

낙동강 수계에서의 농약류 발생 및 위해성 평가

김희영¹ · 정희진¹ · 유재정² · 임태효² · 임영경² · 오정은^{1,†}

¹부산대학교 사회환경시스템공학부 환경공학전공, ²국립환경과학원 낙동강물환경연구소

Occurrence of Pesticides in the Nakdong River Basin and Risk Assessment

Hee-Young Kim¹, Hee-Jin Jung¹, Jae-Jung Yoo², Tae-Hyo Lim²,
Young-Kyong Lim², and Jeong-Eun Oh^{1,†}

¹Department of Civil and Environmental Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Korea

²Nakdong River Environment Research Center, National Institute of Environmental Research, Goryeong, 40103, Korea

Received January 8, 2016/Revised January 31, 2016/Accepted February 15, 2016

In this study, eight pesticides belonging to the groups of carbamates, phenoxy-acids, heterocyclics were analyzed to identify their concentrations and distribution patterns at various sampling locations (20 sites) in the Nakdong River basin during various sampling periods (May, July, September, and November 2012). Among the eight pesticides, carbofuran showed the highest mean concentration (0.0335 µg/L), followed by methomyl (0.0138 µg/L) and quinoline (0.0070 µg/L), while aldicarb and molinate were observed below the method detection limit (MDL). Quinoline was the most frequently detected pesticide with a detection frequency of 85-100% in all the sampling periods. The concentration levels and the detection frequencies of the pesticides seemed to be related with the pesticides' shipment/production. Among the four sampling periods, September showed the highest mean and median concentrations, although the differences were not statistically significant. The concentration levels were higher in the midstream area than the up and downstream areas of the Nakdong River, because a number of potential contamination pathways such as wastewater treatment plants, industrial facilities and agricultural fields were located in this zone. All these non-cancer-causing pesticides, except quinolone, showed no risk value (risk assessment value < 1). This study could be used as basic data for risk assessment and analysis procedures for quality assurance and quality control of pesticides in Korea.

Key words: Pesticide, Nakdong River, Risk assessment, Monte-Carlo simulation

1. 서 론

국내 산업의 발달에 따라 다양한 종류의 화학물질이 생활 도처에서 사용되고 있으며, 최근 환경에서의 화학물질 사고가 빈번하게 발생함에 따라 유해물질에 대한 국민들의 관심과 불안이 고조되고 있다. 이 가운데 농약은 농산물이나 임산물의 병충해를 방제하는데 주로 쓰이는 화학물질로 살균제, 살충제, 제초제, 생장조절제 등으로 분류할 수 있다.¹⁾ 1949년 6종의 살충제 및 살균제류가 허가되어 사용된 이후로 1950년대 364종,

1960년대 2867종, 1970년대 1554종, 1980년대 3149종으로 최대치를 기록한 뒤, 현재 1706종의 관련 품목이 농촌진흥청에 사용 가능 등록되어 있다.²⁾ 신규 농약의 경우 생태독성, 환경 잔류성, 생물활성 등 47개 평가항목을 통해 규제하고 있으며 기존에 등록된 농약이라도 위해성이 밝혀지면 사용을 금지시키는 등의 규제 강화를 시행하고 있으나²⁾ 여전히 많은 수의 농약에 대해서 규제가 존재하지 않고 일부 농약류를 제외하고는 환경 중에 노출되는 수준에 대한 연구도 미비하다.³⁻⁶⁾

일반적으로 사용된 농약은 하·폐수처리장을 통해

[†]To whom correspondence should be addressed.

방류되거나 강우에 의해 직접 하천수로 유입되는데 상수원수의 91.7%가 하천수와 저수지 등의 지표수로 사용되는 국내 실정을 고려했을 때, 하천수에서의 농약 잔류량 파악은 필수적이라 할 수 있다. 특히 국내 수계 가운데 낙동강의 경우 오염물질 사고뿐만 아니라 공단이나 하·폐수처리장, 축산폐수처리장 등 다양한 오염원 및 배출원이 다수 존재하여 다른 강에 비하여 유해물질에 의한 오염도가 높다고 보고되고 있으며^{7,8)} 이에 대한 지속적인 연구가 필수적이다. 따라서 본 연구에서는 상대적으로 국내에서 많이 조사된 유기인계(organophosphorous), 유기염소계(organochlorine)를 제외하고 농약의 출하량⁹⁾ 및 독성을¹⁰⁻¹⁷⁾ 고려하여 카바메이트계 5종(aldicarb, carbaryl, carbofuran, methomyl, molinate), 페녹시계 2종(2,4-D, 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid (MCPA)), 헤테로싸이클릭계 1종(quinoline)을 선정하여 낙동강 수계에서 발생현황을 파악한 후 위해성 평가를 수행하였다. 본 연구의 조사대상 농약류의 경우 국내 하천수에서는 대부분 조사가 되지 않은 항목으로 일부 카바메이트 계열(carbaryl, methomyl, carbofuran, molinate)에 대해서 한강과 남한강에서 조사된 바 있으며,^{18,19)} 최근 본 연구대상 농약류와 동일한 농약에 대해서 금강 수계 10개 지점에 대한 결과를 발표한 연구가 있으나 이는 분석법에 초점을 맞춘 것으로 본 연구와 차별성이 있다고 할 수 있다.²⁰⁾ 국외의 경우 국내 보다는 상대적으로 많은 수의 연구가 보고되어 있으나,²¹⁻²⁷⁾ 하천수에서의 quinoline에 대한 연구는 전무한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 낙동강에서의 다양한 종류의 농약류의 검출 수준과 분포, 조사 시기별 차이를 파악하고자 하였으며, 몬테카를로 시뮬레이션과 직접 계산법을 함께 이용하여 본 연구에서 검출된 농약류의 환경 중 수준이 수계에 미치는 위해성을 파악해 보고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 조사대상 물질

본 연구에서는 카바메이트계 농약류 5종(aldicarb, carbaryl, carbofuran, methomyl, molinate), 페녹시계 농약류 2종(2,4-D, MCPA), 헤테로싸이클릭계 농약류 1종(quinoline)으로 총 8종의 농약류를 대상물질로 선정하여 분석하였다.

