

농산물 중 유기염소계 잔류 농약에 관한 연구

엄미나[†] · 장재철 · 정진아* · 유영희** · 지의상***

군산대학교 화학과, *경기도보건환경연구원, **삼성에버랜드(주), ***안산공과대학 식품공학과

Study on the Level of Organochlorine Pesticide Residues in Agricultural Products

Mi-Na Um[†], Jae-Chul Jang, Jin-A Jung*, Young-Hee Yu** and Eui-Sang Ji***

Department of Chemistry, Kunsan National University

***Gyeonggi-Do Institute of Health and Environment, **Samsung Everland Inc.*

****Department of Food Technology, Ansan College of Technology*

Abstract

This study was carried out for the dietary safety based on the level of pesticide residues in 13 kinds of agricultural products consumed in Kyonggi-Do, Korea. From June to October 2000, sixteen organochlorine pesticides in 397 samples were analyzed by using GC/ECD and GC/MSD. According to the results, endosulfan were detected in 27(7.8%) samples and chlorothalonil were detected in 4(1.0%) samples. Detection ranges of endosulfan were 3.7437~0.0488ppm for lettuce, 2.1902~0.1423ppm for spinach, 2.4909~0.0786ppm for mallow and 3.2333~0.3997ppm for mustard leaf, respectively. Chlorothalonil were 5.8097 for lettuce and 0.8962ppm for spinach.

Consequently, six agricultural products were detected more than the maximum residue limits in Korea. Endosulfan were detected in 5(1.8%) samples and chlorothalonil were detected in 1(0.3%) sample. Detection rates of endosulfan sulfate(45.9%) of agricultural products were more than α -endosulfan(28.5%) and β -endosulfan(23.9%).

Key words : organochlorine pesticides, endosulfan, chlorothalonil, maximum residue limits.

서론

1940년 이후 다종다양하게 개발된 유기합성농약의 생산은 농업기술발전과 농산물 증산에 커다란 공헌을 해왔다. 그 중 유기수은제와 유기염소제는 1950년대에 들어와 그들의 환경잔류성과 생물농축현상이 국내 외적으로 거론되기 시작하였고 1980년대에 접어들면서 그들 대부분의 사용이 금지 또는 제한되기 시작하였다. 1990년대에 들어 이들은 다이옥신, PCBs(Poly-chlorinate biphenyls), 프탈레이트 화합물, 알킬페놀 등과 함께 내분비계장애물질로 분류되었다¹⁾.

내분비계장애물질의 정의를 보면 EPA(Environment Protection Agency)에서는 “생물의 항상성(homeostasis)과 발달과정의 조절을 담당하는 체내의 자연호르몬의 생산, 방출, 이동, 대사, 결합작용 혹은 배설을 간섭하는 체외물질(exogenous agent)”로 정의하고 있으며, OECD(Organization for Economic Cooperation and Development)에서는 “내분비계의 기능을 변화시켜 2차적으로 개체나 그 자손의 건강상의 유해영향을 유발할 수 있는 외부물질”로 정의하고 있다.

농약이 내분비계 장애물질로서 생태계에 미치는 영

[†] Corresponding author : Mi-Na Um

향을 보면 파충류에 대한 사례는 미국 플로리다주 아포프카 호수에 사고로 유출된 dicopol 및 DDT(1-chloro-2-[2,2,2-trichloro-1(4-chlorophenyl)ethyl]-benzene) 등의 농약류 오염으로 호수의 악어가 반감되었고 또한 수컷 악어의 암컷화 및 수컷성기의 크기가 정상에 비해 $\frac{1}{2}$ ~ $\frac{1}{3}$ 정도 왜소화된 사례가 보고되었다. 조류에 대한 영향은 생식능력 및 성적 성숙의 변화, 면역능력의 감소, 부리의 기형 등이 관찰되었고 대표적인 조류의 생식능에 대한 영향은 DDT에 오염된 독수리류에서 알의 부화에 장애가 나타났다. 포유류의 경우는 미국 플로리다에 서식하는 아메리카 표범은 암컷 호르몬인 에스트로겐이 정상에 비해 매우 높게 검출되었는데 그 원인은 DDE(1-chloro-2-[2,2-dichloro-1(4-chlorophenyl)ethyl]-benzene), PCBs가 사료에 오염되었기 때문이라는 결과가 보고되었다. 이와 같은 결과는 포유류가 인간에게 직접적인 영향을 줄 수 있다는 점에서 매우 중요하다. 인간의 경우는 명확하지는 않지만 남성의 정자 수 감소, 전립선암, 고환암, 유방암의 증가 추세, 동성연애자의 증가 등을 환경오염물질에 의한 내분비계작용으로 설명하려는 연구가 매우 활발하게 진행되고 있다²⁻⁷⁾.

이에 대한 미국의 경우 1996년 8월 EPA로 하여금 사람에게 위해를 줄 수 있는 농약의 호르몬성 효과에 대하여 의무적으로 screening하게 하였고 이를 위해 EPA는 Endocrine Disrupter Screening and Testing Advisory Committee(EDSTAC)를 1996년 10월에 구성하였다. EDSTAC에서는 screening과 testing을 위한 물질을 선정하여 우선 순위를 정하기 위한 strategy의 제안, 새로운 또는 이미 존재하는 screening 시험법을 정립하고 이들 물질의 기전을 이해하고, 빠르게 적용할 수 있는 이용 가능한 방법을 찾아 어떠한 시험법을 적용할 것인가 등을 EPA에 제안하였다. 이 제안에 따라 EPA는 현재 2,400여개의 농약, 75,000여개 산업물질, 생활물질, 환경오염물질, 혼합물질에 대한 광범위한 연구가 진행되고 있다.

