Korean Journal of Environmental Agriculture

Korean J Environ Agric. 2015;34(4):274-281. Korean
Published online 2015 October 30. http://dx.doi.org/10.5338/KJEA.2015.34.4.37

Online ISSN: 2233-4173
Print ISSN: 1225-3537

Research Article

Open Access

영산강 및 섬진강 수계 중 농약 분포 조사

이영준[1], 최정희[1], 김상돈[2], 정희정[2], 이형진[2], 심재한[1*]

[1]전남대학교 농식품생명화학부, [2]영산강물환경연구소

Monitoring of Pesticides in the Yeongsan and Seomjin River Basin

Young-Jun Lee[1], Jeong-Heui Choi[1], Sang Don Kim[2], Hee-Jung Jung[2], Hyung-Jin Lee[2] and Jae-Han Shim[1*]
([1]Division of Food Technology, Biotechnology and Agrochemistry, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea, [2]Yeongsan River Environmental Research Center, National Institute of Environmental Research, Gwangju 61011, Korea)

Received: 6 October 2015 / Revised: 19 October 2015 / Accepted: 23 October 2015
Copyright ⓒ 2015 The Korean Society of Environmental Agriculture
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract

BACKGROUND: A lasting release of low levels of persistence chemicals including pesticides and pharmaceuticals into river has a bad influence on aquatic ecosystems and humans. The present study monitored pesticide residues in the Yeongsan and Seomjin river basins and their tributaries as a fundamental study for water quality standard of pesticides.
METHODS AND RESULTS: Nine pesticides(aldicarb, carbaryl, carbofuran, chlorpyrifos, 2,4-D, MCPA, methomyl, metolachlor, and molinate) were determined from water samples using SPE-Oasis HLB(pH 2) and LC/MS/MS. Validation of the method was conducted through matrix-matched internal calibration curve, method detection limit(MDL), limit of quantification(LOQ), accuracy, precision, and recovery. MDLs of all pesticides satisfied the GV/10 values. Linearity(r^2) was 0.9965-0.9999, and a percentage of accuracy, precision, and recovery was 89.4-113.6%, 3.1-14.0%, and 90.8-106.2%, respectively. All pesticides exclusive of aldicarb were determined in the river samples, and there was a connection between the positive monitoring results and agricultural use of the pesticides.
CONCLUSION: Monitoring outcomes of the present study implied that pesticides were a possible non-point pollutant source in the Yeongsan and Seomjin river basins and tributaries. Therefore, it is required to produce and accumulate more monitoring results on pesticides in river waters to set water quality standards, finally to preserve aquatic ecosystems.

Key words: LC/MS/MS, Monitoring pesticides, Solid-phase extraction, Yeongsan and Seomjin River

*Corresponding author: Jae-Han Shim
Phone: +82-62-530-2135; Fax: +82-54-780-3469;
E-mail: jhshim@jnu.ac.kr

서 론

전 세계적으로 인간의 번영과 편의, 안녕을 위하여 수많은 화학물질이 사용되고 있다. 지구상에는 약 1,300만종의 화학물질이 존재하고, 그 중 10만여 종 이상이 상업적으로 생산 판매되고 있으며(European Environment Agency, 2015), 우리나라에서는 약 4만 700여 종의 화학물질이 유통되고 있다. 그러나 산업 구조의 고도화, 화학제품의 시장주기 단축, 국제교역 규모의 증가 등으로 인해 매년 400종의 신규화학물질이 국내시장에 도입되는 것으로 파악되고 있다(환경부, 2007). 그래서 다양한 화학물질의 적절한 사용과 폐수의 안전한 처리, 관리 감독이 무엇보다도 중요하나 부적절한 사용과 미흡한 폐수처리, 소홀한 관리 감독, 부족한 안전의식 등으로 인한 화학물질 및 폐수의 누출, 인명사고, 환경오염과 지역

주민의 질병, 직업병 등이 발생하여 화학물질의 위해성이 사회적 문제로 대두되었다(환경부). 특히 일부 난분해성 화학물질과 비록 낮은 농도이기는 하나 꾸준히 하천에 유입되는 농약과 의약물질 등이 발암, 독성과 같은 만성 건강장해를 일으킴을 보고하는 문헌들이 보고되고 있으며, 특히 사람에게 발암과 같은 질환이 발생 가능하다는 점이 중요한 문제로 대두되고 있다(Kang *et al.*, 2004).

현재 국내 하천은 생화학적산소요구량(Biochemical Oxygen Demand, BOD), 화학적산소요구량(Chemical Oxygen Demand, COD), 물 속의 불용성 부유물질(Suspended Solid, SS), 총질소(Total Nitrogen, TN), 총인(Total phosphorus, TP)등 수질지표나 영양염류를 중심으로 관리하고 있고 개별 유해화학물질의 위해성 관리에 대한 필요성이 제기되고 있다. 산업폐수 처리장에서의 방류수와 공공수역 등에서 유해물질에 대한 모니터링이 지속적으로 수행되고 있으나, 하천 생태계의 건강성을 확보하거나 인체에 대한 위해성을 예측하기에는 유해 화학물질에 대한 정보, 생태위해성 자료, 수계 노출 실태 등에 대한 자료가 턱없이 부족한 실정이다. 국민건강과 생태계 위해를 예방하고 공공수역의 수질 및 수생태계를 적정하게 관리 보전하기 위해서는 지류 및 본류하천 등 각 수계별 환경유해물질에 대한 실태조사와 지속적인 연구가 필요하다.

