J. Fd Hyg. Safety
Vol. 24, No. 2, pp. 136~142 (2009)

Journal of Food Hygiene and Safety
Available online at http://www.foodhygiene.or.kr

서울 강북지역 유통 농산물의 내분비계장애 추정농약의 잔류실태(2007)

하광태* · 박성규 · 조태희 · 한창호 · 김성단 · 이경아 · 김시정 · 장정임 · 조한빈 · 최병현
강북농수산물검사소 잔류농약검사팀

Monitoring on Endocrine Disruptors in Commercial Agricultural Products in the Northern Area of Seoul(2007)

Kwang-Tae Ha*, Sung-kyu Park, Tae-hee Cho, Chang-ho Han, Sung-dan Kim, Kyeng-a Lee, Si-jung Kim, Jung-Im Jang, Han-bin Jo and Byung-hyun Choi
Kangbuk Residue pesticide Inspection Team
(Received September 17, 2008/Revised February 20, 2009/Accepted March 3, 2009)

ABSTRACT - This study was carried out to investigate the current status of suspected endocrine disrupting pesticides among the agricultural products in northern area of Seoul in 2007. 3,026 samples was analyzed by multiresidue method. Detected Pesticide in 11 cases were procymidone, endosulfan, chlorothalonil, chlorpyrifos, cyermethrin, fenvalerate, hexaconazole, carbendazim, pendimethalin, permethrin, parathion and exceeded 7 cases of endosulfan, procymidone, carbendazim, chlorothalonil, chlorpyrifos, cypermethrin, fenvalerate in the maximum residue limits(MRLs). Procymidone, endosulfan, chlorothalonil and chlorpyrifos comprised up to 80.5% in detected pesticides. Among the 321 cases of detected agricultural products, 287 cases(89.4%) were vegetables, 25 cases (7.8%) were fruits, Others were 9 cases(2.8%).

Key words: endocrine disrupts, pesticide residues, Maximum residue limits

최근에 사회적 문제가 되는 내분비계 장애물질(Endocrine Disruption Chemicals ; EDCs)이란, 생식호르몬, 갑상선 호르몬 등 체내 생리 작용을 조절하는 각종 호르몬 및 그 분비계동을 변화시켜 어떤 생물체 자체는 물론 그 후대나 집단에 영향을 주는 외인성 화학 물질로 알려져 있으며 이물질들이 체내에서 마치 호르몬과 같이 작용한다[1].

내분비계는 뇌, 난소, 갑상선, 고환 등 분비샘에서 분비, 방출되는 100여 종의 호르몬에 의하여 조절되는데 이들은 혈류를 따라 돌면서 세포 수용체와 결합하여 신체의 발달, 성장, 생식, 행동 등 신체기능을 통제 조절하는 화학적인 전달자 역할을 한다. 이와 같이 호르몬은 강력한 활성물질이므로 이들의 분비 및 기능에 조금이라도 이상이 생기면 생물학적으로 큰 영향을 받는다.

내분비계에서 생산되는 화학적 신호인 호르몬은 구조상 단백질 호르몬(Protein Hormone)과 스테로이드 호르몬(Steriod Hormone)으로 구분되며, 일부 내분비계장애물질은 에스트로젠(Estrogens)이라고 불리는 여성 호르몬 구조와 유사하여 작용기전이 여성호르몬의 작용에 장애를 일으키기 때문에 환경성 에스트로젠(Environmental estrogens)이라고 불리고 있으며, 에스트로젠(Estrogens)과 유사한 행동을 하는 많은 합성 화학 물질들이 특수한 목적으로 상업적으로 생산되거나 부산물로 생성되고 있다[2].

자연 상태에서 잘 분해되지 않고 저농도로 장기간에 걸쳐서 생체에 노출되어 정상호르몬처럼 작용하여 생체내 항상성 유지, 성장, 발육 및 생식기관의 발달 등을 조절할 뿐 아니라 정상호르몬의 생합성 및 대사과정에도 작용하는 것으로 보고되었다[3].

현재 국내에서 사용되는 많은 농약이 내분비계장애물질로 분류되는 바 이에 대한 대응방향 및 대체농약 개발이 절실히 필요하며, 현대의 농업기술의 하나인 유기농법 및 무농약 재배법 등으로 환경호르몬에 대한 대응책을 제시하기도 하나 보다 근본적으로 내분비계 장애를 저감시키기 위해서는 새로운 작용기전, 유전공학 및 화학적 접근방법이 필요하다.

