



2012, 2014년 한강수계 하천수 중 잔류농약 검출 양상

김찬섭*, 이희동, 손경애, 이은영, 오진아

농촌진흥청 국립농업과학원 농산물안전성부 농자재평가과

Occurrence of Pesticide Residues in Han River Basin in 2012 and 2014

Chan-Sub Kim*, Hee-Dong Lee, Kyeong-Ae Son, Eun-Young Lee and Jin-A Oh (Agro-material Assessment Division, Department of Agro-food Safety & Crop Protection, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Wanju 55365, Korea)

Received: 23 October 2019/ Revised: 4 November 2019/ Accepted: 21 November 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

Chan-Sub Kim

<https://orcid.org/0000-0003-2157-7311>

Abstract

BACKGROUND: To investigate distribution and seasonal variation of concentration and flux of pesticides in Han river basin, water samples were examined at 24 sites in 2012 and 2014.

METHODS AND RESULTS: Water samples were collected four times per year and subjected to liquid-liquid partition extraction followed by GC-ECD/NPD analysis. Of fifteen pesticides detected, iprobenfos, diazinon, isoprothiolane, endosulfan sulfate and oxadiazon were detected in a higher frequency, while fenoxanil, carbofuran, fenitrothion, butachlor and metolachlor were only detected in a sample. Pesticides with high occurrences, iprobenfos, diazinon, isoprothiolane, endosulfan sulfate and oxadiazon were detected in residue level of 0.01-0.46, 0.01-0.24, 0.03-0.85, 0.02-0.06 and 0.05-0.24 $\mu\text{g/L}$, respectively. Carbofuran and acetanilide herbicides were found at lower frequencies, but their concentrations were one order of magnitude higher than those of the others.

CONCLUSION: Discharge of pesticides in downstream area were mainly contributed from rice farming and

suburban horticulture, while pesticide occurrences in upstream area, such as Donggang river basin were caused by highland agriculture for cabbage and potato production. Despite the influx of pesticides from tributaries through intensive agriculture areas, pesticide concentration in the main stream water was low due to the dilution effect from the upstream. Therefore, the water quality was considered to be good at the most downstream, the effluent of Paldang dam.

Key words: Monitoring, Paddy rice, Pesticide residue, River water

서론

농약의 사용은 병, 해충, 잡초에 의한 농산물의 생산성 저하를 방지하고 품질 유지를 가능하게 하지만(Masiá et al., 2015), 농약은 살포 당시에 비산되거나, 살포 후에 농경지로부터 배수나 강우에 의해 용해된 상태로 유출되거나 토양에 흡착된 상태로 유실되어 물 환경에 도달해 수계를 오염시킬 가능성이 있다(Ccancepa, et al., 2016b; Konstantinou et al., 2006). 농약은 등록과정에서 사람과 환경에 대한 영향에 대하여 다양한 평가를 거치게 된다. 환경에 대해서는 토양, 수계 및 대기에 대한 노출 평가를 위하여 각 매체에 대한 농도를 계산하고, 서식생물에 대한 독성과 비교하는 위해성평가를 거치도록 되어 있다. 등록 후 사용단계에서는 각 매체에

*Corresponding author: Chan-Sub Kim
Phone: +82-63-238-3358; Fax: +82-63-238-3839;
E-mail: chskim@korea.kr

대한 잔류조사와 서식생물에 대한 영향을 조사하여, 환경 중 노출농도 산출과 위해성 판단이 적절하였는지를 확인할 필요가 있다.

근래 국외의 수계잔류조사는 잔류수준의 계절적 변동이나 다른 수계와의 비교, 검출양상의 변화 추세 등을 주요 목표로 하고 있으나(Masiá et al., 2013 and 2015; Ccancapa, et al., 2016a; Konstantinou et al., 2006), 다른 한편으로는 잔류수준 자체보다는 서식생물에 대한 위해성평가에 중점을 두는 경향도 있다(Lee et al., 2011; Papadakis et al., 2015a and 2015b; Ccancapa, et al., 2016b).

국내에서는 1970년대부터 농업용수(Park & Hwang, 1982; Lee et al., 1985), 하천수계(Lee et al., 1983; Lee et al., 1984; You & Park, 1984, Park et. al, 1996), 연안 해역(Lee et al., 1976; Yu et al., 2002) 등에 대하여 물론 아니라 저니토(Lee et al., 1976; Park & Hwang, 1982; Suh et al., 1986)에 대하여 잔류조사를 실시해 왔다. 그 중 하천 수계에 대해서는 주로 농촌진흥청 산하 농약연구소(Lee et al., 1983; Lee et al., 1984), 농업과학기술원, 농업과학원에서 조사를 실시한 바 있다. 국내에서 실시한 잔류조사는 농약을 많이 쓰는 시료채취 시기를 6-8월 사이의 2-3회로 한정하고 시료채취 지점도 최소로 정한 경우가 대부분이었다. 따라서 수계 본류의 주요 지점별 대략적인 노출 양상을 효율적으로 파악할 수는 있었으나 지점별 기여 정도와 연중 농약의 노출 정도 전체를 파악하는 것은 곤란하였다.

우리나라에서 유역면적이 가장 큰 한강수계를 대상으로 2012년과 2014년에 잔류조사를 실시하였다. 남한강수계에 대해서는 잔류조사를 실시한 적이 거의 없었던 충주댐 상류 지역까지 시료채취 지점을 확대하여 지천과 본류 유역별 유입 기여도를 평가하고 일별 강수량 자료와 수계 유역별 월별 수문자료를 입수하여 시기별 잔류농약의 유출량의 계량화를 시도하고자 하였다. 본 조사연구의 결과를 농약의 이화학적 환경 내에서의 잔류 및 이동성과 연계하여 면밀하게 평가하면 농약별 수계환경으로의 유입경로와 유입 후의 행적에 대한 추정이 가능할 것으로 기대되며, 그에 따라 검출농약에 의한 수계오염을 방지하거나 줄일 수 있는 방법의 제시도 가능할 것으로 사료된다.

재료 및 방법

시료채취지점

채수장소는 남한강수계 19, 북한강수계 3, 경안천 1 및 팔당댐 아래로 모두 24지점이었다(Fig. 1). 남한강 본류 채취지점은 최상류인 정선2교(강원 정선군 정선읍 봉양리, HR-03)부터 영월대교(강원 영월군 영월읍 덕포리, HR-04), 덕천교(충북 단양군 가곡면 사평리, HR-10), 수행교(충북 충주시 목행동, HR-12), 남한강대교(강원 원주시 부론면 법천리, HR-14)를 거쳐 신원역 앞(경기 양평군 양서면 신원리, HR-19)까지 6개소였다. 남한강수계 상류지역은 동강(조양강) 유역과 서강(평창강) 유역으로 나뉜다. 동강의 상류수계 채수지점은

송천이 골지천에 합류되기 직전 지점(골지천; 강원 정선군 여량면 유천리, HR-01, 송천; 강원 정선군 여량면 여량리, HR-02)을 선정하였다. 골지천은 오대천과 만나 조양강이 되는데 조양강부터 남한강의 본류로 구분한다. 서강수계의 채수지점은 평창강 상류의 구 평창교(강원 평창군 평창읍 천변리, HR-05)와 주천강 합류점 직전 상류의 광전교(강원 영월군 한반도면 웅정리, HR-06), 동강 합수 직전 팔괴교(강원 영월군 영월읍 하송리, HR-08)였고, 평창강의 지류에 해당하는 주천강 채수지점은 신천교(강원 영월군 한반도면 신천리, HR-07)였다. 이후 남한강 지천의 채수지점은 본류와 합류점 직전 상류로 정하였는데, 옥동천은 대야1교(강원 영월군 김삿갓면 대야리, HR-09), 제천천은 명서교(충북 충주시 산척면 명서리, HR-11), 달천은 달천교(충북 충주시 달천동, HR-13), 섬강은 섬강교(강원 원주시 부론면 홍호리, HR-15), 청미천은 삼합교(경기 여주시 점동면 장안리, HR-16), 양화천은 율곡교(경기 여주시 흥천면 율곡리, HR-17), 북한천은 상백교(경기 여주시 흥천면 북대리, HR-18)였다.

