

파라콰트의 환경성 노출 가능성

오세현¹⁾, 최홍순²⁾, 유호영²⁾, 박준호²⁾, 송재석³⁾
울산의대 강릉아산병원 응급의학과¹⁾, 관동대학교 산업환경보건 연구센터²⁾,
관동대학교 의과대학 예방의학교실³⁾

The Possibility of Environmental Paraquat Exposure

Se Hyun Oh¹⁾, Hong Soon Choi²⁾, Ho Young You²⁾, Jun Ho Park²⁾, Jae Seok Song³⁾
*Department of Emergency Medicine, Gangneung Asan Hospital, Ulsan University¹⁾,
Institute for Occupational and Environmental Health, Kwandong University²⁾,
Department of Preventive Medicine, College of Medicine, Kwandong University³⁾*

= Abstract =

Objectives: Paraquat (PQ) is a widely used ionic pesticide that is fatal when ingested accidentally or for suicidal purposes. It is thought that chronic exposure of PQ is related with the development of Parkinson's disease, but epidemiological studies have not yet confirmed that theory. This study attempted to estimate the possibility of environmental PQ exposure through soil and water.

Materials and Methods: We analyzed the amount of decomposed PQ solution in wet soil after exposure to ultraviolet light. An artificial rainfall condition was simulated over soil sprayed with PQ to measure the amount of eluted PQ. In addition, PQ was diluted in water from three differently rated rivers and the changes in PQ concentration were measured after ultraviolet exposure over one month. High performance liquid chromatography/ultra violet detection was used to analyze the concentrations of PQ.

Results: In the method we used, the recovery rate of PQ showed a precision rate less than 5%, an accuracy greater than 88%, and the calibration equation was $y=5538.8x-440.01(R^2=0.9985)$. There were no significant differences in the concentrations of PQ obtained from the three specimens over a 1-week period. From the PQ-sprayed soil, the artificial rainfall conditions showed no PQ elution over a 1-month period, and there was no significant differences in PQ concentrations according to ultraviolet exposure among the three samples.

Conclusions: PQ remains well adsorbed naturally in soil. However, it may still exist in an integrated state for a long time in the hydrosphere, so the possibility of PQ exposure through drinking water cannot be disqualified.

Key words: Paraquat, Environmental exposure, Parkinson's disease, UV

* 접수일(2011년 6월 28일), 수정일(2011년 11월 2일), 게재확정일(2011년 11월 16일)

* 교신저자: 송재석, 강원도 강릉시 내곡동 522 관동대학교 의과대학 예방의학교실

Tel: 033-649-7469, Fax: 033-641-1074, E-mail: songjs@kd.ac.kr

서 론

농약이라 함은 농작물(수목 및 농, 임산물을 포함)을 해하는 균, 곤충, 응애, 선충, 바이러스, 기타 농립수산부령이 정하는 동, 식물(병해충)의 방제에 사용하는 살균제, 살충제, 제초제와 농작물의 생리기능을 증진 또는 억제하는데 사용되는 생장조정제 및 약효를 증진시키는 약제를 말한다.

파라콰트는 비선택적 살초 특성이 알려진 이래, 1970년대부터 국내에서 제초제로 널리 사용되고 있는 제제로 조림지를 비롯한 비농경지 등에서 일년생, 다년생 잡초 방지를 위하여 광범위하게 사용되어왔다. 파라콰트는 약제 특성 때문에 식물체의 지상부 경엽에 직접 처리되어 접촉되어야만 약효를 나타낼 수 있는데, 비록 식물체를 대상으로 약제를 처리한다 하더라도 실제로는 처리된 대부분의 약제가 토양으로 낙하하게 된다. 또한 파라콰트 처리로 고살된 식물체 일지라도 결국에는 토양에 잔존되기 때문에 지금까지 사용된 모든 파라콰트는 최종적으로 토양에 도달하게 된다고 할 수 있다. 2가의 양이온인 파라콰트는 토양에 도달되면 토양중 이온성 구성 성분에 쉽게 흡착될 수 있다. 파라콰트가 흡착되는 토양 구성 성분으로는 유기물과 점토광물 등을 들 수 있다[1]. 이와 같이 토양에 살포된 파라콰트는 토양 구성분에 쉽게 흡착되고, 그 후 토양 미생물에 의해서 분해 소실되어 가는 것으로 알려져 있다.

