

主要河川水에 對한 農藥殘留 實態調查

李海根* · 李泳得* · 朴英善* · 慎鏞華*

(1983년 11월 16일 접수)

A Survey for Pesticide Residues in Major Rivers of Korea

Hae Keun Lee*, Young Deuk Lee*, Young Sun Park* and Yong Hwa Shin*

Abstract

To obtain basic information for the safe use of pesticides, the aquatic environment of 5 major rivers was surveyed in April and August 1982 for organochlorine and organophosphorus pesticide residues.

Regardless of sampling times and sites, pesticide residue levels were very low. Of the organophosphorus pesticides surveyed, only IBP and diazinon were detected in water samples while fenthion, fenitrothion, chlorpyrifos, chlorpyrifos-methyl, chlorfenvinphos, phenthoate, and edifenphos were not detected in any water samples. Residue levels and detection frequencies of IBP or diazinon were much higher in water samples collected in August than those collected in April. Detection frequencies of organochlorine pesticides, on the other hand, were high, but their actual residue levels were very low. BHC was detected nearly in all water samples while aldrin was not found in any samples. Detection frequencies of heptachlor, endosulfan, and *o,p'*-DDT were considerably high but dieldrin and *p,p'*-DDT were detected in a few water samples and their residue levels were also very low.

緒 論

作物保護를 爲해 使用되는 農藥은 그 本來의 目的을 達成한 후 無害한 物質로 分解되어 버린다면 가장 理想的인 것이나, 現在의 防除技術로는 부득이 使用한 農藥의 極히 一部는 河川이나 湖水, 바다와 같은 물속으로 流入되어 水質汚染의 原因이 될 수도 있다. 그러므로 殘留農藥으로 因한 水質汚染을 未然에 防止하기 爲해서는 農藥의 使用法에 對한 指導監督을 徹底히 하는 일 못지 않게 農藥의 特性을 잘 理解하고 汚染實態나 汚染機作을 體系의 으로 調查·研究하는 것은 매우 重要한 意義를 갖는다.

農藥에 依한 水質汚染의 經路로는 논에 撒布한 農藥이 灌溉水와 함께 河川으로 流入되는 경우가 가장 많

으며^(1,2), 降雨時 農耕地 土壤의 流失^(3,4), 底泥土의 混濁^(5,6), 大氣中 粉塵의 沈積^(7,8), 産業廢水의 放流⁽⁹⁾ 등과 農藥의 無節制한 使用이나 農藥容器的 洗滌 또는 廢棄⁽¹⁰⁾ 등으로 殘留農藥이 水界로 移行되기도 한다.

美國의 聯邦水質汚染統制局(FWPCA)의 報告資料(1968)⁽¹¹⁾에 依하면 BHC를 비롯한 有機鹽素系 13種과 parathion 등 有機磷系 5種 農藥들의 水質中 殘留濃도가 5 ppb 또는 그 以下의 濃度일때에도 어떤 種類의 魚類에는 被害를 가져올 可能性이 있다고 하였다. 또한 Nicholson(1967)⁽¹²⁾은 飲料水中 14種 農藥의 殘留許容限界值를 推定하여 發表하였는데 그에 依하면 endrin, heptachlor 및 lindane 은 各各 1.0, 18, 56 ppb 로, 有機磷+carbamates 는 100 ppb 로 規制할것을 권장하였다. 그러나 Hassan 등(1974)⁽¹³⁾은 實際로 飲料水中에서 檢出되는 農藥들의 殘留濃도는 2 ppm 以下이며, 1人當 하

*農村振興廳 農藥研究所 (Agricultural Chemicals Research Institute, ORD, Suweon 170, Korea)

루 消費量을 2.2 l로 推定時, 人間에게 어떤 急性的인 生理的障碍를 誘發하기에는 너무 낮은 濃度라고 主張하였다.

우리나라에서는 水質 및 水産動植物의 殘留農藥汚染 現況에 對해서는 매우 散發的으로 發表되고 있어 (14, 15) 그 全貌를 把握하기에는 매우 어려운 實情에 處해 있다. 따라서 殘留農藥의 水質中에서의 行動과 植生에 미치는 影響등에 關한 體系的인 研究가 時急히 要望되고 있다.

