한국농화학회지 Vol. 17, No. 3, Sept. 1974
J. Korean Agricultural Chemical Society

有機鹽素系 殺蟲劑의 殘留分에 關한 研究

2. 市販菜蔬中 BHC 殘留分에 關하여

朴昌奎 · 李奎承 · 俞在潤*
서울大學校 農科大學 韓國原子力 研究所*
(1974. 3. 2. 수리)

Studies on the Residues of Chlorinated Organic Insecticides

2. BHC Residues in or on Commercial Vegetables

Chang Kyu Park, Kyu Seung Lee, Jai Yoo Yoo*
College of Agriculture, Seoul National University
Korea Atomic* Energy Research Institute
(Received June 29, 1974)

SUMMARY

One hundred and twenty-five samples comprising thirteen vegetables harvested in 1971 were collected and subjected to GLC analysis, for α-and γ-BHC residues, using ECD.

Heavy dependence on the technical BHC, instead of Lindane, was amply reflected on the BHC residues—residues of α-BHC, depending on the vegetables, amounted to 2~7 times that of γ-BHC. In spite of extensive contamination by the BHC isomers, residue levels of γ-BHC were less than 0.015 ppm in all vegetables and were far less than the tolerence limit of 0~3.0ppm recommended jointly by the FAO and WHO.

序 論

BHC(1, 2, 3, 4, 5, 6-Hexachlorocyclohexane)는 1940年代 初에 開發되여[1,2], 凡世界的으로 널리 使用되여 온 有機鹽素系 殺蟲劑이다. 工業的으로 合成된 原劑에는 7種에 達하는 Hexachlorocyclohexane 立體異性體와 極히 적은 量의 Hepta- 및 Octachlorocyclohexane의 混合物로 되여 있다[3]. 이들 BHC 異性體 가운데 充分한 急性毒性을 갖추어[4], 殺蟲劑로서의 條件을 具備한 것은 BHC 原劑의 13% 內外를 차지하고 있는[5] γ-BHC 뿐이다. 따라서 近來에는 原劑보다, γ-異性體의 含量을 99%以上으로 强化한 Lindane 製劑의 使用이 漸次 普遍化되고 있다.

國內에서는 1950年 初부터 各種 BHC 劑가 衛生 및 農業害蟲驅除에 本格的으로 쓰이게 되면서 가장 需要가 큰 殺蟲劑로 곱히게 되였다. 1972年度까지 BHC 劑의 使用量은 原劑로 5,000餘ton, 그리고 Lindane이 80餘ton에 達하고 있다. 그러나 Lindane/BHC 原劑의 比率로 본 國內 BHC의 使用形態에는 最近에 와서도 거의 變化가 없으며, 그 比率은 1963年度 美國의 0.25에도 훨신 未達하고 있는 實情이다.

本人等은 前報[6]에 이어 1971年度 全國 12個都市의 26個市場에서 蒐集한 總 125點의 菜蔬를 分析하여, γ-BHC의 殘留現況과 아울러 BHC 原劑使

用에 起因한 食品中 α-BHC 汚染水準을 把握하고저 하였다.

實驗材料 및 方法

菜蔬試料의 採取, 分析用試料(composite)의 調製, 抽出, clean-up, 그리고 濃縮抽出液에 該當되는 新鮮菜蔬重量의 計算等은 前報[6]와 同一하다. γ-BHC의 抽出은 무우, 배추 그리고 감자試料의 境遇 모두 85%以上의 좋은 回收率을 보였다. 他菜蔬에 있어서 γ-BHC의 回收率은 이들이 모두 油脂含量이 적은 菜蔬라는 點에서 對等한 回收率을 가질것으로 보여, 追求하지 않었으며, 分析値에 對한 回收率의 補正은 加하지 않었다.

GLC 分析用 Column Packing은 始終 3% Silicone DC-200/80~100mesh Chromosorb W.A.W.를 使用하고 3% QF-1/60~80mesh Chromosorb G.A.W. Column은 α 및 γ-BHC의 確認目的으로 利用하였다. 其他 GLC의 分析條件은 前報[7]에 準하였다.

