Korean Journal of Environmental Agriculture

Korean J Environ Agric. 2017;36(4):230-240. Korean
Published online 2017 November 27. https://doi.org/10.5338/KJEA.2017.36.4.38

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

Research Article

Open Access

# 2002년 금강, 만경-동진강 하천수 중 잔류농약의 연간 검출 양상

김찬섭*, 이희동, 임양빈, 손경애

농촌진흥청 국립농업과학원 농산물안전성부 농자재평가과

## Temporal Patterns of Pesticide Residues in the Keum, Mangyung and Dongjin Rivers in 2002

Chan-sub Kim*, Hee-Dong Lee, Yang-Bin Ihm and Kyeong-Ae Son (Agromaterial Assessment Division, Department of Agro-food Safety & Crop Protection, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Wanju 55365, Korea)

Received: 17 November 2017/ Revised: 24 November 2017/ Accepted: 26 November 2017



**ORCID**

Chan-sub Kim

http://orcid.org/0000-0003-2157-7311

### Abstract

**BACKGROUND:** To evaluate residues of environmentally concerned pesticides in water system, this monitoring was conducted over three rivers. The residual characteristics and discharging condition of these residues on water system was investigated.

**METHODS AND RESULTS:** Total twenty nine sampling sites were selected through main streams and branch streams of Keum, Mangyung and Dongjin rivers, and the water samples from them were regularly collected one month interval, especially biweekly from May to August in 2002. Of the pesticides monitored, six fungicides which include hexaconazole, isoprothiolane and iprobenfos were detected with frequencies of 0.3-50.9% and in their residue level of 0.1-4.7 μg/L. Sixteen insecticides which include nine organophosphoruses, three carbamates, endosulfan, cypermethrin, buprofezin and fipronil were detected with frequencies of 0.3-32.5% and in their residue level of 0.01-2.8 μg/L. Nine herbicides which include alachlor molinate, anilofos, butachlor, dimepiperate, metolachlor, oxadiazon, pretilachlor and thiobencarb were detected with frequencies of 0.8-22.9% and in their residue level of 0.01-9.07 μg/L.

**CONCLUSION:** Detection frequencies and residue levels of insecticides and herbicides were the highest in waters sampled in May and June. Almost pesticides detected were for the paddy rice and their residue levels were very low to compare with standard values.

**Key words:** Monitoring, Paddy rice, Pesticide residues, River water

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

## 서 론

농약 살포는 작물을 가해하는 병, 해충, 잡초를 방제함으로써 높은 생산성과 품질 유지를 가능하게 한다(Masiá *et al.*, 2015). 반면에 화학물질은 살포 후에 유출, 폭우에 의한 유실 및 농경지로부터의 배수 등에 의해 물 환경에 도달할 가능성이 높아 수계는 오염에 매우 취약하다(Ccanccapa, *et al.*, 2016b; Konstantinou *et al.*, 2006). 따라서 농약은 사용을 위한 등록과정에서 사람과 환경에 대한 영향에 대하여 다양한 평가를 거치게 된다. 그 중 환경에 대해서는 토양, 수계 및 대기오염 평가측면에서 각 매체에 대한 농도를 계산하고 서식생물에 대한 독성과 비교하여 위해성평가를 거쳐 안전할 것이라고 판단된 농약만을 사용하고 있다. 그리고 등록 후 사용단계에서 각 매체에 대한 잔류조사와 서식생물에 대한 영향조사를 실시하여 환경 중 노출농도에 대한 산출과 위해성 판단이 적절하였는지를 확인하여 농약관리정책에 반영할 필요가 있다.

