor, pp'-DDD, pp'-DDT는 미량 또는 혼적 정도였으며, Aldrin, Dieldrin 및 Endrin은 檢出되지 않았다. 근육과 지방조직 및 內臟의 축적량은 脂肪組織, 胃, 大腸, 小腸, 筋肉, 肝, 肺, 血液 순으로 나타내었다. BHC, Heptachlor epoxide 및 pp'-DDE는 거의 다 잔류되어 있어 金¹²⁾ 등이 보고한 쇠고기 육의 잔류 pattern과 비슷한 경향을 나타내고 있다.

돼지고기 內腸중의 잔류농약—돼지고기의 조직과 內臟중의 잔류농약을 Table 2에서와 같이 쇠고기의 조직, 內臟과 비슷한 경향을 나타내고 있다. 즉 α -BHC, β -BHC, Heptachlor epoxide, pp'-DDE, γ -BHC 나머지 농약의 順이었고, 金 등¹²⁾이 보고한 것과 비슷하였다. α -BHC는 0.832~0.015 ppb, β -BHC는 0.575~0.040 ppb로서 金 등¹²⁾의 분석결과인 α -BHC 0.566 ppb~ND, β -BHC 0.008~ND보다는 다소 높은 잔류량이었으나, α -BHC가 β -BHC보다 높은 잔류량을 나타내고 있어 본 실험결과와 비슷한 경향이였다. 각 조직과 내장별 함량을 보면 BHC의 경우 지방조직이 가장 높고 근육, 小腸, 肺, 肝, 胃, 大腸, 血液의 순서였다. pp'-DDE는 지방조직이 농약잔류량이 가장 높게 나타내고 있다.

닭고기의 조직과 內臟중의 잔류농약—닭고기의 근육, 지방조직, 肝 및 小腸의 유기염소계 잔류량은 Table 3과 같다. 전반적으로 α -BHC, Heptachlor epoxide, β -BHC pp'-DDE 순서이고 pp'-DDE는 근육과 지방조직에 pp'-DDD는 지방조직에만 들어있으나 Heptachlor, pp'-DDT, Aldrin, Dieldrin 및 Endrin은 검출되지 않았다. 잔

Table 1. Organochlorine pesticide residues in tissues and vicera of beef. (ppb, wet basis)

Samples	α -BHC	β -BHC	γ -BHC	Total BHC	Hepta-chlor	Hep, epoxide	pp'-DDD	pp'-DDE	pp'-DDT	Aldrin	Dieldrin	Endrin
Muscle	0.346	0.054	0.033	0.433	ND	0.027	ND	0.029	ND	ND	ND	ND
Liver	0.205	0.281	0.038	0.524	TR	0.021	0.014	0.086	0.023	ND	ND	ND
Large intestine	0.400	0.253	0.215	0.868	ND	0.295	ND	0.100	ND	ND	ND	ND
Small intestine	0.568	0.141	0.013	0.722	ND	0.410	ND	0.125	ND	ND	ND	ND
Stomach	0.460	0.611	0.036	1.107	TR	0.080	TR	0.085	0.016	ND	ND	ND
Lung	0.328	0.190	0.032	0.550	ND	0.035	TR	TR	ND	ND	ND	ND
Adipose tissue	0.597	0.405	0.109	1.111	ND	0.453	ND	0.139	0.073	ND	ND	ND
Blood	0.293	0.085	0.011	0.389	ND	0.036	TR	TR	0.050	ND	ND	ND
Mean	0.400	0.253	0.061	0.713		0.170		0.071				

· ND: not detectable, TR: trace (<0.01 ppb>)
 · Each data represents the mean of triple measurement

류량은 α -BHC 는 0.415~0.224 ppb β -BHC 는 0.349~ND ppb, γ -BHC 는 0.088~0.032 ppb 였고, Heptachlor epoxide 는 0.093~0.034 ppb, pp'-DDE 는 0.088 ppb~흔적 정도 있다. 金 등¹²⁾이 보고한 사육된 닭고기의 잔류량보다는 다소 높은 수치를 보여주고 있다.