2.2. 시약 및 기기

본 연구에 사용된 모든 시약은 분석대상물질의 측정 분석 시 불순물에 의한 영향을 미치지 않는 것을 사용하였다. 표준물질(aldicarb, carbaryl, carbofuran, methomyl, molinate, 2,4-D, MCPA, quinoline) 및 내부표준물질(carbofuran-d₃, isotoproturon-d₆, quinoline-d₇, atrazine-d₅, fenoprop, 2,4,6-T)은 Sigma-Aldrich (St Louis, MO, USA)사에서 단일 물질로 만들어진 시약을 구입하여 희석하여 사용하였으며, Milli-Q water, 메탄올(methanol), 아세토니트릴(acetonitrile)은 J.T Baker (Phillipsburg, NJ, USA)사의 HPLC 등급 이상의 용매를 사용하였다. 포름산(formic acid), 아세트산(acetic acid), 암모늄 포메이트(ammonium formate), 암모늄 아세테이트(ammonium acetate), 염산(HCl), 탄산수소나트륨(NaHCO₃), 탄산칼슘(K₂CO₃) 등의 시약은 Wako (Osaka, Japan)사의 특급시약을 이용하였다. 시료의 정제 및 추출을 위한 카트리지는 OASIS HLB (200 mg, 6 cc; Waters), OASIS MCX (150 mg, 6 cc; Waters)를 이용하였다. 시료의 정제 및 추출을 위한 고체상 추출(SPE; solid phase extraction)장치로는 Supelco (Bellefonte In, PA, USA)의 Visiprep™ SPE Vacuum manifold를 사용하였다. 기기분석에는 액체크로마토그래프-텐덤질량분석기(LC-MS/MS)를 이용하였으며, Agilent사의 1200 series 액체크로마토그래프(LC)와 Agilent사의 6460 triple quadrupole mass spectrometer를 검출기로 사용하였다. 컬럼은 4.6 mm × 150 mm, 3.5 μm pore size의 ZORBAX Eclipse XDB-C18을 사용하였다.

2.3. 시료채취 및 조사주기

시료채취는 국립환경과학원 낙동강유역환경청 수질 측정망 운영계획을 참고로 하여 낙동강 중권역 대표지점과 연계한 지천중심(제1지류) 20개 지점을 대상으로 하였으며, 각 채취지점은 Fig. 1에 나타내었다. 시료채취는 미 환경청 표준분석방법 중 시료채취 매뉴얼을 따라 실시하였고,²⁸⁾ 채취 시 침전물의 영향을 최소화하도록 하여 하천의 중앙부위에서 채수하는 것을 원칙으로 하였다. 시료는 국제적으로 공인된 1 L 유리병(ESS, San Leandro, USA)에 채수하였고, 헤드 스페이스 없이 채취하여 당일 실험실로 이송하여 분석 직전까지 4°C에서 냉장보관하였으며, 채취 일주일 이내에 모두 분석하였다.

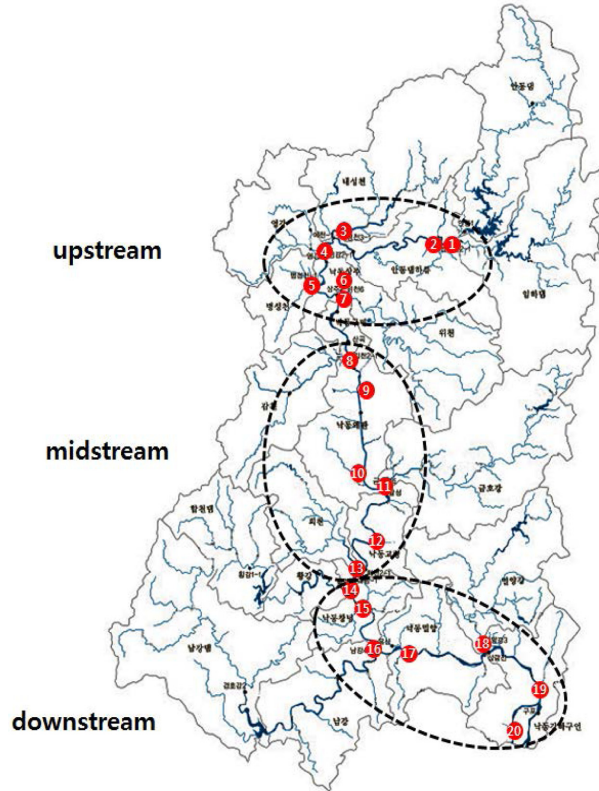


Fig. 1. Nakdong River sampling sites in this study.

시료채취는 2014년 5월부터 11월에 걸쳐 연 4회 실시하였으며, 1차 조사는 5월, 2차 조사는 7월, 3차 조사는 9월, 4차 조사는 11월에 각각 실시하였다.

2.4. 실험방법

2.4.1. 카바메이트계 및 페녹시계 농약(7종)

카바메이트계 및 페녹시계 농약류 7종(aldicarb, carbaryl, carbofuran, methomyl, molinate, 2,4-D, MCPA) 분석의 경우 필터된 시료 500 mL를 취하여 6N 염산을 사용해 시료의 pH를 2로 조절한 후 내부표준물질(Carbofuran-d₃, Isoproturon-d₆, 2,4,6-T) 5 ng을 첨가하였다. SPE 장치에 HLB (200 mg, 6 cc) 카트리지를 장착한 후 메탄올, Milli-Q water, pH 2로 조절된 Milli-Q water 각 6 mL을 차례로 통과시켜 컨디셔닝하였다. 이후 카트리지에 시료를 8~10 mL/min의 속도로 적재하고, 시료의 적재가 끝난 카트리지는 약 30분간 진공 감압펌프를 이용하여 건조한 다음 메탄올 6 mL로 두 번 용리시켰다. 이 용리액을 질소농축기(Turbo vap

LY, Caliper life sciences, Hopkinton, USA)를 사용하여 농축시키고, 아세토니트릴을 이용하여 재용해 시켜 0.45 um PTFE 시린지 필터로 여과시킨 후 최종 부피를 0.5 mL가 되도록 하였다. 회수를 확인을 위하여 표준물질(Atrazine-d₅, fenoprop)을 첨가하였고, LC-MS/MS로 기기분석을 수행하였다.

2.4.2. 헤테로싸이클릭계 농약 (1종)

헤테로싸이클릭계 농약인 quinoline 분석의 경우 필터된 시료 500 mL를 취하여 카보네이트 완충용액(탄산수소나트륨:탄산칼슘, 2:1)을 사용해 시료의 pH를 10으로 조절한 후 내부표준물질 (Quinoline-d₇) 5 ng을 첨가하였다. SPE 장치에 MCX (150 mg, 6cc) 카트리지를 장착한 후 메탄올, Milli-Q water, pH 10으로 조절된 Milli-Q water 각 6 mL를 차례로 통과시켜 컨디셔닝하였다. 이후 카트리지에 시료를 8~10 mL/min의 속도로 적재하고, 시료의 적재가 끝난 카트리지는 약 30분간 진공 감압펌프를 이용하여 건조한 다음 메탄올 6 mL로