북한강수계가 여러 개의 댐으로 구성된 수계 특성과 농업 이용도가 낮은 점을 고려하여 본류의 경강교(강원 춘천시 남산면 서천리, HR-20)와 홍천강의 본류 합수 전 충의대교(강원 홍천군 서면 마곡리, HR-21), 팔당댐 상수원 보호구역 경계인 구 용진나루 동쪽 기슭(경기 양평군 양서면 양수리, HR-22)을 채수지점으로 선정하였다. 경안천은 팔당댐의 수위에 영향을 덜 받는 정지나루터(경기 광주시 퇴촌면 정지리, HR-23)에서 채취하였다. 한강수계의 마지막 채수지점은 팔당댐 0.6 km 하류(경기 하남시 배알미동, HR-24)이었다.

시료채취

시료채취는 2012년과 2014년에 4회씩 실시하였는데 농약 사용 전에 해당하는 4월에 1회, 성수기인 5-9월 사이에는 2회, 사용 후 시기인 11-12월에 1회씩 채취하였다. 시료의 대표성을 확보하기 위하여 교량 등에서 수계 중심의 중층 시료를 채취하였다. 입구에 개폐장치가 달린 채수기를 이용하여 매번 같은 방법으로 물 시료를 채취하였으며, 채수 후 가능한 빠른 시간 내에 실험실로 운반하여 분배 추출하였다.

대상농약

Kim 등(2010)에 의하여 확립된 분석법의 dichloromethane 분배추출 효율과 전자포획 검출기와 질소-인 검출기에서 감응 정도가 양호한 농약 166 성분과 그 이후에 등록된 성분 중 같은 방법을 적용하여 분석이 가능한 boscalid, butralin, diniconazole, fluquinconazole, metribuzin, pentoxazone, simeconazole, trifloxystrobin을 대상농약으로 선정하였다. 선정된 대상농약에는 80-90년대에 실시한 하천수 대상 농약잔류량 조사 시에 국내에서 검출된 바 있는 성분들이 포함되었다.

시료추출

Kim 등(2010)의 토양 분석법을 물 시료 특성에 맞게 변형하여 시료 추출에 적용하였다. 물 시료 500 mL를 취하여 (부

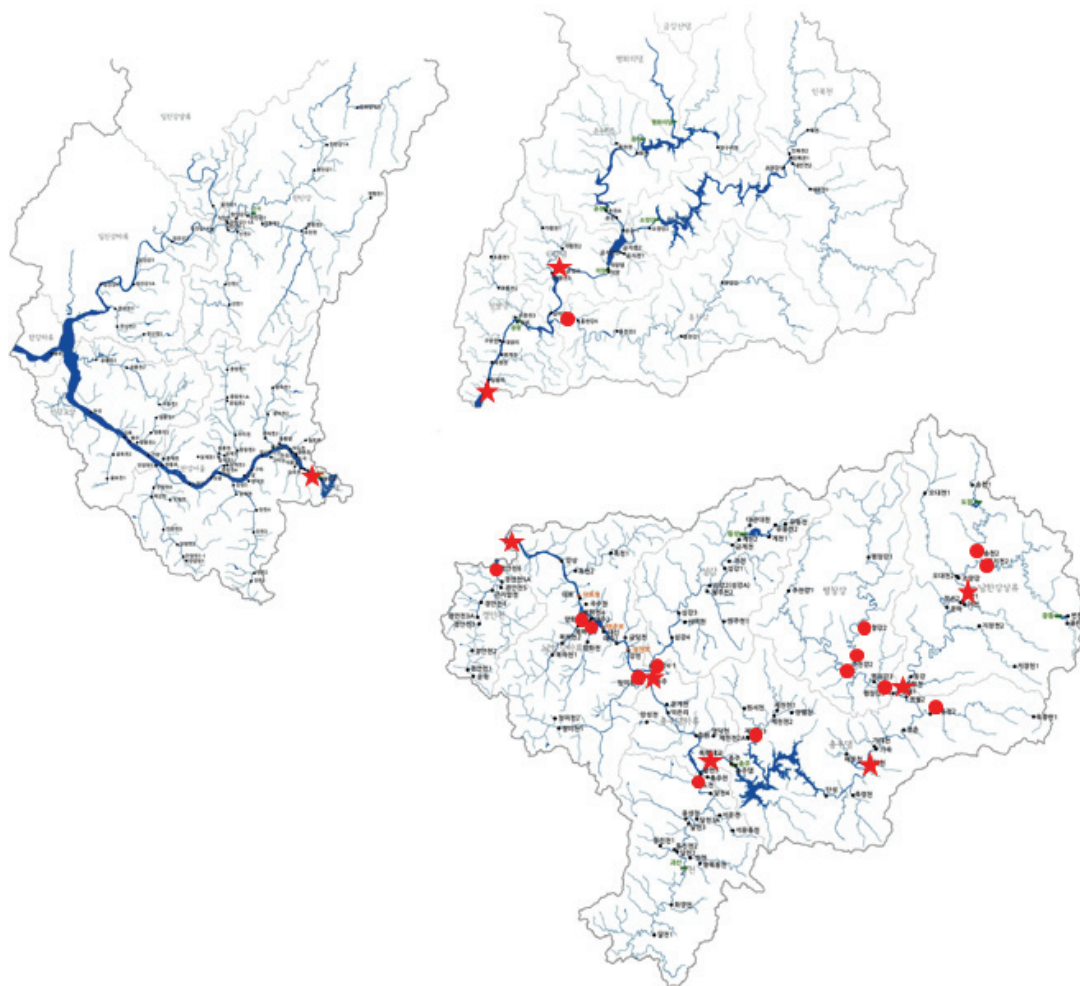


Fig. 1. Map of sampling sites for monitoring of pesticide residues in Han river; asterisk and circle indicate the stations of main stream and branch stream, respectively.

유물이 많은 경우에는 Whatman No. 6 여지를 이용하여 감압여과한 후 여지에 흡착된 농약을 회수하기 위하여 acetone 으로 세척하여 여액과 합하여) 분액여두로 옮겨 포화식염수 50 mL를 넣고 dichloromethane 50 mL를 가하여 진탕기로 분당 200회의 속도로 10분간 흔들여 준 후 dichloromethane 층을 취하였다. 이 과정을 한 번 더 반복하여 유기용매층을 합한 후 anhydrous sodium sulfate 층을 통과시켜 탈수하여 감압상태에서 농축하였다. 농축잔류물을 *n*-hexane/acetone (9/1, v/v) 용액 5 mL에 녹여 GLC 분석용 시료로 하였다.

기기분석

GLC 분석을 위한 가스크로마토그래프의 조작조건은 Table 1과 같다(Kim et al., 2010).

유출량 계산

채수지점의 유량자료는 한국수문조사연보(국토교통부, 2012 및 2014)의 일유량연표를 이용하였다. 채수지점에 근접한 유량관측 자료가 없는 경우에는 상·하류 인접지점의 유량 자료를 이용하되 유역면적의 차이를 보정계수로 사용하였다.

지천의 경우 상·하류 인접지점의 자료가 없으면 인접수계의 자료를 활용하되 일강수량자료로 강우양상을 비교하고 유역면적의 차이로 보정하여 채취시기의 유량을 계산하였다. 농약의 유출량은 검출농도와 같은 날의 일단위 유량의 곱으로 계산하였다.

결과 및 고찰

동강 유역

동강유역의 골지천(HR-01)과 송천(HR-02) 및 정선2교(HR-03) 채취지점에서는 endosulfan sulfate가 2012년 6월과 8월에 0.03-0.06 $\mu\text{g/L}$ 수준으로 검출되었으나 2014년에는 4차례 시료 모두에서 검출되지 않았다. Kim 등(2017)이 2002년에 금강과 새만금 유역에서 조사한 시료의 32%에서 검출한 endosulfan의 이성체와 대사산물 sulfate의 합산농도 0.02-1.06 $\mu\text{g/L}$ 에 비하면 매우 낮은 수준이었다. Endosulfan의 모화합물인 alpha, beta 이성질체가 검출되지 않은 것으로 보아, 2011년의 endosulfan 등록취소 조치에 따라 2012년 이후로는 사용되지 않은 결과로 생각된다. 송

Table 1. GLC conditions for pesticide residue analysis

Gas chromatograph:	HP 6890 series II plus with 7863 auto-sampler		
Detector:	ECD (electron capture detector) NPD (nitrogen phosphorus detector)		
Capillary Column:	DB-5, 30 m L.× 0.35 mm ID (0.25 µm film thickness)		
Temperature:	Detector	ECD	300°C
		NPD	300°C
	Injection port		230°C
	Column oven	60°C (2min) — 20°C/min → 120°C — 5°C/min → 270°C (15 min)	
Flow:	Carrier	Nitrogen	30 cm/sec
	Fuel (NPD)	Hydrogen	3.5 mL/min
		Air	60 mL/min
	Make-up	ECD	Nitrogen 60 mL/min
		NPD	Nitrogen 30 mL/min
Sampling mode:	Splitless (purge on: 1 min after injection)		
Sample volume:	ECD	1 µL	
	NPD	2 µL	