본 연구는 수질오염을 야기하는 비점오염원으로서 영농활동에 보편적으로 이용되고 있는 농약에 대한 수질환경기준 마련을 위한 기초조사 연구이며, 영산강·섬진강수계관리위원회에서 추진하고 있는 환경기초조사사업의 일환으로 영산강 및 섬진강 수계 지천을 중심으로 잠정관리 유해물질 중 농약의 잔류 실태를 조사하였다.

재료 및 방법

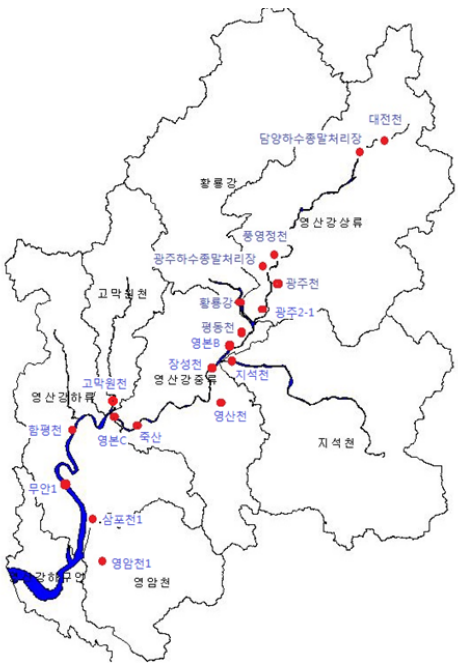
시약 및 재료

표준물질인 aldicarb(100 mg/L in acetonitrile)는 Dr. Ehrenstorfer(Augsburg, Germany)에서 구입했고, carbaryl (99.8%), carbofuran(99.9%), chlorpyrifos(99.8%), 2,4-D (99.9%), MCPA(99.8%), methomyl(99.9%), metolachlor (97.6%), molinate(98.8%), carbofuran-d3 등은 Sigma-Aldrich(MO, USA)에서 구매하였다. Oasis HLB(200 mg, 6 cc)는 Waters(MA, USA)에서 구매하였다. HPLC 급의 아세토니트릴과 메탄올은 SK chemicals (Ulsan, Republic of Korea)에서 구입하였고, 그 외 시약은 GR 급을 사용하였다.

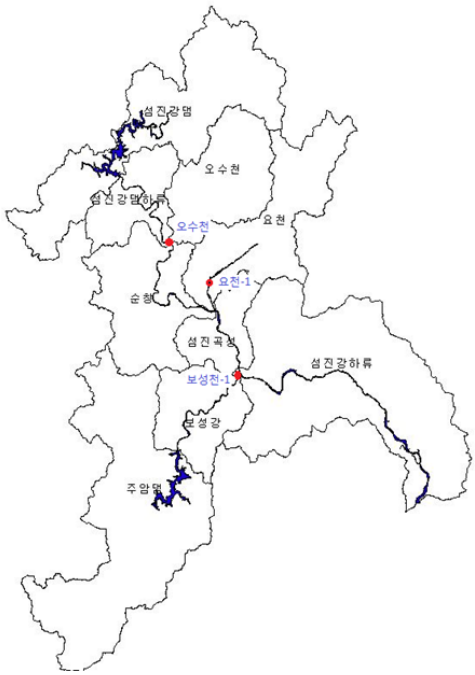
모든 표준물질은 아세토니트릴에 용해하여 500 mg/L의 표준원액을 만들었고 같은 용매로 희석하여 50 mg/L의 중간표준용액을 만들었다. 각 중간표준용액은 실험 목적에 적합하도록 희석하여 4℃ 냉장보관하였다.

조사지점 및 시기

영산강, 섬진강 수계의 조사지점은 농경지에서 농약이 유출될 우려가 높은 지천을 중심으로 영산강 상류 6지점, 황룡강, 지석천, 영산강 중류 6지점, 고막원천, 영산강 하류 3지점, 영암천, 섬진강 3지점 등 총 22개 지점을 선정하였고, 각 지점의 지리학적 위치는 Fig. 1에 나타냈다.



Yeongsan river basin



Seomjin river basin

Fig. 1. Sampling points in the Yeongsan and Seomjin river basin.

조사 시기는 영농활동을 고려하여 2014년도에 총 4회에 걸쳐 이루어졌다. 1차 채수 시기는 5월이고 2, 3, 4차 시기는 각각 7, 9, 10월로써 작물의 파종과 생육, 수확 시기 등을 고려하여 정하였다.

Table 1. Analytical HPLC conditions for pesticides.

Column	Gemini-NX C_{18} (3.0 μm, 2.0×150 mm, phenomenex, CA, USA)					
Clumn temp.	35℃					
Flow rate	0.2 mL/min					
Injection volume	5 μL					
Mobile phase	A : 0.1% Formic acid in methanol B : 0.1% Formic acid in water			A : Acetonitrile B : 10 mM NH_4OAc in water		
	Aldicarb, Carbaryl, Carbofuran, Methomyl			2,4-D, MCPA		
Gradient	Time	A	B	Time	A	B
	0	5	95	0	10	90
	1	5	95	1	10	90
	4	50	50	6	100	0
	9	100	0	10	100	0
	18	100	0	10.5	10	90
	18.5	5	95	14	10	90
	21	5	95			
	Chlorpyrifos, Metolachlor, Molinate					
Gradient	Time	A	B			
	0	30	70			
	1	30	70			
	7	100	0			
	14	100	0			
	14.5	30	70			
	17	30	70			

Table 2. Multiple reaction monitoring parameters of pesticides in LC/MS/MS.