本 調査는 우리나라 主要 河川水에 對한 農藥殘留實態를 把握하여 農藥安全使用의 基礎資料로 活用코자, 5大江의 本流를 中心으로 主要支流 流入地點을 江別로 5個所를 選定, 渴水期(4月)와 盛水期(8月)에 同一 地點에서 試料를 採取하여 水質中 農藥殘留量을 調査하였다.

材料 및 方法

1. 標準農藥混合液의 調製

가. 有機鹽素系農藥

α-BHC와 γ-BHC는 各各 0.5, heptachlor는 3.0, aldrin은 0.8, dieldrin은 1.0, α-endosulfan은 1.3, β-endosulfan은 0.7, 그리고 o,p'-DDT와 p,p'-DDT는 各各 2.0 ppm이 되도록 n-hexane에 溶解시킨 母液을 만들고, 이를 다시 10, 20, 50倍로 희석하여 有機鹽素系農藥의 標準農藥 混合液으로 하였다.

나. 有機磷系農藥 I

Diazinon은 3.0, chlorpyrifos, chlorpyrifos-methyl, 그리고 phenthoate는 各各 5.0, fenitrothion은 9.0 ppm이 되도록 n-hexane에 溶解시킨 母液을 만들고 이를 다시 5, 10, 20倍로 희석하여 使用하였다.

다. 有機磷系農藥 II

IBP, edifenphos, fenthion은 各各 10, 그리고 chlorfenvinphos는 20ppm이 되도록 n-hexane에 溶解시킨 母液을 만들고 이를 다시 5, 10, 20倍로 희석하여 使用하였다.

2. 試 藥

n-Hexane은 關東(日本)의 殘留分析用을, dichloromethane은 和光(日本)의 殘留分析用을 使用하였으며, 無水 Na₂SO₄는 和光의 EP級을 acetone과 dichloromethane으로 차례로 씻은후 150°C에서 2時間 乾燥후 使用하였다.

3. 使用機器

有機鹽素系農藥은 electron capture detector가 附着

된 Hitachi Model 063(Ni-63)을, 有機磷系農藥은 flame photometric detector가 附着된 Tracor Model 550 gas chromatograph를 利用하였다.

4. 試料採取

全國 5大江(漢江, 錦江, 榮山江, 萬頃江, 洛東江, Table 1 參照)의 本流를 中心으로 江別로 5個所를 選定, 渴水期(4月)와 盛水期(8月)에 同一 地點에서 各各 3 l씩 試料를 採取하였다.

Table 1 I. Locations of sampling sites

River	No. of samples	Sampling district
한 강	1	강원도 춘성군 서면 당림리 강촌교 하단
	2	경기도 양주군 와부읍 팔당리
	3	경기도 고양군 지로면 행주 의리 행주산성 하부
	4	경기도 여주군 여주읍 상리 여주교 하단
	5	충북 증원군 가금면 창동리 합수나루 상류
금 강	1	충북 청원군 현도면 하석 2구 대청댐 입구
	2	충남 논산군 강경읍 황산동 세도 나루 터
	3	충남 부여군 부여읍 구교리 백제대교 하단
	4	충남 공주군 공주읍 산성동 금강대교 하단
	5	충남 연기군 금남면 대평리 금성대교 하단
만경강	1	전북 완주군 봉동읍 쌍정리 봉동교상류
	2	전북 완주군 용진면 계상리 초포교하류
	3	전북 완주군 삼례읍 삼례교 상류명상류
	4	전북 완주군 삼례읍 삼례교 평리명하류
	5	전북 김제군 백구면 백구정 만경제 수문 상류
영산강	1	전남 장성군 서삼면 기산리 서삼교하류
	2	전남 광산군 비아면 신창리 산동교하류
	3	전남 광산군 서창면 월암리 철교상류
	4	전남 나주군 금천면 신가리 이천부락앞
	5	전남 나주군 영산포읍 영산강교상류
낙동강	1	부산시 부산진구 구포동 구포대교하단
	2	경남 양산군 물금면 물금리 나루터 급수장하단
	3	경남 밀양군 삼랑진읍 낙동리 경전선 철교하단
	4	경북 고령군 성남면 삼대동 고령교하단
	5	경북 칠곡군 인동면 입수동 인동대교 하단