천 하구 합류점으로부터 2.2 km 상류에서 관측한 2012년 유량자료를 이용하여 계산한 송천유역의 endosulfan sulfate 유출량은 0.004 kg/day (1.18 m³/s, 6.13)과 0.06 kg/day (11.28 m³/s, 8.16)이었다. 유량관측 자료가 없어 송천 유량자료에 유역면적 비율(1.83)을 곱하여 추정한 송천과 합류되는 지점까지의 골치천유역의 endosulfan sulfate 유출량은 0.006 kg/day (2.16 m³/s, 6.13)과 0.07 kg/day (20.6 m³/s, 8.16)이었다. 정선2교는 오대천 합류점 13 km 하류에 위치하므로 한강본류 중 최상류에 해당하는데 endosulfan sulfate 유출량은 0.02 kg/day (6.69 m³/s, 6.13)와 0.19 kg/day (54.47 m³/s, 8.16)이었다. 동강의 하구에 해당되는 영월대교(HR-04)에서의 endosulfan sulfate 농도는 검출한계(0.02 µg/L) 미만이었었는데, HR-03의 유역면적은 HR-04의 60%에 해당하므로 HR-03 이후의 유입 유량에 의한 희석 효과 또는 상류지역 유출물질의 도달 지연 효과에 의한 것으로 생각되었다.

송천과 정선2교 지점에서는 배추 벼룩잎벌레 방제 농약인 diazinon이 8-9월에 검출되었는데, 2012년에는 송천에서는 0.24 µg/L, 골치천과 오대천의 수량이 더해지는 정선2교 지점에서는 0.11 µg/L이었고, 2014년에는 두 지점 모두 0.01 µg/L 수준이었다. 검출농도 수준은 Kim 등(2017)이 2002년에 금강과 새만금 유역에서 조사한 0.01-0.33 µg/L과 비슷하였지만, 두 해간의 검출수준이 10배 이상 차이가 나는 것은 경사지 밭에서 diazinon의 표면유출농도는 농약의 살포시기와 강우양상의 조합에 의해 결정된 것으로 생각된다. 송천과 오대천의 상류지역은 고랭지 배추의 주산지인데, 배추 정식시기인 5월 말에서 7월 초까지 diazinon을 토양에 처리한다. 송천에서의 diazinon의 유출량은 0.23 kg/day (11.28 m³/s, 12.8.16)과 0.09 kg/day (100.01 m³/s, 14.9.3)이었다. 정선2교에서의 diazinon의 유출량은 0.52 kg/day (54.47 m³/s, 12.8.16)과 0.15 kg/day (177.76 m³/s, 14.9.3)이었다. 정선2교에서 74 km 가량 하류에 위치하는 영월대교에서 diazinon의 농도가 검출한계(0.01 µg/L) 미만인 것은 정선2교 하류

지역에서는 diazinon의 유출이 발생하지 않았고, 정선2교 상류지역의 유출에 의한 영향이 그 시점까지 크지 않았기 때문으로 짐작되었다.

정선2교에서 2014년 5월 말에 0.02 µg/L 수준으로 검출된 thifluzamide는 벼 이앙시기에 잎집무늬마름병 방제용으로 사용되었을 것으로 추정되는데, 1일 유출량으로는 0.008 kg/day에 불과하다.

상류지점에서 검출된 모든 농약 잔류분의 농도는 동강의 종말점인 영월대교에서는 모두 검출한계 미만이었다(Fig. 2).

서강 유역

서강유역의 평창강 채수지점인 구 평창교(HR-05), 광전교(HR-06), 팔괴교(HR-08)에서는 endosulfan sulfate가 2012년 6월과 8월에 0.03-0.04 µg/L 수준으로 검출되었으나, 주천강(HR-07) 시료와 2014년에 채취한 모든 시료에서 검출되지 않았다. 평창강에서의 2012년 endosulfan sulfate의 유출량은 상류(HR-05) 0.008 kg/day (2.38 m³/s, 6.13), 중류(HR-06) 0.21 kg/day (59.94 m³/s, 8.17), 하류(HR-08) 0.40 mg/day (144.74 m³/s, 8.17)이었다. 평창강의 유역면적을 살펴보면 HR-05 697 km², HR-05와 HR-06 사이 191 km², HR-07 607 km², HR-07 합류 후 HR-08까지 286 km²이므로 endosulfan sulfate의 유출은 평창강 중 하류에서 주로 일어났다고 볼 수 있다.

주천강에서는 2014년 9월에 도열병약인 iprobenfos가 0.01 µg/L, isoprothiolane이 0.05 µg/L로 검출되었고 diazinon도 0.01 µg/L 수준으로 검출되었는데, Kim 등(2017)의 2002년 잔류조사 결과와 비교하면 세 농약 모두 수십 분의 일 수준이었고, 평창강 본류에 의한 희석효과로 평창강 하류(HR-08)의 농도는 검출한계 미만이었다. 시료채취일인 9월 3일의 유량 30.48 m³/s으로 계산한 결과, 유출량은 iprobenfos 0.03 kg/day, isoprothiolane 0.13 kg/day, diazinon 0.03 kg/day이었다(Fig. 3).

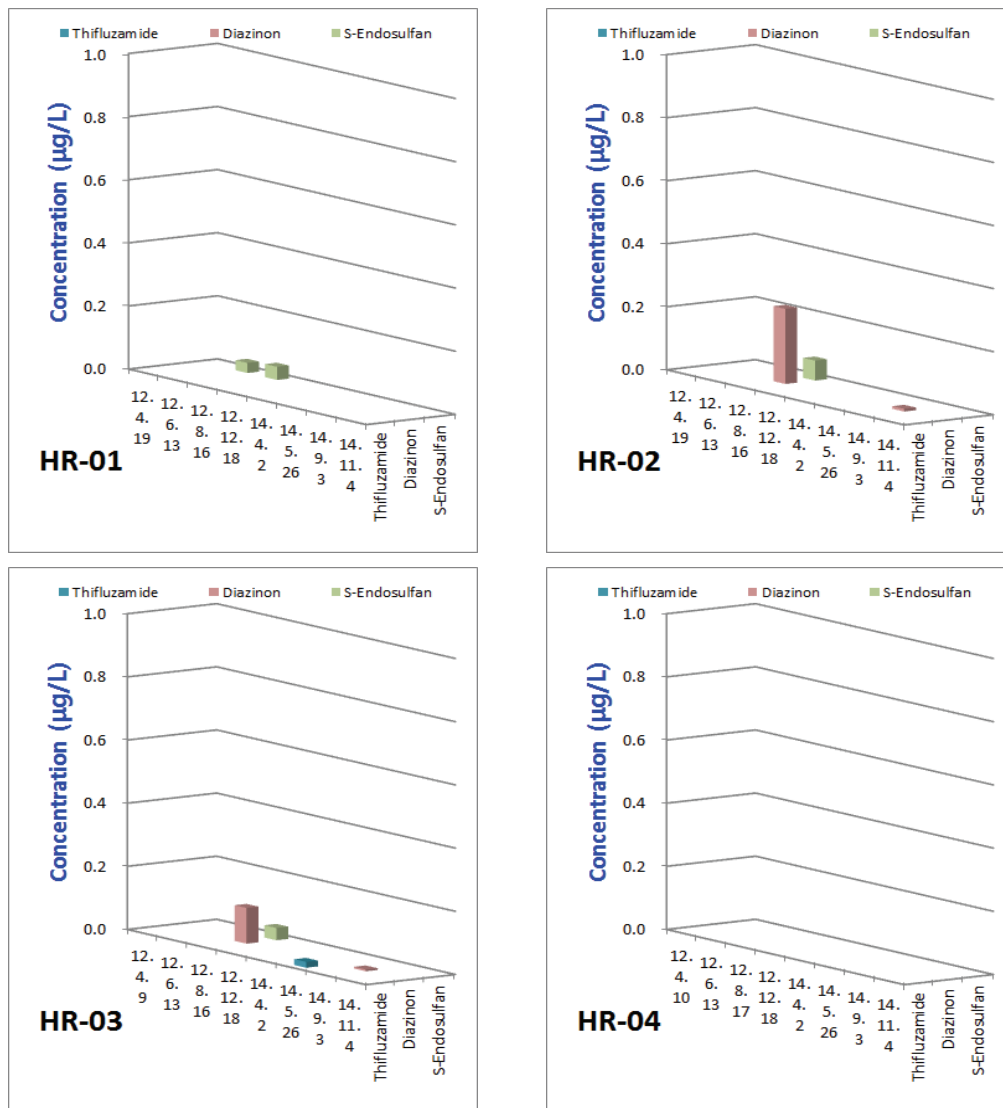


Fig. 2. Seasonal occurrence and level of pesticide residues in Donggang basin.