Pesticide	Electrospray ionization	Precursor ion (*m/z*)	Product ion (*m/z*, CE[a], V)		CV[b] (V)	CP[c] (kV)	Extractor (V)	RF lens (V)
			Quantitation	Confirmation				
Aldicarb	$[M+NH_4]^+$	208	116 (7)	88 (18)	11	2.35	2.0	0.2
Carbaryl	$[M+H]^+$	202	145 (8)	127 (27)	22	2.35	2.0	0.2
Carbofuran	$[M+H]^+$	222	165 (13)	123 (20)	25	2.35	2.0	0.2
2,4-D	$[M-H]^-$	219	161 (10)	125 (24)	-18	2.50	-3.0	0.3
MCPA	$[M-H]^-$	199	141 (13)	155 (8)	-25	2.50	-3.0	0.3
Methomyl	$[M+H]^+$	163	88 (10)	106 (10)	17	2.35	2.0	0.2
Molinate	$[M+H]^+$	188	126 (14)	98 (20)	25	2.60	2.0	0.2
Chlorpyrifos	$[M+H]^+$	350	198 (16)	153 (16)	26	2.60	2.0	0.2
Metolachlor	$[M+H]^+$	284	252 (14)	176 (25)	24	2.60	2.0	0.2

a) : Collision energy, b) : Cone voltage, c) : Capillary voltage

분석조건 설정

High-performance liquid chromatography

Aldicarb와 carbaryl, carbofuran, 2,4-D, MCPA, methomyl, molinate, chlorpyrifos, metolachlor 등 총 9성분의 농약은 liquid chromatography-tandem mass spectrometry(LC/MS/MS)를 이용하여 분석하였고, Waters Alliance 2695 Separation Module의 LC와 Waters TQ detector API tandem quadrupole mass spectrometer (Waters, MA, USA)의 MS/MS를 사용하였다. 분석에 사용된 컬럼은 Gemini-NX C_{18}(2.0×150 mm, phenomenex, CA, USA)이고, 컬럼 온도는 35℃, 유속은 0.2 mL/min, 주입량은 5 μL이었다. LC의 이동상과 각 이동상의 gradient는 화학물의 최상의 peak 모양과 intensity를 위하여 여러 조건으로 설정하였고 Table 1에 자세히 정리하였다.

Tandem mass spectrometry (MS/MS)

모든 농약은 MS/MS의 electrospray ionization(ESI) mode의 positive 또는 negative mode에서 이온화되었고, 각 성분의 최적 이온화 조건 및 multiple reaction monitoring(MRM) mode 조건을 확립하기 위해 manual tuning을 수행하였다. ESI(+) mode에서는 aldicarb와 carbaryl, carbofuran, chlorpyrifos, methomyl, metolachlor,

Table 3. Calibration curve, method detection limit, and limit of quantification of pesticides.

Pesticide	Linear range (μg/L)	Determination of coefficient (r^2)	Calibration curve	MDL[a)] (μg/L)	LOQ[b)] (μg/L)	GV/10[c)] (μg/L)
Aldicarb	0.001-0.2	0.9987	y=1.3418x+0.0015	0.0019	0.0059	0.01
Carbaryl	0.001-0.2	0.9996	y=4.8849x-0.0014	0.0007	0.0023	0.023
Carbofuran	0.001-0.2	0.9999	y=8.1877x-0.0005	0.0005	0.0017	0.5
2,4-D	0.002-0.2	0.9990	y=3349.4x-4.5002	0.0037	0.0119	0.01
MCPA	0.002-0.2	0.9994	y=6086.2x-2.7567	0.0031	0.0097	0.2
Methomyl	0.001-0.2	0.9997	y=1.7787x-0.0008	0.0013	0.0043	0.008
Molinate	0.001-0.2	0.9968	y=5.96x-0.0211	0.0038	0.0121	0.05
Chlorpyrifos	0.003-0.2	0.9965	y=0.1058x+0.00004	0.0081	0.0258	
Metolachlor	0.001-0.2	0.9974	y=14.08x-0.017	0.0014	0.0045	

a) : Method detection limit, b) : Limit of quatification, c) : Guided value suggested by the National Institute of Environmental Research referring to water criteria of developed countries

molinate 등 7성분이었고, ESI(-) mode에서는 2,4-D와 MCPA, 2성분이었다. Source와 desolvation temperature는 각각 150과 350℃이었고, desolvation과 cone gas(N_2) flow는 각각 600과 50 L/hr, collision gas flow는 0.15 mL/min이었다. 각 성분에 대한 adduct ion 형태와 precursor ion 및 product ion mass, collision energy (CE)와 cone voltage(CV), capillary voltage(CP), extractor voltage, RF lens voltage는 Table 2와 같다.

