

낙동강수계의 유기염소계 농약류 잔류특성과 위해성 평가

박노진¹ · 옥곤^{1†} · 허성남² · 임영경² · 이재관²

¹부경대학교 환경대기과학과, 대학원 지구환경공학과, 다이옥신연구센터, ²국립환경과학원 낙동강물환경연구소

Persistent Characteristics and Risk Assessment of Organic Chlorinated Pesticides in the Nakdong River Basin

No-Jin Park¹, Gon Ok^{1†}, Seong-Nam Heo², Young-Kyong Lim², and Jae-Kwan Lee²

¹Department of Environmental Atmospheric Sciences, Graduate School of Earth Environmental Engineering & Dioxin Research Center, Pukyong National University, Busan 608-737, Korea

²Nakdong River Environment Research Center, National Institute of Environmental Research, Goryeong 717-873, Korea

Received September 16, 2012/Revised September 28, 2012/Accepted September 30, 2012

Five organic chlorinated pesticides (OCPs) were monitored for the water samples in the Nakdong river basin. Samples were collected from the 33 representative points and the 5 industrial complex discharge points over 6 sampling events. Heptachlor and trans-heptachlor epoxide were not detected for all samples while dieldrin was detected once at the first sampling event. The measured concentrations of hexachlorobenzene and cis-heptachlor epoxide for the representative sites ranged from N.D to 0.0057 ng/L and from N.D to 0.078 ng/L, respectively. The levels of hexachlorobenzene and cis-heptachlor epoxide were N.D to 0.173 ng/L and N.D to 0.134 ng/L, respectively. It seems like that risk at the monitored level of organic chlorinated pesticide was not serious. However, the maximum concentration of cis-heptachlor epoxide exceeded the water quality criteria (WQC) of U.S EPA. The average concentrations of organic chlorinated pesticides for the industrial complex discharge points were relatively higher than those for the representative sites of the Nakdong river, however, the risk by industrial OCP discharge seems also not serious.

Key words: organic chlorinated pesticides, water quality criteria, risk assessments

1. 서 론

인간의 활동에 의해 발생하는 환경오염물질은 물속에 존재하여 음용 또는 수영, 낚시, 수상 레저 등과 같은 활동을 통해 흡입 또는 접촉에 의해 인간에게 직접적인 피해를 줄 뿐 아니라 수중 생태계에도 큰 영향을 준다. 특히 낙동강 수계는 산업이 발달하고 인구가 집중된 지역으로 환경오염이 심각하고 낙동강 폐놀 사건, 그리고 최근의 1,4-다이옥산 사건과 같은 유기화학물질에 의한 오염사고가 자주 발생하는 지역 중의 하나이다. 그러나 낙동강 수계에는 여러 지점이 상수원 취수 지역으로 사용되고 있기 때문에 환경과 보건학적인 측면에서 생활안전성의 문제에 대하여 민감한 지역이다.

최근 수질개선의 노력으로 낙동강 수계의 미량 유해 화학물질 오염은 개선 추세에 있는 것으로 보고되고 있다²⁾. 특히 이러한 오염물질이 상수 처리 후에도 잔류될 경우 안전한 먹는 물 공급에 심각한 차질을 초래할 수 있다.

따라서, 미량 유해화학 물질들에 대한 낙동강 수계에 서의 지속적인 모니터링은 안전한 먹는 물 공급원의 확보 및 관리를 위하여 필요하며, 낙동강을 상수원으로 사용하는 사람들에게 미치는 영향에 대한 위해성 평가를 통한 안전성 규명의 노력도 매우 중요한 일이다.

최근 국제적인 환경문제로 지적되고 있는 잔류성 유기오염물질(POPs; Persistent organic pollutants)은 독성, 생물 농축성, 잔류성 및 장거리 이동성(long-range

[†]To whom correspondence should be addressed.

Tel: 82-51-629-6641, Fax: 82-51-626-9635, E-mail: gonok@pknu.ac.kr

transport)의 물리·화학적 특성을 가지며, 인간을 비롯한 생태계에 생식작용, 성장, 면역기능의 저하 및 암 유발 등 위해성이 큰 물질로 보고되어 있다^{24,25)}.

전 세계적으로 POPs의 생산과 사용에 관한 금지·제한을 다룬 스톡홀름 협약이 2004년에 발효되었고, PCDDs, PCDFs, PCBs, Hexachlorobenzene, Aldrin, dieldrin, endrin, mirex, Heptachlor, Chlorodane, DDT, Toxaphene 등의 12개의 화학물질이 관리대상물질로 선정되었다. 또한, 2009년 스위스 제노바에서 열린 제 5차 스톡홀름 협약 당국자 회의에서 α -HCH, β -HCH, HBB, Chlorodecone, PeCB, Lindane, Tetra-BDE, Penta-BDE, Hexa-BDE, PFOS의 9가지 화학물질이 추가되어 21개의 화학물질로 확대되었다⁸⁾.

특히 유기염소계 농약류는 지난 수십 년간 저렴한 가격과 우수한 살충효과 때문에 전 세계에서 광범위하게 사용되어 왔다²⁶⁾. 국내에서는 1969년에 농약관리법이 개정되어 “유독성 농약의 영업 및 사용 시 허가”를 받도록 함으로써 농산물 피해방지를 최우선으로 하던 농약관리방침이 클로르데인, DDT 등 독성 및 생물 농축성이 강한 농약의 무분별한 사용을 방지하는 등의 인간의 건강을 염려하는 방향으로 전화되면서 POPs의 관리가 시작되었다.

