

## 환경 중 내분비계 장애물질 잔류실태에 대한 국내 조사연구(1999~2007)

환경연구개발팀

김현정 · 조성자 · 박양순 · 여인학

### **A Research of Endocrine Disruptors in the Korea Environment(1999~2007)**

*Environment Research Development Team*

**Hyun-jeong Kim, Sung-ja Cho, Yang-soon Park and In-hak Yeo**

#### **Abstract**

The pesticides involved in endocrine disruptors(EDs), such as molinate, trifluralin, dimethoate, simazine, atrazine, vinclozolin, alachlor, fenitrothion, malathion, nitrofen, cyhalothrin, permethrin, metribuzin, ethylparathion, cypermethrin, fenvalerate, amitrole, carbaryl, methomyl, and carbofuran, were analyzed by GC/MSD and HPLC using selected ion mode(SIM). The residues in water, soil and sediment samples collected between 1999 and 2007 were analyzed. The concentrations of the twenty pesticides were determined within 6.77~30.28 minutes using a four internal standard. The quantitation range of the water samples was 0.01~0.11  $\mu\text{g/L}$ , while that for the soil and sediment samples was 0.01~0.46  $\mu\text{g/Kg}$ . The recovery rates in the second half of 2007 were 90~125% in water, 75~118% in soil and sediment samples.

From an analysis of the EDs over a nine year period(1999~2007), the EDs were detected from 418 cases out of 1341 total samples(31.2%). In the water samples, EDs were detected in 227 out of 607 water samples(37.4%). Alachlor was detected in 91 samples(40%) at a concentration range of 0.02~3.15 ppb. EDs were also detected in 131 out of 525 soil samples(25.0%), while amitrole was found in 36 samples(28%). EDs were found in 60(28.7%) out of 209 sediment samples, and amitrole was detected in 17 samples(29.0%) at a concentration range of 0.51~3.69 ppb.

**Key words** : EDs, GC/MSD, pesticides

## 서 론

내분비계 장애물질이란 생명체의 정상적인 호르몬 기능에 영향을 주는 체외 유래 화학물질이라고 정의하며, 일명 환경호르몬이라고 부르기도 한다. 내분비계 장애물질은 생명체내의 내분비계 호르몬과 구조나 작용이 유사하여 이들을 모방, 차단, 촉발, 간접영향 등의 작용을 함으로써 정상적인 기능을 변화시킨다. 이들은 농약, 플라스틱, 세제 등과 같이 일상생활에서 흔히 접할 수 있는 합성 화학물질에서 유래하며, 생물에 유해한 에스트로제닉(estrogenic) 효과를 나타낸다고 오래전부터 알려져 왔다(1~3, 8~9). 실례로 유기염소계 농약은 내분비계를 혼란시키는 물질로 분류되고 있다. 그 중 살충제로 쓰였던 DDT는 미국에서 1972년에 농작물에 사용금지 되었다고 하며 국내에서도 사용이 금지되었다. 그러나 아직도 자연계에서 종종 검출되고 있어, 생태계에 그 잔류성이 심각한 영향을 미치고 있다. 내분비계 장애물질의 심각성은 1) 생체 내에서 쉽게 대사가 되지 않고, 2) 자연환경상태에서 분해되지 않고 오랫동안 잔류하며, 3) 지용성이어서 체내에 축적되며, 임신 시나 수유 시 자손에게 이행되기도 하고, 4) 먹이사슬을 통해 최상위에 있는 사람에게 축적되기 쉽다. 5) 매우 소량이라도 영향을 미치는 시기에 따라서 커다란 영향을 줄 수 있다(4~7).

1998년 5월, 국내에서는 'Endocrine Disruptors (이하 EDs)'를 '내분비계 장애물질'로 명명하기로 결정하였다. 이에 따라 세계 야생보호기금(WWF)에서 선정한 67종을 국내 내분비계 장애물질로 선정하여 국내 사용정도 및 오염실태를 조사하였다. 세계야생보호기금(WWF)에서 선정한 67종 중에서 16종은 국내에서 사용실적이 없는 물질이며, 51종은 국내에서 제조되거나 수입사례가 있는 물질에 해당한다. 이 중 42종은 유해 화학물질관리법, 농약관리법, 산업안전보건법에 의하여 규제하고 있다(1, 2).