하천수 시료의 추출

하천수 시료를 추출하기 위하여 하천수 시료에서 농약과 합성원료 등을 분석한 Hong 등(2015)의 시험법을 이용하였고, 아래와 같이 간단히 서술하였다(Hong *et al.*, 2015). 채취된 하천수 시료를 glass microfiber filter(GF/C)로 여과하고 500 mL를 취한 후 6 N 염산 수용액을 첨가하여 pH 2로 조정하였고 내부표준물질(carbofuran-d3, 2 mg/L), 25 μL를 첨가하였다. HLB 카트리지(6 cc, 150 mg)를 활성화하기 위해 각각 4 mL의 물, 메탄올, 물과 마지막으로 pH 2 수용액 5 mL를 순차적으로 카트리지에 흘려주었다. 하천수 시료를 분당 7 mL 속도로 카트리지에 흘려주었고 10분 동안 air-drying하였다. 용출 용매는 메탄올 6 mL을 사용하였으며 질소 가스로 200 μL까지 농축하였다. 아세토니트릴/물 혼합액(60/40, v/v) 200 μL를 첨가하여 용해하고 syringe filter(PTFE-hydrophilic, 0.2 μm)로 여과한 후 시험용액으로 사용하였다.

시험법의 검증

분석법의 검량곡선, 방법검출한계(method detection limit, MDL) 및 정량한계(limit of quantification, LOQ), 정확도(accuracy) 및 정밀도(precision), 회수율(recovery) 등으로 정도관리를 진행하였다. 분석 성분이 검출되지 않은 하천수 시료에 표준혼합액을 0.001-2.0 μg/L, 내부표준물질은 0.1 μg/L이 되도록 첨가하였고 추출 및 분석을 통해 각 화합물의 피크 면적의 비로서 검량곡선을 작성하였으며 상관계수(r^2)를 구하였다. 또한 방법검출한계와 정량한계는 각 화합물의 최저정량수준(the lowest calibrated level, LCL)의 5배가 되도록 물 시료에 혼합표준용액과 내부표준문질을 첨가한 후 같은 방법으로 추출 및 분석하였다. 이 과정을 7회 반복하였고 실험농도를 구하였으며 농도의 평균값과 표준편차를 구하여 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계, 10을 곱한 값을 정량한계로 정하였다. 정확도 및 정밀도, 회수율 실험을 위하여 혼합표준혼합액을 0.02와 0.1 μg/L(정확도 및 정밀도), 0.05와 0.1 μg/L(회수율), 내부표준물질은 0.1 μg/L를 첨가한 후 추출 및 분석하였다. 이 과정을 5회 반복하였고, 정확도 결과의 상대표준편차를 정밀도로 하였다.

결과 및 고찰

조사시기

하천수 시료의 채수 시기는 영농활동을 고려하였고, 특히 영산강 유역의 주요 농작물이 벼이므로 벼의 병해충 방제와 기타 농작물의 작물재배력을 참고하여 총 4회로 정하였다. 1차 시기는 5월로써, 벼 종자 소독 및 이앙, 마늘 수확, 대두를 파종하는 시기로 주로 살충제, 살균제, 제초제가 쓰인다. 이 시기는 논물 배수와 토양 유출수가 강으로 유입될 수 있기 때문에 1차시기를 5월로 정하였다. 2차 채수 시기는 7월로써, 고온 다습한 환경에 의한 병 방제를 위해 수도용 살균제가 주로 쓰인다. 3차 채수 시기는 9월로써, 벼멸구 밀도가 높아지는 시기이므로 주로 살충제, 살균제가 쓰이게 된다. 4차 채수 시기는 10월로써, 벼 수확 시기이기는 하나 월동 농작물의 파종 또는 모종을 심는 시기이므로 종자소독제, 살균제, 살충제 등이 주로 사용되는 시기이다.

분석법의 검증

검량곡선 작성

오염되지 않은 하천수 시료(영산강 발원지인 용소에서 채수)에 혼합표준용액을 첨가하고 추출 및 LC/MS/MS 분석

Table 4. Accuracy, precision, and recovery of pesticides.

Pesticide	Accuracy (%)	Precision (%)	Recovery (%)
Aldicarb	113.6	6.6	94.1
	96.5	4.7	106.2
Carbaryl	89.4	4.9	95.9
	100.6	4.2	94.4
Carbofuran	111.8	5.1	101.6
	103.8	6.4	102.7
2,4-D	112.5	11.6	96.8
	100.0	4.9	101.0
MCPA	102.5	8.3	92.4
	100.4	7.0	95.1
Methomyl	90.7	12.5	94.4
	99.0	3.1	90.8
Molinate	102.9	12.6	105.5
	99.0	5.9	105.7
Chlorpyrifos	102.3	14.0	95.8
	94.7	8.2	105.6
Metolachlor	102.1	13.4	92.7
	101.5	5.2	97.3

을 수행하여 matrix-matched 내부표준 검량곡선을 작성하였다. Matrix effect가 반영된 검량곡선이기 때문에 하천수의 matrix에 의한 화합물의 이온화 억제 및 이온화 상승으로 발생할 수 있는 정량의 오차를 해결할 수 있었다. 그 결과 9종의 농약의 직선성은 상관계수(r^2) ≥0.9965 이상으로 높은 직선성을 보였다(Table 3).