본 연구는 낙동강수계(본류, 지천, 공단배수) 잠정관리 유해물질에 대한 실태조사를 실시하여, 잠정관리 유해물질 조사, 거동특성 파악 및 영향인자 조사, 생태독성 평가 및 위해성 평가 가이드라인 개발, 수질환경기준 예비 항목 및 설정(안) 제시를 위한 기초자료 제공 및 대상 유해물질에 대한 인체준거치를 산출하여 위해성을 평가하고, 수질환경기준 예비항목 설정에 활용 할 수 있는 기초 자료를 확보하기 위한 목적으로 수행되었다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시료채취

본 연구의 조사는 낙동강 중권역 대표지점 33개 지점 및 공단배수 5개 지점을 포함하여 총 38개 지점을 대상으로 하였고, 조사지점의 정보를 Table 1과 2에 나타내었다. 본 연구를 위하여 시료채취는 2010년부터 2011년까지 연 3회에 걸쳐 총 6회 실시하였다. 시료채취는 하천의 중앙부위에서 채수하였고, 공단배수는 최종방류구의 중앙부근 수심 30 cm 정도의 위치에서 채취하여 대표성을 유지할 수 있도록 하여 침전물의 영

향을 최소화하였다.

본 연구의 주요 분석대상 항목으로는 유기염소계 농약류 중 Hexachlorobenzene, Dieldrin, Heptachlor, cis-Heptachlor epoxide, trans-Heptachlor epoxide 5개 항목을 조사하였다.

2.2. 전처리

Dieldrin, Hexachlorobenzene, Heptachlor, cis-Heptachlor epoxide, trans-Heptachlor epoxide를 분석물질로 하였다. 추출 및 정제 방법은 잔류성유기오염물질 공정시험기준에 따라 실시하였다⁷⁾. 시료 2 L를 취하여 정제용 내부표준물질(ES-5465, CIL)과 염화나트륨 30 g을 첨가하였다. n-hexane 용매 200 mL로 액액 추출을 2회 실시하였다. 추출용액은 무수황산나트륨을 첨가하여 수분을 제거한 후 정제용 시료로 하였다. 정제용 florisil column(15 mm(F)×300 mm(L))은 하부에 소량의 quartz wool, 2 g의 무수황산나트륨, 10 g activated florisil, 2 g 무수황산나트륨 순으로 충전하였다. Florisil은 습식으로 칼럼에 주입하고, 5% diethylether/n-hexane(5:95) 100 mL로 예비 세정을 한 후, 추출용액 시료를 컬럼 상부 표면에 조심스럽게 주입 처리하였다. 시료 주입 후 다시 5% diethylether/n-hexane(5:95) 100 mL로 용매를 용출한 후 20% diethylether/n-hexane(20:80) 100 mL 용매를 용출하여 실린지 첨가용 내부표준물질(EC-5350, CIL)을 첨가하여 농축한 뒤 최종분석용 시료로 하였다.

2.3. 기기분석

Agilent-6890 고분해능 가스크로마토그래프(high resolution gas chromatography, HRGC)와 JMS 700D 고분해능 질량분석계(high resolution mass spectroscopy, HRMS)를 사용하여 분석하였다. 분리 칼럼은 Ultra-2 column(50 m×0.2 mm×0.33 μ m)을 사용하였으며, 시료는 260°C의 injection temperature에서 splitless mode로 주입하였다. Oven temperature program은 50°C(0.3 min) → 20°C/min → 200°C → 2.5°C/min → 280°C(2.2 min)으로 설정하였다. Mass spectra의 ionization mode는 electron ionization(EI) mode이었고, ionization energy는 35 eV, ion source temperature는 300°C, resolution은 10,000에서 선택적 이온 검출법(selected ion monitoring, SIM)과 첨가된 내부표준물질과 실제 시료의 크로마토그램 피크 면적과의 상대반응계수(relative response factor, RRF)를 구하여

Table 1. Representative sampling points in the Nakdong river basin

Water system	Names	Investigation points	NO.	
Nak-dong river	Andong 1	(Youngrak bridge) seonggokdong andong city	1	
	Banbyencheon 2-1	(Yoeungjeong bridge) yoengsangdong andong city	2	
	Yeocheon-1	(Samgang bridge) samgangri peuhngyangmyean yaechongun kyeongbuk	3	
	Daeseongcheon 3-1	(Seongjeo bridge) hyangseokri yeonggungmyean kyeongbuk	4	
	Younggang 2-1	malwuongri youngsunmyeon kyeongbuk	5	
	Byeongseongcheon-1	seungcheonwon byeongseongdong sangju city	6	
	Sangju 2	(Jungdong bridge) ganmuldong sangju city	7	
	Wicheon 6	(Wumul bridge) wumulri jungdongmyeon sangju city	8	
	Sangok	(Ilseon bridge) saenggokri seonsaneup gumi city	9	
	Gamcheon 2-1	(Namsan bridge) wonri seonsaneup gumi city	10	
	Dalseong	jukgokdong dasamyeon dalseonggun daegu city	11	
	Kumhogang 6	(Gangchang bridge) pahodong dalseogu daegu city	12	
	Whoicheon 2-1	gaekgiri wugokmyean goryeonggun kyeongbuk	13	
	Daeam-1	(Wugok bridge) daeamri gujimyean daegu city	14	
	Whoanggang 1-1	Daeyari namhamyeon geochanggun kyeongnam	15	
	Whoanggang 5	(Cheongdeok bridge) samhakri cheongdeokmyean hapcheongon kyeongnam	16	
	Nak-dong river system	Youngsan	(Bakjin bridge) youngsanri namjieup changsyonggun kyeongnam	17
		Gyeonhogang 2	(Mukgok bridge) mukgokri danseongmyean sancheonggun kyeongnam	18
		Namgang 4-1	jangamri daesanmyeon hamangun kyeongnam	19
		Samrangjin	(Samrahgjin bridge) songjiri sanrangjineup milyang city	20
		Milyanggang 3	(Sansang bridge) whaseongri samrangjineup milyang city	21
		Gupo	(Gupo bridge) gupodong bukgu pusan city	22
Hyeongsan river	Hyeongsangang 4	(Yeonil bridge) sangdodong namgu pohang city	23	
Taewhoa river	Hagseong	(Hakseong bridge) sansandong namgu ulsan city	24	
Others	Whoiyagang 3	(Sangwhoi bridge) sampyeongri onsaneup euljugun ulsan city	25	
	Suyounggang 5	(Milrak bridge) suyongdong suyonggu pusan city	26	
	Woangpicheon	(Susan bridge) susanri geunnammyeon uljingun kyeongbuk	27	
	Youngdeok	(Youngdeok bridge) namsandong youngdeokgun kyeongbuk	28	
	Daejongcheon	(Gugil bridge) gugilri yangbukmyeon kyeongju city	29	
	Gonyangcheon	daejinri gonyangmyeon sacheon city	30	
	Namhae bongcheon	(Iphyeon bridge) sorsori namhaeup namhaegun kyeongnam	31	
	Yeonchocheon-1	(Yeuncho bridge) dagongri yeonchomyeon geojae city	32	
	Jinjeoncheon	(Jincheon bridge) oseori jincjeonmyeon masan city	33	