국내에서는 환경부와 식품의약품안전청이 중심이 되어 내분비계 장애물질에 대한 대책마련을 위해 국립환경과학원 주관으로 '내분비계 장애물질 중·장기 연구사업'을 수립, 1999년부터 현재까지

10년 동안 범국가적으로 수행하고 있다. 이러한 물질들에 대한 기반연구, 오염실태 및 영향조사, 위해성 평가 및 관리 등을 내용으로 국내 주요 연구기관 및 대학 등이 참여하고 있다. 서울시 보건환경연구원에서도 alachlor 등 제초제를 포함하여 농약 20항목에 대하여 정밀 분석과 효율적인 EDs 관리체계 확립에 기여하고 있다(1~3, 10, 11).

본 연구는 1999년부터 2007년 12월말까지 9년 동안 국내 4대강 유역과 5개 산업공단 지역(이하 산업지역)에서 년 2회 채취한 수질, 토양, 저질 시료를 대상으로 내분비계 장애물질 중 농약 20항목을 분석하였다. 채취지역 및 시료의 갯수, 분석 대상 항목들은 회의를 거쳐서 조금씩 수정하면서 수행하였다. 1999년에 HPLC-MSD를 이용하여 amitrole 의 3개 항목을 실험하기 시작하여 4년 동안 분석하였다. 2001년부터 GC-MSD를 이용하여 내분비계 장애물질 12~16항목을 설정하여 2007년까지 실험하였다.

본 논문은 위에서 언급한 국내의 수질과 토양 및 저질에서 채취한 환경 시료 중에 존재하는 내분비계 장애물질 중 분석 가능한 20종에 대한 검출 방법을 확립하고자 하였다. 이와 동시에 분석 결과를 바탕으로 향후 자연 환경에 존재할 수 있는 내분비계 장애물질에 대한 경향과 그에 대한 대책을 제시하는 것을 목적으로 하였다.

## 재료 및 방법

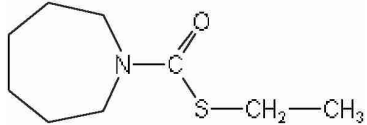
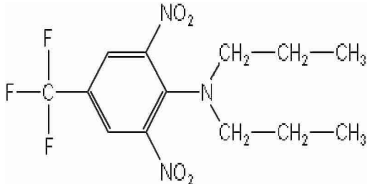
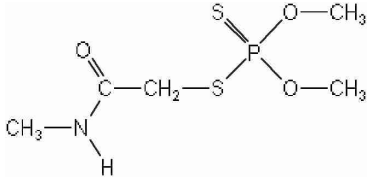
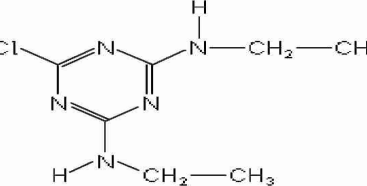
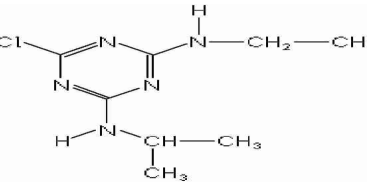
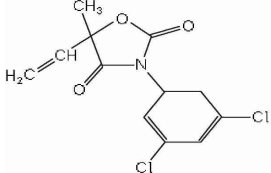
### 1. 표준품 및 시약

본 연구를 장기간에 걸쳐 수행함에 따라 초반에 실험한 HPLC-MSD를 이용한 농약분석은 4년간 실험하다가 중단하였다. 이에 대한 결과는 참고문헌의 박(10)등의 연구를 참고할 수 있다. GC-MSD를 이용한 분석물질 중 metribuzin, ethylparathion, cypermethrin, fenvalerate 들은 연구중간에 수정하므로써 그에 대한 분석을 중단하였다. 그 이후로 연구에 사용한 표준품은 molinate, trifluralin, dimethoate, simazine, atrazine, vinclozolin, alachlor, fenitrothion, malathion, nitrofen, cyhalothrin, permethrin의 12종(2007년 기준)

