

## 한강수계 하천수의 카바메이트계 농약 모니터링(2007~2009)

장제현 · 김정희 · 최재원<sup>†</sup> · 오은정 · 노혜란<sup>1</sup>

한국수자원공사 수돗물분석연구센터, <sup>1</sup>국립환경과학원 한강물환경연구소

### Monitoring of Carbamate Pesticides in Han River Watershed during 2007~2009

Jeheon Jang, Jeonghee Kim, Jaewon Choi<sup>†</sup>, Enujeong Oh, and Hyeran Noh<sup>1</sup>

Water Analysis & Research Center, Korea Water Resources Corporation, Daejeon 306-711, Korea

<sup>1</sup>Han River Environment Research Center, National Institute of Environment Research, Kyonggi 476-820, Korea

Received November 9, 2009/Accepted February 24, 2010

Simultaneous analytical methods for the nine carbamate families such as aldicarb sulfoxide, aldicarb sulfone, oxamyl, methomyl, 3-hydroxy carbofuran, aldicarb, propoxur, carbofuran and carbaryl were optimized using high performance liquid chromatograph with fluorescence detector (HPLC/FLD). All the target compounds including internal standard (4-bromo-3,5-dimethylphenyl-N-methylcarbamate, BDMC) detected within 31 min. Linearity of calibration standards for all compounds between 0.5 and 20 µg/L were above >0.999. The recoveries and the relative standard deviations (RSDs) of spiked samples with 0.5~1.0 µg/L were in the ranges of 83.9~111.3% and 4.8~10.5%, respectively. Method detection limits(MDLs) for nine carbamate and related compounds were 0.07~0.34 µg/L. The optimized method was applied to the surface water samples from Han River during 2007~2009. Carbofuran, methomyl and some family compounds were detected in traceable levels with very low frequencies. Therefore, there seems to be very low exposure risks of carbamate and related pesticides in Han River area.

**Key words:** HPLC, carbamate pesticides, Han River, monitoring

### 1. 서 론

우리나라의 농약 총사용량은 '98년 22.1천 톤에서 '01년 28.2천 톤으로 증가하여 최대 사용량을 보인 후 '08년에 23.0천 톤으로 잠정적으로 감소추세에 있다. 또한 단위면적(ha)당 사용량은 '98년 10.4 kg에서 '01년 이후 약 13 kg 내외수준을 보이고 있으며 '08년은 13.2 kg로서 기후여건이나 병충해 발생 정도 등에 따라 다소 변동이 있었다.<sup>1)</sup> 농약의 역할은 토양에서부터 농작물의 결실에 이르기까지 살균, 살충 등의 작용을 통하여 병충해 피해의 사전예방과 수확물의 저장 중에 발생할 수 있는 손실을 최소화하는 것이다.<sup>2)</sup> 그러나 일부 농약은 화학적으로 안정한 구조를 가지고 있으며 환경

내 잔류성이 매우 클 뿐만 아니라 생체내 축적을 일으켜 생태계에 영향을 미치고 있다.<sup>3)</sup> 농약은 사용목적에 따라 제초제, 살균제, 살충제 등으로 구분되어지며, 성분에 따라서는 유기인계, 유기염소계, 유기수은계, 유기비소계 그리고 카바메이트계 등으로 나뉜다.<sup>4)</sup> 카바메이트계 농약은 N-methyl carbamic acid의 ester로서 살충작용이 선택적이고 비교적 작용범위가 넓고 생체 흡수시 분해가 빠르므로 사람과 가축에 대한 잔류독성은 낮은 편이나<sup>5)</sup> methomyl, thiodicarb 등 일부 카바메이트계 농약은 중앙유발능이 있음이 밝혀졌으며, 돌연변이나 태아독작용, 신경독성을 유발한다고 알려져 있다.<sup>6)</sup> 카바메이트계 농약을 분석하는 방법은 알칼리 가수분해로 형성된 phenol의 monochloroacetyl 화

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

Tel: 82-(0)42-629-2055, Fax: 82-(0)42-629-2079, E-mail: choijw@kwater.or.kr

합물과 2,4-dinitro phenyl ether 화합물을 가스크로마토그래피로 측정하는 방법<sup>7)</sup>, 고성능액체크로마토그래피를 이용하는 방법<sup>8)</sup>, o-phthalaldehyde(OPA) 유도체로서 형광검출기로 검출하는 방법 등이 있다.

