

## 시설재배 토양 중 내분비계장애 추정농약의 잔류 모니터링 및 지하수 용탈 가능성

노현호 · 이광현 · 이재윤 · 박효경 · 이은영<sup>1</sup> · 홍수명<sup>2</sup> · 박영순<sup>3</sup> · 경기성\*

충북대학교 농업생명환경대학 환경생명화학과, <sup>1</sup>(주)동부한농 동부기술원 농생명연구소,

<sup>2</sup>농촌진흥청 국립농업과학원 농산물안전성부, <sup>3</sup>(재)금산국제인삼약초연구소

(2011년 11월 7일 접수, 2011년 11월 30일 수리)

## Monitoring of Endocrine Disruptor-suspected Pesticide Residues in Greenhouse Soils and Evaluation of Their Leachability to Groundwater

Hyun Ho Noh, Kwang Hun Lee, Jae Yun Lee, Hyo Kyung Park, Eun Young Lee<sup>1</sup>, Su Myung Hong<sup>2</sup>, Young Soon Park<sup>3</sup> and Kee Sung Kyung\*

Department of Environmental and Biological Chemistry, College of Agriculture, Life and Environmental Sciences, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, <sup>1</sup>AgroLife Research Institute, Dongbu Advanced Research Institute, Dongbu Hannog Co., Ltd., Daejeon 305-708, <sup>2</sup>Department of Agro-Food Safety, National Academy of Agricultural Science, Suwon 441-707, <sup>3</sup>International Ginseng and Herb Research Institute, Geumsan 312-804

### Abstract

This study was carried out to survey the residual characteristics of endocrine disruptor (ED)-suspected pesticides in greenhouse soils and assess their leachabilities to groundwater. Greenhouse soils were collected from 40 sites of greenhouse in 2008 in Korea. Sixteen ED-suspected pesticides which had been using in Korea, such as alachlor, benomyl, carbaryl, cypermethrin, 2,4-D, dicofol, endosulfan, fenvalerate, malathion, mancozeb, metribuzin, metiram, methomyl, parathion, trifluralin, and vinclozolin, in the soils, were analyzed by chromatographic methods using GLC-ECD and HPLC-DAD/FLD. Limits of detection (LODs) of the test pesticides ranged from 0.0004 to 0.005 mg/kg. Recoveries of the target pesticides from soil ranged from 72.69 to 115.28%. Four pesticides including cypermethrin were detected in the range of from 0.001 to 2.019 mg/kg, representing that their detection rate from greenhouse soils was 37.5%. The highest detection rate was observed from endosulfan which was detected from 16 site soils of the total samples, indicating that endosulfan is persistent in soil because of its very low mobility and high adsorption characteristics in soil. Based on the groundwater ubiquity scores (GUSs) of the pesticides detected from greenhouse soils, most of them have little possibilities of groundwater contamination except the fungicide vinclozolin with some leaching potential because of high water solubility and very low soil adsorption property.

**Key words** Endocrine disruptor-suspected pesticide, pesticide residue, GUS, greenhouse soil

## 서론

농약은 고품질의 농산물을 생산하고 단위면적당 생산량을

증가시켜 과거 식량 문제 해결에 크게 이바지하였다(노 등, 2010). 하지만 살포한 농약이 토양이나 농산물에 잔류하여 인간에게 악영향을 끼치는 양면성을 가지고 있다. 특히 내분비계장애추정농약(endocrine disruptor-suspected pesticide)의 경우 농산물에 잔류 또는 생물농축 등으로 인체에 유입되

\*연락처 : Tel. +82-43-261-2562, Fax. +82-43-271-5921

E-mail: kskyung@cbnu.ac.kr

면 인체의 호르몬 분비 및 분해를 방해하여 내분비계를 교란시키므로 결국 인간에게 악영향을 끼칠 가능성이 있다(김 등, 2007; 이 등, 2007).

내분비계장애추정농약 중 하나인 DDT는 농업에 있어서 없어서는 안 되는 기적의 살충제로 널리 사용되었지만 1962년 Rachel Carson의 소설 '침묵의 봄(Silent Spring)'에서 농약을 포함한 화학물질들로 인하여 인류가 위협당할 수 있다고 경고하면서 세계적인 파장을 불러 일으켰다. 실제로 농약을 접촉할 기회가 거의 없는 에스키모인의 체내에서 DDT가 발견되었으며, 원인이 분명하지 않은 암이나 생식이상 등이 발견된 야생동물의 사체에서도 DDT가 발견되었다(손, 1998). 이후 1969년에 일본에서 처음으로 DDT의 제조가 금지되었고, 1972년에는 미국에서도 사용금지가 결정되면서 기적의 살충제에서 죽음의 묘약으로 바뀌게 되었다.

내분비계장애물질(endocrine disruptors, EDs)은 생체내로 유입되어 호르몬의 분비 및 분해를 방해하고 생체호르몬이 들어가야 할 자리를 차지하여 면역체계에 교란을 일으킬 가능성이 있는 화학물질을 말하는데 이것은 기형 유발, 야생동물의 암컷화 현상, 여성의 유방암 그리고 남성의 정자수를 감소시키는 피해를 일으킬 수 있다(최 등, 2002; 이 등, 2003; 문 등, 2004). 하지만 내분비계장애물질이 생물에 미치는 영향에 대해서는 아직 명확하지 않고 그 영향을 추정할 뿐이다. 따라서 국제적으로 합의된 내분비계장애물질의 목록은 없으며, 국가별로 그 목록도 차이가 있다.

미국 환경보호청(Environmental Protection Agency, EPA)는 60종의 내분비계장애물질 중 27종을 내분비계장애추정농약으로 분류하였고 세계야생동물보호기금(World Wildlife Fund, WWF)에서는 총 126종 중 86종을 내분비계장애추정농약으로 분류하였으며, 일본에서는 총 150종 중 78종을 내분비계장애추정농약으로 분류하였다. 우리나라는 과거 WWF에서 분류한 목록에 근거하여 67종을 선정하였고 그 중 농약의 수는 40종이며, 이 중 현재 사용중인 농약은 alachlor 등 17종 농약이다(과학기술부, 2002; 장 등, 2010).

또한 세계 각국 및 국제기구에서 내분비계장애추정물질에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 미국 EPA는 EDs 연구의 효율성을 위하여 내분비계장애물질 검색 및 시험 자문위원회(Endocrine Disruptor Screening and Testing Advisory Committee, EDSTAC)를 구성하여 내분비계장애추정물질이 인간 및 생태계에 미치는 영향, 시험법 확립 및 독성 영향 평가에 대한 자문과 86,000종의 화학물질을 기존 독성연구결과를 근거하여 분류한 후 우선순위를 선정하였으며, 독성 검색 프로그램을 1998년에 완성하였다(과학기술부, 2002). 국제경제

협력개발기구(Organization for Economic Cooperation and Development, OECD)는 내분비계장애추정물질을 동정하고 분석하기 위하여 회원국 중에서 연구기관을 선정하여 시험법을 표준화하는 연구를 계획하였으며, 우리나라도 자궁비대반응시험 및 성선비대반응시험에 참여하고 있다(문 등, 2004).