結 果

1. 무우, 배추, 감자中 BHC 잔류분

Figure 1에 α- 및 γ-BHC의 檢量曲線을 실었다. 두 異性體에 對한 ECD의 反應(Relative Molar Response)에는 差異가 있었고, 兩 isomer 모두 3.0×10^3以上의 比例領域을 갖었다. 本 檢量曲線은 標準溶液의 濃度 0.005~3.0ppm에서 얻은 結果이므로 實際의 比例領域은 이보다 넓은 것으로 보인다.

表 1-a에 무우中 두 BHC異性體의 殘留量을 表하였다. 무우는 根部, 地上部로 나누어 分析하였다. 根部의 α- 및 γ-BHC 水準은 平均 0.007과 0.002ppm였고, 地上部는 이보다 若干 높은 0.013과 0.005ppm였다. 部位에 關係없이 α-BHC 殘留水準은 γ-BHC의 2~3倍에 達하였다.

배추에 對한 BHC 分析結果는 表 1-b)와 같다. 全般的으로 보아, BHC 殘留水準은 낮은 便이나, 地域別로 特히 α-BHC에 依한 汚染이 큰 試料가 있었다. 平均 殘留水準은 α-BHC와 γ-BHC가 各各 0.010, 0.003ppm으로, α-BHC가 γ-異性體에 比하여 約 3倍 많었다.

감자의 BHC 分析結果는 表 1-c)와 같다. α- 및 γ-BHC에 依한 汚染은, 무우, 배추와 對等한 低水準으로, α-BHC의 殘留分은 平均 0.009ppm으로 γ-BHC의 0.002ppm의 4倍以上維持하고 있었다

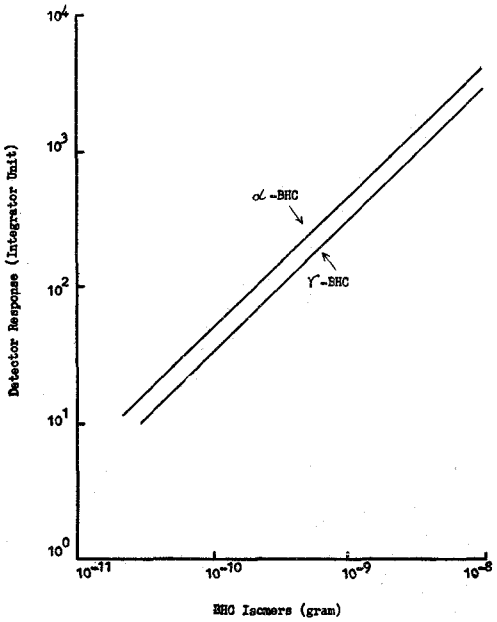

Figure 1. Calibration Curves of α-and γ-BHC

地域割로 兩 BHC異性體의 殘留量이 異例的으로 많은 試料가 있었다.

2. 其他 菜蔬

其他 10種의 菜蔬에 對한 BHC 分析結果는 表2와 같다. 本試料는 모두 서울의 4個 菜蔬市場에서 蒐集하였고, 또 菜蔬別로 3~4試料로 制限되어 있어, 產地等의 地域的特殊性이나, 全般的인 汚染水準을 反映하기에는 不足한 試料에 該當된다.

양파를 除外하고는 α-BHC 對 γ-BHC의 殘留量比는 2~7로 γ-BHC에 比하여 α-BHC의 殘留量이 많은 點은 上述한 무우, 배추, 감자와 같은 傾向을 보여 주고 있다. 양파에서는 γ-BHC의 0.001mpp에 對하여 α-BHC는 0.018ppm에 達하고 있다. α- 및 γ-BHC에 依한 汚染은 당근이 가장 높았고, 토마도와 고구마가 낮았다.