남한강 중류유역

벼 도열병 방제 농약 중 isoprothiolane은 달천(HR-13)에서 2014년 5월말에 $0.08 \mu\text{g/L}$, 9월 초에 $0.10 \mu\text{g/L}$ 수준으로 검출되었는데 유출량으로는 각각 0.014 kg/day ($1.95 \text{ m}^3/\text{s}$, 5.26) 및 0.29 kg/day ($34.0 \text{ m}^3/\text{s}$, 9.3)이었다. 섬강(HR-15)에서는 2014년 5월 말에 thifluzamide가 $0.03 \mu\text{g/L}$ (0.03 kg/day ($10.83 \text{ m}^3/\text{s}$, 5.27)), 9월 초에 iprobenfos가 $0.02 \mu\text{g/L}$ (0.09 kg/day ($54.05 \text{ m}^3/\text{s}$, 9.3)) 수준으로 검출되었다. 벼 잡초방제용 농약인 oxadiazon이 섬강에서 2014년 5월 말에 $0.05 \mu\text{g/L}$ 검출되었는데 유출량으로는 0.05 kg/day ($10.83 \text{ m}^3/\text{s}$, 5.27)이었다. 옥동천(HR-09), 제천천(HR-11)과 본류하천인 덕천교(HR-10), 수행교(HR-12), 남한강대교(HR-14)에서는 벼농사용 농약은 검출되지 않았다.

밭농사용 농약 중 diazinon은 제천천(HR-11)과 달천(HR-13), 섬강(HR-15)에서 2014년 9월 초에 $0.01 \mu\text{g/L}$ 수

준으로 검출되었는데, 유출량으로는 각각 0.02 kg/day ($20.21 \text{ m}^3/\text{s}$, 9.3), 0.03 kg/day ($33.98 \text{ m}^3/\text{s}$, 9.3), 0.05 kg/day ($54.05 \text{ m}^3/\text{s}$, 9.3)로 계산되었다. 본류인 덕천교(HR-13)와 수행교(HR-12)에서는 diazinon이 검출되지 않았으나, 남한강대교(HR-14)에서는 $0.01 \mu\text{g/L}$ 수준으로 검출되었는데 유출량은 0.14 kg/day ($166.7 \text{ m}^3/\text{s}$, 9.3)으로 계산되었다. 덕천교와 수행교에서 측정한 diazinon의 농도가 검출한계($0.01 \mu\text{g/L}$) 미만이었던 것은 남한강 상류로부터의 유입농도가 낮았고, 그 이후 유역으로부터의 유입량도 적었거나 충주댐의 저수량에 의한 희석효과로 추론할 수 있다. 달천 합류 직전 본류의 diazinon 농도가 검출한계($0.01 \mu\text{g/L}$) 미만이고 달천의 농도도 $0.01 \mu\text{g/L}$ 수준에 불과하였지만, 합류 36 km 하류인 남한강대교에서 $0.01 \mu\text{g/L}$ 수준으로 검출된 것은 달천 합류점 하류유역으로부터 유입된 diazinon의 영향으로 생각할 수 있을 것이다. 남한강대교 유역면적 $8,840 \text{ km}^2$ 중 달천 합류점 하류유역 면적은 1/4 정도 수준인 것과 그 중

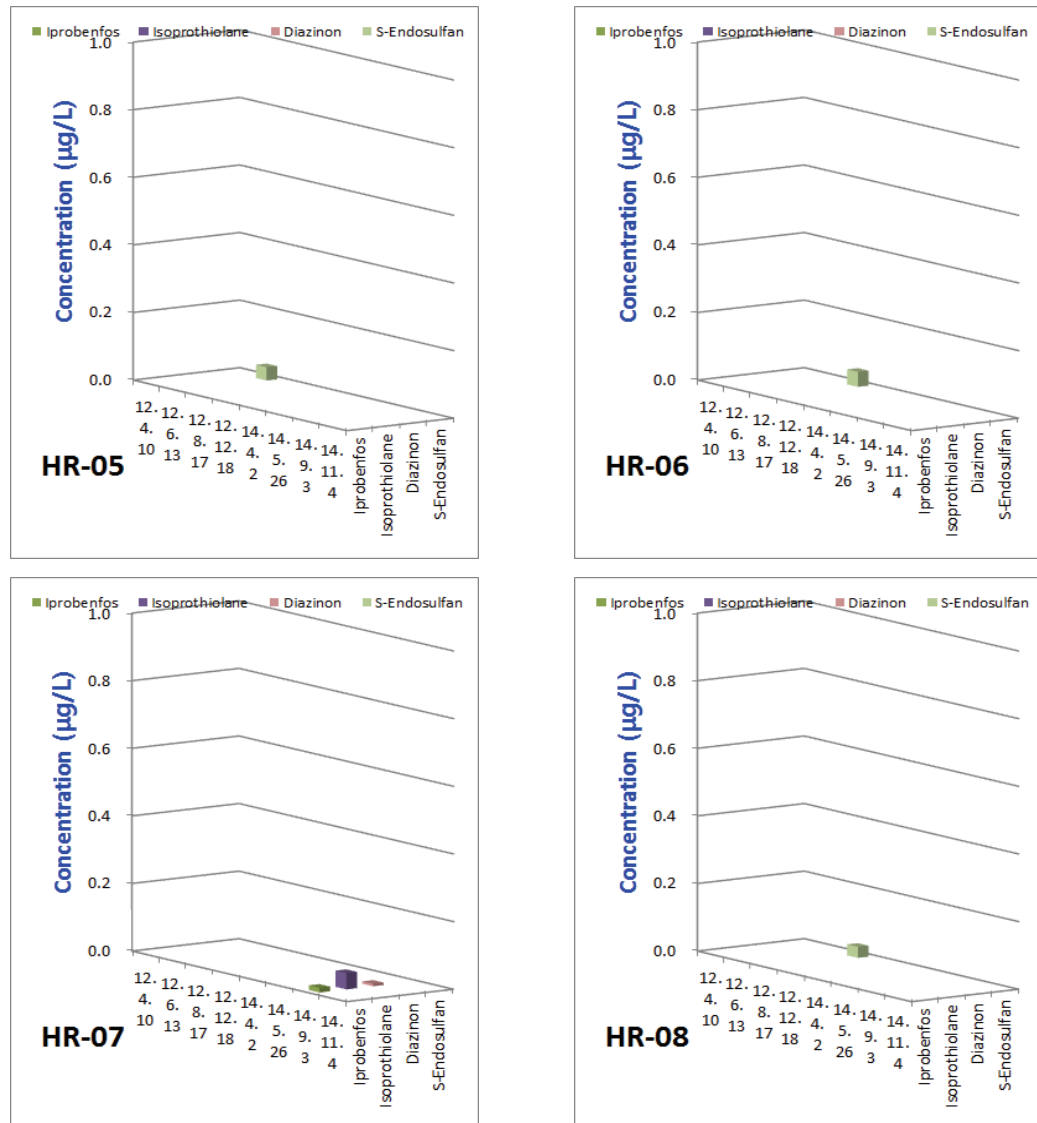


Fig. 3. Seasonal occurrence and level of pesticide residues in Seogang basin.