Table 1. LC-MS/MS instrument analysis condition

		Conditions							
LC	Column	ZORBAX Eclipse XDB-C ₁₈ (4.6×150 mm, 3.5 μm)							
	Column Temp.	40°C							
	Mobile-Phase	Positive mode	A: Acetonitrile/Methanol (50:50, v/v%) B: 0.3% Ammonium formate & 0.1% formic acid						
		Negative mode	A: Acetonitrile/Methanol (50:50, v/v%) B: 0.1% Ammonium acetate & 0.1% acetic acid						
	Flow Rate	0.3 mL/min							
	Gradient Program	Positive mode	Min	0	3	13	25	27	30
			B (%)	100	95	60	0	0	90
	Negative mode	Min	0	2	10	18	20	25	
		B (%)	100	95	60	0	0	90	
MS/MS	Injection Vol.	10 μL							
	Gas Temp.	250°C							
	Gas Flow	10 L/min							
	Sheath Gas Temp.	400°C							
	Sheath Gas Flow	10 L/min							
	Capillary Voltage	3500 V							
	Nebulizer Pressure	40 psi							
	Positive mode	Aldicarb, carbaryl, carbofuran, methomyl, molinate, quinoline							
Negative mode	2,4-D, MCPA								

두 번 용리시켰다. 이 용리액을 질소농축기(Turbo vap LV, Caliper life sciences, Hopkinton, USA)를 사용하여 농축시키고, 아세토니트릴을 이용하여 재용해시켜 0.45 μm PTFE 시린지 필터로 여과시킨 후 최종 부피를 0.5 mL가 되도록 하였다. 회수를 확인을 위하여 표준물질(Atrazine-d₅)을 첨가하였고, LC-MS/MS로 기기분석을 수행하였다. 다음 Table 1에 조사대상 물질별 기기분석 조건과 분석모드를 나타내었다.

2.5. 정도관리

8종의 농약류 분석에 있어 본 연구에서는 검출한계 수준을 국외의 수질 기준을 참고로 하였으며, 가장 낮은 기준치 값의 1/10 이하를 만족하는 것을 목표로 하였다. Aldicarb, methomyl, MCPA, carbaryl, 2,4-D의 경우 네덜란드 지표수에서의 기준치(guideline value, GV)를 참고로 하였으며,²⁹⁾ 본 연구의 목표 방법검출한계(method detection limit, MDL)는 각 0.098 μg/L, 0.08 μg/L, 2.0 μg/L, 0.23 μg/L, 0.1 μg/L의 1/10 수준으로 하였다. 또한 molinate와 carbofuran은 호주 먹는 물 수질기준을 참고로 하였으며,³⁰⁾ 각각 0.5 μg/L, 5.0 μg/L이다. 마지막으로 quinoline의 경우 캐나다 담수 수생생물 보호기준치 3.4 μg/L를 참고로 하여 0.34 μg/L로 결정하였다.³¹⁾ 본 연구에서 사용된 분석법에 대한 MDL을

산정하기 위해 실제 시료 분석 전에 분석성분이 검출되지 않는 지표수 500 mL를 대상으로 표준물질을 첨가하여 7회 중복시험을 실시하였다. MDL은 분석결과의 표준편차에 99% 신뢰수준의 t 값인 3.14를 곱한 값으로 산정하였다(Table 2). 정밀도는 측정값의 상대표준편차로 계산하였으며 모든 조사항목에서 14% 이내로 나타났다. 농약류 8종에 대한 회수율은 aldicarb (76-85%), carbaryl (75-92%), carbofuran (90-107%), methomyl (112-146%), molinate (91-122%), 2,4-D (78-89%), MCPA (81-89%), quinoline (100-104%)로 각각 나타났으며, 실제 시료 전처리 시 내부표준물질을 이용한 회수율 조사 결과 carbofuran-d₃는 81-120%, isoprotruron-d₆는 90-127%, 2,4,6-T는 70-118%, quinoline-d₇은 71-148%로 나타났다.

2.6. 위해성 평가

위해성 평가를 위해 전혀 검출되지 않은 aldicarb와 molinate를 제외하고 6종 농약류에 대한 독성 값을 미환경청 IRIS (Integrated Risk Information System)의 정보를 참고로 하였다.³²⁾ 기본적으로 본 연구의 하천수 농도(평균값, 중간값)를 환경 농도 수준으로 사용하고, 노출 경로 가운데 음용수의 섭취로 인한 부분만 고려하였다. 음용수 섭취량, 체중, 기대수명은 한국노출계수 핸드

Table 2. Concentration and DF of pesticides in the river water during sampling campaign

Compound	Period	MDL (µg/L)	GV ^{a)} (µg/L)	Concentration (µg/L)			DF ^{b)} (%)
				Mean	Min	Max	
Aldicarb	May	0.001	0.098 ²⁹⁾	-	-	-	0
	Jul.			-	-	-	0
	Sep.			-	-	-	0
	Nov.			-	-	-	0
Carbaryl	May	0.002	0.23 ²⁹⁾	0.0041	-	-	5
	Jul.			-	-	-	0
	Sep.			0.0038	0.0027	0.0056	25
	Nov.			0.0034	0.003	0.0037	10
Carbofuran	May	0.002	5.0 ³⁰⁾	0.049	0.003	0.144	55
	Jul.			0.0314	0.0025	0.111	75
	Sep.			0.0293	0.0055	0.0755	100
	Nov.			0.0307	0.0046	0.0771	100
Methomyl	May	0.004	0.08 ²⁹⁾	0.0129	0.0045	0.0403	40
	Jul.			0.0097	0.0077	0.0117	10
	Sep.			0.0179	0.0066	0.034	45
	Nov.			0.0067	0.0048	0.0096	15
Molinate	May	0.015	0.5 ³⁰⁾	-	-	-	0
	Jul.			-	-	-	0
	Sep.			-	-	-	0
	Nov.			-	-	-	0
2,4-D	May	0.001	0.1 ²⁹⁾	0.0027	0.0011	0.0066	40
	Jul.			0.0034	0.0012	0.0051	45
	Sep.			0.0122	0.0023	0.0323	45
	Nov.			0.0036	0.0016	0.0065	50
MCPA	May	0.001	2.0 ²⁹⁾	0.0029	0.0013	0.0053	60
	Jul.			0.0058	0.0032	0.0081	35
	Sep.			0.0061	0.0011	0.0136	55
	Nov.			0.0098	0.0051	0.0147	55
Quinoline	May	0.0005	3.4 ³¹⁾	0.0057	0.0006	0.0312	100
	Jul.			0.0028	0.0006	0.0141	85
	Sep.			0.0095	0.001	0.0274	100
	Nov.			0.0096	0.0014	0.0338	90

a) GV; Guideline value / b) DF; Detection frequency

복을 참고하여,³³⁾ 각각 947.7 mL/day, 62.8 kg, 73.2 yr 값을 사용하였다. 다음 식(1)-(3)을 기본으로 직접계산과 몬테카를로 시뮬레이션을 통해 위해성 평가를 수행하였으며, carbaryl, carbofuran, methomyl, 2,4-D, MCPA의 경우 비발암위해도, quinoline의 경우 발암위해도가 산정되었다.

