

# 한강상수원에서의 잔류농약 실태조사 (2003)

수질연구부 수질분석과  
김상은, 이인숙, 김열규, 박현, 오세종

## The Distribution Characteristics of residual Pesticides in and around the Han river

*Water Quality Research Division*

Sang-Eun Kim, In-Sook Lee, Yeol-Kyu Kim, Hyeon Park, Sea Jong Oh

**ABSTRACT** - To investigate the level of residual pesticides occurrence at tributaries, intakes, etc. in and around Han river, Pesticides 35 compounds were monitored by use of analyse instrument GC/MS, HPLC coupled with solid phase extractions and solid phase microextraction . Analysis show that Intake water samples were not contained residual pesticides. The safety of city water was confirmed pesticides monitored. Iprobenfos, Diazinon, Alachlor, among target 35 compounds, detected in the range of 0.9 ~ 2.1  $\mu\text{g/L}$  at Wangsuk, Hongreung, Dukpung tributary. The most frequently detected compounds are the extensively used pesticides in current agricultural practice. Some compounds that no longer used or less used were not detected. These analytical results show more monitoring studies to understand the run off characteristics of the currently used pesticides.

**Key words:** Pesticides occurrence; Han river; GC/MS; HPLC

### 1. 서 론

농약의 사용은 인구의 빠른 증가와 한정된 농경지에서 병충해 및 주변 환경의 저해요인을 극복하고 작물의 대량생산과 품질향상에 많은 기여를 하였다. 하지만 환경에 살포된 많은 농약이 본래의 목적을 달성한 후 무해한 물질로 분해되어 소멸한다면 바람직하겠지만 사용한 농약 중 일부 분이나 분해된 산물이 하천이나 호소, 바다 등으로 유입되어 최종적으로 인체에 유입될 가능성을 배제할 수는 없다.

농약에 의한 수질오염의 경로는 논이나 밭에 살포된 농약이 관계수와 함께 유입될 수 있고 강우시 농경지의 토양유실, 농약의 과도한 사용, 농약용기의 세척 폐기 등으로 주로 비점 오염원에 의해서 오염이 일어나므로 오염의 발생에 대한 예측과 대응책 마련이 어렵다.

우리나라에서 현재 사용되고 있는 농약의 종류는 수백 종에 이르고 있고, 보다 안전한 수돗물을 생산하기 위해서는 상수원 중에 잔류하는 농약과 잔류수준을 정확히 파악하여 허용하는 수준을 결

정하고, 저감을 위한 처리 공정을 선택하기 위해서는 우리나라 전체인구의 1/4이 거주하는 한강수계에서 잔류농약에 대한 모니터링은 중요한 의의를 갖는다.

수질환경의 보호를 위해 농약류 물질에 대한 규제기준을 살펴보면 환경정책기본법시행령에서는 사람의 건강보호를 위해 하천이나 호소 전수역에서 유기인이 검출되어서는 안되는 것으로 규정하고 있고, 먹는물관리법에서는 먹는물수질기준으로 전체 55항목 중 다이아지논, 파라티온, 페니트로티온, 카바틸 4항목이 건강상유해물질로서 기준으로 설정하여 관리되고 있다. 서울시는 수돗물의 수질검사를 강화하고자 자체검사결과 검출가능성이 높은 항목, 사회적으로 문제가 되어 규제의 필요성이 있다고 판단되는 항목, 국제적으로 수돗물에서 문제가 된 항목 66개를 선정하여 감시항목으로 관리하고 있고, 그 중에서 농약류는 25종에 이른다.

수돗물의 안정성을 확보하고 이러한 물질을 좀더 과학적이고 경제적으로 관리하기 위해서 농약 중 상수원 주변의 다량 사용농약, 국내외에서 검출사례가 있는 물질, 외국의 수질기준에 포함된

물질과 내분비계 장애를 일으키는 관련물질 중에서 농약의 살포 및 잔류특성을 고려하여 우선순위를 두어 지류천 8지점, 상수원 2지점, 취수원 6지점을 4월에서 11월까지 5회의 조사를 하였다.

조사대상물질은 상시로 조사하는 먹는물 수질 기준항목, 서울시 감시항목과 자체 조사항목 등 총 35항목을 조사항목으로 선정하여 농약의 잔류실태와 검출 가능성이 높은 물질에 대한 분석법을 정립하고 감시체계를 수립하여 상수원에 잔류할 수 있는 농약에 대한 수질관리와 수돗물의 안전성을 확보함으로써 수돗물 신뢰성 제고에 이바지 하고자 한다.

## 2. 국내농약사용현황

우리나라 유기합성 농약의 최초 사용은 해방후의 DDT제와 BHC제라고 볼 수 있으며 50년대 유기수은제인 메르크론제 합성과 유기염소계 살충제 수입으로 본격적인 유기합성 농약의 사용이 시작되었다. 1962년 EPN 유제의 국내 제조가 이루어짐으로써 유기합성 농약의 사용이 보편화되었고, 1970년에는 유기염소계 및 유기수은계 농약이 잔류성 및 독성이 크기 때문에 광범위한 환경오염 그리고 인체 및 생태계로의 영향이 인정되어 제조사용이 금지되면서 농약 사용량은 급격히 감소하였으나 1971년부터 국내 제제화가 활발해지면서 지속적으로 사용량이 증가하였다.

농약의 용도별 사용량은 2002년 기준으로 살균제 32.1 %, 살충제 32.9 %, 제초제 21.3 %, 기타제 9.7 %를 차지하고 있으며 수도용으로 22.4 %, 원예용으로 46.8 %, 기타 30.9 % 출하되었고 우리나라 연도별 농약 사용현황은 표 1과 같다.

2002년도 농약생산량은 26,585톤으로 전년도 27,790톤 보다 4.3 %가 감소하였고 작물별로 보면 수도용 농약은 6,129톤으로 전년도 6,558톤 보다 6.5 % 감소하였고 원예용도 12,025톤으로 전년도 12,817톤에 비해 6.20 % 감소하였으며 제초제 또한 5,729톤으로 전년도 6,468톤 보다 11.4 %가 감소한 반면 기타제는 2,702톤으로 전년도 1,947톤 보다 38.8 % 증가하였다.