1980년 Kahn[2]은 유기물 함량이 70 %인 파라콰트를 토양에 처리한 후 토양의 잔류량을 살펴보았는데 80-85%가 남아있다고 하였다. 이와 같이 토양에 처리된 파라콰트는 토양구성성분에 쉽게 흡착되며 토양미생물에 의해서 분해 소실되어가지만, 속도는 매우 완만하다는 것을 알 수 있다. 전재철 등은 우리나라 과수토양의 파라콰트 잔류와 흡착능 연구에서 60개소 토양에서 98 %이상의 검출빈도를 나타내었다고 보고하였다[3].

토양 내 농약의 이동은 확산, 질량의 이동, 유출을 들 수 있다. 이중 유출은 표면지하수를 오

염시키는 직접적인 원인이 되며 지하수까지 오염시킨다. 토양에 파라콰트를 연속하여 살포하였음에도 불구하고 파라콰트의 축적은 계속적으로 증가되지 않는다는 연구결과가 있는데[4], 이는 파라콰트의 미생물에 의한 분해 및 탈착가능성을 시사해주는 것이라 할 수 있겠다. 특히 파라콰트는 유기용매에 대한 용해도는 상당히 낮은 반면, 물에 대한 용해도는 매우 높기 때문에 잡초에 살포된 직후 강우에 의한 탈착, 살포액의 비산 등에 의해 수계로 유입될 가능성도 있다. 1999년 Kim 등[5]은 광 조사에 의한 제초제 파라콰트의 분해연구에서 fenton 촉매제 하에서 분해됨을 연구하였다. Fenton 시약은 강력한 산화반응을 유발시키는 것으로 알려져 있는데, ferrous 혹은 ferric ion과 hydrogen peroxide의 혼합용액을 지칭하는 것으로 이들은 지표면과 지표수에 자연적으로 발생되며 빛의 조사와 관계없이 자연환경 중에서 발생하는 산화반응에 중요한 역할을 담당한다[6].

파라콰트의 만성독성에 관한 연구는 매우 제한적이다. 파라콰트는 파킨슨씨병의 발생과 연관이 있는 것으로 알려져 있으나[7], 이에 대한 역학연구는 많지 않다. 그 이유로는 파라콰트는 이행성 제초제가 아닌 경피작용형 제초제이기 때문에 토양으로의 침출은 매우 적은 것으로 생각되고 있기 때문이다. 토양이나 대기 중의 먼지에 강한 흡착력을 가지며 수질 중에서는 수중 식물에 의해 흡수되거나 퇴적물에 흡착된다.

파라콰트는 토양중의 점토에 결합하여 세균에 의하여 분해된다. 역학연구에서 파킨슨씨병은 농촌지역에서 높으며[8], 우물물을 마시는 경우 파킨슨씨병의 발생이 높다[9]. 이러한 것은 파라콰트의 수질오염과 이로 인한 파킨슨씨병의 발생에 영향을 미칠 수 있다는 개연성을 생각할 수 있도록 한다. 또한 현재 우리나라의 비는 pH 4.7 - 5.7 정도의 산성도를 나타내며, 이러한 산성비는 토양중의 파라콰트와 점토의 결합을 분해하여 지하수로 인한 노출 가능성이 있다고 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 토양이나 잡초에 살포된 파라콰트가 탈착 혹은 비의도적인 요인

등에 의해 수계로 유입될 가능성이 있으므로 수용액중이나 토양에서 파라콰트를 제거시킬 수 있는지를 파악하고 그 잔류량으로 인한 인체의 건강영향 가능성을 연구하고자 한다.

본 연구의 구체적인 목적은 다음과 같다.

첫째, 수중에서 자외선에 의한 파라콰트의 분해 양상을 파악한다.

둘째, 토양에서 파라콰트 살포 후, 파라콰트의 침출 여부를 파악한다.

셋째, 하천수에 따른 파라콰트의 자외선 영향을 파악한다.

