Korean Journal of Environmental Agriculture

Korean J Environ Agric. 2019;38(3):173-184. Korean
Published online 2019 August 29. https://doi.org/10.5338/KJEA.2019.38.3.21

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

Research Article

Open Access

전국 하천수 중 잔류우려 농약 실태조사

황인성[1,2], 오예진[1], 권혜영[3], 노진호[1], 김단비[1], 문병철[1], 오민석[1], 노현호[1], 박상원[1], 최근형[1], 류송희[1], 김병석[1], 오경석[1], 임치환[2*], 이효섭[1*]

[1]농촌진흥청 국립농업과학원 농산물안전성부 화학물질안전과, [2]충남대학교 농업생명과학대학 생물환경화학과, [3]농촌진흥청 기획조정관실

Monitoring of Pesticide Residues Concerned in Stream Water

In-Seong Hwang[1,2], Yee-Jin Oh[1], Hye-Young Kwon[3], Jin-Ho Ro[1], Dan-Bi Kim[1], Byeong-Chul Moon[1], Min-Seok Oh[1], Hyun-Ho Noh[1], Sang-Won Park[1], Geun-Hyoung Choi[1], Song-Hee Ryu[1], Byung-Seok Kim[1], Kyeong-Seok Oh[1], Chi-Hwan Lim[2*] and Hyo-Sub Lee[1*] ([1]Chemical Safety Division, Department of Agro-Food Safety and Crop Protection, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Wanju 55365, Korea, [2]Department of Bio-Environmental Chemistry, College of Agriculture and Life Sciences, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea, [3]Planing and Coordination Bureau, Rural Development Administration, Jeonju 54875, Korea)

Received: 16 May 2019/ Revised: 23 June 2019/ Accepted: 22 August 2019
Copyright ⓒ 2019 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.

ORCID
Hyo-Sub Lee
https://ordid.org/0000-0002-7021-2514

Chi-Hwan Lim
https://ordid.org/0000-0001-9713-781X

Abstract

BACKGROUND: This study was carried out to investigate pesticide residues from fifty streams in Korea. Water samples were collected at two times. Thee first sampling was performed from april to may, which was the season for start of pesticide application and the second sampling event was from august to september, which was a period for spraying pesticides multiple times.

METHODS AND RESULTS: The 136 pesticide residues were analyzed by LC-MS/MS and GC/ECD. As a result, eleven of the pesticide residues were detected at the first sampling. Twenty eight of the pesticide residues were detected at the second sampling. Seven pesticides were frequently detected from more than 10 water samples. Ecological risk assessment (ERA) was carried out by using residual and toxicological data. Four scenarios were applied for the ERA. Scenario 1 and 2 were performed using LC50 values and mean and maximum concentrations. Scenarios 3 and 4 were conducted by NOEC values and mean and maximum concentrations.

CONCLUSION: Frequently detected pesticide residues tended to coincide with the period of preventing pathogen and pest at paddy rice. As a result of ERA, five pesticides (butachlor, carbendazim, carbofuran, chlorantranilprole, and oxadiazon) were assessed to be risks at scenario 4. However, only oxadiazon was assessed to be a risk at scenario 3 for the first sampling. Oxadiazon was not assessed to be a risk at the second sampling. It seems to be temporary phenomenon at the first sampling, because usage of herbicides such as oxadiazon increased from April to march for preventing weeds at paddy fields. However, this study suggested that five pesticides which were assessed to be risks need to be monitored continuously for the residues.

Key words: Agricultural water, Monitoring, Pesticide residue, Stream

*Corresponding author: Hyo-Sub Lee
Phone: +82-10-7231-4758; Fax: +82-63-238-3837;
E-mail: lhs8255@korea.kr
*Corresponding author: Chi-Hwan Lim
Phone: +82-10-2984-3671; Fax: +82-42-821-6731;
E-mail: Chlim@cun.ac.kr

서 론

농약의 사용은 작물을 가해하는 병·해충, 잡초를 방제함으로써 농업의 생산성을 증대하여 식량문제를 해결하는데 크게 기여하였고, 노동력 절감과 농산물의 질을 향상시켰다(Masia *et al.,* 2013). 그러나 작물체에 살포했을 때 부착되지 않은

농약은 대부분 환경 중 잔류하게 된다. 특히 입제 및 분제와 같이 토양에 직접 살포하는 농약이 농업환경에 유입되면 강우 시 유출 및 침식과 지하수 용탈 등으로 인해 2차 오염을 유발할 수 있으며(Ccanccapa *et al.,* 2016; Konstantinou *et al.,* 2006), 농경지 주변 하천수로 유입될 가능성이 높다.

우리나라의 주요 재배작물은 벼로 국내 농경지의 52%를 차지하고 있고, 99% 이상이 수도작으로 재배하고 있어(statics Korea, 2019), 하천수의 농약 오염이 취약한 실정이다. 수도작은 경작지에 물을 대어 농사를 짓는 방법으로 재배기간 동안 물을 흘려보내는 과정 중 토양과 흡착된 농약이 이동하면서 하천수 중 잔류농약의 검출 원인으로 작용할 수 있다(Chau *et al.,* 2015). 또한 우리나라의 강수형태는 7~8월에 집중되어 있어서, 이 시기의 높은 강우량은 토양침식 및 유출 원인으로 작용하여 주변 하천수의 농약 잔류 원인으로 작용하기도 한다(Griffini *et al.,* 1997; Konstantinou *et al.,* 2006; Rice *et al.,* 2016; Thurman *et al.,* 1991).

수계 중 잔류하는 유해화학물질은 수생태환경에 영향을 주기 때문에 관리가 필요하다. 농약 등 유해화학물질이 영향을 주는 요인은 두 가지를 들 수 있다. 첫째, 유기화학물질이 생물농축 되어 먹이사슬의 상위단계 생물에서 고농도로 잔류되는 문제이다. Shin 등(2012)에 의하면 살조제 thiazolidindione의 해양생물 중 생물농축을 평가한 연구에서 하위단계인 새우에 비해 넙치에서 높은 농도로 잔류되었다고 보고하였고, 다른 연구에서도 수계 중 화학물질이 생물농축 가능성이 있다고 보고하였다(Kim *et al.,* 1996; Min *et al.,* 1999). 그러나 현재 사용되는 농약은 수계에서 반감기가 길지 않아서 오랫동안 잔류되지 않기 때문에 생물농축에 대한 문제는 심각하지 않다. 하천수에 서식하고 있는 조류(algae), 물벼룩(Daphnia magna) 및 어류(fish) 등 다양한 수서종은 낮은 농도에서도 독성을 유발할 수 있어(Albanis *et al.,* 1998) 수생태환경에 대한 농약안전관리방안이 필요하다. 과거 하천수 잔류농약 모니터링 데이터는 2002년까지 진행되어(Lee *et al.,* 1976; Lee *et al.,* 1985; Park *et al.,* 1996; Yu *et al.,* 2002), 현재 하천수 잔류농약 실태를 반영할 수 있는 모니터링 데이터가 부재한 실정이다. 국내 농약안전관리기준은 사람이 직접적으로 섭취하는 작물에만 적절한 기준이 설정되어 있고 농업용수에는 일부 유기인계농약만 설정되어 있다. 사용 중인 농약에 대한 안전관리방안이 필요하며, 농약의 노출량 산정 등 관리방안 마련을 위한 충분한 모니터링 데이터가 필요하다.