염소고기의 근육, 내장의 잔류농약—염소고기의 조직과 내장중의 유기염소계 잔류농약은 Table 4 에서 보는 바와 같다. β -BHC와 각 부위별 농축된 잔류량을 보면 지방조직, 근육, 위, 간, 소장, 폐, 대장, 혈액의 순서였고, 지방조직의 전체

BHC의 잔류량은 1.134 ppb로 다른 부위보다 1.2배 이상 높았다.

육류종류별 잔류농약의 평가—쇠고기, 돼지고기, 닭고기 및 염소고기의 각 조직과 장기에 들어있는 잔류농약은 전반적으로 α -BHC, β -BHC, Heptachlor epoxide, pp'-DDE, γ -BHC의 순서이고 Heptachlor, pp'-DDD 및 pp'-DDT는 일부 부위에서만 검출되었고 Aldrin, Dieldrin, Endrin은 모두 검출되지 않았다. 각 조직 및 內臟중의 유기염소계의 잔류 총량을 보면 쇠고기, 돼지고기, 염소고기, 닭고기의 순으로 검출되었다. 전반적으

Table 2. Organochlorine pesticide residues in tissues and vicera of pork. (ppb, wet basis)

Samples	α -BHC	β -BHC	γ -BHC	Total BHC	Hepta-chlor	Hep, epoxide	pp'-DDD	pp'-DDE	pp'-DDT	Aldrin	Dieldrin	Endrin
Muscle	0.656	0.189	0.025	0.870	TR	0.226	TR	0.036	0.035	ND	TR	TR
Liver	0.229	0.141	0.047	0.417	TR	0.023	ND	0.058	TR	TR	ND	ND
Large intestine	0.148	0.040	TR	0.188	0.012	TR	TR	0.031	0.057	ND	ND	ND
Small intestine	0.309	0.250	TR	0.559	TR	0.097	ND	0.031	0.057	ND	ND	ND
Stomach	0.130	0.150	0.053	0.333	TR	0.024	TR	0.091	0.091	ND	ND	ND
Lung	0.430	0.054	TR	0.484	ND	0.145	ND	0.040	ND	TR	ND	ND
Adipose tissue	0.832	0.575	0.093	1.500	0.027	0.029	0.046	0.098	TR	ND	ND	ND
Blood	0.015	0.124	TR	0.139	TR	0.024	TR	0.015	ND	ND	ND	ND
Mean	0.344	0.190	0.027	0.561		0.071		0.051				

· ND: not detectable, TR: trace (<0.01 ppb>)
 · Each data represents the mean of triple measurement

Table 3. Organochlorine pesticide residues in tissues and viscera of chicken. (ppb, wet basis)

Samples	α -BHC	β -BHC	γ -BHC	Total BHC	Hepta-chlor	Hep, exoxide	pp'-DDD	pp'-DDE	pp'-DDT	Aldrin	Dieldrin	Endrin
Muscle	0.281	0.273	0.036	0.590	ND	0.044	ND	0.028	ND	ND	ND	ND
Liver	0.248	0.086	0.032	0.366	ND	0.054	ND	TR	ND	ND	ND	ND
Small intestine	0.224	N.D.	0.088	0.312	ND	0.034	ND	TR	ND	ND	ND	ND
Adipose tissue	0.415	0.349	0.036	0.800	ND	0.093	0.023	0.088	TR	ND	ND	ND
Mean	0.292		0.048	0.517		0.067		0.029				

- ND: not detectable, TR: trace(<0,01 ppb>)
- Each data represents the mean of triple measurement