Table 1 The use condition of pesticides(unit: ton)

year class	1975	1981	1987	1992	1996	2001	2002
total	8,619	16,069	23,229	26,718	24,641	28,218	25,844
fungicide	1,232	6,019	8,384	8,445	7,156	9,394	8,294
insecticide	5,171	5,885	8,069	9,878	8,407	9,880	9,556
herbicide	2,139	3,270	4,666	5,369	5,962	6,380	5,494
etc	77	895	2,110	3,026	3,116	2,564	2,500

약제별로는 살균제가 9,137톤, 살충제가 9,017톤으로 전년도에 비해 각각 6.1 %, 6.5 %가 감소하였으며 제형별 생산은 유(액)제가 10,631톤으로 전체의 40.0 %를 점유하고 있으며 수화제가 8,659톤으로 32.6 %, 입제가 5,575톤으로 21.0 %, 수용제 1.7 %, 분제 0.6 % 순위로 점유하고 있다.

농약출하량은 25,844톤으로 전년도 28,218톤 보다 8.4 %가 감소하였고 매출액은 9,316억원으로 전년도 10,379억원 보다 10.2 %가 감소하였다. 이를 약제별로 보면 수도용 살균제는 2,657톤으로 전년도 3,132톤 보다 15.2 %가 감소하였고 살충제도 3,106톤으로 전년도 3,360톤 보다 7.6 %가 감소하였으며 원예용 살균제는 5,637톤으로 전년도 6,262톤 보다 10.0 %가 감소한 반면 살충제는 6,450톤으로 전년도 수준이고 제초제는 5,495톤으로 전년도 6,380톤 보다 13.9 %가 감소하였는데 그 중 논제초제가 2,069톤, 밭 제초제가 3,425톤으로 전년도에 비해 각각 7.6 %, 17.3 %가 감소하고 기타제도 2,500톤으로 전년도에 비해 2.5 %가 감소하였다.

농약은 재배작물의 종류 및 품종, 재배환경, 기상여건에 변화, 병해충의 발생양상에 따라 사용량이 크게 달라진다. 한국농약공업협회의 자료에서 2001년 3월 31일 기준으로 국내에서 사용중인 농약은 961개 품목이며, 이중 살균제는 300품목, 살충제는 358품목, 살균제, 살충제 1품목, 제초제가 239품목이었다.

Table 2 The item condition of pesticide registered in domestic

classification	Item number	production amount (M/T)	Forward amount (M/T)
fungicide	300	9,728	9,394
insecticide	358	9,647	9,880
fungi insecticide	22	-	-
insect herbicide	1	-	-
herbicide	239	6,468	6,380
etc		1,947	2,564
total	961	27,790	28,218

서울시민의 상수원인 팔당호와 한강수계의 상수원인 서울특별시, 남양주시, 구리시, 하남시, 이천시, 양평군, 가평군, 여주군, 광주군 등 총 9개 지방자치단체내의 농약사용량은 1998년 기준으로 약 152톤으로 우리나라 전체 사용량의 약 0.6%정도를 차지하고 있으며, 전체 유통량을 감안하면 약 1.4%를 차지할 것으로 예상되며, 성분별로는 약 130여종, 품목별로는 약 270여종이 사용되고 있다. 용도별 사용량은 살균제 24 %, 살충제 33 %, 제초제 40 %, 기타제 3 %로 우리나라 농약 사용량과 비교시 제초제가 16 %정도 많은 것으로 보고되고 있다.

### 3. 조사개요

본 연구의 조사지점은 그림 1와 같이 한강으로 유입되는 8개의 지류천과 원수는 광암, 강북, 암사, 구의 자양, 풍납 취수원 6지점, 상수원은 양수리와 양평 2지점을 선정하였다. 지류천의 시료채수 지점은 한강본류와 합류되기 직전의 지점에서 2003년 4월부터 2003년 1월까지 5회 채수하였고 취수원수는 6개 취수장(A~F) 취수지점에서 채수하였다.



Fig 1. Location of sampling site

### 4. 실험방법

수질에서의 유기인계 및 트리아진계 잔류농약의 측정방법에는 미국 환경청의 실험방법 526, 1656, 1657과 일본의 Speed 98를 인용한 국립환경연구원의 내분비계장애물질 분석법 중 다성분 농약류 분석법에 소개되어 있다. 일본의 Speed 98법은 디클로메탄에 의한 시료 1 L의 용매추출이나 역상형의 카트리지를 이용한 시료 500 mL를 고상추출하여 탈수농축, 동위원소 표준물질로 첨가한 다음 GC/MS-SIM으로 측정하는 방법이다. 이때의 분석 정량한계는 수질시료가 0.01 ~ 0.05  $\mu\text{g/L}$ 이며 미국환경청의 실험방법 526은 시료 1 L를 카트리지를 이용한 고상추출법으로 추출할 경우 화합물에 따라 0.03 ~ 0.14  $\mu\text{g/L}$ 의 정량한계를 보일 수 있다고 보고하고 있다. 금번 조사에서는 미국 EPA, 일본 Speed 98법을 응용하여 카트리지를 이용한 고상추출법과 GC/MS를 이용하여 유기인계 잔류농약 10종과 트리아진계 잔류농약 2종에 대해서 분석을 하였다.

시료의 채취 및 보관은 대상 지류천이 한강본류에 합류되는 지점에서 1000 mL 갈색유리병에 채수 하였으며, EDTA trisodium Salt(Inhibit

metal-catalyzed hydrolysis target, 0.35 g/L, Sigma사), Diazonidiny Urea(Inhibit microbial growth, 1.00 g/L, Sigma사), 상업용으로 시판되고 있는 Preset Crystals 7.75 g(pH 7 Buffer, Sigma사)로 보존처리 후 냉장 보관상태로 운반하였다.

전처리는 고체상추출법(SPE)를 이용하였고 그림 2와 같이 시료 500 mL를 준비하고,  $C_{18}$  카트리지를 메탄올을 10 mL/min 속도로 흘려서 카트리지를 활성화 하고 시료를 5 mL/min 속도로 카트리지를 통과시킨 후 Ethyl acetate, Ethyl acetate와 Dichloromethane을 1:1로 혼합한 용매와 Dichloromethane으로 각각 용출하여 정량으로 맞춘 후에 GC/MS에 주입하였다.