달천 유역면적이 1,614 km²인 것을 고려하면 달천을 제외한 하류유역 지천으로부터의 유입농도는 0.01 µg/L 보다 훨씬 높았을 것으로 생각된다. Cadusafos는 섬강에서만 2014년9월 초에 0.003 µg/L의 낮은 농도로 검출되었는데 유출량은 0.01 kg/day (54.05 m³/s, 9.3)로 계산되었다. 두 농약 모두 검출시기와 작물 재배시기를 고려하면 김장용 배추의 정식시기에 살포되었을 것으로 추정할 수 있다. 만약 그 이전에 살포된 것이라면 두 농약의 토양잔류기간이 짧은 점과 8월의 수차례 강우에 의해 발생한 표면유출에 의해 소실되어 9월에는 검출되지 않았을 것이다. Alachlor는 2014년 5월 말에 제천천과 달천에서만 0.2 µg/L 수준으로 검출되었는데 유출량은 각각 0.03 kg/day (1.61 m³/s, 5.26), 0.03 kg/day (1.95 m³/s, 5.26)에 해당하였고, 두 지천 각각의 합류점 하류에 해당하는 본류(HR-12와 HR-14)의 농도는 희석효과(같은 기간의 수행교와 남한강대교의 유량은 110 m³/s 가량)에 의해 검출한계(0.1 µg/L) 미만이었다. 남한강 중류유역은 5월부터 6

월 중순까지 강우량이 매우 적어 유량이 낮게 유지되었으므로 alachlor의 농도는 상당기간 동안 같은 수준으로 유지되었을 가능성이 있다. 남한강대교에서 diazinon이 검출된 것을 제외하면 발농사용 농약도 옥동천과 본류하천에서는 검출되지 않았다(Fig. 4).

남한강 하류유역

남한강 하류의 지천에서는 벼농사 살균제 중 fenoxanil, hexaconazole, iprobenfos, isoprothiolane 및 thifluzamide가 검출되었다. Isoprothiolane은 2012년 8월 중순에는 청미천(HR-16), 양화천(HR-17), 복하천(HR-18), 경안천(HR-23)에서 각각 0.17-0.85 µg/L 범위로 검출되었는데, 유출량으로는 각각 1.61 kg/day (21.87 m³/s, 8.17), 0.087 kg/day (5.27 m³/s, 8.17), 0.36 kg/day (16.01 m³/s, 8.17), 0.54 kg/day (36.54 m³/s, 8.16)이었다. 2014년에는 5월 말부터 11월 초에 걸쳐 청미천과 경안천에서 isoprothiolane이

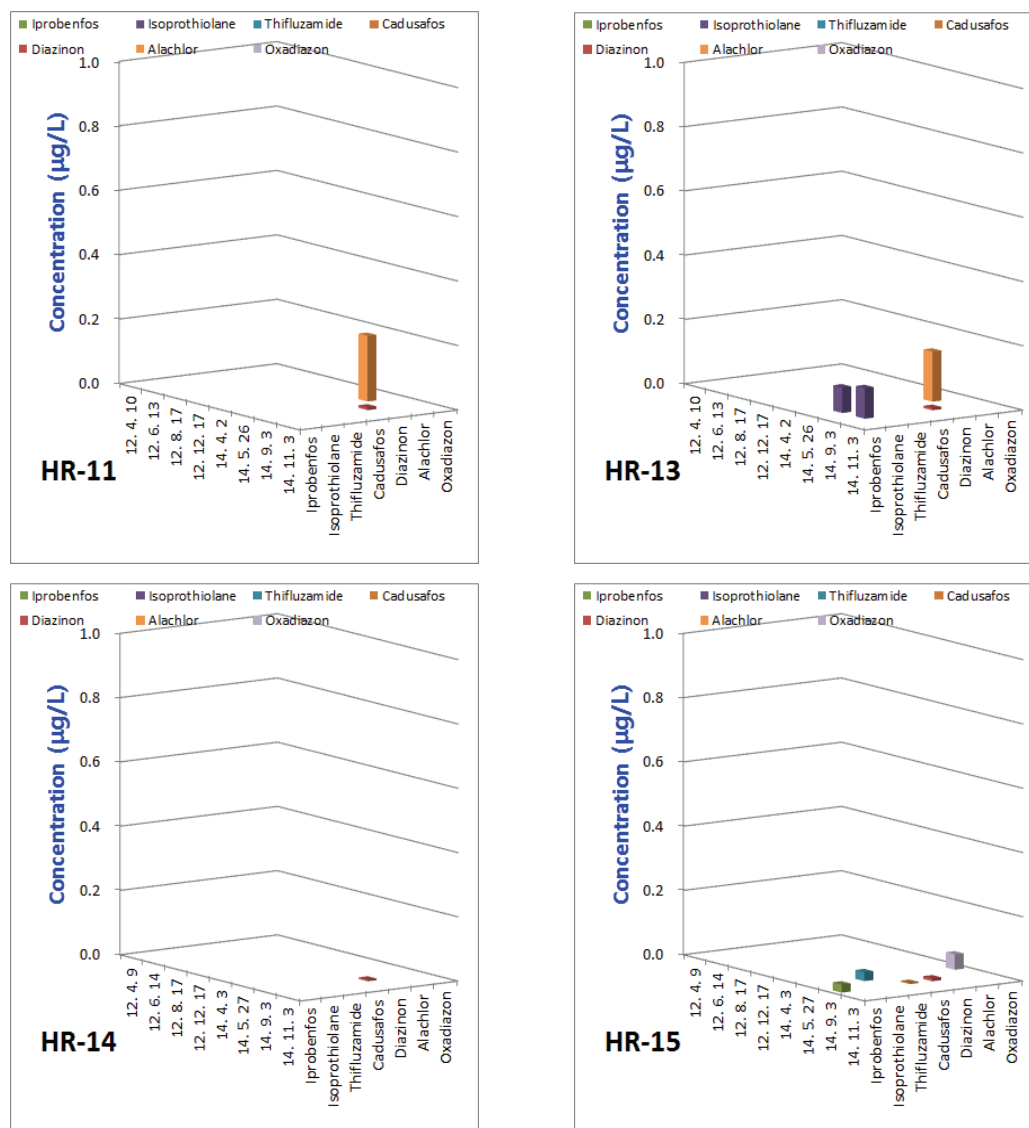


Fig. 4. Seasonal occurrence and level of pesticide residues in mid-stream of Namhangang basin.

0.03-0.11 $\mu\text{g/L}$ 수준으로 검출되었는데, 유출량으로는 0.008-0.29 kg/day 범위에 해당하였고, 2012년과 비교하면 검출농도나 유출량이 상당히 낮은 수준이었다. Iprobenfos는 2014년 4월 초와 9월 초 사이에 청미천 등 4개 지천에서 0.01-0.07 $\mu\text{g/L}$ 수준으로 검출되었는데, 9월 초 농도와 유출량은 청미천, 양화천, 복하천, 경안천 순으로 각각 0.04 $\mu\text{g/L}$ 와 0.11 kg/day (30.78 m^3/s , 9.3), 0.03 $\mu\text{g/L}$ 와 0.05kg/day (20.71 m^3/s , 9.3), 0.07 $\mu\text{g/L}$ 와 0.20 kg/day (32.90 m^3/s , 9.3), 0.2 $\mu\text{g/L}$ 와 0.02 kg/day (10.1 m^3/s , 9.2)이었다. 2012년에는 청미천에서만 iprobenfos가 검출되었는데 농도는 0.46 $\mu\text{g/L}$, 유출량은 0.080 kg/day (2.02 m^3/s , 6.14)이었다. 4월 초의 iprobenfos농도가 2012년에는 검출한계(0.01 $\mu\text{g/L}$) 미만이었는데 비해 2014년에는 양화천, 복하천 및 경안천에서 0.01-0.03 $\mu\text{g/L}$ 수준으로 나타난 것은 3-4월의 유량 차이와 2012년 4월 초의 유량 증가와 관계가 있을 것으로 생각되나 사용시기가 전년인지 그 해인지는 판단하기 곤란하

였다. Hexaconazole은 2014년 9월 초에는 청미천, 양화천, 복하천, 경안천에서 0.04-0.11 $\mu\text{g/L}$ 범위로 검출되었고, 청미천과 양화천에서는 2012년 8월에도 각각 0.08 $\mu\text{g/L}$ 및 0.13 $\mu\text{g/L}$ 수준으로 검출되었다. 8~9월 중 지천에서의 유출량은 0.03-0.20 kg/day로 iprobenfos의 유출량과 대등한 수준이었다. Thifluzamide는 양화천에서 2012년 8월 중순과 2014년 9월 초, 경안천에서는 2014년 9월 초에 0.05 $\mu\text{g/L}$ 수준으로 검출되었으며 유출량으로는 0.02-0.09 kg/day 수준이었다. 양화천에서 2014년 9월 초에 검출된 fenoxanil의 농도는 0.05 $\mu\text{g/L}$ 이었고, 같은 시료에서 검출된 살충제 carbofuran의 농도는 0.3 $\mu\text{g/L}$ 이었다. 벼농사용 제초제로는 oxadiazon이 청미천, 양화천, 복하천에서 2012년 6월 중순과 8월 중순에 0.06-0.24 $\mu\text{g/L}$ 범위로 검출되었고, 2014년 5월 말에는 0.05-0.14 $\mu\text{g/L}$ 수준으로 검출되었는데 복하천에서는 2012년 12월 중순에도 0.05 $\mu\text{g/L}$ 검출되었다. 지천별 oxadiazon의 유출량은 청미천 2012년 8월 시료의 0.13 kg/day를