考 察

表 3에 BHC殘留分 分析結果를 要約하였다. 양파를 除外한 모든 菜蔬에서 α-BHC의 殘留分은 γ-BHC의 2~7倍에 達하였다. 그러나 1971年度 國內에서 生產된 菜蔬中 γ-BHC의 殘留水準은 아직 低水準에 머물고 있음을 알수 있다. 이것은 FAO/WHO 共同委員會에서 檢討, 發表한 菜蔬中 γ-BHC의 Tolerence가 0~3.0ppm[8]이라는 點에서, 結局 最大許容量의 1/100에 該當된다. BHC殘留成分가운데 關心을 모으게 하는 것은 γ-BHC보다 높은

Table 1. Residues of α- and γ-BHC(Lindane) on and in Commercial Vegetables Harvested in 1971

a) Radish

Sampling Location	Residues(ppm)[a/]			
	Root		Leaf	
	α-BHC	γ-BHC	α-BHC	γ-BHC
Seoul	0.007	0.001	—[b/]	—
Seoul	0.010	trace[c/]	0.007	0.006
Seoul	0.007	0.006	0.004	0.002
Seoul	—	—	0.005	0.002
Pusan	0.005	0.003	—	—
Pusan	0.001	trace	—	—
Taegu	0.006	0.002	—	—
Taegu	0.001	0.001	—	—
Taejon	0.008	0.001	—	—
Taejon	0.006	0.001	—	—
Kwangju	0.007	0.001	0.014	0.002
Kwangju	0.003	0.001	0.007	0.003
Chonju	0.002	0.001	0.015	0.003
Chonju	—	—	0.003	0.001
Choonchon	0.011	0.001	0.010	0.005
Choonchon	0.010	0.002	0.017	0.004
Mokpo	0.006	0.002	0.016	0.004
Mokpo	0.008	0.003	0.019	0.004
Chinju	0.008	0.001	—	—
Chinju	0.002	0.002	—	—
Kangnung	0.016	0.004	0.068	0.014
Chungju	—	—	0.007	0.012
Chungju	—	—	0.007	0.012
Suweon	—	—	0.008	0.001
Average	0.007	0.002	0.013	0.005

a/; based on fresh weight

b/; not analysed

c/; less than 0.001 ppm

α-BHC의 殘留分이다. 菜蔬뿐만 아니라 他重要食品에 對하여도 α-BHC 또는 BHC原劑의 Tolerence는, 相反되는 毒物學的資料때문에 아직 未定狀態에 있다[3,10]. 그러나 原劑의 13%內外인 γ-BHC를 爲하여, 每年 莫大한 量의 BHC原劑를 施用한다는 것은 再檢討할 必要가 있다고 본다. 本實驗結果에서 나타난 바와 같이 γ-BHC에 比하여 菜蔬中 α-BHC殘留分이 많았다는 事實은 原劑中 두 異性體含量比外에 動植物體內 異性體間 代謝差도 功獻하였을 것으로 보인다. BHC異性體別 代謝率은 動物[8,11,13], 植物[11]體內에서는 γ->α->β-BHC의 順으로 減少한다. 따라서 生物組織中 β- 또는 α-BHC의 蓄積이 큰 理由를 立證異性體間의 代謝差異로도 解析하고 있다[11]. BHC原劑 代身 Lindane劑의 使用을 勸奬하는 理由에는 異性體間의 慢性毒性과 拮抗作用이다. α- 및 β-BHC는 γ-BHC의 生物學的 毒性을 輕減시킨다는 報告가 있으며[12], 또 原劑의 大部分을 차지하는 α 및 β-BHC의 慢性毒性은 γ-BHC의 5近倍에 强하다는 事實이다[3].