본 연구에서는 카바메이트계 농약을 분석하는 다양한 방법 중에서 감도와 선택성, 회수율면에서 가장 우수한 방법으로 알려진 후결림 OPA 유도체화 방법<sup>9)</sup>을 사용하여 국내에서 주로 사용하는 카바메이트계 화합물 9종의 동시분석조건을 최적화 하였다. 또한 카바메이트계 농약에 대한 한강수계 모니터링을 통하여 그 잔류실태를 조사하였다.

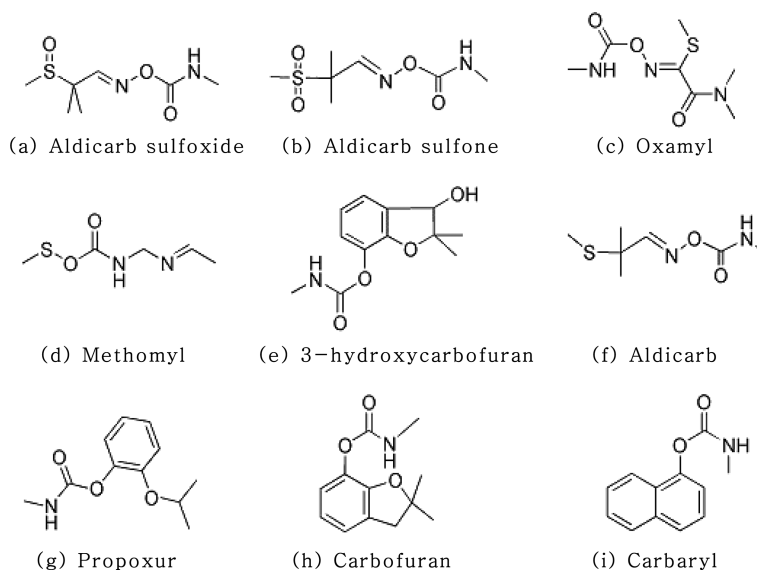
## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 시약 및 표준용액

본 실험에 이용한 카바메이트계 농약은 aldicarb sulfoxide, aldicarb sulfone, oxamyl, methomyl, 3-hydroxycarbofuran, aldicarb, propoxur, carbofuran, carbaryl 등 9종류이고, Accustandard사(New Haven, USA)의 혼합표준물질 100 µg/mL을 사용하였으며 내부 표준용액은 4-bromo-3,5-dimethylphenyl-N-methylcarbamate(BDMC)를 10 µg/mL(Supelco, Bellefonte, USA)을 구입하였다. 대상물질 9종의 물리화학적 특성을 Table 1과 Fig. 1에 요약하였다.

**Table 1.** Physical and chemical properties of carbamate pesticides

Compound	CAS	Molecular formula	Molecular weight	log P (octanol/water)	Water solubility (mg/L @ 25°C)
Aldicarb sulfoxide	1646-87-3	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	206.29	-0.78	2.8E+04
Aldicarb sulfone	1646-88-4	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	222.29	-0.57	1.0E+04
Oxamyl	23135-22-0	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	219.29	-0.48	2.8E+05
Methomyl	16752-77-5	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	162.23	0.6	5.8E+04
3-hydroxycarbofuran	16655-82-6	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>4</sub>	237.26	-	-
Aldicarb	116-06-3	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	190.25	1.13	6030
Propoxur	114-26-1	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub>	209.27	1.52	1860
Carbofuran	1563-66-2	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub>	221.28	2.32	320
Carbaryl	63-25-2	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	201.24	2.36	110



**Fig. 1.** Structures of carbamate pesticides.

**2.2. 분석장비**

본 연구에서 사용한 기기는 액체크로마토그래프(HP 1200, Agilent, California, USA)이며, 펌프는 binary pump(G1312B)를 이용하였고 자동시료주입장치(G1367C)와 형광검출기(G1321A)를 사용하였다. 또한 유도체화 반응을 위하여 Waters(Milford, USA)의 post column reaction module을 이용하였다.

