

# 서울북부지역 유통 농산물 중의 내분비계교란물질 검출에 관한 연구

경동농산물검사팀

이성득 · 김양숙 · 김수진 · 홍범석 · 김진곤 · 김명희

## A Survey on Endocrine Disruptors in Commercial Agricultural Products of Northern part of Seoul

*Kyungdong Agricultural Products Inspection Team*

**Sung-deuk Lee, Yang-suk Kim, Soo-jin Kim, Bum-seok Hong,  
Jin-kon Kim, and Myung-hee Kim**

### Abstract

This study was carried out to monitor endocrine disrupting pesticides among circulated agricultural products in northern area of Seoul in 2001.

These pesticides(34 species) estimated endocrine disruptors were analyzed GC-ECD, GC-NPD and certified by GC-MSD.

In result of this survey, procymidone, vinclozoline, endosulfan, chlorothalonil, and chlorpyrifos were detected in 34 pesticides. Detected 5 pesticides were remained mostly in the green vegetables, spices and wild plants with 3.6% level.

Detected concentrations of pesticides were procymidone 0.2~15.7ppm(61case), endosulfan 0.1~7.3ppm (33case), chlorpyrifos 0.03~4.90ppm(18case), vinclozoline 0.01~1.50ppm(16case), chlorothalonil 0.4~17.6ppm(6case).

Detected agricultural products were vegetables(98case), wilds plants (15case), spices(11case), fruits(5case), green and fruits(3case). Also pesticides exceeded standard were chlorpyrifos(13case), endosulfan(11case), procymidone(9case), chlorothalonil (5case), vinclozoline(1case).

Key words : endocrine disruptors, agricultural products, Seoul.

### 서론

현재 인간의 활동에 의한 환경오염에 기인해 발생하는 문제 중에서 가장 주목되고 있는 것 중의 하나는 내

분비계 교란물질, 내분비 장애물질, 환경호르몬 등 여러 용어로 표현되는 물질로(이하 내분비계 교란물질이라 칭함)<sup>1)</sup> 미국 환경보호부(EPA)에서 "항상성의 유지와 발달과정의 조절을 담당하는 체내의 자연 호르몬의 생

산, 방출, 이동, 대사, 결합작용 혹은 배설을 간섭하는 체외물질"이라고 정의하고 있다. 이러한 내분비 교란물질들은 화학적 구조가 생명체의 호르몬과 비슷하여 생명체에 흡수될 경우 정상적의 호르몬의 기능을 혼란시킴으로써 성기의 기형, 생식기능의 저하, 행동의 변화, 암의 발생 등을 유발할 수 있는 의혹을 받게 될 것이다. 이런 물질로는 다이옥신, PCB, 농약 등의 합성화학물질이 알려져 있다.

모든 인간이 섭취해야하는 식품인 농산물은 안정적인 생산과 공급 및 안전성을 확보하는 일이 무엇보다도 중요하다. 이러한 의미에서 농약의 사용과 재배과정에서 유입된 환경과 농산물중의 내분비계 교란물질의 검출은 그 개방성 때문에 피해를 회피하기 어려우며 특히 농산물의 경우는 국제적인 교역확대로 그 영향은 더욱 확대될 수 있는 것이다.

1998년 미국의 EPA, 캐나다의 WWF, 일본의 후생성 등의 기관들이 67~143종의 내분비계 장애물질로 선정하였으며, 우리나라는 '98년 5월에 대책회의를 개최하고 전문연구협의회 등을 구성하였고, 1999~2008년 중장기계획 추진 계획을 발표하였다<sup>2,3)</sup>. 국내사용 및 규제실태는 WWF에서 선정한 67종을 근거로 내분비계 교란(추정)물질을 설정하였는데, 그 중 60% 이상이 농약이 차지하고 있다.