재료 및 방법

1) 실험재료

파라콰트 표준시약은 Dr. Ehrenstorfer사 10 mg/L 표준품을 구입하여 5차 증류수에 녹여 희석하여 사용하였다. Methanol, 수산화나트륨 (NaOH), 티오황산나트륨($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), 염산(HCl), Cetyltrimethyl ammonium bromide는 HPLC grade 또는 특급시약을 사용하였다.

Ion-pairing reagent는 1-Hexanesulfonic acid, sodium salt가 0.8 M 되도록 1-Hexanesulfonic acid, sodium salt를 취하여 25 ml 부피플라스크에 넣고 용출액으로 눈금을 채워 사용하였다.

고체상 추출은 Sep-Pak cartridges (Waters사)를 이용하여 추출하였다. 고체상 추출에 필요한 시약은 Conditioning solution A는 0.5 g Cetyl trimethyl ammonium bromide 와 5 ml Ammonium hydroxide를 1L 부피플라스크에 넣고 증류수로 부피를 맞추었다. Conditioning solution B는 20 g 1-Hexanesulfonic acid, sodium salt와 20 ml Ammonium hydroxide를 1L 부피플라스크에 넣고 증류수로 채운 후 사용하였다. 추출 용매는 6.75 ml 인산과 5.15 ml diethylamine을 500 ml 부피플라스크에 넣고 증류수로 채운 후 사용하였다.

2) 실험 방법

(1) 전처리 방법

시료 전처리 방법은 검수 200 ml를 250 ml 삼

각플라스크에 취한 후 pH 11.5로 맞추었다. 시료 농축을 위한 고체상(SPE C18)을 활성화하기 위해 증류수 5 ml, 메탄올 5 ml, 증류수 5 ml, conditioning solution A 5 ml, 증류수 5 ml, 메탄올 10 ml, 증류수 5 ml, Conditioning solution B 10 ml를 차례로 통과시킨다. 시료를 고체상에 통과시킨 후 진공펌프를 사용하여 고체상을 건조시킨 후 용출액 2 ml를 추출하여 시험관에 담고 100 μl ion-pairing reagent를 넣어 잘 혼합한 후, 진공 회전증발기로 모두 증발시켰다. 그리고 잔류물을 용출액 200 μl 로 녹인 다음 200 μl autosampler 용 바이알에 옮겨 담아 HPLC/UVD로 분석하였다.

(2) 자외선에 의한 수중 파라콰트 분해

자외선에 의하여 물속에 용해되어 있는 파라콰트가 분해되는지의 여부를 알기 위하여 비이커에 250 ml의 파라콰트 용액(23 mg/L)을 채운 후, 7개는 80 cm 높이에서 자외선등(SANKYO, Japan)을 이용하여 자외선(200-400 nm)을 조사하고, 나머지 7개는 암실에 보관하였다(Fig.1). 각각의 비이커를 1,2,3,4,5,6, 그리고 7일 노출시킨 후, 남아있는 파라콰트의 농도를 분석하였다.



Fig 1. The device for UV exposure

(3) 토양의 용출가능 기간

토양에 살포된 파라콰트가 살포 다음날의 강우에 의하여 얼마나 용출되어 나오는 지를 파악하기 위하여 fig 2. 와 같은 장치를 제작하여 15 cm 의 흙을

채운 후 파라콰트 23 ppm 100 ml를 분무기를 이용하여 뿌렸다. 24시간 후, pH 4.9의 물 4 L를 뿌려 인공 강우 조건을 만들었다. 이를 각각 1,2,3, 그리고 7일 제 시행하여 용출되어 나오는 양을 분석하였다.



Fig 2. The device for artificial rain and paraquat elution

(4) 하천수에 따른 파라콰트의 UV 영향

실험에 사용한 하천수는 강릉 인근지역의 하천 수질등급 Ia등급(BOD 0.2)인 연곡천, 2등급(BOD 1.3) 하천수인 남대천수, 3급수(BOD 4.2)인 경포호수를 사용하였다. 채취한 하천수는 1회용 무균 채수병 1L에 담아 냉장실에 보관하여 사용하였다. 하천수 200 ml에 파라콰트 20 mg/L 농도로 희석하여 UV 조사시간에 따른 파라콰트의 감소량을 비교하였다. 실험군, 대조군 각각 4개의 300 ml 비이커에 시료를 담아 총 1일, 3일, 7일, 그리고 10일간 1일 8시간 UV를 조사하였다. 각각의 시료는 1일 8시간 조사 후 즉시 전처리하여 보관하여 분석하였다. 대조군은 암소에 보관하여 실험군과 같은 방법으로 분석하였다.