본 연구에서는 현재 농업용수로 활용하고 있는 전국의 주요 하천수를 대상으로 사용중인 농약의 실태조사를 위해서 농약 사용 비성수기(4-5월), 성수기(8-9월)로 나뉘어 시기별 모니터링을 실시하였고, 적절한 농약안전기준 제안을 위해서 검출농약을 대상으로 수생생물의 위해성 평가를 실시하였다.

재료 및 방법

시료채취

시료는 우리나라 주요 하천수를 선정하여 전국 분포도를

Table 1. Water monitoring sampling locations

Province	City	Stream name
Gangwon	Wonju	Daeancheon
	Gangneong	Eudancheon
	Pyeongchang	Dosacheon
	Hoengseong	Daegwandaecheon
	Youngwol	Machacheon
	Youngwol	Shinilcheon
Gyeonggi	Pyeongteak	Osancheon
	Hwaseong	Jangjicheon
	Yongin	Daedaecheon
	Anseong	Bangchocheon
	Icheon	Songmalcheon
	Yangpyeong	Yongmooncheon
Gyeongnam	Uiryeong	Garyecheon
	Hapcheon	Daehyeoncheon
	Milyang	WoonJeongcheon
	Jinju	Hachoncheon
	Changnyeong	Gilgokcheon
	Geochang	Maricheon
Gyeongbuk	Gunwi	Wicheon
	Youngcheon	Gohyeoncheon
	Goryeong	Anlimcheon
	Seongju	Icheon
	Seongju	Baekcheon
	Gimcheon	JikJicheon
Jeonnam	Naju	Jangseongcheon
	Hwasun	Jiseokcheon
	Suncheon	Sangsacheon
	Gurye	Masancheon
	Gokseong	Gokseongcheon
	Damyang	Wolsancheon
	Jangseong	Samgyecheon
Jeonbuk	Gimjae	Shinpyeongcheon
	Namwon	Songnaecheon
	Jeongeub	Gamgokcheon
	Imsil	Doonnamcheon
	Jinan	Jinancheon
	Wanju	Gosancheon
Chungnam	Nonsan	Wangamcheon
	Buyeo	Eunsancheon
	Gongju	Yongseongcheon
	Yesan	Mansacheon
	Seosan	Dodangcheon
	Cheonan	Poongseocheon
	Geumsan	Kisacheon
Chungbuk	Jincheon	Guamcheon
	Chungju	Angseongcheon
	Gwesan	Aphangcheon
	Cheongju	Mookbangcheon
	Boeun	Bocheongcheon
	Youngdong	Yujeomcheon

고려하여 강원도 대안천 등 50지점이었다. 채취시기는 연중 농약사용 시작시기(1차)인 2018년 4, 5월과 연중 농약사용 증가시기(2차)인 2018년 8, 9월에 연 2회 채취하였다. 시료채취는 농경지와 인접한 지역을 선정하여 물 1 L를 채취 후 신속히 실험실로 운반하여 분석하였다. 강우 시에는 강우가 끝난 시점에서 3~4일 후에 시료채취를 하여 잔류결과 오류를 최소화 하였다. 선정된 지점은 2차 시기에도 동일한 위치에서 시료채취하여 잔류농약 변동양상을 확인하였다. 시료채취 지점은 Table 1과 같다.

시험농약

하천수 잔류농약 변동조사 대상농약은 다음과 같은 기준을 적용하여 선정하였다. ① 99-08년 농업환경 모니터링 연구(Park *et al,* 2013)의 논토양에서 검출빈도 5%이상 ② 반감기가 30일 이상 ③ 입제 및 토양관주처리 농약으로 살균제 57종, 살충제 45종, 제초제 13종 그리고 생장조절제 1종으로 총 136종이었다. 분석에 사용된 농약 표준품은 Dr. Ehrenstorfer 및 Sigma aldrich에서 구매하여 1000 mg/L stock solution을 acetonitrile (Merck, Darmstadt, Germany)에 용해하여 제조하였고, carbendazim은 100 mg/L stock solution을 Kemidas에서 구입하여 이용하였다. 하천수 중 잔류농약의 원활한 분석을 위해 10 mg/L 수준의 혼합 working solution을 3개 그룹으로 나누어 제조하였다.

Table 2. Investigation of pesticides residues in water samples

Pesticides			
2,4-DDD	Dimethomorph	Imicyafos	Phoxim
2,4-DDE	Diniconazole	Imidacloprid	Picoxystrobin
2,4-DDT	Dinotefuran	Ipconazole	Piperophos
4,4-DDD	Endosulfan sulfate	Iprobenfos	Probenazole
Acetamiprid	Endosulfan α	Iprodione	Prochloraz
Alachlor	Endosulfan β	Isazofos	Procymidone
Amitraz	Epoxiconazole	Isoprocarb/MIPC	Propiconazole
Azoxystrobin	Ethaboxam	Isoprothiolane	Pyraclostrobin
Benzobicyclon	Ethoprophos	Kresoxim-methyl	Pyrazophos
Bitertranol	Etofenprox	Linuron	Pyridaben
Boscalid	Etoxazole	Lufenuron	Pyridalyl
Bromuconazole	Etridiazole	Mandipropamid	Pyridaphenthion
Buprofezine	Fenamidone	Metalaxyl	Pyrimethanil
Butachlor	Fenazaquin	Metconazole	Pyriproxyfen
Cadusafos	Fenbuconazole	Methabenthiazuron	Spirodiclofen
Carbaryl	Fenitrothion	Methidathion	Sulfoxaflor
Carbendazim	Fenothiocarb	Methoxyfenozide	Tebuconazole
Carbofuran	Fenoxanil	Metribuzin	Tebufenozide
Carbosulfan	Fenpyroximate	Molinate	Tebufenpyrad
Chlorantraniliprole	Fenvalerate	Myclobutanil	Tebupirimfos
Chlorfenapyr	Ferimzone	Napropamid	Tefluthrin
Chlorfluazuron	Fipronil	Nuarimol	Tetraconazole
Chlorpyrifos	Flonicamid	Oxadiazon	Tetradifon
Clothianidin	Fluazinam	Oxadixyl	Thiacloprid
Cyazofamid	Flubendiamide	Oxyfluorfen	Thiamethoxam
Cypermethrin	Flufenoxuron	Paclobutrazol	Thiobencarb
Cyproconazole	Fluopyram	Parathion	Tolclofos-Me
Cyprodinil	Fluquinconazole	Penconazole	Triadimefon
Diazinon	Flutolanil	Pencycuron	Triadimenol
Dicofol	Flutriafol	Pendimethalin	Tricyclazole
Difenoconazole	Fluxapyroxad	Phenthoate	Trifloxystrobin
Diflubenzuron	Fosthiazate	Phorate	Triflumizole
Dimethametryn	Hexaconazole	Phosalone	Trifluralin
Dimethoate	Imazalil	Phosphamidon	Uniconazole

하천수 잔류농약 분석

채취한 시료는 Whatman No. 6 여지를 이용하여 감압여과한 후 500 mL취하여 분액여두로 옮겨 포화식염수 50 mL를 넣어주고 dichloromethane (Merck, Darmstadt, Germany) 100 + 50 mL(2회 첨가)를 가하여 2분간 격렬하게 흔들어 준 후 dichloromethane층을 anhydrous sodium sulfate에 통과시켜 감압농축 (40℃ 이하) 하였다. 감압농축 후 acetonitrile 5 mL로 재용해 하였고, 재용해한 시료를 0.2μm PTFE filter (Silicycle, Canada)를 통과시킨 후 LC-MS/MS (6410, Agilent, USA) 및 GC-μECD (7890, Agilent, USA)로 기기분석 (Table 3, 4) 하였다.