위해도 산정에 앞서 노출량을 다음 식(1)을 통해 산정하였다.

$$\text{노출량(E)} = \frac{EC \times DI \times EF \times ED}{BW \times AT \times CF} \quad \text{식(1)}$$

여기서, EC: 환경농도 수준(environmental concentration) (µg/L)

DI: 음용수 섭취량(drinking water intake) (mL/day)

EF: 노출 빈도(exposure frequency) (days/year)

ED: 노출 기간(exposure duration) (year)

BW: 체중(body weight) (kg)

AT: 기대수명(average time) (year)

CF: 단위환산 인자

5종의 농약류(carbaryl, carbofuran, methomyl, 2,4-D, MCPA)의 비발암위해도는 다음 식(2)를 통해 산정

하였다.

$$\text{비발암위해도(non cancer risk, HQ)} \\ = E / \text{RfD} \quad \text{식(2)}$$

여기서, HQ: hazard quotient
RfD: reference dose (mg/kg-d)

Quinoline의 발암위해도는 다음 식(3)을 통해 산정하였다.

$$\text{발암위해도(cancer risk, CR)} = E \times \text{SF} \quad \text{식(3)}$$

여기서, E: 노출량 (mg/kg-d)
SF: cancer slope factor (mg/kg-d)⁻¹

상기에 서술한 바와 같이 직접계산과 몬테카를로 시뮬레이션을 통해 위해성 평가를 수행하였다. 직접계산에서 발생할 수 있는 불확도를 감소시키고 위해도에 보다 영향을 주는 인자를 파악하기 위하여 몬테카를로 시뮬레이션을 사용하였다. 위해성 평가에 사용한 독성값과 산정된 노출량, 위해도는 Table 3에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 물질별 농도 분포

낙동강 중권역 대표지점과 연계한 지천 중심 20개 지점에서 분석한 8종 농약류에 대한 MDL, 조사시기별 검출빈도와 검출농도수준을 Table 2에 나타내었다.

Aldicarb의 경우 살충제로 사용되는 농약으로, 총 4회 조사 동안 전체 지점에 대해서 MDL 미만의 값으로 나타났다. 금강에서 조사된 국내 선행연구결과에서도 본 연구결과와 유사하게 불검출이 보고되었으며,²⁰⁾ 국외 기존 연구 결과 그리스 하천수에서 ND-0.069 µg/L 수준의 aldicarb 검출이 보고된 바 있다.²³⁾ Carbaryl의 경우 0.0038(0.0027-0.0056) µg/L로 검출되었으며, 검출빈도는 0-25%로 상당히 낮은 수준을 나타내었다. 한강과¹⁹⁾ 금강에서의²⁰⁾ 선행연구결과에서는 불검출이 보고되었고, 국외 연구의 경우에서는 최대 약 2배 가량 높은 수준인 0.01-0.1 µg/L의 검출이 보고된 바 있다.²³⁾ Carbofuran의 경우 다른 물질에 비해 평균적으로 높은 검출빈도(55-100%)를 나타내었으며, 검출수준은 0.0335(0.0025-0.1439) µg/L로 금강에서의 조사결과(0.191(0.023-0.465) µg/L)와는²⁰⁾ 유사한 수준으로, 남한강에서의 조사결과(0.5-21 µg/L) 보다는¹⁸⁾ 다소 낮은 수준으로 나타났다. 또한 그리스 하천에서 ND-0.158 µg/L,²⁵⁾ 일본의 하천에서 0.04-1.1 µg/L의²⁶⁾ carbofuran 검출이 보고되었다. Methomyl은 10-45%의 검출빈도로 0.0138(0.0045-0.0403) µg/L 수준으로 검출되었으며, 금강에서의 조사결과²⁰⁾ 0.003(ND-0.012) µg/L보다는 다소 높게 한강에서의 조사결과¹⁹⁾ 0.19-0.96 µg/L보다는 매우 낮은 수준으로 나타났다. 또한 그리스 하천에서도 본 연구결과와 유사한 수준인 ND-0.086 µg/L의 methomyl 검출이 보고되었다.²³⁾ Molinate의 경우 모든 조사지점에 대해서 MDL 미만의 값으로 나타났으며, 국내 선행연구에서는 남한강에서¹⁸⁾ 0.5-7.3 µg/L, 금강에서²⁰⁾ 0.005

Table 3. Risk assessment result from calculation and Montecarlo simulation

Compounds		a)Exposure (mg/kg-d)	b)Exposure (mg/kg-d)	Oral slope factor (1/mg/kg-d) ³²⁾	RfD (mg/kg-d) ³²⁾	c)HQ or *CR	d)HQ or *CR	Sensitivity (%)	
								DI	EC
Carbaryl	Mean	9.55×10 ⁻⁸	2.19×10 ⁻⁷	-	0.1	3.18×10 ⁻⁶	7.30×10 ⁻⁶	66.9	27.7
	Median	7.52×10 ⁻⁸	1.83×10 ⁻⁷	-		2.51×10 ⁻⁶	6.08×10 ⁻⁶	64.1	30.9
Carbofuran	Mean	2.09×10 ⁻⁶	4.45×10 ⁻⁶	-	0.005	4.98×10 ⁻⁵	1.06×10 ⁻⁴	49.2	46.5
	Median	1.44×10 ⁻⁶	4.23×10 ⁻⁶	-		3.42×10 ⁻⁵	1.01×10 ⁻⁴	51.8	44.4
Methomyl	Mean	3.95×10 ⁻⁷	1.24×10 ⁻⁶	-	0.025	7.89×10 ⁻⁶	2.48×10 ⁻⁵	49.3	46.7
	Median	1.50×10 ⁻⁷	1.17×10 ⁻⁶	-		3.01×10 ⁻⁶	2.34×10 ⁻⁵	54.6	41.7
2,4-D	Mean	2.07×10 ⁻⁷	9.13×10 ⁻⁷	-	0.01	6.22×10 ⁻⁷	2.74×10 ⁻⁶	55.1	41.7
	Median	3.76×10 ⁻⁸	8.76×10 ⁻⁷	-		1.13×10 ⁻⁷	2.63×10 ⁻⁶	63.4	33.6
MCPA	Mean	2.53×10 ⁻⁷	4.75×10 ⁻⁷	-	0.0005	5.06×10 ⁻⁵	9.49×10 ⁻⁵	55.2	40.5
	Median	9.03×10 ⁻⁸	4.38×10 ⁻⁷	-		1.81×10 ⁻⁵	8.76×10 ⁻⁵	52.8	43.7
Quinoline	Mean	4.95×10 ⁻⁷	1.06×10 ⁻⁶	3	-	*2.47×10 ⁻⁴	*5.29×10 ⁻⁴	50.0	45.9
	Median	3.12×10 ⁻⁷	9.86×10 ⁻⁷			*1.56×10 ⁻⁴	*4.93×10 ⁻⁴	52.2	44.4

a), c) 직접계산에 의한 결과 / b), d) 몬테카를로 시뮬레이션을 이용한 결과 / RfD: reference dose / HQ: hazard quotient
CR: cancer risk / DI: drinking water intake / EC: environmental concentration