3) 분석기기

수질 시료중 파라콰트를 분석하기 위해서 사용한 분석기기는 Varian사 HPLC/UV를 사용하였고, column은 ODS Hypersil column(100mm * 4.6mm I.D, 5 μ m)를 사용하였다. UV파장은 257 nm, 유량은 1 ml/min 조건에서 분석하였다(Table 1).

Table 1. HPLC operating conditions for paraquat

HPLC/UVD : Varian
Column : ODS Hypersil column (100mm * 4.6mm I.D, 5 μ m particles)
Injection volume : 20 μ l
Flow rate : 1 ml/min or 0.2 ml/min
Oven temperature : 40 $^{\circ}$ C
Wavelength : 257 nm
Mobile phase : buffer (isocratic elution)
Run time : 10 min

연구결과

1) 분석결과

(1) 수질 중 파라콰트의 회수율

전처리 방법에 의한 수질로 부터의 회수율을 구하였다. 회수율은 3가지 농도별로 5개의 시료에 일정량이 되도록 각각 정확히 첨가한 후, 이를 용출하여 회수된 양과 표준농도의 시료량의 비로 구하였다. 그 결과는 Table 2와 같으며 6 % 이내의 정밀도와 약 88 % 이상의 정확도를 갖고 있어서 분석방법이 우수하다고 할 수 있다.

(2) 검량선

증류수에 표준시료를 일정농도가 되도록 첨가한 다음 HPLC/UV로 분석하여 농도에 대한 직선 관계로 작성한 결과 $R^2=0.9985$ 로 우수하였다(Fig.3).

2) 자외선에 의한 수중 파라콰트 분해 실험 결과

자외선에 의하여 수중의 파라콰트가 분해되는 양상을 분석하였다. 분석결과 1일에서 7일까지 매일 수중 파라콰트의 농도는 차이는 없었다(Fig.4).

Table 2. Recoveries of paraquat dichloride from different concentrations

Paraquat dichloride No.	Recovery(%)					Average(%)	SD(%)	RSD(%)
	C1($\mu\text{g/l}$)							
	1	2	3	4	5	88.45	4.72	5.34
	85.98	92.3	83.21	94.47	86.29			
No.	C2($\mu\text{g/l}$)					Average(%)	SD(%)	RSD(%)
	1	2	3	4	5			
	100.09	93.46	92.62	87.15	94.58	93.58	4.63	4.95
No.	C3($\mu\text{g/l}$)					Average(%)	SD(%)	RSD(%)
	1	2	3	4	5			
	99.23	95.02	93.21	91.89	92.62	94.39	2.94	3.11

