

낙동강 중권역 대표지점 및 공단 배출수에서의 준휘발성유기화합물 (페놀류 및 농약류) 분포특성 및 계절적 변동 평가

정희진¹ · 김언정¹ · 임태효² · 임영경² · 오정은^{1,†}

¹부산대학교 사회환경시스템공학과, ²국립환경과학원 낙동강물환경연구소

Occurrence, Seasonal Variation and Distribution Characteristics of Semi-Volatile Organic Pollutants Comprising Phenols and Pesticides from Nakdong River Basin and Wastewater Effluents, Korea

Hee-Jin Jeong¹, Un-Jung Kim¹, Tae-Hyo Im², Young-Kyong Lim², and Jeong-Eun Oh^{1,†}

¹Department of Civil and Environmental Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

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

Received September 23, 2013/Revised October 8, 2013/Accepted October 11, 2013

To assess the levels and distribution patterns of semi-volatile organic pollutants comprising 6 phenols, 3 organochlorine pesticides (OCPs), 6 organophosphorus pesticides (OPPs) and 4 other pesticides (diuron, furfural, hexazinone, linuron), we analyzed river water samples collected from Nakdong river basin and effluent samples from five industrial wastewater treatment plants (IWTP). The concentration levels of 6 phenols, 3 OCPs, 6 OPPs and 4 other pesticides in the river waters ranged from not detected (ND)~450 ng/L, ND~25.8 ng/L, ND~19.2 ng/L and ND~20.7 ng/L, respectively and the levels of those target compounds in effluent were from ND~353 ng/L, ND~4.42 ng/L, ND~12.8 ng/L and ND~10.1 ng/L, respectively. Among 19 target compounds, four compounds (4-nitrophenol, 2-methyl-4,6-dinitrophenol, demeton-O, diuron) showed statistically significant seasonal variations ($p < 0.001$). Phenols were predominant in all samples and showed increasing tendency from upstream to downstream. Though no clear emission sources were identified due to the large variances of sources between sampling points but some relevant occurrence pattern was observed between IWTP effluent and surrounding areas, suggesting potential effect of IWTP on the close regional river basin.

Key words: OPPs, OCPs, Phenols, Pesticides, SVOCs, Nakdong river basin, IWTP

1. 서 론

인간의 활동에 의해 발생하는 각종 유기오염물질은 다양한 경로로 하천으로 배출된 후 물속에 존재하여 음용 또는 수영, 낚시, 수상 레저 등과 같은 활동을 통해 인간에게 직·간접적인 피해를 줄 수 있다. 특히 준휘발성유기화합물질(SVOCs: Semi-Volatile Organic Compounds)은 수계에서 문제가 되는 농약류 등 대표적 환경유해물질 대부분을 포함하며 이 중 DDT 등 일부 물질은 잔류성유기오염물질(Persistent Organic Pollutant)

에 지정되어 스톡홀름 협약의 규제 대상물질로 관리되고 있다.

이러한 SVOCs는 유역 인근의 산업체에서 발생하는 폐수의 하천으로의 유입, 산업공정 중 생산물·부산물의 사용 및 폐기과정, 연료의 소각, 폐기물의 발생과 처리 및 인근 농지에서의 농약사용 등에서 기인할 수 있다고 알려져 있으며 직접적인 누출이나 생활하수 혹은 공업폐수를 통한 다양한 경로를 통해 수생태계로 유입되어 최종적으로 인체에 축적되거나 해로운 영향을 줄 수 있다.¹⁾

[†]To whom correspondence should be addressed.

이 중 본 연구의 조사대상물질로 선정된 페놀류 및 농약류에 대한 국내 오염현황 연구는 부족하며, 그 배출원이나 시간공간적 분포현황 및 특성에 대한 정보를 파악하기 쉽지 않다. 그러나 인체노출 시 다양한 독성을 나타낼 수 있다고 보고되고 있고, 리누론(linuron) 등 일부 물질의 경우 발암성을 나타내는 등 그 위해정도가 심각하여 관련 연구가 시급한 실정이다.²⁾ 사용과 생산 측면을 살펴보면 페놀은 염료·살리실산·피크르산 등의 유기물질, 코크스, 가정용 가스, 페인트, 플라스틱 제조, 직물 및 목재 가공, 제지, 제약, 제강, 정유 등의 다양한 산업에서 원료로 사용될 뿐만 아니라 페놀수지, 에폭시수지, 카보네이트수지 등의 각종 합성수지, 제조제 2,4-D, 유효유 정제시의 용매, 살리실산 등 각종 제품의 원료로서 이용되고 있어 광범위한 오염이 의심되는 물질들이다. 농약은 구조적 특성에 따라 유기염소계, 유기인계 등으로 분류되며 2011년 기준으로 국내 제조(수입)를 포함하여 총 1,456종의 농약이 유통되고 있다.³⁾

최근 수년간 페놀류 및 농약류에 대해 국가적인 차원의 대규모 조사가 실시된 바 있으나 여전히 주요 수계 및 지천에서의 농도, 발생 및 거동에 대한 연구는 거의 이루어지지 않고 있으며, 특히 유기인계 농약인 디클로르보스(dichlorvos)와 클로르피리포스(chlorpyrifos)의 경우 국내 연안에서 dichlorvos 분포를 조사한 자료는 있지만,⁴⁾ 하천을 중심으로 한 수계 조사는 전무한 실정이다. 또한 chlorpyrifos는 과실 및 채소류에 대한 잔류성 연구가 주를 이루며 국내 환경 중 특히 수계에서의 모니터링에 대한 연구는 거의 없어 관련 연구가 필요한 실정이다.⁵⁾

본 연구의 시료채취지역인 낙동강 수계는 국내 주요 4대강 수계 중에서도 특히 수변을 따라 구미, 대구 등 도시지역 주변으로 다양한 종류의 산업이 발달하고 인구가 집중되어 있고 1991년의 낙동강 페놀 사건, 2004년의 1,4-다이옥산 사건과 같은 유기물 오염사고가 자주 발생하는 지역으로 지속적인 오염물질에 대한 감시와 관리가 필요하다.⁶⁾ 특히 낙동강 수계의 여러 지점이 대구, 부산 등 대도시 인구의 주요 상수원으로 사용되고 있어 환경적으로 매우 민감한 지역이므로 낙동강을 상수원으로 사용하는 시민들에게 미치는 영향을 예측 관리하고, 지속적이고 효율적인 수계관리의 정책방향을 설정하기 위하여 수계로 유입되는 유기오염물질의 지속적인 모니터링을 통해 오염지표를 만들어 갈 필요가 있다.⁷⁾