환경 위해성 평가

환경 위해성 평가(ecological risk assessment, ERA)는 EC 가이드라인(2003), Lee 등(2011) 및 Vasickova 등(2019)의 위해성평가 연구를 참고하여 실시하였다. 조사지점에서 검출된 농약 검출량 자료를 토대로 조류, 물벼룩, 어류의 위해성평가를 하였다. 농약에 대한 위해성평가는 독성노출비(toxicity exposure ratios, TER)와 위해지수(RQ_i)를 이용하여 실시하였다. 독성노출비 산출은 수서생물(어류, 물벼룩, 조류)의 반수치사량(LC_{50}) 및 독성영향량(EC_{50})과 농약검출량(measured environmenta concentration, MEC)을 평균농도(MEC_{mean})와 최고농도(MEC_{max}) 2가지 상황을 가정하여 계산하였다. 위해지수는 무영향농도(no observed effect concentration, NOEC)를 이용하였고, NOEC값이 없는 경우는 LC_{50}, EC_{50}에 평가인자(assessment factor, AF) 100을 나누어 무영향예측농도(predicted no effect concentrations, PNEC)를 이용하여 산출하였다(EC, 2003). 우리나라의 농약 등록기준

Table 3. GC-μECD operating conditions for pesticide residue anaylsis

Items	Instrumental conditions				
Column	Agilent DB-5 (Max: 350℃, 30 m x 250 μm x 0.25 μm, Agilent, USA)				
Carrier gas	N_2 (1 mL/min)				
Injection vol.	1 μL				
Injection Mode	Split mode 10:1 (10 mL/min)				
Inlet temp.	250℃				
Detector temp.	300℃				
Oven temp.	stage	Rate (℃/min)	Temp. (℃)	Hold time (min)	Run time (min)
	Initial	-	170	1	1
	Ramp1	5	200	1	8
	Ramp2	1.5	220	1	22.3
	Ramp3	2	250	1	38.3
	Ramp4	2	280	1	54.3

Table 4. LC-MS/MS operating conditions for pesticide residue anaylsis

Instrument	Agilent 1200 HPLC with Agilent 6410 triple-quadrupole MS		
Column	YMC-Pack Pro C18 RS 100 × 3 mm i.d S-3 μm, 8 nm, YMC, Japan		
Mobile phase	A: Water with 0.1% Formic acid B: Acetonitrile with 0.1% Formic acid		
Gradient table	Time	A(%)	B(%)
	3	30	70
	7	30	70
	9	15	85
	10	5	95
	15	5	95
	17	50	50
	21	50	50
Flow rate	0.3 mL/min	Ionspray voltage	4,000 V
Column temp.	40℃	Nebulizer gas pressure	40 psi
Injection volume	30 μl	Gas flow	10 L/min
Ionization mode	ESI Positive	Gas temp.	350℃
Scan type	Dynamic MRM	Run time	21 min

에서는 TER이 2이하일 때 위해가능성 있는 것으로 판단하고, 유럽기준은 RQ_i가 1 이상일 때 위해성이 있는 것으로 정의하고(EC, 2003) 있다. 본 연구에서는 총 4가지 시나리오를 가정하여 위해성 평가를 실시하였다(Table 5). 위해지수는 Vasickova 등(2019)의 연구의 위해성 평가범위를 참고하여 평가체계를 설정하였다. 독성노출비는 TER 2이하는 위해성이 있다고 평가하고, TER이 2초과 및 100 이하를 잠재 위험성, TER이 200을 초과할 경우 위해가 없는 것으로 판단하였다. TER 범위는 PNEC가 EC_{50} 및 LC_{50}의 100을 나눈 값으로 산출한 PNEC와 NOEC 값을 고려하여, TER에 영향요인 50을 곱하여 잠재 위험성을 평가하였다(Table 6).

$$TER = \frac{LC50 \text{ or } EC50}{MEC_{max \text{ or } mean}} \quad RQ_i = \frac{MEC_{max \text{ or } mean}}{NOEC \text{ or } PNEC}$$

결과 및 고찰

농업용수 중 회수율

연중 농약사용 시작시기의 하천수 농약 검출현황

연중 농약사용 시작시기인 2018년 4, 5월의 하천수 잔류농약 검출현황은 Table 7과 같다. 검출농약은 살균제 3종, 살충제 6종 제초제 2종으로 총 11종이 검출되었다. 가장 높은 검출빈도를 나타낸 농약은 butachlor였으며 5회 이상 검출된 농약은 carbofuran, oxadiazon, cyprodinil, tricyclazole이 검출빈도 5회 이상을 보였다. 또한 평균 검출농도가 가장 높은 농약은 tricyclozole로 농약의 검출양상은 다음과 같다.

Butachlor는 시료채취지점 중 11회로 가장 높은 빈도로 검출되었고 평균농도는 1.273 μg/L 이었다. Butachlor는 제초제로서 일년생잡초 방제 목적으로 사용되고, 농약안전사용기준에 의하면 벼 파종 및 이앙 후 토양에 주로 처리한다. Butachlor 출하량은 17년 기준 약 384,444 kg으로 논 제초제 중 31.4%를 차지할 만큼 많은 양이 사용되었다(농약연보, 2018). 농약사용시기와 시료채취시기가 비슷하고 butachlor의 토양 흡착성이 낮기 때문에 논에 잔류된 농약이 하천수로 방류되어(Chau *et al.*, 2015). 검출된 것으로 판단된다.