(0.008-0.009) µg/L의 검출이 보고되었다. 국외 연구에서도 MDL 미만의 값으로 보고된 연구가 있으며,²⁷⁾ ND-0.29 µg/L의 검출이 스페인 하천에서 보고되었다.²⁴⁾

폐녹시계 농약류 2,4-D의 경우 40-50%의 검출 빈도로 0.0055(0.0011-0.0323) µg/L 수준으로 검출되었다. 금강에서의 조사결과(0.031(0.010-0.101) µg/L)보다는²⁰⁾ 평균적으로 약 6배 정도 낮게 나타났으며, 그리스 하천에서의 조사결과(ND-0.3 µg/L)보다도²¹⁾ 매우 낮은 수준으로 나타났다. MCPA의 경우 총 4회 조사결과 35-60%의 검출빈도를 나타내었으며, 0.0061(0.0011-0.0147 µg/L) 수준으로 검출되어 금강과 그리스에서의 검출 수준보다 약 5~12배 정도 낮은 수준으로 나타났다.^{20,21)} Quinoline의 경우 조사대상 8종 농약류 가운데 평균적으로 가장 높은 검출빈도(85-100%)를 나타내었으며, 0.0070(0.0006-0.0338) µg/L로 검출되어 최대 농도 기준으로 금강에서의 검출 수준(0.006(ND-0.013 µg/L)보다는²⁰⁾ 약 3배 정도 높게 나타났다.

결론적으로 carbaryl, methomyl, quinoline의 경우 선행 연구결과에서의 검출 수준보다 다소 높게 검출되었고 이외의 물질은 낮은 수준으로 검출되었다. 또한 quinolone (94%)과 carbofuran (83%)이 가장 높은 검출빈도를 나타내었으며, 그 가운데 국내에서 농약 출하량(386톤, 2012년)⁹⁾이 가장 많은 것으로 알려져 있는 carbofuran의 평균 검출농도수준이 0.0335 µg/L로 가장 높게 나타났다. 검출된 농약류의 수준은 본 연구에서 참고하였던 GV보다 약 1/6~1/486 정도 수준으로 안전한 수준임을 확인하였다.

3.2. 농도수준 및 분포패턴

3.2.1. 전체 농도 분포

낙동강 20개 지점에서 총 4회 분석한 8종 농약류의 지점별 농도와 분포 패턴을 임하댐 인근에서 위천구간(1-7)을 낙동강의 상류로, 감천에서 낙동고령 구간(8-13)을 낙동강의 중류로, 이후 황강에서 낙동강하구연 구간(14-20)을 낙동강 하류로 분류하여 평균과 중간값 농도를 포함하여 Fig. 2에 나타내었다.

상류의 경우 평균 0.0130-0.0711 µg/L의 농약류가 검출되었으며, 5번(병선천-1)지점에서 가장 높은 농도를 나타내었고 다음으로 6번(말지천)지점(평균: 0.0426 µg/L), 4번(영강2-1)지점 (0.0382 µg/L) 순서로 나타났다. 다른 화학물질의 경우 배출원(하·폐수처리장, 공단 등)이 집중되어 있는 중류와 하류에서 매우 높게 나타나는 경향이 있지만 농약류의 경우 그 사용 특성상 상류에서도 하

류와 유사한 수준으로 검출됨을 알 수 있다.

전체 지점에서 carbofuran이 가장 우세하게 검출되었고, 상류에서는 중·하류에 비해 상대적으로 methomyl이 높게 검출되는 경향을 나타내었고 일부 지점에서는 MCPA가 높게 검출되었다. 중류의 경우 평균 0.0919-0.0414 µg/L의 농약류가 검출됨으로써 상류보다는 다소 높은 수준을 나타내었고, 이 가운데 11번(금호강6)지점에서 가장 높은 농도를 나타내었다. 해당 지점의 경우 대용량의 하수처리시설(5,017,000 m³/일) 이외에도 산업폐수처리장(115,000 m³/일)과 농공폐수처리장(200 m³/일) 등이 밀집되어 방류되는 지점으로³⁴⁾ 낙동강 지류 가운데 가장 오염도가 높은 금호강이 유입되는 지점이다. 다음으로 역시 하수처리시설(520,000 m³/일)과 산업폐수처리장(108,770 m³/일), 농공폐수처리장(1,750 m³/일)이 유입된³⁴⁾ 하류에 위치한 13번(차천)지점에서 2번째로 높은 수준이 평균 0.0810 µg/L의 농약류가 검출되었다. 중류에서도 역시 carbofuran이 가장 우세하게 검출되었으며, 2,4-D, MCPA, quinoline이 고르게 검출되는 경향을 보였다. 하류의 경우 평균 0.0825-0.0206 µg/L의 농약류가 검출되었고, 이 가운데 낙동강의 가장 하류 지점인 20번(서낙동강3)지점에서 가장 높은 농도수준을 나타내었다. 해당 지점 인근에 하수종말처리시설 6개소, 분뇨처리시설 3개소, 마을하수도 시설 7개소, 산업폐수처리시설 3개소가 있고³⁴⁾ 수문이 개방되지 않는 동안은 하천수가 정체되어 있어 오염이 심화되는 경향이 있다. 역시 carbofuran이 가장 우세하게 검출되는 경향을 나타내었고, 상대적으로 quinoline이 우세하게 검출되는 경향을 보였다. 이상에서와 같이 상류(평균: 0.0363 µg/L)와 하류(평균: 0.0359 µg/L)에서보다는 중류(평균: 0.0622 µg/L)에서 평균적으로 약 2배정도 높은 농도 수준을 보이지만 농약류의 사용 특성상 상류에서 하류까지 통계적으로 유의미하게 큰 차이를 나타내지는 않았다. 그러나 이러한 농약류의 경우 하폐수처리장을 통한 수계 유입뿐 아니라 농경지에서 사용된 이후 비점오염원의 형태로 수계로 유입될 가능성이 있기 때문에 이에 대한 고려도 수반되어야 한다.