수계와 같은 비점오염원은 지형, 수리 수문 조건, 계

절적 특성 등 다양한 요인의 영향을 받아 배출특성이 결정되며,⁸⁾ 화학물질은 물질별 배출특성이 다양하므로 발생원 추정에 따른 다각적 연구가 필요하나 국내에서는 계절적 발생 특성이나 발생원에 대한 연구는 많이 수행된 바 없다.⁹⁾

따라서 본 연구는 낙동강의 본류와 인근 지천 33지점 및 주요 공단배출수 5지점에 대한 총 19종 SVOCs의 농도 수준 및 분포, 계절적 특성을 파악하고, 주성분 분석을 통해 발생원 추정 및 발생 특성을 평가하고자 하였다. 본 연구를 통해 현재 낙동강의 페놀류 및 농약류를 중심으로 한 유해물질 오염현황을 파악하고 위해성 여부를 평가하기 위한 기초 자료를 제공함으로써 향후 수질환경기준 확대에 기여하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 조사대상 물질

조사대상 SVOCs는 페놀류 6종(메틸페놀 및 니트로페놀; 2,4-dimethylphenol, 3-methyl-4-chlorophenol, 2,4-dinitrophenol, 4-nitrophenol, 2-methyl-4,6-dinitrophenol, dinoseb(2-sec-butyl-4,6-dinitrophenol), 유기염소계 농약 3종(bromoxynil, captan, chlorothalonil), 유기인계 농약 6종(dichlorvos, chlorpyrifos, demeton-O, demeton-S, dimethoate, EPN), 기타농약 4종(diuron, fural, hexazinone, linuron)으로 총 19종의 SVOCs를 포함하였다.

2.2. 시약 및 기기

본 연구에 사용된 모든 시약은 분석대상물질의 측정 분석 시 불순물에 의한 영향을 미치지 않는 것을 사용하였다. 수분제거를 위해 사용한 무수황산나트륨(sodium sulfite), 수산화칼륨(KOH), 염산(HCl), 염화나트륨(NaCl)은 Wako사(Tokyo, Japan)의 특급시약을 사용하였으며, 유기용매(n-헥산(n-Hexane), 디클로로메탄(dichloromethane), 아세톤(acetone), 펜탄(pentane), 메탄올(methanol), 에틸아세테이트(ethyl acetate), HPLC급 water)는 J.T Baker사(Phillipsberg, USA)의 잔류농약 분석용 용매를 사용하였다. 페놀류, OCPs, OPPs 및 기타 농약류의 정제용 표준물질과 정량용 내부표준물질, 실린지 첨가용 내부표준물질은 Accustandard사(New Heaven, USA), Dr. Ehrenstorfer사(Augsburg, Germany), Wellington사(Guelph, Canada)에서 각각 구입하였다. 분석용 기기로는 유기인계 농약 2종, 메틸페놀 2종, 기타 SVOCs

11종은 가스크로마토그래프-질량분석기(HP6890 GC-5973N MSD, Agilent, Santa Clara, USA)를 사용하였고, 니트로페놀 4종은 액체크로마토그래프-텐덤질량분석기(LC-ESI/MS/MS, 6460 MSD, Agilent, Santa Clara, USA)를 사용하였다.

2.3. 시료채취 및 조사주기

시료채취지점은 국립환경과학원 낙동강유역환경청 수질측정망 운영계획을 참고로 하여 낙동강수계 중권역 33개 대표지점과 공단배출수로 5개 지점(성서, 구미, 진주, 대구3, 양산공단) 등 총 38개 지점을 조사대상지점으로 하였으며 수계 중권역 대표 33개 지점은 상류 8지점, 중류 8지점, 하류 6지점과 인근지천 11지점으로 하였다. 각 채취지점은 Fig. 1에 나타내었다.

시료채취는 미 환경청 및 유럽연합 표준분석방법 중 시료채취 매뉴얼에 따라 실시하였다.³⁾ 하천 조사지점은 중앙부위에서 채수하였고 공단지점은 최종방류구의 중앙부근 수심 30 cm 정도의 위치에서 채취하여 대표성을 유지하고 침전물의 영향을 최소화하도록 하였다. 시료는 국제적으로 공인된 1 L 유리병(ESS, San Leandro, USA)에 채수하였고, 헤드 스페이스 없이 채취하였다. 2010년부터 2012년까지 연 3회 이상 3년에 걸쳐

조사하였으며, 2010년과 2011년의 경우 유기인계 농약 2종(dichlorvos, chlorpyrifos) 및 페닐류 5종에 대하여 총 6회(2010년 8월, 10월, 12월, 2011년 2월, 4월, 7월), 2012년의 경우 유기염소계 농약 3종, 유기인계 농약 4종(demeton-O, demeton-S, dimethoate, EPN)과 기타농약류 4종에 대하여 총 4회(2012년 6월, 8월, 10월, 11월) 실시하였다. 채수한 시료는 채수 당일 실험실로 이송하여 분석 직전까지 냉장 보관하였으며 1주일 이내에 모두 분석하였다.

2.4. 분석방법

2.4.1. 유기인계 농약 2종(dichlorvos, chlorpyrifos) 분석방법

시료 1L를 Horizon SPE(Dionex, Sunnyvale, USA) bottle에 붓고 무수황산나트륨 40 mg을 넣은 후 6 N 염산으로 pH를 2 이하로 조정하고 메탄올 5 mL를 넣어 잘 섞었다. Horizon SPE 장치에 47 mm C18 disk (3M Empore, St. Paul, USA)를 설치하였다. 내부표준물질(phenanthrene-d10, chrysene-d12)을 가한 다음, 펌프를 이용한 감압상태에서 시료를 적재하고 시료병 내부를 에틸아세테이트와 디클로로메탄 5 mL로 각각 린스하여 disk를 통과시켰다. 에틸아세테이트와 디클로로

