

Research Article

Open Access

농업용수를 공급하는 호소 수역 내 잔류 농약의 생태위해성평가 : 위해지수방법과 확률론적 방법

이지호, 박병준*, 박상원¹, 김원일, 홍수명, 임건재, 홍무기

농촌진흥청 국립농업과학원 농산물안전성부, ¹농촌진흥청 연구정책국 생명자원관리과

Ecological Risk Assessment of Pesticide Residues in Agricultural Lake : Risk Quotients and Probabilistic Approach

Ji Ho Lee, Byung Jun Park*, Sang Won Park,¹ Won Il Kim, Su Myung Hong, Geon Jae Im and Moo Ki Hong
(Department of Agro-Food Safety, National Academy of Agricultural Science, Rural Development Administration, Suwon 441-707, Korea ¹Bio-Resources Management Division, Research Policy Bureau, Rural Development Administration, Suwon 441-707, Korea)

Received: 16 September 2011 / Accepted: 23 September 2011
© 2011 The Korean Society of Environmental Agriculture

Abstract

BACKGROUND: Pesticides concentration was monitored in 50 agricultural lakes, and ecological risk for aquatic organism was assessed using risk quotient (RQ) and probabilistic methods.

METHODS AND RESULTS: Pesticides concentrations detected in 50 agricultural lakes during peak season (June and September) were in the range of 0.17~0.99 µg/L. The RQ for algae and the other species was estimated to be 0.25 and below 0.01, indicating medium risk and no risk. Oxadiazon predominantly contributed to RQ value of 99% for algae, fishes, and amphibians. In terms of hazardous concentration at 5% of species (HC₅), ecological risk quotients (ERQ) for oxadiazon ranged from 0.18~0.33, showing a medium risk level. Overall, the concentrations of pesticides were much lower than HC₅ value. Probability of combined ecological risk for pesticides ranged from 1.82% to 2.41%.

CONCLUSION(s): Combined ecological risk probability did not exceed the acceptable level of 5%, indicating no

ecological risk for selected aquatic species. This study suggests that regular ecological risk assessment (ERA) will be required to protect and manage an agricultural lake. Not only ERA at screening level by comparing exposure with toxic effects for aquatic species also advanced ERA technique considering species in indigenous to Korea, chronic toxicity, pulse dose, fate, and environmental factors should be required.

Key Words: Agricultural lake, Ecological risk assessment, Pesticides, Probabilistic approach, Risk quotients

서론

지표수에서의 농약 오염은 수 생태계에 대한 위해 영향을 증가시킨다 (Steen *et al.*, 1999; Wang *et al.*, 2008). 지표수에서의 농약 검출수준은 시·공간적으로 다양하게 분포하지만, 집중적인 농업지역에서 배수되는 소규모 지표수에서 고농도의 농약성분이 검출된다 (Warren *et al.*, 2003). 농약특성에 따라 지속성 (persistence), 생물농축성 (bioaccumulation)이 강한 성분은 수 환경 중 장기간 잔류하게 되는데, 대부분은 농업 유출 (agricultural runoff)을 통해 지표수로 배출된다 (Schriever and Liess, 2007). 지표수로 배출되는 농약의 오염도가 높으면, 수생 종들은 다양한 독성 기전에 의해 악영향을 유발하게 된다 (Hela *et al.*, 2005). 특정 농약 성분의 노

*교신저자(Corresponding author),
Phone: +82-31-290-0504; Fax: +82-31-290-0505;
E-mail: bjpark@korea.kr

출에 따른 개별 수생 종의 독성영향은 생태계의 먹이사슬을 통한 수 생태계 전체에 혼란을 야기시켜 2차적으로 간접적인 독성영향을 유발할 수 있다 (Chatterjee, 2008).

호소 수역 내 생태계의 구조와 기능을 보호하기 위해서는 생태위해성 평가가 반드시 필요하다. 이러한 평가의 절차는 환경 노출평가, 수생 종에 대한 독성평가, 그리고 위해영향을 받을 확률평가의 3단계로 이루어진다 (Van der Werf *et al.*, 1996). 노출평가는 지속적인 모니터링을 통한 호소 수역 내 오염도 조사 또는 농약성분의 특성, 즉 살포율, 분포, 생물 축적성, 그리고 지속성에 근거한 오염도를 예측할 수 있는 모델 개발과 관련된다. 독성평가는 농약의 노출에 기인한 수생 종들의 독성참고치 (50% 치사농도; LC₅₀, 50% 유효농도; EC₅₀, 무관찰영향농도; NOEC)를 나타낸다. 이를 근거로 가장 간단한 위해성평가는 위해지수 (risk quotient; RQ) 방법으로 첫 번째 평가단계 (tier I)에 해당되며, 가장 보수적이고 불확실성이 가장 큰 방법이다 (Steen *et al.*, 1999). 이러한 결정론적인 평가방법은 위해성을 정량할 수 없기 때문에, 이를 극복하기 위한 확률론적인 위해성평가 방법을 사용한다. 확률론적인 접근 방법은 호소 수역 내 수생 종에 대한 적절한 독성자료의 분포를 적용하고, 노출평가에 있어서도 오염도 분포를 고려하여 정량적인 위해성평가를 수행할 수 있다 (Van Straalen and Denneman, 1989).