Table 2. Sampling points for industrial complex discharge

Water system	River	Name of industrial complex	Investigation points	NO.
Nak-dong river system	Nak-dong river	Gumi industrial complex	Gumi facilities management cooperation environmental protection agency discharge point	34
		Seongseo industrial complex	Seongseo waste water disposal plant discharge point	35
		Yangsan industrial complex	Waste water terminal disposal plant discharge point	36
		Daegu 3 industrial complex	Dalseo river sewage treatment plant discharge point	37
		Jinju industrial complex	Waste water terminal disposal discharge point	38

정성/정량하였다.

2.4. 정도관리(QA/QC)

데이터의 신뢰성을 확보하기 위해서 잔류성유기오염 물질 공정시험기준에 근거하여 정도보증 및 정도관리를 수행하였다. 현장 바탕시료 및 유리 기구류 바탕시료 및 실험실 바탕시료의 분석을 수행하여 검출여부를 확인하였으며, 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(limit of quantification)를 산출하여 정량한계 이하의 시료는 “N.D.”(not detected)로 나타내었다. 각각의 물질별 방법검출한계는 hexchlorobenzene: 0.007 ng/L, Dieldrin: 0.007 ng/L, cis-heptachlor epoxide: 0.004 ng/L, trans-heptachlor epoxide: 0.013 ng/L, heptachlor: 0.006 ng/L로 산출되었다. 정제용 내부 표준물질의 회수율은 모든 시료에서 공정시험기준 (50~120%)을 만족하였다.

2.5. 위해성 평가

위해성 평가를 위해 인체준거치 산출을 하였다. 인체 준거치 산출 방법은 “Methodology for Deriving Ambient Water Quality Criteria for the Protection of Human Health”¹³⁾에 근거하여 미국환경보호청의 발암·비발암 영향 수식을 사용하였고, 대상 항목별 발암·비발암 영향 수식 적용은 IRIS(Integrated Risk Information System)의 발암등급과 산출 관련 인자(발암계수, 비발암 참고치)의 유무에 따라 차등 적용하였다. 인체 건강성 기준 계산에 사용되는 성인의 평균체중은 70 kg, 물의 섭취량은 미국 EPA 기준에서 사용하는 2 L를 기본 값으로 사용하였다.

그리고, 한국인의 1인 1일 물고기 섭취량은 내수면 어업 생산량을 기본으로 한 2005년 조사된 연령별 인구수 자료를 이용하여 계산된 0.002 kg/day를 사용하였다⁵⁾. 다음에 발암성과 비발암성에 대한 인체준거치 산출 방법을 나타내었다.

1) 발암성 물질의 경우

$$WQC_{(water+organism)} = \frac{10^{-6} \times 70 \text{ kg} \times 1000 \text{ } \mu\text{g}/\text{mg}}{q1[\text{kg}\cdot\text{g}/\text{mg}] \times (2\text{L}/\text{d} + (0.002 \text{ kg}/\text{d} \times \text{BCF}[\text{L}/\text{kg}]))}$$

$$WQC_{(organism \text{ only})} = \frac{10^{-6} \times 70 \text{ kg} \times 1000 \text{ } \mu\text{g}/\text{mg}}{q1[\text{kg}\cdot\text{g}/\text{mg}] \times (0.002 \text{ kg}/\text{d} \times \text{BCF}[\text{L}/\text{kg}])}$$

2) 비 발암성 물질의 경우

$$WQC_{(water+organism)} = \frac{RfD[\text{mg}/\text{kg}\cdot\text{d}] \times 70 \text{ kg} \times 1000 \text{ } \mu\text{g}/\text{mg}}{2\text{L}/\text{d} + (0.002 \text{ kg}/\text{d} \times \text{BCF}[\text{L}/\text{kg}])}$$

$$WQC_{(organism \text{ only})} = \frac{RfD[\text{mg}/\text{kg}\cdot\text{d}] \times 70 \text{ kg} \times 1000 \text{ } \mu\text{g}/\text{mg}}{0.002 \text{ kg}/\text{d} \times \text{BCF}[\text{L}/\text{kg}]}$$

- ※ q1 : Cancer potency factor (kg-d/mg)
- BCF : Bioconcentration factor (L/kg)
- RfD : Reference dose (mg/kg-d)
- WQC : Water quality criteria (μg/L)

3. 결과 및 고찰

3.1. 낙동강 수계지점의 유기염소계 농약류의 농도 수준 및 분포특성

낙동강 수계지점의 유기염소계 농약류 5개 항목(hexachlorobenzene, dieldrin, heptachlor, cis-heptachlor epoxide, trans-heptachlor epoxide)의 조사결과 heptachlor, trans-heptachlor epoxide는 검출되지 않았고, dieldrin은 1차 조사에서만 검출되었다.

본 조사결과 hexachlorobenzene, cis-Heptachlor epoxide는 대부분의 지점에서 검출되는 주요 화학종으로 확인되었다. 낙동강 수계의 각 조사 지점에서의 유기염소계 농약류의 지점별 농도 수준을 Fig. 1에 나타내었다.