**2.3. 분석방법**

본 실험에서 액체크로마토그래피의 분석조건은 Table 2에 요약한 바와 같으며 이동상 조건은 물과 메탄올로 용매의 기울기 조건을 사용하였다. 전처리 방법은 50 mL 부피플라스크에 샘플 일정량을 채우고 모노클로로

**Table 2.** HPLC/FLD condition for the analysis of carbamate pesticides in water

Parameter	Condition
Column	Waters carbamate analysis C18 (4.6×150 mm, 5 μm)
Injection volume	300 μL
Flow Rate	1.0 mL/min
Stop time	38 min
Post time	5 min
Detector	FLD (Ex 330 nm, Em 465 nm)
Mobile Phase	Water/MeOH, gradient
Post column reactor	Hydrolysis/OPA, 0.3 mL/min

아세트산 완충용액 1.5 mL와 내부표준물질(Supelco, BDMC 10 μg/mL)을 50 μL 주입 후에 50 mL로 채우고 이것을 일정량 여과하여 HPLC/FLD 분석에 사용하였다. 용매기울기 프로그램은 1.1분에서 12%, 26분까지 70%로 용매의 양을 늘리고 26.1분에서 28분까지 100%를 유지하였다. 그리고 28.1분에 용매의 양을 0%로 급격히 줄인 다음 38분까지 안정화 시간을 두었다. 또한 분석에 사용된 컬럼은 Waters사의 carbamate analysis C18를 이용하였으며, 유도체화를 위해 pickering사의 CB 130(NaOH)과 CB 910(OPA)를 사용하였으며, 유량은 0.3 mL/min를 유지하였다.

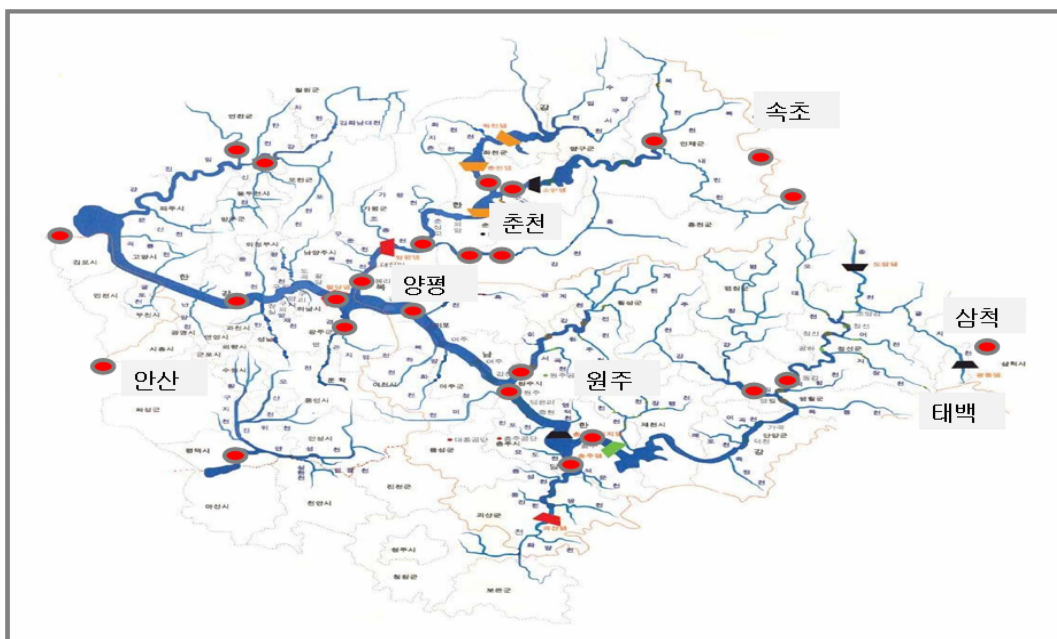
**2.4. 샘플링 지점 및 방법**

본 연구에 사용한 시료의 채수 지점은 Fig. 2와 3에 나타낸 바와 같이 한강 수계 전역에 걸쳐서 중권역의 대표지점(30~31개소)과 배출원을 고려한 지점(24개소)을 고려하여 실시하였으며, 조사 시기는 2007년부터 2009년까지 년 4회 정도의 주기로 실시하였다.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1. 혼합표준물질의 동시분석 및 검량선**