3.2.2. 시기별 농도 분포

5월부터 11월에 걸쳐 연 4회 조사(5월, 7월, 9월, 11월)를 실시한 결과를 평균과 중간값 농도 및 분포패턴을 포함하여 Fig. 3에 나타내었다. 평균값과 중간값이 다소간 차이를 보이기는 했지만 시기별로 높고 낮음의 경향은 9월(평균: 0.0566 µg/L, 중간값: 0.0495 µg/L) >

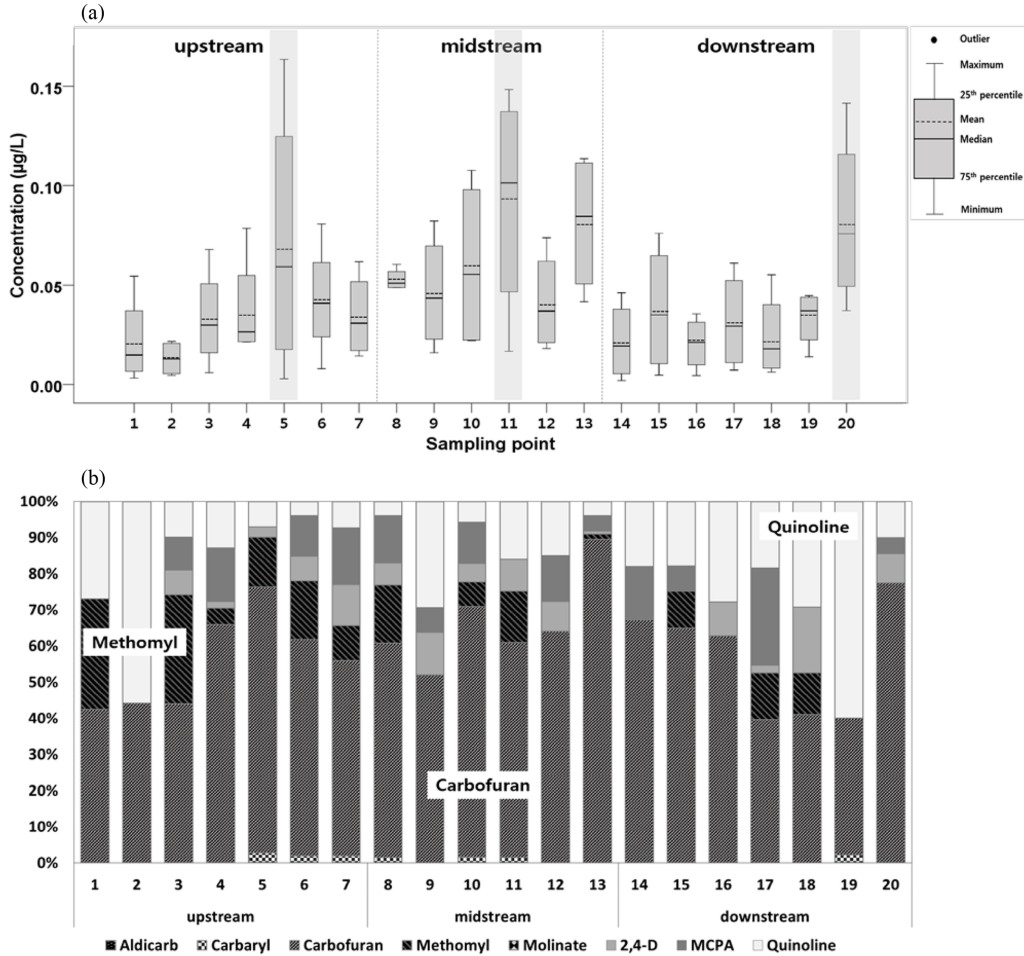


Fig. 2. Total concentrations (Σ_8 pesticides) of pesticides (a) and distribution pattern (b) at various sampling sites in the Nakdong River basin.

11월(평균: 0.0479 µg/L, 중간값: 0.0432 µg/L) > 5월(평균: 0.0408 µg/L, 중간값: 0.0188 µg/L) > 7월(평균: 0.0305 µg/L, 중간값: 0.0186 µg/L)의 순서로 낮게 나타났다. 조사가 이루어진 시기는 대부분 평수기와 풍수기로 조사 시기 당시의 평균 강수량이 각각 56.2 mm (5월), 152.7 mm (7월), 119.6 mm (9월), 6.8 mm (11월)로³⁶⁾ 가장 강수량이 많은 7월에 가장 낮은 농도를 나타내기는 했지만 그 다음으로 강수량이 많은 9월에 오히려 조사 시기 중 가장 높은 농도를 나타냄으로써 강수량과의 유의미한 관계를 보이지는 않았고 각 시기별 농도 차이도 통계적으로 유의미한 차이는 아니었다. 이는 농약의 특성상 농경지에서 사용된 농약이 강우 시 하천수로 유입될 가능성이 있으며, 이 시기에 특정 농약류

의 사용과 강우로 인한 수계 유입을 의심해 볼 수 있다.

모든 조사 시기를 통틀어 carbofuran이 전체 농도의 52-77%를 차지하면서 가장 우세하게 검출되었다. 이외에 5월과 9월에는 quinoline (14%, 17%)과 methomyl (13%, 14%)이, 7월과 11월에는 quinoline (8%, 18%)과 MCPA (7%, 11%)가 상대적으로 우세하게 검출되는 경향을 보였으나, 주성분분석과 군집분석을 실시해본 결과 통계적으로 유의미하게 뚜렷한 차이를 나타내는 정도는 아닌 것으로 나타났다.

3.3. 농약류 낙동강 수계 위해성 평가

상기와 같이 본 연구에서 조사한 8종의 농약 가운데 aldicarb와 molinate를 제외한 나머지 6종의 농약은 하천

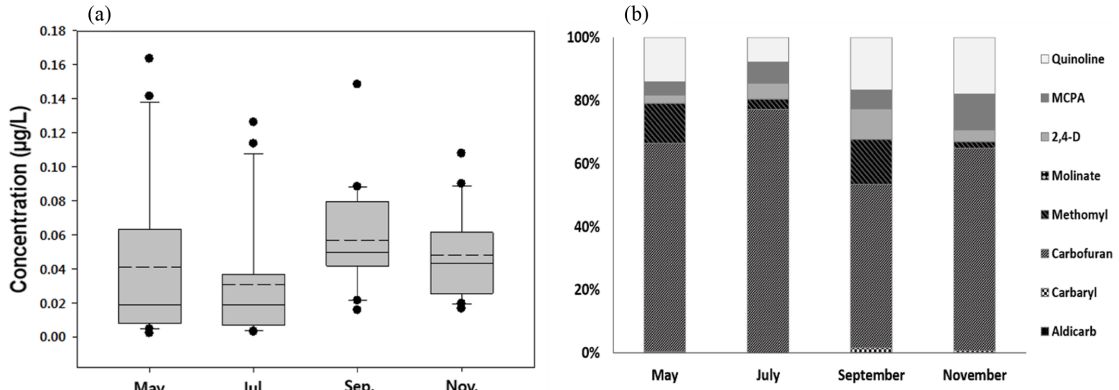


Fig. 3. Total concentrations (\sum_8 pesticides) of pesticides (a) and distribution pattern (b) during various sampling periods in the Nakdong River basin.