Hexachlorobenzene의 경우 검출농도 수준은 1차 조사에서는 N.D.~0.044 ng/L, 2차에서 N.D.~0.028 ng/L, 3차에서 N.D.~0.029 ng/L, 4차에서 0.011~0.047 ng/L, 5차 조사에서는 검출이 되지 않았고, 6차에서 N.D.~0.057 ng/L로 나타났다. 모든 조사 결과, hexachlorobenzene의 농도 수준은 N.D.~0.057 ng/L의 범위를 보였고, 평균값은 0.013 ng/L로 나타났다. 지점별 비교 결과 26번지점이 가장 높은 농도 수준을 보였으나 대체로 유사한 농도 수준을 보였다. 또한, 검출횟수 조사결과 총 228개 시료 중 139개의 시료에서 Hexachlorobenzene이 검출이 되어 60.96%의 검출빈도를 나타냈다.

연구결과를 미국 EPA의 규제가이드라인의 음용수 등 가기준치(DWEL) 0.03 mg/L와 비교하면 매우 낮은 수준임을 알 수 있으며¹⁷⁾, 2009년에 제시한 National Recommended Water Quality Criteria의 0.28 ng/L와

비교하여도 낮은 수준으로 확인되었다¹⁶⁾. National Primary Drinking Water Regulations의 MCL(Maximum Contaminant Level)기준인 1 µg/L와 비교하여도 낮은 수준으로 확인되었다¹⁵⁾.

국외에서 연구된 연구 자료를 보면, Hexachlorobenzene은 유럽이나 북미 지역에서는 1 ng/L 이하로 존재하며, 음용수에서는 보통 검출되지 않거나, 아주 낮은 농도로 검출되는 것으로 보고되고 있다²⁷⁾. 중국의 Nanjing 지역의 음용수로 쓰이는 Yangtze River에서 N.D.~22.16 ng/L의 범위를 보였고, 평균 농도 수준은 3.42 ng/L를 보였으며³⁰⁾, 인도의 Gomti River에서는 N.D.~38.36 ng/L, 평균 6.4 ng/L의 농도 수준으로 보고되고 있다²³⁾.

Hexachlorobenzene의 경우 국내에서는 수질기준이 존재하지 않으며, 현재 사용이 금지된 화학종이다. 하지만, 쓰레기소각 등 연소에 의하여 발생되며 환경 중 배출이 지적되고 있다¹⁰⁾. 국내의 이전 연구결과를 살펴보면 전국 24개 조사지점 중 낙동강 수계 12개 지점의 수질을 대상으로 연 2회 조사한 2006(7차)~2008(9차) 내분비계 장애물질 환경 중 잔류실태조사 보고서²⁾에서 Hexachlorobenzene의 조사결과는 2006년과 2007년도는 검출되지 않았으나, 2008년에 부산시 하단동 방조제에서 10.43 ng/L로 보고되고 있으며, 2009년에 조사된 POPs 측정망 보고서⁶⁾에서는 검출되지 않은 것으로 보고되었다.

Dieldrin은 국내에서의 이전 연구 결과를 살펴보면 2009년 조사에서 Dieldrin 항목은 전 조사지점에서 검출이 되지 않은 것으로 보고되고 있다⁶⁾. 하지만, 본 연구의 1차 조사에서는 3개 지점이 검출이 되었고, 나머지 조사에서는 모두 검출이 되지 않았으며, 농도 수준은 N.D.~0.023 ng/L로 나타났다. 연구결과를 미국 EPA의 규제가이드라인의 음용수 등가기준치(DWEL)

0.002 mg/L와 비교하면 낮은 수준임을 알 수 있으며¹⁷⁾, EPA의 Water Quality Criteria 값인 0.052 ng/L와 비교하여도 낮은 수준임을 알 수 있다¹⁶⁾.

cis-Heptachlor epoxide의 농도 수준은 1차 연구에서 N.D.~0.071 ng/L, 2차에서 N.D.~0.061 ng/L, 3차에서 N.D.~0.055 ng/L, 4차에서 N.D.~0.041 ng/L, 5차에서 N.D.~0.015 ng/L, 6차에서 N.D.~0.078 ng/L로 나타났다. 1~6차의 모든 연구 결과, cis-Heptachlor epoxide의 농도 수준은 N.D.~0.078 ng/L의 범위를 보였고, 평균값은 0.013 ng/L로 나타났다. 지점별 비교 결과 12번 지점이 가장 높은 수준을 보였고, 29번 지점과 33번 지점에서는 모든 연구에서 검출이 되지 않았다. 또한, 검출횟수 조사결과는 총 228개 시료 중 133개의 시료에서 cis-Heptachlor epoxide가 검출이 되어 58.33%의 검출빈도를 나타내었다.

연구결과를 미국 EPA의 음용수 등가기준치¹⁷⁾ 0.0004 mg/L와 비교하면 낮은 수준임을 알 수 있으며, 미국 EPA의 WQC¹⁶⁾의 기준치인 0.039 ng/L와 비교하면 몇몇 지점이 초과하는 값을 나타내었지만 전반적으로 기준치 이하로 나타났다. 하지만, 금호강 6지점은 4회에 걸쳐 WQC 값보다 높은 수준을 보였는데, 상류에 공장 밀집지역이 분포하여 발생원의 영향이 나타날 수 있는 가능성이 있으며, 정확한 원인을 판단하기에는 추가적인 연구가 수행될 필요가 있는 것으로 판단된다. 하지만, National Primary Drinking Water Regulations¹⁵⁾의 MCL(Maximum Contaminant Level) 기준인 0.0002 mg/L와 비교하면, 전 지점에서의 연구 결과가 낮은 수준으로 확인되었다. 한편, 국외의 연구결과와 비교해 보면, 중국의 Qiantang River에서는 N.D.~111.8 ng/L의 수준을 보였으며³¹⁾, 일본의 Okinawa의 Aja River의 4곳에서는 N.D.~60 ng/L, 평균 8.90 ng/L의 수준을 보였으며²¹⁾, 인도의 Gomti River에서는 N.D.~