우리나라에서는 식품의약품안전청에서 2000년부터 내분비계장애물질연구를 진행하여 매년 연구보고서를 발행하고 있으며, 각 시도 보건환경연구원에서도 매년 농산물에 대하여 내분비계장애추정농약 모니터링을 실시하고 있다. 또한 환경부의 주관으로 1999년에 중장기 추진전략에 대한 계획을 수립하여 2008년까지 연구를 수행하였으며, OECD 및 미국 EPA와 협력관계를 유지하며 정보를 교류하고 있다(식품의약품안전청, 2005).

하지만 일반 소비자들은 이러한 연구결과를 전혀 알지 못하고 맹목적으로 고품질의 안전한 식품을 선호하고 있으며, 내분비계장애추정농약을 내분비계장애유발농약으로 단정하고 있다. 그러므로 농산물에 대한 소비자의 막연한 불안감을 해소하기 위하여 농경지와 농산물 중 내분비계장애추정농약의 잔류실태를 지속적으로 조사할 필요가 있다. 따라서 본 연구는 전국 시설재배 토양 중 내분비계장애추정농약의 잔류실태를 조사하고 검출농약의 토양중 이동성을 예측하기 위하여 수행하였다.

## 재료 및 방법

### 시료채취 및 시험농약

시료는 2008년 8월 Table 1에 제시한 바와 같이 전국 40개 지역의 시설재배지에서 40점의 토양을 토양시료채취기로 시설재배지당 7지점에서 채취하여 모두 합하였다. 채취한 시료는 아이스박스에 담아 실험실로 운반하여 2 mm 체로 쳐서 -20°C 냉동고에 보관한 후 분석시료로 사용하였다. 시험농약은 Table 2에 제시한 바와 같이 우리나라에서 사용중인 내분비계장애추정농약 17종 중 fenvalerate의 이성체인 esfenvalerate를 제외한 16종으로 살충제 8종, 살균제 4종, 제초제 4종이었으며, 시험농약의 화학구조식은 Fig. 1과 같다.

### 농약 표준품 및 시약

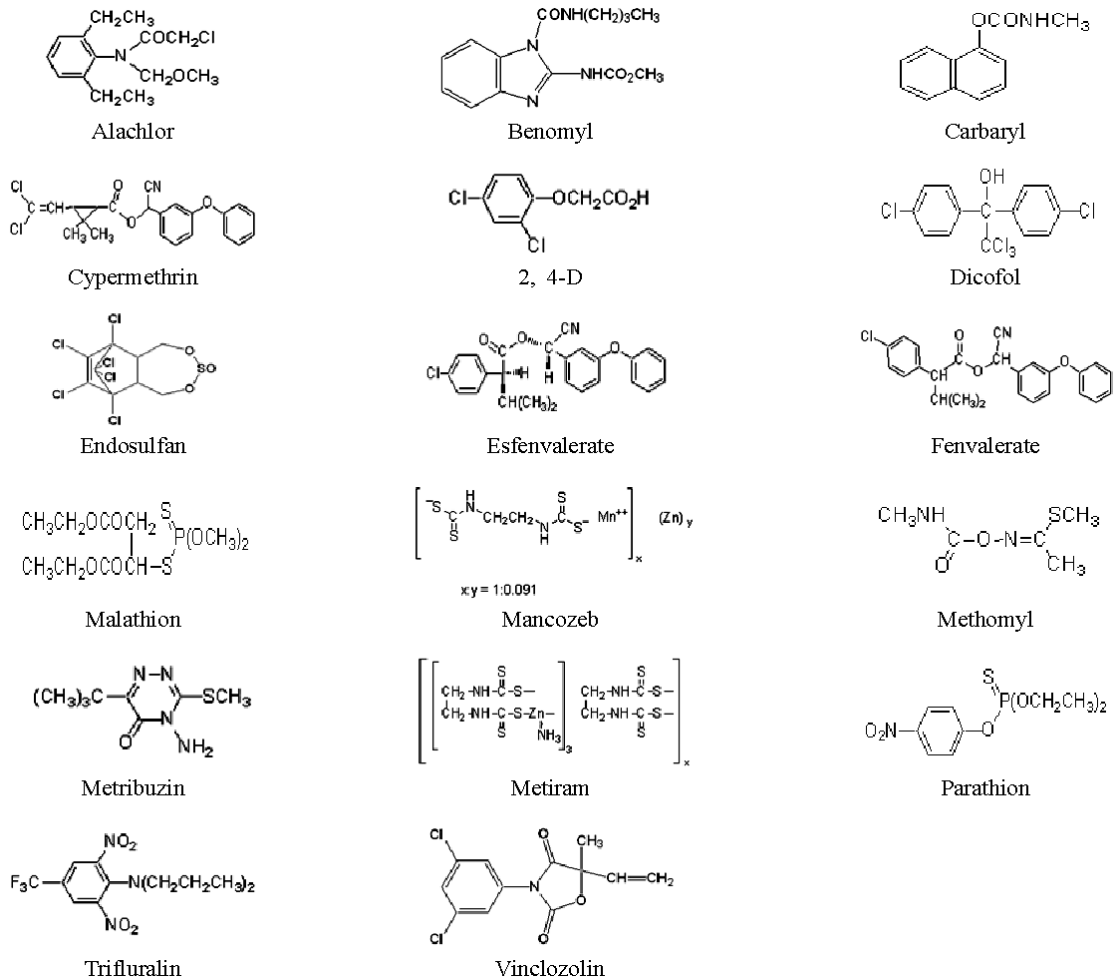
잔류농약 분석을 위한 표준품은 Dr. Ehrenorfer사에서 구입하여 사용하였으며, 시료 전처리 과정 중 사용한 acetone, *n*-hexane, methanol 및 dichloromethane은 GR급을 사용하였고, 기기분석 전 농축 시료를 재용해한 용매인 acetone, methanol 및 acetonitrile은 HPLC급을 사용하였다. Celite

**Table 1.** Sampling areas for the monitoring of endocrine disruptor-suspected pesticide residues in greenhouse soils

	Sampling area
Gyeonggi	Gapyeong, Pocheon, Yangju, Pyeongtaek, Hwaseong
Gangwon	Gangneung, Wonju, Chuncheon, Pyeongchang
Chungnam	Dangjin, Buyeo, Boryeong, Yeongi, Yesan
Chungbuk	Goesan, Boeun, Okcheon, Eumseong, Cheongwon
Jeonam	Gwangju, Naju, Damyang, Gwangyang
Jeonbuk	Namwon, Sunchang, Iksan, Jeonju, Jinan
Gyeongnam	Gimhae, Miryang, Masan, Jinju, Hadong
Gyeongbuk	Gyeongsan, Gunwi, Mungyeong, Yeongju, Uljin
Jeju	Seogwipo, Jeju

**Table 2.** Target endocrine disruptor-suspected pesticides for monitoring in greenhouse soils

Use	Pesticide
Insecticide (8)	Carbaryl, Cypermethrin, Dicofol, Endosulfan, Fenvalerate, Malathion, Methomyl, Parathion
Fungicide (4)	Benomyl, Mancozeb, Metiram, Vinclozolin
Herbicide (4)	2,4-D, Alachlor, Metribuzin, Trifluralin
Total	16



**Fig. 1.** Structural formulas of the target endocrine disruptor-suspected pesticides.

545, NaCl(순도 99.5% 이상)과 무수 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(순도 99% 이상)는 Merck사(독일) 제품을 사용하였으며, Florisil(입도 60-100 mesh)은 Fluka사(미국) 제품을 사용하였다.