끝으로, γ-BHC殘留分이 他 有機鹽素劑와 比較

b) Cabbage, Chinese

Sampling Location	Residues(ppm)[a/]	
	α-BHC	γ-BHC
Seoul	0.008	0.002
Seoul	0.007	0.002
Seoul	0.004	0.002
Seoul	0.002	0.002
Pusan	0.002	0.001
Pusan	0.005	0.002
Taegu	0.006	—[b/]
Taegu	0.013	—
Taejon	0.010	0.003
Taejon	0.006	0.001
Kwangju	0.016	0.002
Kwangju	0.007	0.002
Chonju	0.003	0.001
Chonju	0.002	0.001
Choonchon	0.059	0.013
Choonchon	0.046	0.011
Mokpo	0.003	0.001
Mokpo	0.001	0.001
Chinju	0.001	0.001
Chinju	0.001	trace[c/]
Kangnung	0.017	0.023
Chungju	0.007	0.003
Chungju	0.006	0.002
Suwon	0.007	0.002
Suwon	0.010	0.002
Average	0.010	0.003

a/; based on fresh weight
b/; not analyzed
c/; less than
0.001 ppm

c) Potatoes, Irish

Sampling Location	Residues (ppm)[a/]	
	α-BHC	γ-BHC
Seoul	0.007	0.003
Seoul	0.007	0.002
Seoul	0.050	0.011
Seoul	0.012	0.002
Seoul	0.006	0.001
Seoul	0.006	0.003
Seoul	0.002	trace[b/]
Seoul	0.006	0.002
Pusan	0.006	0.001
Pusan	0.003	0.001
Taegu	0.006	0.002
Taegu	0.001	0.001
Taejeon	0.008	trace
Taejeon	0.012	0.003
Kwangju	0.005	0.001
Kwangju	0.010	0.001
Chonju	0.003	trace
Chonju	0.013	0.002
Choonchon	0.009	0.002
Mokpo	0.002	0.001
Mokpo	0.003	0.001
Chinju	0.002	0.001
Chinju	0.002	0.001
Kangnung	0.008	0.001
Kangnung	0.044	0.012
Chungju	0.007	0.001
Chungju	0.007	0.001
Suwon	0.007	trace
Suwon	0.006	0.002
Average	0.009	0.002

a/; based on fresh weight
b/; less than 0.001ppm

Table 2. Residues of α- and γ-BHC(Lindane) on and in Commercial Vegetables Harvested in 1971.

Vegetables	Sampling Location	Residues (ppm)[a/]	
		α-BHC	γ-BHC
Spring Onion	Seoul	0.011	0.003
	Seoul	0.012	0.005
	Seoul	0.029	trace[b/]

	Seoul	0.012	0.004
	Average	0.016	0.003
Lettuce	Seoul	0.009	0.003
	Seoul	0.027	0.005
	Seoul	0.023	trace
	Seoul	0.033	0.007
	Average	0.023	0.004
Carrot	Seoul	0.026	0.011
	Seoul	0.026	0.006
	Seoul	0.030	0.020
	Average	0.027	0.012
Cabbage	Seoul	0.006	0.002
	Seoul	0.007	trace
	Seoul	0.015	0.011
	Seoul	0.067	0.002
	Average	0.024	0.004
Chili Pepper	Seoul	0.020	0.006
	Seoul	0.010	0.003
	Seoul	0.027	0.003
	Seoul	0.027	0.006
	Average	0.021	0.005
Egg Plant	Seoul	0.007	0.002
	Seoul	0.005	0.001
	Seoul	0.043	0.003
	Seoul	0.005	0.002
	Average	0.015	0.002
Tomatoes	Seoul	0.008	0.003
	Seoul	0.004	0.001
	Seoul	0.008	0.003
	Average	0.007	0.002
Onion	Seoul	0.016	—c/
	Seoul	0.008	0.001
	Seoul	0.029	0.003
	Average	0.018	0.001
Cucumber	Seoul	0.016	0.002
	Seoul	0.047	0.007
	Seoul	0.018	0.002
	Seoul	0.016	0.004
	Average	0.016	0.004
Potatoes, Sweet	Seoul	0.015	0.003