근래 국외에서 실시된 잔류조사 보고는 잔류수준 자체보다는 서식생물에 대한 위해성평가에 중점을 두는 경향이 강해지고 있으나(Lee *et al.*, 2011; Papadakis *et al.*, 2015a and 2015b: Ccanccapa, *et al.*, 2016b), 잔류수준의 계절적 변동, 다른 수계와의 비교, 검출양상의 변화 등에 집중하고 있는 것이 주류라고 할 수 있다(Konstantinou *et al.*, 2006; Masiá *et al.*, 2013 and 2015; Ccanccapa, *et al.*, 2016a). 국내에서는 1970년대부터 농경지토양(Park & Park, 1980; Park & Ma, 1982; Choi *et al.*, 2011), 농업용수(Park & Hwang, 1982; Lee *et al.*, 1985), 하천수계(Lee *et al.*, 1983 and 1984; You & Park, 1984, Park *et al.*, 1996), 연안 해역(Lee *et al.*, 1976; Yu *et al.*, 2002) 등에 대하여 토양, 물뿐 아니라 저니토(Lee *et al.*, 1976; Park & Hwang, 1982; Suh *et al.*, 1986)와 서식생물(Lee *et al.*, 1976; Park & Hwang, 1982; Choi *et al.*, 2011)에 대하여 잔류조사를 실시한 바 있다. 그 중 하천수계에 대해서는 주로 농촌진흥청 산하 농약연구소(Lee *et al.*, 1983 and 1984), 농업과학기술원, 농업과학원에서 조사를 실시하였다. 국내에서 실시한 잔류조사는 농약을 많이 쓰는 시기와 적게 쓰는 시기로 구분하여 2-3 시기에 한정하여 조사한 자료가 대부분이었다. 6-8월 사이에 시료를 채취하는 것은 주요 농약의 노출 양상을 파악함에 있어 노력에 비해 매우 효율적인 조사방법이라고 할 수 있으나 연중 농약의 노출 정도 전체를 파악할 수는 없었다.

한 해 동안 집중적으로 잔류조사를 실시함으로써 전체적인 노출규모와 시기별로 주목하여 관리할 필요가 있는 농약성분을 파악하기 위하여 2002년에 금강, 만경강 및 동진강 본류 및 지천을 대상으로 3-11월까지 잔류조사를 실시하여 주로 검출되는 농약에 대하여 정점농도와 시기별 최대농도 등을 구하고자 하였다. 이 후에는 각 농약의 사용시기와 사용량 및 영농형태를 고려하여 지천과 본류 유역별 유입 기여도를 평가하고 일별 강수량 자료와 수계 유역별 월별 수문자료를 입수하여 시기별 잔류농약의 유출량의 계량화를 시도하고자 한다. 본 조사연구의 결과를 농약의 이화학성과 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

### 시료채취

채수지점은 금강 16지점, 만경강 7지점, 동진강 6지점으로 모두 29지점이었으며, 시료채취는 월 평균 1회 실시하였는데 농약 사용 성수기에 해당하는 5～8월 사이에는 월 2회씩 채취하였다. 채취시료의 대표성을 확보하기 위하여 가능한 경우에는 교량이나 보 등을 이용하여 수계의 중심에서 중층의 시료를 입구의 개폐장치가 달린 채수기를 이용하여 매번 동일한 방법에 의하여 물 시료를 채취하였으며, 채수 후 1일 이내에 실험실로 운반하여 분배 추출하였다.