국내 수역에서 검출된 농약에 대한 확률론적인 위해성평가방법을 적용한 생태위해성에 대한 연구는 여전히 미흡한 실정이다. 따라서, 본 연구에서는 전국 호소 수역 내 50지점에 대해 농약 성수기와 비성수기를 구분하여 검출빈도가 높은 농약성분의 오염도를 조사하고, 수생 종에 대한 위해영향을 위해지수 방법과 확률론적 접근 방법을 이용해서 평가하였다.

재료 및 방법

시료채취

전국 관행농업지역의 농업용 지표수를 공급하는 호소 수역을 대상으로 경기 6지점, 강원 2지점, 충남 11지점, 충북 4지점, 전남 6지점, 전북 8지점, 경남 7지점, 경북 6지점, 총 50지점을 선정하여 시료를 채취하였다. 시료 채취 시기는 2007년 농약 사용 비성수기인 4월과 성수기인 6월 및 9월의 3시기에 걸쳐 수행하였다.

조사농약 및 시약

전자 포획형 검출기 (ECD) 및 고감도 질소·인 검출기 (NPD)가 부착된 가스크로마토그래피에서 검출 가능한 농약으로 살균제 37종, 살충제 62종, 제초제 32종 및 잔류성 농약 성분 9종인 총 140종 농약성분에 대해 다중분석법을 이용하여 조사한 후, 검출성분에 대해 가스크로마토그래피-질량분석기 (GC/MS)를 이용하여 동정·확인하였다. 추출 및 정제 용매로서 아세톤, 아세토니트릴, 디클로로메탄, *n*-헥산은 잔

류농약분석용 HPLC급 (Merck Co. Darmstadt, Germany)를 사용하였고, 염화나트륨은 증류수에 포화시킨 후 포화용액을 디클로로메탄으로 세척하여 불순물을 제거한 후 분석에 이용하였다. 컬럼 정제용 Florisil (Sigma-Aldrich, St. Louis, Mo, USA)은 60~100 mesh를 130°C에서 24 시간 활성화시켜 사용하였다.

추출, 정제, 및 농약 분석

호소 시료는 Whatman® No. 2 필터 (Whatman® Brentford, UK)로 여과시켜 부유물질을 제거한 후, 분별깔때기 (separatory funnel)에 1 L를 주입하였다. 포화된 염화나트륨 50 mL, 디클로로메탄 50 mL를 넣고 흔들고 정치시킨 후, 디클로로메탄층을 분리하여 이와 같은 과정을 반복하여 추출하였다. 디클로로메탄층을 무수황산나트륨을 통과시켜 40°C에서 감압농축한 후 잔류물을 *n*-헥산 10 mL로 정용하여 정제할 시료로 사용하였다. 컬럼을 이용하여, 다음과 같은 절차에 의해 시료를 정제하였다. 컬럼 하단부를 탈지면으로 막고, 130°C에서 24 시간 동안 활성화시킨 florisil (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) 10 g을 충전한 후, 무수황산나트륨을 1.5 cm 높이로 주입하여 *n*-헥산 50 mL로 컨디션닝을 수행하였다. 그 후, *n*-헥산에 용해된 잔류물 시료를 loading 한 후, 6단계로 용매의 극성을 증가시켜가면서 분획별로 50 mL씩 용출시켰다. 1단계는 디클로로메탄 : *n*-헥산 (50/50, v/v), 2단계는 디클로로메탄 : *n*-헥산 : 아세토니트릴 (50/49.35/0.65), 3단계는 디클로로메탄 : *n*-헥산 : 아세토니트릴 (50/48.5/1.5), 4단계는 디클로로메탄 : *n*-헥산 : 아세토니트릴 (50/45/5), 5단계는 디클로로메탄 : 아세토니트릴 (50/50), 그리고 6단계는 아세토니트릴로 분획하여 용출시켜 40°C에서 감압농축한 후, *n*-헥산 5 mL로 재용리시켜 가스액체크로마토그래피 (GLC, HP 6890, Waters Co., MA, USA)로 분석하였다. HP-5 capillary 컬럼 (길이 30 m 직경 320 μm 두께 0.25 μm)의 오븐 온도는 60°C 2분, 5°C/분 증가시켜 120°C, 15°C/분로 증가시켜 270°C를 15분간 유지하여 프로그램을 가동하였다. 운반가스유량은 질소 1.3 mL/분, 수소 3.7 mL/분, 공기 60 mL/분, 그리고 make-up 질소가스 3.7 mL/분으로 흘러주었다. 시료주입부와 검출기온도는 각각 250°C와 280°C로 설정하여 분석하였다.

생태위해성평가

생태위해성평가는 단일 또는 복합 오염물질의 노출로 인해 발생가능한 생태계의 위해영향을 평가하는 과정이다 (US EPA, 1992). 수 환경보호를 목적으로 한 생태계 영향의 특성과 규모를 정량적으로 평가하는 주요 절차로서 환경정책결정의 도구로 사용되고 있다 (Slater and Jones, 1999). 스크리닝 단계의 위해지수 방법에서 확률론적 방법에 이르기까지 생태위해성평가에 대한 체계적인 방법들이 개발되었다 (Solomon and Sibley, 2002).