GC/MS의 Scan mode로 분석하여 유기인계 농약인 Diazinon, Parathion, Fenitrothion, Dichlorvos, Iprobenfos, EPN, Methyl-parathion은 0.0005-10 mg/L, 트리아진계 농약인 Simazine은 0.001-10 mg/L, 유기인계 농약인 Phenthoate, Methyl dimeton과 Terbutylazine은 0.0001-10 mg/L 으로 농도와 봉우리 넓이 (peak Area)의 함수로 검량곡선을 작성하였다.

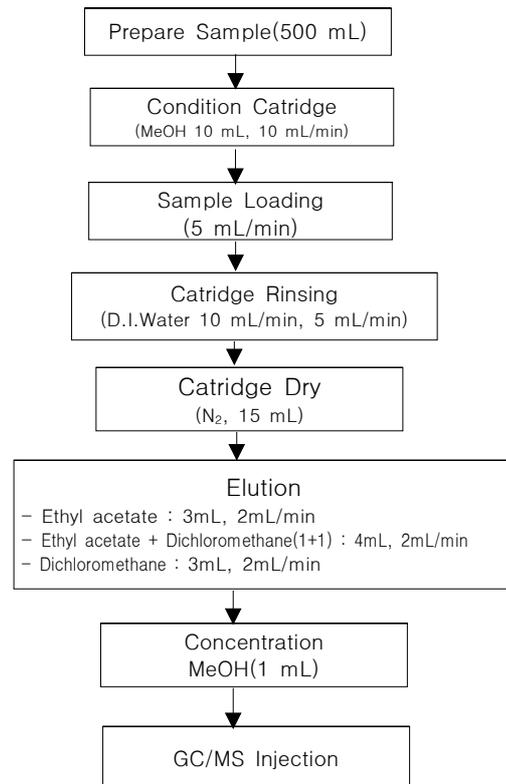


Fig 2. Flowchart of preparation for the organophosphorus & triazine pesticides analysis

일본의 환경호르몬 전략 계획(Speed 98)을 인용한 국립환경연구원의 내분비계 장애물질 측정 분석 방법에 의하면 유기염소계와 산아미드계 잔류농약의 분석은 수질시료 1 L를 n-헥산으로 액추출 하거나 또는 고상추출 카트리지로 추출한 후 탈수 농축하여 GC/MS-SIM으로 측정하였고 이때의 검출한계는 0.01 ~ 0.02  $\mu\text{g/L}$ 이었다.

본 실험에서는 전처리과정을 유해한 유기용매를 사용하지 않고 기존의 액추출법이나 고체상추출법에 비해 빠르고 간편하며 환경친화적인 전처리법인 고체상미량추출법(SPME)을 이용하여 전처리과정을 단순화하였고 분석대상 시료를 GC/MS에 주입하여 Scan Mode에서 유기염소계 및 산아미드계 농약류 11종에 대해 각각의 머무름 시간 및 질량스펙트럼을 얻었고 GC/MS-SIM 모드에서 정량하였다.

시료는 대상 지류천이 한강분류에 합류되는 지점에서 1000 mL 갈색유리병에 채수 하였으며 EDTA trisodium Salt(Inhibit metal-catalyzed hydrolysis target, 0.35 g/L, Sigma사), Diazonidiny Urea(Inhibit microbial growth, 1.00 g/L, Sigma사), Preset Crystals(pH 7 Buffer, 7.75 g/L, Sigma사)로 보존처리 후 냉장 보관상태로 운반하였다.

Fiber는 250  $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 정도 GC 주입부에서 불순물을 제거하여 사용하였고 0.45  $\mu\text{m}$  Membrane filter로 여과한 시료 중 10 mL를 검수하였다. 시료의 추출효과를 향상시키기 위해 NaCl 1.0 g을 첨가한 후 fiber를 시료 용액에 담그어 40  $^{\circ}\text{C}$ 에서 60분간 교반 추출한 후 GC 주입부에서 250  $^{\circ}\text{C}$ 에서 10분간 탈착 하였다. 전처리 과정은 그림 5와 같이 하였다. 유기염소계 및 산아미드계 농약류의 GC/MS 기기운영 조건을 표 20과 같이 설정하여 분석 하였다.

유기염소계 및 산아미드계 농약은 GC/MS의 SIS mode로 분석한 경우 Chlorothalonil, Lindane과 Alachlor은 0.001 ~ 10  $\mu\text{g/L}$  Aldrin, Dieldrin, Hepatachlor, Hepatachlor-Epoxide, Endosulfan- I, Endosulfan- II은 0.00001 ~ 10  $\mu\text{g/L}$ , 유기염소계 농약인 Endrin과 산아미드계농약인 Metolachlor은 0.00005 ~ 10  $\mu\text{g/L}$ 로 Scan mode로 분석한 Chlordan은 0.01 ~ 10  $\mu\text{g/L}$ 로서 농도를 변화시켜 SPME로 3회 반복 추출하여 분석한 후, 농도와 봉우리 넓이 (Peak area)의 함수로 검량곡선을 작성하였다.

유기염소계 및 산아미드계 농약은 GC/MS의 SIS mode로 분석한 경우 Chlorothalonil, Lindane과 Alachlor은 0.001 ~ 10  $\mu\text{g/L}$  Aldrin, Dieldrin, Hepatachlor, Hepatachlor-Epoxide, Endosulfan- I, Endosulfan- II은 0.00001 ~ 10  $\mu\text{g/L}$ , 유기염소계 농약인 Endrin과 산아미드계농약인 Metolachlor은 0.00005 ~ 10  $\mu\text{g/L}$ 로 Scan mode

로 분석한 Chlordan은 0.01 ~ 10  $\mu\text{g/L}$ 로서 농도를 변화시켜 SPME로 3회 반복 추출하여 분석한 후, 농도와 봉우리 넓이 (Peak area)의 함수로 검량곡선을 작성하였다

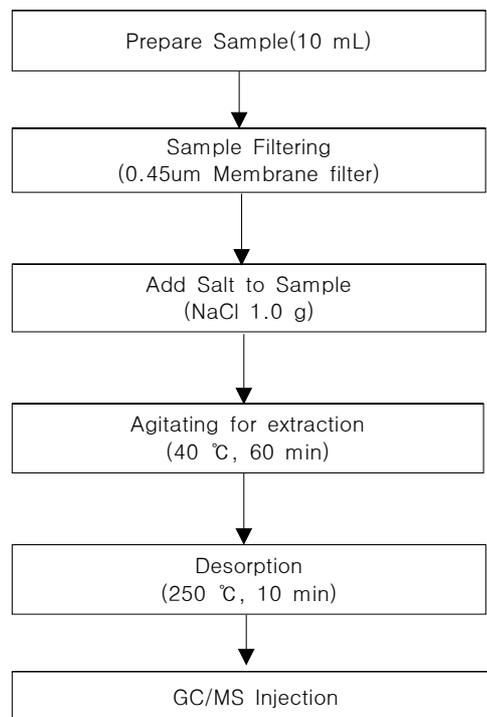


Fig 3 Flowchart of preparation for organochlorine & Acetamide pesticides analysis