有機鹽素系農藥은 electron capture detector가 附着

5. 農藥分析

試料 1.5 l 를 2 l 容량의 分液濾斗에 옮기고 n-hexane 80 ml 와 포화 食鹽水 30 ml 을 加하여 2分間 격렬하게 진탕하고 10分間 放置한 다음 n-hexane 層은 無水 Na₂SO₄ 層을 通過하여 脫水시켰다. 水溶液層에 다시 dichlo-

romethane 80 ml 을 加하여 上記 操作을 반복하고 두 有機溶媒層을 合하였다. 이를 35°C 에서 乾燥直前까지 減壓濃縮하고 少量의 n-hexane 으로 씻어 5 ml 容量 遠心分離管에 옮기고 弱한 窒素가스로 容량이 1 ml 될 때 까지 濃縮한 다음 Table 2의 分析條件으로 試料中の 農藥殘留量을 分析하였다.

Table 2. GLC conditions for pesticide residue analysis

Specification	Organophosphorus pesticides	Organochlorine pesticides
GLC	Tracor 550	Hitachi 063
Detector	Flame photometric detector	Electron capture detector(⁶³ Ni)
Column	3% OV-1 on Gas chrom Q(80~100mesh), 1 m×4 mm ID, borosilicate glass column	3% OV-17 on Gas chrom Q(80~100mesh), 2 m×4 mm ID, borosilicate glass column
Temperature(°C)	Column: 150~195°C(5°C/min) Detector block: 170 Injection port: 205	Column: 225 Detector block: 290 Injection port: 260
Flow rate(ml/min)	Carrier: N ₂ ; 70 Fuel: H ₂ ; 100, O ₂ ; 25, and air 30	Carrier: N ₂ 2.0 kg/cm ² Purge: N ₂ 1.0 kg/cm ²

Table 3. Summary of pesticide residues in water samples

Pesticides	April			August		
	% positive samples	Range (ppb)	Mean (ppb)	% positive samples	Range (ppb)	Mean (ppb)
Organophosphorus pesticides						
IBP	28	ND*-0.23	0.02	92	ND-1.53	0.41
Diazinon	16	ND-t**	t	88	ND-0.39	0.07
Organochlorine pesticides						
α-BHC	88	ND-0.035	0.009	88	ND-0.030	0.010
γ-BHC	72	ND-0.038	0.003	100	0.01-0.04	0.031
Heptachlor	88	ND-0.06	0.01	60	ND-0.11	0.02
Hept. epoxide	36	ND-0.11	0.01	16	ND-0.09	0.01
Dieldrin	8	ND-t	t	16	ND-0.01	t
α-Endosulfan	64	ND-0.02	t	56	ND-0.12	0.01
o, p'-DDT	80	ND-0.17	0.04	60	ND-0.12	0.03
β-Endosulfan	12	ND-0.05	t	16	ND-0.15	0.01
p, p'-DDT	4	ND-t	t	12	ND-t	t

*not detected

**trace (α-and γ-BHC: <0.004, H. epoxide: <0.03, heptachlor, aldrin, α-and β-endosulfan and dieldrin: <0.01, 'o p'-and p, p'-DDT: <0.05, diazinon: <0.02, and IBP: <0.05 ppb)

OV-1 과 OV-17 column 은 定量에 利用하였으며, 確認用으로는 有機磷系 및 有機鹽素系 農藥 모두 10% DC 200 on Chromosorb W, HP (80~100 mesh), 2 m×4 mm ID column 을 利用하였다. 定量은 peak 높이를 基準으로 하였다.