수에서 10-94%의 빈도로 검출되었다. 다수의 선행연구들에서 조사 대상물질의 간 손상, 신경독성, 갑상선 기관 독성 등이 보고되고 있고,¹⁰⁻¹⁷ quinoline의 경우 미 환경청에서 발암물질 그룹C로 분류하여 관리되고 있다.¹⁷ 따라서 환경 중에서 검출된 농약류의 농도가 인체에 미칠 수 있는 위해성에 대해서 고려해 볼 필요성이 있다. 이에 다양한 위해성 평가 도구가 활용되고 있고 다양한 인자들이 고려되어 보다 정확한 평가가 이루어져야 하지만 본 연구에서는 하천수에서의 검출된 농약류 농도 정보를 이용하여 발암위해도와 비발암위해도를 계산하여 위해성 여부를 판단하고자 하였다.

6종 농약류의 평균값과 중간값 농도를 사용하였고, 상기 2.6에서 서술한 절차대로 quinoline을 제외하고는 모두 비발암위해도로 계산하였다(Table 3). 우선적으로 직접계산을 통해 위해도를 산정하였고, 위해도 평가를 위하여 미환경청의 기준을 참고하여 발암위해도의 경우 10^{-4} - 10^{-6} 의 값을 가지면 수용 가능한 위해로 분류하고 비발암위해도의 경우 1 이하의 값일 경우 수용 가능한 위해로 분류하였다.³⁵⁾

계산된 위해도는 노출량 계산에 사용된 농도(평균값, 중간값)에 따라 차이가 다소 크게 나타났으며, 5종 농약류(quinoline 제외)의 비발암위해도가 1보다 훨씬 작은 값으로 나타나 위해성이 없는 것으로 평가되었고, quinoline의 발암위해도는 평균값 노출 시나리오의 경우 2.47×10^{-4} , 중간값 노출 시나리오의 경우 1.56×10^{-4} 로 산정되어 기준치보다 약간 높게 나와 위해성이 있는 것으로 나타났다.

그러나 이런 위해성 평가의 경우 향후 정책 결정이나

규제마련에 기본이 될 수 있기 때문에 보다 정확성을 기해야 하며 이에 직접계산에 의한 단점을 보완하고 투입 데이터의 확률분포에 따른 난수 생성을 기반으로 불확도가 반영된 확률분포를 사용하는 몬테카를로 시뮬레이션을 적용하여 위해성 평가를 수행하고자 하였다.

몬테카를로 시뮬레이션을 이용한 경우 계산에 사용된 농도에 관계없이 위해도 값에 큰 차이를 나타내지 않았으며, 5종 농약류(quinoline 제외)의 비발암위해도가 역시 1보다 훨씬 작은 값으로 나타나 위해성이 없는 것으로 평가되었고, quinoline의 발암위해도는 평균값 노출 시나리오의 경우 5.29×10^{-4} , 중간값 노출 시나리오의 경우 4.93×10^{-4} 로 산정되어 직접계산의 경우보다 약 2배 가량 높게 산정되었고, 기준치보다 높게 나와 위해성이 있는 것으로 나타났다. 위해성이 있는 것으로 평가된 quinoline의 경우 농약으로 사용될 뿐 아니라 산업생산 공정에서 중간체로 생성되어 간 손상 등의 만성독성, 두통, 현기증 등을 유발할 수 있음이 보고되고 있어¹⁷⁾ 관리가 필요한 것으로 판단된다.

또한 직접계산의 경우 MCPA의 비발암위해도가 가장 큰 수치를 나타내고 carbofuran이 그 다음으로 큰 값으로 계산되었으나, 몬테카를로 시뮬레이션을 사용한 경우 반대의 경향을 나타내어 위해성평가에 있어 직접계산과 확률론적 범위로 제시 가능한 몬테카를로 시뮬레이션을 적용했을 경우의 차이를 확인하였다. 몬테카를로 시뮬레이션을 통한 위해도 산정 시 사용된 입력변수 가운데 불확도에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 대부분의 경우에 대해서 환경 중 농도에 대한 차이로 나타났으며(Table 3), 이 농도 역시 여러 가지 불확도를 내포하고 있기 때

문에 위해도가 과대평가 또는 과소평가될 수 있음을 명심해야 한다. 따라서 입력되는 농도에 정확성을 기함과 동시에 많은 수의 자료를 입력하여 보다 통계적으로 신뢰도 높은 위해도 산정을 위해서 노력해야 한다.

4. 결 론

본 연구는 낙동강 중권역 대표지점과 연계한 지천중심 20개 지점을 대상으로 카바메이트계, 페녹시계, 헤테로싸이클릭계를 포함한 8종의 농약류를 4회 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 8종의 농약류 가운데 전체 조사 시기를 통틀어 aldicarb와 molinate는 모든 지점에서 MDL 미만으로 나타났으며, 살균제나 부식방지제 등으로 사용되는 quinoline이 평균적으로 가장 높은 검출빈도(85-100%)를 나타내었다. 검출 수준의 경우 국내에서 농약 출하량이 가장 많은 것으로 알려져 있는 carbofuran이 평균 0.0335 µg/L로 검출되면서 가장 높은 수준을 나타내었고 일부 물질을 제외하고는 대부분의 검출 수준이 국내·외 선행연구와 유사하거나 다소 낮은 수준으로 나타났다.

2) 조사지점을 상·중·하류로 구분하여 보았을 때, 상류와 하류보다는 중류에서 평균적으로 약 2배 정도 높은 농약류가 검출되었으나 통계적으로 유의미한 차이는 아닌 것으로 나타났으며, 농약류의 사용 특성상 농공단지 인근 또는 배출원(하·폐수처리장, 농공폐수처리장 등)인근과 낙동강 하류(서낙동강)에서 상대적으로 높은 오염도를 나타내었다. 또한 전체 조사 시기 가운데 9월 조사 시 평균적으로 높은 농도를 나타내었지만 시기별 농도 수준이 강수량과는 큰 관계를 보이지 않았다.

3) 직접계산과 몬테카를로 시뮬레이션을 이용하여 5종 농약류(quinoline 제외)의 비발암위해도와 quinoline의 발암위해도가 평가되었으며, 비발암위해도의 경우 1보다 훨씬 작은 값으로 나타나 위해성이 없는 것으로 평가되었고 quinoline의 발암위해도의 경우 10^{-4} - 10^{-6} 범위를 벗어나 다소 위해성이 있는 것으로 평가되어 낙동강에서 quinoline의 관리가 필요함을 확인하였다.

감사의 글

이 연구는 낙동강수계관리위원회의 2014년도 환경기초사업사업으로 지원받아 수행되었습니다.