미국 환경청의 실험방법 531.1법에 따라 HPLC와 후컬럼 유도체화 법을 채용하여 분석하는 방법은 방법상 검출한계가 0.5 ~ 2.0  $\mu\text{g/L}$ 로 나타났다. 본 연구에서도 후 컬럼 유도체화 법을 이용하여 HPLC와 후 컬럼반응기를 이용한 형광검출방법을 사용하여 메소밀, 알디카브, 카보푸란, 카바릴, 페노브카브 5항목에 대해 분석을 하였다.

표준물질은 Wako사 제품을 사용하였고 Methanol, Acetonitrile은 HPLC등급으로 J.T Baker사 제품을 사용하였다. 유도체화 시약으로 Pickering Laboratory사 OPA, Hydrolysis 시약을 사용하였고 정제수는 3차 증류수를 사용하였다. 혼합표준용액은 100 mL 갈색 부피 플라스크에 표준물질 10 mg의 무게를 측정 후 메탄올에 용해시켜 제조하였다.

분석기기는 Agilent 1100 Series 액체크로마토그래프(HPLC)와 용매전달시스템이 있는 Pickering Lab.사의 5200 후컬럼반응기를 사용하였다.

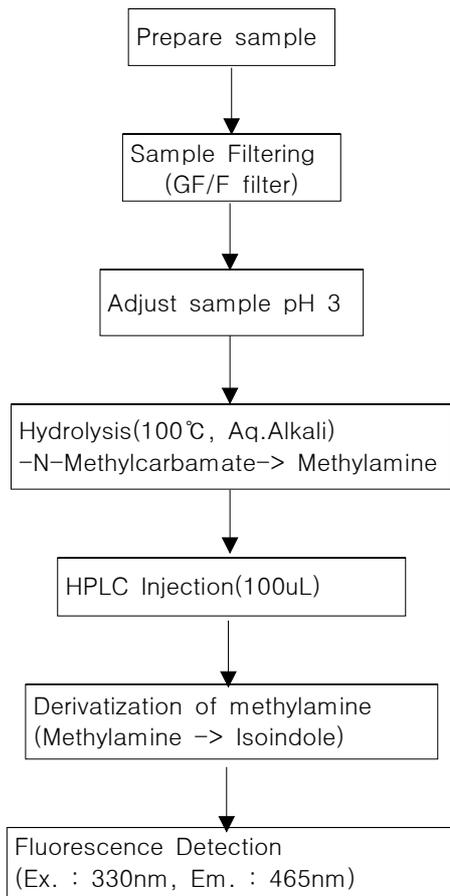


Fig 4 Flowchart of preparation for carbamate pesticides analysis

검량선은 최소한 3단계 이상의 농도를 선택하였고 시료 중 분석대상 물질의 농도가 포함되도록 선택하여 작성하였다. 전처리에서 얻은 시험용액중 100  $\mu$ L를 액체크로마토그래피에 주입하여 분석을 하였고, 0.5 ~ 1000  $\mu$ g/L의 농도 범위로 검량선을 작성하여 시험용액중의 각 성분의 양을 구하여 검수 중의 농도를 측정하였다.

페녹시초산계 농약으로는 2,4-디클로로페녹시초산(2,4-D), 2,4-DB, 2,4,5-T, Dicamb 등이 있다. 페녹시초산계에 대한 Speed 98의 분석법은 수질시료를 pH 2의 산성조건에서 디에틸에테르 추출하여 알칼리분해, 디클로로메탄에 의한 세정과 추출을 거쳐 디아조메탄으로 유도체하여 GC/MS-SIM으로 정량하는 방법을 이용하였고 이 방법의 검출한계는 0.05  $\mu$ g/L로 나타났다. 미국 환경청의 실험방법 555번은 시료 100 mL을 6 N Sodium Hydroxide로 pH 12로 맞춘 후 1시간 동안 가수분해를 하고 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>로 산성화 한 후, 여과하고, C<sub>18</sub>-Silica를 담고있는 카트리지로 고체상 추출을 한 후 PDA(Photo Diode Array)-UV로 분석하는 방법을 이용하였고 이 방법의 검출한계(MDL)는 0.1 ~ 0.3  $\mu$ g/L로 나타났다. 본 연구에서는 US

EPA의 방법에 따라 시료의 pH를 조정하고 고체상 추출을 하여 HPLC/DAD(Diode Array Detector)로 정량하는 방법을 선택하여 정량하였다.

정제수는 초순수를 사용하였고, 아세톤, 메탄올, 아세토나이트릴, 디클로로메탄, n-헥산은 잔류농약 분석용으로 HPLC급이나 이와 동등한 것을 사용하였다. 과염소산, 인산, 염산, 수산화나트륨은 정밀분석용 특급시약을 사용하였고 염화나트륨은 400 °C에서 4시간 이상 가열하여 사용하였다.

2,4-D, Bentazone은 Wako사의 표준품을 사용하였고, 2,4-DB, MCPB는 Riedel-de-Haen사의 표준품을 사용하였다. 표준용액은 100 mL 갈색 부피 플라스크에 표준물질 10 mg의 무게를 측정 후 메탄올에 용해 시켜 제조하였다.

시료채취용기는 PTFE 코팅한 격막이 부착되어 있거나 분리된 격막을 끼워서 사용할 수 있는 스크류 마개가 있는 1 L 갈색 유리제 용기를 사용하였고, 카트리지는 ENVI-18 카트리지를 사용하였고 자동 고체상 추출 장치는 옥타데실실리콘(ODS) 추출용 카트리지를 또는 여과막을 이용하여 시료 중 분석 대상 물질을 추출할 수 있는 장치를 이용하였고 질소기체를 이용하여 용매를 농축할 수 있는 농축기로서 지마크 티보베이프(Zymark Turbovap)을 사용하였고 분석기기는 Agilent 1100 series 액체크로마토그래피(HPLC)와 검출기로서 DAD를 이용하였다.