위해지수 방법

위해지수 방법은 잔류농약에 노출된 수생 종에 대한 위해성을 스크리닝 차원에서 평가한다. 호소 내 검출된 잔류농약의 농도를 각 수생 종에 대한 독성 참고치 (toxicant reference values; TRV)로 나누어서 산정하였다. 이는 초기 스크리닝 단계의 위해성평가로서, 각 농약별로 위해 지수는 다음과 같은 식 (1)에 의해 산출하였다 (Hela *et al.*, 2005).

$$RQ_i = \frac{\text{호소 내 잔류농약 오염도 } (\mu\text{g/L})}{\text{독성 참고치 } (\mu\text{g/L})} = \frac{MEC_i}{TRV_i} = \frac{MEC_i}{LC_{50} \text{ or } EC_{50}} \quad (1)$$

MEC_i: 호소 내 검출된 농약 (i)의 오염도 (Measured environmental concentration of pesticide i, $\mu\text{g/L}$)

TRV_i: 독성 참고치 (toxic reference value, $\mu\text{g/L}$, LC₅₀- half lethal concentration for the 50% of the population of the tested species or EC₅₀- effect concentration for the 50% of the population of the tested species)

복합적으로 존재하는 농약에 대한 위해지수는 개별 농약에 대한 위해지수를 합한 값 (RQ_m)으로, 다음과 같은 식 (2)에 의해 산정되었다.

HC₅: 5% 수생 종에 한해서 유해한 영향을 주는 농도 (Hazardous concentration for 5% of the species)

- m*: 수생 종의 수
- x_m*: Ln값으로 전환된 LC₅₀ or EC₅₀ 값들의 평균
- k_L*: 외삽 상수 (Extrapolation constants)
- s_m*: Ln값으로 전환된 LC₅₀ or EC₅₀ 값들의 표준편차

외삽 상수값은 Aldenberg 과 Slob (1993)에서 제시한 방법에 의해 50%와 95% 신뢰도 구간값을 모두 적용하여 산정하였다. 호소 수역 내 전체적인 수생 종들의 분포를 고려한 HC₅값에 근거하여 생태위해지수 (ecological risk quotient; ERQ)를 평가하였다. 이는 다음과 같은 식 (4)에 근거하여 호소 내 검출된 농약의 오염도 분포를 HC₅로 나누어서 산정하였다. 이러한 결과는 호소 수역 내 위해도 관리 및 환경 보호를 위한 정책을 결정하는 과정에서 유용한 정보를 제공한다.

$$ERQ = \frac{MEC}{HC_5} = \frac{MEC}{\exp(x_m - k_L s_m)} \quad (4)$$

호소 수역 내 존재하는 수생 종이 잔류농약의 노출로 인해 유해영향을 받을 확률 (Φ)을 산정하는 확률론적 생태위해성을 다음과 같은 식 (5)에 의해 평가하였다 (Steen *et al.*, 1999; Hela *et al.*, 2005; Qu *et al.*, 2011).

$$RQ_m = \sum_{i=1}^n RQ_i = \sum_{i=1}^n \frac{MEC_i}{TRV_i} \quad (2)$$

위 방법에 의한 생태위해성평가는 보수적인 방법으로서 많은 불확실성을 가지고 있고, 이러한 단점을 보완하기 위해서 확률론적인 방법을 적용 한다 (Hela *et al.*, 2005).

확률론적 방법

호소 수역 내 검출된 잔류농약의 농도분포와 수생 종들의 독성반응에 대한 분포 자료에 근거하여 확률론적 생태위해성 평가를 수행하였다 (Steen *et al.*, 1999; Hela *et al.*, 2005). 서로 다른 수생 종들의 독성 임계점 (endpoint)에 대한 값들의 분포는 로그-로지스틱 분포를 가정 한다 (Kooijman, 1987). 검출된 농약에 대한 다양한 수생 종들의 독성 참고치 (LC₅₀ or EC₅₀) 분포를 조사하기 위해 각 독성값의 평균과 표준편차를 이용하였다. 독성영향을 나타내는 분포에서 수생 종의 95%는 보호하고, 5%의 수생 종에 한해서만 유해한 영향을 주는 농도 (HC₅)를 다음과 같은 식 (3)에 의해 산정하였다 (Aldenberg and Slob, 1993; Steen *et al.*, 1999; Hela *et al.*, 2005; Qu *et al.*, 2011).

$$HC_5 = \exp(x_m - k_L s_m) \quad (3)$$

$$\phi = \left\{ 1 + \exp \left[\frac{x_m - \ln C}{k_L / \ln(95/5) s_m} \right] \right\}^{-1} \quad (5)$$

호소 수역 내 혼합된 성분으로 존재하는 잔류농약에 대한 확률론적 생태위해성은 위 식에서 평가한 개별 농약성분에 대한 생태위해성 확률(Φ)을 합한 값으로서, 다음과 같은 식 (6)에 의해 평가되었다 (Steen *et al.*, 1999).

$$\begin{aligned} & \phi[A_1 + A_2 + A_3 + \dots + A_n] \quad (6) \\ & = \sum_{i=1}^n \phi(A_i) - \sum_{i_1 < i_2} \phi(A_{i_1} A_{i_2}) + \dots + (-1)^{r+1} \sum_{i_1 < i_2 < \dots < i_r} \phi(A_{i_1} A_{i_2} \dots \\ & A_{i_r}) + \dots + (-1)^{n+1} \phi(A_1 + A_2 + \dots + A_n) \end{aligned}$$