금강 본류 채취지점은 최상류인 용포교(전북 무주군 무주

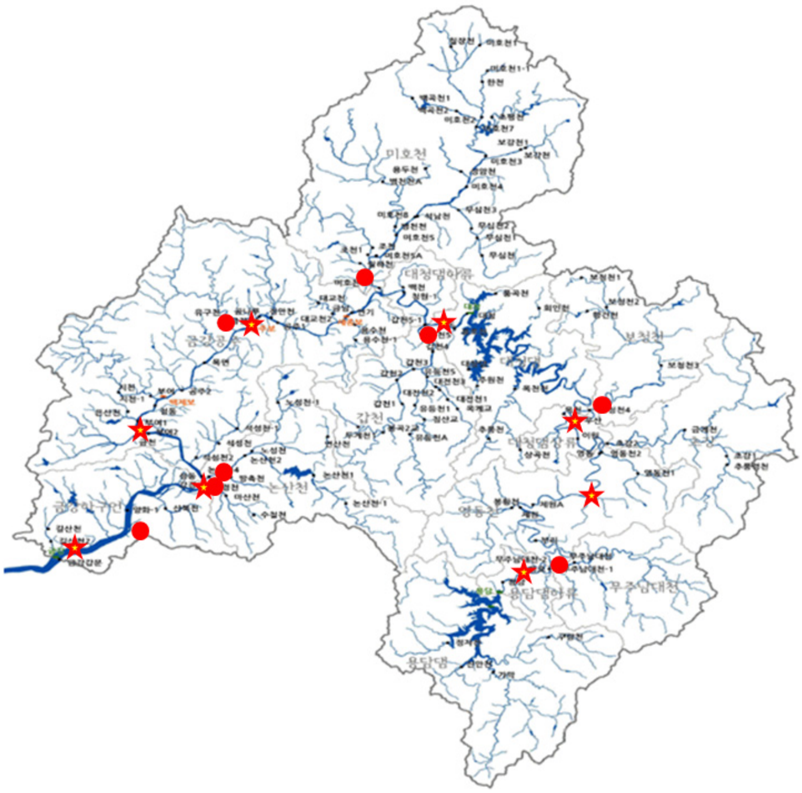

Fig. 1. Map of sampling sites for monitoring of pesticide residues in Keum rivers; asterik is station of main stream, circle station of branch stream.

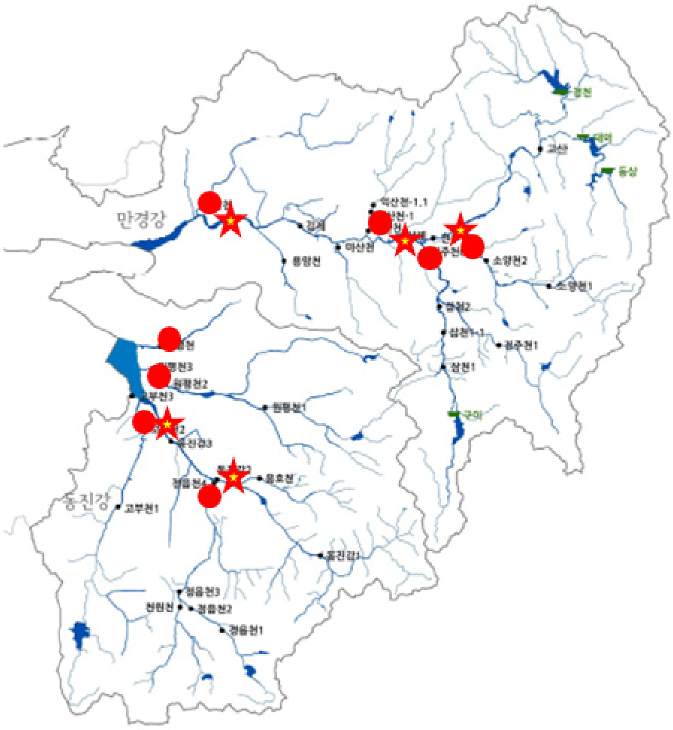


Fig. 2. Map of sampling sites for monitoring of pesticide residues in Mangyung and Dongjin rivers; asterik is station of main stream, circle station of branch stream.

읍 용포리)부터 호탄교(충북 영동군 양산면 호탄리), 보청천 합류지점 상류(충북 옥천군 청성면 고당리), 대청댐 밑(대전 대덕구 신탄진동), 공주대교(충남 공주시 신관동), 구백제교(충남 부여군 규암면 외리), 황산대교(충남 논산시 강경읍 대흥리)를 거쳐 금강대교(전북 군산시 나포면 서포리)까지 8개소였다. 지천의 채수지점은 금강본류와 합류점 직전 상류로 정하였는데 남대천은 무주교(전북 무주군 무주읍 읍내리), 보청천은 원당교(충북 옥천군 청성면 고당리), 갑천은 불무교(대전시 대덕구 문평동), 미호천은 충남 연기군 동면 합강리, 유구천은 동대교(충남 공주시 우성면 동대리), 강경천은 하강경교(충남 논산시 채운면 장화리), 논산천은 강경대교(충남 논산시 채운면 장화리), 부곡천은 난포교(전북 익산시 용안면, 난포리)였다(Fig. 1).

만경강 본류의 강물시료는 고산천의 보(전북 완주군 봉동읍 고천리 19), 삼례교(전북 전주시 덕진구 화전동), 백구 제수문(전북 익산시 석탄동)에서 채취하였고, 지천의 채수지점은 소양천의 보(전북 전주시 덕진구 호성동 801), 전주천의 보(전북 전주시 덕진구 고랑동 1150), 익산천의 본류 합류점, 탑천의 탑교(전북 군산시 대야면 접산리)를 선정하였는데 탑천은 만경강의 제수문 하류지역에서 합류된다. 동진강 본류 채취지점은 동진강 상류인 신태인대교(전북 정읍시 신태인읍 신용리)와 군포교(전북 김제시 부량면 옥정리)였고, 지천의 강물시료는 정읍천의 만석대교(전북 정읍시 신태인읍 신용리), 고부천의 팔왕교(전북 부안군 동진면 하장리), 원평천의 죽산교(전북 김제시 죽산면 죽산리), 신평천의 수교(전북 김제시 죽산면 종신리)에서 채취하였는데 고부천과 원평천, 신평천은 동진강 본류의 마지막 제수문의 하류에서 합류된다 (Fig. 2).