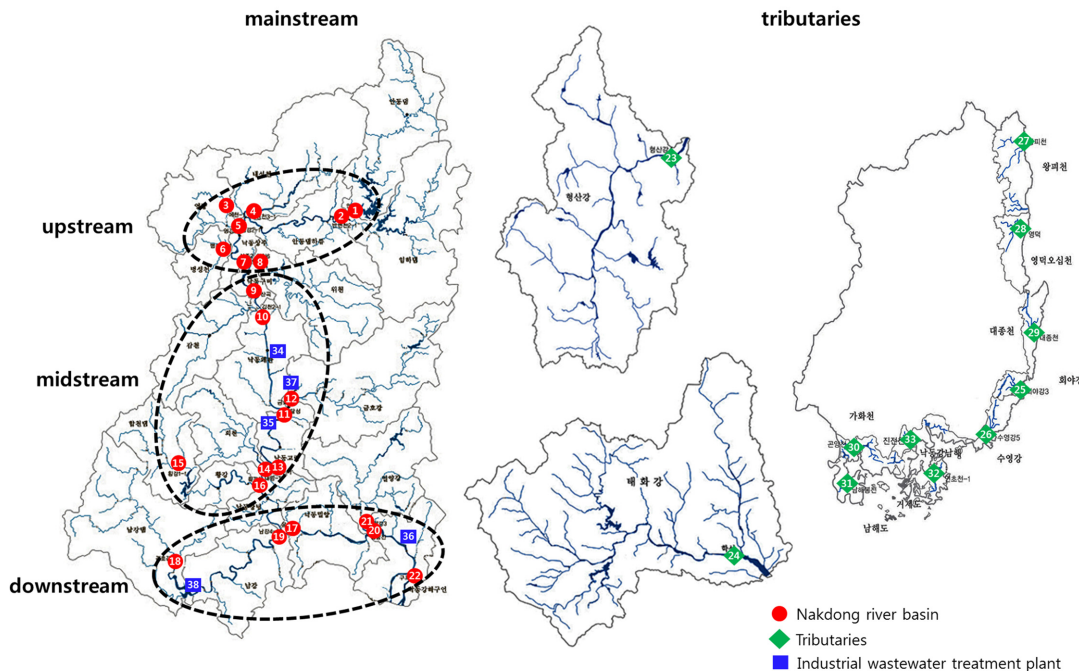


Fig. 1. Sampling locations of river water samples in Nakdong river basin, tributaries and industrial wastewater treatment plants.

메탄 1:1 혼합용액 3 mL로 2회 용리하여 갈색병에 옮기고 추출액을 질소농축기(Turbo vap LV, Caliper life sciences, Hopkinton, USA)로 35°C에서 질소로 농축한 다음 무수황산나트륨에 통과시켜 수분 제거 후 같은 방식으로 1 mL까지 농축하였다. 농축액을 GC vial로 옮긴 후 GC-MSD로 분석하기 전에 회수를 확인을 위한 표준물질(p-terphenyl-d14)을 첨가하였다.

2.4.2. 메틸페놀 2종(2,4-dimethylphenol, 3-methyl-4-chlorophenol) 분석방법

시료 1 L에 무수황산나트륨 40 mg을 넣은 후 6 N 염산으로 pH를 2 이하로 조정하였다. SPE manifold (Supelco, Bellefonte, USA) 장치에 ENVI-Chrom 카트리지를(Supelco)를 설치하여 디클로로메탄 3 mL로 3회 세척하고 건조 후 메탄올 3 mL, 0.05 N 염산 3 mL로 각각 3회 세척하였다. 시료에 내부표준물질(2,4-dimethylphenol-d3)을 가한 다음 manifold에 튜브로 연결하여 펌프를 이용한 감압상태에서 약 20 mL/min의 속도로 시료를 적재하고 시료 병 내부를 디클로로메탄 10 mL로 린스하여 카트리지를 통과시킨 후 15분간 건조하였다. 디클로로메탄 3 mL로 용리하여 시험관에 옮기고 추출액을 1 mL까지 농축한 다음 무수황산나트륨에 통과시켜 수분을 제거하였다. 농축액을 2 mL GC vial로 옮긴 후 GC-MSD로 분석하기 전에 회수를 확인을 위한 표준물질(1,2-dimethyl-3-nitrobenzene)을 첨가하였다.

2.4.3. 니트로페놀 4종(2,4-dinitrophenol, 2-methyl-4,6-dinitrophenol, 4-nitrophenol, dinoseb) 분석방법

시료 1 L에 무수황산나트륨 40 mg을 넣은 후 잘 섞었다. SPE manifold 장치에 Oasis-HLB 카트리지를(Waters, Milford, USA)를 설치하고 메탄올 5 mL를 넣어 카트리지를 2회 세척한 후 HPLC water 5 mL로 3회 세척하였다. 시료에 내부표준물질(2,4-dimethylphenol-d3)을 가한 다음 카트리지에 튜브로 연결하여 펌프를 이용한 감압상태에서 약 20 mL/min의 속도로 시료를 적재하고 카트리지를 15분간 건조하였다. 메탄올 4 mL로 3회 용리하여 시험관에 옮기고 추출액을 1 mL까지 농축한 다음 2 mL GC vial로 옮겼다. LC-ESI/MS/MS로 분석하기 전에 회수를 확인을 위한 표준물질(1,2-dimethyl-3-nitrobenzene)을 첨가하였다.

2.4.4. 기타 SVOCs 11종 분석방법

시료 1 L를 분액깔때기에 취하고 내부표준물질(chry-

sene-d12)을 가한 다음 염화나트륨 40 g을 넣은 후 디클로로메탄 40 mL를 넣고 10분간 세계 흔들어 중성에서 추출하고 30분간 방치하였다. 분액깔때기의 층 분리가 이루어진 후, 아래의 디클로로메탄 층만 갈색병에 옮겼다. 재추출을 위해 시료 1 L에 1 N 수산화칼륨 20 mL로 pH 10으로 조절 후 디클로로메탄 40 mL를 넣고 10분간 세계 흔들어 알칼리 조건에서 추출한 다음 30분간 방치하였다. 다시 층 분리가 이루어진 후, 아래의 디클로로메탄 층을 먼저 추출한 갈색병에 옮겼다. 추출액을 5 mL까지 농축한 다음 무수황산나트륨에 통과시켜 수분 제거 후 1 mL까지 농축하였다. 농축액을 2 mL GC vial로 옮긴 후 질소로 건조시키고 디클로로메탄 100 µL로 재용해시켜 insert(Agilent, Santa Clara, USA)에 옮겼다. GC-MSD로 분석하기 전에 회수를 확인을 위한 표준물질(p-terphenyl-d14)을 첨가하였다.

2.5. 정도관리

조사항목별 목표방법검출한계를 미 환경청 수질규제 기준치(water quality criteria, WQC)의 1/10에 해당하는 값으로 정하였다.¹⁰⁾ 조사항목이 목표방법검출한계를 만족하는 여부를 조사하였고 Signal/Noise가 3~5가 되는지 여부를 확인하였다. 분석법에 대한 방법검출한계(method detection limit, MDL)를 산정하기 위해 실제 시료 분석 전에 분석성분이 검출되지 않는 지표수 1 L를 대상으로 표준물질을 첨가하여 7회 이상 중복시험을 실시하였다. MDL은 분석결과와 표준편차에 99% 신뢰수준의 t 값인 3.14를 곱한 값으로 하였다. 정밀도는 측정값의 상대표준편차로 계산하였으며 모든 조사항목에서 25% 이내로 나타났다. 유기인계 농약 2종(dichlorvos, chlorpyrifos)의 회수율은 각각 109.7%, 92.7%로 나타났으며 메틸페놀류의 회수율은 84.4%로 나타났다. Dinoseb의 회수율은 92.5%, 나머지 니트로페놀류 3종(2,4-dinitrophenol, 2-methyl-4,6-dinitrophenol, 4-nitrophenol)의 회수율은 103.7%, 기타 SVOCs 11종은 109.9%로 나타났다. 실제 시료 전처리 시 내부표준물질을 이용한 회수율 조사 결과, 유기인계 농약은 64.9~105.7%, 메틸페놀은 61.3~89.7%, 니트로페놀은 74.2~103.4%, 기타 SVOCs 11종은 44.51~51%로 나타났다.