한편 우리나라 보건복지부에 의한 농약기준 설정작업은 1988년 농산물 25종에 대해 규제농약의 수가 16종이었던 것에 비해, 최근 개정입안 예고된 총 규제농약의 수는 216종이 되었고 규제대상 농산물의 수도 100여 가지 이상이 되었다. 현재 국내에 유통되는 농산물에는 다종다양한 농약이 잔류하는 것으로 추정되는데 그 주원인은 수확기 농산물 중에 농약의 잔류량이 잔류허용기준을 초과하지 않도록 하기 위하여 작물별로 농약의 살포횟수와 수확 전 최종 살포일수를 제한하는 농약 안전사용기준이 설정되어 있음에도 불

구하고 생산자가 이를 지키지 않기 때문이며, 수확 후 농산물의 유통, 저장 중에도 농약이 과다하게 사용되고 있기 때문이다. 국내의 보고에 의하면 농산물에서의 유기염소계 농약이 아직도 계속적으로 사용되는 것으로 알려져 있다¹⁰⁻¹¹⁾. 그러므로 시중에 유통중인 농산물에서 잔류 농약의 종류와 검출율을 조사하고 그 농약의 사용안전규정의 준수 여부를 파악하는 것이 중요하다.

따라서 본 연구는 최근 대내외적으로 문제가 되고 있는 내분비계 장애물질로 분류되고 있는 유기염소계 농약 13종을 선정하고, 국내 유통중인 17종의 엽경채소류 397건을 GC/ECD에 비극성컬럼인 HP-5와 중간극성컬럼인 HP-1701을 2대의 검출기에 병렬로 연결하여 동시분석하고, GC/MSD로 확인하여 농약잔류량에 따른 안전성 여부를 파악함으로써 보건위생상 위해를 예방할 수 있는 기초자료로 활용코자 실시하였다.

재료 및 방법

1. 재 료

2000년 7월부터 10월까지 안양, 수원 2개 농수산물 시장에서 유통중인 17종의 엽경채소류 397건을 표본 채취하여 시료로 사용하였으며, 시료는 냉장 보관하면서 실험하였다.

실험에 사용된 표준농약은 Table 1과 같고, acetonitril, n-hexane 등 모든 용매는 농약분석용을 사용하였으며, sodium chloride는 Daejung Co.를 사용하였다. Solid phase extraction (SPE) cartridge는 aminopropyl florasil(1,000mg, 6ml, applied separations)을 사용하였다.

2. 방 법

1) 기 기

GC는 Hewlett Packard사의 6890 series(U.S.A), HP 7683 automated sampler를 설치 사용하였고, 검출기는 Gas chromatograph ECD(Hewlett-Pakard사의 6890)였다. 13종의 농약을 cross checking하기 위해서 컬럼을 HP-1701(Hewlett-Pakard, 30m×250 μ m×0.25 μ m)과 HP-5(Hewlett-Pakard, 30m×250 μ m×0.25 μ m)의 2개 컬럼을 2대의 ECD검출기에 병렬로 연결하여 동시 분석하였다. 최종확인용은 5973 series mass selective detector GC/MSD로 하였다.

시료의 분쇄 및 균질화를 위해 cyclotec 1093 sam-

Table 1. The list of pesticides, Pesticide standard mixture for quantitative analysis (GC/ECD)

Common name	Chemical name	Maker	Purity
Chlorothalonil	tetrachloroisophthalonitrile	Dr. Ehrensforfer GmbH	98.5%
Vinclozolin	(RS)-3-(3,5-dichlorophenyl)-5-methyl-5-vinyl-1,3-oxazolidine-2,4-dione	Dr. Ehrensforfer GmbH	99.7%
Tolyfluanid	N-dichlorofluoromethylthio-N',N'-dimethyl-N-p-tolylsulphamide	Dr. Ehrensforfer GmbH	96.5%
α -endosulfan	(1,4,5,6,7,7-hexachloro-8,9,10-trinorborn-5-en-2,3-ylene-bismethylene)sulphite	Dr. Ehrensforfer GmbH	99.3%
op-DDD	1-chloro-2-[2,2-dichloro-1-(4-chlorophenyl)ethyl]-benzene	Dr. Ehrensforfer GmbH	99.5%
β -endosulfan	(1,4,5,6,7,7-hexachloro-8,9,10-trinorborn-5-en-2,5-ylene-bismethylene)sulphite stereochemistry 3 α , 5 α , 6 β , 9 β , 9 α β	Dr. Ehrensforfer GmbH	99.0%
o,p-DDT	1-chloro-2-[2,2,2-trichloro-1-(4-chlorophenyl)ethyl]-benzene	Dr. Ehrensforfer GmbH	99.5%
endosulfan-sulfate	6,9-methano-2,4,3-benzodioxathiepin-3,3-dioxide	Dr. Ehrensforfer GmbH	98.1%
Tetradifon	4-chlorophenyl 2,4,5-trichlorophenyl sulphone	Dr. Ehrensforfer GmbH	99.5%
Deltamethrin	[1R-[1 α (S*),3 α]]-3-(2,2-Dibromoethenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylic acid cyano (3-phenoxyphenyl)methyl ester	Dr. Ehrensforfer GmbH	98.0%
pp-DDE	1-chloro-2-[2,2-dichloro-1-(4-chlorophenyl)ethenyl]-benzene	Dr. Ehrensforfer GmbH	99.0%
Diclofop-M	2-[4-(2,4-Dichlorophenoxy)-phenoxy] propanoic acid methyl ester	Dr. Ehrensforfer GmbH	97.0%
Cypermethrin	3-(2,2-Dichloroethenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylic acid cyano(3-phenoxyphenyl)-methyl ester	Dr. Ehrensforfer GmbH	91.0%

ple mill(Tecator Co., U.S.A)과 Omni mixer II homogenizer를 사용하였고, 시료 농축 장치로는 Turbo Vap(Zymark, Denmark)에 compressor(Jun-Air 2000 oil-less, Denmark)를 연결하여 수분을 0.2% 이하로 제거한 air를 사용하여 용매를 휘발시켰다. 정제를 위한 고체상 추출 장치는 vacuum manifolds(Supelco Co.)에 연결하여 사용하였다.