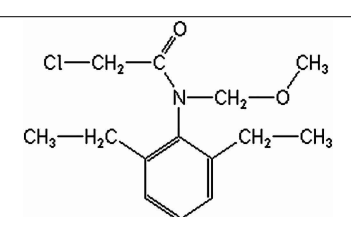
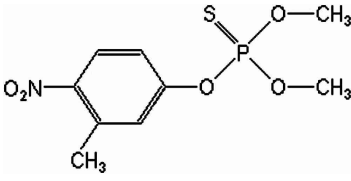
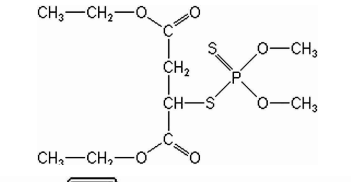
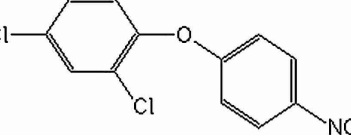
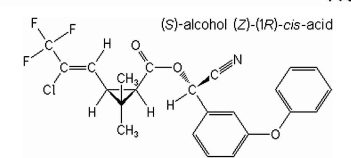
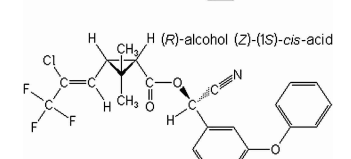
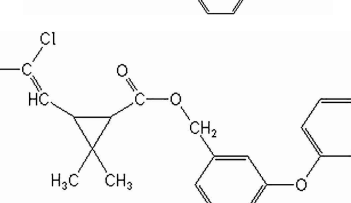
으로 Dr. Ehrenstorfer사 제품을 사용하였다. 내 부표준품으로는 phenanthrene-d<sub>10</sub>, fluoranthene-d<sub>10</sub>, chrysene-d<sub>12</sub>, perylene-d<sub>12</sub> 4종은 Cambridge Isotope Lab사의 제품을 사용하였다(표 1).

시약은 잔류농약 분석용 디클로로메탄(Merck), n-헥산(J.T. Baker), 아세톤(Merck)을 사용하였고 실험에 사용한 증류수는 ELGA PURE LAB Prima의 초순수를 사용하였다.

**Table 1.** Formula, molecular weight and chemical structure of 12 EDs pesticides(2007)

Common name	Formula Equation	Molecular weight(g/mol)	Chemical structure
Molinate	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> NOS	187.3	
Trifluralin	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	335.3	
Dimethoate	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>3</sub> PS <sub>2</sub>	229.3	
Simazine	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>5</sub>	201.6	
Atrazine	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>5</sub>	215.7	
Vinclozolin	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	286.1	

**Table 1.** (Continued)

Common name	Formula Equation	Molecular weight (g/mol)	Chemical structure
Alachlor	$C_{14}H_{20}ClNO_2$	269.8	
Fenitrothion	$C_9H_{12}NO_5PS$	277.2	
Malathion	$C_{10}H_{19}O_6PS_2$	330.4	
Nitrofen	$C_{12}H_7Cl_2NO_3$	284.1	
λ-Cyhalothrine	$C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$	449.8	
			(S)-alcohol (Z)-(1R)-cis-acid
			
			(R)-alcohol (Z)-(1S)-cis-acid
Permethrin	$C_{21}H_{20}Cl_2O_3$	391.3	

## 2. 실험방법

### 1) 표준액 조제

표준품은 n-헥산으로 용해하여 각각의 농도가 1000~5000 mg/L이 되도록 표준원액을 만들었다. 12종의 각 표준원액을 3~10 mg/L이 되도록

표준혼합용액을 제조하였다. 이를 냉동보관하여 분석에 사용하였다. 내부표준물질 4종도 표준원액을 거쳐 2~10 mg/L이 되도록 희석하여 위의 12종 표준혼합용액과 혼용하여 5단계 표준정량곡선을 작성할 때 이용하였다(표 2). 내부표준물질

은 샘플의 전처리 과정 중 최종 농축단계에 첨가하여, 내부표준법에 따른 정량분석을 행하였다.

## 2) 기기 및 분석조건

본 연구는 Agilent 6890N-GC/5973N-MSD를

이용하였다. 기기분석 조건은 표 3, 4에 제시한 바와 같다. 분석시료의 종류가 수질, 토양 및 저질로서 noise가 심하고 피크 분리가 어려운 점을 감안하여 최적의 기기조건을 설정하였다. 이를 위해 기기의 안정화에 중점을 두었고 SIM방법을 이용

**Table 2.** Concentrations of standard solution for calibration(ng/μL) (2007)

Compound	Level	ST-1	ST-2	ST-3	ST-4	ST-5
Molinate		0.03	0.06	0.12	0.24	0.3
Trifluralin		0.03	0.06	0.12	0.24	0.3
Dimethoate		0.1	0.2	0.4	0.8	1.0
Simazine		0.03	0.06	0.12	0.24	0.3
Atrazine		0.03	0.06	0.12	0.24	0.3
Vinclozolin		0.03	0.06	0.12	0.24	0.3
Alachlor		0.05	0.1	0.2	0.4	0.5
Fenitrothion		0.1	0.2	0.4	0.8	1.0
Malathion		0.1	0.2	0.4	0.8	1.0
Nitrofen		0.1	0.2	0.4	0.8	1.0
Cyhalothrin		0.1	0.2	0.4	0.8	1.0
Permethrin		0.1	0.2	0.4	0.8	1.0
Phenanthrene-d <sub>10</sub>				0.1		
Fluoranthene-d <sub>10</sub>				0.1		
Chrysene-d <sub>12</sub>				0.2		
Perylene-d <sub>12</sub>				0.5		