Carbofuran은 검출농약 중 검출빈도가 두 번째로 많았던 농약이며 10회 검출빈도를 보였다. Carbofuran은 살충제로서 벼물바구미, 이화명나방 등의 방제목적으로 사용하며, 농약안전사용기준 사용방법은 이앙당일 토양처리 및 모내기직전 써레질할 때 수면 전면처리로 이앙시기에 많이 사용하는 농약이다. Carbofuran의 출하량은 약 297,095 kg, carbofuran으로 분해되는 carbosulfan은 약 96,913 kg으로 수도용 살충제 중 두 농약의 출하량은 37.6%이었다(농약연보, 2018). 또한 carbofuran은 입제형태로 제품이 판매되어서 토양에 직접 살포하기 때문에 환경에 많은 양이 잔류되기 쉽다. Lee 등(2015)의 영산강 및 섬진강 수계 중 농약분포 조사에서도 1차 채취시기인 5월에 carbofuran의 농도가 0.006~1.337 μg/L로 7~10월 다른 시기보다 높은 농도로 검출되었다. 이 검출결과는 본 연구의 0.215~1.293 μg/L와 비슷한 수준이었다. Carbofuran은 4, 5월 사용되어 이 시기에 높은 빈도와 농도로 검출되는 것으로 판단된다.

Oxadiazon은 총 8회 검출되었고 국내에서 수도용 제초제로 사용되고 있다. 일년생잡초를 방제하기 위해 사용되고 벼농사 중 써레질 직후부터 이앙 전 사용되는 토양혼화처리제 이다(Lee *et al.,* 1998). Oxadiazon은 논에 잔류된 농약이 강우 및 담수유출로 인해 하천수로 이동하여 검출된 것으로 판단된다. Oxdiazon의 수중 반감기는 17.9일로(PPDB, 2019) 다른 조사농약에 비해 반감기가 길어서 상대적으로 수계에 오랫동안 잔류된 것으로 판단된다. Oxadiazon은 논 제초제로서 64,407 kg 출하되었고 논제초제 전체의 약 5%이었다. 벼 재배는 이앙 전에 잡초 방제를 위해 제초제를 집중적으로 사용하여 이 시기에 제초제인 butachlor 및 oxadiazon이 다빈도로 검출된 것으로 판단된다.

Table 5. Scenario of environmental risk assessment

Scenario	ERA regulation	MEC	Available toxicity data
1	Korea (TER < 2)	mean	LC_{50} or EC_{50}
2	Korea (TER < 2)	maximum	LC_{50} or EC_{50}
3	EU (RQ > 1)	mean	NOEC or PNEC
4	EU (RQ > 1)	maximum	NOEC or PNEC

Table 6. The regulation of ecological risk assessment on Korea and EU

Korea risk assessment regulation	EU risk assessment regulation
Risk (TER ≤ 2)	Risk ($RQ_i \geq 1$)
Potential Risk (2 < TER ≤ 100)	Potential Risk ($0.5 \leq RQ_i < 1$)
No Risk (TER > 100)	No Risk ($RQ_i < 0.5$)

Table 7. Number of pesticides detections and concentration observed in samples collected on the streams from April to May

Pesticide	Concentration (μg/L)			No. of detections	Half-life in water phase (day)[1)]
	Average	Maximum	Minimum		
Acetamiprid	0.407	0.407	0.407	1	5
Butachlor	1.273	8.78	0.212	11	-
Carbofuran	0.551	1.293	0.215	10	6
Chlorantraniliprole	0.278	0.335	0.222	2	24
Clothianidin	0.762	0.762	0.762	1	40
Cyprodinil	0.365	1.206	0.206	7	13
Dinotefuran	0.388	0.522	0.274	4	-
Imidacloprid	0.297	0.297	0.297	1	30
Oxadiazon	0.65	1.738	0.207	8	18
Probenazole	0.277	0.277	0.277	1	-
Tricyclazole	2.04	5.717	0.202	6	92

[1)] PPDB (pesticide properties database)

Cyprodinil은 1차 조사의 검출농약 중 유일하게 수도용 농약으로 등록되지 않은 농약이다. 그러나 조사된 하천수 중 7지역에서 검출되어 4번째로 검출횟수가 많았다. Cyprodinil은 원예용 살균제로 주로 사용하는 농약이지만, 제품농약 중 fludioxonil과 합제로 판매되고 있다. Fludioxonil은 벼의 키다리병 예방으로 주로 사용되는 농약으로 일부 농가에서 키다리병 방제를 위해서 cyprodinil와 fludioxonil 합제를 사용하기 때문에 cyprodinil이 잔류된 것으로 판단된다. 그러나 fludioxonil은 검출이 되지 않았는데 화학적 특성을 조사한 결과, (PPDB, 2019) fludioxonil은 액상조건에서 반감기가 2일이고, cyprodinil은 13일로 fludioxnil은 상대적으로 빠르게 분해되어 검출이 되지 않은 것으로 판단된다.

검출된 농약 중 Tricyclazole은 평균 검출농도가 2.04 μg/L로 검출농약 중 평균농도가 가장 높게 검출되었다. Tricyclazole은 도열병 등 살균제로 벼 재배에서 주로 사용되는 농약이며, 국립농업과학원 농약정보서비스에서 벼에 등록된 농약이 합제포함 39종이다. 또한 tricyclazole은 액상조건에서 가수분해 등에 안정적이어서(PPDB, 2019) 다른 농약에 비하여 상대적으로 높은 농도로 검출된 것으로 판단된다.

검출된 농약 중 5회 미만의 검출빈도를 보인 농약은 Acetamiprid 등 6종으로 수중 반감기 6일에서 19일 사이로 분포하였다. 6종 농약은 현재 수도용으로 등록되어 사용되고 있는 농약이며 하천수로 유입되어 검출되었을 가능성이 높다. 또한 검출농도는 0.22에서 0.76 μg/L 내로 검출되었다.

연중 농약사용 증가시기의 하천수 농약 검출현황

국내에서 연중 농약 사용량이 증가하는 시기에 채취한 하천수의 검출농약은 Table 8과 같다. 검출된 농약은 Acetamiprid 등 28종으로 살균제 14종, 살충제 11종, 제초제 3종이고, 검출농약 중 수도용 등록농약이 22종이었다. 1차 조사시기와 비교하여 검출농약 수가 늘어난 것을 확인하였다. 이러한 이유는 3가지를 들 수 있다. 첫째, 기온이 올라가면서 병·해충 발생이 증가하면 사용되는 농약이 증가하였다. 둘째, 벼 재배기간 중 7~8월은 중간 물떼기를 통해 담수 및 배수를 반복하여 논에 잔류된 농약이 하천수로 이동 가능성이 높아진다. 셋째, 우리나라 날씨 특성상 7~8월에 강우가 집중되는 시기로 토양유실 등의 이유로 하천수 검출농약이 증가할 수 있다. 2차 시기에서 검출된 농약 중 검출횟수가 10회 이상인 농약은 tricyclazole 등 6종이고 검출농약은 다음과 같다.