시료는 대상 지류천이 한강본류에 합류되는 지점에서 1000 mL 갈색유리병에 채수후 염산(1:1)을 주입하여 시료의 pH를 2 상태로 유지될 수 있도록 한 후에 시료를 추출하기 전까지 빛을 차단한 상태로 4 °C 상태로 냉장 보관하였다.

메탄올 6 mL와 pH 2인 정제수(인산으로 조정) 6 mL로 카트리지를 컨디셔닝 하고, 시료 400 mL를 취하여 20 g의 염화나트륨을 산성화 된 시료에 첨가하고 시료를 카트리지에 가해 용출하였다. 용출 후 카트리지를 20분간 공기로 건조하였고 분석물질을 3 mL의 아세톤, 메탄올이나 아세토나이트릴을 가해 탈착하였다. 용출액을 질소가스로 완전히 날린 후 잔사에 메탄올 1 mL를 넣어 회수하여 시험용액으로 하였다. 전처리과정은 그림 5와 같다.

컬럼은 YMC ODS-AQ 25 cm × 4.6 mm를 사용하였고, 이동상의 조건은 A, B각각 0.05 M KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + 0.001 % CH<sub>3</sub>COOH와 ACN/MeOH(1/1) + 0.001 % CH<sub>3</sub>COOH를 조제하여 사용하였으며 검출기(DAD)파장은 실험을 통해 파장을 선택하였으며 시료는 20  $\mu$ L를 주입하였고 이동상 흐름 속도는 1.0 mL/min으로 하였다.

검량선 작성을 위해서 저장 표준용액에 인산으로 조정된 pH 2인 정제수를 가하여 1 ~ 100  $\mu$ g

/L의 농도 범위로 검량선을 작성하여 시험용액중의 각 성분의 양을 구하여 검수 중의 농도를 측정하였다.

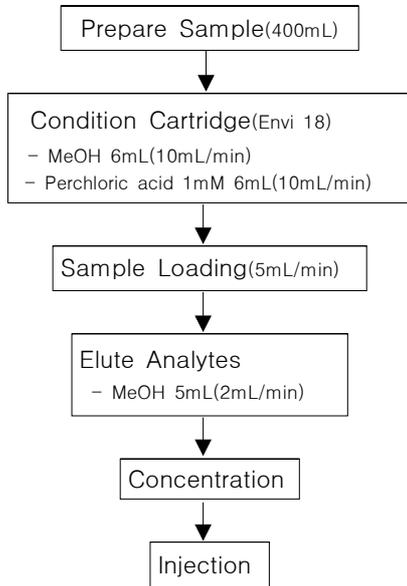


Fig 5. Flowchart of preparation for phenoxy pesticides analysis

베노밀 분석을 위한 미국 EPA 방법에 의하면 베노밀을 Carbendazim으로 가수분해시키기 위해 산성화 시킨 후 Methylene Chloride로 추출하고 UV 검출기로 분석한 결과 정량한계는 8.7 µg/L로 나타났고 일본의 Speed 98 분석법 역시 Benomyl을 Carbendazim으로 가수분해하여 이를 정량하는 간접법으로서 수질시료를 염화나트륨으로 염석하여 Methylene chloride로 추출하고 탈수하여 농축하였다. 농축 후에 유도체화 시약으로 디아조메탄을 사용하였고 Methylation 반응을 시킨 후 GC/MSD로 정량 분석하였다

본 연구에서는 EPA 방법에 따라 베노밀을 Carbendazim으로 가수분해시킨 후에 산성화하고 Methylene chloride로 추출하고 HPLC/DAD로 정량하였다.

초순수는 분석물질이나 방해물질이 없는 것을 사용하였고, 메탄올, 아세트나이트릴, 메틸렌클로라이드는 잔류농약 분석용으로 HPLC급이나 이와 동등한 것을 사용하였다. Sodium sulfate는 ACS 급으로 프탈레이트나 다른 유기물을 제거하기 위해서 400 °C에서 최소 4시간 이상 구운 것을 사용하였고, Sodium hydroxide 용액(40N)은 40 g의 NaOH를 100 mL에 녹여 사용 하였다.

카벤다짐은 Wako사의 표준품을 사용하였고, 표준용액은 100 mL 갈색 부피 플라스크에 표준물질 10 mg의 무게를 측정 후 메탄올에 용해 시켜 제조하였다.

시료채취용기는 PTFE 코팅한 격막이 부착되어 있거나 분리된 격막을 끼워서 사용할 수 있는 스크류 마개가 있는 1 L 갈색 유리제 용기를 사용하였다. 질소기체를 이용하여 용매를 농축할 수 있는 농축기로서 지마크 터보베이프(Zymark Turbopap)을 사용하였고 분석기기는 Agilent 1100 series 액체 크로마토그래피(HPLC)와 검출기로서 DAD를 이용하였다.

시료는 대상 지류천이 한강본류에 합류되는 지점에서 1000 mL 갈색유리병에 채수 하였으며, 보존처리 후 냉장 보관상태로 운반하였다.

베노밀의 분석을 위한 전처리는 그림 7과 같이 약 1 L의 시료를 황산(1:1)으로 하루정도 산성화하고, separatory funnel에 시료 200 mL를 넣은 후 수산화나트륨으로 시료의 pH를 6 ~ 8로 조절하였다. Methylene chloride 50 mL로 2회 추출한 후 모은 Methylene chloride층을 질소가스를 이용하여 휘발시킨 후 시험관에 남은 잔사에 아세트나이트릴: 물(50:50) 혼합용매로 1.0 mL을 바이알에 회수하여 액체크로마토그래피 분석용 시험용액으로 사용하였다. 베노밀 분석과정은 그림 6와 같다.

컬럼은 YMC ODS-AQ 25 cm × 4.6 mm을 사용하였고, 이동상은 증류수와 아세트나이트릴을 사용하였고 시간에 따라 아세트나이트릴의 함유량을 증가하였다. 검출기(DAD)파장은 시험을 통해 280nm을 선택하였으며 20 µL를 주입하였다. 이동상 흐름속도는 1.0 mL/min으로 하였다.