농산물을 대상으로 잔류농약농산물 중 내분비계장애물질 실태에 대하여 고찰하여 보고하고자 한다.

*Correspondence to: Kwang-Tae Ha, Seoul Metropolitan Government Research Institute of Public Health and Environment
Tel: 82-2-968-5096, Fax: 82-2-964-8174
E-mail : hagtl@hanmail.net

재료 및 방법

시료 및 분석농약

2007년도 1월에서 12월까지 서울 강북 지역에서 유통되고 있는 농산물 중 채소류 2,566건, 과실류 155건, 서류 36건, 곡류 30건, 버섯류 118건, 콩류 16건 그리고 기타 18건 등 총 3,026건을 조사 대상 시료로 하여 내분비계장애물질로 추정되는 동시분석이 가능한 41종의 농약(Table

Table 1. The national List of suspected endocrine disrupting pesticides

No	Pesticide	Type	Regulation
1	Alachlor	Herbicides	MEK[1)], EPA[2)], WWF[3)], MHLW[4)]
2	Aldicarb	Insecticides	WWF
3	Aldrin	Insecticides,Fungicides	EPA
4	Benomyl	Fungicides	MEK, WWF, MHLW
5	BHC	Insecticides	MEK, EPA, WWF, MHLW
6	Cabaryl	Insecticides	MEK, WWF, MHLW
7	Carbendarzim	Fungicides	MHLW
8	Chlorthalonil	Fungicides	EPA
9	Chlorpropham	Herbicides	MHLW
10	Chlorpyrifos	Insecticides	EPA
11	Clofentezine	Insecticides	MHLW
12	Cypermethrin	Herbicides	MEK, EPA, WWF, MHLW
13	DDT	Insecticides	MEK, EPA, WWF, MHLW
14	Dichlorvos	Insecticides, Fungicides	MHLW
15	Dicofol	Insecticides, Fungicides	MEK, EPA, WWF, MHLW
16	Dieldrin	Insecticides, Fungicides	MEK, EPA, WWF, MHLW
17	Diflubenzuron	Insecticides	MHLW
18	Dimethoate	Insecticides	MEK
19	Endosulfan	Insecticides	MEK, EPA, WWF, MHLW
20	Endrin	Insecticides	EPA, MHLW
21	Fenoxycarb	Fungicides	MHLW
22	Fenvalerate	Insecticides	MEK, EPA, WWF, MHLW
23	Fluazifop-buthyl	Herbicides	MHLW
24	Heptachlor	Insecticides	MEK, EPA, WWF, MHLW
25	Hexaconazole	Fungicides	WWF
26	Iprodione	Fungicides	MHLW
27	Linuron	Herbicides	MHLW
28	Malathion	Insecticides, Fungicides	MEK, EPA, WWF, MHLW
29	Methomyl	Insecticides	MEK, WWF, MHLW
30	Methoxychlor	Insecticides, Fungicides	MEK, EPA, WWF, MHLW
31	Metolachlor	Herbicides	EPA
32	Metribuzin	Herbicides	MEK, EPA, WWF, MHLW
33	Oryzalin	Fungicides	MHLW
34	Parathion	Insecticides	MEK, EPA, WWF, MHLW
35	Parathion-methyl	Insecticides	WWF
36	Pendimethalin	Herbicides	MHLW
37	Permethrin	Insecticides	MEK, EPA, WWF, MHLW
38	Procymidone	Fungicides	MHLW
39	Simazine	Herbicides	EPA, MHLW
40	Trifluralin	Herbicides	MEK, EPA, WWF, MHLW
41	Vinclozolin	Fungicides	MEK, EPA, WWF, MHLW

[1)]Ministry of Environment (Korea). [2)]Environmental Protection Agency (USA).
[3)]World wildlife Fund. [4)]Ministry of Health, Labour and Welfare (Japan).

1)을 선정하여 농약 잔류량을 실험하였다.

시약 및 기구

농약표준품은 Riedel-deHaen(German), Wako(Japan)사, CHEM SERVICE(U- SA) 그리고 Dr.Ehrenstorfer GmbH (Germany)제품을 사용하였으며, 추출용매는 Wako(USA) 및 JT & Bakers(USA)의 잔류농약 분석용을 사용하였고, 기타 시약 은 특급시약을 사용하였다. 분석기기로는 유기인계와 유기염소계 농약은 autosampler가 장착된 GC-ECD(HP 6890, USA), GC-NPD(HP6890, USA), GC-MSD (HP5973, USA)를 사용하였고, 카바마이트계 농약은 HPLC-UVD(Agilent 1100 Series, USA), HPLC-FLD(Water, USA), LC-MSD(Agilent LC/MSD/SL, USA)로 분석하였다.