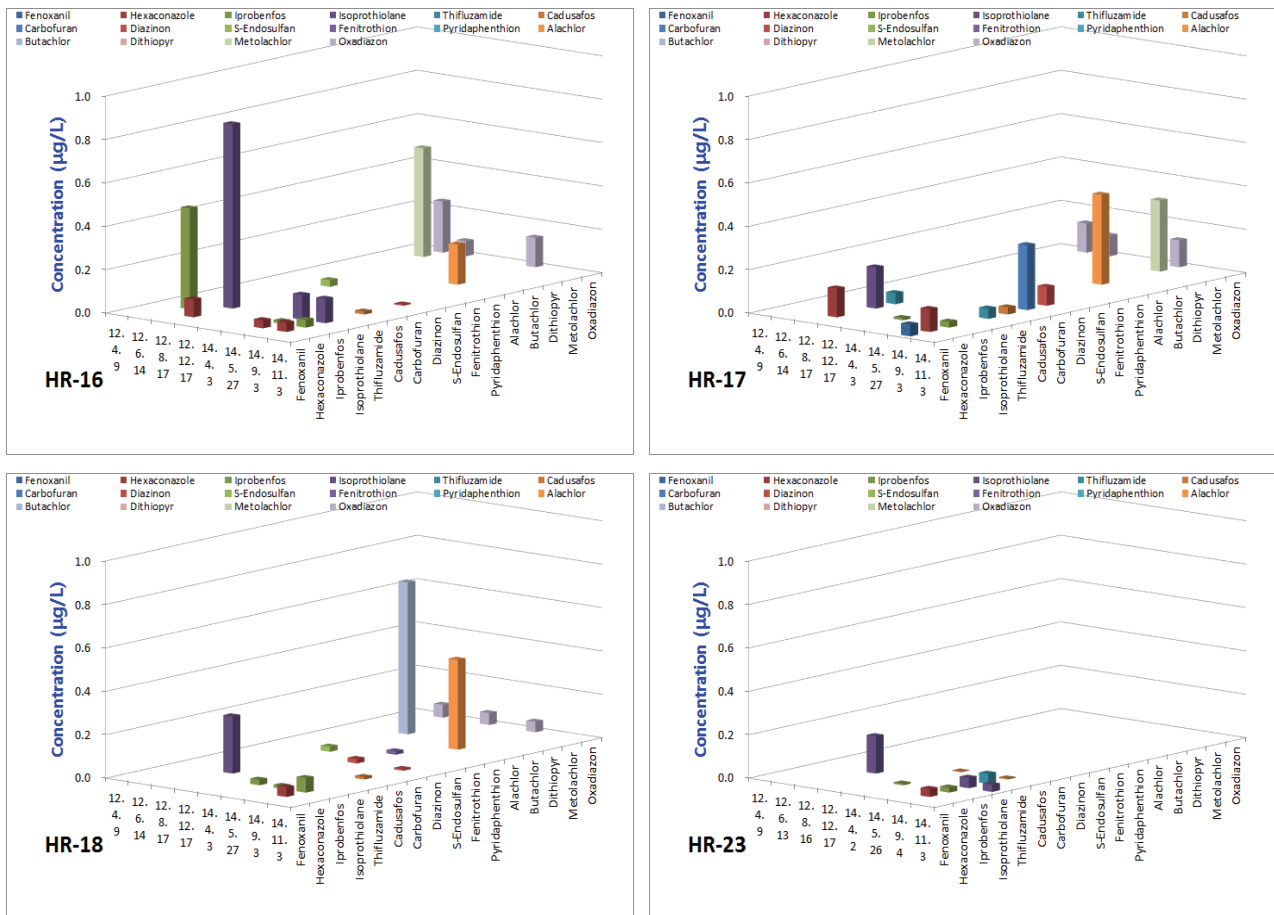


Fig. 5. Seasonal occurrence and level of pesticide residues in down-streams of Namhangang basin and Gyoungancheon tributary.

제외하면 0.006-0.042 kg/day 범위였다. Butachlor는 북하천에서 2012년 8월 중순에 0.7 µg/L 수준으로 검출되었는데, butachlor의 일반적인 사용시기와는 일치하지 않았다.

발농사용 살충제 중 cadusafos는 2014년 9월 초에 청미천, 양화천, 북하천, 경안천에서 0.005-0.033 µg/L 범위로 검출되었는데, 경안천에서는 2014년에는 4월 초에도 0.003 µg/L 수준으로 검출되었다. Cadusafos의 지천별 유출량은 경안천 4월 초의 0.0006 kg/day를 예외로 하면 0.004-0.059 kg/day의 범위였다. Diazinon은 2014년 9월 초에 청미천, 양화천, 북하천에서 0.01-0.09 µg/L 범위로 검출되었는데, 북하천에서는 같은 해 4월 초에도 0.02 µg/L로 검출되었다. Diazinon의 지천별 유출량은 0.003-0.16 kg/day 범위였다. Fenitrothion은 2014년 4월 초에 북하천에서 0.02 µg/L 수준으로 검출되었다. 사용 금지된 농약의 대사산물인 endosulfan sulfate는 2012년 8월 중순에만 청미천과 북하천에서 0.02-0.03 µg/L 수준으로 검출되어 상류유역에서의 검출과 같은 양상을 나타내었다. 제초제 중 alachlor는 청미천, 양화천, 북하천에서 2014년 5월 말에 0.2-0.4 µg/L 수준으로 검출되었는데, 지천별 유출량은 0.04-0.06 kg/day 수준이었다. Metolachlor는 청미천과 양화천에서 각각 2012년 6월 중순과 2014년 5월 말에 0.3-0.5 µg/L 수준으로 검

출되었으며 유출량으로는 0.04-0.09 kg/day 수준이었다. 하류유역 지천에서 검출된 농약성분과 그 농도는 상류지역에 비하여 다양하고 높았지만 분류에 비하여 유량이 적어 남한강의 팔당댐 합류점(HR-19)에서 검출한계 이상으로 검출된 농약은 없었다(Fig. 5).

북한강 유역 및 팔당댐 하류

가평의 경강교(HR-20)에서 2012년 4월 초에 채취한 분류 시료에서는 dithiopyr가 0.03 µg/L 수준으로 검출되었는데, dithiopyr는 한국잔디에 잡초발아 전 처리제로 사용되는데 상류지역에 4월 2-3일에 내린 호우에 의한 유출 때문일 것으로 짐작된다. 홍천강(HR-21)에서는 iprobenfos만이 2014년 9월 초에 0.01 µg/L의 낮은 수준으로 검출되었다. 팔당댐과 북한강 합류점(HR-22)에서는 검출된 농약이 없었다. 남한강 합류점(HR-19)에서도 검출된 농약이 없었지만, 2014년 9월 초에 팔당댐 방류수(HR-24)의 iprobenfos와 isoprothiolane 농도는 각각 0.01 µg/L와 0.05 µg/L이었다. 이러한 현상은 댐에 의한 유출지연 효과 때문으로 볼 수 있으며, 9월 초 이전의 팔당댐 유입수 중의 두 농약의 농도는 위의 9월 초 검출농도 이상이었을 것이라고 생각할 수 있다(Fig. 6).