### 잔류분석을 위한 시험농약의 그룹화

토양 중 잔류농약은 시험농약의 특성을 고려하여 다성분 동시분석과 개별분석 방법으로 분석하였다. 다성분동시분석 방법으로 분석한 농약은 피크(peak)의 머무름 시간(retention time)이 겹치지 않도록 그룹화하여 표준혼합용액을 조제하였다. 그 외 개별 분석한 농약은 이화학적 특성을 고려하여 분석기기와 검출기를 선택하여 분석하였다.

### 표준용액 조제

가스크로마토그래프-전자포획검출기(gas-liquid chromatograph-electron capture detector, GLC-ECD) 분석대상농약의 표준품을 *n*-hexane:acetone(8:2, v/v) 혼합용매로 용해하여 1,000 mg/L의 stock solution을 조제하였으며, 이 stock solution을 동일 혼합용매로 희석하여 GC 분석용 표준용액으로 사용하였다. 고성능액체크로마토그래프(high performance liquid chromatograph, HPLC) 분석대상농약은 acetonitrile 또는 methanol에 용해하여 1,000 mg/L의 stock solution을 제조하였다. GLC 및 HPLC 분석용 표준 용액을 동일 혼합용매로 희석하여 혼합표준용액을 제조하여 분석용 표준용액으로 사용하였다. 잔류농약 분석 결과 검출된 농약은 해당 농약의 개별 표준용액을 추가로 제조하여 분석 후 정량하였다. 또한 검출된 농약의 잔류량을 정량하기 위한 검출농약의 표준용액은 상기의 방법으로 조제하였다.

### 분석용 시료 조제 및 잔류농약 분석

분석시료는 식품공전의 잔류농약 분석법 실무 해설서(식품

의약품안전평가원, 2009)를 참고하여 잔류농약 분석법을 확립한 후 잔류농약 분석을 위한 시료를 조제하였다.

### GC-ECD 다성분동시 분석 농약

토양 50 g을 300 mL tall beaker에 넣고 acetone 100 mL를 넣고 250 rpm에서 진탕하여 추출한 후 Celite 545(particle size 0.02-0.1 mm, Merck)를 통과시켜 감압 여과하였으며, 50 mL의 acetone으로 용기 및 잔사를 씻어 앞의 여과액과 합하였다. 여과액을 100 mL의 포화식염수와 400 mL의 증류수가 들어있는 1 L 분액여두에 옮기고 50 mL의 dichloromethane을 가한 후 Resipro shaker(SR-2W, Taitec, 일본)를 이용하여 270 rpm에서 5분간 진탕하는 방법으로 2회 분배하였으며, dichloromethane 분배액을 무수황산나트륨으로 탈수하여 35°C에서 감압농축 하였다. 농축한 시료는 130°C에서 5시간 이상 활성화한 Florisil 5 g을 glass column(1 cm I.D. × 22 cm L.)에 건식 충전한 후 약 2 g의 무수황산나트륨을 Florisil 상부에 넣고 50 mL의 *n*-hexane으로 column을 세척하여 안정화 시켰다. 농축시료 잔사를 5 mL의 *n*-hexane으로 녹여 column 상부에 가하여 흘러버리고 5 mL의 *n*-hexane:dichloromethane(80:20, v/v) 혼합용매를 연속하여 흘러버린 후 동일 용매 50 mL로 용출하고, 연속하여 50 mL의 *n*-hexane:dichloromethane: acetonitrile(48.5:50:1.5, v/v/v) 혼합용매로 용출하여 35°C에서 감압 농축하였다. 농축 건조된 시료는 2 mL의 acetone에 재용해한 후 GLC-ECD로 분석하였으며, 분석조건은 Table 3과 같다. 또한 잔류농약 분석 결과 농약으로 추정되는 peak는 gas liquid chromatograph-mass selective detector(GLC-MSD)로 분석하여 재확인하였으며, 분석 조건은 Table 4와 같다.

### HPLC-FLD 다성분동시분석 농약

토양 50 g을 300 mL tall beaker에 넣고 100 mL의 acetone

**Table 3.** Chromatographic conditions of GLC-ECD for the analysis of the ED-suspected pesticide residues in greenhouse soils

Instrument	Gas chromatograph equipped with electron capture detector, Agilent 6890N Network, Agilent, U.S.A.
Column	DB-5, 30 m L. × 0.25 mm I.D., 0.25 μm film thickness
Temperature	Oven: Programmed from 130°C for 2 min to 200°C at a rate of 7°C/min, increased to 220°C at a rate of 2°C/min and hold for 3 min, and increased to 300°C at a rate of 10°C/min and hold for 2 min Injector: 250°C, Detector: 310°C
Flow rate	Carrier (N <sub>2</sub> ) : 1 mL/min Make-up (N <sub>2</sub> ) : 60 mL/min
Split ratio	10:1
Injection vol.	1 μL

**Table 4.** GC-MSD operating conditions for the identification of pesticides detected from greenhouse soils

Instrument	Gas chromatograph equipped with mass selective detector (MSD), Agilent 6890 Network, Agilent, U.S.A.
Column	DB-5MS, 30 m L. × 0.25 mm I.D., 0.25 µm film thickness
Temperature	Oven: Programmed from 80°C for 2 min, increased to 250°C at a rate of 7°C/min, increased to 280°C at a rate of 5°C/min and hold for 20 min, and increased to 300°C at a rate of 10°C/min and hold for 5 min Injector: 250°C Source: 230°C Quad: 120°C Interface: 280°C
Flow rate	Carrier (He) : 1 mL/min
Solvent delay time	3.5 min
Split mode	Splitless
Injection vol.	1 µL

**Table 5.** Conditions of high performance liquid chromatograph-fluorescence detector (HPLC-FLD) for the analysis of the pesticide residues in greenhouse soils

Instrument	Agilent 1200 Series High Performance Liquid Chromatograph, Agilent, U.S.A.
Column	CAPCELL PAK C18, 4.6 mm I.D. × 250 mm L., 5 µm for carbaryl, methomyl Supelcosil™ LC-18-DB, 4.6 mm I.D. × 250 mm L., 5 µm for carbendazim
Detector	Fluorescence detector (FLD)
Wavelength	Ex.:330 nm Em.:466 nm for carbaryl and methomyl Ex.:270 nm Em.:310 nm for carbendazim
Mobile phase	Water:Acetonitrile (65:35, v/v) for carbaryl and methomyl Ionparing solution:methanol:acetonitrile (45:50:5, v/v/v) for carbendazim
Flow rate	1.0 mL/min for carbaryl and methomyl 0.5 mL/min for carbendazim
Injection vol.	10 µL for carbaryl and methomyl 20 µL for carbendazim