농약의 실제 섭취량은 국가마다 사람들이 먹을 수 있는 형태로 수세나 조리 등의 처리를 가하는 등 식품의 섭취 경향을 고려하여 각 농약의 실제 섭취량으로 계산되어지는 해당농약의 일일 섭취허용량(ADI)과 비교하여 농약섭취로 인한 국민의 위해도를 각 나라의 잔류농약 기준적용지침으로 적용하고 있다<sup>4)</sup>. 이러한 농약들은 현재 1988년 10월에 식품의약품안전청이 마련한 잔류농약 기준적용지침을 적용하여 그 적합 여부를 판정하고 있다.

그러나 농산물 재배에서 이러한 농약의 사용으로 인한 잔류농약의 검출에 대한 내분비계 장애물질에 대한 자료는 그리 많지 않은 실정이다<sup>5)</sup>. 본 실험에서는 서울 북부지역 유통농산물에 대한 내분비계 교란(추정)물질 목록 중 국내 환경부, 캐나다 WWF, 일본 후생성 및 일본환경청, 미국 EPA 등에서 선정한(Table 1) 내분비계 장애 농약성분 34종에 대한 검출내역을 조사하였기에 그 결과를 보고한다.

## 재료 및 방법

### 1. 실험재료

2001년 1월부터 12월까지 동부청과(주), 동서시장, 경동시장과 마트, 백화점, 슈퍼 등 강북지역에서 유통되고 있는 농산물 3695건을 시료로 하였다.

내분비계 교란물질 표준품은 34종(Table 1), GC-MSD의 내부 표준물질로 사용된 anthracen-d<sub>10</sub> 은 Wako사의 시약을 사용하였다.

추출용매인 acetonitril, aceton, hexane도 잔류농약용 특급시약을 사용하였다.

### 2. 실험방법

#### (1) 시험용액의 조제

시료는 식품공전상<sup>6)</sup>의 240종 중 국내 환경부, 일본후생성, 미국 EPA 등에서 선정한 내분비계 장애 농약성분 34종을 대상으로 다성분 동시분석법으로 Fig. 1과 같이 추출 정제하였다.

#### (2) 표준용액의 조제

표준물질을 hexane에 녹여 100ppm으로 만든 후 희석하여 사용하였다.

#### (3) 분석

내분비계 교란 추정농약성분을 분석하기 위해 autosampler가 장착된 GC-ECD 및 GC-NPD로 정량 후 GC-MSD(HP)으로 확인하였다.

GC-ECD, GC -NPD와 GC-MSD의 분석조건은 Table 2, 3과 같다.

## 결과 및 고찰

### 1. 내분비장애 추정농약 검출빈도

2001년 1월부터 12월까지 동부청과(주), 동서시장, 경동시장과 마트, 백화점, 슈퍼 등 강북지역에서 유통되고 있는 농산물 3695건을 수거하여 실험한 결과 국내 환경부, 일본 후생성, 미국 EPA 지정 내분비계 교란물질로 분류된 34종의 농약 중 상기 농산물에서 1회 이상

**Table 1.** Comparative list of environmental endocrine disruptors

No	Compound	Type	M.E.K	EPA	CDC	WWF	M.H.L.W
1	Alachlor	H	X	X	X	X	X
2	Aldicarb	I					X
3	Aldrin	I		X			X
4	BHC-alfa	I		X			
5	BHC-beta	I		X	X	X	
6	BHC-gama (Lindane)	I		X	X	X	X
7	Carbaryl	I	X		X	X	X
8	Chlorothalonil	F		X			
9	Chlorpyrifos	I		X			
10	Cypermethrin	I	X			X	X
11	DDD	I		X	X	X	X
12	DDE	I		X	X	X	X
13	DDT	I		X	X	X	X
14	Dichlorvos	I	X				X
15	Dicofol	I			X	X	X
16	Dieldrin	I		X	X	X	X
17	Endosulfan	I		X	X	X	X
18	Endrin	I		X			X
19	Fenvalerate	I	X			X	X
20	Heptachlor	I		X	X	X	X
21	Hepachlor epoxide	I			X	X	X
22	Iprodione	H					X
23	Linuron	H					X
24	Malathion	I	X			X	X
25	Methomyl	I	X		X	X	X
26	Methoxychlor	I			X	X	X
27	Metolachlor	H		X			
28	Metribuzin	H	X		X	X	X
29	Parathion (ethyl)	I	X		X	X	X
30	Permethrin	I	X	X		X	X
31	Procymidone	H					X
32	Pyrethroids (synthetic)	I			X	X	
33	Trifluralin	H	X	X	X	X	X
34	Vinclozoline	I	X	X		X	X