실험방법

식품공전에서 사용하고 있는 동시 다성분 시험법[4]에 따라 추출・정제하였고, 표준용액의 조제는 각각의 표준품을 aceton, hexane 또는 methanol에 녹여 100 mg/L정도의 표준 원액을 만들고 이를 희석하여 표준 혼합용액으로 사용하였다. 분석기기 조건은 전보[5]와 동일한 조건으로 분석하였다.

결과 및 고찰

2007년도 1월에서 12월까지 서울 강북 지역에서 유통되고 있는 농산물 3,026건을 대상으로 그 중 내분비계장애물질로 추정되는 동시분석이 가능한 농약 41종을 분석한 결과는 Table 2와 같다.

분석대상 농약 중 검출된 내분비계장애추정농약은 procymidone, endosulfan, chlorothalonil, chlorpyrifos, cypermethrin, fenvalerate, hexaconazole, carbendazim, pendimethalin, permethrin, parathion 등의 11종이었고, 그 중 endosulfan, procymidone, carbendazim, chlorothalonil, chlorpyrifos, cypermethrin, fenvalerate 등 7종이 최대허용잔류기준(MRL:maximum residue limit)을 초과하여 검출된 것으로 나타났다 (Table 2).

전년도도 검출된 carbendazim은 채 등과 김 등[6,7]에서 다양한 농산물에서 검출 되어 지속적인 관리가 필요한 것으로 보고되었다, Carbendazim은 살균제로서 식물의 탄저병, 검은별 무늬병, 잎곰팡이병 등의 예방과 치료에 사용되는 것으로 자체성분 뿐 아니라 치오파네이트, 베노밀 등의 농약성분의 분해에 의해서도 검출이 가능하다. 포유류에서 카벤다짐은 기형형성, 유전적 독성, 생식의 장애 등

Table 2. Frequency of detected and violated pesticides by year

Pesticide	2004(10)		2005(5)		2006(11)		2007	
	No. of detection	No. of violation	No. of detection	No. of violation	No. of detection	No. of violation	No. of detection	No. of violation
BHC			1					
carbendazim					2	2	9	5
Carbaryl					1	1		
Chlorothalonil	7	1	22	3	20	1	29	5
Chlorpyrifos	14	5	15	4	18	1	15	5
Cypermethrin	3		23		16		39	1
Dichlorvos								
Endosulfan	160	8	121	6	78	11	104	11
Fenvalerate			4		10		8	2
Fluazifop-buthyl	1							
Hexaconazole	5	3	7		10	1	6	
Iprodione			2	1				
Methomyl			1					
Parathion	1	1	3	2	1		1	
Pendimethalin	1		6		2		4	
Permethrin							1	
Procymidone	139	4	147	9	184	8	138	8
Simazine					2			
Vinclozolin	8		6	1	8	1		
The total	339	22	358	26	352	26	354	37

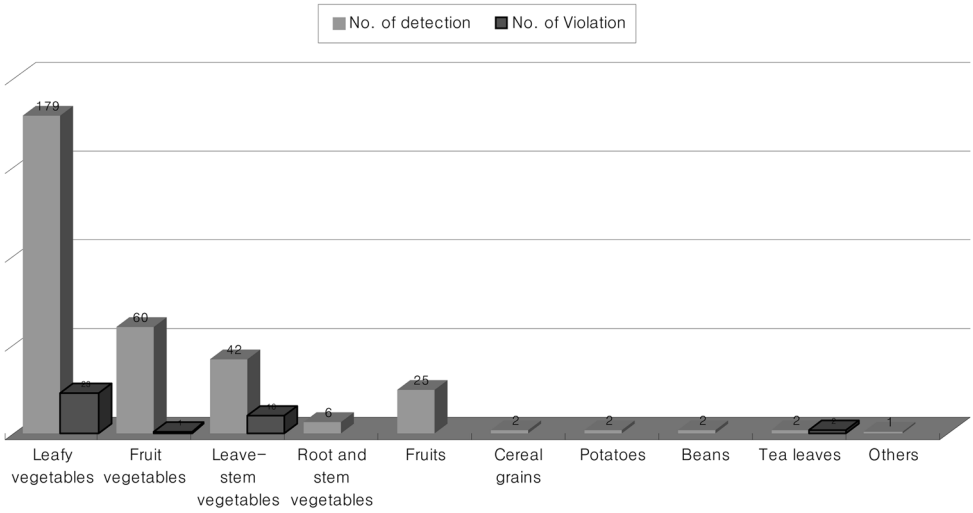

Fig. 1. Cases of suspected endocrine disrupting pesticides detected and violated agriculture products.