結果 및 考察

5大江에 對한 時期別 農藥殘留量 調查結果를 Table 3에 要約하였다. 調查對象地域이나 調查時期와는 無關

Nakdong River												
p, p'-DDT	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
α -BHC	0.011	0.010	0.011	t **	0.011	0.009	0.004	0.004	0.004	t	—	0.003
γ -BHC	—***	0.006	0.006	—	—	0.002	0.018	0.016	0.011	0.017	0.014	0.015
Heptachlor	—	0.02	t	0.03	0.01	0.01	—	0.01	—	—	—	—
Hept. epoxide	0.06	t	0.11	0.03	—	0.04	—	—	—	—	—	—
Dieldrin	—	—	—	—	—	—	0.01	—	—	—	—	—
α -Endosulfan	—	—	—	t	—	—	0.01	0.03	0.01	t	—	0.01
o, p'-DDT	0.04	0.06	0.17	—	—	0.05	0.03	—	0.04	—	0.04	0.02
β -Endosulfan	—	—	—	0.05	—	0.01	—	—	—	—	—	—
p, p'-DDT	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

*refer to Table 1
 **trace
 ***not detected

하계 河川水中 農藥殘留量은 極微量이었다. 有機磷系 農藥은 IBP와 diazinon 만이 檢出되었으며 fenthion, fenitrothion, chlorpyrifos, chlorpyrifos-methyl, chlorfenvinphos, phenthoate 및 edifenphos 와 有機鹽素系 農藥中 aldrin 은 어느 試料에서도 檢出되지 않았기 때문에 本 成績에서는 그들의 分析結果를 包含시키지 않았다. 有機鹽素系 農藥들의 檢出頻度は 多少 높은 便이나 그들의 殘留水準은 매우 낮았다. 大體로 盛水期가 渴水期에 比해 약간 높은 水準이었는데, 이러한 現象은 IBP와 diazinon 에서 더욱 顯저하였다. IBP의 경우 渴水期의 檢출빈도는 28%, 平均殘留量은 0.02 ppb 이었으나 盛水期에는 92%의 높은 檢出頻度를 보였고 平均殘留量은 0.41 ppb 로서 이는 渴水期에 比해 월등히 높은 水準이었다. 이러한 現象은 diazinon 의 경우도 비슷하여 渴水期의 檢출빈도는 16%이었으며, 平均殘留量은 檢출한계 未滿이었으나 盛水期에는 88%의 높은 檢출빈도를 보였으며 平均殘留量은 0.07 ppb 이었다.

有機鹽素系의 경우 檢출빈도와 잔류수준은 두 時期가 모두 비슷하였는데, BHC, heptachlor, α -endosulfan 그리고 o, p'-DDT 의 檢출빈도가 多少 높은 便이었다. 이러한 結果는 朴等(1982)⁽¹⁵⁾이 報告한 水原 西湖의 水質中 農藥殘留量 調查結果와 거의 一致한다. Endosulfan 은 調查對象 有機鹽素系 農藥中 現在까지 唯一하게 田作物의 害蟲 防除藥으로 등록된 農藥이다. IBP와 diazinon 의 檢출빈도와 잔류수준이 渴水期에 比해 盛水期에 越等히 더 높은 이러한 現象은 아마도 農藥盛需期인 7,8월에 水稻田場에 使用했던 이들 農藥이 降雨로 因해 河川으로 流溢되었기 때문이라 推定된다. 有機鹽素系 農藥의 경우도 降雨로 因해 이들 農藥으로 汚染된 農耕地 特히 밟土壤의 流失과 함께 농약이 河川으로 流 入될 수 있다. 또한 大氣中 粉塵이 降雨로 因해 沈積

되어 역시 河川으로 流入되는 경우도 생각할 수 있다. 그러므로 上記 두 經路를 통해 流入되는 잔류농약의 含量은 降雨로 水位가 높아짐에 따른 잔류농약의 희석을 相對的으로 補充한 結果로 여겨진다.

盛水期에 總 BHC의 平均인 0.041 ppb 는 1978年 農 業技術研究所⁽¹⁶⁾의 灌溉水中 農藥殘留量 調查 平均値인 3.1 ppb 보다는 훨씬 낮은 水準이다. Heptachlor 劑도 0.03 ppb 로서 1978年 調查値인 0.2 ppb 의 1/7에 不過하 다. 그런데 이들 農藥들의 殘留水準은 BHC 나 hepta- chlor 에 對한 붕어의 半数致死濃度(LC₅₀)인 500 ppb 에 比해 極히 낮은 水準이다.