검량선 작성을 위해서 저장 표준용액에 인산으로 조절한 pH 2인 정제수를 가하여 1 ~ 100 µg/L의 농도 범위로 검량선을 작성하여 시험용액중의 각 성분의 양을 구하여 검수 중의 농도를 측정하였다.

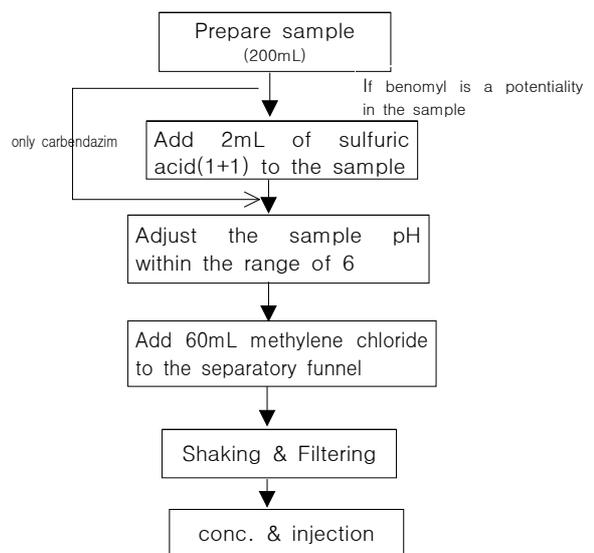


Fig 6 Flowchart of preparation for benomyl analysis

## 6. 실험결과 및 고찰

유기인계 농약류 9종과 트리아진계 농약 2종 총 11항목은 DDVP, Demeton-S-methyl, Simazine, Terbutylazine, Diazinon, IBP, Methyl-parathion, Fenitrothion, Parathion, Phenthoate, EPN 순서로 검출되었다. 각 물질의 검량 결과는  $\gamma^2$ 값이 0.99이상의 양호한 직선성을 나타내었으며, 정량한계는 표 3과 같이 나타났다.

증류수에 표준시약을 투여하여 1  $\mu\text{g}/\text{L}$ 이 되도록 첨가하고 고체상 자동 추출장치에서 에틸아세테이트와 메탄올, 디클로로메탄으로 성분을 추출하여 농축기에서 질소가스로 농축한 후 최종 메탄올로 정량하는 전처리과정을 거친 후 GC/MS로 분석하였다. 이들 성분들에 대한 시료 전처리과정의 회수율은 71.1 % ~ 120 %로 나타나 미국환경청(USEPA)에서 허용하는 70 % ~ 130 % 사이의 양호한 결과를 보였고, 상대표준편차(RSD)도 미국환경청에서 허용하는  $\pm 30$  %보다 낮은 수준으로서 정도관리 요건을 만족하였다.

유기인계 9항목과 트리아진계 2항목에 대해서 한강유입 팔당댐 하류 8개 지류천과 상수원 2지점, 취수원수 6지점에 대해 5회에 걸쳐 조사를 하였다. 그 결과 상수원수, 취수원수에서는 모두 정량한계 이하 불검출로 나타났고 지류천에서 유기인계 잔류농약 일부가 미량 검출되었다. 다이아지논이 홍릉천에서 2.1  $\mu\text{g}/\text{L}$  검출되었고 이프로벤포스는 왕숙천, 홍릉천, 덕풍천에서 0.9 ~ 1.0  $\mu\text{g}/\text{L}$ 로 검출되었다. 일부 지류천에서 검출되는 다이아지논과 이프로벤포스는 2002년에도 왕숙천, 홍릉천, 도심천에서도 각각 검출사례가 있는 농약 성분이었다. 다이아지논은 우리나라에서 먹는물 수질기준으로 0.02 mg/L으로, 이프로벤포스는 서울시 자체 감시항목으로서 0.008 mg/L로 관리를 하고 있는 것으로 지류천에서 검출되는 농도와 단순 비교하면 최대 1/10 수준으로 검출되고 있었고, 취수원수에서 불검출되는 것으로 보아 지류천에서 검출되는 수준이 한강분류에 영향은 거의 없는 것으로 판단되었다.

유기염소계 및 산아미드계 잔류농약에 대한 전처리방법 중 SPME법은 일정한 Fiber와 매질간의 분배과정을 평형상태로 하여 추출하는 방법으로서 상대표준편차(RSD)는 미국환경청(USEPA)에서 허용하는  $\pm 30$  %보다 낮은 수준으로 나타났으며, 각 물질의 검량 결과  $\gamma^2$ 값이 0.99이상의 양호한 직선성을 나타내었다. 정량한계는 표 4와 같이 나타났다.

현재 유통중인 농약 중 Chlorothalonil이 2002년 왕숙천, 궁촌천, 산곡천에서 미량 검출되었으나 2003년에는 검출되지 않았다. Endosulfan II가

2002년 도심천에서 0.23  $\mu\text{g}/\text{L}$ 로 검출되었으나 2003년에는 검출되지 않았다.

Table 3 The recovery & calibration data of organophosphorus

Items	recovery(%)		RSD(%) n=5	calibration		Detection Limit ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )
	avg.(5회)	range		range( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	$\gamma^2$	
Dichlorvos	101.7	80.0 ~ 120.3	27.78	0.5 ~ 10	0.99	0.5
Methyl dimeton	78.1	72.1 ~ 88.8	17.49	0.1 ~ 10	0.99	0.1
Diazinon	92.1	71.1 ~ 120.1	25.64	0.5 ~ 10	0.99	0.5
Iprobenfos	83.2	73.5 ~ 91.3	9.58	0.5 ~ 10	0.99	0.5
Fenitrothion	83.4	71.5 ~ 100.2	14.10	0.5 ~ 10	0.99	0.5
Parathion	107.2	85.4 ~ 113.6	18.82	0.5 ~ 10	0.99	0.5
Phenthoate	112.4	101.8 ~ 141.9	20.12	0.1 ~ 10	0.99	0.1
EPN	107.7	91.8 ~ 123.6	28.13	0.5 ~ 10	0.99	0.5
Methyl-parathion	104	92-120	8.79	0.5 ~ 10	0.99	0.3
Simazine	76.8	73.2 ~ 89.9	12.9	1.0 ~ 10	0.99	1.0
Terbutylazine	92.9	77.6 ~ 108.8	14.2	0.01 ~ 10	0.99	0.1

2002년 홍릉천에서 0.4  $\mu\text{g}/\text{L}$  검출되었던 Alachlor는 2003년에는 궁촌천에서 1.1  $\mu\text{g}/\text{L}$ 가 검출되는 등 봄에서 가을까지 빈번하게 검출되었다.