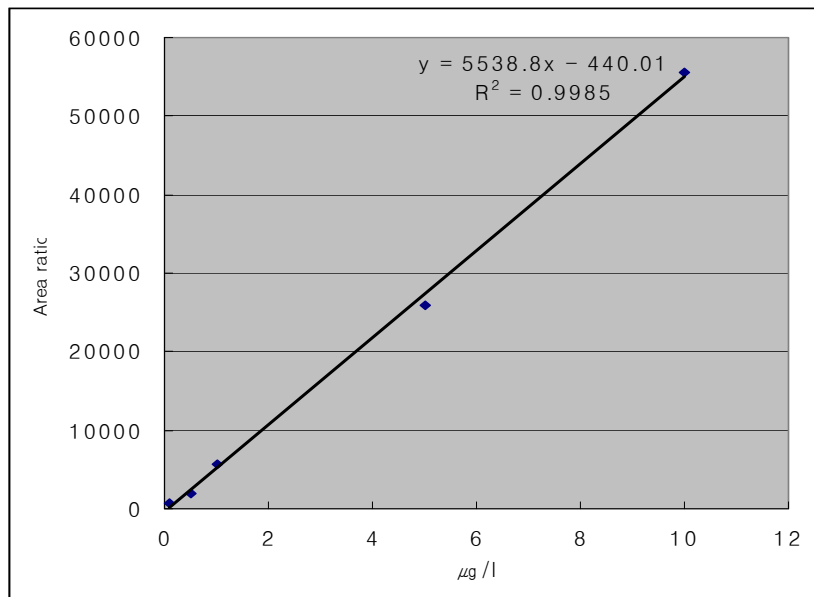


Fig 3. Calibration curves of paraquat dichloride

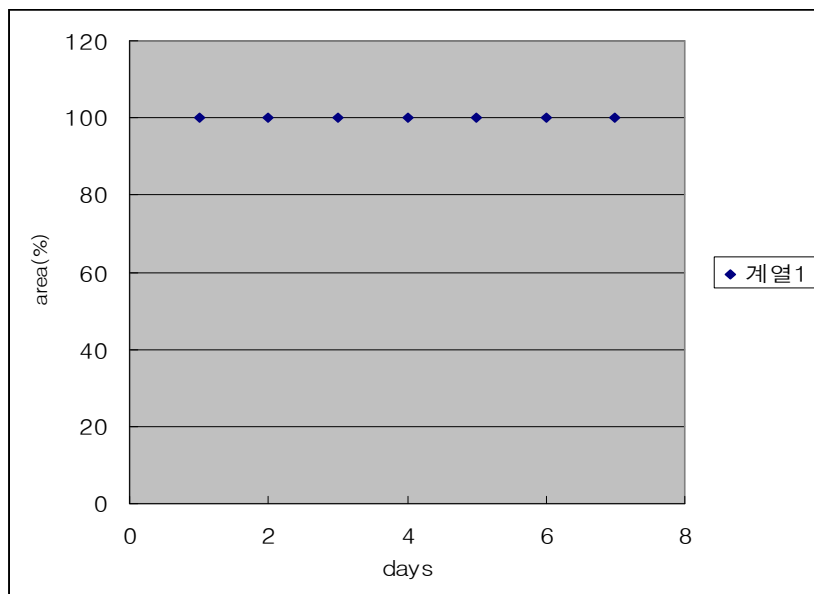


Fig. 4. The residual paraquat amounts after UV exposure

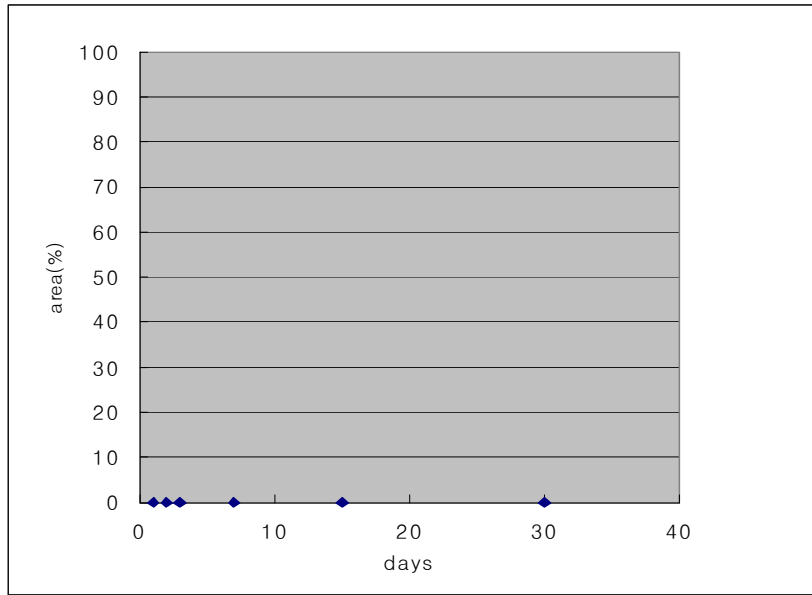


Fig 5. The extracted amount of paraquat

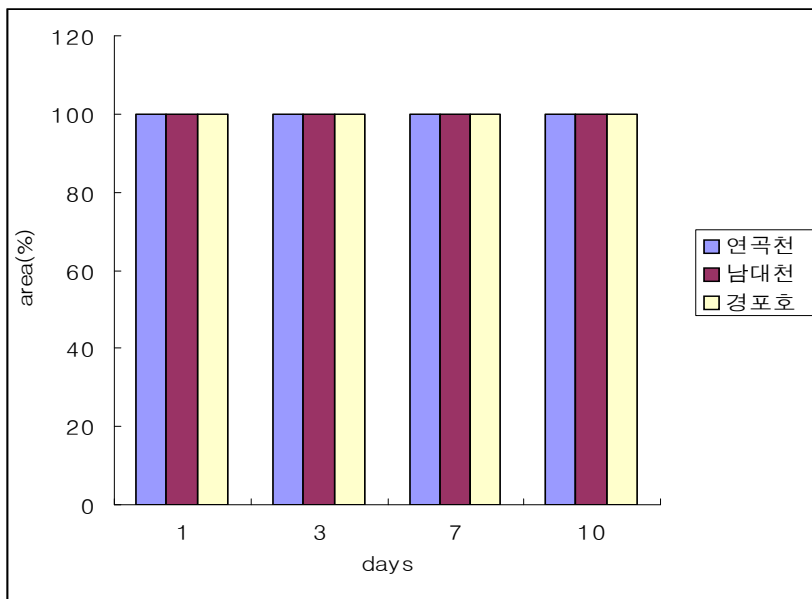


Fig. 6. The residual amount of paraquat according to various water samples

3) 토양 용출실험

토양에 파라콰트를 살포한 후, 24시간이 지나서 pH 4.9로 산성화시킨 물을 이용하여 토양으로부터 파라콰트의 용출여부를 검사하였다. 분석결과, 토양에 흡착된 파라콰트는 용출이 되지 않았으며, 이는 30일까지 계속 인공강우를 실시한 결과에서도 마찬가지였다(Fig.5).

4) 하천수에 따른 파라콰트의 UV에 대한 영향

하천수에 따른 유기물의 함량에 따라 파라콰트의 변화를 살펴보았는데, 1급수인 연곡천에서도 파라콰트의 변화가 없었고, 2급수인 남대천에서도 변화가 없었다. 그리고 3급수 이상인 경포호에서도 파라콰트의 변화가 없었다(Fig.6).