또한 diazinon 의 경우도 盛水期의 平均濃度인 0.07 ppb 는 1978年 農業技術研究所의 調查値인 0.4 ppb 에 比해 1/6에 不過하다. 따라서 全般的으로 볼때 河川水 中 農藥들의 殘留水準은 해를 거듭할수록 漸次減少하 는 추세에 있는 것으로 評價되었다.

한편 江別 有機鹽素系 農藥의 殘留水準을 보면 (Table 4 參照), 한강의 경우 渴水期에는 總 BHC가 0.013 ppb 이나 盛水期에는 多少 높은 0.057 ppb 이었다. 이러한 現象은 다른 江의 경우도 비슷하여 總 BHC 는 盛水期가 渴水期에 比해 훨씬 더 높았다. Aldrin 은 어 느 試料에서도 檢出되지 않았으며, dieldrin 과 p,p'- DDT 는 一部 試料에서만이 極微量으로 檢出되었다.

有機磷系 農藥中 diazinon 은 금강의 盛水期 2番試料 (Table 1, 5 參照)에서 最高値인 0.39 ppb 가 檢출 되 었다. 모든 試料에서 IBP는 diazinon 보다 약간 높 은 水準으로 檢出되었다. IBP도 diazinon 의 경우와 마 찬가지로 盛水期에 採取한 金강의 2番試料에서 最高値 인 1.53 ppb 가 檢出되었으며, 낙동강의 경우도 盛水期 의 2番試料에서 IBP와 diazinon 의 殘留水準이 가장 높 아서 IBP는 0.53 ppb, 그리고 diazinon 은 0.12 ppb 가

Table 5. Diazinon and IBP residues in irrigation waters

Compounds	Residues in $\mu\text{g/liter}$ (ppb)											
	April					August						
						Sampling sites*						
	1	2	3	4	5	Mean	1	2	3	4	5	Mean
Han River												
Diazinon	—**	—	—	t***	—	0	—	0.04	0.37	t	—	0.02
IBP	t	—	—	0.13	0.12	0.05	—	0.32	0.53	0.13	—	0.20
Keum River												
Diazinon	t	—	—	t	t	0	0.11	0.39	0.14	0.20	0.37	0.24
IBP	t	t	—	t	0.23	0.05	0.58	1.53	1.05	0.82	1.42	1.08
Mankyung River												
Diazinon	—	—	—	—	—	0	0.05	0.03	t	0.03	0.04	0.03
IBP	—	—	—	—	—	0	0.18	0.14	0.10	0.13	0.18	0.15
Youngsan River												
Diazinon	—	—	—	—	—	0	t	—	0.03	0.10	0.03	0.03
IBP	—	—	—	—	—	0	0.05	0.10	0.21	0.34	0.26	0.28
Nakdong River												
Diazinon	—	—	—	—	—	0	0.03	0.12	0.04	0.04	t	0.05
IBP	—	—	—	—	—	0	0.21	0.53	0.40	0.28	0.21	0.33

*refer to Table 1
 **trace
 ***not detected

檢出되었다. 이는 李等⁽¹⁷⁾이 같은해 8月初에 調査·報告한 結果보다는 越等히 낮은 水準인데, 이들의 調査最高値는 8月初 調査에서 diazinon 이 1.99 ppb 이고, IBP 는 11 ppb 이었으나 10月初 調査에서는 最高値가 이보다 훨씬 낮은 IBP 가 0.53, diazinon 이 0.07 ppb 가 檢출되었다고 보고하였다.

이러한 差異는 아마도 調査時期와 地點, 調査方法等이 相異하였기 때문에 나타난 結果로 思料되나, 그중에서도 試料採取時期가 크게 影響한 것으로 생각된다. 本 調査의 試料採取時期는 많은 降雨가 있는 直後이어서 높은 水位로 인한 농약의 희석배수가 相對的으로 높았던데 基因된 것으로 推定되지만 正確한 原因은 알 수가 없다.

要 約

우리나라 主要 河川水에 對한 農藥殘留實態를 把握하여 農藥安全使用의 基礎資料로 活用코자 5大江의 本流를 中心으로 主要 支流流入地點을 江別로 5個所를 選

定, 濁水期(4月)와 盛水期(8月)에 同一 地點에서 試料를 採取하여 河川水中 農藥殘留量을 調査하였다.