를 넣어 250 rpm에서 진탕하여 추출한 후 Celite 545를 통과 시켜 감압 여과하였으며, 50 mL의 acetone으로 용기 및 잔사를 씻어 앞의 여과액과 합하였다. 여과액을 100 mL 포화 식염수와 400 mL의 증류수가 들어있는 1 L 분액여두에 옮기고 50 mL의 dichloromethane을 가한 후 Resipro shaker을 이용하여 270 rpm에서 5분간 진탕하는 방법으로 2회 분배하였으며, dichloromethane 분배액을 무수황산나트륨으로 탈수하여 35°C에서 감압농축 하였다. 농축한 시료는 130°C에서 5시간 이상 활성화한 Florisil 5 g을 glass column(1 cm I.D. × 22 cm L.)에 건식 충전한 후 약 2 g의 무수황산나트륨을 Florisil 상부에 넣고 50 mL의 n-hexane으로 column을 세척하여 안정화 시켰다. 농축시료의 잔사를 5 mL의 n-hexane:dichloromethane(80:20, v/v)으로 녹여 column 상부에 가하여 흘러버린 후 동용매 5 mL로 연속하여 흘렸으며, 50 mL의 n-hexane:dichloromethane:acetonitrile(45:50:5, v/v/v) 혼합용매로 용출하고, 연속해서 50 mL의 dichloromethane:acetonitrile(50:50, v/v)으로 용출하여 35°C에서 감압 농축

하였다. 농축 건조된 시료는 2 mL의 acetonitrile에 재용해한 후 high performance liquid chromatograph-fluorescence detector(HPLC-FLD)를 이용하여 Table 5의 기기분석 조건으로 분석하였다.

**Carbendazim**

토양 50 g을 300 mL tall beaker에 넣고 methanol 100 mL를 넣고 250 rpm에서 진탕하여 추출한 후 Celite 545를 통과시켜 감압 여과하였으며, 50 mL의 methanol으로 용기 및 잔사를 씻어 앞의 여과액과 합하였다. 여과액을 100 mL의 포화식염수와 400 mL의 증류수가 들어있는 1 L 분액여두에 옮기고 50 mL의 dichloromethane을 가한 후 Resipro shaker을 이용하여 270 rpm에서 5분간 진탕하는 방법으로 2회 분배하였다. Dichloromethane 분배액을 무수황산나트륨으로 탈수하여 35°C에서 감압농축 한 후 2 mL의 methanol에 재용해하여 HPLC-FLD로 분석하였으며, 기기분석 조건은 Table 5에 제시하였다.

### Mancozeb과 metiram

시료 20 g을 300 mL tall beaker에 넣고 80 mL의 0.25 M EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid)가 함유된 0.45 M NaOH 수용액(pH 9.5~9.6으로 조정)과 0.5 g의 L-cysteine-HCl을 넣고 250 rpm에서 10분간 진탕한 후 Celite 545를 통과시켜 흡인 여과하였으며, 소량의 추출액으로 용기 및 잔사를 씻어 앞의 여과액과 합하였다. 여과액에 5 mL의 0.41 M tetrabutyl ammonium hydrogen sulfate 수용액과 NaCl 10 g을 넣어 완전히 용해시키고 2 M 염산으로 pH를 약 7.0으로 신속히 조절하여 300 mL 분액 여두에 옮긴 후 30 mL의 0.05 M methyl iodide가 함유되어 있는 dichloromethane:n-hexane (5:5, v/v) 혼합용매를 넣고 Resipro shaker를 이용하여 270 rpm에서 5분간 진탕하는 방법으로 2회 분배하였다. 이 과정을 통하여 mancozeb와 metiram을 methyl 유도체인 methyl *N,N'*-dimethylcarbamate로 전환시켰다. 분배액은 무수 황산 나트륨으로 탈수하여 약 30분간 실온에서 방치하고 20% 1,2-propanediol을 함유한 dichloromethane 5 mL을 넣은 후 30°C 이하에서 감압농축하여 반응을 종료하였다. 농축된 시료는 4 mL의 methanol에 재용해한 후 HPLC-DAD로 분석하였으며, 기기분석 조건은 Table 6에 제시하였다.

### 2,4-D

시료 20 g을 300 mL tall beaker에 넣고 4 N HCl 5 mL과 70% acetone 100 mL를 넣어 250 rpm에서 진탕하여 추출한 후 Celite 545를 통과시켜 감압 여과하였으며, 50 mL의 70% acetone으로 용기 및 잔사를 씻어 앞의 여과액과 합하였다. 여과액을 50 mL의 포화식염수와 400 µL의 4 N HCl이 들어있는 1 L 분액여두에 옮기고 50 mL의 diethyl ether를 가한 후 Resipro shaker를 이용하여 270 rpm에서 5분간 진탕하는 방법으로 2회 분배하였다. Diethyl ether 분배액을 무수황산나트륨으로 탈수하여 35°C에서 감압 농축하였으며, 농축시료의 잔사를 diethyl ether 3 mL로 녹인 후 diazomethane 500 µL

를 첨가하고 30분간 방치하여 methylation하였다. 반응이 종료된 후 질소로 농축하여 2 mL의 diethyl ether로 재용해한 후 GLC-ECD로 분석하였으며, 기기분석 조건은 Table 3과 같다.

### 회수율 시험

16종의 내분비계장애추정 농약의 토양 중 회수율은 충북대학교 부속농장의 시설재배 무처리 토양을 채취하여 각 시험농약 검출한계의 10배와 50배 수준으로 농약을 처리한 후 상기 시료조제 및 분석방법과 동일하게 분석하여 산출하였다.

### 지하수 오염 가능성

농경지 토양에 잔류하는 농약의 지하수 유입 가능성은 토양 잔류성과 흡착성으로 지하수 오염 가능성을 평가하는 방법인 Gustafson(1989)이 제시한 다음의 GUS(groundwater ubiquity score)식을 이용하여 예측하였다.