Tricyclazole은 1차 조사에서 검출횟수가 6회, 2차에서는 20회로 검출횟수가 증가하였고, 검출횟수가 2차 시기 중 가장 높았다. Tricyclazole은 이앙초기 잎도열병 예방을 위해서 육묘상 처리를 하지만, 7월 이후에는 기온이 올라가면서 사용량이 많아지고 작물에 경엽처리를 하면서 검출빈도가 높아진 것으로 판단된다. 이 때 농약을 ULV를 통해 광범위한 범위에 농약을 살포하여 비산에 의해 주변 하천수로 잔류될 가능성이 있으며, 논에 잔류된 농약은 배수 및 강우에 의해 하천수로 이동하여 높은 검출횟수를 나타낸 것으로 판단된다. Park 등(2007)의 96~98년 남한강 부근의 농약 모니터링 결과에서도 96년 7월 98년 7, 8월에 tricyclazole이 검출되고 다른 시기에는 검출이 되지 않았다. 이러한 결과를 통해서 tricyclazole 사용시기인 7~9월에 농약이 주변 하천수로 이동하여 검출되는 것으로 판단된다. Tricyclazole은 17년 기준 출하량이 46,915 kg로 수도용 살균제 중 5.6% 수준으로 사용량이 많고, 수계에서 안정적인 특징을 가지고 있는 농약이다(PPDB).

Azoxystrobin은 도열병류, 잎집무늬마름병 등의 방제약제로서 기온이 올라가는 7월부터 벼 재배에 주로 사용되는 살균제이다. 농약연보(2018) 자료에 따르면 2017년도 출하량이 41,698 kg으로 수도용 살균제 중 5.0% 비율을 차지하였다.

Chlorantraniliprole의 검출횟수는 15회, 평균농도는 0.184 μg/L으로 나타났다. Chlorantraniliprole은 17년 기준 17,217 kg의 출하량으로 전체 수도용 살균제 중 1.6% 비중을 차

지하였다. Chlorantraniliprole이 출하량은 tricyclazole과 azoxystrobin보다 2배 이상 낮지만 검출횟수가 비례하여 줄지 않은 이유는 두 가지로 판단된다. 첫째는 chlorantraniliprole은 항공방제 약제로 등록이 되어서 경엽처리한 농약 보다 하천수로 비산될 가능성이 높다. 둘째는, 액상조건에서 반감기가 24일로 상대적으로 늦어서(PPDB) 검출횟수가 높게 나타난 것으로 판단된다.

Thiamethoxam의 검출횟수는 11회, 평균농도는 0.130 μg/L으로 나타났다. Thiamethoxam은 4~5월 애멸구, 벼물바구니 등 방제를 위해서 육묘 및 이앙시기에 사용되고, 7~8월에는 벼의 주요 병해충인 멸구류 등의 해충방제에 사용되는 살충제이다. 검출결과 1차 시기에는 검출이 되지 않았고, 2차 시기에는 검출횟수 11회로 검출농약 중에도 상위 검출횟수를 나타냈다. 또한, thiamethoxam은 수계에서 반감기가 31일로 안정하기 때문에 다빈도 검출의 원인으로 작용한 것으로 판단된다. Lobson 등(2018)에서 물에 thiamethoxam을 첨가 후 분해양상을 확인하였을 때, 초기 7일간은 빠르게 분해되고 그 이후 낮은 농도에서 천천히 분해된다고 보고하였다. 이번 모니터링 결과에서 thiamethoxam의 평균농도는 0.130 μg/L로 검출빈도 10% 이상 농약 중 가장 낮은 농도로 잔류하고 있었다. Lobson 등(2018)의 결과를 통해 thiamethoxam은 수계에서 안정적인 특성 때문에 하천수에 다른 농약에 비해 오랫동안 잔류하여 높은 검출횟수를 나타낸 것으로 판단된다.

Isoprothiolane의 평균농도는 1.700 μg/L이었고, 최고농도는 7.512 μg/L로 2차 조사시기 검출농약 중 가장 높은 농도로 검출되었다. Isoprothiolane은 도열병류 방제에 주로 사용되며 육묘시기부터 기온이 올라가는 8~9월까지 사용된다. Isoprothiolane도 다른 도열병 방제약제인 tricyclazole, thiamethoxam처럼 1차 조사시기에 비해 검출횟수가 증가하였는데, 기온이 올라가는 시기에 주로 발생하는 도열병 특징으로 인해 7~9월 사이 도열병 방제약제 사용량 증가가 원인으로 판단된다. Kim 등(2017)의 연구에서도 isoprothiolane의 하천수에서 잔류양상은 3, 4월에는 불검출 된 후 5월에 미량으로 검출된 후 6월 초 잔류량이 크게 증가한 후 8월말까지 계속적으로 증가양상을 보인 후 9월부터 농도가 감소하는 추세를 보였다. 본 연구의 1차 조사기에서 불검출 후 2차 조사시기에서 검출량과 횟수가 높게 증가하는 것과 유사한 양상을 나타냈다. 또한 Park 등(1998)의 연구에 의하면 isoprothiolane의 상이한 pH 조건(4.0, 7.2, 9.0)에서도 100일 이상의 반감기를 나타내는 결과를 통해, 화학적으로 안정된 특성과 수도용 살균제 중 출하량이 11.7%로 높은 사용량(농약연보 2018) 때문에, 다른 조사농약보다 고농도로 잔류한 것으로 판단된다.

Table 8. Number of pesticides detections and concentration observed in samples collected on the streams from August to September

Pesticide	Concentration (μg/L)			No. of detections	Half-life in water phase (day)
	Average	Maximum	Minimum		
Acetamiprid	0.255	0.255	0.255	1	5
Alachlor	0.514	0.514	0.514	1	-
Azoxystrobin	0.328	1.347	0.099	17	6
Boscalid	0.15	0.192	0.109	2	5
Carbendazim	0.489	3.122	0.095	9	8
Carbofuran	0.434	0.476	0.392	2	6
Chlorantraniliprole	0.184	0.326	0.106	15	24
Clothianidin	0.185	0.273	0.097	2	40
Dimethametryn	0.381	0.381	0.381	1	-
Dimethomorph	0.196	0.447	0.107	5	10
Ferimzone	0.347	0.473	0.121	6	-
Fluopyram	1.054	2.621	0.1	3	21
Fluxapyroxad	0.173	0.25	0.097	2	4
Hexaconazole	0.211	0.246	0.165	3	112
Imidacloprid	0.265	0.339	0.192	2	30
Iprobenfos	0.96	3.772	0.277	6	-
Isoprothiolane	1.7	7.512	0.156	10	-
Methabenzthiazuron	0.332	0.332	0.332	1	90
Methoxyfenozide	0.313	0.463	0.162	2	-
Thiamethoxam	0.13	0.206	0.097	11	31
Tricyclazole	0.509	2.425	0.111	20	92

[1] PPDB (pesticide properties database)