## 대상농약

대상농약으로는 생태계 영향 등 환경 잔류문제로 관심의 대상이 되고 있는 농약성분 및 대사물을 분석성분으로 선정하였다. World Wildlife Fund (WWF) 지정 내분비계 장애 추정농약 성분 등과 80-90년대에 실시한 하천수 대상 농약잔류량 조사(Lee *et al.*, 1983 and 1984; You & Park, 1984, Park *et al.*, 1996) 시에 국내에서 검출된 바 있는 성분들 포함하여 전체 186성분이었다.

## 시료추출

Kim 등(2010)의 토양 분석법을 물시료 특성에 맞게 변형하여 시료 추출에 적용하였다. 물 시료 500 mL를 취하여 (부유물이 많은 경우에는 Whatman No. 6 여지를 이용하여 감압여과한 후 여지에 흡착된 농약을 회수하기 위하여 acetone으로 세척하여 여액과 합하여) 분액여두로 옮겨 포화식염수 50 mL를 넣어주고 dichloromethane 50 mL를 가하여 격렬하게 흔들어 준 후 dichloromethane 층을 취하였다. 이 과정을 한 번 더 반복하여 유기용매층을 합한 후 anhydrous sodium sulfate 층을 통과시켜 탈수하여 감압상태에서 농축하였다. 농축잔류물을 hexane/acetone (9/1, v/v) 용액에 녹여 GLC 분석용 시료액으로 하였다.

Carbendazim 등 HPLC 분석용 시료는 물 시료를 여과 후, 미리 세정 및 활성화시킨 Supelco사의 Supelclean C18

Table 1. GLC conditions for pesticide residue analysis

| | | | |
|---|---|---|---|
| Gas chromatograph: | HP 5890 series Ⅱplus with 7673 auto-sampler | | |
| Detector: | ECD (Electron capture detector)<br>NPD (Nitrogen phosphorus detector) | | |
| Capillary Column: | Guard column, 10 m × 0.25 mm ID and<br>DB-5, 30 m × 0.25 mm ID (film thickness 0.25 μm) | | |
| Temperature: | Detector ECD | 300℃ | |
| | NPD | 270℃ | |
| | Injection port | 230℃ | |
| | Column oven | 60℃ (2min) — 20℃/min → 120℃<br>— 5℃/min → 270℃ (15 min) | |
| Flow: | Carrier | Helium | 30cm/sec |
| | Fuel (NPD) | Hydrogen | 3.5 mL/min |
| | | Air | 100 mL/min |
| | Make-up ECD | Nitrogen | 60 mL/min |
| | NPD | Nitrogen | 30 mL/min |
| Sampling mode: | Splitless (purge on: 1min after injection) | | |
| Sample volume: | ECD 1 μL<br>NPD 2 μL | | |

Table 2. HPLC conditions for carbendazim, imidacloprid and acetamiprid residue analysis

| | |
|---|---|
| HPLC: | HP 1100 series with auto-sampler |
| Column: | C18 column (HP Zorbax XDB18, 4.6 mm×25 cm) |
| Detector: | Diode-array detector, 246, 278, 285 nm |
| Mobile phase: | $CH_3CN$/methanol/0.02 M potassium phosphate buffer (pH 7.0) (17/8/75) |
| Flow rate: | 1 mL/min |
| Injection volume: | 20 μL |

Table 3. Summary of some fungicide residues in river waters

| Pesticide | No. of samples detected | Main season detected (month) | Concentration (μg/L) | | | | Standard (μg/L) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | in positive samples | | | Average of total samples | |
| | | | Range | Average | Median | | |
| Carbendazim | 7 | 7～8 | 0.5～7.7 | 1.6 | 0.6 | 0.031 | 200[a)] |
| Vinclozolin | 1 | 8 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.0006 | - |
| Hexaconazole | 30 | 7～10 | 0.1～2.9 | 0.6 | 0.3 | 0.045 | - |
| Iprobenfos | 108 | 6～8 | 0.1～4.3 | 0.3 | 0.2 | 0.096 | 5[b)] |
| Isoprothiolane | 191 | 5～10 | 0.3～4.7 | 0.9 | 0.6 | 0.475 | 40[b)] |
| Edifenphos | 10 | 7～8 | 0.1～0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.003 | 6[c)] |

[a)]Australia, drinking water standards, [b)]Japan, drinking water standards [c)]Japan, guideline value for environmental assessment.