카바메이트 혼합표준물질의 성분 분리의 결과는 Fig. 4에서 보는 바와 같이 9종의 화합물에 대한 분리가 잘



**Fig. 2.** Sampling stations nearby effluent sources in Han River watershed.

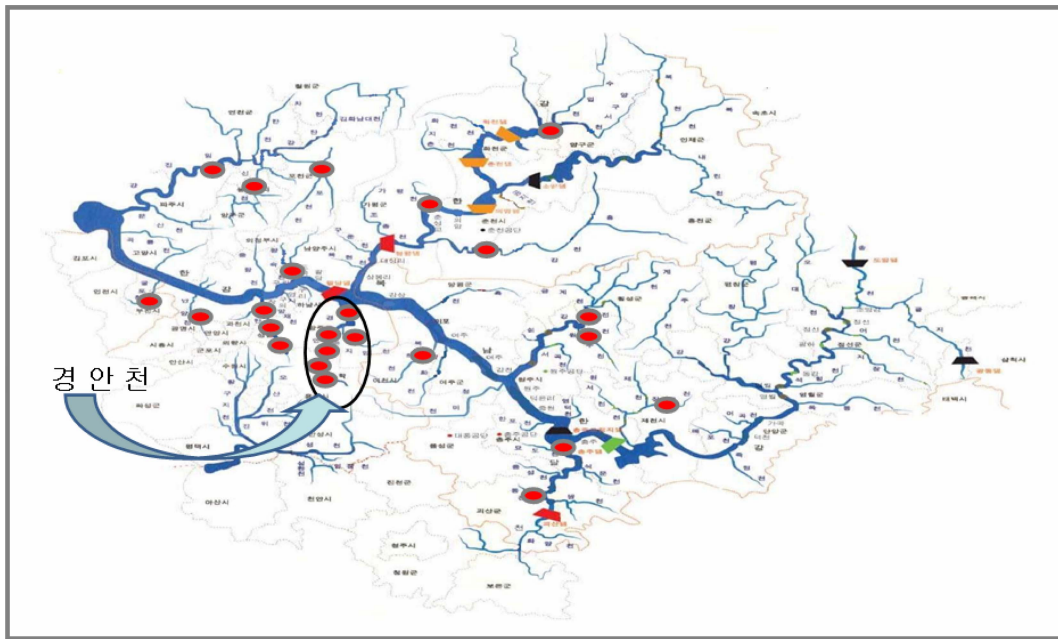


Fig. 3. Regular sampling stations in Han River watershed.