X = Present on the list

I = Insecticide

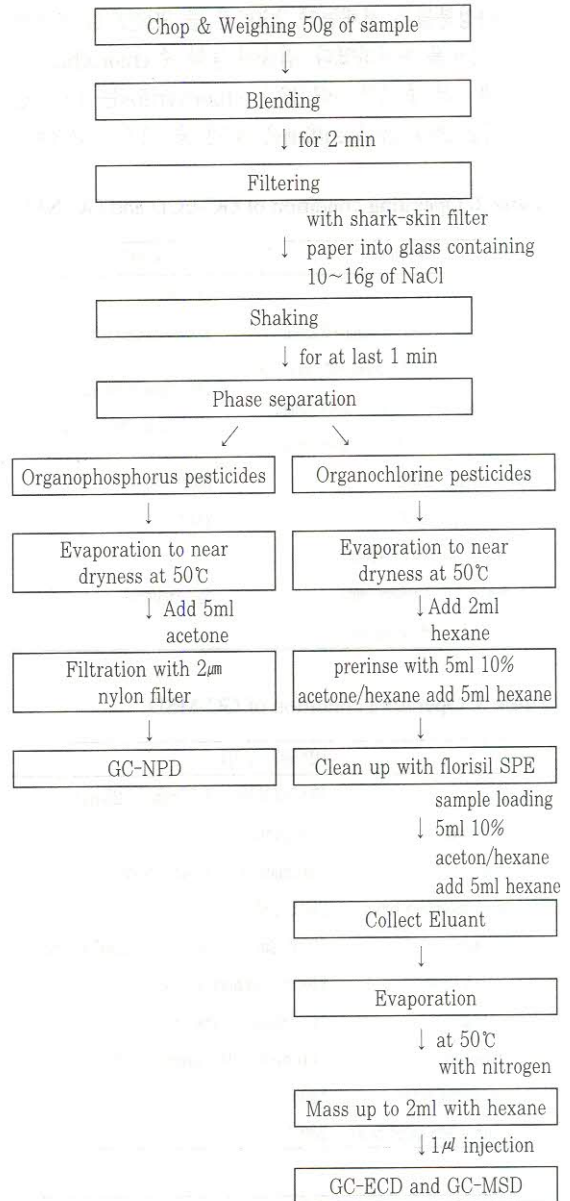
H = Herbicide

M.E.K = Ministry of Environment(KOREA)

M.H.L.W = Ministry of Health, Labor and Welfare(JAPAN)

WWF = World Wide Fund(CANADA)

EPA = Environment Protection Agency(U.S.A)



**Fig. 1.** Flow chart of multiresidue method for analysis of 34 pesticides in agricultural products.

검출된 농약은 chlorothalonil, chlorpyrifos, endosulfan, vinclozoline, procymidone이며 전체 3695건의 시료 중 134건에서 검출되었으며 평균 3.6%의 검출률을 보였다. 또한 검출된 134건 중 39건이 식품공전상의 농약잔류 허용기준을 초과하여 검출되었으며 이들 농산물 중에서는 29.1%의 부적합률을 나타냈다. 그러나 이



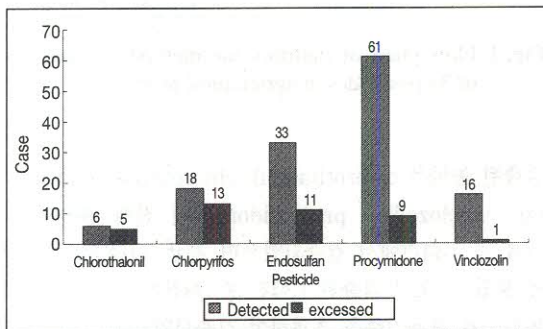
들 농약성분들은 전체농약 3695건 중 39건으로 부적합률은 1.1%를 차지하였다. 검출된 농약 중 chlorothalonil은 전체 6건 중 5건 (83.3%), chlorpyrifos는 18건 중 13건(72.2%), endosulfan은 33건 중 11건 (33.3%),