1회이상 검출된 Chlorothalonil, Endosulfan, Alachlor는 취수원수에서는 모두 불검출로 나타났다. 이들 농약 물질이 지류천에서 검출되는 것으로 보아 향후에도 지속적인 모니터링이 필요한 것으로 사료된다.

Table 4 The recovery & calibration data of organochlorine & acetamide pesticide

Items	RSD(%) n=7	calibration		Detection limit( $\mu\text{g}/\text{L}$ )
		range( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	$\gamma^2$	
Lindane	1.82	0.1 ~ 10	0.99	0.1
Chlororthalonil	2.51	0.1 ~ 10	0.99	0.1
Heptachlor	11.22	0.01 ~ 10	0.99	0.01
Aldrin	16.58	0.01 ~ 10	0.99	0.01
Heptachlor-epoxide	5.49	0.01 ~ 10	0.99	0.01
Endosulfan- I	14.46	0.01 ~ 10	0.99	0.01
Dieldrin	6.92	0.01 ~ 10	0.99	0.01
Endrin	11.53	0.05 ~ 10	0.99	0.05
Endosulfan- II	22.75	0.01 ~ 10	0.99	0.01
Oxy chlordane	8.28	0.01 ~ 10	0.99	0.14
$\alpha$ -chlordane	7.63	0.01 ~ 10	0.99	0.14
$\gamma$ -chlordane	7.56	0.01 ~ 10	0.99	0.13
Alachlor	4.16	0.1 ~ 10	0.99	0.1
Metolachlor	2.71	0.05 ~ 10	0.99	0.05

카바메이트계 농약류는 지류천과 상수원, 취수원수에 대해서 2002년부터 먹는물수질기준항목인 카

바릴과 서울시 자체 감시항목인 카보푸란, 페노브카브에 대해서 검사를 하였고, 2003년에는 내분비계 장애물질로 알려져 있는 메소밀과 알디카브를 추가하여 5항목에 대해서 모니터링을 실시하였다.

카바메이트계 농약류의 표준용액을 시료에 Spiking하여 나타난 크로마토그램은 그림 13과 같았다. 검출되는 순서는 Methomyl, Aldicarb, Carbofuran, Carbaryl, Fenobcarb 순으로 검출되었고 각 물질의 검량 범위는 그림 13과 같이 0.5 ~ 1000 µg/L로,  $r^2$ 값이 0.99이상의 양호한 직선성을 보였다.

전처리과정에 대한 회수율을 측정하기 위해서 시료에 표준용액을 Spiking하여 측정된 결과 90 ~ 110 %의 회수율을 보였고 이것은 미국 EPA에서 요구하는 70 ~ 130 %의 조건을 충족하는 양호한 회수율이었으며, 상대표준편차(RSD)도 미국환경청(USEPA)에서 허용하는 ±30 %보다 낮은 최대 3.71 %값을 보여 양호한 재현성을 나타내었다.

정량한계는 7회 분석을 하여 MDL 추정에 대한 미국 환경보호청의 접근방법에 따라 3.143×s(표준편차)로 계산하여 추정된 결과 표 5와 같다.

Table 5 The recovery and calibration data of carbamate pesticides

Items	RSD(%) n=7	calibration		Detection Limit (µg/L)
		range(µg/L)	$r^2$	
Methomyl	1.80	0.5 ~ 1000	0.99	0.03
Aldicarb	3.71	0.5 ~ 1000	0.99	0.04
Carbofuran	1.52	0.5 ~ 1000	1.00	0.02
Carbaryl	1.96	0.5 ~ 1000	0.99	0.03
Fenobcarb	1.14	0.5 ~ 1000	0.99	0.04

2003년에는 Aldicarb, Methomyl, Carbaryl, Carbofuran, Fenobcarb 5항목에 대해 지류천, 취수원수, 상수원 16지점에서 5회에 걸쳐 조사한 결과 모두 정량한계 이하 불검출로 나타나 주요한 카바메이트계 농약에 대한 상수원의 오염은 없는 것으로 조사되었으나 Carbofuran, Fenobcarb는 국내에서 다량으로 사용하는 농약이므로 지속적으로 모니터링 할 필요성이 있다.

페녹시계 농약인 2,4-D, 2,4-DB, MCPB와 Bentazone의 분석을 위해서 표준용액의 1.0 ~ 100 µg/L의 검량선을 표 6과 같이 얻을 수 있었다.  $r^2$  값이 모두 0.99 이상되는 양호한 직선성을 얻을 수 있었다.

표준물질을 시료에 주입한 후 동일한 전처리 과정으로 처리한 후 분석한 결과 70 ~ 130 % 이내의 회수율을 보였으며, 상대표준편차(RSD)도 미국환경청(USEPA)에서 허용하는 ±30 %보다 낮게 나타났다.

각 물질의 검량 범위는 1.0 ~ 100 µg/L로,  $r^2$ 값이 0.99이상의 양호한 직선성을 나타내었으며, 정량

한계는 표 6과 같았다.

취수원수 6지점, 상수원 2지점, 지류천 8지점 모두 5회에 걸친 조사에서 모두 정량한계 이하 불검출로 나타났다.

Table 6 The recovery & calibration data of phenoxy acid and Bentazon

Items	recovery (%)	RSD(%) n=5	calibration		Detection Limit (µg/L)
			range (µg/L)	$r^2$	
2,4-D	96.6	8.18	1.0~100	0.99	0.5
2,4-DB	94.8	7.01	1.0~100	0.99	0.5
MCPB	88.1	6.03	1.0~100	0.99	0.5
Bentazone	104.9	0.52	1.0~100	0.99	0.5

메소밀을 카벤다짐으로 변환한 후 적정 파장을 선택하기 위해서 254 nm, 230 nm, 280 nm에서 표준물질을 측정된 결과 양호한 결과를 보인 280 nm를 선택하여 표준물질을 검량하였다. 그림 7은 표준물질을 HPLC를 이용해 분석한 크로마토그램이다.

바탕시료의 경우 초순수를 사용하여 시료 전처리와 동일한 방법으로 확인한 결과 Carbendazim은 검출되지 않았고 검량선을 작성하기 위해서 시료 200 mL를 기준으로 시료의 농도가 0.0025 mg/L에서 0.250 mg/L까지 측정하여 검량선을 작성한 결과  $r^2$ 이 0.99997에 이르는 양호한 직선성을 나타냈다.