방법검출한계와 정량한계

방법검출한계를 구하기에 앞서 각 화합물의 LCL을 구하였다. Aldicarb와 carbaryl, carbofuran, methomyl, metolachlor, molinate의 LCL은 0.001 μg/L이었고 chlorpyrifos와 2,4-D, MCPA는 0.002 μg/L이었다. 모든 화합물에 대한 MDL과 LOQ를 구하기 위해 하천수 시료에 각 화합물의 LCL×5 농도가 되도록 첨가하고 추출과 LC/MS/MS 분석을 수행하였다. 위 과정을 7번 수행하고 정량하였으며 농도의 표준편차를 이용하여 MDL과 LOQ를 구하였다. 국립환경과학원에서는 화합물에 대한 선진국의 기준(먹는물, 담수 등)을 조사하고 그 기준의 1/10 값을 산출하여 연구에서 수행하는 시험법의 MDL이 그 1/10 값을 충족하도록 제안하고, 그 값을 GV/10으로 표기하고 있다. 이는 강물에서 미량으로 존재하는 유해물질을 분석하기 위한 감도 높은 시험법을 확보하기 위한 방안이다. Table 3의 결과에서 보는 바와 같이 모든 화합물은 국립환경과학원에서 제안한 GV/10 기준을 충분히 만족시켰고, 그렇기 때문에 본 연구의 시험법이 하천수 중 미량으로 존재할 수 있는 위 9종의 농약을 추출 및 분석하기에 충분히 감도가 높은 것으로 판단되었다.

정확도, 정밀도 및 회수율

정확도, 정밀도 및 회수율 실험은 오염되지 않은 하천수 시료에 정량한계의 2~25배 농도가 되도록 표준물질을 첨가하고 동일한 방법으로 추출 및 분석하였으며 5반복 수행하였다. 정확도는 측정값과 표준용액의 농도에 대한 비로 나타내며 값이 75-125%을 만족해야 하고, 정밀도는 측정값의 상대표준편차로, ±25% 이내를 만족해야 한다. Table 4에서 확인하듯이 화합물의 정확도는 89.4-113.6%이었고 정밀도는 3.1-14.0% 이었으며 회수율은 90.8-106.2%이었다. 높은 정확도와 회수율로 시험법의 정확도와 진실도가 매우 우수함을 알 수 있었으며 15% 미만의 상대표준편차를 보임으로써 우수한 정밀도를 알 수 있었다. 이러한 높은 정확도과 정밀도, 회수율은 시험에 사용된 HLB cartridge의 높은 추출율과 재현성뿐만 아니라 내부표준물질을 이용하고 matrix effect를 반영한 matrix-matched 내부표준검량법을 적용했기에 가능했던 것으로 판단되었다.

하천수 시료 중 농약의 실태 조사

2010년 국립환경과학원에서 수행한 수질 및 수생태계 우선관리 대상 항목 선정 연구에서 도출된 우선관리 항목(국립환경과학원, 2010) 중 9종의 농약을 선택하여 본 연구에서 잔류실태조사를 수행하였다. 9종의 농약은 LC/MS/MS의 ESI(+) 혹은 (-) mode에서 분석하였고 matrix-matched 내부표준검량곡선에 대입하여 정량하였으며 LOQ 이상으로 검출된 시료는 표준물질과 동일한 머무름시간과 ion ratio로써 확인하였다. Ion ratio는 정성이온의 peak 면적을 정량이온

의 peak 면적으로 나누어 계산하였다.

하천수 시료를 분석한 결과 aldicarb는 4번의 조사 시기, 모든 지점에서 검출되지 않았다. Aldicarb는 카바메이트 계열의 살충제로써 아세틸콜린 에스터라제를 억제하여 독성작용을 나타내고 살충제와 선충구제제로 사용된다. 또한 관상용 식물, 나무, 작물에 있는 해충과 선충을 제거하기 위해 토양에서도 사용 된다. 하지만 현재 국내에서는 생산 및 유통이 금지된 농약 품목이다. 따라서 aldicarb를 이용한 농약제제가 사용되지 않고 있는 것으로 추정되기 때문에 영산강 및 섬진강 수계의 모든 지점에서 검출되지 않았다.

Carbaryl은 광범위 카바민산 살충제로 감귤류, 과일, 면, 숲, 잔디, 견과류, 장식용품 등에서 100 여종이 넘는 곤충류 방제에 사용된다. 가금류, 가축 및 애완동물의 체외기생충 살충제로 사용되고, 연체동물 방제제와 진드기 구충제로도 이용된다. 또한 분무액과 가루 형태로 모기 구제에 사용되기도 한다. Carbaryl은 오직 1회, 1차 시기 대전천에서 0.0028 μg/L가 검출되었을 뿐 그 후 어떠한 지역에서도 검출되지 않았다. Carbaryl의 국외 기준인 0.23 μg/L을 기준으로 이를 초과하는 지점은 4번의 채수 시기 모두 없었다. Carbaryl의 총 출하량(24,488 kg, 농약연보, 2013)은 전체 살충제의 0.042%에 불과하므로 사용량이 극히 적어 수계 중 검출 빈도가 낮은 것으로 사료되었다.