**Table 3.** Analytical conditions of GC

Column	DB-5MS(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)
Carrier gas	Helium
Injector temp.	260°C
Injection volume	1 μL
Injector method	Spiltless
Oven temp.	100°C (0 min)—20°C/min → 150°C (3 min)—4°C/min → 180°C (5 min) —12°C/min → 260°C (9 min)

**Table 4.** Analytical conditions of MSD

Ion source temp.	230°C
Interface temp.	260°C
Ionization energy	70eV
Ionization method	EI
Mass correction	PFTBA(perfluoro-rotributylamine)

하여 정량분석을 실시하였다. 이 때 선택한 특정 이온을 표 5에 나타내었다.

### 3) 시료의 추출 및 정제

수질시료는 500 mL를 취하여 디클로로메탄으로 용매추출하고 디클로로메탄층을 무수황산나트륨으로 탈수 후 감압 농축, 내부표준물질을 첨가하여 1 mL로 하고 GC/MSD로 분석하였다. 토양 및 저질시료는 10~20 g을 취하여 함수율을 측정된 뒤 아세톤을 가하여 진탕 후 초음파 추출 및 원심분리하고 아세톤추출액을 디클로로메탄을 넣어 진탕 추출 후 감압 농축하여 플로리실 카트리지 컬럼으로 정제 후 질소 농축하고 내부표준물질을 첨가하여 1 mL로 만들어 GC/MSD로 분석하였다.

### 4) 회수율실험

회수율은 수질시료의 경우 3차 증류수에, 토양 및 저질시료는 3~4차례 유기용매로 세척한 해사

(海沙)에 단계 3의 표준물질혼합용액을 첨가하여 시료와 동일한 전처리 및 분석조건으로 실험하여 회수율을 구하였다.

### 5) 검출한계 및 정량한계

2007년 상반기 및 하반기의 수질, 토양, 저질 시료의 내분비계 장애물질을 분석하기 전에 검출한계(detection limit)와 정량한계(quantitation limit)를 구하였다.

공시험용 검체를 시료와 동일하게 전처리하여 분석하였고 다음과 같은 공식을 이용하여 검출한계를 구하였다.

$$\text{검출한계(DL)} = \chi + 1.943 s (\mu\text{g/L 또는 kg})$$

$\chi$  : 바탕시험 값의 평균

$s$  : 표준편차

이때 공시험용 검체로는 수질시료로 3차 증류수를, 토양 및 저질시료로 용매 세척한 해사(海沙)(Fisher)를 사용하여 10회 이상 반복 실험하였다.

**Table 5.** Molecular ion (M+) and selected ions of EDs

Compounds	M+	Selected ions
Molinate	187	126(187, 98)
Trifluralin	335	306(264, 335)
Dimethoate	229	93(125, 229)
Simazine	201	201(186, 173)
Atrazine	215	200(215, 202)
Vinclozolin	285	212(198, 285)
Alachlor	269	160(188, 269)
Fenitrothion	277	109(277, 260)
Malathion	330	127(173, 158)
Nitrofen	283	283(285, 202)
Cyhalothrin	449	181(197, 141)
Permethrin	390	183(163, 165)
Phenanthrene-d <sub>10</sub>	188	188
Fluoranthene-d <sub>10</sub>	212	212
Chrysene-d <sub>12</sub>	240	240
Perylene-d <sub>12</sub>	264	264

정량한도는 검출한계의 3배로 정하여 표 6과 같이 검출한계와 정량한계를 구하였다.

### 6) 시료의 정량

분석한 수질, 토양 및 저질 시료 중 EDs의 양을 계산하기 위한 식은 다음과 같다.