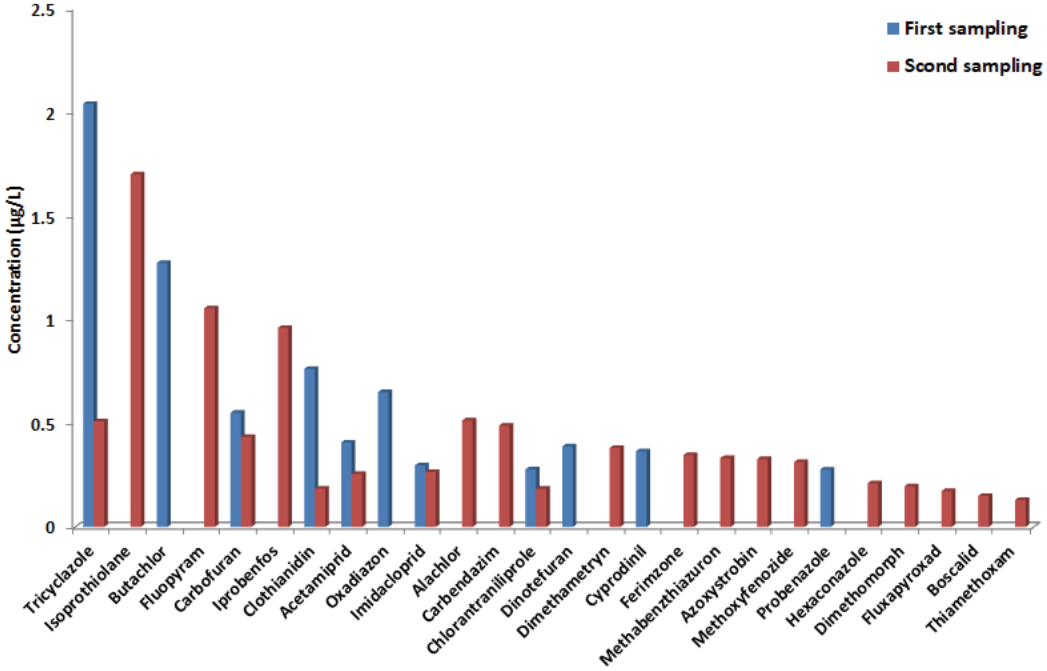

Fig. 1. Pesticide residues concentration observed in total water samples.

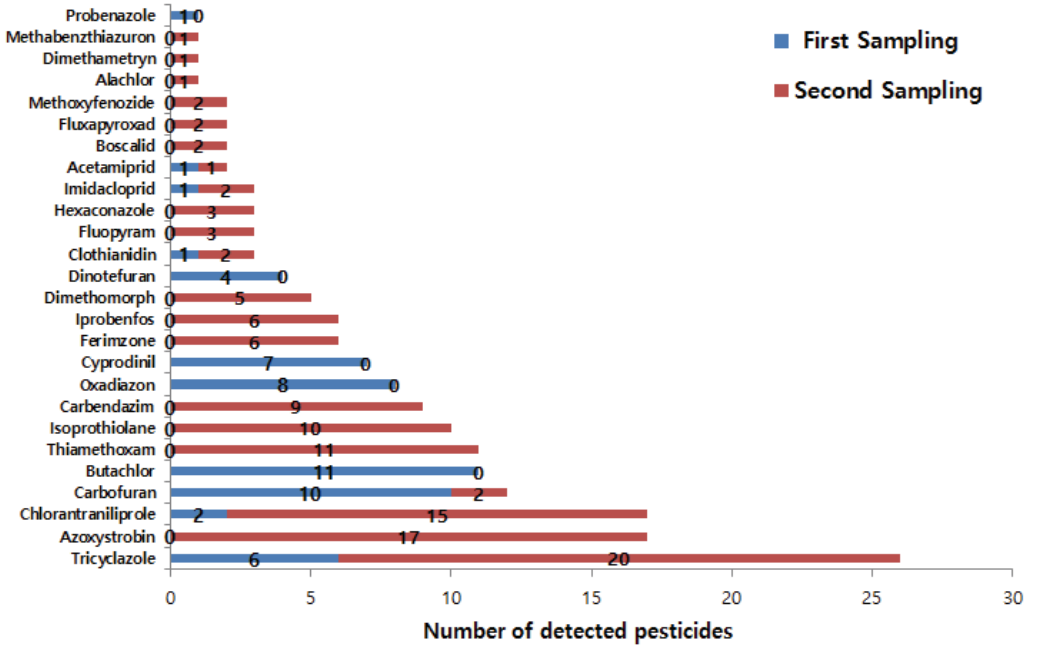

Fig. 2. Number of pesticides detected in total water samples.

Carbendazim의 검출농도 범위는 0.095-3.122 μg/L로 조사되었다. Carbendazim은 깨씨무늬병, 잎집무늬마름병 방제를 위해 사용되는 살균제 이며, 수계에서 광분해 및 가수분해에 안정한 특징을 가진 농약이다(PPDB). 또한, bonomyl 및 thiophanate-methyl의 대사물질로 토양 중 두 물질은 1-10일 이내에 carbendazim으로 분해된다(Pesticide manual 16th). 2018년도 농약연보 자료에 의하면 두 농약의 수도용 살균제로 출하량은 28,910 kg, 3.4%이었다. 토양 중 carbendazim으로 분해된 두 농약이 하천수의 carbendazim 검출횟수 증가에 기여한 것으로 사료된다. Kim 등(2017)의 연구에서 carbendazim의 농도범위는 0.5-7.7 μg/L로 높게 검출되었지만, 주요 검출시점이 7~8월인 것으로 보아 본 연구와 유사한 경향을 나타냈다.

나머지 검출농약은 15종으로 검출농도 범위는 0.095-3.772

μg/L 수준이었다. 그 중 검출농도가 1.0 μg/L 이상인 농약은 Fluopyram, Iprobenfos 2종으로 각각 최고 검출농도가 2.621 μg/L, 3.772 μg/L으로 검출된 다른 농약에 비해 검출농도가 높았다.

수서생물에 대한 위해성 평가

수서생물 위해성 평가를 독성노출비(TER)와 위해지수(RQi)를 활용하여 실시를 하였다(Table 9, 10). 전국 주요 하천수 모니터링에서 우리나라 기준으로 위해성 평가를 실시한 결과 scenario 1에서 TER을 조사한 결과, 어류, 물벼룩 및 조류에서 1차 조사시기에는 326.9, 17.1, 6.2 이상이었고, 2차 조사는 60.9, 18.6, 99.3 이상으로 1차 조사의 carbofurnan, chlorantrniliprole (물벼룩), oxadiazon (조류), 2차 조사의 carbofurnan, chlorantrniliprole (물벼룩)에서 잠재적인 위해성이 있는 것으로 평가되었다. Oxadiazon은 1차 조사시기 TER 6.15로 위해성 기준 (TER < 2)에 근접한 수치지만, 1차 조사시기에만 검출되고 2차시기 불검출 되었기 때문에 일시적으로 잔류농약 사용량이 많아지면서 검출량이 증가한 것으로 파악되었고, 추가적인 연구를 통해 이 시기에 농약사용횟수 및 희석배수 등에 대한 안전관리방안을 제시할 필요가 있을 것으로 판단된다. carbofuran, chlorantraniliprole은 TER이 17.1-63.0이고, 1, 2차 시기 검출되는 농약으로 추가적인 모니터링 연구를 통한 관찰이 필요할 것으로 판단된다.