$$GUS = \log_{10} T1/2 \times (4 - \log_{10} Koc)$$

$$T1/2 = \text{반감기}$$

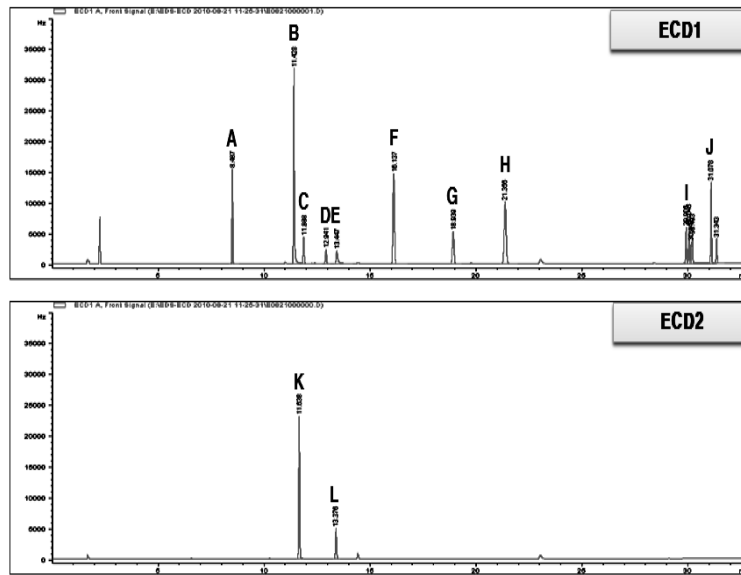
GUS 산출을 위한 토양 중 반감기와 토양 흡착 계수(soil adsorption coefficient, Koc)는 미국 EPA에 농약 기본 정보를 제공하는 OSU(Oregon State University)의 DB(Vogue, 1994; 김 등 2006)와 미국 EPA 위해성 평가 프로그램 중 농약의 기본 정보 DB인 EPI(estimation program interface) Suite ver. 4.0 program (US EPA; 이 등, 2005)을 참고하였다. GUS별 농약의 용탈 가능성에 대한 상대적인 척도는 Gustafson의 분류를 적용하였다(오 등, 2002). 즉, GUS가 1.8 이하이면 토양 중 농약이 지하수로 용탈 될 가능성은 거의 없고, 1.8-2.8이면 용탈 가능성이 있는 것으로 평가하며, 2.8 이상일 경우 토양 중 농약은 지하수로 용탈될 가능성이 높다고 평가하였다.

**Table 6.** Conditions of high performance liquid chromatograph-diode array detector (HPLC-DAD) for the analysis of the pesticide residues in greenhouse soils

Instrument	Agilent 1200 Series High Performance Liquid Chromatograph, Agilent, U.S.A.
Column	Supelcosil™ LC-18-DB, 4.6 mm I.D.× 250 mm L., 5 µm
Detector	Diode array detector (DAD)
Wavelength	272 nm
Mobile phase	Acetonitrile:methanol:water (30:10:60, v/v/v)
Flow rate	1.0 mL/min
Injection vol.	20 µL

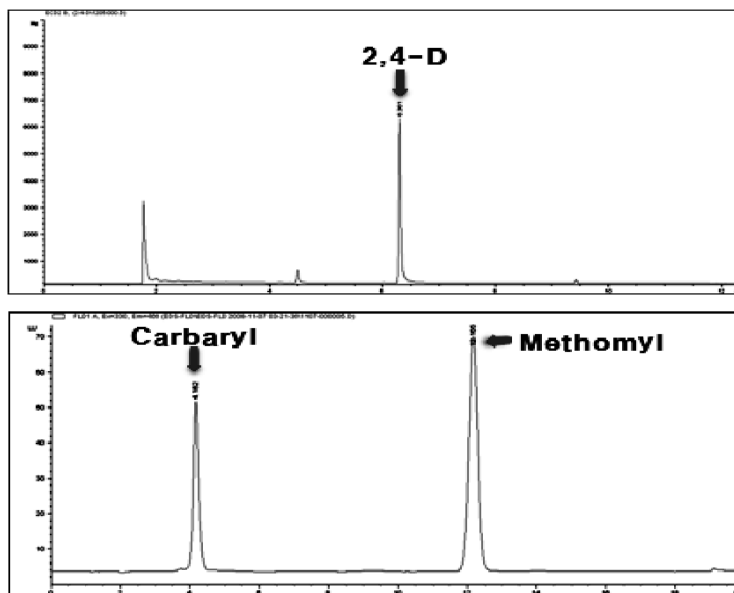
**Table 7.** Grouping of the endocrine disruptor-suspected pesticides by analytical instrument

Analytical method	Instrument and detector	Pesticide
Multiresidue analysis	GLC-ECD	Alachlor, Cypermethrin, Dicofol, Endosulfan, Fenvalerate, Malation, Metribuzin, Parathion, Trifluralin, Vinclozolin
	HPLC-FLD	Carbaryl, Methomyl
Individual analysis	GLC-ECD	2,4-D
	HPLC-DAD	Mancozeb, Metiram
	HPLC-FLD	Carbendazim



**Fig. 2.** Chromatograms of the standard mixtures analyzed with a GC-ECD for the multiresidue analysis of the ED-suspected pesticides in greenhouse soils.

A, Trifluralin; B, Metribuzin; C, Alachlor; D, Malathion; E, Dicofol; F, Endosulfan- $\alpha$ ; G, Endosulfan- $\beta$ ; H, Endosulfan-sulfate; I, Cypermethrin; J, Fenvalerate (esfenvalerate); K, Vinclozolin and L, Parathion.



**Fig. 3.** Chromatograms of the standard pesticides analyzed with an HPLC-DAD/FLD for the multiresidue analysis of the ED-suspected pesticides in greenhouse soils.

## 결과 및 고찰

### 분석대상 농약의 그룹화

분석대상 농약을 다성분동시분석법으로 분석하기 위하여 각각의 시험농약 peak의 retention time이 겹치지 않도록 그룹화하여 분석하였으며, Table 7에 시험 농약의 그룹화 결과를 제시하였다. 또한 다성분동시분석방법이 적용되지 않은 농약은 개별 분석하였으며, 표준물질의 분석 크로마토그램은 Fig. 2와 3에 제시하였다.

### 검출농약의 표준검량선, 검출한계 및 회수율

잔류농약 분석 결과 토양 중 검출된 농약은 표준용액을 희석하여 동일한 조건하에 기기분석한 후 작성한 표준 검량선을 기준으로 잔류량을 산출하였다. 표준 검량선은 Fig. 4에 제시하였고, 표준 검량선의 직선성은 양호하였다. 각 시험농약의 검출한계는 0.0004-0.005 mg/kg이었으며, 회수율은 72.69-115.72%로서 양호하였다(Table 8).

### 농경지 중 내분비계장애 추정 농약 잔류 실태

가평 등 40개 지역의 시설재배 토양 중 내분비계장애 추정 농약을 분석한 결과는 Table 9에 제시한 바와 같이 15점의 시료에서 cypermethrin, endosulfan, fenvalerate, vinclozolin 이 검출되어 37.5%의 검출율을 보였으며, 대표적인 크로마토그램을 Fig. 5에 제시하였다. Cypermethrin은 전북 남원의 오이, 경북 상주의 상추 시설재배 토양 시료에서 검출되었으며, 토양 중 cypermethrin의 잔류량은 각각 0.013과 0.021 mg/kg이었다. 박 등(2009)은 영농지역에서 작물재배 형태에 따른 농약의 잔류성과 유출특성 연구에서 참깨 재배 토양에서 8월과 9월에 채취한 토양 중 cypermethrin이 0.001-0.121 mg/kg 범위로 잔류하였다고 보고하였고, 박 등(2009)은 강원도 고랭지 배추 경작지에서 cypermethrin이 0.034-0.041 mg/kg 범위로 잔류하였다고 보고하였다.