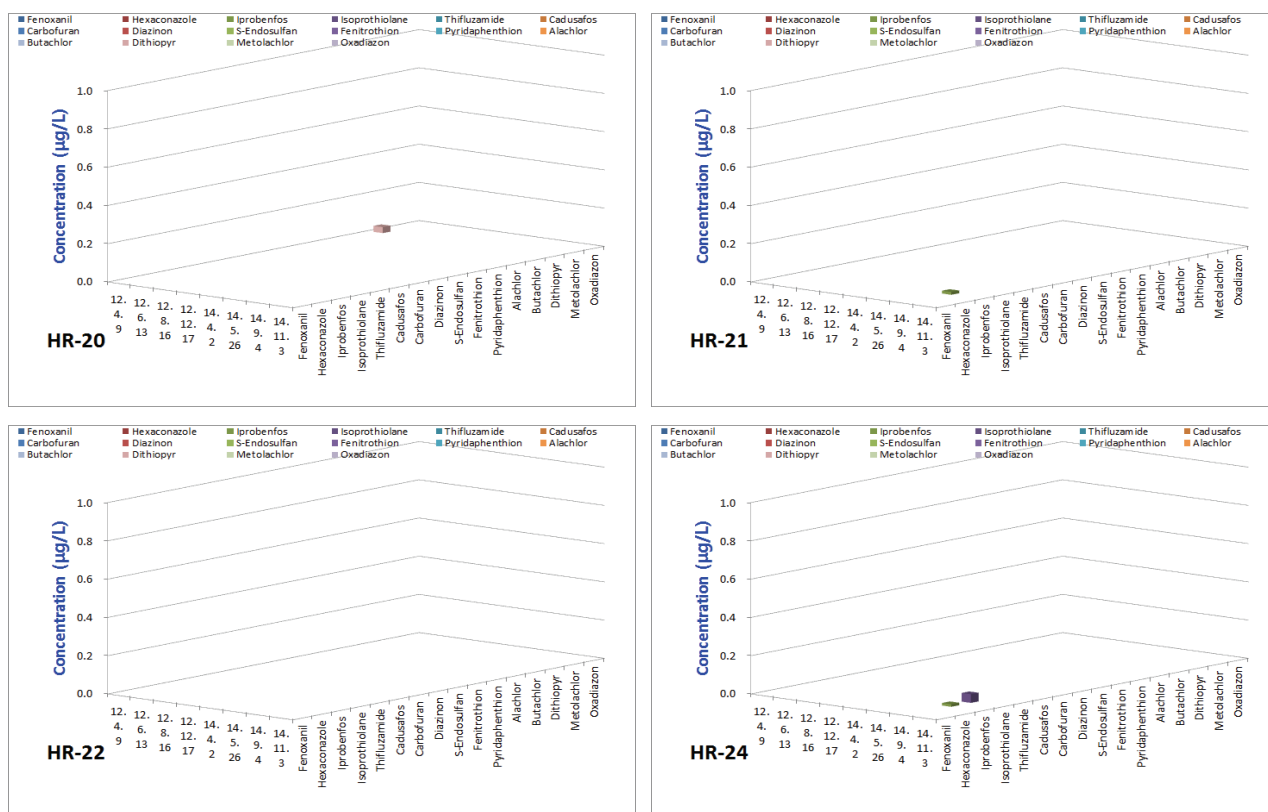


Fig. 6. Seasonal occurrence and level of pesticide residues in Bukhangang basin and in influent of Paldang dam.

결론

발농사용 농약의 수계유출

Endosulfan sulfate의 검출은 남한강 하류의 청미천과 북학천을 예외로 하면 남한강 상류지역에 집중되었고, 그 시기도 거의 모두가 2012년 8월 중순이었고 2014년에는 검출 사례가 없었다. 검출지점의 유량자료와 관련하여 살펴본 결과 상류지역에서는 경사지형으로 인해 지속적으로 유출이 발생하는 것으로 판단되었고 하류지역은 강우에 의한 단기간의 유출로 짐작되었다. Diazinon의 경우도 8-9월에만 검출되었고 2012년과 2014년의 검출수준의 차이가 큰 것으로 보아 endosulfan sulfate의 경우보다 강우양상에 크게 영향을 받는 것으로 판단되었는데, 경사지 유출연구에서도 강우양상에 의한 유출수준의 차이는 매우 클 수 있다고 보고하였다. Diazinon의 수계유출은 토양살충제를 많이 사용하는 고랭지 채소 재배와 하류지역의 다양한 농업활동에 의한 것이라고 판단되었다. 밭 제조제 수계유출에 대한 기여도는 상대적으로 농업활동이 활발한 하류지역이 높은 것으로 생각되었다. 발농사용 농약 전체에 대해서는 강우에 의하여 유출 농도와 양이 영향을 받는다고 결론 내릴 수 있을 것이다.

벼 재배용 농약의 수계유출

벼 재배용 농약은 주천강을 제외하면 상류지역에서는 검출된 바 없었고, 중부지역의 달천, 섬강 두 곳과 하류지역에서 주로 검출되었다. 검출된 농약은 도열병 등의 방제에 사용

되는 iprobenfos와 isoprothiolane, hexaconazole이 주로 검출되었다. 검출된 살충제로는 carbofuran이 유일하였고 검출빈도도 낮았다. Oxadiazon이 섬강과 하류지역 지천에서만 검출되었는데 대부분 주 사용시기인 5~6월에 검출되었다. 벼농사용 농약의 수계유출은 강우에 의한 것뿐 아니라 배수와 누수 등에 의해 재배기간 중에는 지속적으로 일어나는 것으로 판단되었다.

요약

우리나라에서 유역면적이 가장 큰 한강수계를 대상으로 충주댐 상류지역까지 시료채취 지점을 확대하여 지천과 분류 유역별 유입 기여도를 평가하고 일별 수문자료를 입수하여 시기별 잔류농약의 유출량의 계량화를 시도하였다. 채수장소는 남한강수계 19, 북한강수계 3, 경안천 1 및 팔당댐 아래로 모두 24지점이었는데, 남한강수계 채수지점은 분류의 충주댐 상류 3개소, 하류 3개소와 지천으로는 동강과 서강, 달천, 섬강 등 13개소였다. 시료채취는 2012년과 2014년에 4회씩 실시하였고 대상농약은 하천 농약잔류량 조사 시에 국내에서 검출된 바 있는 성분들을 포함하여 174 성분이었다.

발농사용 농약으로는 diazinon, cadusafos, alachlor, metolachlor 및 dithiopyr 등이 검출되었고, 사용이 금지된 endosulfan sulfate도 검출되었다. Endosulfan sulfate의 검출은 주로 남한강 상류지역의 고랭지 경사지의 유출 때문이었고, diazinon의 경우는 고랭지 채소재배지 토양살충과 하류

지역의 다양한 농업활동에 의한 것이라고 판단되었는데, 강우에 의하여 유출 농도와 양이 영향을 받는다고 사료되었다.

며 재배용 농약은 달진, 섬강을 포함하여 주로 하류지역에서 검출되었다. 검출된 농약은 살균제인 iprobenfos와 isoprothiolane, hexaconazole, 살충제 carbofuran, 제초제 oxadiazon이었는데 벼농사용 농약의 수계유출은 강우에 의한 것뿐 아니라 배수와 누수 등에 의해 재배기간 중에는 지속적으로 일어나는 것으로 판단되었다.

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 (Project No. PJ008631022014 and PJ012542032019), National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Republic of Korea.

References

- Ccancapa, A., Masiá, A., Andreu, V., & Picó, Y. (2016a). Spatio-temporal patterns of pesticide residues in the Turia and Júcar Rivers (Spain). *Science of the Total Environment*, 540, 200-210.
- Ccancapa, A., Masiá, A., Navarro-Ortega, A., Picó, Y., & Barceló, D. (2016b). Pesticides in the Ebro River basin: Occurrence and risk assessment. *Environmental Pollution*, 211, 414-424.
- Kim, C. S., Lee, B. M., Park, K. H., Park, B. J., Park, J. E., & Lee, Y. D. (2010). Simultaneous determination of pesticide residues in soils by dichloromethane partition – adsorption chromatography – GC-ECD/NPD analytical methods. *Korean Journal of Pesticide Science*, 14(4), 361-370.
- Kim, C. S., Lee, H. D., Ihm, Y. B., & Son, K. A. (2017). Temporal patterns of pesticide residues in the Keum, Mangyung and Dongjin rivers in 2002. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 36(4), 230-240.
- 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, S. R., Kang, S. Y., Park, 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. *Journal of Korean Agricultural Chemical Society*, 19(2), 112-119.
- Lee, H. K., Lee, Y. D., Park, Y. S., & Shin, Y. H. (1983). A survey for pesticide residues in major Rivers of Korea. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 2(2), 83-89.
- Lee, H. K., Lee, Y. D., & Park, Y. S. (1984). Evaluation of pesticide residues of river waters in 1983. *Research Report of ORD (S.P.M.U)*, 26(1) 46-53.
- 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, J. H., Park, B. J., Park, S. W., Kim, W. I., Hong, S. M., Im, G. J., & Hong, M. G. (2011). Ecological risk assessment of pesticide residues in agricultural lake: Risk quotients and probabilistic approach. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 30(3), 316-322.
- 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 River Basin (Spain). *Journal of Hazardous Materials*, 263, 95-104.
- Masiá, A., Campo, J., Navarro-Ortega, A., Barceló, D., & Picó, Y. (2015). Pesticide monitoring in the basin of Llobregat River (Catalonia, Spain) and comparison with historical data. *Science of the Total Environment*, 503-504, 58-68.
- Papadakis, E. N., Tsaoulas, A., Kotopoulou, A., Kintzikoglou, K., Vryzas, Z., & Papadopoulou-Mourkidou, E. (2015a). Pesticides in the surface waters of Lake Vistonis basin, Greece: Occurrence and environmental risk assessment. *Science of the Total Environment*, 536, 793-802.
- Papadakis, E. N., Vryzas, Z., Kotopoulou, A., Kintzikoglou, K., Makris, K. C., & Papadopoulou-Mourkidou, E. (2015b). A pesticide monitoring survey in rivers and lakes of northern Greece and its human and ecotoxicological risk assessment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 116, 1-9.
- Park, C. K., & Hwang, E. C. (1982). Evaluation of polychlorinated biphenyls and organochlorine insecticide residues in water, sediment and *Crusian carps* in Soho lake. *Korean Journal of Environmental*