Scenario 2에서 TER 값은 1차 조사시기에는 50.1, 7.3, 2.3 이상이었고, 2차 조사시기에는 60.9, 18.6, 99.3 이상이었다. Scenario 1과 동일하게 carbofuran, chlorantrniliprole 및 oxadiazon에서 잠재위해성이 있었고, 2차 조사시기 물벼룩에서 carbendazim이 48.0으로 잠재위해성이 있을 것으로 평가되었다. Carbendazim은 2차 조사시기 9지점에서 검출되었는데, 최고농도 3.120 μg/L를 제외하고 나머지 8지점의 검출농도 범위는 0.1-0.330 μg/L로 이상점에서만 위해가능성이 있는 것으로 평가되었기 때문에, 전체적인 하천수에서는 위해성이 없을 것으로 판단된다.

유럽의 평가 기준인 RQi를 이용하여 scenario 3에서 위해성 평가를 실시한 결과 1차 조사시기 어류, 물벼룩 및 조류에서 0.7, 0.1, 16.2 이하, 2차 조사는 0.2, 0.5, 0.1 이하로 평가되었다. 위해성 평가 결과 1차 조사시기 어류에서 butachlor, oxadiazon이 잠재 위해성이 있었고, 조류에서 oxadiazon은 16.3으로 RQi 기준인 1을 16배나 초과하여 위해성이 있는 것으로 나타났다. Oxadiazon은 검출농약 중 조류에서 독성이 높고, 벼 이앙시기에 많이 사용되며, 수계 및 토양 침적물에서 분해가 느려(PPDB, 2019) 노출량이 높아 수서생물에서 위해 가능성이 있는 것으로 평가된다. 그러나 butachlor 및 oxadiazon은 벼 이앙초기 4-5월에 주로 사용하여 검출농도 및 횟수가 높아지는 제초제로서 이 시기에 농약안전사용에 대한 농민교육 등을 통해 안전관리가 필요하다. 또한 추가적인 모니터링 연구를 통해서 계속적인 조사가 필요할 것으로 보인다.

Scenario 4에서는 1차 조사시기 2.0, 0.2, 43.5이하, 2차 조사에는 0.1, 2.1, 0.2이하로 평가되었다. Scenario 4에서는 1차 조사시기 조류의 butachlor (2.0), oxadiazon (2.0), 조류의 butachlor (4.4), oxadiazon (43.5)과 2차 조사시기 물벼룩 carbendazim (2.1)에서 위해성이 있는 것으로 평가되었고, 1차 조사시기 어류의 carbofuran (0.6), 2차 조사시기 어류의 carbendazim (0.98)에서 잠재위해성이 있는 것으로 평가되었다. Butachlor가 scenario 4에서 위해성이 있는 것으로 나타난 이유는 최고농도가 8.780 μg/L로 나머지 농약

Table 9. Envioronmental risk assessments of aquatic organisms with Fish, Daphnia and Algae at first sampling

Compound	Species	ERA Scenario			
		Scenario 1	Scenario 2	Scenario 3	Scenario 4
Butachlor	Fish	>100	50.1	<0.5	2.00
	Daphnia	>100	>100	<0.5	<0.5
	Algae	>100	22.8	0.64	4.39
Carbofuran	Fish	>100	>100	<0.5	<0.5
	Daphnia	17.1	7.2	<0.5	<0.5
	Algae	41.4	34.1	<0.5	<0.5
Oxadiazon	Fish	>100	>100	0.74	1.98
	Daphnia	>100	>100	<0.5	<0.5
	Algae	6.2	2.3	16.25	43.5
Chlorantraniliprole	Fish	>100	>100	<0.5	<0.5
	Daphnia	41.4	34.1	<0.5	<0.5
	Algae	>100	>100	<0.5	<0.5
Carbendazim	Fish	>100	>100	<0.5	<0.5
	Daphnia	>100	>100	<0.5	<0.5
	Algae	>100	>100	<0.5	<0.5

Table 10. Envioronmental risk assessments of aquatic organisms with Fish, Daphnia and Algae at second sampling

Compound	Species	ERA Scenario			
		Scenario 1	Scenario 2	Scenario 3	Scenario 4
Butachlor	Fish	>100	>100	<0.5	<0.5
	Daphnia	>100	>100	<0.5	<0.5
	Algae	>100	>100	<0.5	<0.5
Carbofuran	Fish	>100	>100	<0.5	<0.5
	Daphnia	21.7	19.7	<0.5	<0.5
	Algae	>100	>100	<0.5	<0.5
Oxadiazon	Fish	>100	>100	<0.5	<0.5
	Daphnia	>100	>100	<0.5	<0.5
	Algae	>100	>100	<0.5	<0.5
Chlorantraniliprole	Fish	>100	>100	<0.5	<0.5
	Daphnia	63.0	35.6	<0.5	<0.5
	Algae	>100	>100	<0.5	<0.5
Carbendazim	Fish	>100	60.9	<0.5	0.98
	Daphnia	>100	48.0	<0.5	2.08
	Algae	>100	>100	<0.5	<0.5

의 검출농도 범위인 0.212-1.189 μg/L와 많은 차이가 있기 때문이다. 이상점을 제외하면 위해지수가 잠재위험성 범위 안으로 들어가서 전체 하천수 지점에서는 잠재 위험성 또는 위해성이 없을 것으로 판단된다. Carbendazim은 1에 근접한 수치로 잠재위해성이 있는 것으로 평가되었지만, 위에서 언급하였듯이 최고농도가 이상점으로 나타나서 이러한 결과가 나타난 것이기 때문에, 이상점을 제외하면 모든 지점에서 위해성이 없는 것으로 평가된다.

기존 잔류량 데이터를 이용한 위해성 평가를 진행하였을 때, butachlor 등 4종에서 잠재위해성 또는 위해성이 있는 것으로 평가되었는데, 정확한 위해성 평가를 위해서는 독성평가연구가 진행되어져야 할 것으로 판단된다. 그러나, 이번 위해성 평가에서 선정된 5종의 농약은 추가적인 모니터링 연구를 통해서 계속적으로 조사할 필요가 있다. 또한 현장에서 농약을 사용할 때, 하천수의 수서생물에 위해성이 나타나지 않는 농도 이하로 잔류할 수 있도록 농약을 살포할 때 희석배수와 사용횟수 등을 설정하는 연구가 진행되어야 할 것으로 판단된다.

요 약

우리나라 주요 하천수의 사용 중인 농약의 실태조사를 위해서 전국 50지점을 선정 후, 1차 (농약 사용 비성수기, 4/5월)및 2차(농약 사용 성수기, 8/9월)로 나누어 실시를 하였다. 하천수 모니터링 결과 농약 1차, 2차 때 각각 11, 28개의 농약이 검출되었다. 농약은 7월부터 기온이 올라가면서 병·해충 방제를 위해 농약사용량이 증가하기 때문에 2차시기에 농약검출량이 증가한 것으로 판단된다. 검출빈도 10회 이상의 농약은 1차 시기에는 butachlor, carbofuran, 2차 시기에는 tricyclazole, azoxystrobin, chlorantraniliprole, thiamethoxam, isoprothiolane 5종이었다. 검출농약은 대부분 수도용 농약으로 검출비율은 90%, 81%로 높게 나타났다. 이러한 이유는 하천수 중 잔류농약은 논에서 사용된 농약이 비산되어 직접적으로 하천수로 잔류되기도 하며 또는 토양에 잔류된 농약이 논물을 방류하면서 하천수로 이동하기 때문이다. 네 개의 scenario를 이용하여 위해성 평가를 진행하였을 때, butachlor, carbofuran, carbendazim, chlorantranilprole 및 oxadiazon에서 잠재위해성 및 위해성이 있는 것으로 평가되었다. 추후 모니터링 연구와 수서생물에 위해성이 나타나지 않는 농도 이하로 잔류할 수 있도록 농약안전사용기준 설정연구가 필요할 것으로 보인다.