2.6. 통계분석

조사 시기 중 발생한 페놀류, 유기염소계/인계 및 기타 농약류 물질 19종의 발생원을 조사하기 위하여 전체

물질의 분포패턴에 대한 주성분분석(principle component analysis, PCA)을 사용하였다. 주성분분석은 조사 결과 수집된 많은 변수들을 유사한 항목끼리 모아 차원을 축소해나가는 요인분석의 일종으로 본 연구와 같이 다양한 물질의 배출원을 추적하기 위해 자주 사용하는 통계적 기법이다. 또한 낙동강 지점에서의 페놀류의 검출 패턴 확인과 계절적 변화에 따른 농도 분포 패턴 확인을 위해 일원배치 분산분석 기법을 사용하였는데 일원배치 분산분석(one way ANOVA)은 하나의 독립변수로 두 집단 이상의 평균을 비교하는 통계적 분석방법이다.¹¹⁾ 모든 통계분석은 SPSS 21.0(SPSS Inc., USA)을 이용하여 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전체 농도 분포

낙동강 중권역 33지점 및 공단배출수 5지점에서 채수하여 분석한 모든 시료에 대한 19종 SVOCs의 방법 검출한계, 회차별 검출빈도와 검출농도수준을 Table 1에 나타내었다.

19종 SVOCs의 낙동강 상류, 중류, 하류 및 지천에 이르는 공간적 분포를 공단배출수지점과 비교하여 Fig. 2에 나타내었다. 전 지점에서 페놀류가 가장 높은 농도로 검출된 것을 볼 수 있으며, 19종 SVOCs의 전체 검출농도는 지점 30에서 가장 높게 나타났다. 이 지점은 특히 페놀류가 많이 검출되었는데, 지점 30 부근에 사천 산업단지가 위치하고 있기 때문인 것으로 판단된다.

6종의 페놀류(2,4-dimethylphenol, 3-methyl-4-chlorophenol, 2,4-dinitrophenol, 4-nitrophenol, 2-methyl-4,6-dinitrophenol, 2-sec-butyl-4,6-dinitrophenol)를 분석한 결과, 모든 지점에서 0.5 µg/L 이하로 미 환경영향의 수질규제기준치(WQC; 7~3000 µg/L)와 비교해도 훨씬 낮은 농도로 검출되었으나, 낙동강 수계에서의 검출빈도는 본 연구에서 조사된 다른 SVOCs에 비해 비교적 높은 편이었다. 낙동강 시료채취 지점에 따른 페놀류의 농도 차이를 확인하기 위해 Duncan법으로 일원배치 분산분석을 한 결과, 유의확률이 0.05 이하일 때 2,4-dinitrophenol(F=10.093, p=0.001)과 2-methyl-4,6-dinitrophenol(F=10.442, p=0.001)은 하류로 갈수록 평균값이 높아지는 형태를 보여, 하류로 갈수록 페놀류

Table 1. Monitoring results of SVOCs in the water samples during sampling campaign

Group	Compound	MDL (ng/L)	Detection Frequency per period (%)	Concentration(ng/L)			WQC* (µg/L)
				Maximum	Minimum	Median	
Phenols	2,4-Dimethylphenol	12.0	0~74	220	15.0	117	380
	3-Methyl-4-chlorophenol	52.0	0	-	-	-	3000
	2,4-Dinitrophenol	0.18	95~100	451	0.49	225	70
	4-Nitrophenol	0.75	100	309	0.81	155	60
	2-Methyl-4,6-dinitrophenol	0.23	63~100	231	0.53	116	13
OCPs	Dinoseb(2-sec-butyl-4,6-dinitrophenol)	0.05	13~95	0.78	0.05	0.42	7.0
	Bromoxynil	1.92	0~8	2.78	2.04	2.41	5.0
	Captan	3.43	0~71	25.8	3.57	14.7	250
	Chlorothalonil	1.99	3~18	4.75	2.17	2.54	1.4
	Dichlorvos	11.0	0~5	162	45.0	103	17
OPPs	Chlorpyrifos	4.00	0	-	-	-	20
	Demeton-O	1.66	0~100	13.3	1.67	7.12	-
	Demeton-S	2.30	0~100	10.0	2.33	6.18	-
	Dimethoate	2.56	10~100	12.8	2.56	7.68	1.0
	EPN	2.74	0~76	19.3	2.91	11.1	0.2
other pesticides	Diuron	1.87	3~42	6.79	1.96	4.38	10
	Furfural	1.14	3~55	15.3	1.15	8.20	105
	Hexazinone	2.94	0~95	8.95	3.05	5.64	230
	Linuron	2.23	3~95	20.7	2.26	11.5	1.0

*WQC=U.S. EPA water quality criteria¹⁰⁾, *.-: Not detected.

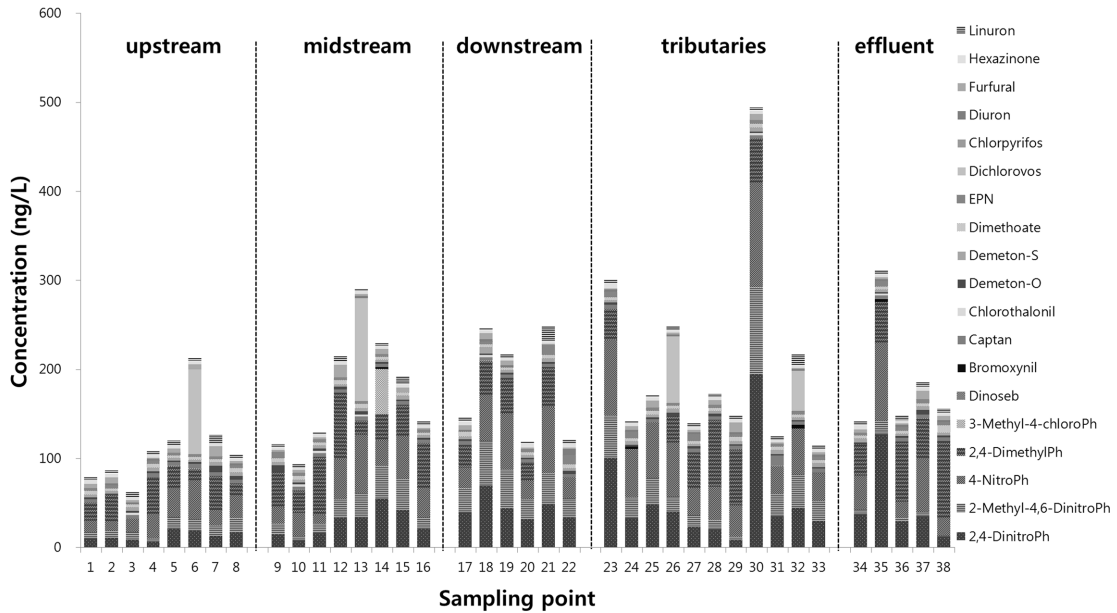


Fig. 2. Concentrations of SVOCs in Nakdong river basin, tributaries and effluents of industrial wastewater treatment plants.