#### ① 수질 시료 계산식

$$C(\mu\text{g/L}) = S_{\text{abs}}(\text{ng}) \times \frac{V_{\text{conc}}(\text{mL}) \times 1000}{V_{\text{inj}}(\mu\text{L}) \times V_{\text{spl}}(\text{mL})}$$

C : 시료중의 EDCs 농도( $\mu\text{g/L}$ )

$S_{\text{abs}}$  : 검량선에서 구한 시료액 중의 EDs 양(ng)

$V_{\text{conc}}$  : 시료액의 최종액의 양(mL)

$V_{\text{inj}}$  : GC/MS에의 주입량( $\mu\text{L}$ )

$V_{\text{spl}}$  : 시료의 양(mL)

#### ② 토양 및 저질 시료 계산식

$$C(\mu\text{g/kg}) = S_{\text{abs}}(\text{ng}) \times \frac{V_{\text{conc}}(\text{mL}) \times 1000}{V_{\text{inj}}(\mu\text{L}) \times V_{\text{spl}}(\text{g})}$$

C : 시료중의 EDCs 농도( $\mu\text{g/kg}$ )

$S_{\text{abs}}$  : 검량선에서 구한 시료액 중의 EDs 양(ng)

$V_{\text{conc}}$  : 시료액의 최종액의 양(mL)

$V_{\text{inj}}$  : GC/MS에의 주입량( $\mu\text{L}$ )

$V_{\text{spl}}$  : 시료의 양(g)

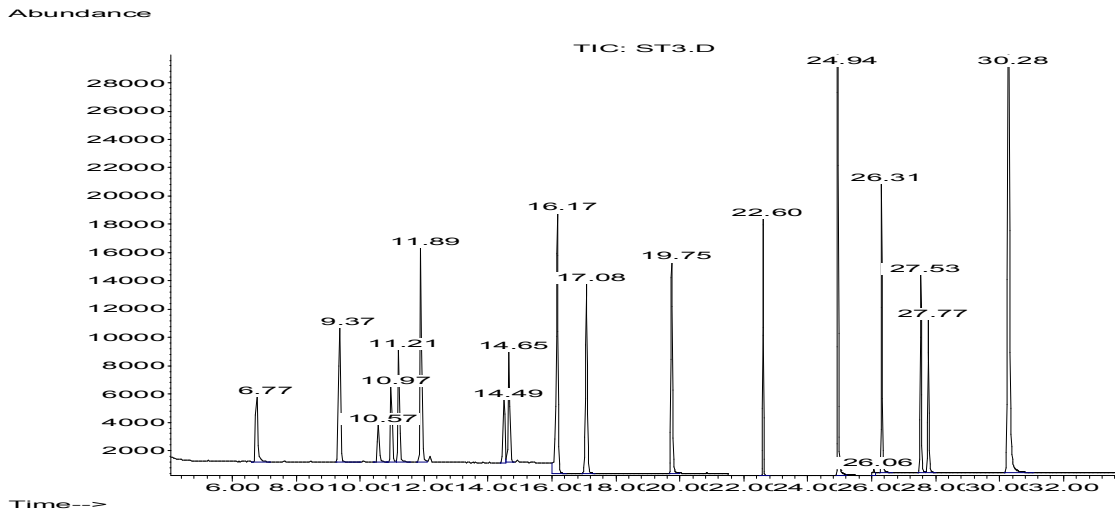
## 결과 및 고찰

### 1. GC-MSD SIM mode 분석(2007)

분석 대상인 내분비계 장애물질 12종의 표준물질과 내부표준물질 4종의 혼합표준용액을 분석한 크로마토그램 중에서 단계 3의 0.12~0.5 ng/ $\mu\text{L}$  농도를 주입한 TIC는 그림 1과 같다.

**Table 6.** Detection limits(D/L) and Quantitation limits(Q/L) of EDs in water, soil and sediment (in the second half of 2007)

Compounds	Water( $\mu\text{g/L}$ )		Soil and sediment( $\mu\text{g/kg}$ )	
	D/L	Q/L	D/L	Q/L
Molinate	0.03	0.01	0.15	0.05
Trifluralin	0.03	0.01	0.09	0.03
Dimethoate	0.33	0.11	0.60	0.20
Simazine	0.03	0.01	0.09	0.03
Atrazine	0.03	0.01	0.03	0.01
Vinclozolin	0.03	0.01	0.03	0.01
Alachlor	0.09	0.03	0.15	0.05
Fenitrothion	0.15	0.05	1.38	0.46
Malathion	0.06	0.02	0.18	0.06
Nitrofen	0.27	0.09	0.30	0.10
Cyhalothrin	0.06	0.02	0.18	0.06
Permethrin-1	0.12	0.04	0.15	0.05
Permethrin-2	0.12	0.04	0.24	0.08



**Fig. 1.** Chromatogram of EDs standards by GC-MSD.

(R.T 6.77: Molinate, 9.37: Trifluralin, 10.57: Dimethoate, 10.97: Simazine, 11.21: Atrazine, 11.89: Phenanthrene-d<sub>10</sub>, 14.49: Vinclozolin, 14.65: Alachlor, 16.17: Fenitrothion, 17.08: Malathion, 19.75: Fluoranthene-d<sub>10</sub>, 22.60: Nitrofen, 24.94: Chrysene-d<sub>12</sub>, 26.31: Cyhalothrin, 27.53: Permethrin-1, 27.77: Permethrin-2, 30.28: Perylene-d<sub>12</sub>).