Carbofuran은 N-메칠카바메이트 화합물로 항콜린에스테라아제 작용을 하는 무취의 흰색 결정형 고체이다. 침투성살충제로 농업과 임업에 광범위하게 빈번히 사용되고 있으며 가정용 구충제로도 이용되고 있다. 또한 쌀을 비롯한 곡류, 채소류, 서류, 견과 종실류, 과실류, 담배, 소나무 등 각종 해충을 방제하기 위하여 사용되고 있다. 조사 결과 2차 시기 광주천을 제외한 모든 지점에서 검출되어 검출 빈도가 매우 높음을 알 수 있었다. 1차 시기에 carbofuran의 농도는 0.0063-1.3371 μg/L, 평균 검출 농도는 0.1786 μg/L이고, 2차에 0.0053-0.3469 μg/L, 평균 농도 0.0652 μg/L, 3차에 0.0035-0.1272 μg/L, 평균 농도 0.0232 μg/L이며 4차는 0.0080-0.2734 μg/L, 0.0534 μg/L이다. 수계 중 농도의 변화에 있어서 특이한 점은 상류에서 하류로 내려갈수록 낮아지는 현상을 관찰할 수 있었으며 영산강 중류인 죽산(0.1129 μg/L)부터 영산강 말단 삼포천(0.1286 μg/L)까지 비교적 높은 농도가 유지되는 것을 볼 때 영산강 하류로 유입되는 고막원천의 높은 농도(0.3316 μg/L)의 영향도 있을 것으로 예측되었다. 이러한 현상은 1차 시기 시료에서 두드러졌고, 특히 5월인 1차 시기의 평균농도가 다른 시기의 농도보다 2.7-7.7배에 달했다. 이는 carbofuran이 수도작에서 모내기 직전이나 묘판, 육모상, 파종 및 이식 전 유충 부화기와 같이 일반적으로 5-6월이 사용 적기이기 때문이며(Crop protectant manual, 2015), 실제 농가에서 carbofuran이 많이 혹은 빈번히 사용되어 하천으로 유입되고, 하천 오염의 주요 원인임을 짐작할 수 있었다. 또한 carbofuran은 소나무의 솔잎혹파리 방제를 위해 사용이 허가되었기 때문에 산림이 많은 상류에서 검출된 것으로 판단되었다. 그러나 carbofuran의 국외 기준인 5.0 μg/L (먹는물, 호주)을 기준으로 했을 때 이를 초과하는 지점은 발견되지 않았다. 1차에서 4차까지 채수된 시료의 농도를 종합적으로 평가했을 때 대체로 대전천과 평동천, 고막원천이 높은 수준의 농도를 보였다. 2013년 carbofuran의 총 출하량은 9,921,767 kg으로(농약연보, 2013) 전체 살충제의 17%를 차지할 만큼 많은 양이 사용되었다. 실태조사 결과에서 볼 수 있듯이 carbofuran은 5월에서 10월까지 지속적으로 수계에 잔류하는 것을 알 수 있었다. 영산강 및 섬진강 수계 인근 토지 이용 특징과 농약 사용량을 고려해본다면 농약으로 인한 carbofuran의 유입을 주의 깊게 모니터링해야 할 필요성이 있었다.

산성 농약인 2,4-D는 pKa값이 2.7-4.8인 화합물이며 (Rosales-Conradon N, 2008) 클로로페녹시계 옥신 유도체 제초제로써 전 세계에서 가장 널리 쓰이고 있는 제초제이며 북아메리카에서 세 번째로 많이 쓰인다. 벼과 등의 외떡잎식물은 살초하지 않는 선택성 제초제로써 논이나 잔디의 광엽잡초를 제거하기 위한 제초제이고 국내에서는 벼의 일년생 잡초 방제를 목적으로 사용하도록 제한하고 있다(Crop protectant manual, 2015). 하천수 시료에서 2,4-D 실태조사를 수행한 결과 1차 시기는 대전천만이 0.0461 μg/L 검출되었으며 2차 시기는 22개 지점 중 9개 지점에서 0.0228-0.0948 μg/L, 평균 농도 0.0372 μg/L이 검출되어 40.9% 검출되었다. 반면 3차, 4차 시기는 어느 지역에도 검출되지 않았다. 이러한 실태 결과는 2,4-D의 약제의 사용 시기와 일치하는 경향을 보였다. 작물보호제 지침서(2015)에서 2,4-D의 사용 적기는 벼의 유효분얼이 끝날 때부터 유수형성기 이전까지이고 이는 7월 중순에서 말에 해당하는 시기이다. 그래서 다른 채수 시기와 다르게 7월에 채수가 이루어진 2차시기의 많은 지점에서 2,4-D가 검출되었다. 2013년 2,4-D의 국내 출하량은 전체 논제초제 출하량의 0.27%로써(농약연보, 2013) 그 사용량이 미미하였으나 위 결과와 같이 2,4-D 약제의 적용 작물 및 사용 적기와 부합하였기 때문에 수도작이 주로 분포하는 영산강, 섬진강 수계에서 검출된 것으로 판단되었다. 함평과 순창 지역, 5-10월 동안 일부 수도작 논물에서 2,4-D가 각각 6.8-12.8과 3.55-24.0 μg/L이 검출된 과거 사례(Park *et al.*, 2010)와 같이 농약을 사용한 수도작의 논물 방류는 인근 하천 비점오염원이 될 가능성이 높은 것으로 판단되었다.