가 높은 농도를 보이는 것으로 나타났으나 하천지점과 공단배출수지점 사이에는 뚜렷한 차이점이 나타나지 않았다.

유기염소계 농약 3개 항목(bromoxynil, captan, chlorothalonil)은 대개 모든 조사지점에서 검출되지 않거나 일부 검출되더라도 미량으로 나타났다. 이는 국내에서 POPs 22종 물질 중 9개의 농약항목에 대해 농약관리법 등에 의해 사용을 금지하여 왔으며 국내에서 생산 및 외국에서 수입된 사례가 없는 물질인 이유로 판단된다.³⁾ 또한 일부 잔류하고 있던 유기염소계 농약의 환경 중 잔류성은 큰 것으로 알려져 있으나, 광분해로 인한 반감기가 수 주 내로 짧으므로(bromoxynil: 9~17일) 4회 조사 중, 본 시료채취지점에서는 관측되지 않은 것으로 판단된다.¹²⁾

유기인계 농약 6개 항목(dichlorvos, chlorpyrifos, demeton-O, demeton-S, dimethoate, EPN)도 모든 조사지점에서 검출되지 않거나 미량으로 나타났다. Chlorpyrifos의 경우 6회 조사 중 모든 지점에서 검출되지 않았다. Dichlorvos는 검출범위 ND~0.116 $\mu\text{g/L}$, 평균검출농도 0.104 $\mu\text{g/L}$, 검출빈도 2%로 나타났으나, 최대검출농도는 미 환경청 WQC(17 $\mu\text{g/L}$)의 1/10에 해당하는 값보다 모든 지점에서 낮아서 충분히 안전한 수준으로 나타났다.³⁾ Demeton-O의 경우 대구3공단에서 다른 곳

보다 높게 검출되었고 dimethoate의 경우 진주공단에서 12.8 ng/L로 가장 높으나 미량으로 나타났다.

국내의 경우 아산만 해수에서 dichlorvos의 잔류농도 값이 2005년과 2008년에 각각 최고 1.27 $\mu\text{g/L}$ 과 0.28 $\mu\text{g/L}$ 까지 검출되어 본 연구의 결과 값보다 높은 농도 수준을 보였고,⁴⁾ 국외의 경우 대체적으로 1 $\mu\text{g/L}$ 이하의 농도 수준을 보이는 것으로 나타났다. 중국의 Jiulong River Estuary와 Pearl River Estuary에서는 dichlorvos가 각각 6.67~49.8 ng/L와 0.17~5.80 ng/L의 농도 수준으로 검출되었으며,¹³⁾ Taihu Lake에서는 31~95.1 ng/L의 수준이었다.¹⁴⁾ 또한 미국 73개 지점에서 측정된 dichlorvos의 농도는 모두 1 $\mu\text{g/L}$ 미만이었다.¹⁵⁾ 오스트레일리아의 Tweed River에서는 최고 6 ng/L의 농도로 검출되었다.¹⁶⁾ Chlorpyrifos의 경우 미국 텍사스와 캘리포니아에서 각각 최고 0.70 $\mu\text{g/L}$, 0.35 $\mu\text{g/L}$ 가 검출되었고,¹⁷⁾ 스페인 Ebro river basin에서는 최고 0.31 $\mu\text{g/L}$ 정도로 검출되었다.¹⁸⁾ 아시아의 경우, 말레이시아에서 20.8~92.9 ng/L로 검출된 적이 있다.¹⁹⁾ 따라서 이상에서 살펴본 바와 같이 본 조사에서의 dichlorvos와 chlorpyrifos의 국내 농도 수준은 기존에 국외에서 보고된 사항과 비교하여 유사하거나 낮은 수준으로 보인다. 일부 검출된 dimethoate와 EPN의 검출농도를 각국의 유해물질 수질규제기준과 비교해보면 dimethoate는 제

시되어 있는 가장 엄격한 수준의 수질기준치인 미 캘리포니아의 먹는 물 수질기준(1,000 ng/L)과 EU 수질기준(100 ng/L)과 비교하였을 때,³⁾ 가장 높게 나타난 산곡(지점 9)의 15.43 ng/L도 약 1/6~1/60 정도의 낮은 수준임을 알 수 있다. EPN는 미국 플로리다 주의 먹는 물 기준(200 ng/L)과 일본의 수도물 기준(6,000 ng/L)으로 비교하였을 때,³⁾ 산곡(지점 9)에서 검출된 15.43 ng/L가 1/10~1/400 정도의 낮은 수준임을 감안하였을 때 충분히 안전한 수준이라고 판단된다. Demeton은 먹는 물 및 환경 중 수계에 대한 수질기준이 제시되어있지 않아 직접적인 검출수준에 대한 비교는 불가능하지만, 다른 조사대상물질들과 간접적으로 비교해보면 매우 낮은 농도임을 알 수 있다. 이는 또한 중국 및 프랑스에서 보고하고 있는 이전 연구에서 표층수의 경우 demeton은 1.5~2560 ng/L,²⁰⁾ dimethoate는 16~259 ng/L의 범위에서 관측된 것에 비해서도 유사하거나 이보다 낮은 수준이었다.²¹⁾

4종의 기타농약류(diuron, furfural, hexazinone, linuron)를 분석한 결과 furfural과 linuron을 제외한 모든 분석대상물질은 대부분의 지점에서 검출한계 미만의 값을 보이거나 검출되지 않았고, 비교 가능한 국외 수질규제기준치에 비해 수심에서 수백 배 이상 낮은 안전한 수준으로 확인되었다. Furfural의 경우 구미공단과 양산공단 배출수에서 일부조사시기(3차 조사, 5차 조사)에 10 ng/L 정도의 값으로 나타났으나 외의 시기에는 검출되지 않았고, linuron의 경우 2차 조사에 20 ng/L 정도의 값으로 나타났으나 외의 시기에서는 낮은 농도 수준으로 검출되었다. Hexazinone의 경우 본 조사 시 3.05~8.05 ng/L 정도의 범위로 검출되었는데 칠레의 Traiguén river에서 0.1 µg/L 이하로 검출되어,²²⁾ 본 조사에서 확인된 hexazinone의 국내 하천 농도 수준은 기존에 국외에서 보고된 사항과 비교하여 유사하거나 낮은 수준으로 보인다.