로 유기염소계중 Total BHC의 잔류량은 소, 돼지, 염소, 닭의 순서이고 부위별로 보면 지방조직을 최고로, 간, 근육 순으로 많은 축적량을 보이고 있으며, 나머지 대장, 소장, 위는 종류별로 다소 차이가 있다. 그리고 Heptachlor epoxide는 소, 돼지, 닭의 각 부위에서는 모두 검출되었으나, 염소에서는 脂肪조직, 肝, 대장, 소장에서만 검출되었고 나머지 부위에서는 검출되지 않았다. 그리고 pp'-DDE 잔류량은 소, 돼지, 염소, 닭의 순서였다. 이러한 결과로부터 사육기간이 긴 동물일수록 잔류량이 높고 사육기간이 짧은 것 일수록 잔류량이 낮음을 알 수 있다. Otsuki 등¹⁵⁾이 보고한 쇠고기, 돼지고기, 닭고기의 결과와 비교해보면 일본의 육류보다 높은 잔류량을 나타내었고,

김 등¹²⁾이 보고한 잔류량보다 다소 높은 수치였다. 육류에 대한 유기염소계 농약의 잔류허용량은 아직 설정되어 있지 않지만 채소류 전반에 걸친 Total BHC 0.1ppm, total Heptachlor 0.02ppm으로 규정한 우리나라 규정¹⁶⁾과 日本¹⁷⁾의 total BHC 0.2ppm, aldrin, dieldrin, ND-0.02ppm DDT, 0.2ppm, 미국¹⁸⁾의 Total BHC 0.1~0.5ppm, Heptachlor 0.03~0.3ppm, DDT 0.5ppm과 비교해보면 본 실험에 사용된 육류의 부위별 농약의 잔류량은 매우 낮은 값이었다. 그 외 國外의 실험결과^{4, 19)}도 본 실험결과보다 높은 수치를 나타내고 있으며, 현재 육류의 부위별 잔류량으로 볼때 우리나라의 육류는 식품위생상 안전하다고 볼 수 있다.

Table 4. Organochlorine pesticide residue in tissues and viscera of goat. (ppb, wet basis)

Samples	α -BHC	β -BHC	γ -BHC	Total BHC	Hepta-chlor	Hep, epoxide	pp -DDD	pp'-DDE	pp'-DDT	Aldrin	Dieldrin	Endrin
Muscle	0.850	0.039	0.029	0.918	ND	ND	ND	0.029	ND	TR	ND	ND
Liver	0.415	0.018	0.096	0.529	0.050	0.042	TR	0.057	TR	0.022	TR	ND
Large intestine	0.315	0.012	TR	0.327	TR	0.032	TR	TR	ND	ND	TR	TR
Small intestine	0.045	0.329	TR	0.374	ND	0.056	ND	0.028	ND	ND	ND	ND
Stomach	0.690	0.109	TR	0.799	ND	TR	ND	0.041	ND	ND	ND	ND
Lung	0.370	TR	TR	0.370	ND	ND	ND	0.015	ND	ND	ND	ND
Adipose tissue	0.872	0.224	0.038	1.134	ND	0.423	ND	0.083	ND	ND	ND	ND
Blood	0.210	0.028	TR	0.238	ND	ND	ND	TR	ND	ND	ND	ND
Mean	0.471	0.095	0.020	0.586				0.032				

- ND: not detectable, TR: trace(<0,01 ppb>)
- Each data represents the mean of triple measurement

국문 요약

소, 돼지, 닭 및 염소의 근육, 지방조직 및 內臟部位에서 11가지 有機塩素系 殘留農藥을 分析하여 다음과 같은 結果를 얻었다.

1. 육류시료 모두에서 검출된 有機塩素系農藥의 잔류량은 α -BHC, β -BHC, pp'-DDE, Heptachlor epoxide, γ -BHC 순으로 검출되었고, Heptachlor, pp'-DDE 및 pp'-DDD는 극미량 내지는 흔적 정도 검출되었고 Drins류는 검출되지 않았다.

2. Total BHC 잔류량의 범위는 소의 경우 0.389 ppb~1.111 ppb로 평균 0.713 ppb였고, 돼지는 0.139 ppb~0.150 ppb로 평균 0.631 ppb였으며 닭은 0.312 ppb~0.80 ppb로서 평균 0.517 ppb였다. 그리고 염소의 경우에는 0.238 ppb~1.134 ppb로서 평균 0.586 ppb의 수준이었다.