2) 표준액 조제

농약 표준품 13종을 각각 10mg씩 정확히 재어 10ml 용량 플라스크에 넣고 아세톤 2ml를 넣어 녹인 후 hexan으로 표선을 맞춘 액을 stock soln.으로 하였다. 각 농약 표준품의 stock solution으로부터 10ml 용량

플라스크에 500 μ l씩 취하여 hexan으로 표선을 맞추어 농약의 농도를 50ppm으로 한 액을 표준액으로 사용하였다.

3) 유기염소계 분석용 시료처리

시험방법은 Fig. 1과 같이 다성분 분석법인 California Department of Food and Agriculture (CDFA)⁸⁾를 사용하였고, 시료 전처리는 식품공전⁹⁾에 따라 가식부를 균질화한 후 50g을 취하여 homogenizer에 넣고 acetonitril 100ml를 가하여 5분간 고속 교반하여 여과한 후 여액을 10g NaCl을 첨가한 milk dilution에 넣고 1분 이상 shake한 후 30분 정도 정치하여 층 분리를 하였다. 위 여액의 상층부분인 acetonitril층을 10ml

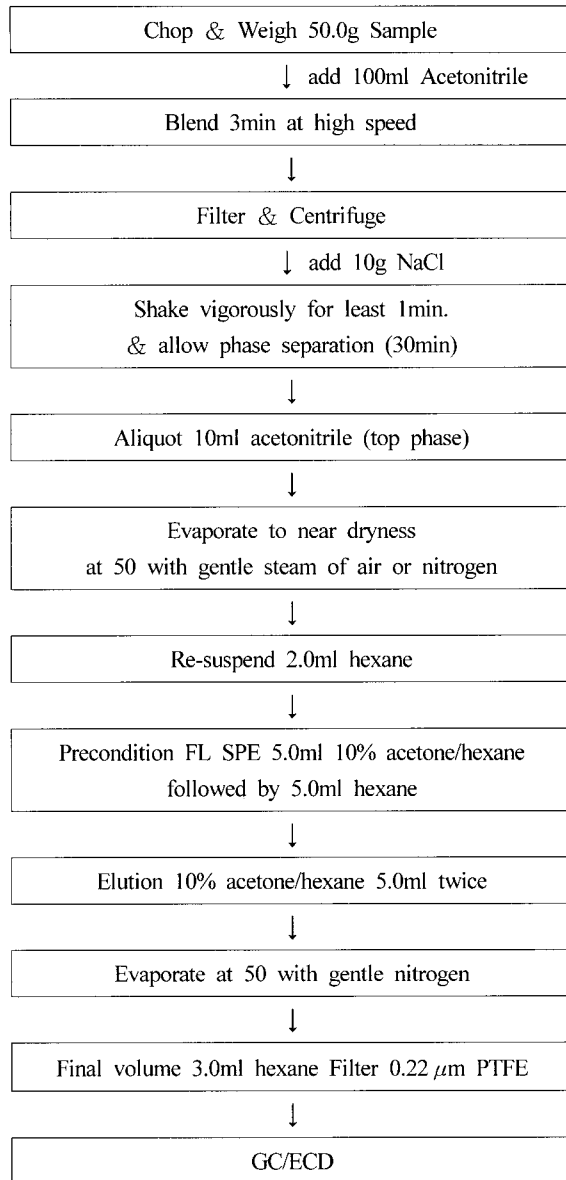


Fig. 1. Schematic procedure for GC/ECD analysis of organochlorines pesticides in agricultural products.

씩 취하여 tube에 분취한 후 50°C 이하 수욕조 상에서 evaporator로 감압농축하여 제거하였다. 건조된 시료를 hexane 2ml로 용해한 후 vacuum manifolds에서 precondition한 florisil(10% acetone/hexane 5.0ml로 florisil을 통과시킨 후 hexane 5.0ml로 다시 florisil을 통과시키는데 이 때 florisil이 마르지 않도록 준비하여 사용)에 넣은 후 일정한 유속을 유지하면서 용출하고 10% acetone/hexane 5.0ml씩 2번 더 용출시켰다. 용출용액을 다시 50°C 이하 수욕조 상에서 rotary evaporator로 감압농축하여 용매를 제거했다. Omni mixer

II를 사용하여 다음에 따라 hexane 2ml로 1분 이상 용해시킨 후 0.22 μ m membrane filter를 통과 후 GC/ECD 분석용 검액으로 하였다.

4) GC/MSD 분석용 시료처리

GC/ECD 상에서 농약이 검출된 시료에 한해서 Fig. 2와 같이 가식부를 취하여 균질화한 후 50g을 취하여 homogenizer에 넣고 acetonitril 100ml을 가하여 5분간 고속 교반하여 여과한 후 Sepak-C₁₈ cartridge 3개를 연결(C₁₈ Precondition CH₃CN 20ml, H₂O 20ml, No dry)하여 125ml funnel에 여액을 받고 phosphate buffer로 pH를 6.8로 맞춘 후 1분 이상 shake한 다음 30분 정도 정치하여 층 분리를 한다. 위 여액의 상층부분인 acetonitril층을 10ml~30ml를 취하여 aminopropyl solid phase extraction(SPE precondition : CH₃CN 10ml,