결과 및 고찰

호소 내 농약 농도

농업용수를 공급하는 전국 호소 수역 50지점에서 농약 비성수기인 4월에는 전 지점에서 불검출 되었으며, 농약 성수기인 6월에는 살균제 4종 (isoprothiolane, iprobenfos, thifluzamide, iprodione), 살충제 2종 (diazinon, phosphamidone), 그리고 제초제 3종 (oxadiazon, mefenacet, pendimethalin)이 검출되었다. 이 중 isoprothiolane, oxadiazon, iprobenfos, 성분이

각각 45%, 27%, 8% 검출빈도를 보여주었고, 그 외 농약성분들의 검출빈도는 2~6%였다. 또한 농약 성수기인 9월 시기에도 마찬가지로 살균제 4종 (isoprothiolane, hexaconazole, iprobenfos, fthalide)와 제초제 2종 (oxadiazon, alachlor)이 검출되었으며, 특히 isoprothiolane, hexaconazole, iprobenfos, oxadiazon 성분은 검출빈도가 각각 76%, 45%, 20%, 10%로 조사되었고, 그 외 성분은 4~8%로 낮았다. 따라서, 본 연구에서 생태위해성평가를 위해 선정된 농약성분은 isoprothiolane, oxadiazon, iprobenfos, hexaconazole 총 4종으로서 시기별 검출수준, 검출빈도, 및 검출한계는 Table 1에 제시하였다. 동일한 지점에서 시기별로 다르게 검출되는 농약의 농도분포는 전혀 다른 생태 위해성 결과가 도출된다는 점을 감안하여 시기별로 오염수준을 조사하였다. 농약 성수기인 6월과 9월의 시기별로 검출된 4종 농약 성분의 검출빈도와 오염도는 다르게 조사되었다. Isoprothiolane 성분은 검출빈도가 가장 높았으며, 6월과 9월 성수기에는 45%에서 76%로 증가한 것으로 보아 지속적으로 검출율이 높은 농약성분임을 알 수 있다. Oxadiazon 성분은 6월에 27%에서 9월엔 10%로 감소하였고, 반대로 iprobenfos는 6월에는 8%에서 9월에는 20%로 검출빈도가 증가하는 경향을 보여주었다. Hexaconazole 성분은 6월에 검출되지 않

았으나, 9월에는 45%로 검출빈도가 현저하게 증가하였다. 호수 수역 내 4종에 대한 평균 검출빈도는 14~59%, 평균 농도는 0.17~0.99 µg/L, 최소 및 최대 농도 범위는 0.01~5.55 µg/L로 조사되었다. Oxadiazon과 iprobenfos 성분의 평균농도 수준이 isoprothiolane과 hexaconazole의 검출수준에 비해 약간 높았다.

수생 종의 독성값

대표적인 수생 종으로서 식물성플랑크톤으로 분류된 조류 (algae), 동물성플랑크톤으로 분류되는 큰물벼룩 (*Daphnia magna*), 어류로 분류된 잉어 (*Cyprinus carpio*), 무지개 송어 (Rainbow trout), 그리고 양서류인 Bog Frog (*Rana limnocharis*)를 선정하였다. 이러한 수생 종들은 지표수 수계에 일반적으로 분포하며, 미국 환경청 (US EPA)와 경제협력개발기구 (OECD)에서는 생태위해성평가를 수행하는 데 있어 적절한 종으로 알려져 있다. 각 수생 종의 독성값 (LC₅₀ or EC₅₀)은 가장 낮은 값을 적용하였고, 이러한 자료는 US EPA ECOTOX database, Tomlin 등이 저술한 The pesticides manual (2009), 그리고 Pesticide Action Network (PAN) pesticides database에 근거하였다 (Table 2).

Table 1. Detection (%), limit of detection (LOD), and pesticide residues in 50 agricultural lakes

Pesticides	LOD (µg/L)	June 2007			September 2007			Total (June + September) 2007		
		Detection (%)	Mean conc. (µg/L)	Min. ~ Max. (µg/L)	Detection (%)	Mean conc. (µg/L)	Min. ~ Max. (µg/L)	Detection (%)	Mean conc. (µg/L)	Min. ~ Max. (µg/L)
Isoprothiolane	0.01	45.00	0.09	0.03~.42	76.00	0.22	0.03~0.90	59.00	0.17	0.03~0.90
Oxadiazon	0.02	27.00	1.09	0.20~5.55	10.00	0.59	0.21~1.48	18.00	0.99	0.20~5.55
Iprobenfos	0.02	8.00	0.91	0.22~1.24	20.00	0.30	0.18~0.38	14.00	0.42	0.18~1.24
Hexaconazole	0.01	-	-	-	45.00	0.17	0.01~0.66	22.00	0.17	0.01~0.66

Table 2. Toxicity reference values (mg/L) for different aquatic species exposed to pesticide residues in 50 agricultural lakes