5) 연구결과

HPLC/UVD를 이용한 토양과 수중에서 파라콰트의 용출 및 분해양상을 살펴본 결과 수중에서 자외선에 의한 파라콰트의 분해는 일어나지 않았고, 토양에서 파라콰트 살포 후, 파라콰트 용출 여부를 한 달간 살펴보았는데 용출은 되지 않았다. 그리고 하천수의 수질에 따른 파라콰트의 자외선에 의한 영향 또한 변화가 없었다. 분석방법에 대한 검출한계는 1.57 $\mu\text{g/L}$ 로 검출한계가 낮았다. 그리고 분석의 정밀도 및 정확도를 본 결과 3개의 다른 농도에서 6 % 이내의 정밀도와 약 88 % 이상의 정확도를 갖고 있어서 분석방법이 우수하였다.

고 찰

본 연구에서는 조사대상물질인 파라콰트를 분석하기 위해 Ion pairing reagent를 사용하여 HPLC로 분석하였다. 파라콰트는 제초제로 널리 쓰이는 농약으로 이온성을 띠고 있기 때문에 가스 크로마토그래피로는 분석이 불가능하며 이온쌍 크로마토그래피의 원리를 이용하여 분석하였다. 즉, 시료이온이 상대이온(1-Hexanesulfonic acid, sodium salt)과 이온쌍을 형성하면 비수용성의 성질을 띠어 이동상에 의해 분배되는 원리이다.

추출방법은 C18을 사용한 고체상 추출법을 이용하였고, 추출효율을 높이기 위해 강염기 pH 11.5 조건에서 추출하였다. 추출용매는 인산과 디에틸아민을 정제수에 푼혀서 만든 용액을 사용하였다.