3.2. 계절별 농도 분포

물질별 4회 혹은 6회의 조사주기 중 월평균 기온과

강수량 정보를 이용하여 계절에 따른 농도 변화를 평가하기 위해 일원배치분산분석 기법을 사용한 결과 총 19종 SVOCs 중 4개 물질(2,4-dinitrophenol, 2-methyl-4,6-dinitrophenol, demeton-O, diuron)의 유의확률이 0.001 이하로 나타나, 이들 4개의 물질에서 계절에 따른 농도변화가 나타남을 알 수 있었다. 이에 대한 원인 해석을 위해 시료채취 기간 동안의 월평균 기온 및 강수량 정보와 비교 분석하였다. 기온 및 강수량 정보를 Table 2에 나타내었으며, 계절적 변화에 따라 특정 패턴을 보인 4개 물질의 기온 및 강수량에 따른 농도 변화를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3의 (A) 2,4-dinitrophenol 과 (B) 2-methyl-4,6-dinitrophenol의 경우, 기온과 강수량이 감소하는 2010년 8월부터 2011년 2월까지 증가하다가 기온과 강수량이 반등하는 2011년 4월부터 감소하는 패턴을 보였다. 이와 같은 페놀류의 계절상 패턴은 기온이 낮아지고 강수량이 증가함에 따라 수계 중 페놀류의 용존 농도가 증가하다가 기온이 높아지면서 수질에 잔류하던 페놀류가 휘발되고, 강수량이 증가하면서 희석되어 감소하는 것으로 판단된다. Fig. 3의 (C) demeton-O의 경우, 2012년 6월에서 11월로 갈수록 높아지는 분포를 보였다. 유기인계 농약은 주로 살충제로 사용되어 7~8월에 사용량이 많기 때문에 이 시기에 농도가 증가하고,²⁶⁾ Table 2에서 알 수 있듯이 8월의 강수량이 평년보다 적어, 희석효과(dilution effect)가 낮으며 기온도 감소함에 따라 상대적으로 농도가 증가한 것으로 보인다. Fig. 3의 (D) diuron은 2012년 6월 및 8월에서 농도가 감소하고 3차 시기인 10월부터 다시 증가하는 패턴을 보였다. 이는 페놀류와 마찬가지로, 강수량이 증가하고 기온이 높아지면서 수계 중 diuron의 농도가 감소했고, 강수량이 감소하고 기온이 낮아지면서 다시 증가한 것으로 판단된다. 이 외 유기염소계 농약류는 계절적 변화와 관련한 특별한 패턴을 보이지 않았다.

3.3. 낙동강 수계 중 SVOCs 발생 및 분포특성

조사 시기 중 발생한 SVOCs 19종의 발생 및 분포특

Table 2. Information of temperature and precipitation during sampling periods

Order	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
Month	2010.8.	2010.10.	2010.12.	2011.2.	2011.4.	2011.7.	2012.6.	2012.8.	2012.10.	2012.11.
Average Tem- perature* (°C) ²⁵⁾	27.1 (23~30)	19.1 (17~23)	6.2 (2~11)	5.8 (2~12)	15 (11.5~18)	24.5 (16~28)	24.0 (18~28.2)	27.0 (19.8~30)	18.6 (16~21)	11.8 (8.4~16)
Precipitation (mm)	710.0 ²³⁾	42.3 ²³⁾	29.7 ²³⁾	66.8 ²³⁾	110.9 ²³⁾	491.5 ²³⁾	74.7 ²⁴⁾	408.5 ²⁴⁾	56.4 ²⁴⁾	55.5 ²⁴⁾

*Average temperature = average temperature of all sites(range of temperature in each site)

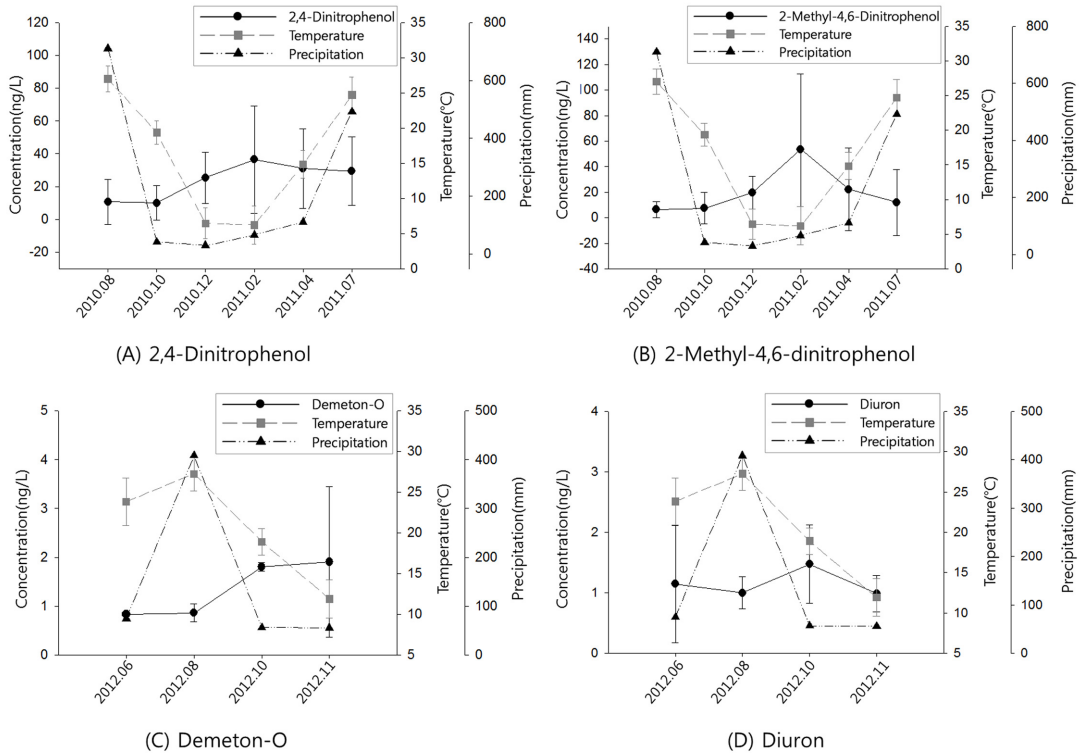


Fig. 3. Seasonal variation of SVOCs during sampling period.