Pesticides	Phytoplankton	Zooplankton	Fishes		Amphibians
	Algae (72-96 h EC ₅₀)	<i>Daphnia magna</i> (48 h LC ₅₀)	<i>Cyprinus carpio</i> (48-96 h LC ₅₀)	Rainbow trout (48-96 h LC ₅₀)	<i>Rana limnocharis</i> Bog Frog (48 h LC ₅₀)
Isoprothiolane	4.58 ^a	19.00 ^a	11.40 ^a	6.80 ^a	7.79 ^b
Oxadiazon	0.004 ^c	2.40 ^b	3.20 ^b (Minnow carp)	1.20 ^a	2.50 ^b
Iprobenfos	6.05 ^a (<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>)	0.82 ^a (EC ₅₀)	18.20 ^a	16.50 ^b (Catfish)	6.31 ^b
Hexaconazole	1.7 ^c	2.90 ^a	5.94 ^a (Minnow carp)	3.40 ^a	6.35 ^c

^aPesticide Manual, 2009; ^bUS EPA, ECOTOX; ^cPesticide Action Network (PAN) Pesticides Database

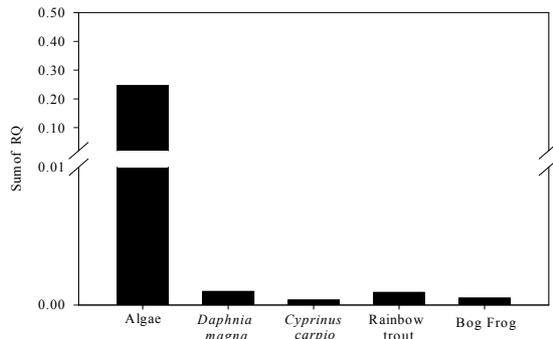


Fig. 1. Ecological risks based on risk quotient (RQ) method.

생태 위해성평가

농업용수를 공급하는 호수 수역 내 검출된 농약의 노출로 인한 다양한 수생 종들의 독성 참고치를 고려하여 평가한 RQ를 Fig. 1에서 제시하였다. 이러한 결과는 수생 종별로 위해성여부에 대한 1차적인 정보를 제공한다. 식물성 플랑크톤으로 분류한 조류에 대한 RQ는 0.25로서, 다른 수생 종에 비해 훨씬 높았다. 검출된 농약성분의 노출에 따른 각 수생 종의 RQ 범위는 $3.76 \times 10^{-4} \sim 2.47 \times 10^{-1}$ 으로 산정되었다. Sanchez-Bayo 등 (2002) 결과에 따르면, $RQ \geq 1.0$ 이면 높은 위해성 (high risk), $0.1 \leq RQ \leq 1.0$ 이면 중간 위해성 (medium risk), 그리고 $0.01 \leq RQ \leq 0.1$ 이면 낮은 위해성 (low risk)을 나타낸다. 이러한 근거에 따르면 본 연구에서 검출된 농약성분의 조류에 대한 위해성은 중간 위해성 수준으로, 다른 수생 종들에 대한 위해성은 낮은 위해성 수준에 해당하는 RQ값에도 훨씬 못 미치는 것으로 보아 위해 영향이 없는 것으로 평가되었다.

RQ 방법에 근거한 수생 종의 위해성 대비 개별 농약성분의 상대적인 기여도는 Fig. 2에서 제시하였고, 이는 생태 위해성을 증가시키는 농약 성분을 규명할 수 있는 자료를 제공한다. Oxadiazon과 iprobenfos 성분이 isoprothiolane과 hexaconazole에 비해 상대적으로 높은 위해 기여도를 나타내었다. 특히 oxadiazon은 조류, 어류, 그리고 양서류에 대한 위해 기여도가 현저하게 높았고, iprobenfos은 큰 물벼룩에 대해 위해성을 증가시키는 주 기여요인으로 작용하였다. 조류에 대한 위해성은 99% 이상이 제초제인 oxadiazon에 의해 유발되었는데, 조류의 주요 생화학 과정인 광합성 작용을 억제하는 등 다양한 독성영향을 유발하는 것으로 알려져 있다 (Hager and Refsell, 2008). 조류는 수 생태계의 생산자로서 산소 공급원이며, 먹이연쇄를 통한 소비자의 주요 영양원이다 (Parish, 1985). 어류인 잉어, 무지개 송어, 그리고 양서류인 Bog Frog (*Rana limnocharis*) 종에 대해서도 높은 위해성을 나타내는 농약성분이 oxadiazon으로 조사되었다. U.S. EPA 보고에 따르면 oxadiazon은 어류, 특히 무지개 송어에 대한 독성영향을 약간 높은 위해성 (slightly higher risk category)을 가진 성분으로 분류하고 있다. 또한 European food safety authority (EFSA)에서는 oxadiazon 성분이 조

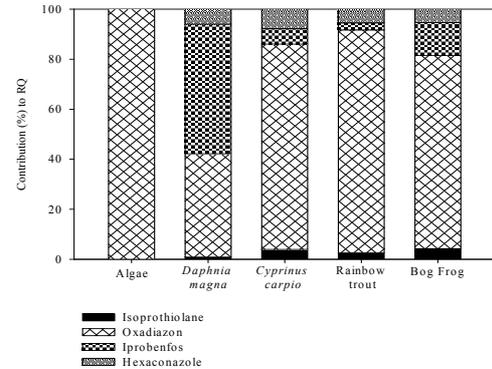


Fig. 2. Contribution of detected pesticides to total ecological risks.