3. 육류별 잔류량은 소, 돼지, 염소, 닭의 순서이고 부위별 잔류량은 지방조직이 가장 많았고 그 다음이 근육, 그외 부위별 잔류량의 차이는 거의 없었다.

참고문헌

- Kojima, K. and Araki, T: Resolution of aflatoxins B₁, B₂, G₁ and high-pressure liquid chromatography, *Environ. Qual. Saf.*, **4**, 74(1975).
- Nakaya, K. and Kasuga, Y., Agrochemical residues in milk, beef, and vegetables in Gifu prefecture, *Gifu-Ken Eisei Kenkyusho Ho*, **20**, 44(1975).
- Yamamoto, I, Hori, Y., Shitara, Y., Sato, Y., Tanaka, Y., Mori K. and Kawai Y., Residues of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in mother's milk, *Hokkaidoritsu Eisei Kenkyusho Ho*, **25**, 94(1975).
- Hori, Y., Tanaka, Y., Yamamoto, I., Kawai, Y., Shitara, Y., Sato, Y. and Moris, K.: Agricultural chemical residues in foods. *Hokkaidoritsu Eisei Kenkyusho Ho*, **24**, 122(1974).
- Yamagishi, T., Horii, S., Sakaino, K., Takeba, K., Morimoto, K. and Haruta, M.: Residual level of organochlorinated insecticides in milk after the prohibition of their use in Tokyo, *Tokyo Toritsu Eisei Kenkyusho Nempo*, **25**, 197(1974).
- Heeschen, W., Bluethgen, A. and Tolle, A: Residues of chlorinated hydrocarbons in milk and milk products-situation and evaluation *Zentralbl. Bacterial Parasitenked Infektdionsky. Hyg., Abt. 1: Orig., Reihe B*162(1-2), 188(1976).
- Knoeppler, H.O.: Pesticide residues in food of 1643(1976).
- Cuingamp, M.F.: Contamination of milk products by chlorinated organic pesticides in eastern France, *Ann Hyg. Lang. Fr-Med. Nutr.*, **11**, 217(1975).
- Fernandez Garcia, M.I.: Determination of organochlorine pesticide residues in milk, *Acta Cient, Compostelana*, **10**, 37(1973).
- Kwon, H.H., Kim, D.K., Choi, D.I., Kim W. K., Lee M.H. and Yun K.D.: Studies on Environmental pollution, *Report of NIH, Korea*, **10**, 291(1973).
- Lee S.R., Kang S.Y., Park C.K., Lee J.H. and Rho C.S.: A Survey on the Residues of Organochlorine pesticides in water, Mud and Clam samples from Kwangyang Bay, Korea, *J. Korean Agricultural Chemical Society*, **19**(3), 112(1976).
- Kim Yong-Hwa, Han Yoon-Hee and Lee Su-Rae: Organochlorine Insecticide Residues in Meats consumed in Korea, *Korean J. Food Sci, Technol*, **13**(3), 194(1981).
- 山縣登, 大喜多敏 : 環境汚染分析10, 大日本圖書株式會社, 東京, 1974.
- Chun Seh-Kyu, Chang Dong-Suk, Park Chung-Kil, Kim Young-Gill and Rho Yong-Gill: Basic studies for the production of the Hard Clam, *Bulletin of Fisheries Research & Development Agency* **26**, 9(1981).
- Ohtuk, K., Takeda, M., and Tanabe, H: Studies on the Analysis of Pesticide Residues in

- Foods(XIV), *J. Food Hygienic Society of Japan*, **15**(3), 153(1974).
16. 環境廳告示： 제 81-5호 (1981. 3. 16).
 17. 食品添加物 残留農藥基準—覽素, *J. Food Hygienic Society of Japan*, **18**, 98(1977).
 18. FAO/WHO: FAO Agricultural studies No. 841 WHO Technical Reports Series No. 458, FAO, Rome, 18, 1970.
 19. Juskiewica, T. and Stec, J.: Residues of polychlorinated insecticides in the fat of broiler chickens from five different countries *Med. Wet (poland)*, **29**, 229(1973).