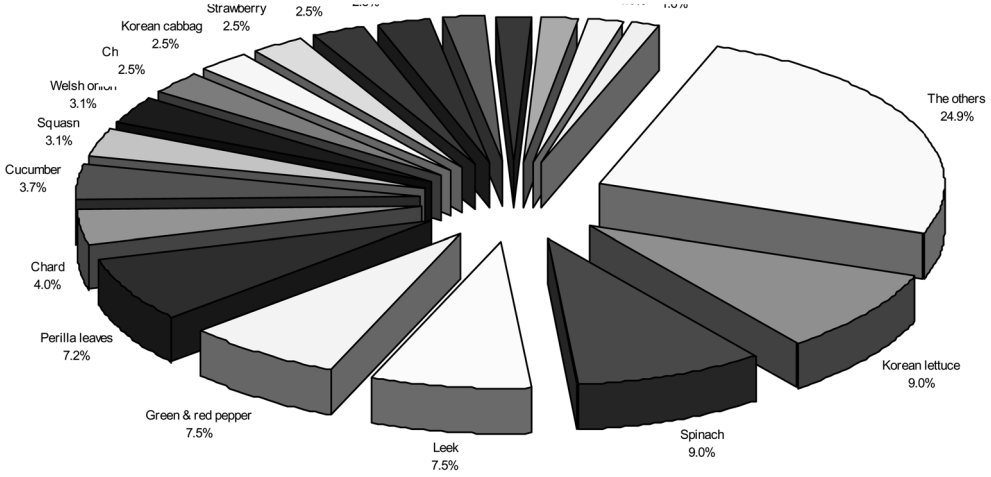

Fig. 2. Percentage of detected endocrine disrupting pesticides in agricultural products.

다양한 독성효과를 나타내며, 만성적 카벤다짐 노출은 갑상선과 부갑상선, 부신에 치명적인 조직학적 손상을 일으킨다. 베노밀의 첫 번째 분해산물인 카벤다짐은 급성경구독성(LD_{50})은 1,500 mg/kg으로 남성 생식계를 제외하고 모든 포유동물에 비교적 독성이 낮은 것으로 알려져 있으나 분화와 성장, 생식 등에 많은 독성효과를 나타내고 있다[8,9].

내분비계장애추정농약의 검출 빈도는 Table 2와 같다. procymidone 138건 (39.0%), endosulfan 104건(29.4%)으로 가장 높은 검출률을 보였으며, cypermethrin 39건(11.0%), chlorothalonil 29건(8.2%), chlorpyrifos 15건(4.2%), carbendazim 9건(2.5%), fenvalerate 8건(2.3%), hexaconazole 6건(1.7%) pendimethalin 4건(1.1%), parathion 1건 (0.3%), permethrin 1건(0.3%) 순으로 나타났다. Procymidone, endosulfan, cypermethrin과 chlorothalonil는 전체 검출농약의 87.6%를 차지하였으며, 이들은 대부분 유기염소계 농약으로 생장기간이 짧은 엽경채류에 사용한다. 살균제로 쓰이는 procymidone의 경우 동절기 하우스등의 시설 내부의 상대적 잔류량은 기온이 높고 일광과 강수량이 많은 하절기 노지의 경우보다 많아서 검출율이 높게 나타난다[12].

농산물 분류별로 본 내분비계장애농약의 검출빈도와 부적합 빈도는 Fig. 1과 같다. 총 농산물 중 321건이 검출 그 중 채소류가 287건, 과실류 25건, 콩류 2건, 곡류 2건, 서류 2건, 차 2건 그리고 기타 2건이 검출되었다. 채소류 중에서는 엽채류 179건으로 가장 많이 검출되었고, 그 중 23건 기준 초과되었고, 과채류 60건 검출되었고, 1건 기준을 초과되었다. 또한 엽경채류 42건 검출되었고, 10건이 기준 초과 되였다.