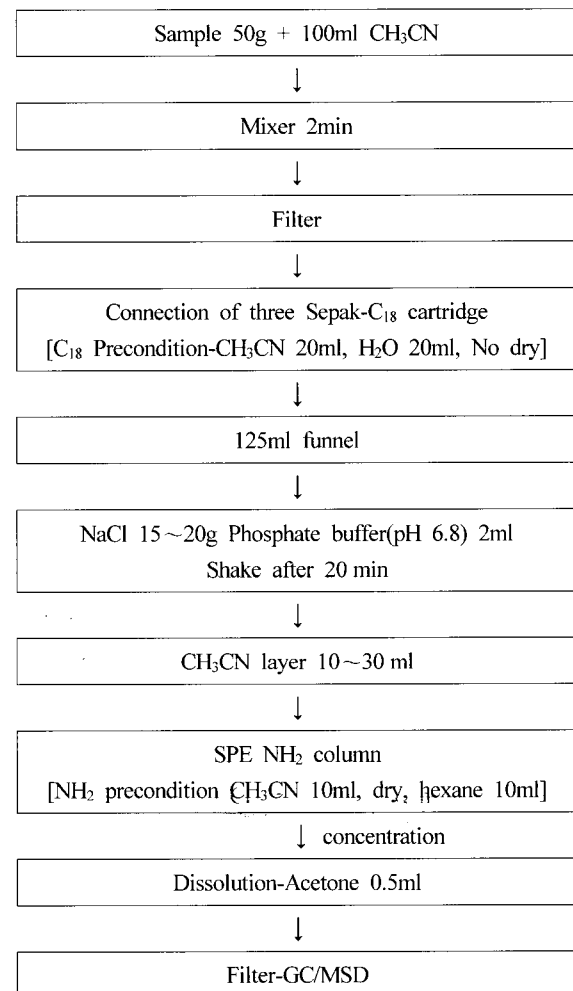


Fig. 2. Schematic procedure for GC/MSD analysis of organochlorines pesticides in agricultural products.

dry, hexane 10ml)에 통과시켜서 50°C이하 수욕조 상에서 evaporator로 감압농축하여 용매를 제거하였다. 건조된 시료를 acetone 0.5ml로 용해한 후 0.22 μm nylon membrane filter를 통과시킨 다음 GC/MSD 분석용 검액으로 하였다

5) GC/ECD 및 GC/MSD 분석

GC/ECD와 GC/MSD를 이용한 잔류농약 분석을 위하여 조제된 검액 1 μl를 주입하여 분석하였으며, 이 때 GC/ECD, GC/MSD의 분석조건은 Table 2와 같다. GC/MSD는 먼저 mass calibration tuning을 하는데 MSD tuning 물질은 perfluorotributylamine (PFTBA)의 mass spectrum을 기준으로 autotune program을 이용 최적 MSD 조건을 찾았다. 운반기체로는 헬륨의 유속을 0.6ml/min 으로 조절하여 사용하였으며, 컬럼의 온도는 13종 농약의 최적분리를 위해 50°C로 2분간 유지시킨 후, 20°C/min으로 승온시켜 200°C에서 10분간 유지시킨 다음 1°C/min으로 승온시켜 210°C에서 5분간 유지하고 다시 12°C/min로 280°C까지 승온시켰다. 이 때 주입구의 온도는 180°C, MS의 transfer line의 온도는 300°C 그리고 ionization(EI) mode에서 에너지는 70eV로 작동시켜 scan mode로

분석하였다.

6) 회수율 검토

농약이 잔류되지 않은 시료를 균질화한 후 농약 표준용액을 첨가하여 Fig. 1의 잔류농약 분석방법에 따라 시료 처리한 후 GC/ECD 분석하였고 측정치와 첨가량을 대비하여 농약의 회수율을 구하였다.

결과 및 고찰

1. 회수율

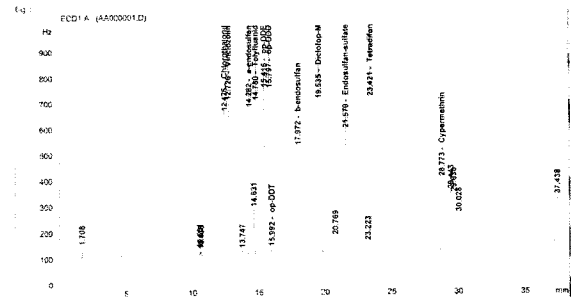
농약 13종의 표준품에 대한 chromatogram은 Fig. 3 및 4와 같았으며, 회수율 및 표준편차를 각각 구한 결과 회수율은 평균 83%~105% 였으며 표준편차는 10%이내의 양호한 결과를 보였다.

2. 농약의 검출빈도 및 검출농약

GC/ECD로 분석하여 13종의 유기염소계의 peak와 일치하는 peak가 있는 시료의 경우 Fig. 2와 같이 MSD 분석용 시료처리하여 분석한 결과 Fig. 5, 6, 7, 8과 같은 chromatogram을 확인한 후 판정하였다. 총 시료

Table 2. Operating conditions of gas chromatography

	GC/MSD	GC/EDC	
Model	Hewlett-Packard 5973 MSD	Hewlett-Packard 6890 GC	
Detector	MSD	μ-ECD	
Column	HP-5MS (HP.Co, 30m×250 μm×0.25 μm)	HP-1701 (HP.Co,30m×250 μm×0.25 μm)	HP-5 (HP.Co,30m×250 μm×0.25 μm)
	Carrier gas	N ₂	
	Carrier gas flow rate	1.0	1.0
Oven temp. (program)	100°C (2min) -10°C/min -280°C (5min)	150°C (2min)-8°C/min-240°C (7min)-15°C-270°C (15min)	
Injection temp.	250°C	250°C	250°C
Detector temp.	280°C	280°C	300°C
Splitte ratio	Splitless	50 : 1	



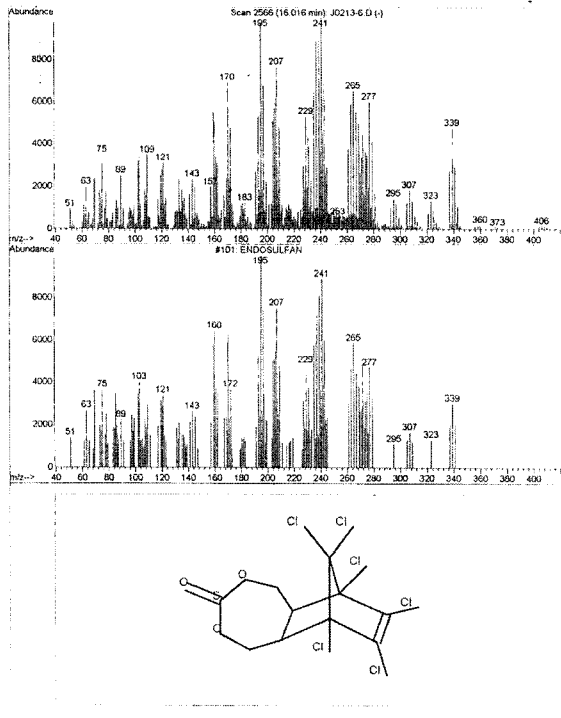


Fig. 5. Mass spectrum of α -endosulfan on HP-5 column by MSD.