	Seoul	0.005	0.001
	Seoul	0.011	0.002
	Seoul	0.004	0.002
	Average	0.009	0.002

a/; based on fresh weight
b/; less than 0.001 ppm
c/; not analyzed

Table 3. Summary of BHC Residues Showing Number of Composite Samples and Ranges in the Amount

Vegetables	No. of Composite Samples	Residues (ppm)			
		α-BHC		γ-BHC	
		Range	Average	Range	Average
Radish, Root	19	0.001—0.016	0.007	trace*—0.006	0.002
Radish, Leaaf	15	0.003—0.068	0.013	0.001—0.014	0.005
Cabbage, Chinese	25	0.001—0.059	0.010	trace—0.013	0.003
Potatoes, Irish	29	0.001—0.050	0.009	trace—0.012	0.002
Spring Onion	4	0.011—0.029	0.016	trace—0.005	0.003
Lettuce	4	0.009—0.033	0.023	trace—0.007	0.004
Carrot	3	0.026—0.030	0.027	0.011—0.020	0.012
Cabbage	4	0.007—0.067	0.024	trace—0.011	0.004
Chili Pepper	4	0.010—0.027	0.021	0.003—0.006	0.005
Egg Plant	4	0.005—0.043	0.015	0.001—0.003	0.002
Tomatoes	3	0.004—0.008	0.007	0.001—0.003	0.002
Onions	3	0.008—0.029	0.018	0—0.003	0.001
Cucumber	4	0.016—0.047	0.016	0.002—0.007	0.004
Potatoes, Sweet	4	0.005—0.015	0.009	0.001—0.003	0.002

*; less than 0.001ppm

하여 낮은 理由는 BHC의 水溶性, 蒸氣壓 및 動植物體內에서의 빠른 代謝作用等[3] BHC 分子固有의 特性에 起因한 것으로 解析된다.

要 約

1971年度 國內에서 生產된 13種의 菜蔬 125點을 蒐集하여 α- 및 γ-BHC의 殘留水準을 GLC로 分析하였다.

γ-BHC의 殘留分은 菜蔬別로 差異는 있었으나 平均 0.015ppm을 超過하지 않았다. α-BHC의 殘留分은 菜蔬의 種類에 따라 γ-BHC의 2~7倍에 達하였으나, 13種의 菜蔬 모두 0.030ppm을 넘지 않았다.

γ-BHC의 殘留水準은 FAO/WHO共同委員會에서 檢討 決定한 Tolerence에는 未達하나, 現用 BHC 原劑를 Lindane製劑로 代替할 것을 提案하였다.

본 연구는 문교부 학술연구비로 수행하였음.

參 考 文 獻

(1) R.E. Slade: Chem. and Ind. **40**. 314(1945).
(2) A. Dupire and M. Raucourt: Compt. Rend. Acad. Agr. France, **29**, 470(1943).
(3) FAO/WHO: 1968 Evaluation of Some Pesticides in Food.
(4) E.N. Burkatskaya: Chem Abstr.; **53**, 22515d. (1959).
(5) A.J. Lehman: Assoc. Food and Prug Office, Quart. Bull., 4(1965).

(6) 大韓民國 農林部 1973年 農林統計年報
(7) 朴昌奎, 俞在潤 韓國農化學會誌**15**, 7(1972).
(8) FAO/WHO: 1972 Evaluation of Some Pesticides in Food
(9) FAO/WHO: 1967 Evaluation of Some Pesticides in Food
(10) FAO/WHO: 1971 Evaluation of Some Pesicides in Food.
(11) R. Tatsukawa, T.Wakimoto and T.Ogawa: Environmental Toxicology of Pesticides edited by F. Matsumura, G.M. Boush and T. Misato, Academip Press. p. 229 (1971)
(12) B.P. McNamara and S, Krop: J.Pharmacol., **92**, 140(1948).
(13) K. van Asperen: Arch. Int. Pharmacodyn., **99**, 365 (1954) as cited in Ref.(3).