류와 어류 생식독성에 강한 영향을 주는 것으로 보고되었다. Iprobenfos 성분은 수 생물 중 큰 물벼룩 중에서 0.5 mg/L의 가장 낮은 독성 농도, 즉 높은 독성영향을 보고하였다 (Kegley *et al.*, 2008). Isoprothiolane과 hexaconazole에 대한 수생 종의 위해 기여도는 oxadiazon과 iprobenfos에 비해 상대적으로 크지 않았다. Park 등 (2008) 결과에 의하면, 가장 민감한 독성영향을 나타내는 조류 종인 *pseudokirchneriella subcapitata*에 대한 72시간 EC_{50} 값은 5.87 mg/L으로 butachlor, molinate에 비해 비교적 독성영향이 낮은 수준이다. Isoprothiolane은 벼 재배용 살균제로 다량 사용되고, 전체 출하량 중 51%를 차지하여 (한국작물보호협회, 2010), 이러한 성분이 지표수인 강, 호수를 통해 유출될 가능성이 높은 것으로 보고되고 있지만 (Lee, 2010), 수생 종에 대한 독성영향은 그리 크지 않은 것으로 조사되었다. 국내 주요 하천수계에서도 마찬가지로 isoprothiolane 성분에 대한 검출빈도는 67.5%로 높았지만, 수생 종에 대한 위해 기여도는 조류는 0.1% 이하, 물벼룩은 0.05% 이하, 어류는 0.2% 이하로 조사되었다 (Lee *et al.* 2011). Hexaconazole 또한 조류, 물벼룩, 그리고 어류에 대한 위해 기여도는 각각 0.03%, 0.1% 이하, 그리고 0.2% 이하로 나타났다 (Lee *et al.*, 2011).

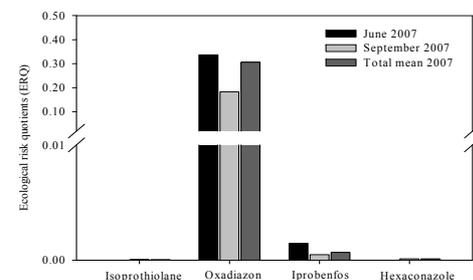


Fig. 3. Ecological risks quotient (ERQ) of each pesticide based on HC5 data.

농업용수를 공급하는 호수 수역 내 검출된 농약성분에 대한 결합된 생태위해성 (combined ecological risk) 을 평가하기 위해 수생 종들의 독성 참고치를 로그-로지스틱 분포로 가정하였고, 농약성분별 독성참고치의 수, 평균, 그리고 표준편차에 대한

변수들을 바탕으로 HC₅를 산정하였다 (Table 3). HC₅에 대한

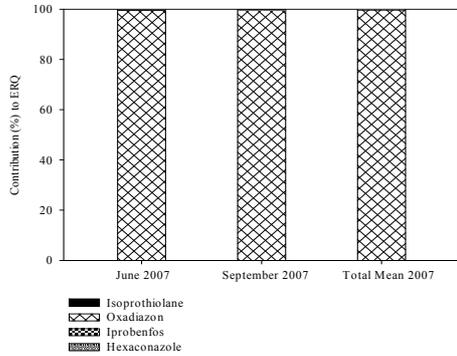


Fig. 4. Temporal changes of proportion of each pesticide to ecological risk.

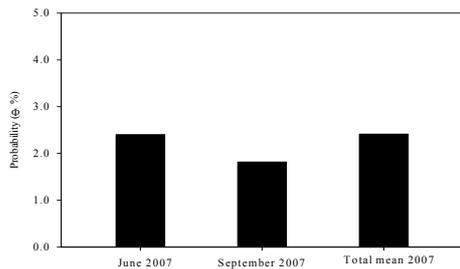


Fig. 5. Combined ecological risk of pesticides in agricultural lake.

50% 신뢰 구간값은 $3.22 \times 10^{-3} \sim 3.24 \text{ mg/L}$ 와 95% 신뢰 구간값은 $1.87 \times 10^{-6} \sim 0.79 \text{ mg/L}$ 였다. Oxadiazon 성분의 HC₅값이 가장 낮은 값을 보여주었고, iprobenfos 성분 또한 isoprothiolane과 hexaconazole에 비해 낮은 HC₅값을 나타내었다. 이는 호수 내 oxadiazon과 iprobenfos 노출에 대한 수생 종들의 위해성이 높을 가능성이 있는 것으로 판단된다. 로그-로지스틱 분포를 가정한 HC₅ 자료에 근거하여 호수 수역 내 검출된 농약성분의 농도 분포를 HC₅로 나누어서 산출한 생태위해지수 (ERQ)를 Fig. 3.에 제시하였다. 총 4종의 농약성분에 대한 ERQ를 살펴보면, oxadiazon 성분이 모든 시점에서 0.18~0.33의 ERQ값을 나타내어 중간위해성 수준으로 평가되었으며, 그 외 성분들의 ERQ 범위는 $6.65 \times 10^{-5} \sim 1.46 \times 10^{-3}$ 으로 낮은 위해성 수준인 0.01보다 훨씬 낮은 값을 보여주었다. 이는 호수 수역 내 검출된 농약성분의 농도가 HC₅값을 초과하지 않았고, 따라서 본 연구에서 선정한 수생 종에 대한 위해가능성은 없었지만, oxadiazon 성분에 대한 호수 수역 내 지속적인 모니터링을