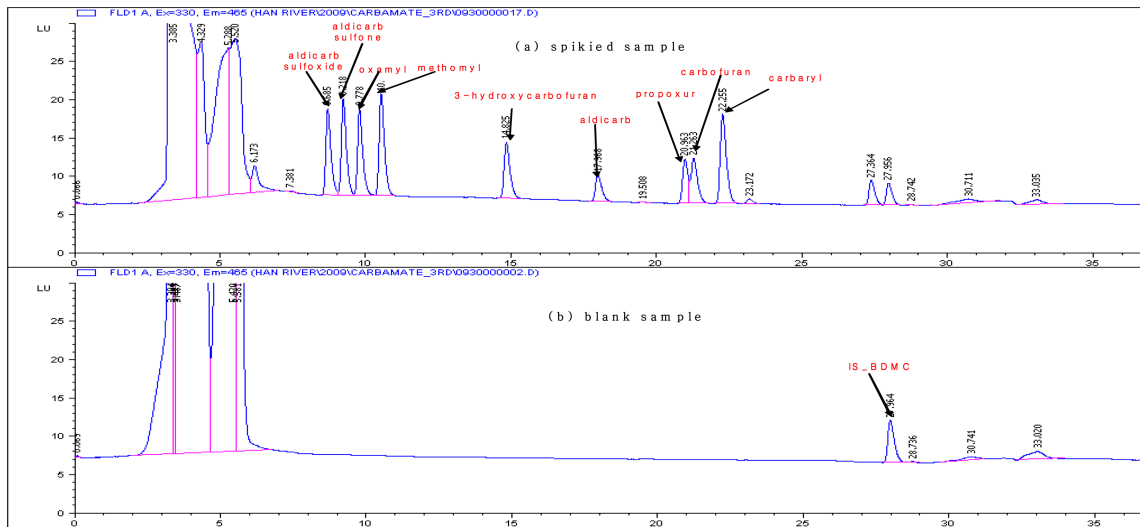


Fig. 4. Typical chromatogram of carbamate mixture (a) mixed sample (b) blank in water.

이루어졌으며, EPA method 531.2에서 언급하는 검출 패턴과 유사한 양식으로 나타났다. 각 표준물질에 대한 검정곡선의 직선성을 0.5~20 µg/L 구간에서 7개 농도 별로 분석한 결과 직선성 계수는 모두 0.999 이상으로 매우 양호한 결과를 얻었다(Table 3).

**3.2. 검출한계 및 회수율 측정**

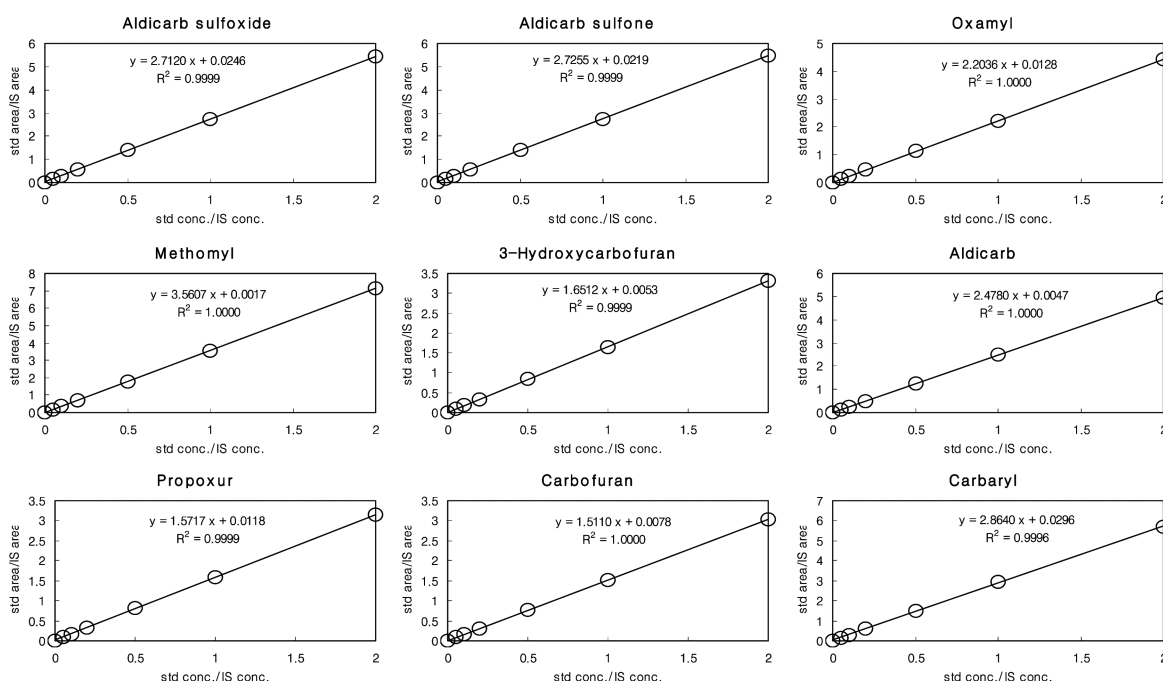
다음으로, 분석방법의 유효성 검증을 위해 검량곡선

구간에서 낮은 농도 범위인 0.5~1.0 µg/L 사이에서 반복 측정을 실시하였다. 증류수 시료 7개에 aldicarb sulfone, aldicarb sulfoxide, methomyl, carbaryl은 0.5 µg/L, oxamyl, 3-hydroxycarbofuran, aldicarb, propoxur, carbofuran은 1.0 µg/L이 되도록 첨가하여 전처리 후 측정을 통해 평균, 표준편차 등을 구하고, 이를 이용하여 검출한계, 정량한계, 상대표준편차 등을 산출하였다. 측정결과는 Table 4에 나타낸 것과 같이 각