Endosulfan은 12점의 시료에서 검출되어 가장 높은 검출율을 보였고 강원도를 제외한 모든 지역에서 검출되었으며, 시설재배지 중 endosulfan의 잔류량은 0.013-0.056 mg/kg 이었다. 공 등(2001)은 강독 여과지(이룡지구) 토양 및 지하

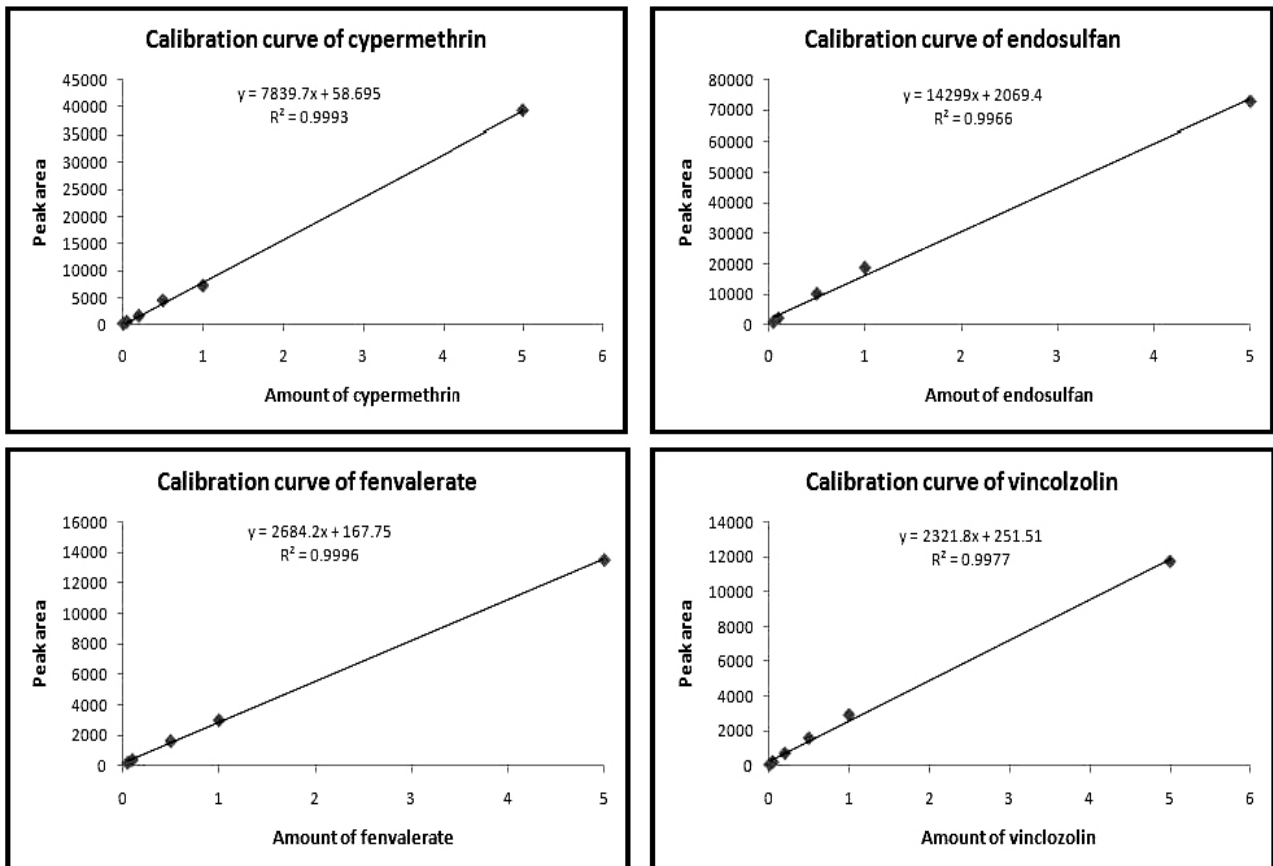


Fig. 4. Calibration curves for the quantitation of the ED-suspected pesticides detected from greenhouse soils.

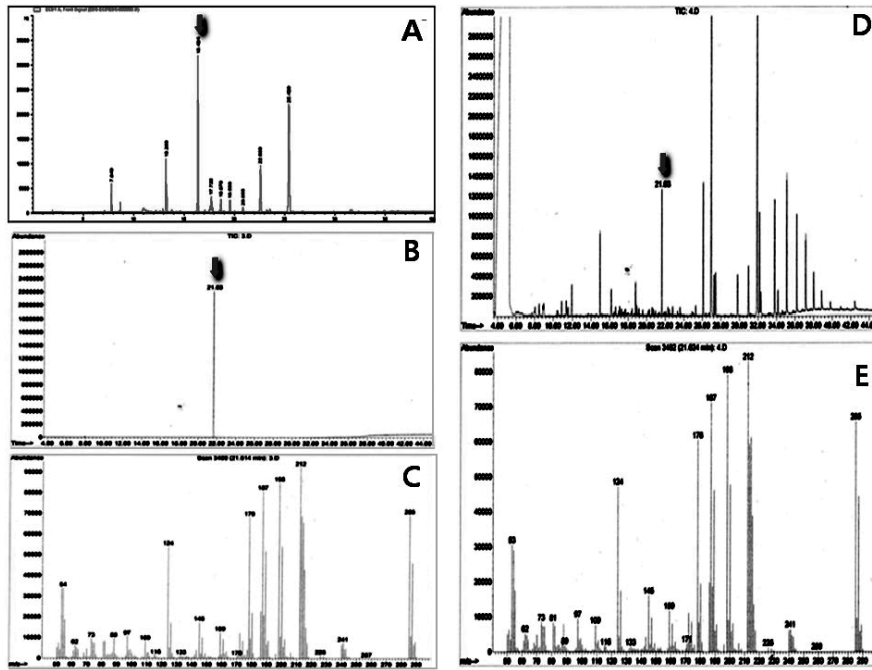


**Table 8.** Recoveries, limits of detection (LODs) and limits of quantitation (LOQs) of the target pesticides in greenhouse soils

Pesticide	Fortification (mg/kg)	Recovery $\pm$ SD (%)	LOD	LOQ
Alachlor	0.004	79.38 $\pm$ 1.68	0.0004	0.0013
	0.02	83.48 $\pm$ 6.20		
Carbaryl	0.02	98.37 $\pm$ 3.57	0.004	0.0132
	0.1	95.64 $\pm$ 4.13		
Benomyl	0.04	88.39 $\pm$ 2.31	0.005	0.0165
	0.2	84.61 $\pm$ 3.38		
Cypermethrin	0.004	108.94 $\pm$ 6.76	0.0004	0.0013
	0.02	111.48 $\pm$ 5.02		
2,4-D	0.004	84.37 $\pm$ 4.15	0.001	0.0033
	0.02	79.68 $\pm$ 1.06		
Dicofol	0.004	96.37 $\pm$ 0.84	0.002	0.0066
	0.02	91.27 $\pm$ 1.27		
Endosulfan	0.004	112.68 $\pm$ 0.49	0.0004	0.0013
	0.02	115.72 $\pm$ 1.17		
Fenvalerate	0.004	102.57 $\pm$ 5.01	0.0004	0.0013
	0.02	99.81 $\pm$ 2.38		
Malathion	0.004	98.56 $\pm$ 3.48	0.0004	0.0013
	0.02	101.26 $\pm$ 1.34		
Mancozeb, Metiram	0.01	72.69 $\pm$ 1.28	0.001	0.0033
	0.05	74.85 $\pm$ 1.64		
Metribuzin	0.004	100.85 $\pm$ 2.51	0.0004	0.0013
	0.02	104.82 $\pm$ 6.18		
Methomyl	0.02	89.64 $\pm$ 6.28	0.002	0.0066
	0.1	86.08 $\pm$ 3.49		
Parathion	0.004	113.75 $\pm$ 1.97	0.0004	0.0013
	0.02	115.28 $\pm$ 4.86		
Trifluralin	0.004	85.39 $\pm$ 5.73	0.0004	0.0013
	0.02	83.64 $\pm$ 1.50		
Vinclozolin	0.004	102.08 $\pm$ 2.07	0.0004	0.0013
	0.02	106.70 $\pm$ 6.19		