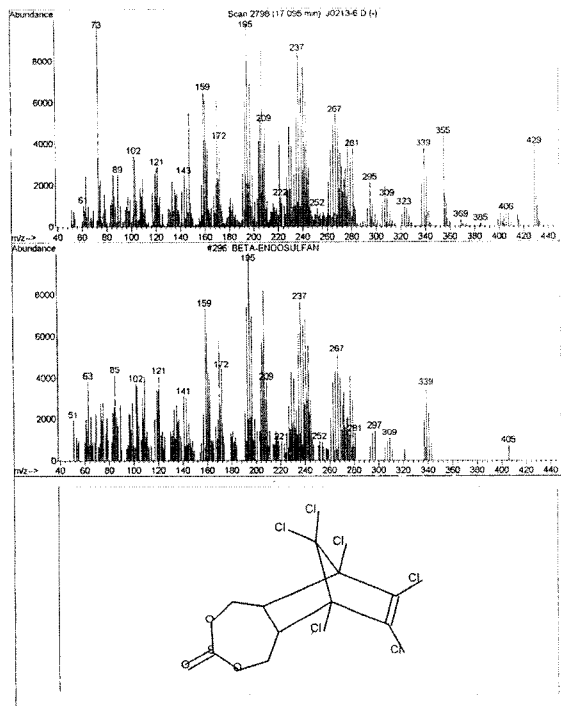


Fig. 6. Mass spectrum of β -endosulfan on HP-5 column by MSD.

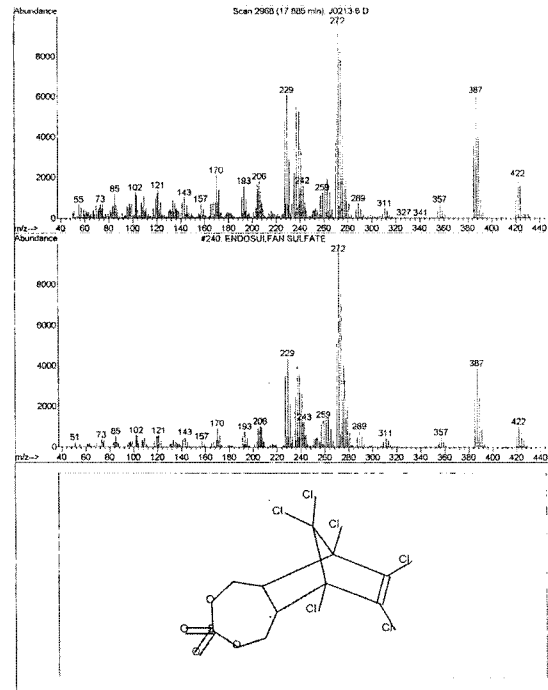


Fig. 7. Mass spectrum of endosulfan sulfate on HP-5 column by MSD.

397건 중 농약이 검출된 농산물은 Table 3과 Fig. 9에서 보는 바와 같이 31건이 검출되어 약 7.8%의 검출률을 나타내었다 농약 종류별 검출빈도는 농약이 검출된 31건의 농산물에서 endosulfan이 27건으로 6.8%, chlorothalonil이 4건으로 1.0%로 나타내었다.

농산물 종류별 검출빈도는 endosulfan의 경우 시금치는 37건 중 5건으로 13.5%로 가장 높게 나타났으며, 깻잎은 32건 중 4건으로 12.5%, 상추는 55건 중 6건으로 10.9%, 비름나물은 10건 중 1건으로 10.0%, 겨자잎과 열무는 22건 중 2건으로 9.1%, 미나리, 참나물과 치커리는 모두 7.7%, 아욱은 27건 중 2건으로 7.4%, 치커리는 37건 중 2건으로 5.4%, 양배추는 41건 중 2건으로 4.9%, crown daisy는 22건 중 1건으로 4.5% 순으로 나타났다. 근대 9건, 비름나물 10건, 샐러리 12건, 파슬리 11건, 부추 8건에서는 농약이 전혀 검출되지 않았다. Chlorothalonil의 경우는 깻잎, 상추, 시금치와 열무에서 각각 1건으로 4.5%~1.8%의 검출률을 나타내었다.

3. 잔류허용기준 초과 검출농약

총 시료 397건 중 잔류허용 기준을 초과하여 농약이 검출된 농산물은 Table 4와 Fig. 10에서 보는 바와 같이 6건으로 약 1.5%의 농산물이 허용기준을 초과한

Table 3. Kinds of agricultural products in detected pesticides

Food	No. of analyzed sample	No. of detected sample	Kind of detected pesticides	
			Endosulfan	Chlorothalonil
Mustard leaf	22	2	2	-
Perilla leaf	32	4	3	1
Water dropwort	13	1	1	-
Chinese cabbage	41	2	2	-
Chinese lettuce	55	6	5	1
Spinach	37	5	4	1
Mallow	27	2	2	-
Leafy radish	22	2	1	1
Herb cham	26	2	2	-
Herb chyl	13	1	1	-
Chikury	37	2	2	-
Chard	9	-	-	-
Amaranth	10	1	1	-
Celery	12	-	-	-
Pareley	11	-	-	-
Leek	8	-	-	-
Crown daisy	22	1	1	-
Total	397	31	27	4