이러한 조건에서 분석한 결과 검출한계는 1.57 $\mu\text{g/L}$ 로 검출한계가 낮았고, 다른 문헌들과 비교하였을 때 검출한계가 동일한 수준으로 나타났다. 그리고 분석의 정밀도 및 정확도를 본 결과 3개의 다른 농도에서 6 % 이내의 정밀도와 약 88 % 이상의 정확도를 갖고 있어서 분석방법이 우수하다고 하겠다.

오염물질이 토양 내에 유입되어 토양의 저장능력 한계를 초과하면 토양 및 지하수 등에 오염문제가 유발되지만 농약이 토양 내에서 어떻게 거동하는지를 예측하는 연구는 미흡한 실정이다. 1999년

이재구 등[10]은 토양의 배합을 사양토로 인위적으로 배합하여 파라콰트 용출실험결과 0.47%의 저조한 용출률을 나타내었다. 1967년 Tucker 등[11]은 paraquat 탈착실험에서 pH 조절, 초음파 처리, 또는 양이온 첨가에 의하여 탈착되지 않았다고 보고한 바 있다. 그리고 용출기간에 따른 연구에서는 100일 이상 용출 실험한 결과 96 % 이상이 잔류해 있었다[10]. 따라서 토양이나 물에서 파라콰트 용출은 토양의 성분, pH, 온도, 용출기간 등 많은 변수들이 작용된다고 사료된다.

본 연구는 토양에서 파라콰트가 흡착된 후 용출되는지를 파악하기 위한 실험이었다. 토양에 파라콰트를 살포한 후, 산성화시킨 물을 이용하여 토양내의 파라콰트가 용출되는 지 실험한 결과, 토양에 흡착된 파라콰트는 용출이 되지 않았으며, 이는 30일까지 계속 인공강우를 실시한 결과에서도 마찬가지였다. 이는 토양 내 유기물 함량이 많고, 점토함량이 많아 흡착된 후 용출이 되지 않은 것으로 사료되며, 이는 기존의 연구와 유사한 결과를 보이고 있다. 그러나 수계로 들어간 파라콰트는 자외선 하에서도 분해되지 않아서 이를 통한 인체로의 노출가능성을 배제할 수 없다.

최근에는 파라콰트와 파킨슨씨병의 연관성에 대한 연구가 일부 보고되고 있어서 파라콰트의 만성 저용량 노출에 대한 연구가 필요하다고 할 수 있다. 파킨슨씨병은 2005년 총인구를 기준으로 산출한 유병률이 27.8명이며, 특히 65세 이후에는 178.5명으로 매우 높은 유병율을 보이고 있다. 최근 우리나라에서 노령화가 심화되고 있는 상황을 감안하면 그 위험요인에 관한 역학적 연구가 시급하다고 할 수 있다[12].

본 연구는 파라콰트의 인체노출 가능성을 검토하였다. 이는 이 자료를 이용하여 추후 파킨슨씨병의 역학적 연구에 중요한 자료가 될 수 있을 것으로 사료된다. 실제로 캐나다의 온타리오의 농경지 연못에서 파라콰트가 70 $\mu\text{g/L}$ 의 농도로 검출된 것은 US EPA의 MDL이 3 $\mu\text{g/L}$ 인 것을 감안하면 결코 낮은 노출수준이라고 볼 수 없다[13].

본 연구결과, 토양에 살포된 파라콰트가 강수 등에 의해서 다시 용출될 가능성은 매우 낮다. 그

리나 어떠한 경로이던 수계로 들어간 파라콰트는 오랫동안 잔류되어 인체에 노출될 수 있다는 것을 알 수 있었다. 본 연구는 실험실에서 진행된 것으로 실제 환경매체를 이용한 실증적인 연구와 이를 통한 역학적 연구가 필요하다고 할 수 있다.

요 약

널리 사용되고 있는 제초제인 파라콰트가 수중이나 토양을 통해 인체에 노출될 가능성이 있음을 알아보기 위해 본 연구를 시행하였다.