**Table 9.** List of ED-suspected pesticides detected from greenhouse soils

Pesticide	Sampling area		Cultivating crop at sampling	Concentration (mg/kg)
Cypermethrin	Jeonbuk	Namwon	Cucumber	0.013
	Gyeongbuk	Sangju	Tomato	0.021
	Gyeonggi	Yangju	Squash	0.019
	Chungnam	Dangjin	Bean	0.013
		Okcheon	Squash	0.015
Chungbuk	Eumseong	Pepper	0.056	
	Boeun	Pepper	0.021	
	Iksan	Pepper	0.022	
Endosulfan	Jeonbuk	Jinan	Pepper	0.017
		Gwangju	Squash	0.014
	Jeonnam	Naju	Chinese cabbage	0.042
		Damyang	Sesame	0.014
	Gyeongbuk	Sangju	Tomato	0.113
Jeju	Seogwipo	Mandarin	0.121	
Fenvalerate	Chungbuk	Boeun	Squash	0.001
		Eumseong	Cucumber	0.014
	Chungbuk	Eumseong	Pepper	0.016
	Jeonnam	Gqangyang	Cucumber	0.014
		Gwangju	Squash	0.015
Vinclozolin	Jeonbuk	Namwon	Cucumber	0.014
		Iksan	Pepper	0.025
		Jinan	Pepper	0.011
	Gyeongnam	Masan	Cucumber	0.014
	Gyeongbuk	Sangju	Tomato	2.019
	Jeju	Jeju	Mandarin	0.020
	Seogwipo	Mandarin	0.121	



**Fig. 5.** Typical GLC-ECD chromatogram including the vinclozolin-suspected peak indicated by arrow (A), total ion chromatogram (TIC, B) and mass spectrum (C) of standard vinclozolin by GC-MSD, and TIC of field sample extract including the vinclozolin-suspected peak indicated by arrow (D) and GC-MSD spectrum of the vinclozolin-suspected peak on D (E).

**Table 10.** Groundwater ubiquity scores (GUSs) of the ED-suspected pesticides detected from greenhouse soils

Pesticide	Log <sub>10</sub> T <sub>1/2</sub> <sup>1)</sup>	Log <sub>10</sub> Koc <sup>2)</sup>	GUS
Cypermethrin	1.4771	5.0000	-1.477
Endosulfan	1.6990	4.0934	-0.159
Fenvalerate	1.5441	3.7243	0.426
Vinclozolin	1.3010	2.0000	2.602

<sup>1)</sup>T<sub>1/2</sub> : half life of pesticide in soil

<sup>2)</sup>Koc : Soil adsorption coefficient

수의 잔류농약 조사 및 모델 농약 생분해특성 연구에서 butachlor 등 18종의 농약이 검출되었는데 그 중 endosulfan이 26%의 검출율을 보여 가장 높은 검출빈도를 보였다고 보고하였다. 윤 등(2008)은 부산지역의 논, 밭 및 과수원 토양을 대상으로 1년간 모니터링한 결과 endosulfan이 매달 검출되었고 평균 잔류량이 0.578 mg/kg이라고 보고하였다. Endosulfan이 검출빈도가 높은 이유는 토양 중 이동성이 낮고 토양과 흡착하기 때문이라고 판단되었다. Fenvalerate는 충북 보은과 음성 시설재배 토양 시료에서 검출되었고 잔류량은 각각 0.001과 0.014 mg/kg이었다. Vinclozolin은 10점의 시료에서 0.011-2.019 mg/kg 수준으로 검출되었다. Vinclozolin이 검출된 10점의 시료 중 영·호남 지역의 7지역 시료에서 검출되어 70%를 차지하였고 이 중 대다수가 오이와 토마토를 재배중인 토양이었다. 이는 이 등(2005)이 남부지역 시설채소 재배 농가

의 농약 사용실태에서 영·호남 지역의 202농가에 대하여 농약 사용 실태를 조사한 결과 오이와 토마토에만 vinclozolin을 사용한다는 보고와 2008년에 전국의 시설재배 토양 152점을 채취하여 다성분동시분석한 결과 endosulfan이 0.003-0.155 mg/kg 범위로 검출되어 가장 높은 38.8%의 검출율을 보였다는 보고(국립농업과학원, 2008)와 유사하였다.

### 지하수 오염 가능성

검출된 농약의 GUSs는 Table 10에 제시하였으며, Gustafson (1989)의 분류기준에 따라 용탈 가능성 여부를 예측하였다. Vinclozolin을 제외한 검출된 농약 모두 용탈 가능성이 낮은 GUS 1.8 이하로써 토양 중 용탈에 따른 지하수 유입 가능성이 매우 낮았으나, vinclozolin은 GUS 2.6으로 토양 중 지하수로 용탈될 가능성이 있는 것으로 예측되었다.

Cypermethrin의 Koc는 100,000으로 토양 흡착성이 크고 수용해도가 0.004 mg/L로 물에는 잘 녹지 않을 뿐만 아니라 GUS가 -1.477로써 지하수로의 유입 가능성은 낮을 것으로 판단되었다. Endosulfan의 Koc는 12,400으로 토양 흡착성이 크고 수용해도가 0.32 mg/L로 낮고 GUS가 -0.159로 용탈에 의한 지하수 오염의 가능성은 낮을 것으로 판단되었다. 이 등(2005)이 보고한 토양 column을 이용한 토성 및 자갈 함량별 농약 이동 특성에서 column에 silty clay loam 토양을 채워 cypermethrin과 endosulfan 표준품 1,000 mg/L를 1 mL 첨가한 후 2 L 간격으로 10 L의 용탈수를 채취하여 분석한 결과 용탈수에서 cypermethrin이 검출되지 않았고, endosulfan은 0.09%만 용탈되었다고 보고하였다.

Fenvalerate의 Koc는 5,300으로 토양 흡착성이 크고 물에 대한 용해도는 각각 0.002 mg/L로 비교적 낮았다. 또한 fenvalerate의 GUS는 0.43이하로 토양 중 fenvalerate는 지하수로 용탈될 가능성은 낮을 것으로 판단되었다.