1 g이 충전된 고상추출 카트리지에 흡입 통과시켰다. 흡착이 완료된 후 acetonitrile 5 mL로 용출하여 분석 시료액으로 사용하였다.

### 기기분석

GLC 분석을 위한 가스크로마토그래프의 조작조건은 Table 1과 같았으며(Kim *et al*., 2010), GC/MS 분석에는 Finnigan의 GCQ를 이용하였는데 조작조건은 GLC 분석조건과 유사하였고, HPLC 분석조건은 Table 2와과 같았다.

## 결과 및 고찰

### 살균제

3월부터 11월 초 채취 강물 중 살균제 성분의 잔류양상은 Table 3 및 Fig. 3과 같았다. 검출성분은 WWF 지정 내분비계장애추정물질인 carbendazim과 vinclozolin, 일본의 내분비계장애추정물질 목록에 들어있는 hexaconazole 및 도열병약인 iprobenfos과 isoprothiolane, edifenphos 등이었다.

Carbendazim은 살균제의 유효성분이면서 benomyl과

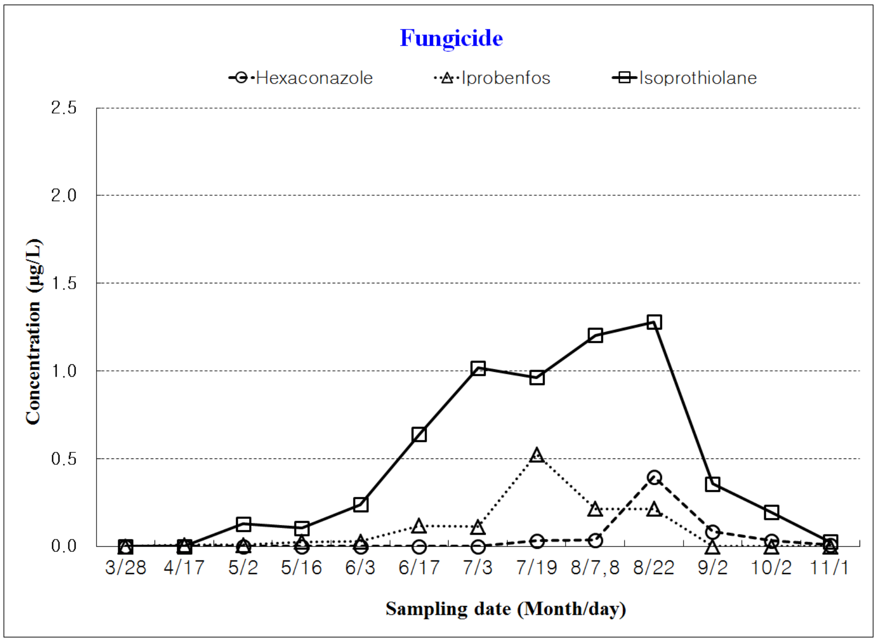


Fig. 3. Seasonal changes of some fungicide residue levels in river waters.