수질시료에 표준물질을 주입하고 Methylene Chloride를 이용하여 추출하고 회수율을 측정된 결과 평균 94%의 회수율을 보이고 있었고 정량한계를 알아보기 위해서 6 µg/L가 되도록 시료에 표준물질을 첨가하여 7회에 걸쳐 시험한 결과, 상대표준편차는 5.3 %로 나타났고 표준편차는 0.33으로 나타났고 정량한계는 미국환경보호청의 접근방법에 따라 3.143×표준편차로 계산하여 추정된 결과 2 µg/L로 나타나고 있어 이는 미국 EPA 방법의 8.7 µg/L보다는 좀더 낮은 수준의 정량한계 값을 얻을 수 있었다.

Table 7. The recovery & calibration data of Benomyl

Item	recovery (%)	RSD(%) n=7	calibration		Detection Limit (µg/L)
			range (µg/L)	$r^2$	
Benomyl	94%	5.3	2.5~250	0.99	2

KIST에서 GC/MS를 이용한 하천수에 대해 메노밀을 모니터링한 결과에 의하면 2000년 1차 조사에서 15개 지점 중 6지점에서 0.16 ~ 0.67 µg/L

검출되었고, 그해 2차 조사에서는 모두 불검출로 나타났으며 2001년에는 1, 2차 조사에서 모두 불검출로 나타났다. 금번 2002년과 2003년에는 지류천 8지점, 상수원 2지점, 취수원 6지점에 대한 베노딜 조사결과는 모두 정량한계 이하로 불검출로 나타났다.

## 7. 결론

2003년 실시한 조사 범위는 상수원 2지점, 지류천 8지점, 취수원 6지점에 대해 5차례에 걸쳐 미량 유해물질의 일종인 농약 35종에 대해 잔류실태를 조사하였다.

상수원 2지점과 취수원 6지점에서는 조사 농약류 35종 모두 정량한계 이하인 불검출로 나타나서 서울시 정수와 수돗물에서는 조사 농약에 대한 안전성을 확인할 수 있었다.

일부 지류천에서 검출된 유기인계 농약인 이프로벤포스가 왕숙천, 홍릉천, 덕풍천에서 0.9 ~ 1.0  $\mu\text{g}/\text{L}$  검출되었고, 다이아지논이 홍릉천에서 2.1  $\mu\text{g}/\text{L}$ , 산아미드계 농약인 알라클러가 1.1  $\mu\text{g}/\text{L}$ 로서 미량 검출되는 수준이어서 한강 본류에 영향을 미치는 수준은 미미한 것으로 나타났다.

잔류성 문제로 사용이 금지되거나 품목이 제한된 Lindane Aldrin, Dieldrin, Endrin은 검출되지 않았고 국내에서 다량 사용되는 농약이 검출되는 것으로 보아 이들 품목들에 대해서는 지속적인 모니터링이 필요한 것으로 사료되었다.

## 국문요약

2003년 상수원 16지점 즉 상수원 2지점, 지류천 8지점, 취수원 6지점에 대해 5차례에 걸쳐 미량 유해물질의 일종인 농약 35종에 대해 수질조사를 하였다.

상수원 2지점과 취수원 6지점에서는 조사 농약 모두 정량한계 이하인 불검출로 검출되어 서울시 정수와 수돗물에서 조사 농약류에 대해 위해성이 없음을 확인할 수 있었다. 유기인계 농약인 이프로벤포스가 왕숙천, 홍릉천, 덕풍천에서 0.9 ~ 1.0  $\mu\text{g}/\text{L}$  검출되었고, 다이아지논이 홍릉천에서 2.1  $\mu\text{g}/\text{L}$ , 산아미드계 농약인 알라클러가 1.1  $\mu\text{g}/\text{L}$ 로 미량 검출되었다. 일부 지류천에서 검출된 농약의 잔류 수준은 대부분은 먹는물 수질기준과 서울시의 감시항목 수질기준에는 미치지 못하는 미량이며, 서울시의 6개 취수원수에서 농약류가 검출된 사실이 없음을 고려할 때 정수처리에 미치는 영향 및 수돗물에 대한 오염 영향은 없는 것으로 사료되었다.

금번 조사에서 일부 농약이 주로 4월, 6월에 검출되는 것으로 보아 봄철과 초여름사이에 사용되었던 농약이 주로 검출되는 것으로 보였다. 검출된 농약은 국내에서 다량으로 유통되는 농약이었으며, 잔류성의 문제로 사용금지되거나 품목폐지되어 현재 사용되지 않는 농약은 검출되지 않았다. 농약의 용도별로 살펴볼 때 살충제, 살균제의 경우 논에서 사용되는 농약류가 밭작물에 사용되는 농약보다 많이 검출되었다.

## 참고문헌

1. 농약공업협회, 농약연보, 2002
2. 농약공업협회, 농약사용지침서, 2002
3. 서울시수도기술연구소, 수도기술연구집 - 수질 연구분야, 2002
4. 국립환경연구원, 내분비계 장애물질 측정방법 (Speed 98 번역본), 1999.
5. 이인숙, Characteristics of pesticides residue in tributary streams of Han river, 서울시립대학교 석사학위논문, 2003
6. 장미라, SPME법에 의한 한강유입지천에서의 잔류농약 분석, 서울대학교 보건대학원 석사학위논문, 1999
7. U.S. EPA, Measurement of N-Methylcarbamoyloximes and N-Methylcarbamates in Water (Method # 531.1), 1989
8. U.S. EPA, Determination of selected semivolatile organic compounds in drinking water by solid phase extraction and capillary

column gas chromatography/mass spectrometry(Method 526), 2000

9. U.S. EPA, Determination of chlorinated Acids in water by high performance liquid chromatography with a photodiode array ultraviolet detector(Method 555), 1992
10. U.S. EPA, Determination of chlorinated Acids in water by high performance liquid chromatography with a photodiode array ultraviolet detector(Method 555), 1992
11. U.S. EPA, The Determination of Benomyl and Carbendazim in Industrial and Municipal Wastewater, 1982
12. John K. Stamer, Michael E. Wiczorek(1996), Pesticide distributions in surface water, JAWWA, 88(11)