Vinclozolin의 Koc는 100으로 토양 흡착성이 낮고 물에 대한 용해도가 1,000 mg/L로 높을 뿐만 아니라 GUS가 2.602로 지하수로 용탈될 가능성이 높을 것으로 판단되었다. 그러나 토양 중 vinclozolin은 지하수로 용탈되어 오염의 가능성이 있으나 토양 중 잔류 수준이 낮은 점을 고려하면 지하수 오염 가능성은 매우 낮을 것으로 예측되었다.

### 감사의 글

이 논문은 2008년도 농촌진흥청 연구사업(과제번호: PJ00 5302032011)인 농경지 중 내분비계장애추정농약 오염 실태 조사 결과의 일부이며, 연구비 지원에 감사드립니다.

### >> 인 / 용 / 문 / 헌

Gustafson, D. I. (1989) Groundwater ubiquity score: A simple method for assessing pesticide leachability, Environ. Toxicol. Chem. 8:339-357.  
 Tomlin, C. (2006) The pesticide manual (14th ed.), British Crop Protection Council. UK., pp.252-254, 389-390, 457-458, 1095-1096.  
 Vogue, P. A., E. A, Kerle and J. J, Jenkins. (1994) OSU extension pesticide properties database.  
 US EPA, EPI Suite ver. 4.0 program.

김성단, 김복순, 박성규, 김미선, 조태희, 한창호, 조한빈, 최병현 (2007) 서울시 유통 건조농산물 중의 농약잔류 실태 연구, 한국식품과학회지 39(2):114-121.  
 김찬섭, 이희동, 임양빈, 김정환, 임건재, 오병렬 (2006) 국내등록농약의 용탈 가능성 평가, 농약과학회지 10(4):272-278.  
 공인철, 최은영, 이영득, 김찬섭, 김승현 (2001) 강동여과지(이룡지구) 토양 및 지하수의 잔류농약 조사 및 모델 농약 생분해특성 연구, 대한환경공학회지 23(1):1-11.  
 과학기술부 (2002) 내분비계장애추정물질의 통합적 위해성평가 및 관리시스템연구.  
 국립농업과학원 (2008) 2008년도 국립농업과학원 시험연구사업보고서 (농산물안전성 연구 I).  
 노현호, 강경원, 박영순, 박효경, 이광현, 이재운, 엽경원, 경기성 (2010) 청주지역 유통 농산물 중 잔류농약 모니터링 및 안전성 평가, 농약과학회지 14(1):1-9.  
 문현주, 강태석, 강일현, 김태성, 유성렬, 홍진, 한순영, 최광식 (2004) OECD 내분비계 장애물질 거색시험법 확립에 관한 국제협력연구 및 국제네트워크 구축, 내분비계장애물질연구보고서 6:214-234.  
 박병준, 권오경, 김진경, 김진배, 김진호, 윤순강, 심재한, 홍무기 (2009) 영농지역에서 작물재배 형태에 따른 농약의 잔류성과 유출특성, 한국환경농학회지 28(2):194-201.  
 손동헌 (1998) 빼앗긴 미래 환경호르몬의 공포, 종문화사. pp.141-158.  
 식품의약품안전평가원 (2009) 식품공전 잔류농약 분석법 실무 해설서.  
 식품의약품안전청 (2005) 내분비계장애물질 평가사업 운영 및 DB 구축.  
 윤호철, 박지현, 차경숙, 윤종배, 정재훈, 박준영, 이진열, 김종만, 강정미 (2008) 부산지역 주요 농산물경작지의 농약오염 실태조사 연구 II, 부산광역시 보건환경연구원보 19(1):72-80.  
 이미경, 황재문, 이서래 (2005) 남부지역 시설채소 재배 농가의 농약 사용실태, 농약과학회지 9(4):391-400.  
 오상실, 현해남, 문두길, 정종배 (2002) 제주도 감귤원 토양에서 GUS, RF, AF 지수를 이용한 농약의 용탈잠재성 평가, 한국환경농학회지 21(1):7-16.  
 이광호, 곽인신, 최재천, 전대훈, 김형일, 최병희, 박상욱, 김은경, 이철원 (2003) 식품, 기구 및 용기포장 중 내분비계장애추정물질인 Benzophenol류의 모니터링(II), 내분비계장애물질연구보고서 5:45-56.  
 이상민, 김성수, 박동식, 허장현 (2005) 토양 column을 이용한 토성 및 자갈함량별 농약 이동특성, 농약과학회지 9(4):330-337.  
 이용주, 김균, 김용화 (2005) 농약의 초기위해성평가체계에 관한 연구, 농약과학회지 9(3):214-220.  
 이원재, 성희경, 김무찬, 강창근, 정성운 (2007) 미생물 생태학, 월드 사이언스 132-133.  
 장진섭, 이길봉, 이규성, 김철기, 한영선, 김혜영, 이미연, 고연자, 장승은, 김경애, 송성민, 정동진, 황인규 (2010) 인천시 유통농산물 중 최근 3년간 내분비계 장애 추정 농약의 잔류실태 조사, 인천시보건환경연구원보 12:413-423.  
 최옥경, 김중화, 황선일, 계인숙, 김명길, 정홍래 (2002) 유통농산물 중 내분비계 장애물질 추정농약 사용에 대한 실태조사, 울산광역시보건환경연구원보 15:43-52.

## 시설재배 토양 중 내분비계장애 추정농약의 잔류 모니터링 및 지하수 용탈 가능성

노현호 · 이광현 · 이재윤 · 박효경 · 이은영<sup>1</sup> · 홍수명<sup>2</sup> · 박영순<sup>3</sup> · 경기성\*

충북대학교 농업생명환경대학 환경생명화학과, <sup>1</sup>(주)동부한농 동부기술원 농생명연구소,  
<sup>2</sup>농촌진흥청 국립농업과학원 농산물안전성부, <sup>3</sup>(재)금산국제인삼약초연구소

**요 약** 농경지 중 내분비계장애 추정농약의 잔류 실태를 조사하기 위하여 시설재배 토양을 경기도 가평 등 전국 40개 지역에서 총 40점을 채취하여 현재 우리나라에서 분류한 내분비계장애추정농약 40종 중 등록되어 사용중인 alachlor를 포함한 16종의 농약을 대상으로 GC-ECD 및 HPLC-DAD/FLD를 이용한 다성분동시분석법 및 개별분석법으로 분석하였다. 시험농약의 검출한계는 0.0004-0.005 mg/kg이었으며, 각 시험농약의 회수율 72.69-115.28%의 범위였다. 조사대상 토양 40점 중 16점의 시료에서 cypermethrin 등 4종의 내분비계장애추정농약이 검출되어 37.5%의 검출율을 보였다. 그 중 endosulfina는 12지역에서 검출되어 가장 높은 검출빈도를 보였다. 또한 GUS로 판단할 때 대부분의 검출 농약은 지하수를 오염시킬 가능성이 거의 없었으나 살균제 vinclozolin은 약간의 지하수를 오염시킬 가능성이 있는 것으로 추정되었는데 이는 수용성이 높고 토양 흡착성이 낮은 특성 때문인 것으로 보인다.

**색인어** 내분비계장애 추정농약, 잔류농약, GUS, 시설재배 토양