Table 3. Concentration levels for Hexachlorobenzene and cis-Heptachlor epoxide in water and comparison with other study

Compounds	Location	Conc.(ng/L)		Reference
		Range	Avr.	
Hexachlorobenzene	Nakdong River, Korea	N.D.~0.057	0.013	This study
	Yangtze River, China	N.D.~22.16	3.42	Wu <i>et al.</i> , 2009
	Gomti River, India	N.D.~38.36	6.4	Malik <i>et al.</i> , 2009
cis-Heptachlor epoxide	Nakdong River	N.D.~0.078	0.013	This study
	Qiantang River, China	N.D.~111.8	-	Zhou <i>et al.</i> , 2006
	Okinawa, Japan	N.D.~60	8.90	Imo <i>et al.</i> , 2007
	Gomti River, India	N.D.~56.01	6.25	Malik <i>et al.</i> , 2009

56.01 ng/L, 평균 6.25 ng/L의 농도 수준으로 보고되고 있다²³⁾.

Heptachlor는 농약의 한 종류인데 이것은 환경 중에 노출되면 쉽게 분해되어 에폭사이드 폼으로 존재하게 된다. 이러한 물리·화학적 특성 등으로 인하여 전국 24개 조사지점 중 낙동강 수계 12개 지점에 대해 수질을 대상으로 연 2회 조사한 2006년~2008년 보고서²⁾에서도 Endrin, Heptachlor, Chlordane의 조사결과 모든 조사기간 동안 전 지점 불검출로 보고되고 있으며, 본 연구조사에서도 모두 불검출로 나타났다.

농약류의 경우에는 토양에 잔존된 물질들이 강우현상으로 인한 수계로의 이동이 높은 물질로 알려져 있지만, 유기염소계 농약이 검출되지 않는 요인은 유기염소계 농약의 경우 농약관리법에서 1969년 이후에 사용이 금지되었고, 유해 화학물질 관리법에서도 1999년 이후에는 사용이 금지된 물질이므로, 환경 매체 중에 잔류하고 있는 농도 수준이 낮은 결과 때문인 것으로 판단된다.

3.2. 공단배수지점의 유기염소계 농약류 잔류 특성

공단배수지점의 유기염소계 농약 5개 항목의 조사결과 낙동강 수계지점과 동일하게 Heptachlor, trans-Heptachlor epoxide는 검출되지 않았으며, Dieldrin의 경우 1차 조사에서만 검출이 되었다. 공단배수지점의 유기염소계 농약류의 지점별 조사결과를 Fig. 2에 나타내었다.

Hexachlorobenzene은 거의 모든 지점에서 검출되었으며, 농도 수준은 1차에서는 N.D.~0.081 ng/L, 2차에서 N.D.~0.065 ng/L, 3차에서 0.013~0.069 ng/L, 4차에서 0.036~0.173 ng/L, 5차에서 N.D.~0.077 ng/L, 6차에서 0.009~0.045 ng/L로 나타났다. 1차 조사에서는 대구3공단, 나머지 조사에서는 모두 진주공단이 가장 높은 수준을 나타내었다. 1~6차의 모든 조사 결과, Hexachlorobenzene의 농도 수준은 N.D.~0.173 ng/L의 범위를 나타내었으며, 평균농도 수준은 0.042 ng/L로 나타났다. 본 연구의 조사결과를 미국 EPA의 규제 가이드라인의 음용수 등가기준치 0.03 mg/L와 비교하면

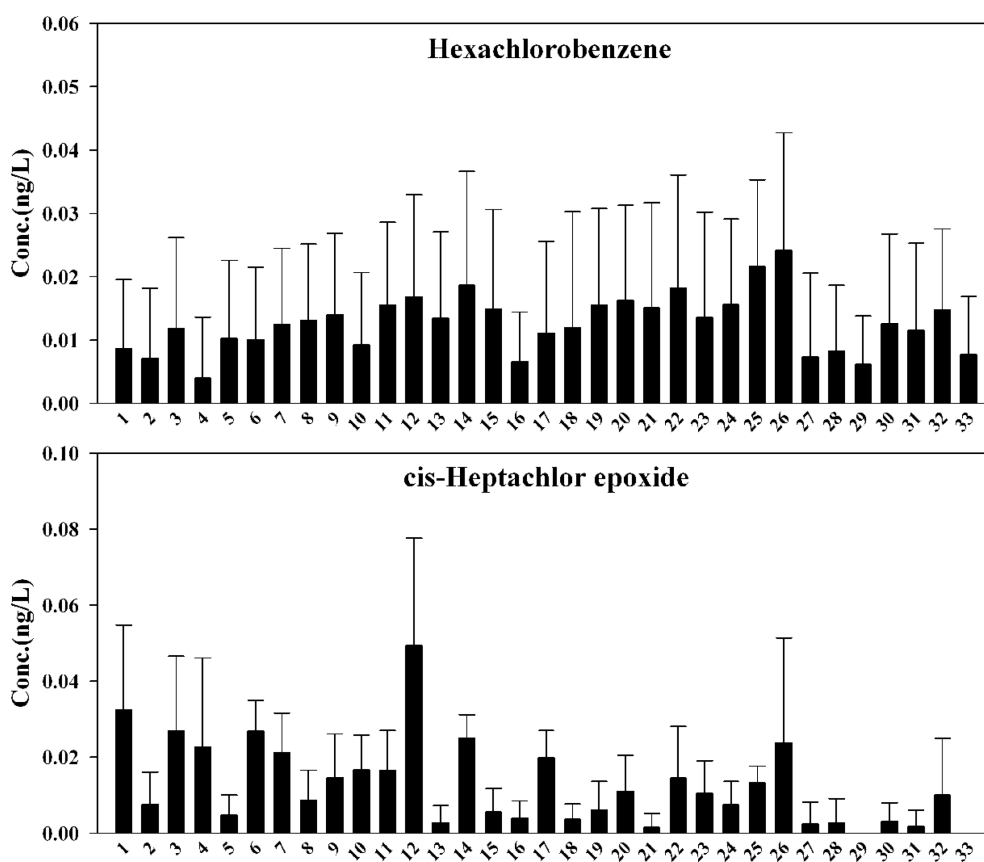


Fig. 1. Levels of OCPs in 33 representative sampling points in the Nakdong river basin.