MCPA는 2,4-D와 같은 클로로페녹시계 제초제로써 광엽잡초를 방제하기 위하여 널리 쓰이고 있는 제초제이다. 하지만 적용 작물이 벼뿐인 2,4-D와 달리 MCPA는 벼 외에 잔디, 사과, 배와 더불어 비농경지에서도 사용이 허가된 농약이고, 2013년 MCPA 제품의 출하량도 2,4-D보다 약 6배에 달하는 299,958 kg이었다(농약연보, 2013). MCPA의 적용 적기는 논잡초를 방제하기 위해서 이앙 후 30일, 그 외 원예용 제초제로써는 잡초 생육 초기이었고(Crop protectant manual, 2015), 그러므로 MCPA의 주요 사용 시기는 5월에서 7월일 것이다. 이러한 사용 시기와 부합하게 MCPA는 1차 시기에 0.0123-0.0203 μg/L의 농도범위, 평균 농도

0.0171 μg/L를 보이며 36.4%의 검출 빈도를 보였고 이는 영산강 중류에서부터 하류에 이르기까지 검출되었다. 2차에는 0.0111-0.4461 μg/L의 범위, 평균 농도 0.0505 μg/L를 보였다. 특히 2차, 함평천은 0.4461 μg/L로 높은 잔류농도를 보였고 섬진강 유역을 제외한 영산강 대부분 유역에서 검출되었다. 하지만 3차, 4차는 어떠한 지점에서도 검출되지 않았다. 이는 3차와 4차 채취 시기인 9월과 10월에는 제초제 방제가 불필요하거나 소비량이 감소하기 때문일 것으로 여겨졌다. MCPA의 국외 기준인 2.0 μg/L(지표수, 네덜란드)을 기준으로 이를 초과하는 지점은 발견되지 않았다.

Methomyl은 카바메이트 계열의 살충제로 1966년 개발되어 인간에 대한 강한 독성 때문에 2012년 국내에서 판매금지되었으나, 1차 시기에 오수천에서 0.0048 μg/L가 검출되었고, 2차에는 고막원천과 삼포천에서 각각 0.0047, 0.0044 μg/L, 3차에는 불검출, 4차에는 평동천과 정성천, 함평천에서 각각 0.0046, 0.0257, 0.0050 μg/L가 검출되었다. 이러한 결과를 통해 농가에서는 사용 금지된 농약이 불법적으로 사용되고 있다는 것을 알 수 있었고 농산물 생산자를 위한 지속적이면서 꾸준한 교육과 지도가 필요함을 알 수 있었다. 하지만 methomyl의 국외 기준인 0.08 μg/L (지표수, 네덜란드)을 기준으로 했을 때 이를 초과하는 지점은 발견되지 않았다.

Molinate는 카바메이트계 제초제로써 논잡초 방제를 위해 주로 사용되었으나 국내에서 생산 및 출하 금지된 농약이다. 그러나 1차 시기 장성천에서 0.0190 μg/L가 검출되었고 그 외 많은 지점(1차 17건, 2차 15건, 3차 12건, 4차 13건)에서 비록 정량한계 미만이지만 검출한계 이상으로 분석되었다. Molinate는 지난 20년간 지속적으로 사용되어왔으나 저항성 잡초 발생 및 수질오염, 주변 작물 약해 유발의 원인으로 농촌진흥청 안전성종합평가에서 2008년 7월부로 생산 및 출하를 금지하는 규제조치를 내렸다. 아직도 지역 농가에 재고가 남아있어 불법적으로 소량 사용되고 있는 것으로 판단되므로 농약의 안전적인 사용에 대한 보다 적극적인 지도가 필요할 것이다.

Chlorpyrifos는 살충제 및 진드기 구충제로 널리 사용되고 있는 유기인계 화합물이다. 신경독성물질로 내분비계장애가 의심되고 천식, 생식발생독성과도 연관성이 있다. Chlorpyrifos는 다양한 과실류와 채소류에 쓰일 뿐만 아니라 화훼와 견과종실류, 삼림, 목재 저장 중 해충을 방제하기 위하여 광범위하게 쓰이고 있다(Crop protectant manual, 2015). 2013년도 총 출하량도 2,194,618 kg으로(농약연보, 2013) 총 살충제의 3.8%을 차지하고 있다. 이렇게 다양한 작물에 사용되고 있으나 실제 수계에서의 농도는 굉장히 미미한 상태였다. Chlorpyrifos는 1차 시기 지석천에서 0.0559 μg/L를 제외한 나머지 시기에서는 전혀 검출이 되지 않았다.

Metolachlor는 아세트아닐라이드계의 흡수이행형 제초제로서 잡초 발생 직전에 사용하는 토양 처리형 제초제이고 일년생화본과 잡초 및 일부 광엽잡초에 대한 살초효과가 있다. Metolachlor의 총출하량은 4,011,816 kg으로(농약연보, 2013) 전체 밭제초제 출하량의 34%를 차지할 정도로 많은 양이 사용되고 있다. 다양한 밭작물과 원예의 잡초를 제거하기 위하여 쓰이고, 또한 밭제초제는 논두렁의 잡초를 제거하기 위해서도 쓰이고 있다(Crop protectant manual, 2015). Metolachlor는 1차 시기 0.0089-0.2833 μg/L의 농도로 평균 농도 0.0709 μg/L, 2차에는 0.0137-0.3166 μg/L, 평균 농도 0.0607 μg/L, 3차에는 0.0079-0.0629 μg/L, 평균 농도 0.0219 μg/L, 4차에는 0.0048-0.2447 μg/L, 0.0361 μg/L로 검출되어 4번에 걸쳐 채취한 모든 하천수에서 검출되었다. Metolachlor의 독일 담수 수생생물 보호를 위한 기준은 0.2 μg/L인 반면 캐나다는 담수에서 7.8 μg/L (Canadian Council of Ministers of the Environment, 2015)이므로, 비록 높은 농도로써 1차시기 대전천(0.2483 μg/L)과 고막원천(0.2833 μg/L), 2차시기 함평천(0.3166 μg/L), 4차시기 고막원천(0.2447 μg/L) 등이 검출되었고 독일의 기준보다 높기는 하나 캐나다보다 낮은 것으로 보아 영산강 및 섬진강 수계에서 검출된 metolachlor의 농도 수준이 우려스러운 정도는 아닌 것으로 판단되었다.