성을 파악하고 잠재적 배출원을 추정하기 위하여 주성분분석 기법을 사용하였다. 검출빈도가 40% 이상인 8개 물질(2,4-dinitrophenol, 4-nitrophenol, 2-methyl-4,6-dinitrophenol, dinoseb, demeton-O, fufural, hexazinone, linuron)에 대하여 주성분 분석을 실시하였으며, 검출한계 미만의 농도 값은 1/2 MDL로 대체한 후 표준화하여 사용하였다. 입력변수는 조사시기별 포함된 물질이 다른 점과 시기별로 지점 간 분포패턴에 다소 차이가 있을 수 있는 점을 감안하여 전체 조사시기 중 38개 지점에서의 모든 농도값을 직접 사용하는 대신, 각 지점에서의 시기별 농도의 평균값을 이용하여 주성분 분석을 실시하였다. 추출된 주성분 1은 47.32%, 주성분 2는 18.10%의 누적률을 나타내었으며 이에 대한 score plot과 loading plot은 Fig. 4와 같이 나타났다. 주성분 1에 대해 dinoseb을 제외하고는 페놀류와 비페놀류로 나뉘며, 주성분 2가 페놀류의 분자량에 따른 차이를 설명하는 것으로 보였다.

모든 지점에서 페놀류가 가장 많이 검출되었는데, loading plot에서 보이듯이 앞서 유역별로 페놀류가 증가하는 추세가 반영되어 상류, 중류, 하류의 지점들이 구

분되는 경향이 관측되었다. 상류 유역에서는 수계 중 다른 지점들에 비해 비페놀류가 많이 검출되었고, 공단폐수처리장 등 다양한 잠재적 발생원이 위치한 중류의 경우에는 지점에 따라 상류나 하류 지점에 비해 보다 큰 분산도를 보였다. 하류와 지천지점에서는 페놀류가 가장 높은 비율로 관측되었다.

수계 중 유역별 특성 차이 뿐 아니라 비슷한 유역 중 지점 간에도 큰 차이를 보여 본 연구에서 검출된 SVOCs에 대한 수계 중 직접적인 발생원에 대한 일관성 있는 영향을 파악하기는 어려웠으나 일부 공단폐수처리장 배출수의 경우 인근지점과의 발생 패턴에서 유사성이 확인되어 공단폐수처리장이 잠재적 발생원일 가능성을 보여주었다. 성서공단 폐수처리장 배출수와 부근 일부 지점의 경우, 다른 지역에 비해 2,4-dinitrophenol과 4-nitrophenol의 검출 농도 수준이 높는데 이는 이들 물질이 성서공단 산업단지 내 목재/종이 및 음식료 가공업과 석유화학 및 섬유외복 업체 등에서 사용되는 제조제 및 원료물질로 사용되고 있기 때문으로 판단된다.²⁷⁾ 이에 반해 기계, 전기전자 등에 보다 주력하고 있는 구미공단, 양산공단 폐수처리장 배출수와 부근 일부지점에서

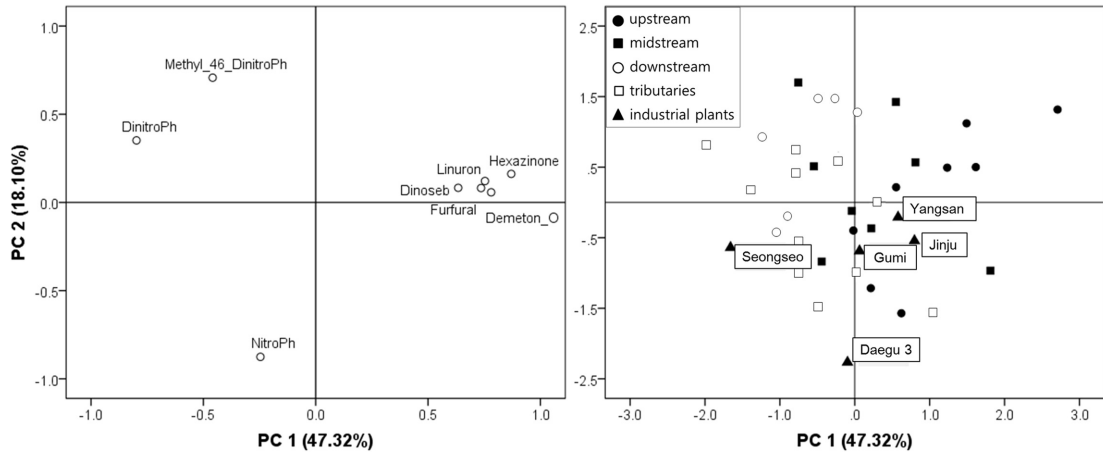


Fig. 4. Result of principal component analysis of target compounds according to sampling sites (left: score plot; right: loading plot). Methyl_46_DinitroPh, DinitroPh, and NitroPh stands for 2-Methyl-4,6-dinitrophenol, 2,4-Dinitrophenol, and 4-Nitrophenol, respectively.

는 유기용제 및 생산원료로 쓰이는 furfural이 다른 지점에 비해 높게 검출되었다.²⁸⁾ 대구3공단 폐수처리장 배출수의 경우, 농도 수준은 다른 공단폐수처리장 배출수에 비해 낮았으나 대구3공단 내에서 검출되는 물질들의 농도 중 4-nitrophenol과 furfural의 비율이 높게 나타났다. 이처럼 각각의 공단폐수처리장에서 서로 다른 검출패턴이 확인된 것은 지역별로 주력사업이나 사용되는 용도에 따라 SVOCs의 상대적 검출 빈도나 기여도가 다를 수 있음을 보여준다.