매우 낮은 수준임을 알 수 있다¹⁷⁾. 또한 WQC 기준치인 0.29 ng/L와 비교하여도 낮은 수준을 나타내었다¹⁶⁾.

특정수질유해물질 확대지정 및 배출허용기준 설정 연구¹⁾의 보고서에는 공단천 및 폐수종말처리장을 대상으로 Hexachlorobenzene 조사결과가 모두 불검출로 보고되고 있다.

Dieldrin은 1차 조사에서 1개 지점(성서공단)만이 검출이 되었고, 나머지 조사에서는 모두 검출이 되지 않았으며, 농도 수준은 N.D.~0.018 ng/L로 나타났다.

cis-Heptachlor epoxide의 농도 수준은 1차 조사에서 N.D.~0.118 ng/L, 2차에서 N.D.~0.134 ng/L, 3차에서 N.D.~0.014 ng/L, 4차 조사에서는 검출이 되지 않았으며, 5차에서 N.D.~0.018 ng/L, 6차에서 N.D.~0.063 ng/L로 나타났다. 지점별에 대한 비교를 해보면, 모든 조사에서 대구3공단 지점이 가장 높은 농도 수준을 보였다. 1~6차의 모든 조사 결과, cis-Heptachlor epoxide의 농도 수준은 N.D.~0.134 ng/L의 범위를 보였고, 평균값은 0.016 ng/L로 나타났다. 이러한 결과를 미국 EPA의 음용수 등가기준치¹⁷⁾ 0.002 mg/L와 비교하면 매우 낮은 수준임을 알 수 있으며, WQC¹⁶⁾ 기준치인 0.039 ng/L와 비교하면 몇몇 지점이 초과하는 값을 나타내었지만, 대체로 유사하거나 낮은 수준을 보였다.

3.3. 위해성 평가

위해성 평가는 산출 인체준거치(1인 1일 어패류 섭취

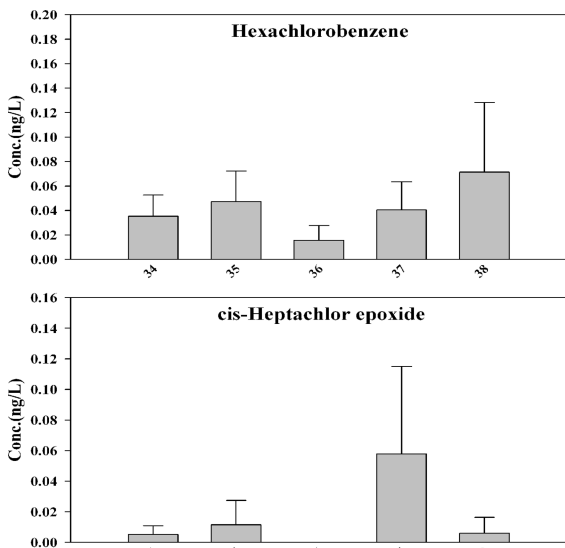


Fig. 2. Levels of OCPs in 33 industrial complex discharge points in the Nakdong river basin.

취량 0.002 kg/day를 적용하여 직접 산출한 인체준거치)와 EPA 인체준거치를 비교하여 아래와 같이 3등급으로 구분하여 평가하였다.

※Risk Assessment1 : 산출 인체준거치로 산정

- ◆: 산출 인체준거치를 초과한 경우 - Safety factor 1
- ◇: 산출 인체준거치/5를 초과한 경우 - Safety factor 5
- ◇: 산출 인체준거치/10를 초과한 경우 - Safety factor 10

※산출 Criteria : 1일 1인 어패류 섭취량 0.002 kg/day 적용

※Risk Assessment2 : EPA 인체준거치로 산정

- : EPA (water + organism) National recommended water quality criteria를 초과한 경우 - Safety factor 1
- ◎: EPA 인체건강에 대한 기준(EPA 인체준거치/5)를 초과한 경우 - Safety factor 5
- : EPA 인체건강에 대한 기준(EPA 인체준거치/10)를 초과한 경우 - Safety factor 10

총 6회(2010년 8월, 10월, 12월, 2011년 2월, 4월, 7월)에 걸쳐 조사한 낙동강수계 중권역 33개 지점과 공단배수 5개 지점의 위해성 평가결과를 Table 4, 5에 나타내었다.

낙동강수계 중권역 대표지점에서 위해성 평가결과를 보면, 최대검출농도를 산출 인체준거치와 비교하면 cis-Heptachlor epoxide 항목은 산출 인체준거치의 1/5의 수준보다는 높았으나 산출 인체준거치 보다는 낮게 나타났다. 최대검출농도를 EPA 인체준거치와 비교하면 cis-Heptachlor epoxide 항목은 EPA 인체준거치 보다 높은 수준을 보였고, Dieldrin, Hexachlorobenzene 2개 항목은 EPA 인체준거치의 1/5 수준 보다 높았으나 EPA 인체준거치 보다 낮게 나타났다.

평균검출농도(평균검출농도 계산은 불검출을 “0”으로 하여 계산함)를 산출 인체준거치와 비교하면 위해성이 있는 항목은 전혀 없는 것으로 나타났고, 평균검출농도를 EPA 인체준거치와 비교하면 Dieldrin, cis-Heptachlor epoxide 2개 항목은 EPA 인체준거치의 1/5의 수준보다 높았으나 EPA 인체준거치 보다는 낮게 나타났다.