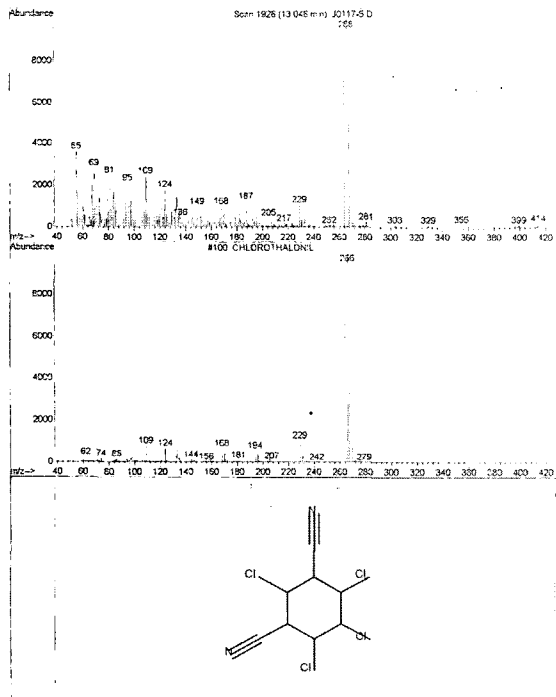


Fig. 8. Mass spectrum of chlorothalonil on HP-5 column by MSD.

것으로 나타났다. 허용기준은 Table 5에 따랐다. 농산물 품목별 허용기준초과 검출빈도는 endosul-

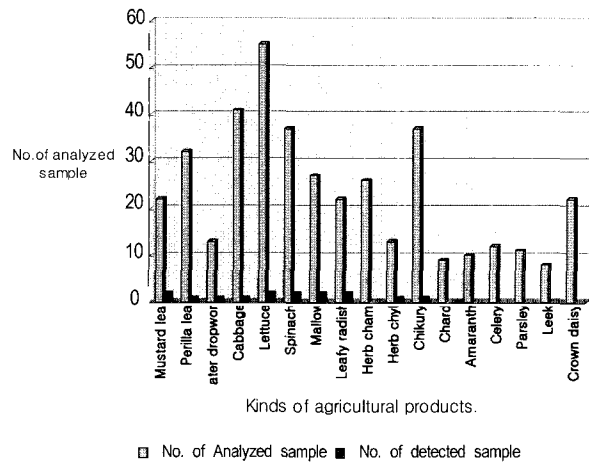


Fig. 9. Kinds of agricultural products in detected pesticides.

fan의 경우 상추가 55건 중 3건으로 5.5%로써 가장 높은 부적합율을 나타내었고, 겨자잎은 22건 중 1건으로 4.5%, 아욱은 27건 중 1건으로 3.7%, 시금치는 37건 중 1건으로 2.7% 순으로 나타내었다. Chlorothalonil의 경우는 상추 55건 중 1건이 검출되어 1.8%의 부적합율을 나타내었다. 이는 국내의 보고와 비교해 보면 이¹⁰⁾의 유기염소계 농약 검출률 23.6%, 심¹¹⁾의 15%에

Table 4. Kinds of agricultural products over detected allowed limit

Food	No. of analyzed sample	No. of detected sample	Kind of detected pesticides	
			Endosulfan	Chlorothalonil
Mustard leaf	22	1	1	-
Perilla leaf	32	-	-	-
Water dropwort	13	-	-	-
Chinese cabbage	41	-	-	-
Chinese lettuce	55	3	2	1
Spinach	37	1	1	-
Mallow	27	1	1	-
Leafy radish	22	-	-	-
Herb cham	26	-	-	-
Herb chyl	13	-	-	-
Chikury	37	-	-	-
Chard	9	-	-	-
Amaranth	10	-	-	-
Celery	12	-	-	-
Pareley	11	-	-	-
Leek	8	-	-	-
Crown daisy	22	-	-	-
Total	397	6	5	1

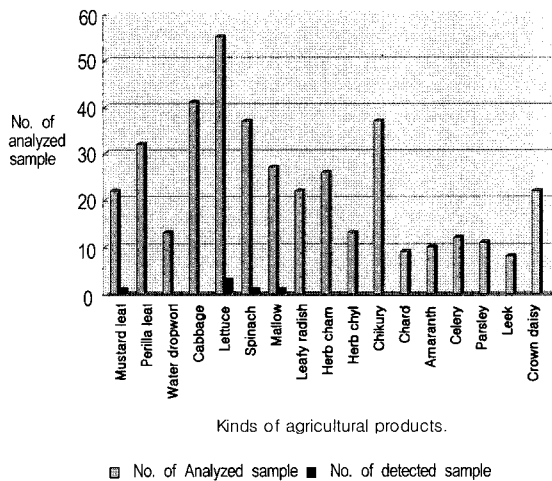


Fig. 10. Kinds of agricultural products over detected allowed limit.

비해 감소하였으나 잔류허용기준을 초과하는 농산물은 매우 높은 비율을 차지하였다.