**Table 2.** Operating condition of GC-ECD and GC-NPD.

	GC-NPD	GC-ECD
Column	HP-5	HP-1701
Column	30m×0.32mm×0.25um	30m×0.25mm×0.25um
Oven temp.	100℃(2min)→8℃/min·140℃ -10℃/min·200℃(3min) -15℃/min·260℃(5min)	150℃(2min)→8℃/min·240℃ -15℃/min·280℃(7min)
Injector temp.	210℃	230℃
Detector temp.	280℃	280℃
Gas flow	N <sub>2</sub> (1.5ml/min) Air(60ml/min) H <sub>2</sub> (3.0ml/min)	N <sub>2</sub> (1.0ml/min)

**Table 3.** Operating condition of GC-MSD.

	HP 5973 MSD
Column	HP-5MS(30m×0.25mm×0.25um)
Column flow	1.0ml/min(He)
Injector	Autoinjector with split mode(10:1)
Injector/ interface temp.	260℃/280℃
Oven temp.	100℃(2min) → 10℃/min·280℃(15min)
Ionization mode	Electron impact at 70eV
Scan range	10-700amu(1.68scan/sec)
Other factors	Threshold=100, sampling=8
Solvent delay time	5min
MS source/MS quad temp.	230℃/150℃



**Fig. 2.** Comparison of agricultural products detected and exceeded the standard of pesticides.

procymidone은 61건 중 9건(14.8%), vinclozoline은 16건 중 1건(6.3%)가 기준에 초과하여 검출되었다 (Fig. 2).

또한 농약별로는 chlorpyrifos 12건, endosulfan 11건, procymidone 9건, chlorothalonil 5건, vinclozoline 1건의 순으로 부적합이 검출되었으며, 부적합의 검출범위/기준은 chlorpyrifos 1.1/0.5ppm, 0.29~4.90/0.01ppm, endosulfan 2.3~4.8/2.0ppm, procymidone 6.3~26.3/5.0ppm, chlorothalonil 1.7~17.0/1.0ppm, vinclozoline 7.2/1.0ppm으로 나타났다.

이들 5종 농약 중 chlorothalonil이 가장 높은 부적합률을 나타내었는데 이는 검출횟수가 다른 농약에 비해 낮기 때문에 부적합률이 높았으며, chlorpyrifos는 잔류농약기준 자체가 낮기 때문에 부적합한 횟수가 높으며, procymidone은 기준자체가 낮게 설정되어 있어 부적합률이 낮은 것으로 사료된다.

전체 농산물 중 가장 많은 검출횟수를 보인 농약은 procymidone으로 61건, endosulfan 33건, chlorpyrifos 18건, vinclozoline 16건, 그리고 chlorothalonil 6건의 순으로 나타났으며 procymidone은 0.2~15.7ppm, endosulfan 0.1~7.3ppm, chlorpyrifos 0.03~4.90ppm, vinclozoline 0.01~1.50ppm, chlorothalonil 0.4~17.6ppm의 범위로 검출되어, 검출량에서는 chlorothalonil이 가장 많이 검출되었다 (Table 4).

이는 1997년부터 2000년까지의 가락시장 반입 농산물에서의 검출률<sup>5)</sup>과 비슷한 양상을 나타내었으며 가장 많은 횟수로 검출된 procymidone(61건)은 향신식물류와 과채류를 제외한 다른 농산물에서 전부 검출되었으나 부적합률은 0.2%로 높지 않게 나타났고, chlorpyrifos(18건)은 과채류를 제외한 전체 농산물에서 검출되었으며, 부적합률이 0.4%로 가장 높게 나타났다.