내분비계장애농약이 검출된 농산물을 백분율로 나타내면 Fig. 2와 같다.

상추와 시금치가 9.0%로 가장 높았고, 고추와 부추가 각

각 7.5%, 깻잎 7.2% 순으로 나타났다. 채소류에서 잔류농약 검출율이 높은 것은 중량에 비해 높은 표면적을 지니는 특성 등에 인한 것으로 보이며, 과실류의 경우는 표면적이 엽채류에 비해 상대적으로 적어 초기 살포시 접촉에 따른 잔류량이 많지 않고, 서서히 성장하므로 생장에 따른 희석효과도 그만큼 크기 때문인 것으로 생각된다.

내분비계장애추정농약 중 2가지 이상의 농약성분이 검출된 농산물은 Table 3과 같다. 검출된 321건의 농산물 중 31건(9.7%)에서 2종 이상의 농약이 검출되었으며, 시금치에서는 3종류 농약이 검출되었다. 두 종류 이상의 농약을 혼합하여 사용 시 독성이 증가 될 수도 있다고 보고되고 있다[13,14].

농산물별로 잔류허용기준을 초과하여 검출된 내분비계장애추정농약은 Table 4와 같다.

총 16품목 36회 허용기준을 초과한 것으로 나타났으며, 그 중에서 부추가 8회로 가장 많았고, 그 다음으로는 시금치 5회, 근대 4회, 열무 3회, 쑥갓, 취나물, 파가 각각 2회 나머지는 1회로 나타났다.

높은 농도로 허용기준을 초과한 농산물은 머위에서 Chloropyrifos가 0.29 mg/kg로 허용농도의 29배가 넘게 검출되었고, 부추에서는 Procymidone이 44.8 mg/kg로 8배가 넘게 검출되었다.

endosulfan은 procymidone과 더불어 총 36회 부적수에서 각각 10회, 9회이었으며. 국내에서는 endosulfan을 내분비계장애물질로 선정하고 있으나, procymidone은 아직까지 내분비계장애물질로 선정하고 있지 않아 향후 이에 대한 연구가 이루어져 이에 대한 대책이 논의 되어야 할 것으로 사료된다.

결 론

2007년도 1월부터 12월까지 서울시 강북지역 유통 농산물 3,026건에 대하여 내분비계장애물질 중 농약 41종을 분석한 결과는 다음과 같다.

1. 분석대상 농약 중 검출된 내분비계장애추정농약은 procymidone, endosulfan, chlorothalonil, chlorpyrifos, cypermethrin, fenvalerate, hexaconazole, carbendazim, pendimethalin, permethrin, parathion 등의 11종이었고, 그 중 endosulfan, procymidone, carbendazim, chlorothalonil, chlorpyrifos, cypermethrin, fenvalerate 등 7종이 최대허용잔류기준(MRL: maximum residue limit)을 초과하였다.

2. 검출된 내분비계장애추정농약들 중 procymidone, endosulfan, chlorothalonil과 chlorpyrifos가 전체 검출농약의 80.5%를 차지하였다.

3. 개별 농산물의 검출 빈도율은 총 61품목 중에서 시금치와 상추가 9.0%로 가장 높았고, 고추, 부추가 각각

Table 3. Overview of agricultural products with multiple pesticide residues

Commodities	No.of finding samples	No. of samples with one or more residue		
		one residue	two residues	three residues
Spinach	29	22	5	2
Korean Lettuce	29	26	3	
Green & Red pepper	24	22	2	
Leek	24	22	2	
Perilla leaves	23	20	3	
Chard	13	13		
Cucumber	12	11	1	
Squash	10	8	2	
Welsh onion	10	9	1	
Chwinamul	8	6	2	
Korean cabbage	8	7	1	
Strawberry	8	8		
Sedum	8	8		
Radish leaves	8	8		
Jujube	6	5		1
Crown daisy	6	6		
Radish	5	5		
Marsh mallow	5	5		
Tomato	5	5		
The others	80	73	7	
Total	321	289	29	3

Table 4. The data of violated pesticides in agricultural products.