참고문헌

1. Korean Crop Protection Association (KCPA), 2012, Pesticide Guide; Korean Crop Protection Association. Korea.
2. 농촌진흥청, <http://www.rda.go.kr/main/mainPage.do>, 2016년 1월.
3. 정희진, 김언정, 임태효, 임영경, 오정은, 낙동강 중권역 대표지점 및 공단 배출수에서의 준휘발성유기화합물(페놀류 및 농약류) 분포특성 및 계절적 변동 평가. *한국환경분석학회지*, 2013, 16(4), 229-238.
4. 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. *Mar. Pollut. Bull.*, 2002, 45(1), 397-402.
5. K. H. Leong, L. B. Tan, and A. M. Mustafa, Contamination levels of selected organochlorine and organophosphate pesticides in the Selangor River, Malaysia between 2002 and 2003. *Chemosphere*, 2007, 66(6), 1153-1159.
6. A. Claver, P. Ormad, L. Rodríguez, and J. L. Ovelheiro, Study of the presence of pesticides in surface waters in the Ebro river basin (Spain). *Chemosphere*, 2006, 64(9), 1437-1443.
7. S.-K. Kim, J.-K. Im, Y.-M. Kang, S.-Y. Jung, Y. L. Kho, and K.-D. Zoh, Wastewater treatment plants (WWTPs)-derived national discharge loads of perfluorinated compounds (PFCs). *J. Hazard. Mater.* 2012, 201-202, 82-91.
8. S. Hong, J. S. Khim, J. Park, M. Kim, W.-K. Kim, J. Jung, S. Hyun, J.-G. Kim, H. Lee, H. J. Choi, and others, In situ fate and partitioning of waterborne perfluoroalkyl acids (PFAAs) in the Youngsan and Nakdong River Estuaries of South Korea. *Sci. Total Environ.* 2013, 445, 136-145.
9. Korean Crop Protection Association (KCPA), 2012, Annual Report of the pesticides; Korean Crop Protection Association. Korea.
10. U. S. EPA, Reregistration Eligibility Decision for Aldicarb, 2007.
11. National Pesticide Information Center (NPIC), Carbaryl(General Fact Sheet), 2003.
12. P. Mineau, S. Porter, and C. U. Meteyer, Carbofuran: Toxicity, Diagnosing Poisoning and Rehabilitation of Poisoned Birds. *Carbofuran Wildl. Poisoning Glob. Perspect. Forensic Approaches*, 2012, 19-38.
13. U. S. EPA, Reregistration Eligibility Decision for Methomyl, 1998.
14. Y. Nishizato, S. Imai, N. Okahashi, A. Yabunaka, T.

- Kunimatsu, K. Kikuchi, and M. Yabuki, Translational research into species differences of endocrine toxicity via steroidogenesis inhibition by SMP-028-For human safety in clinical study. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **2014**, 276(3), 213-219.
15. U. S. EPA, Reregistration Eligibility Decision for 2,4-D, **2005**.
 16. International Agency for Research on Cancer (IARC), Monographs Supplement 7, **1987**.
 17. U. S. EPA, Quinoline-Hazard summary, **2000**.
 18. 박경훈, 김정섭, 박병준, 이병무, 최주현, 정미혜, 김병석, 박현주, 남한강지류 북포천유역의 농약잔류량 조사. *농약 과학회지*, **2007**, 11(4), 230-237.
 19. 장제현, 김정희, 최재원, 오은정, 노혜란, 한강수계 하천수의 카바메이트계 농약 모니터링(2007~2009). *한국환경분석학회지*, **2010**, 13(1), 33-39.
 20. 홍선화, 이준배, 이수형, 조영환, 신호상, 하천수에서 LC-ESI-MS/MS에 의한 극미량 농약류 및 합성원료의 동시분석법. *대한화학회지*, **2015**, 59(3), 225-232.
 21. I. Vassilakis, D. Tsipi, and M. Scoulios, Determination of a variety of chemical classes of pesticides in surface and ground waters by off-line solid-phase extraction, gas chromatography with electron-capture and nitrogen-phosphorus detection, and high-performance liquid chromatography with post-column derivatization and fluorescence detection. *J. Chromatogr. A*, **1998**, 823(1), 49-58.
 22. P. C. Wilson and J. F. Foos, Survey of carbamate and organophosphorus pesticide export from a south Florida (USA) agricultural watershed: implications of sampling frequency on ecological risk estimation. *Environ. Toxicol. Chem.* **2006**, 25(11), 2847-2852.
 23. K. Fytianos, R. J. Meesters, H. F. Schröder, B. Gouliarmou, and N. Gantidis, Distribution of organochlorine pesticides in surface water and sediments in Lake Volvi (northern Greece). *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2006**, 86(1-2), 109-118.
 24. C. Aguilar, I. Ferrer, F. Borrell, R. M. Marcé, and D. Barceló, Monitoring of pesticides in river water based on samples previously stored in polymeric cartridges followed by on-line solid-phase extraction-liquid chromatography-diode array detection and confirmation by atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, **1999**, 386(3), 237-248.
 25. T. A. Albanis, D. G. Hela, D. A. Lambropoulou, and A. S. Vasilios, Gas chromatographic-mass spectrometric methodology using solid-phase microextraction for the multiresidue determination of pesticides in surface waters. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2004**, 84(14-15), 1079-1092.
 26. T. Tsuda, T. Inoue, M. Kojima, and S. Aoki, Pesticides in water and fish from rivers flowing into Lake Biwa. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **1996**, 57(3), 442-449.
 27. R. J. Steen, P. E. Leonards, U. A. T. Brinkman, D. Barceló, J. Tronczynski, T. A. Albanis, and W. P. Cofino, Ecological risk assessment of agrochemicals in European estuaries. *Environ. Toxicol. Chem.* **1999**, 18(7), 1574-1581.
 28. U. S. EPA SOP #EH-01 Surface Water Collection (Adapted from ERT/REAC SOP 2013 Rev 1.0), **2013**.
 29. Water pollution control in the Netherlands, Ministry of Transport, Public Works and Water Management, **2001**.
 30. Australian Government National Health and Medical Research Council, Australian Drinking Water Guidelines, Guideline value, **2012**.
 31. Canadian Council of Ministers of the Environment, Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life, **2007**.
 32. U. S. EPA, Integrated Risk Information System (IRIS), <http://www.epa.gov/iris>, 2016년 1월.
 33. 환경부, 한국노출계수핸드북, **2007**.
 34. 낙동강수계관리위원회, 낙동강수계 지천중심 잠정관리 유해물질 분포 및 오염경로 조사 2년차 보고서, **2014**.
 35. U. S. EPA, Risk Characterization. <http://www.epa.gov/region8/hh-risk-characterization>, 2016년 1월.