요 약

영산강과 섬진강의 지천을 중심으로 총 22개 지점에서 4회에 걸쳐 농약(aldicarb, carbaryl, carbofuran, chlorpyrifos, 2,4-D, MCPA, methomyl, metolachlor, molinate)의 실태조사를 수행하였다. 하천수 시료에서 농약을 추출하기 위해 Oasis HLB 카트리지를 사용하였고 LC/ MS/MS를 이용하여 분석하였다. 시험법은 matrix-matched 내부표준검량곡선과 방법검출한계, 정량한계, 정확도, 정밀도, 회수율 등으로 정도관리를 수행하였다. 각 화합물의 방법검출한계는 모든 화합물이 국립환경과학원에서 제안하는 GV/10을 만족하였다. 모든 화합물의 상관계수(r^2)는 0.9965- 0.9999로써 직선성이 매우 높았고 정확도와 정밀도는 각각 89.4-113.6%와 3.1-14.0%로써 매우 양호함을 알 수 있었으며 평균 회수율은 90.8-106.2%로 매우 우수하였다. Aldicarb를 제외한 모든 성분이 검출되었고, 특히 carbofuran과 metolachlor의 검출농도와 빈도가 높았는데 이들의 광범위한 적용 범위에 따른 많은 사용량에 기인한 것으로 판단되었다. 2,4-D와 MCPA는 1(5월), 2차(7월) 시료에서만 검출되었는데 이는 두 농약의 사용 적기와 일치하였다. Methomyl과 molinate는 사용 금지된 농약이었으나 일부 지역에서 검출되었고 이는 두 농약이 불법적으로 사용되었거나 과거에 사용되어 수계로 유입, 저질에 흡착된 일부분이 지금까지 용출되어 검출되었을 것으로 판단되었다. 영산강 및 섬진강 수계의 많은 하천수 시료에서 농약이 검출되었고 그 원인이 영농활동 중 농약의 사용이라고 단정할 수 없으나, 영산강과 섬진강 수계 인근의 주된 산업활동이 농업활동이고 농약의 주된 사용이 영농활동에 이루어지며 검출된 농약이 농작물에 대한 약제의 사용 시기와 부합하는 것을 미루어 보아 영산강과 섬진강 유역 농경지에서 사용된 농약이 수계로 유입되어 비점오염원으로 작용하는 것으로 판단되었다. 따라서 수생태계 보존을 위하여 농약에

대한 수질기준 설정이 절실히 요구되었고, 이를 위해 보다 많은 실태조사 결과의 축적과 꾸준한 연구 수행이 필요한 것으로 판단되었다.

Acknowledgment

This research was financially supported from the Youngsan River Environmental Management Office and Yeonsan River Environmental Research Center.

References

Hong, S. H., Lee, J. B., Lee, S. H., Cho, Y. H., & Shin, H. S. (2015). Simultaneous determination of ultra-trace pesticides and synthetic materials in surface water by LC-ESI-MS/MS. Journal of the Korean Chemical Society, 59(3), 225-232.

Kang, T. S., Kim, G. J., Choe, I. J., Kwon, Y. J., Kim, K. R., & Lee, K. S. (2004). Exposure assessment of Korean farmers while applying chlorpyrifos, and chlorothalonil on pear and red pepper. Journal of Agricultural Medicine and Community Health, 29(2), 249-263.

Park, J. H., Abd El-Aty, A. M., Rahman, M., Choi, J. H., & Shim, J. H. (2013). Application of hollow-fiber-assisted liquid-phase microextraction to identify avermectins in stream water using MS/MS. Journal of Separation Science, 36(17), 2946-2951.

Park, J. H., Iqbal Rouf Mamun, M., Abd El-Aty, A. M., Na, T. W., Choi, J. H., Ghafar, M. W., Kim, K. S., Kim, S. D., & Shim, J. H. (2011). Development and validation of a multiresidue method for determination of 37 pesticides in soil using GC-NPD. Biomedical Chromatography, 25(9), 1003-1009.

Park, J. Y., Choi, J. H., Abd El-Aty, A. M., Kim, B. M., Park, J. H., Choi, W. J., & Shim, J. H. (2011). Development and validation of an analytical method for determination of endocrine disruptor, 2, 4-D, in paddy field water. Biomedical Chromatography, 25(9), 1018-1024.

Rosales-Conrado, N., León-González, M. E., Pérez-Arribas, L. V., & Polo-Díez, L. M. (2008). Multiresidue determination of chlorophenoxy acid herbicides in human urine samples by use of solid-phase extraction and capillary LC–UV detection. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 390(2), 759-768.