thiophanate-methyl의 대사물이기도 하다. 그리고 토양 중에서 benomyl이 carbendazim으로 전환되는 속도는 1일 이내, thiophanate-methyl은 10일 내외로 상당히 빠르므로(Pesticide manual, 2012) benomyl에 대한 잔류평가는 carbendazim을 분석하여 실시하였다. 전체시료 376점 중 1.9%에 해당하는 7점에서 0.5 μg/L 이상으로 검출되어 최근 5년간 매년 출하량 평균 800 MT(농약연보, 20003)에 비하면 검출빈도는 그리 높지 않은 수준이었다. 검출시료 중 평균잔류농도는 1.6 μg/L이었고, 금강 최상류에서 11월 1일 채취 시료의 7.7 μg/L를 제외하면 0.5-0.8 μg/L 수준으로 최 등이 1998년에 56개 지점에서 하천수와 지하수, 수돗물 등을 채취하여 분석한 결과와 비슷한 양상이었다(4월에 하천수와 제주도 해안 용천수 각각 1점에서 0.8 μg/L 및 0.9 μg/L로 검출되었고 8월에는 하천수 1점에서 0.6 μg/L의 농도로 검출)(농업과학기술원 작물보호부 시험연구보고서, 1998). 이러한 검출농도 수준은 호주의 음용수기준치 200 μg/L에 비하면 1/7000 수준에 불과하였다. 스페인의 Catalonia 지방의 하천에서는 2011년에 0.0108-0.6974 μg/L로 21% 시료에서 검출(Masiá, A *et al.*, 2015), 스페인 동부지역 두 하천에서는 2010-2013년에 연도별로 0-25% 시료에서 중앙값 0.0020-0.0063 μg/L로 검출(Ccanccapa *et al.*, 2016a), 스페인 남부지역의 Gadalquivir강에서는 2011년에 0.0006-0.0114 μg/L로 17% 시료에서 검출(Masiá, A *et al.*, 2013), 그리스의 Ebro강에서는 2011년에 0.00004-0.0116 μg/L로 17% 시료에서 검출(Ccanccapa *et al.*, 2016b) 되었다고 보고된 바 있다.

Vinclozolin은 전체 시료 376점 중 만경강 지류인 탑천에서 8월 22일에 채취한 시료에서 유일하게 0.2 μg/L의 농도로 검출되었다. Vinclozolin의 검출빈도가 낮은 것은 최근 5년간의 평균출하량이 매년 3 MT에 못 미칠 정도로 사용량이 많지 않고(농약연보, 20003), 적용작물이 주로 시설채소이므로 일반 밭이나 과원에서는 거의 사용되지 않았기 때문이라 생각된다(농약사용지침서, 2002). 최 등이 1992년에 실시한 하천수 잔류조사 전체 시료에서도 검출한계(0.06 μg/L) 미만이었다(농약연구소 시험연구보고서, 1992).

Hexaconazole은 주로 8월말과 9월초 사이에 전체 29개의 시료채취지점 중 12개소에서 검출되었으며 최고검출농도는 2.9 μg/L이었는데 수계별로는 동진강 수계에서 20점이 검출되어 전체 검출점수의 2/3를 차지하였다. 박 등(국립농업과학기술원 연구보고서, 1998)의 하천수 잔류조사에서는 hexaconazole이 8월에 단 한 곳에서만 검출되었는데 이는 사용 시기, 지역 및 병 발생 상황과 관련이 있을 것으로 생각되었다.

도열병 방제약인 isoprothiolane과 iprobenfos, edifenfos는 검출양상이 대체로 유사하여 사용시기인 7~8월에 각각 4.7, 4.3 및 0.2 μg/L의 최고농도를 나타내었으며, 전 기간의 검출점수는 각각 191, 108 및 10점이었다. 사용량을 2001년 출하량과 비교하여 보면 iprobenfos 1,230 MT, isoprothiolane 550 MT 및 edifenfos 110 MT 순서였으나(농약연보, 2003), 상대적으로 잔류성이 긴 isoprothiolane의 검출빈도와 평균검출농도가 다른 두 농약에 비하여 높게 나타났다(Pesticide manual, 2012). Isoprothiolane의 최고잔류농도는 4.7 μg/L와 전 기간 평균 0.475 μg/L로 Lee 등(1984)이 1983년에 농약 오염 우려 하천 및 철새 도래지 등 12개 지점에서 2개월 간격으로 6회 채수하여 조사한 8월 평균농도 0.96 μg/L와 전 기간 평균농도 0.281 μg/L, 최 등(농약연구소 시험연구보고서, 1992)의 6, 8월 하천수 시료의 검출범위 0.2-2.8 μg/L 및 박 등(농업과학기술원 연구보고서, 1998)의 6, 8월 하천수 시료의 검출범위 0.3-11.0 μg/L와 비슷한 수준이었다. 잔류조사가 실