내분비계 교란물질로 분류되는 농약이 검출된 농산물은 깻잎(24건), 고추(22건), 상추(18건), 취나물(9건), 참나물, 부추(각 7건), 미나리, 양상추(각 3건), 토마토, 오이, 열무, 비름(각2건), 기타 (각1건)의 총 29종의 농산물에서 검출되었다. 또한 이들 농산물을 분류별로 살펴보면(Fig. 2) 엽경채류 98건(73.1%), 향신식물류 11건(8.2%), 야생식물류 13건(11.1%), 과실류 5건(3.7%), 과채류 3건(2.2%)이었으며 곡류, 서류, 두류,

**Table 4.** Endocrine disrupting pesticides detected in agricultural products.

	Endocrine disrupting chemicals	No. of residue found	Rate of residue found (%)	Detected range /Standard (ppm)
Pesticides	Chlorothalonil	6 [5]	0.16 [0.14]	0.4~17.6/1.0
	Chlorpyrifos	18 [13]	0.49 [0.35]	0.03~4.90/0.01~0.5
	Endosulfan	33 [11]	0.89 [0.30]	0.1~7.3/1.0~2.0
	Procymidone	61 [9]	1.65 [0.24]	0.2~15.7/5.0
	Vinclozoline	16 [1]	0.43 [0.02]	0.01~7.20/1.0~10.0
	Total	134 [39]	3.63 [1.06]	

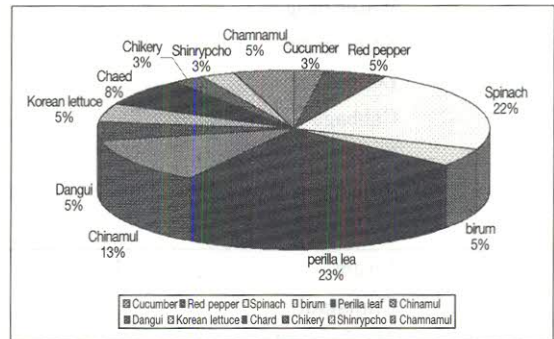
[ ] = exceeded the standard of pesticide

벼싹류, 견과류 등에서는 34종 농약이 검출되지 않았다. 또한 농산물 별로 검출된 잔류농약을 살펴보면 연경채류는 98건 중 procymidone 51건(52.0%), endosulfan 28건(28.6%), chlorpyrifos 10건(10.2%), vinclozoline 7건(7.1%), chlorothalonil 2건(2.0%)순으로 나타났으며, 향신식물류 11건 중에서는 chlorpyrifos 5건(45.5%), vinclozoline 4건(36.4%), chlorothalonil 2건(18.2%)의 순으로 검출되었다. 야생식물류는 15건 중 procymidone 6건(40.0%), vinclozolin 3건(20.0%), endosulfan 4건(26.7%), 검출되었으며 chlorothalonil과 chlorpyrifos이 각각 1건(6.7%)이 검출되었다.(Table 5).

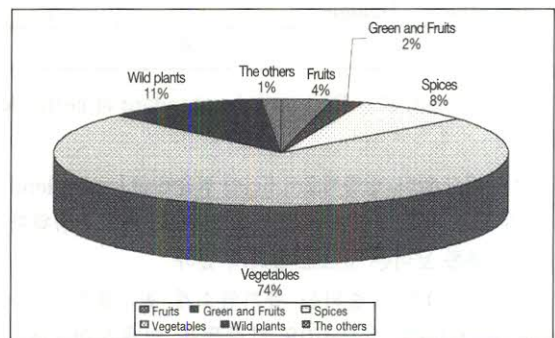
개별 농산물 중 부적합으로 검출된 12종 농산물의 내역을 보면 chlorothalonil은 오이(1건), 고추(1건), 시금치(2건), 비름(1건), chlorpyrifos은 고추(1건), 깻잎(5건), 취나물(5건), 비름(1건), 당귀(1건), endosulfan은 시금치(6건), 상추(1건), 근대(3건), 치커리(1건), procymidone은 깻잎(4건), 상추(1건), 시금치(1건), 신립초(1건), 참나물(1건), 당귀(1건), vinclozolin은 참나물(1건)이 부적합이었으며 전체 농약 중 가장 많이 부적합으로 검출된 농산물은 시금치(9건), 깻잎(9건)로 나타났다(Fig. 3).