모든 분석에서 그리하지만 noise가 많은 토양이나 저질시료에서 미량으로 존재하는 물질을 분석함에 있어서 표준물질의 정량은 매우 중요하다. 표준물질과 내부표준물질의 총 16종의 5단계의 표준품을 주입하여 검량한 결과 우수한 직선성을 나타내었고 상관계수( $R^2$ )값이 0.99 이상으로 양호한 결과를 나타내었다.

## 2. 회수율

2007년 하반기 수질시료의 회수율 범위는 90.0~125.0%를 나타내었고, 토양 및 저질시료의 회수율 범위는 75.0~117.5%를 나타냄으로서 양호한 회수율을 보여주었다. 각 시료에 대한 회수율은 표 7 및 표 8과 같다.

**Table 7.** Recovery rates of EDs in water(in the second half of 2007)

Coumpounds	Spike Level (ng)	Mean Conc. (ng)	Percent recovery	Std. Dev.	RSD(%)
Molinate	0.30	0.27	90.00	0.03	9.80
Trifluralin	0.30	0.35	116.67	0.03	7.56
Dimethoate	1.00	1.03	103.00	0.03	2.96
Simazine	0.30	0.31	103.33	0.02	6.64
Atrazine	0.30	0.30	100.00	0.04	12.02
Vinclozolin	0.30	0.34	113.33	0.03	7.48
Alachlor	0.50	0.57	114.00	0.03	5.67
Fenitrothion	1.00	1.05	105.00	0.06	5.26
Malathion	1.00	1.02	102.00	0.04	4.10
Nitrofen	1.00	1.10	110.00	0.05	4.56
Cyhalothrin	1.00	1.24	124.00	0.07	5.96
Permethrin-1	1.00	1.25	125.00	0.07	5.88
Permethrin-2	1.00	1.20	120.00	0.07	5.66

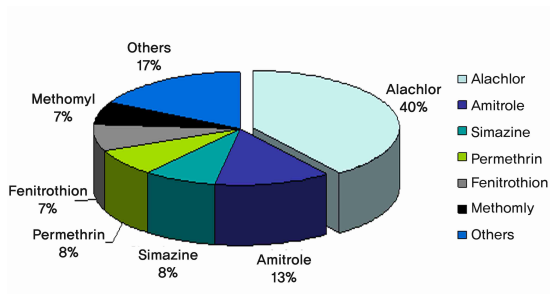


**Table 8.** Recovery rates of EDs in soil and sediment(in the second half of 2007)

Coumpounds	Spike Level (ng)	Mean Conc. (ng)	Percent recovery	Std. Dev.	RSD(%)
Molinate	0.12	0.13	108.33	0.02	15.38
Trifluralin	0.12	0.09	75.00	0.02	17.63
Dimethoate	0.40	0.35	87.50	0.03	7.56
Simazine	0.12	0.11	91.67	0.02	18.37
Atrazine	0.12	0.10	83.33	0.02	15.80
Vinclozolin	0.12	0.11	91.67	0.02	14.32
Alachlor	0.20	0.21	105.00	0.02	8.25
Fenitrothion	0.40	0.45	112.50	0.03	5.88
Malathion	0.40	0.41	102.50	0.03	7.51
Nitrofen	0.40	0.39	97.50	0.02	5.29
Cyhalothrin	0.40	0.44	110.00	0.03	6.01
Permethrin-1	0.40	0.46	115.00	0.03	5.75
Permethrin-2	0.40	0.47	117.50	0.03	6.55

### 3. 1999년~2007년 수질 시료의 검출현황

수질시료의 내분비계 장애물질 분석항목은 amitrole, carbaryl, methomyl 및 carbofuran을 HPLC로 분석하기 시작하여 GC/MSD로 metribuzin, ethylparathion, cypermethrin, fenvalerate, alachlor, atrazine, trifluralin, malathion, nitrofen, permethrin, vinclozolin, simazine, dimethoate, molinate, fenitrothion, cyhalothrin의 총 20항목을 분석하였다. 이들의 검출현황은 그림 2와 같다.