Note

The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgement

This study was carried out with the support of Research Program for Agricultural Science & Technology Development ("Monitoring pesticide residues in agricultural environments"and Project No. PJ0144882019), National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Republic of Korea.

References

Albanis, T. A., Hela, D. G., Sakellarides, T. M., & Konstantinou, I. K. (1998). Monitoring of pesticide residues and their metabolites in surface and underground waters of Imathia (N. Greece) by means of solid-phase extraction disks and gas chromatography. Journal of Chromatography A, 823(1-2), 59-71.

Ccanccapa, A., Masiá, A., Navarro-Ortega, A., Picó, Y., & barceló, D. (2016). Pesticides in the Ebro stream basin: Occurrence and risk assessment. Environmental Pollution, 211, 414-424.

Chau, N. D. G., Sebesvari, Z., Amelung, W., & Renaud, F. G. (2015). Pesticide pollution of multiple drinking water sources in the Mekong Delta, Vietnam: evidence from two provinces. Environmental Science and Pollution Research, 22(12), 9042-9058.

Griffini, O., Bao, M. L., Barbieri, C., Burrini, D., & Pantani, F. (1997). Occurrence of pesticides in the Arno river and in potable water—a survey of the period 1992–1995. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 59(2), 202-209.

Kim, C. S., Lee, H. D., Ihm, Y. B., & Son, K. A. (2017). Temporal Patterns of Pesticide Residues in the Keum, Mangyung and Dongjin streams in 2002. Korean Journal of Environmental Agriculture, 36(4), 230-240.

Kim, J. G., Park S. S., & Kim H. G. (1996). Distribution and Bioaccumulation of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans in Water Environment. Journal of Korean Society of Environmental Engineers, 18(11), 1417-1428.

Konstantinou, I. K., Hela, D. G., & Albanis, T. A. (2006). The status of pesticide pollution in surface waters (rivers and lakes) of Greece. Part I. Review on occurrence and levels. Environmental Pollution, 141(3), 555-570.

Lee, J. H., Park, B. J., Kim J. K., Kim, W. I., Hong, S. M., Im, G. H., & Hong, M. G. (2011). Risk assessment for aquatic organisms of pesticides detected in water phase of six major rivers in Korea. The Korean Journal of Pesticide Science, 15(1), 48-54.

Lee, S. R., Kang, S. Y., Pack, C. K., Lee, J. H., & Rho, C. S. (1976). A survey on the residues of organochlorine pesticide in water, mud and clam samples from the Kwangyang bay, Korea. Applied Biological Chemistry, 19(2), 112-119.

Lee, W. S., & Kim J. E. (1998). Effects of orgnic matter and oxidoreductase on adsorption and desorption of herbicide oxadiazon in soils. The Korean Journal of Pesticide Science, 2(3), 78-78.

Lee, Y. H., Hwang, E. C., & Park, C. K. (1985). Evaluation of polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine insecticide residues in irrigation waters in the periphery of Suwon. Korean Journal of Environmental Agriculture, 4(2), 95-101.

Lee, Y. J., Choi, J. H., Kim, S. D., Jung, H. J., Lee, H. J., & Shim, J. H. (2015). Monitoring of Pesticides in the Yeongsan and Seomjin stream Basin. Korean Journal of Environmental Agriculture, 34(4), 274-281.

Lobson, C., Luong, K., Seburna, D., White, M., Hannd, B., Prosser, R. S., Wong, C. S., & Hansona, M. L. (2018). Fate of thiamethoxam in mesocosms and response of the zooplankton community. Science of the Total Environment, 637-638. 1150-1157.

Masiá, A., Campo, J., Vázquez-Roig, P., Blasco, C., & Picó, Y. (2013). Screening of currently used pesticides in water, sediments and biota of the Guadalquivir stream Basin (Spain). Journal of Hazardous Materials, 263, 95-104.

Min, K. J., & Cha C. G. (1999). Determination of bioconcentration factor in some pesticides. Journal of Food Hygiene and Safety, 14(2), 146-152.

Park, B. J., Choi, J. H., Lee, B. M., Im, G. J., Kim C. S., & Park, K. H. (1998). Decomposition rate of iprobenfos, isoprothiolane,and diazinon by some environmental factors in aqueous systems. The Korean Journal of Pesticide Science, 2(2), 39-44.

Park, B. J., Lee, B. M., Kim, C. S., Park, K. H., Park, S. W., Kwon, H. Y., Kim, J. H., Choi, G. Y., & Lim, S. J. (2013). Long-term monitoring of pesticide residues in arable soils in Korea. The Korean Journal of Pesticide Science, 17(4), 283-292.

Park, K. H., Park, B. J., Lee, B. M., Choi, J. H., Kim C. S., Jeong, M. H., Kim, B. S., & Par J. H. (2007). Monitoring of pesticide residues in water and soil at the Bokpocheon watershed in Yangpyong. The Korean Journal of Pesticide Science, 11(4), 230-237.

Park, Y. K., Lee, C. H., Lee, S. H., & Kim, J. W. (1996). Characteristics of pesticide discharge in the Nakdong stream basin: Evaluation of pesticide discharge from farmland and golf links. Journal of Korean Society of Environmental Engineers, 18(5), 627-636.

Rice, C. P., Bialek, K., Hapeman, C. J., & McCarty, G. W. (2016). Role of riparian areas in atmospheric pesticide deposition and its potential effect on water quality. Journal of the American Water Resources Association, 52(5), 1109-1120.

Shin, J. J., Kim, S. W., Cho, H., & Kim S. J. (2012). Examination of bioconcentration of a new algicide,

thiazolidinedione derivative (TD49) to marine organisms. Korean Society for Biotechnology and Bioengineering Journal, 27(2), 91-96.

Thurman, E. M., Goolsby, D. A., Ragozza, L., Bartoletti, C., Ioannilli, E., & Delre, A. A. M. (1991). Herbicides in surface waters of the midwestern United States: the effect of apring flush. Environmental Science & Technology, 25(10), 1794-1796

Vašíčková, J., Hvězdová, M., Kosubová, P., Hofman, J. (2019). Ecological risk assessment of pesticide residues in arable soils of the Czech Republic. Chemosphere, 216, 479-487.

Yu, J., Yang, D. B., Kim, K. T., & Lee, K. W. (2002). Distribution of organophosphorus pesticides in Asan and Kyeonggi Bay, Korea. Journal of the Korean Society for Marine Environment & Energy, 5(1), 38-50.