수중에서 자외선에 의한 파라콰트의 분해 여부를 측정하였고, 토양에 파라콰트 살포 후 인공강우조건을 만들어 파라콰트의 침출 여부를 파악하였다. 또한, 용존산소량에 따라 등급이 다른 세가지 하천수에서 파라콰트의 자외선에 의한 분해양상을 조사하였다.

HPLC/UVD를 이용한 토양과 수중에서 파라콰트의 용출 및 분해양상을 살펴본 결과 수중에서 자외선에 의한 파라콰트의 분해는 일어나지 않았고, 토양에서 파라콰트 살포 후, 파라콰트 용출 여부를 한 달간 살펴보았는데 용출은 되지 않았다. 그리고 하천수의 수질에 따른 파라콰트의 자외선에 의한 영향 또한 변화가 없었다. 분석방법에 대한 검출한계는 1.57 $\mu\text{g/L}$ 로 검출한계가 낮았다. 그리고 분석의 정밀도 및 정확도를 본 결과 3개의 다른 농도에서 6 % 이내의 정밀도와 약 88 % 이상의 정확도를 갖고 있어서 분석방법이 우수하였다.

토양에 살포된 파라콰트가 강수 등에 의해서 다시 용출될 가능성은 매우 낮다. 그러나 어떠한 경로이던 수계로 들어간 파라콰트는 오랫동안 잔류되어 인체에 노출될 수 있다는 것을 알 수 있었다. 본 연구는 실험실에서 진행된 것으로 실제 환경매체를 이용한 실증적인 연구와 이를 통한 역학적 연구가 필요하다고 할 수 있다.

References

1. Best J.A, Weber J.B, Weed S.B. Competition adsorption of diquat, paraquat and Ca on

organic matter and exchange resin. *Soil Sci* 1972;114:444-450

2. Kahn S.U. Pesticides in the soil environment. Amsterdam, Elsevier Sci. Publ. Co, 1980, p.240

3. Chun JC, Park NI, Kim SE, Lim SJ. Residue and adsorptive capacity of paraquat in orchard soils. *Kor J Pesticide Sci* 1998; 2(3):90-95(Korean)

4. Hance R.J, Byast T.H, Smith P.D. Apparent decompositin of paraquat in soil. *Soil Biol Biochem* 1980;12:447-448

5. Kim JE, Kim BH, Ahn MY. Degradation of herbicide paraquat by Fenton reagent and UV light irradiation. *Kor J Pesticide Sci* 1999;3(3):20-26(Korean)

6. Sedlak D.L. Aqueous-phase oxidation of polychlorinated biphenyls by hydroxy radical. *Environ Sci Technol* 1991;25:1419-1427

7. Rodrigo Franco, Sumin Li, Humberto Rodriguez-Rocha, Michaela Burns, Mihalis I. Panayiotidis. Molecular mechanisms of pesticide-induced neurotoxicity: Relevance to Parkinson's disease. *Chemico-Biological Interactions* 2010;188(2):289-300

8. Semchuk KM, Love EJ, Lee RG. Parkinson's disease and exposure to agricultural work and pesticide chemicals. *Neurology* 1992 Jul;42(7):1328-35.

9. Gorell JM, Johnson CC, Rybicki BA, Peterson EL, Richardson RJ. The risk of Parkinson's disease with exposure to pesticides, farming, well water, and rural living. *Neurology* 1998;50(5):1346-50.

10. Kwon JW, Lee JK. Leaching characteristics of the bipyridylum herbicide paraquat in soil column. *Korean J Pesticide Sci* 1999;3(2):29-36(Korean)

11. Tucker BV, Pack DE, Ospenson JN. Adsorption of bipyridylum herbicides in soil. *J Agric Food Chem* 1967;15(6):1005-1008.

12. Cheong HK, Lee CS, Kim YH, Sung JH, Yi SE, Kim WJ, Park JS, Kim EH, Kim HJ, Jang MS, Shim MY. Nationwide survey on the prevalence of Parkinson's disease in Korea. Korean Centers for Disease Control and Prevention, 2007, pp.52-54(Korean)
13. Frank R, Braun HE, Ripley BD, Clegg BS. Contamination of rural ponds with pesticide, 1971-85, Ontario, Canada. *Bull Environ Contam Toxicol* 1990;44:401-409