- Agriculture, 1(2), 105-115.
- Park, Y. K., Lee, C. H., Lee, S. H., & Kim, J. W. (1996). Characteristics of pesticide discharge in the Nakdong river basin: Evaluation of pesticide discharge from farmland and golf links. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 18(5), 627-636.
- Suh, Y. T., Im, G. J., & Shim, J. H. (1986). Evaluation of organochlorine pesticide residues in the mud flat. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 5(2), 113-118.
- You, S. J., & Park, C. K. (1984). On the organochlorine pesticide residues in downstream area of Nakdong river. *Journal of Korean Agricultural Chemical Society*, 27(3), 187-197.
- Yu, J., Yang, D. B., Kim, K. T., & Lee, K. W. (2002). Distribution of organophosphorus pesticides in Asan and Kyeonggi bay, Korea. *Journal of Korean Society of Marine Environmental Engineering*, 5(1), 38-50.

Appendix 1. Occurrence of some pesticide residues in Hangang river

[illegible]

Appendix 1. Occurrence of some pesticide residues in Hangang river (Continued)

Sampling site	Sampling date	FNX*	HCZ	IBP	IST	TFZ	CDF	CFR	DZN	ESS	FTN	ALC	BTC	DTP	MTC	ODZ
HR-08	14. 11. 4															
HR-09	12. 4. 10															
HR-09	12. 6. 13															
HR-09	12. 8. 17															
HR-09	12. 12. 18															
HR-09	14. 4. 2															
HR-09	14. 5. 26															
HR-09	14. 9. 3															
HR-09	14. 11. 4															
HR-10	12. 4. 10															
HR-10	12. 6. 13															
HR-10	12. 8. 17															
HR-10	12. 12. 17															
HR-10	14. 4. 2															
HR-10	14. 5. 26															
HR-10	14. 9. 3															
HR-10	14. 11. 4															
HR-11	12. 4. 10															
HR-11	12. 6. 13															
HR-11	12. 8. 17															
HR-11	12. 12. 17															
HR-11	14. 4. 2															
HR-11	14. 5. 26											0.2				
HR-11	14. 9. 3								0.01							
HR-11	14. 11. 3															
HR-12	12. 4. 10															
HR-12	12. 6. 13															
HR-12	12. 8. 17															
HR-12	12. 12. 17															
HR-12	14. 4. 2															
HR-12	14. 5. 26															
HR-12	14. 9. 3															
HR-12	14. 11. 3															
HR-13	12. 4. 10															
HR-13	12. 6. 13															
HR-13	12. 8. 17															
HR-13	12. 12. 17															
HR-13	14. 4. 2															
HR-13	14. 5. 26				0.08							0.2				
HR-13	14. 9. 3				0.10				0.01							
HR-13	14. 11. 3															
HR-14	12. 4. 9															
HR-14	12. 6. 14															
HR-14	12. 8. 17															
HR-14	12. 12. 17															
HR-14	14. 4. 3															
HR-14	14. 5. 27															
HR-14	14. 9. 3								0.01							
HR-14	14. 11. 3															
HR-15	12. 4. 9															
HR-15	12. 6. 14															
HR-15	12. 8. 17															
HR-15	12. 12. 17															
HR-15	14. 4. 3															
HR-15	14. 5. 27					0.03										0.05
HR-15	14. 9. 3			0.02			0.003		0.01							
HR-15	14. 11. 3															
HR-16	12. 4. 9															
HR-16	12. 6. 14			0.46											0.5	0.24
HR-16	12. 8. 17		0.08		0.85					0.03						0.07
HR-16	12. 12. 17															
HR-16	14. 4. 3															
HR-16	14. 5. 27		0.04	0.01	0.11							0.2				0.14

Appendix 1. Occurrence of some pesticide residues in Hangang river (Continued)

Sampling site	Sampling date	FNX*	HCZ	IBP	IST	TFZ	CDF	CFR	DZN	ESS	FTN	ALC	BTC	DTP	MTC	ODZ
HR-16	14. 9. 3		0.04	0.04	0.11		0.014		0.01							
HR-16	14. 11. 3															
HR-17	12. 4. 9															
HR-17	12. 6. 14															0.13
HR-17	12. 8. 17		0.13		0.19	0.05										0.10
HR-17	12. 12. 17															
HR-17	14. 4. 3			0.01												
HR-17	14. 5. 27											0.4			0.3	0.12
HR-17	14. 9. 3	0.05	0.11	0.03		0.05	0.033	0.3	0.09							
HR-17	14. 11. 3															
HR-18	12. 4. 9															
HR-18	12. 6. 14															0.06
HR-18	12. 8. 17				0.26					0.02			0.7			
HR-18	12. 12. 17															0.05
HR-18	14. 4. 3			0.03					0.02		0.02					
HR-18	14. 5. 27			0.01								0.4				0.05
HR-18	14. 9. 3		0.04	0.07			0.011		0.01							
HR-18	14. 11. 3															
HR-19	12. 4. 9															
HR-19	12. 6. 13															
HR-19	12. 8. 16															
HR-19	12. 12. 17															
HR-19	14. 4. 2															
HR-19	14. 5. 26															
HR-19	14. 9. 4															
HR-19	14. 11. 3															
HR-20	12. 4. 9													0.03		
HR-20	12. 6. 13															
HR-20	12. 8. 16															
HR-20	12. 12. 17															
HR-20	14. 4. 2															
HR-20	14. 5. 26															
HR-20	14. 9. 4															
HR-20	14. 11. 3															
HR-21	12. 4. 9															
HR-21	12. 6. 13															
HR-21	12. 8. 16															
HR-21	12. 12. 17															
HR-21	14. 4. 2															
HR-21	14. 5. 26															
HR-21	14. 9. 4			0.01												
HR-21	14. 11. 3															
HR-22	12. 4. 9															
HR-22	12. 6. 13															
HR-22	12. 8. 16															
HR-22	12. 12. 17															
HR-22	14. 4. 2															
HR-22	14. 5. 26															
HR-22	14. 9. 4															
HR-22	14. 11. 3															
HR-23	12. 4. 9															
HR-23	12. 6. 13															
HR-23	12. 8. 16				0.17											
HR-23	12. 12. 17															
HR-23	14. 4. 2			0.01			0.003									
HR-23	14. 5. 26															
HR-23	14. 9. 4		0.04	0.02	0.05	0.05	0.005									
HR-23	14. 11. 3				0.03											
HR-24	12. 4. 9															
HR-24	12. 6. 13															
HR-24	12. 8. 16															
HR-24	12. 12. 17															
HR-24	14. 4. 2															
HR-24	14. 5. 26															
HR-24	14. 9. 4			0.01	0.05											

* Fenoxanil (FNX), Hexaconazole (HCZ), Iprobenfos (IBP), Isoprothiolane (IST), Thifluzamide (TFZ), Cadusafos (CDF), Carbofuran (CFR), Diazinon (DZN), Endosulfan sulfate (ESS), Fenitrothion (FTN), Alachlor (ALC), Butachlor (BTC), Dithiopyr (DTP), Metolachlor (MTC), Oxadiazon (ODZ).