調査對象地域이나 調査時期와는 無關하게 河川水中 農藥殘留量은 極微量으로 檢出되었다. 大體로 盛水期가 濁水期에 比해 多少 높은 水準으로 檢出되었는데, IBP 와 diazinon 의 경우는 그러한 現象이 더욱 顯著하였다.

有機燐系農藥은 IBP 와 diazinon 만이 檢出되었으며, fenthion, fenitrothion, chlorpyriphos, chlorpyriphos-methyl, chlorfenvinphos, phenthoate, 및 edifenphos 는 어느 試料에서도 檢出되지 않았다. IBP 와 diazinon 의 調査最高値는 各各 1.53과 0.39 ppb 이었다.

有機鹽素系農藥은 調査時期에 따른 差異가 거의 없었다. Aldrin 은 어느 試料에서도 檢出되지 않았으며, dieldrin 과 p.p'-DDT 는 極히 一部 試料에서만 極微量으로 檢出된 反面, BHC 와 heptachlor 및 α -endosulfan 의 檢出頻度는 多少 높은 便이나 그들의 殘留水準은 매우 낮았다.

參 考 文 獻

1. Ginsburg, J. M. (1955): Accumulation of DDT in soils from spray practices, *J. Agric. Food Chem.*, **3**, 322.
2. Rosen, A. A. and Middleton, F. M. (1959): Chlorinated insecticides in surface waters, *Anal. Chem.*, **31**, 1729.
3. Middleton, F. M. and Lichtenberg, J. J. (1960): Measurement of organic contaminants in the Nation's rivers, *Ind. Eng. Chem.*, **52**, 99.
4. Faust, S. D. and Aly, D. M. (1964): Water pollution by organic pesticides, *J. Amer. Water Works Ass.*, **56**, 267.
5. Hindin, E., May, D. S., and Dunstan, G. H. (1964): Collection and analysis of synthetic organic pesticides from surface and ground water, *Residue Review*, **7**, 130.
6. Weaver, L., Gunnerson, G. G., Breidenbach, A. W., and Lichtenberg, T. L. (1965): Chlorinated hydrocarbon pesticides in major U.S. river basins, *Pub. Health Rep.*, **80**, 481.
7. Kearney, P. C. (1973): *Pesticides in aquatic environments*, edited by Kahn, M.A.Q., Plenum Press, London and New York.
8. Haque, R., Kearney, P. C., and Freed, V. H. (1973): *Dynamics of Pesticides in Aquatic Environments*, Plenum Press, London and New York.
9. Grzenda, A. R., Nicholson, H. P., Teasley, J. I., and Patric, J. H. (1964): DDT residues in mountain stream waters as influenced by treatment practices, *J. Econ. Entomol.*, **57**, 615.
10. Brown, E. and Nishioka, Y. A. (1967): Pesticides in selected western streams, a contribution to the national program, *Pestic. Monitor. J.*, **1**, 38.
11. Federal Water Pollution Control Administration. (1968): *Report on the committee on water quality criteria*. U.S. Dept. of Interior, Washington, D.C.
12. Nicholson, H. P. (1967): Pesticide pollution control, *Science*, **108**, 871.
13. Hassan, M. G. and Faust, S. D. (1974): Removal of organic pesticides from water to improve quality, In *Pesticides in Soil and Water*, Soil Sci. Soc. Amer. Inc., Madison, Wisconsin, U.S. A. p.413.
14. 朴昌奎, 朴魯東 (1980): 有機鹽素系殺虫劑의 殘留分分析, II. 工團周邊의 河川 및 田畝 土壤分析, 韓國農化學會誌, **23**, 58.
15. 朴昌奎, 黃乙喆 (1982): 西湖의 水質, 底泥土, 붕어中 PCBs 및 有機鹽素系殺虫劑의 殘留評價, 韓國環境農學會誌, **1**, 105.
16. 農業技術研究所 (1978): 灌溉水中 農藥殘留量 調査, 未發表
17. 李瑞來, 朴昌奎, 李世永, 金明運 (1982): 殘留農藥과 環境汚染에 關한 調査評價, 韓國環境農學會, 未發表