따라서 평균농도를 기준으로 했을 경우 낙동강수계 중권역 대표지점에서 위해성이 있다고 평가할 수 있는

수준은 전 지점이 해당되지 않는 것으로 확인되었다. 최대검출농도로 평가할 경우 산출 인체준거치보다 높은 항목은 전혀 없는 것으로 나타났으나, EPA 인체준거치 보다 높은 항목은 cis-Heptachlor epoxide가 해당되는 것으로 확인되었다.

공단배수지점 위해성 평가는 직접적인 음용수 기준 비교로서는 큰 의미는 없지만 음용수에 대한 배출원에 대한 참고자료로 활용될 수 있도록 검출된 결과를 중심으로 평가하였다. 최대검출농도를 산출 인체준거치와 비교하면, cis-Heptachlor epoxide는 산출 인체준거치의 1/5 수준보다 높았으나 산출 인체준거치 보다 낮게 나타났다. 최대검출농도를 EPA 인체준거치와 비교하면 cis-Heptachlor epoxide 항목은 EPA 인체준거치 보다 높았고 Dieldrin, Hexachlorobenzene 등 2개 항목은 EPA 인체준거치의 1/5 수준보다 높았으나 EPA 인체준거치 보다 낮은 것으로 나타났다.

평균검출농도를 산출 인체준거치와 비교하면 cis-Heptachlor epoxide는 산출 인체준거치의 1/5 수준보다 높았으나 산출 인체준거치의 1/10 수준보다는 낮게 나타났다. 평균검출농도를 EPA 인체준거치와 비교하면 cis-Heptachlor epoxide 항목은 EPA 인체준거치의 1/5 수준보다 높았으나 EPA 인체준거치 보다 낮은 것으로 나타났다. 또한, Hexachlorobenzene 은 EPA 인체준거치의

1/10 수준보다 높았으나 EPA 인체준거치의 1/5 보다는 낮게 나타났다.

공단배수지점에서 또한 낙동강수계 중권역 대표지점에서의 결과와 동일하게 최대검출농도가 산출 인체준거치 보다 높은 항목은 없었으나, EPA 인체준거치 보다 높은 항목은 cis-Heptachlor epoxide로 확인되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 낙동강 수계 중권역 대표지점과 공단 배수지점 등 총 38개 조사지점에 대하여 유기염소계 농약류 5개 항목을 대상으로 6회에 걸쳐 조사를 실시하였다. 조사결과 낙동강 수계 중권역 대표지점에서는 Hexachlorobenzene, Dieldrin, cis-Heptachlor epoxide 가 검출이 되었다. Hexachlorobenzene의 농도 수준은 N.D.~0.057 ng/L의 범위를 보였고, 평균값은 0.017 ng/L로 나타났다. Dieldrin은 3개 지점에서만 검출이 되었으며, N.D.~0.023 ng/L의 수준을 보였다. cis-Heptachlor epoxide의 경우 N.D.~0.078 ng/L의 범위를 보였고, 평균값은 0.013 ng/L로 나타났다. 공단 배수 지점의 경우 낙동강 수계 지점과 동일하게 3가지 항목이 검출이 되었는데, 농도 수준은 Hexachlorobenzene의 경우 N.D.~0.173 ng/L의 범위를 보였고, 평균값은

Table 4. Levels of detected OCPs and risk assessment for 33 representative points in the Nakdong river basin

Compounds	Maximum Conc. (µg/L)	Average detection Conc. (µg/L)	Risk Assessment ¹		Calculated Human Health Criteria (µg/L)			Risk Assessment ²		EPA Human Health Criteria (µg/L)		
			Maxi-mum Conc.	Avr. Det. Conc.	water+ organism	(w+o) /5	(w+o) /10	Maxi-mum Conc.	Avr. Det. Conc.	water+ organism	(w+o) /5	(w+o) /10
			Dieldrin	2.30E-05	3.20E-04			3.86E-04	7.72E-05	3.86E-05	◎	◎
cis-Heptachlor epoxide	7.80E-05	1.30E-05	◆	◇	3.15E-04	6.30E-05	3.15E-05	●	◎	3.90E-05	7.80E-06	3.90E-06
Hexachlorobenzene	5.70E-05	1.30E-05			2.26E-03	4.52E-04	2.26E-04	◎		2.80E-04	5.60E-05	2.80E-05

Table 5. Levels of detected OCPs and risk assessment for 5 industrial complex discharge points

Compounds	Maximum Conc. (µg/L)	Average detection Conc. (µg/L)	Risk Assessment ¹		Calculated Human Health Criteria (µg/L)			Risk Assessment ²		EPA Human Health Criteria (µg/L)		
			Maxi-mum Conc.	Avr. Det. Conc.	water+ organism	(w+o) /5	(w+o) /10	Maxi-mum Conc.	Avr. Det. Conc.	water+ organism	(w+o) /5	(w+o) /10
			Dieldrin	1.80E-05	1.00E-06			3.86E-04	7.72E-05	3.86E-05	◎	
cis-Heptachlor epoxide	1.34E-04	1.60E-05	◆	◇	3.15E-04	6.30E-05	3.15E-05	●	◎	3.90E-05	7.80E-06	3.90E-06
Hexachlorobenzene	1.73E-04	4.20E-05			2.26E-03	4.52E-04	2.26E-04	◎	○	2.80E-04	5.60E-05	2.80E-05

0.042 ng/L로 나타났다. Dieldrin의 경우는 1개 지점만이 검출이 되었고, 농도 수준은 0.018 ng/L였다. cis-Heptachlor epoxide의 경우 N.D.~0.134 ng/L의 수준을 보였고, 평균값은 0.016 ng/L로 나타났다.