Item	No. of agriculture-products	Pesticides	No.of violations	Range of violations(mg/kg)	MRL value(mg/kg)
Leafy vegetables					
Spinach	29	Endosulfan	5	0.3~3.6	0.1
Chard	13	Procymidone	2	5.9, 27.9	5.0
		Carbendazim	1	2.6	1.0
		Cypermethrin	1	1.3	1.0
Perilla leaves	23	Procymidone	2	0.3, 0.3	0.1
		Endosulfan	1	21.3	10.0
Crown daisy	6	Chlorotalonil	1	5.7	5.0
		Endosulfan	1	0.6	0.1
Chwinamul	8	Chloropyrifos	2	0.05	0.01
Rasidh leave	8	Chloropyrifos	1	0.04	0.01
Korean lettuce	29	Carbendazim	1	7.5	5.0
Korea cabbage	8	Chlorotalonil	1	9.7	5.0
Butterbur	1	Chloropyrifos	1	0.29	0.01
Amaranth	2	Chlortalonil	1	3.6	1.0
The others	3	Endosulfan	1	0.5	0.1
		Chloropyrifos	1	0.04	0.01
	130		23		
Leave-stem vegetables					
Leek	24	Procymidone	4	6.8~44.8	5.0
		Carbendazim	3	2.3~9.2	1.0
		Chlorotalonil	1	9.3	1.0
Welsh onion	10	Endosulfan	1	0.7	0.1
		Procymidone	1	0.14	0.05
Fruiting vegetables					
Green & red pepper	24	Endosulfan	1	2.7	1.0
Tea leaves					
Green teas	2	Fenvalerate	2	0.20, 0.23	0.05

7.5%, 깻잎 7.2% 순으로 나타났다.

4. 잔류허용기준을 초과한 농산물은 총 16품목 36건으로 그 중에서 부추가 8회로 가장 많았고, 그 다음으로는 시금치 5회, 근대 4회, 열무 3회, 쑥갓, 취나물, 파가 각각 2회 나머지는 1회로 나타났다.

5. 검출된 321건의 농산물 중 31건(9.7%)에서 2종 이상의 농약이 검출되었으며, 시금치에서는 3종 이상의 내분비계장애추정농약이 검출되었다.

참고문헌

1. David, C., Emily, W. and James, K. S. Endocrine disruptors : Present issues future direction. The quarterly revies of biology, **75**: 243-260(2000).
2. 류채천 : 내분비계장애물질의 개요와 검색법의 고찰. 한국농약과학회지, **6**:135~156, 2002.
3. Kavlock, R.J., Daston, G.P.,DeRosa, D.,Fenner-Crisp, P., Gray, Kaattari, S., Lucier , G. and Luster, M.: Research need for the risk assessment of health and environmental effects of endocrine disruptors. A report of the U.S. EPA -sponsered workshop. Environ. Health Perspect, **104**: 715~740, 1996.
4. 식품안전성청 : 식품공전(별책). 문영사, p263~269, 2005.
5. 조성애외 12인 : 서울 강북지역 유통 농산물의 내분비장애 추정농약 잔류실태 (V). 서울시보건환경연구원, **41**: 160~167, 2005.
6. 채갑용외 25인 : 식품의 농약 잔류실태조사 및 안전성 평가 연구. 식품의약품안 전청연구보고서, **8**:1960~1968, 2004.
7. 채갑용, 김우성, 이선화, 김형수, 김용무, 김홍표 : 국내 유통 농산물중의 잔류농 약 실태조사. 식품의약품안전청연구보고서, **9**: (150~155), 2005.
8. 진정호 : 베노밀과 그 분해산물 카벤다짐, n-butyl isocyanate가 Xenopus laevis 초기 발생에 미치는 독성 효과. 창원

대학교, 2005.
9. 이제봉, 신진섭, 정미혜, 박연기, 강규영 : 살균제 carbendazim이 랫드 간 해독체 계에 미치는 영향, 농약과학회지, **9**:338~346, 2005.
10. 이상미 외 13인 : 서울시 강북지역 유통 농산물 내분비장애 추정농약 잔류실태 (VI). 서울시보건환경연구원, **41**: 127~135, 2004.
11. 조성애 외 11인 : 서울시 강북지역 유통 농산물 중의 내분비계장애 추정농약의 잔류 실태. 서울시보건환경연구원, **42**: 190~197, 2006.
12. 김기유 : 유통채소류의 잔류농약 모니터링. 아주대학교 산업대학, 2003.
13. 양광록, 심재한, 서용택 : 농약 상호간의 협력작용에 의한 잉어의 독성과 해독효 소 활성의 비교. 한국농화학회지, **35**(5):367~374, 1992.
14. 김학성, 오기환 : 독성학. 개신, p262~263, 2001.