검출된 시료 134건 중 61건에서 검출된 procymidone은 살균제로써 과일이나, 채소, 곡류 등에서 *Sclerotinia*, *Botrytis*, *Monilla* 와 *Helminthosporium spp* 등의 예방이나 치료에 사용되고 있으며, 33건이 검출된 endosulfan은 비침투 이행성의 소화중독성 살충제로서 담배의 땅강아지, 거세미나방, 배추의 벼룩잎벌레, 뽕나무의 애바구미 방제용 토양살충제로 이용 되고 있는

데 검출된 다른 잔류농약 보다도 포유동물에 대한 독성이 높은 편으로 알려져 있다. 18건이 검출된 chlorpyrifos는 진드기나 불개미등의 방제에 쓰이며, 16건 검출된 vinclozoline은 선택성 살균제로서 일본에서는 1998년부터 등록 취소되었으나 우리나라는 아직까지 생산되고 있으며<sup>19), 21)</sup> 딸기, 오이 등의 잣빛곰팡이병의 방제약제



**Fig. 3.** Diagram of agricultural products exceeded the standard of pesticides.



**Fig. 4.** Diagram of agricultural products containing endocrine disrupting pesticides.

**Table 5.** Species of pesticide detected in agricultural products

		Chlorotalonil		Chlorpyrifos		Endosulfan		Procymidone		Vinclozoline		Total		
		D	F	D	F	D	F	D	F	D	F	D	F	
Fruits	Peach			1	0							1	0	
	Citrus fruit							1	0			1	0	
	Tomato							2	0			2	0	
	Kiwi									1	0	1	0	
Green&Fruits	Cucumber	1	1							1	0	2	1	
	Pumpkin					1	0					1	0	
Spices	Red pepper	2	1	5	1			11	0	4	0	22	2	
Vegetables	Spinach	2	2			8	6	4	1			14	9	
	Perilla leaf			5	5	1	0	15	4	3	0	24	9	
	Chamnamul													
	Korean lettuce					6	1	9	1	3	0	18	2	
	Chard					3	3					3	3	
	Chikery					1	1					1	1	
	Leek					3	0	3	0	1	0	7	0	
	Chungkyeongchae					1	0					1	0	
	Leafy radish					2	0					2	0	
	Water drop					3	0					3	0	
	Shinrypcho								1	1			1	1
	Lettuce								3	0			3	0
	Cabbage								1	0			1	0
	Murwi								1	0			1	0
	Bit								1	0			1	0
Greenonion								2	0			2	0	
Wildplants	Birum	1	1	1	1							2	2	
	Chinamul			5	5	4	0					9	5	
	Chamnamul							6	1	1	1	7	2	
	Dolenamul									1	0	1	0	
	Donnamul									1	0	1	0	
The others	Dangui			1	1			1	1			2	2	
Total		6	5	17	12	33	11	61	9	16	1	134	39	

D = Detected, F = Exceeded the standard of pesticides

로 사용되고 있다. 살충제로서 6건이 검출된 chlorothalonil 은 채소나 각종 작물에 발생하는 병해에 대해 광범위한 방제효과를 보이는 것으로 알려져 있다.

GC-ECD로 검출되는 유기염소계 농약들은 HP-1701, HP-5, HP-608 칼람들을 이용하여 GC-MSD(5973)에서 나타나는 크로마토그램 상의 다른 머

무름 시간을 이용하거나 특정 이온들을 이용해 물질확인을 할 수 있었다.

또한 34종의 농약 중 유암, 전립선, 난소, 갑상선 질환을 일으킨다고 알려진 alachlor은 1건도 검출되지 않았다.