검출된 항목의 위해성 평가결과, 낙동강수계 중권역 대표지점에 대하여 평균값을 적용한 경우, 위해성이 나타날 수 있는 지점은 없는 것으로 평가되었다. 하지만, 최대 검출농도가 EPA 인체준거치 보다 높은 항목은 cis-Heptachlor epoxide로 확인되었다. 또한, 공단배수 지점의 경우 상대적으로 낙동강수계 대표지점보다는 검출농도 수준이 높게 나타났으나, 위해성 평가결과로서는 낙동강수계 중권역 대표지점과 동일하게 최대검출농도가 산출 인체준거치 보다 높은 항목은 없었으나, EPA 인체준거치 보다 높은 항목은 cis-Heptachlor epoxide로 확인되었다.

본 조사결과 전반적으로 공단 배수지점이 낙동강 수계 중권역 대표지점보다 상대적으로 높은 농도 수준을 나타내었다. 특히, 본 연구의 조사항목 중 Hexachlorobenzene과 cis-Heptachlor epoxide 두 항목의 경우 검출빈도가 50% 이상으로 나타나 향후 지속적인 모니터링이 수행될 필요가 있는 것으로 판단된다. 또한, 이들 화학종을 낙동강 수계에 대한 위해성 평가의 지표 화학종으로 활용가능 할 것으로 판단되며, 이를 통한 자료의 지속적인 축적과 평가가 동시에 수반될 필요가 있는 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 낙동강수계관리위원회의 2011년도 환경기초조사사업 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 국립환경과학원, 2004, 특정수질유해물질 확대지정 및 배출허용기준 설정 연구
2. 국립환경과학원, 2006, 2007, 2008, 내분비계 장애물질 환경 중 잔류실태조사.
3. 국립환경과학원, 2007, 특정수질유해물질 확대지정 및 배출허용기준 설정(VI).
4. 낙동강수계관리위원회, 2006, 산업계 오염원 발생원단위 및 배출특성에 관한 연구.
5. 환경부, 2007, 한국 노출계수 핸드북.
6. 환경부, 2010, 2009년도 잔류성유기오염물질(POPs)측

정망 실태조사.

7. 환경부, 2010, 잔류성유기오염물질공정시험기준.
8. 황성민, 이석형, 박노진, 옥곤, 2010, 신규 잔류성 유기오염물질 헥사클로로시클로헥산의 대기-토양-물-저질에서의 잔류특성, 한국환경과학회, 제19권, 1343-1354.
9. 허성남, 이인정, 이철구, 임영경, 이재관, 2010, 낙동강수계 휘발성유기화합물질 조사에 관한 연구, 한국환경분석학회, 제13권, 131-142.
10. Barber, J.L., Sweetman, A.J., Wijk, D.V., Jones, K.C., 2005, Hexachlorobenzene in the global environment: Emissions, levels, distribution, trends and processes, Science of the total environment, 349, 1-44.
11. Birnbaum, L.S., and Fenton, S.E., Environmental Health Perspectives, 2003, 111(4), 389-394.
12. Claver, A., Ormad P., Rodriquez, L., Ovelheiro, J.L., 2006, Study of the presence of pesticides in surface waters in the Ebro river basin (Spain), Chemosphere, 64, 1437-1443.
13. EPA, 2000, Methodology for Deriving Ambient Water Quality Criteria for the Protection of Human Health.
14. EPA, 2002, National Recommended Water Quality Criteria : Human Health Criteria Calculation Matrix.
15. EPA, 2009, National Primary Drinking Water Regulations.
16. EPA, 2009, National Recommended Water Quality Criteria.
17. EPA, 2011, Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories.
18. Golfopoulos, S.K., Nikolaou, A.D., Kostopoulou, M.N., Xilourgidis, N.K., Vage, M.C., Lekkas, D.T., 2003, Organochlorine pesticides in the surface waters of Northern Greece, Chemosphere, 50, 507-516.
19. Hu, Y., Qi, S., Zhang, J., Tan, L., Zhang, J., Wang, Y., Yuan, D., 2011, Assessment of organochlorine pesticides contamination in underground rivers in Chongqing, Southwest China, Journal of Geochemical Exploration, 111, 47-55.
20. Hung, D.Q., Thiemann, W., 2002, Contamination by selected chlorinated pesticides in surface waters in Hanoi, Vietnam, Chemosphere, 47, 357-367.
21. Imo, S.T., Sheikh, M., Hirosawa, E., Oomori, T., Tamaki, F., 2007, Contamination by organochlorine pesticides from rivers, Environ. Sci. Tech., 4, 1-9.
22. Konstantinou, I.K., Hela, D.G., Albanis, T.A., 2006, The status of pesticide pollution in surface waters (rivers and lakes) of Greece. Part I. Review on occurrence and levels, Environmental pollution, 141, 555-570.
23. Malik, A., Ojha, P., Singh, K., P., 2009, Levels and distribution of persistent organochlorine pesticide res-

- idues in water and sediments of Gomti River(India)-a tributary of the Ganges River, Environ Monit Assess, 148, 421-435.
24. UNEP 2002a, Indian Ocean Report, Regional Report, Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances.
 25. UNEP 2002b, Central and Northeast Asia Regional Report, Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances.
 26. Voldner, E.C., and Li, Y.F., 1995, Global usage of selected persistent organochlorines, Science of The Total Environment, 160-161, 201-210.
 27. WHO, 2004, Hexachlorobenzene in drinking water.
 28. WHO, 2009, WHO handbook on indoor radon: A public health perspective. Geneva, World Health Organization.
 29. WHO, 2011, Guidelines for drinking water quality.
 30. Wu, B., Zhang, X., Zhang, X., Yasun, A., Zhang, Y., Zhao, D., Ford, T., Cheng S., 2009, Semi-volatile organic compounds and trace elements in the Yangtze River source of drinking water, Ecotoxicology, 18, 707-714.
 31. Zhou, R., Zhu, L., Yang, K., Chen, Y., 2006, Distribution of organochlorine pesticides in surface water and sediments from Qiantang River, East china, Journal of Hazardous Materials A, 137, 68-75.