통해 관리가 요구되는 물질로 판단된다. 확률론적으로 결합된 생태 위해성에 대한 개별 농약성분 기여도를 시간적인 변이에 따라 조사하였다 (Fig. 4.) 6월과 9월 시기에 관계없이 oxadiazon 성분이 99% 이상의 생태 위해 기여도를 보여주었다. 2007년 호수 수역 내 평균적으로 ERQ에 대한 성분별 기여도는 oxadiazon (99.6%) > iprobenfos (0.31%) > hexaconazole (0.04%) > isoprothiolane (0.02%)로 조사되었다. 최종적으로 개별농약이 독립적으로 존재하는 것이 아닌 호수 수역 내 혼합된 형태로 존재하였을 경우, 수생 종에 대한 위해확률을 Fig. 5.에 제시하였다. 수생 종이 위해 영향을 받을 확률은 6월 2.40%, 9월 1.82%, 2007년 총 평균 2.41%로 평가되었다. 2007년 4종 농약성분이 호수 수역 내 살포되었을 경우, 수생 종에 대한 위해성은 수생태계를 보호하기 위해 U.S. EPA Office of Water and the Dutch National Institute of Public Health and the Environment에서 설정한 허용 가능한 5% 기준을 초과하지 않은 것으로 평가되었다 (Steen *et al.*, 1999). 그러나, 농약성분이 HC₅값에 비해 낮은 농도로 검출되었다고 하더라도, 혼합된 농약성분 노출에 따른 수생 종들의 결합된 생태위해성에 대한 확률론적인 평가는 반드시 필요하다. Oxadiazon의 경우, HC₅값에 비해 훨씬 낮은 농도로 검출되었지만, 조류에 대해서는 중간 위해성 수준으로 평가되었고, 이에 따라 조류를 먹이 공급원으로 살아가는 다른 수생 종들은 먹이사슬을 통한 위해영향 가능성을 배제할 수 없다. 또한, 우기와 갈수기의 환경적인 요인에 의해 농약성분의 농도가 다를 수 있다 (Qu *et al.*, 2011). 호수 수량이 적은 갈수기에는 검출된 농약성분의 농도가 높아서 우기에 비해 상대적으로 위해 가능성이 커질 수 있을 것으로 판단된다. 호수 수역 내 결합된 생태위해성평가는 수역 관리를 위한 정책결정과정에 있어서 생태계에 위해영향을 주는 농약성분의 규명과 우선순위를 정하는 위한 필수적인 과정으로 판단된다. 그러나, 본 연구에서 호수 수역 내 수생 종에 대한 위해성평가를 수행하는 데는 몇 가지 제한점들이 있다. 첫째, 검출빈도가 비교적 높은 농약 4종에 대해서만 위해평가를 수행하였기 때문에, 실제적인 위해성에 비해 과소평가될 가능성도 있다. 호수 수역 내 검출될 가능성이 있는 다양한 유해물질을 고려한 신뢰성 있는 생태위해성평가가 수행되어야 할 것으로 판단된다. 또한, 호수 수역 내 농약을 비롯한 타 유해물질의 시·공간적으로 충분한 모니터링 자료를 축적하여 생태위해성을 평가한다면, 호수 수역의 수 생태계의 위해 관리를 위한 신뢰성있고 과학적인 정보를 제공할 수 있을 것으로 판단된다. 둘째, 급성독성자료에만 국한하여 생태 위해성을 평가하였고, 무관찰영향농도 (NOEC)와 같은 만성독성자료는 고려하지 못한 점이다. 이러한 만성독성자료와 더불어 국내 호수 수역 내 고유종에 대한 독성자료가 요구된다.

Table 3. Parameters for HC₅ calculations for pesticide residue in agricultural lake

Pesticides	X_m (mg/L)	S_m (mg/L)	m	k_L		HC ₅ (mg/L)	
				50%	95%	50%	95%
Isoprothiolane	2.17	0.54	5	1.85	4.47	3.24	0.79
Oxadiazole	1.13	0.76	5	1.85	4.47	3.22×10^{-3}	1.87×10^{-6}
Iprobenfos	1.83	1.25	5	1.85	4.47	0.62	0.02
Hexaconazole	1.29	0.54	5	1.85	4.47	1.33	0.32