**Table 3.** Slope equation and linearity for calibration curves of carbamate mixture

Chemical	Equation	Linearity (r <sup>2</sup> )
Aldicarb sulfoxide	y=2.7255x + 0.0219	0.9999
Aldicarb sulfone	y=2.7120x + 0.0246	0.9999
Oxamyl	y=2.2036x + 0.0128	0.9999
Methomyl	y=3.5607x - 0.0174	0.9998
3-hydroxycarbofuran	y=1.6512x - 0.0045	0.9999
Aldicarb	y=2.4780x - 0.0086	0.9998
Propoxur	y=1.5717x + 0.0118	0.9999
Carbofuran	y=1.5110x + 0.0078	0.9999
Carbaryl	y=2.8640x + 0.0296	0.9996

화합물의 방법검출한계(MDL) 및 정량한계(PQL)은 aldicarb sulfone(0.14 µg/L, 0.46 µg/L), aldicarb sulfoxide(0.17 µg/L, 0.53 µg/L), oxamyl(0.21 µg/L, 0.68 µg/L), methomyl(0.11 µg/L, 0.34 µg/L), 3-hydroxycarbofuran(0.23 µg/L, 0.74 µg/L), aldicarb(0.21 µg/L, 0.66 µg/L), propoxur(0.24 µg/L, 0.75 µg/L), carbofuran(0.34 µg/L, 1.07 µg/L), carbaryl(0.07 µg/L, 0.22 µg/L)이었다. 한편, 정도관리 사례로서 한강하천 시료의 일상 분석 시에 적용한 정도관리를 시료에는 카바메이트계 농약류 혼합 표준용액을 2 µg/L로 첨가하여 시료 개수의 5~10% 비율로 분석을 실시하였으며, Table 5에 나타



**Fig. 5.** Seven point calibration curves of carbamate pesticides for 0.5~20 µg/L.

**Table 4.** Accuracy, precision, MDL and PQL of carbamate mixture

Chemical	Fortified amount (µg/L)	Accuracy (%)	Precision (%)	MDL (µg/L)	PQL (µg/L)
Aldicarb sulfoxide	0.5	100.7	10.5	0.17	0.53
Aldicarb sulfone	0.5	92.7	9.9	0.14	0.46
Oxamyl	1	111.3	6.0	0.21	0.68
Methomyl	0.5	111.1	6.1	0.11	0.34
3-hydroxycarbofuran	1	108.2	6.9	0.23	0.75
Aldicarb	1	83.9	7.8	0.21	0.66
Propoxur	1	102.5	7.4	0.24	0.75
Carbofuran	1	105.1	10.2	0.34	1.07
Carbaryl	0.5	90.2	4.8	0.07	0.22

※MDL: SD\*t = SD\*3.14 (n=7, 1-α=0.99), PQL: SD\*10(Ref : Standard methods 20th edition, 1030C Method detection level), SD: Standard Deviation, MDL: Method Detection Limit, PQL: Practical Quantitation Limit