**Fig. 2.** Detection rates of the EDs in water sample(1999~2007).

1999년에 수질시료 43건을 시작으로 하여 이후 상·하반기 년 2회에 걸쳐 2007년까지 총 607건의 수질시료를 분석하였다. 전체 시료 중 227건에서 내분비계장애물질이 검출되어 37.4%의 검출율을 보였다. 이중에서 alachlor가 91건 검출되어 40%로 최대 검출율을 보였으며 검출 농도는 0.02~3.15 ppb를 나타내었다. 이어서 amitrole이 29건(검출율 12.7%), simazine과 permethrin이 18건씩 검출되어 검출율 7.9%였고, fenitrothion이 17건(검출율 7.5%), methomyl이 15건 검출되어 6.6%의 검출율을 보였다. 이밖에 cabaryl(10건 검출, 검출율 4.4%) molinate(10건 검출, 4.4%), carbofuran(8건 검출, 3.5%), malathion(4건 검출, 1.8%), atrazine(2건 검출, 0.9%), dimethoate(3건 검출, 1.3%), cyhalothrin(1건 검출, 0.4%) 등이 1~8회 검출되어서 기타로 분류하였다. 그러나 metribuzin, ethylparathion, nitrofen, cypermethrin, fenvalerate, vinclozolin은 한번도 검출되지 않았다. 이들도 기타에 포함되었다.

#### 4. 1999년~2007년 토양 시료의 검출현황

토양시료는 총 525건의 분석을 실시하여 131건의 검출율(25.0%)을 나타냈다(그림 3). 이 중에서 amitrole이 36건의 시료에서 검출되어 가장 높은 18.9%를 나타내었고 검출농도는 0.5~13.94 ppb의 범위를 나타내었다. 또 permethrin과alachlor가 각각 20건씩 검출되어 15.3%의 검출율을 보였으며 이들의 검출범위는 각각 1.05~6.89, 0.53~1.78 ppb였다. Fenitrothion이 11건 검출되어 8.4%의 검출율과 2.30~40.60 ppb의 농도를 나타냈고, molinate(8건 검출, 6.1%)와 carbaryl(8건 검출, 6.1%), dimethoate(7건 검출, 5.3%), simazine(6건 검출, 4.6%) 등이 검출되었으며 기타항목으로 cyhalothrin 등이 1~3건씩 검출되었고 fenvalerate, cypermethrin, nitrofen 등은 검출되지 않았다.

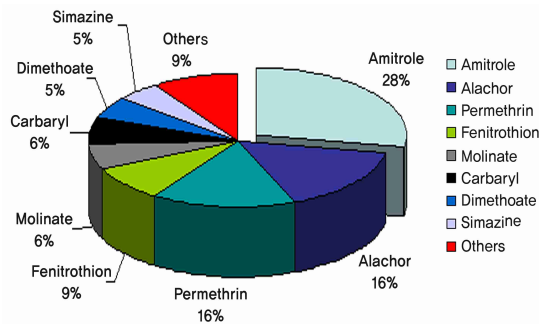


Fig. 3. Detection rates of the EDs in soil sample(1999~2007).

#### 5. 1999년~2007년 저질 시료의 검출현황

총 209건의 시료를 분석한 결과 60건이 검출되었고(28.7%), 이 중 amitrole이 17건 검출되어 28.3%를 나타냈으며 0.51~3.69 ppb의 농도 범위로 검출되었다. Fenitrothion(11건 검출, 18.3%)과 permethrin(11건 검출, 6.3%)이 검출되었으며 그 범위는 각각 1.00~10.86 ppb 및 1.90~52.41 ppb를 나타내었다. 이어서 dimethoate 10건의 시료에서 검출되어 16.7%의 검출율을 보였으며 3.41~10.18 ppb의 농도를 나타내었다. 그 외 carbaryl(5건, 8.3%),alachlor(2건, 3.3%), molinate(2건, 3.3%)가 각각 검출되었다. 또, methomyl과

nitrofen이 각각 1건씩 검출되어 1.7%의 검출율을 나타내었다(그림 4).

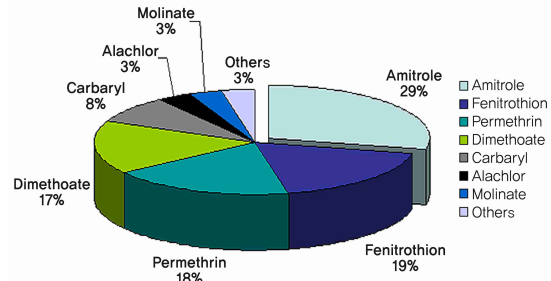


Fig. 4. Detection rates of the EDs in sediment sample(1999~2007).