요 약

국내 호소 수역 50지점에서 검출빈도가 비교적 높은 4종의 농약성분에 대해 성수기와 비성수기를 구분하여 오염도를 조사하였고, 위해지수방법과 확률론적인 방법을 적용하여 조류, 물벼룩, 어류, 양서류 등의 수생 종들에 대한 생태위해성 평가를 수행하였다. 조류 중에 대해서는 중간 위해성 수준으로, 그 외 다른 수생 종들의 위해성은 낮은 위해성 기준에 비해 훨씬 낮게 산정되어 위해성이 없는 것으로 평가되었다. 조류 중에 대한 위해성은 주로 제초제인 oxadiazon 성분에 기인하였고, 어류 및 양서류에서도 높은 위해 기여도를 보여주었다. HC₅값을 적용한 생태위해지수 또한 oxadiazon 성분에서만 중간 위해성 수준이었고, 이 성분이 수생 종에 위해영향을 주는 주 기여요인으로 조사되었다. 각 농약성분의 농도가 HC₅값에 비해 낮은 수준으로 검출되었고, 혼합된 형태의 농약성분에 대한 결합된 생태위해확률 또한 허용기준인 5% 이하로서 생태위해성이 없는 것으로 평가되었다. 결론적으로, 농업용수를 공급하는 전국 호소 수역의 관리를 위해서는 주기적인 생태위해성평가가 필요하며, 급성독성과 노출량을 비교하는 위해지수와 확률론적 기법은 기초 위해성평가이며, 우리나라 고유 생물 종을 이용한 위해성평가, 만성독성, 환경 중 거동, 환경 요인 등을 모두 고려한 보다 높은 단계의 위해성평가 기법 연구가 반드시 필요할 것으로 사료된다.

감사의 글

This study was supported by 2011 Post Doctoral Course Program of National Academy of Agricultural Science, Rural Development Administration, Republic of Korea.

참고문헌

- Aldenberg, T., Slob, W., 1993. Confidence limits for hazardous concentrations based on logistically distributed NOEC toxicity data, *Ecotoxicol. Environ. Safety* 25, 48-63.
- Chatterjee R., 2008. Pesticide triggers a food chain cascade, *Environ. Sci. Technol.* 15, 8993.
- Hager, A.G., Refsell, D., 2008. Toxicity of herbicide, in: Illinois agricultural pest management handbook, pp. 267-270.
- Hela, D.G., Lambropoulou, D.A., Konstantinou, I.K., Albanis, T.A., 2005. Environmental monitoring and ecological risk assessment for pesticide contamination and effects in lake Pamvotis, Northwestern Greece, *Environ. Toxicol. Chem.* 24, 1548-1556.
- Kooijman, S.A.L.M., 1987. A safety factor for LC(50) values allowing for differences in sensitivity among species. *Wat. Res.* 21, 269-276.
- Lee, J.H., Park, B.J., Kim, J.K., Kim, W.I., Hong, S.M. Im, G.J., Hong, M.K. 2011. Risk assessment for aquatic organisms of pesticides detected in water phase of six major rivers in Korea. *Korean J. Pesti. Sci.* 15, 48-54.
- Lee, K.S., 2011. Behavior of pesticides in soil. *Korean J. Pesti. Sci.* 14, 303-317.
- Park, Y.K., Kim, B.S., Bae, C.H., Kim, Y.S., Park, K.H., Lee, J.B., Shin, J.S., Hong, S.S., Lee, K.S., Lee, J.J. 2008. A comparison of sensitivity of four freshwater algae to five pesticides. *Korean J. Pesti. Sci.* 12, 50-56.
- Parish, P.R. (1985). Acute toxicity tests. In: Fundamentals of Aquatic Toxicology, G.M., Rand and S.R., Petrocelli, (Eds.), Hemisphere Publishing Corporation, N. York, pp.31-57.
- Qu, C.S., Chen, W., Bi, J., Huang, L., Li, F.Y., 2011. Ecological risk assessment of pesticide residues in Taihu lake wetland China. *Ecol. Model.* 222, 287-292.
- Sanchez-Bayo, F., Baskaran, S., Kennedy, I.R., 2002. Ecological relative risk (EcoRR): another approach for risk assessment of pesticides in agriculture. *Agric. Ecosyst. Environ.* 91, 37-57.
- Schriever, C.A., Liess, M., 2007. Mapping ecological risk of agricultural pesticide runoff, *Sci. Total Environ.* 384, 264-279.
- Slater, D., Jones, H., 1999. Environmental risk assessment and the environment agency, *J. Hazard. Mater.* 65, 77-91.
- Solomon, K.R., Sibley, P., 2002. New concepts in ecological risk assessment: where do we go from here?, *Mar. Pollut. Bull.* 44, 279-285.
- Steen, R.J.C.A., Leonards, P.E.G., Brinkman, U.A.T., Barcelo, D., Tronczynski, J., Albanis, T.A., Cofino W.P., 1999. Ecological risk assessment of agrochemicals in European estuaries, *Environ. Toxicol. Chem.* 18, 1574-1581.
- U.S. Environmental Protection Agency, 1992. Framework for ecological risk assessment, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/630/R-92/001.
- Van der Werf, H.M.G., 1996. Assessing the impact of pesticides on the environment, *Agric. Ecosyst. Environ.* 60, 81-96.
- Van Straalen, N.M., Denneman, C.A.J., 1989. Ecotoxicological evaluation of soil-quality criteria, *Ecotoxicol. Environ. Safety* 18, 241-251.
- Wang, B., Yu, G., Huang, J., Hu, H., 2008. Development of species sensitivity distributions and estimation of HC₅ of organochlorine pesticides with five statistical approaches, *Ecotoxicol.* 17, 716-724.
- Warren, N., Allan, I.J., Carter, J.E., House, W.A., Parker, A., 2003. Pesticides and other micro-organic contaminants in freshwater sedimentary environments -A review, *Appl. Geochem.* 18, 159-194.