**Table 5.** Recovery and standard deviation of fortified QC sample (n=6)

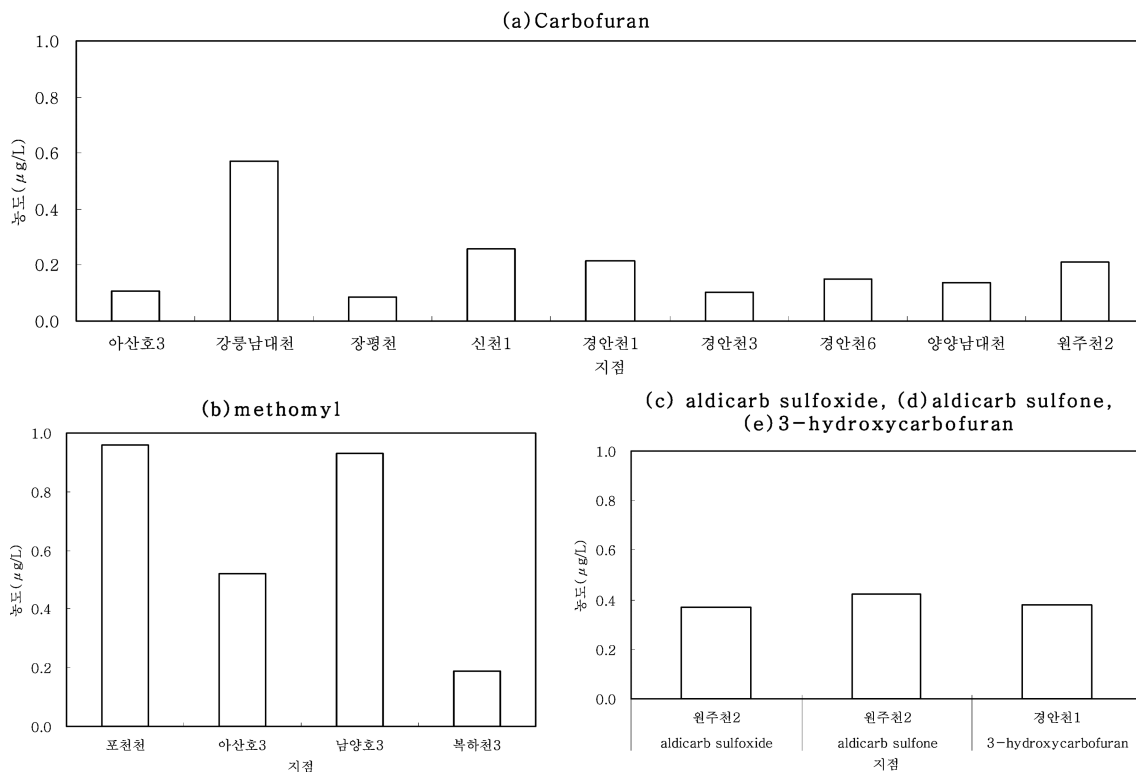
Compound	Fortification level (µg/L)	Measured Average (µg/L)	Recovery (%)	Standard Deviation
Aldicarb sulfoxide	2	2.03	102	0.08
Aldicarb sulfone	2	1.99	100	0.05
Oxamyl	2	2.00	100	0.04
Methomyl	2	2.03	102	0.04
3-hydroxycarbofuran	2	1.98	99	0.08
Aldicarb	2	1.82	91	0.12
Propoxur	2	2.02	101	0.08
Carbofuran	2	1.95	98	0.08
Carbaryl	2	2.02	101	0.06

넨 바와 같이 우수한 표준편차와 99~102% 사이의 회수율을 얻었다. 따라서 본 연구에서 최적화된 카바메이트계 화합물에 대한 동시분석방법은 낮은 검출한계와 함께 안정성이 우수한 것으로 판단하였다.

### 3.3. 한강수계 하천수에 대한 적용 결과

본 연구에서 최적화된 카바메이트계 화합물에 대한

동시분석조건을 한강수계 잠정관리 유해물질 실태조사에 적용하였다. 시료는 2.4에서 서술한 바와 같이 한강 유역의 수계별 중권역 대표지점과 배출원을 고려한 지점 총 55개 지점을 대상으로 카바메이트계 농약류 중 9종에 대하여 조사를 수행하였다. 그 결과 Fig. 6에서 보는 바와 같이 검출한계와 정량한계 사이에서 검출된 화합물은 aldicarb sulfoxide 0.37 µg/L, aldicarb sulfone



**Fig. 6.** Cumulative occurrences of carbamate pesticides in Han River for 2007~2009. (a) carbofuran, (b) methomyl, (c) aldicarb sulfoxide, (d) aldicarb sulfone, (e) 3-hydroxycarbofuran.