## 결론

1. 서울 북부지역 유통 농산물 3695건 중 내분비 교란추정물질로 지정된 34종의 농약성분을 검사한 결과 chlorothalonil, chlorpyrifos, endosulfan, vinclozoline, procymidone 등 5종 농약성분이 134회 검출되어 검출률이 3.6%였다.
2. 위 농약별로 살펴보면 procymidone 61건(0.2~15.7ppm), endosulfan 33건(0.1~7.3ppm), chlorpyrifos 18건(0.03~4.90), vinclozoline 16건(0.01~1.50ppm), chlorothalonil 6건(0.4~17.6ppm)의 순으로 검출되었다.
3. 검출된 농약 중 부적합률은 chlorothalonil 83.3%, chlorpyrifos 72.2%, endosulfan 33.3%, procymidone 14.8%, vinclozoline 6.3%이었다.
4. 부적합 농약은 chlorpyrifos 13건, endosulfan 11건, procymidone 9건, chlorothalonil 5건, vinclozoline 1건의 순으로 나타났다.
5. 검출된 농산물별로 살펴보면 엽경채류 98건, 야생식물류 15건, 향신식물류 11건, 과실류 5건, 과채류 3건의 순으로 검출되었다.
6. 5종 농약성분은 모두 유기염소계농약으로 GC-ECD로 정량하였으며 검출된 농약성분은 GC-MSD로 확인하였다.

## 참고 문헌

1. 첨단 환경기술 : Journal of Environmental Hitechnology. 7(5):27(2000).
2. 국회환경포럼 : 한국의 환경보전 대책21(2000).
3. 내분비계 장애물질 <http://www.moenv.go.kr/book/html/환경위생분야/1-12.htm>
4. 황영숙외 14명 : 서울시 강북지역 유통 농산물 중의 농약잔류실태조사(Ⅱ), 서울특별시 보건환경연구원보 제36권, p204(2000).
5. 이집호외 4명 : 유통농산물 중 내분비계 장애 추정 농약에 대한 Monitoring, 서울특별시 보건환경연구원보 제36권, p174(2000).
6. 한국식품공업협회 : 식품공전, p51(2000)
7. Mark, L.S, et al.: Multipesticide residue method for fruits and vegetables., Fresenius J. Anal. Dhem, p339(1991)
8. 농약공업협회 : 농약사용지침서, 80:437(1999).
9. Garcia-Repetto, R., Garrido, I. & Repetto, M. : Determination of organochlorine, organophosphorus and trizine pesticide residues in wine by gas chromatography with ECD and NPD. Journal of AOAC international, 79 : 1423(1996)
10. Roy, R. R., Wilson, P. et al : Monitoring of domestic and imported apples and rice by the U.S. food and drug administration pesticide program. Journal of AOAC international, 80 : 883(1997)
11. Vinclozolin. Pesticide manual, 9, p859(1991)
12. Pesticide dictionary. Farm chemicals handbook, p287(1991)
13. Snyder, S., et al : Toxicant identification and evaluation (TIE) of endocrine disrupters in aqueous mixture. Society of environmental toxicology and chemistry, San Francisco, Environ. Sci. Technolo. 32 : 8A(1998)
14. Maki, H., Okamura, H., Aoyama, I. : Halogenation and toxicity of the biodegradation products of a nonionic surfactant, nonylphenol ethoxylate. Environ. Toxicol. Chem, 17 : 650(1998)
15. Inventory of IPCS and other pesticide evaluations and summary of toxicological evaluations performed by the joint meeting on pesticide residues (JMPR)(1998)
16. TermaNord : Chemicals with estorgen-like effects. Nordic council of minister, No 580(1996)
17. Danish EPA : Chemicals-status and perspective list of undesirable substances(1996)
18. S. Mark Lee., Michael L. : Multipesticide residue method for fruits and vegetables. Fresenius J. Anal. Chem., 339(1991)
19. 농업공업협회 : 농약사용지침서, 삼정인쇄공사,

서울(1998)

20. Rho, K. A., Kim, J. H., Kim, H. W., Lee, Y. K., and Park, K. M. : Simultaneous determination of various pesticides(1) : Analysis by

GD with ECD and NPD dual detectors.

- Korean J. Food Sci. Technol., 29 : 427(1997)  
21. Eco. industry 3월호