4. 농약의 잔류량

농약이 검출된 31건 농산물의 잔류량은 Table 6과 Table 7에서 보는 바와 같이 endosulfan은 총 31건 중 27건에서 검출되었으며, 농약이 검출된 시료별로 보

Table 5. Maximum residue limits of endosulfan and chlorothalonil in agricultural products
(unit : ppm)

Foods	Korea	Codex
Mustard	1.0	1.0
Perilla leaf	1.0	1.0
Water dropwort	1.0	1.0
Chinese cabbage	2.0(chloro -thalonil:1.0)	2.0(chloro -thalonil:1.0)
Chinese lettuce	1.0	1.0
Spinach	1.0	1.0
Mallow	1.0	1.0
Leafy radish	1.0	1.0
Herb cham	1.0	1.0
Herb chyl	1.0	1.0
Chikury	1.0	1.0
Chard	1.0	1.0
Amaranth	1.0	1.0
Celery	2.0(chloro -thalonil:1.0)	2.0(chloro -thalonil:1.0)
Parsley	1.0	1.0
Leek	1.0	1.0
Crown daisy	1.0	1.0

Table 6. Range of concentration and kinds of agricultural products in detected endosulfan

Food	Range of concentration						Total
	α -endosulfan		β -endosulfan		endosulfan sulfate		
	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	
Mustard leaf	0.2004	6.2	1.0822	33.5	1.9507	60.3	3.2333
	0.0213	5.3	0.1742	43.6	0.2042	51.1	0.3997
Perilla leaf	0.1957	44.9	0.157	36.0	0.0831	19.1	0.4358
	0.0528	26.5	0.0439	22.0	0.1025	51.5	0.1992
	0.0164	20.6	0.0215	27.0	0.0417	52.4	0.0796
Water dropwor	0.6833	69.7	0.2736	27.9	0.024	2.4	0.9809
Chinese cabbage	0.3973	35.5	0.2613	23.4	0.4594	41.1	1.118
	0.0126	29.5	0.0064	15.0	0.0237	55.5	0.0427
Chinese lettuce	1.4691	39.3	1.1164	29.9	1.1492	30.8	3.7347
	0.6881	25.1	0.8226	30.0	1.2298	44.9	2.7405
	0.5413	71.1	0.0443	5.8	0.1753	23.0	0.7609
	0.0384	40.3	0.0163	17.1	0.0407	42.7	0.0954
	0.0136	27.9	0.0098	20.1	0.0254	52.0	0.0488
Spinach	0.3231	14.8	0.4326	19.8	1.4345	65.5	2.1902
	0.0489	18.8	0.0401	15.4	0.1708	65.7	0.2598
	0.0584	30.1	0.0548	28.2	0.0811	41.7	0.1943
	0.0326	22.9	0.0472	33.2	0.0625	43.9	0.1423
Mallow	0.2235	9.0	0.8098	32.5	1.4576	58.5	2.4909
	0.0255	32.4	0.0196	24.9	0.0335	42.6	0.0786
Leafy radish	0.1066	24.0	0.1283	28.9	0.2091	47.1	0.444
	0.0275	35.0	0.0159	20.3	0.0351	44.7	0.0785
Herb cham	0.1043	28.0	0.0736	19.8	0.1941	52.2	0.372
	0.0421	33.0	0.0218	17.1	0.0636	49.9	0.1275
Herb chyl	0.0741	33.3	0.0729	32.7	0.0757	34.0	0.2227
Chikury	0.0214	15.2	0.023	16.4	0.0962	68.4	0.1406
Crown daisy	0.0382	6.2	0.0154	2.5	0.5592	91.3	0.6128

Table 7. Range of concentration and kinds of agricultural products in detected chlorothalonil (unit : mg/kg)

Food	Range of concentration
Perilla leaf	0.9316
Chines lettuce	5.8097
Spinach	0.8962
Leafy radish	0.9573

면 상추는 3.7347~0.0488ppm으로 허용기준 1.0ppm을 초과하는 것은 2건이었다. 시금치의 경우 2.1902~0.1423ppm으로 1건이 허용기준 1.0ppm을 초과하였다. 아욱은 각각 2.4909, 0.0786ppm으로 1건이 허용기준 1ppm을 초과하였다. 겨자잎은 각각 3.2333ppm, 0.3997ppm으로 1건이 허용기준치를 초과하였고 깻잎

은 0.4358~0.0796ppm으로 나타나 허용기준치를 초과하는 건은 없었다. 양배추는 각각 1.1180ppm, 0.0427ppm으로 1건이 초과하였다. 미나리는 0.9809ppm으로 검출되었으나 허용기준치가 1.0ppm으로 초과하지는 않았다. 참나물은 0.3720ppm, 0.1275ppm으로 각각 검출되었으나 허용기준치를 초과하지 않았다. 참나물, 치커리, 쑥갓은 각각 0.2227ppm, 0.1406ppm와 0.6128ppm으로 검출되었으나 허용기준치를 초과하지는 않았다.

농약의 검출범위를 비교해 보면 이¹⁰⁾의 경우 endosulfan이 0.001~0.067ppm이었으나 본 분석에서는 3.7437~0.7609ppm으로 매우 높은 수준으로 나타났다. Table 5의 국내 잔류허용 기준치로 비교해 보면 상추의 경우 최고 3.7배, 시금치의 경우 2.1배, 아욱 2.5배, 겨자잎 3.2배로 검출되었다. Chlorothalonil은 1989

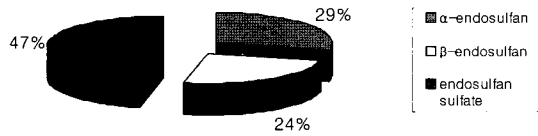


Fig. 11. Rate of agricultural products in detected endosulfan.

년 수출된 배에서 문제되었던 농약으로 검출농도 0.003~0.250ppm으로 나타났으나 본 실험에서는 5.8097~0.8962ppm으로 나타나 과거에 비해 많은 농도의 농약을 사용하는 것으로 나타났다.

Endosulfan의 검출비는 Table 6과 Fig. 11에 나타난 바와 같이 검출평균비율을 살펴보면 α -endosulfan이 28.5%, β -endosulfan이 23.9%, endosulfan sulfate가 45.9%로 나타났다. Endosulfan은 α -endosulfan, β -endosulfan 2가지의 이성질체가 존재하며 식물체 내에 흡수되면 산화형태인 endosulfan sulfate가 생성되는데 이는 인체 및 포유류에 강한 독성을 나타낸다고 하였다^{12~14}. 본 실험에서는 주로 endosulfan 산화물의 형태인 endosulfan sulfate 형태가 많이 검출되었다. 이는 식물체 표면에 부착되어 있는 양보다 식물체 내에 흡수되어 산화되어 있는 양이 더 많이 잔재할 수 있다는 것이 입증되었다. Endosulfan은 잔류성이 크고 지용성이기 때문에 체내 지방조직에 축적되며 분자적으로 안정화되어서 화학적, 생물학적으로 쉽게 분해되지 않는다. 또한 중독증상으로는 포유류에서 중추신경과 말초신경장애 등의 증세가 나타나며 효소의 합성이나 내분비계의 기능장애에 의한 신진대사의 이상 등이 생긴다^{12~15}.