4. 결 론

낙동강 수계 중권역 대표지점 및 공단배수 중 페놀류, 유기인계농약류, 기타 SVOCs를 분석하여 각 물질에 대한 지점별 농도 및 계절적 분포 패턴을 해석하였다. 19종 SVOCs 중 4-nitrophenol이 가장 우세하게 나타났으며 3-methyl-4-chlorophenol과 chlorpyrifos는 모든 지점에서 검출되지 않았다. 페놀류는 다른 물질에 비해 검출빈도가 높게 나타났으며, OCPs는 국내에서 생산이 금지되고 반감기가 짧으므로 거의 검출되지 않은 것으로 판단된다. 페놀류의 경우 상류에서 하류로 갈수록 높은 농도로 검출되어 낙동강 중하류에 페놀류 배출원이 존재하여 영향을 미치는 것으로 판단된다. OCPs는 계절적 영향을 크게 받지 않는 경향을 보였으며 4-nitrophenol, 2-methyl-4,6-dinitrophenol, demeton-O, diuron 등 4개 물질은 기온과 강수량과 관련한 경향을 보였다. 4-Nitrophenol, 2-methyl-4,6-dinitrophenol과

diuron은 주로 강수량과 기온과 상반된 경향을 보이며 검출되는 패턴을 보였고 demeton-O는 사용량이 많은 8월 이후 기온이 감소함에 따라 증가하는 패턴을 보였다. 모든 지점에서 페놀류가 가장 높게 검출되었으며, 특히 하류와 지천에서 페놀류가 높게 검출되었고, 상대적으로 상류에서 비페놀류가 높게 검출되었다. 공단배출수의 경우, 성서공단과 인근 지점에서 2,4-dinitrophenol과 4-nitrophenol, 양산공단과 인근 지점에서 furfural이 다른 지점에 비해 높게 검출되었다. 검출된 17종 SVOCs는 모든 지점에서 미 환경정의 수질규제기준의 1/10에 해당하는 값 미만으로 검출되어 안전한 수준으로 나타났으나 전체 조사지점 중 사천산업단지 부근에 위치한 지점 30에서 특히 페놀류가 다른 지점에 비해 아주 높게 검출되어 향후 지속적 모니터링이 필요할 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 낙동강수계관리위원회의 2011년도 환경기초조사사업과 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단(No. 2010-0026716)의 지원을 받아 수행되었습니다.

참고문헌

1. M. Heitkamp and C. Cerniglia, Mineralization of polycyclic aromatic hydrocarbons by a bacterium isolated from sediment below an oil field, *Applied and Environmental Microbiology*, **1988**, 54, 1612-1614.

2. P. Rossana, S. Giuseppina, D. Piero, P. Lucia, V. Milena, C. Giovanna, F. Marilena, and F. Cristina, Assay of linuron and a pesticide mixture commonly found in the Italian diet, for promoting activity in rat liver carcinogenesis, *Basic & Clinical Pharmacology & Toxicology*, **1994**, 75, 170-176.
3. 낙동강수계관리위원회, 낙동강수계 잠정관리 유해물질 실태조사 및 예측시스템 개발 6년차 보고서, **2012**.
4. 최진영, 양동범, 이성규, 방재현, 홍기훈, 신경훈, 2008년도 아산만 해수 중 유기인계 농약 분포, *Ocean and Polar Research*, **2010**, 32, 203-212.
5. 낙동강수계관리위원회, 낙동강수계 잠정관리 유해물질 실태조사 및 예측시스템 개발 5년차 보고서, **2011**.
6. 국립환경과학원, 물환경종합평가 방법 및 개발조사연구 (III) 최종보고서, **2006**.
7. 강미아, 조수현, 정교철, 이승환, 김순일, 낙동강 상수원에 부하되는 미량유해화학물질의 사전 모니터링, *지질공학회지*, **2006**, 16, 351-357.
8. 경기도보건환경연구원, 비점오염원 관리방안, **2001**.
9. 김진호, 최철만, 김원일, 이종식, 정구복, 한국현, 류종수, 이정택, 권순국, 농촌유역의 수질평가를 위한 다변량 분석 기법의 이용, *한국환경농학회지*, **2007**, 26, 17-24.
10. U.S. EPA, National Recommended Water Quality Criteria, **2009**.
11. 정미미, 윤승호, 엄한주, 강성기, 김도진, 장채욱, 조은형, SPSS 통계프로그램을 이용한 상호작용의 사후검정 방법, *한국체육측정평가학회지*, **2005**, 7, 33-43.
12. P. Chelme-Ayala, M. El-Din, and D. Smith, Degradation of bromoxynil and trifluralin in natural water by direct photolysis and UV plus H₂O₂ advanced oxidation process, *Water Research*, **2010**, 44, 2221-2228.
13. Z. Zulin, H. Huasheng, W. Xinhong, L. Jianqing, C. Weiqi, and X. Li, Determination and load of organophosphorus and organochlorine pesticides at water from Jiulong River Estuary, China, *Marine Pollution Bulletin*, **2002**, 45, 397-402.
14. C.S. Qu, W. Chen, J. Bi, L. Huang, and F.Y. Li, Ecological risk assessment of pesticide residues in Taihu Lake wetland, China, *Ecological Modelling*, **2010**, 222, 287-292.
15. M. Focazio, D. Kolpin, K. Barnes, E. Furlong, M. Meyer, S. Zaugg, L. Barber, and M. Thurman, A national reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States -II) Untreated drinking water sources, *Science of the Total Environment*, **2008**, 402, 201-216.
16. A.J. Robson and C. Neal, Regional water quality of the river Tweed, *Science of the Total Environment*, **1997**, 194/195, 173-192.
17. K. Banks, D. Hunter, and D. Wachal, Chlorpyrifos in surface waters before and after a federally mandated ban, *Environment International*, **2005**, 31, 351-356.
18. A. Claver, P. Ormad, L. Rodriguez, and J. Ovelheiro, Study of the presence of pesticides in surface waters in the Ebro river basin (Spain), *Chemosphere*, **2006**, 64, 1437-1443.
19. L. Hoong, L. Tan, and M. Ali, Contamination levels of selected organochlorine and organophosphate pesticides in the Selangor River, Malaysia between 2002 and 2003, *Chemosphere*, **2007**, 66, 1153-1159.
20. G. Jijun, L. Linghua, L. Xiaoru, Z. Huaidong, L. Jin, H. Shengbiao, and W. Zijian, The occurrence and spatial distribution of organophosphorous pesticides in Chinese surface water, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **2009**, 82, 223-229.
21. N. Alicia, T. Romà, L. Sílvia, and B. Damià, Occurrence and transport of pesticides and alkyphenols in water samples along the Ebro River Basin, *Journal of Hydrology*, **2010**, 383, 18-29.
22. P. Graciela, S. Alejandra, O. Yohana, E. Francisco, P. Rodrigo, and B. Ricardo, Pesticide levels in surface waters in an agricultural - forestry basin in Southern Chile, *Chemosphere*, **2004**, 57, 763-770.
23. 기상청, 기상연감, **2011**.
24. 기상청, 기상연감, **2012**.
25. 물환경정보시스템, <http://water.nier.go.kr/waterMeasurement/selectWater.do>, 2013년 8월.
26. 최진영, 이성규, 양동범, 홍기훈, 신경훈, 2006년도 하계 아산만의 유기인계 농약의 분포 특성, *해양환경안전학회지*, **2009**, 15, 1-9.
27. 국가환경산업기술정보시스템, 페놀로 인한 건강 피해, **2005**.
28. 국가환경산업기술정보시스템, 푸르푸랄 공업 폐수 회수이용 및 종합 이용 기술, **2008**.