## 결론

1999년부터 2007년까지 국내 4대강 유역과 5개 산업공단 지역의 강물과 토양, 강바다의 저질에서 채취된 시료에 잔류하고 있는 20종의 내분비계 장애 물질들의 검출빈도를 조사하였다. 그 중 molinate, trifluralin, dimethoate, simazine, atrazine, vinclozolin,alachlor, fenitrothion, malathion, nitrofen, cyhalothrin, permethrin, metribuzin, ethylparathion, cypermethrin, fenvalerate 등 16종의 내분비계장애물질들은 GC/MSD로 분석하였고 amitrole, carbaryl, methomyl, carbofuran 등 4종은 HPLC/MSD로 분석하였고 그 결과는 다음과 같았다. GC/MSD의 경우 4종의 내부표준품을 이용하여 내부표준법으로 분석하였으며 각 물질들은 6.7분~30.3분대에 양호하게 분리되었고, 검량선은 0.03~1.0 ng/μL에서 우수한 직선성을 보였으며 수질시료의 정량한계는 0.03~0.33 μg/L를 토양 및 저질시료에서는 0.03~1.38 μg/kg으로 나타났다. 2007년 하반기 수질시료의 회수율은 90.0~125.0%를 나타내었고, 토양 및 저질시료의 회수율은 75.0~117.5%를 나타내었다.

1999년부터 9년간 총 1341건의 시료를 정량 분석한 결과 418건의 시료에서 내분비계 장애물질이 검출되었으며 31.2%로 나타났다. 수질시료에서는

607건의 시료 중 227건(37.4%)에서 검출이 되었고 그 중에서 alachlor가 91건(40%)으로 가장 많이 나타났다. 검출 농도는 최소0.02에서 최고 3.15 ppb로 나타났다. 토양시료는 525건을 분석하여 131건(25.0%)에서 내분비계장애물질이 검출되었고, amitrole이 36건의 시료에서 검출되어 가장 높은 28%를 나타내었다. 그 농도는 0.5~13.94 ppb의 범위였다. 저질시료에서는 총 209건 중에서 60건(28.7%)의 내분비계 장애물질이 검출되었으며 amitrole이 17건 검출되어 29%를 나타냈으며 0.51~3.69 ppb의 농도로 나타났다. 이상의 분석결과에서 25.0~37.4%의 내분비계 장애물질이 검출되었으나 그 검출량이 미량(ppb)이고, 강물이나 토양에서 최상위단계인 인간에게 이행되는 중간단계인 양서류에서 이상현상이 발견되지 않았다는 환경부의 자료를 바탕으로 그 오염정도가 심하지 않음을 알 수 있었다. 본 연구를 통하여 우리나라의 환경 중 내분비계 장애물질의 분포정도를 파악하고 기초 자료로 활용하는데 밑거름이 될 것으로 생각되며 나아가 우리 연구원에서 현재 수행 중인, 사람이 직접 먹는 야채류와 과일류 및 식육제품의 내분비계 장애물질 분포 연구조사 사업과 연계하여 그 내용을 폭넓고 다각적으로 접근한다면 더욱 깊이 있는 결과가 나올 것이라 생각된다.

### 참고문헌

1. '99내분비계 장애물질 조사·연구사업 결과보고서. 환경부 국립환경연구원, 2000.
2. 내분비계 장애물질의 이해와 대응. 국립환경연구원, 1999.
3. 내분비계 장애물질의 측정분석방법. 국립환경연구원, 1999.
4. Endocrine Disruptor Screening Program (EDSP). <http://www.epa.gov/endo/>
5. What is the endocrine system?(NRDC) <http://www.nrdc.org/health/effects/>
6. Endocrine Disrupter research. <http://ec.europa.eu/research/endocrine/>
7. James WJ and Ian H : Pesticide, fertilizer mixes linked to range of health problems. Carlson University of Wisconsin Madison, 1999.
8. Warren PP, James WJ and Ian HC : Endocrine, immune, and behavioral effects of aldicarb(carbamate), atrazine(triazine) and nitrate(fertilizer) mixtures at ground-water concentrations. Toxicology and Industrial Health, 15:1~2, 1999.
9. Paul G : What are Endocrine Disruptors? Fundamentals of Naturopathic Endocrinology, 2005.
10. 박찬구, 어수미, 김민영, 손종열, 모세영 : LC/ESI-MS를 이용한 아미트롤의 정성확인 및 정량분석. 분석과학학회지, 17(2):117~129, 2004.
11. 류인철, 배미일, 염수정, 이상철, 어수미, 김민영, 신재영 : 내분비계 장애물질 중 다성분 농약의 추출 및 정제 효율비교에 관한 연구. 한국환경분석학회지, 5(1):25~32, 2002.