이상의 결과에 의하면 현재 내분비계 장애물질로 분류되고 있는 endosulfan과 chlorothalonil이 국내 유통 중인 채소류에서 잔류허용기준치 이상으로 검출되는 것으로 판명되었다. 이는 내분비계 장애물질이 우리 생활에 어느 정도 노출되었는지를 시사해 볼 수 있었다. 또한 endosulfan sulfate가 α -endosulfan과 β -endosulfan보다 많은 양이 검출되어 식물체 표면에 부착되어 있는 양보다 식물체 내에 흡수되어 잔재하는 농약에 대한 연구가 이루어져야 할 것이며, 향후 이에 대한 대책을 수립하고, 농산물관련 재배, 생산, 저장, 유통 및 소비자에 대한 홍보가 필요하다고 여겨지며 이에 대한 정책 연구가 요구된다.

요 약

2000년 7월부터 2000년 10월까지 경기도 지역에 유통 중인 17종의 농산물 397건에 대해 안전성을 확보하고 보건위생상 위해를 예방하기 위한 기초자료로 활용하기 위하여 유기염소계 13종을 GC/ECD와 GC/MSD에 의하여 분석한 결과, 농산물 397건 중 endosulfan이 31건(7.8%) 검출되었으며 chlorothalonil이 4건(1.0%) 검출되었다. 농약의 검출범위는 endosulfan의 경우 상추는 3.7437~0.0488ppm, 시금치 2.1902~0.1423ppm, 아욱 2.4909~0.0786ppm과 겨자잎에서 3.2333~0.3997ppm이었다. Chlorothalonil은 상추에서 5.8097ppm과 시금치에서 0.8962ppm이었다. 잔류허용 기준을 초과하는 농산물은 endosulfan이 5건(1.8%)이었으며 chlorothalonil은 1건(0.3%)이었다. Endosulfan은 산화물 형태인 endosulfan sulfate(45.9%)가 α -endosulfan(28.5%), β -endosulfan(23.9%)보다 높게 나타나, 농약이 식물체 표면에 부착되어 있는 양보다 식물체 내에 흡수되어 있는 양이 더 많이 잔재할 수 있다는 것이 입증되었다.

참고문헌

1. U. S. EPA, Research Plane for Endocrine Distruptors. (1998).
2. Colborn, T., Dumanoski, D. and Peterson J. : Myers., Our Stolen Future. (1997).
3. Bitman, J., Cecil, H. C., Harris, S. J. and Fries, G. F. : Estrogenicity activity of o, p-DDT in the mammalian uterus and avian oviduct. *Science*, 162, 371~372 (1968).
4. FLY, D. M. and Toone, C. K. : DDT-induced feminization of gull embryos. *Science*, 213, 922~924 (1981).
5. Fly, M. : Reproductive effects in birds exposed to pesticides and industrial chemicals. *Environ. Health Perspect.* 103, Suppl. 7, 165~171(1995).
6. Kelce, W. R., Stone, C. R., Laws, S. C., Gray L. E. Jr, Kemppainen, J. A. and Wilson, E. M. : Persistent DDT metabolite p, p'-DDE is a potent androgen receptor antagonist. *Nature*, 375, 581~585(1995).
7. Laws S. C., Carey, S. A., Hart, D. W. and Cooper, R. L. : Lindane does not alter the estrogen receptor or the estrogen-dependent induction of progesteron receptors in sexually immature or ovariectomized adults rats. *Toxicol.* 92, 127~142(1994).
8. Joe, T. : Mutiresidue Pesticide Screen, California Department of Food and Agriculture, Division of Inspection Services, Chemistry Laboratory Services Branch, Pesticide Residue Program.

9. 식품의약품안전청 : 식품공전, 문영사(2000).
 10. 이동우, 윤재홍, 장기봉 : 농산물중 유기염소계 농약의 잔류수준. *한국환경농학회지*, 17(3), 205~210(1998).
 11. 심태흠, 유미정, 신인철, 김기철, 이태준, 한규석, 이장균 : 농산물중 농약잔류량에 관한 조사. *강원도보건환경연구원보*, 7, 67~70(1996).
 12. Goebel, H., Gorbach, S., Knauf, W., Rimpau, R. H. and Huttenbach, H. : Properties, effects, residues, and analytics of the insecticide endosulfan. *Residue. Rev.*, 82, 1~174(1982).
 13. Singh, P. P., Singh, R. B. and Kalra, R. L. : Fate and interconversion of endosulfan I, II and sulfate on gram crop in subtropical environment. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 47, 711~716(1991).
 14. Reddy, A. N., Venugopal, N. B. R. K. and Reddy, S. L. N. : Effect of endosulfan of endosulfan 35 EC on ATPase in the tissue of a freshwater field crab, *Barytelphusa guerini*. *Bull. Env iron. Contam. Toxicol.*, 48, 216~222(1992).
 15. Rajeswari, K. : Effect of low concentrations of endosulfan on certain metabolic aspects of crab. Ph. D. Thesis, Sri Venkateswara Univ., India.(1989).
 16. 내분비계장애물질의 이해와 대응. 국립환경연구원(1999).
 17. 일본내분비계장애물질 연구발표회 요약번역집. 식품의약품안전청(1999).
 18. 내분비계장애물질에 대한 연구계획과 대처방안. 식품의약품안전청(1998).
-
- (2001년 9월 21일 접수)