0.42 µg/L, methomyl 0.19~0.96 µg/L, 3-hydroxycarbofuran 0.38 µg/L이었다. Carbofuran은 낮은 농도였으나 대상화합물 중에서는 가장 높은 검출률을 보였으며 검출 범위는 0.084~0.57 µg/L로 검출되었고, 그 외 oxamyl, aldicarb, propoxur, carbaryl은 모든 시료에서 방법검출한계 이하였다.

전반적으로 2007년부터 2009년까지 3년 동안 한강수계의 카바메이트계 농약을 모니터링한 결과 검출된 지점은 배출원을 고려한 지점에서 38%(9/24)로서 중권역 대표수계 지점 16%(5/31) 보다 다소 높게 나타났으나 대상 물질이 농약임을 고려하면 배출원과의 관련성은 없는 것으로 판단되며 입자분포 등 시료중의 유기물 특성에 의한 영향을 배제할 수 없다.

#### 4. 결 론

카바메이트계 농약 9종에 대한 HPLC/FLD 분석법을 최적화하고 3년간 한강수계 조사 정점에 대한 모니터링을 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫째, 대상 화합물 9종에 대한 HPLC/FLD 분석 조건을 정립하고 0.5~20 µg/L 구간의 검정곡선을 검토한 결과, 모든 화합물에 대한 직선성이 0.999 이상으로 매우 양호하였으며 검출한계 부근의 반복 첨가 실험결과 0.07~0.34 µg/L의 방법검출한계였으며 이 때의 회수율 및 상대표준편차는 각각 83.9~111.3%, 4.8~10.5%인 것으로 나타났다. 따라서 본 방법은 하천수의 카바메이트계 농약류 분석에 적합한 것으로 판단하였다.

둘째, 9종의 카바메이트계 농약에 대해 한강수계 실태조사를 3년간 수행한 결과, oxamyl, aldicarb, propoxur, carbaryl은 검출되지 않았고, 그 외의 화합물은 검출된 경우라도 methomyl과 carbofuran을 제외하면 검출한계와 정량한계 사이에서 검출된 사례였으며 농

약사용 시기에 채수한 시료까지 포함된 조사임을 고려하면 대상 물질의 한강수계 오염도는 매우 미미한 것으로 확인되었다. 따라서 향후에 농약 사용량의 추이에 따른 모니터링이 필요할 것으로 판단된다.

#### 감사의 글

이 논문은 국립환경과학원 한강물환경연구소의 한강수계 환경기초조사사업의 연구비 지원으로 이루어진 결과로서 이에 감사를 표합니다.

#### 참고문헌

1. 한국작물보호협회, 농림수산식품부 친환경농업팀, 2009.
2. 김정환, 식품과 농약(I)-농약의 중요성과 종류, *Safe Food*, 2007, 2, 48-52.
3. R. Nagal and R. Loskill, Bioaccumulation in Aquatic system, 1991, 7-12.
4. 김미경, 윤선종, 김동규, 봉영훈, 김희진, 장정희, 정갑수, 우리나라 폐사 야생조류에서의 농약분석, *대한수의학회지*, 2008, 48(2), 131-137.
5. Miyamoto, J., Takimoto, Y. and Ohnisi, J., Multiresidue analytical method for N-methylcarbamate insecticides, *J. Pesticides Sci.*, 1978, 3, 119-127.
6. 유홍일, 이해근, 전성환, 농약잔류분석법, *동화기술*, 1991, 119-127.
7. 이해근, 최용순, 최규열, 과일 및 야채의 carbamate계 농약의 잔류량, *한국식품위생학회지*, 1987, 2, 3-8.
8. Cochrane, W. P. and Lanoutte, M., High pressure liquid chromatographic determination of aldicarb, aldicarb sulfoxide, and aldicarb sulfone in potatoes, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 1981, 64, 724-728.
9. Krause, R. T., Liquid chromatographic determination of N-methyl carbamate insecticides and metabolites in crop. I. Collaborative study, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 1985, 68, 726-733.