**Table 4. Summary of some insecticide residues in river waters**

| Pesticide | No. of samples detected | Main period detected (month) | Concentration (μg/L) | | | | Standard (μg/L) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | in positive samples | | | Average of total samples | |
| | | | Range | Average | Median | | |
| Endosulfan | 122 | 6～10 | 0.02～1.06 | 0.13 | 0.09 | 0.043 | 40[a)] |
| Cypermethrin | 1 | 8 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 0.0045 | - |
| Fenoxycarb | 2 | 8 | 0.5～0.7 | 0.6 | 0.6 | 0.0032 | - |
| Buprofezin | 9 | 8 | 0.02～0.09 | 0.05 | 0.06 | 0.0013 | 40[b)] |
| Carbofuran | 53 | 5～8 | 0.1～2.8 | 0.4 | 0.3 | 0.056 | 40[c)] |
| Diazinon | 96 | 4～8 | 0.01～0.33 | 0.05 | 0.03 | 0.013 | 20[d)] |
| EPN | 7 | 8 | 0.1～0.2 | 0.2 | 0.1 | 0.0024 | 6[e)] |
| Ethoprophos | 16 | 5～6 | 0.1～0.5 | 0.3 | 0.2 | 0.011 | - |
| Fenobucarb | 10 | 7～8 | 0.1～0.5 | 0.2 | 0.2 | 0.0053 | 20[e)] |

[a)]Australia, drinking water standards, [b)]Japan, guideline value for environmental assessment, [c)]US EPA, national primary drinking water standards, [d)]Korea, drinking water standards, [e)]Japan, drinking water standards.

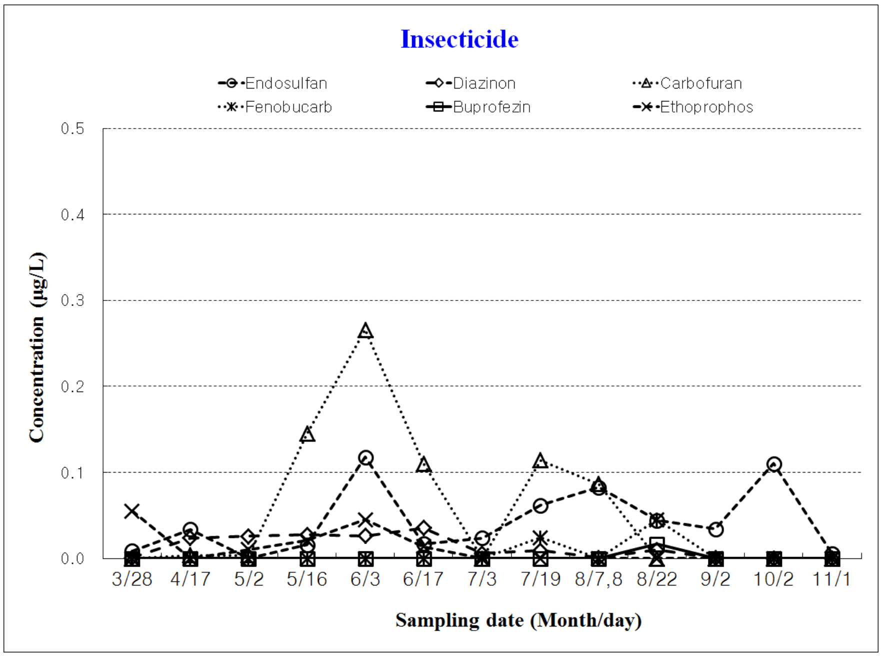


**Fig. 4. Seasonal changes of some insecticide residue levels in river waters.**

시된 1982년부터 2012년까지 isoprothiolane의 유효성분 기준 출하량은 320-740 MT 범위에서 증가와 감소를 반복하는 경향이었다(농약연보, 1987-2003).

한편 iprobenfos의 최고잔류농도는 4.3 μg/L로 일본 음용수 기준 5 μg/L에 거의 근접하지만 위해성 평가에서는 시간가중평균농도를 적용하므로 일시적으로 기준치에 접근하는 것은 문제가 되지 않을 것으로 생각된다. 이러한 결과는 1982년에 실시한 하천수 조사의 농도범위 <0.05-1.53 μg/L와 평균 0.02 μg/L (4월), 0.41 μg/L (8월)과 유사한 수준이었고(Lee *et al.*, 1983), 다음 해에 농약 오염 우려 하천 및 철새 도래지 등에서 조사한 8월 평균 0.222 μg/L 및 전 기간평균 0.086 μg/L와 비슷한 수준이었다(Lee *et al.*, 1984). 그리고 1990년대 초반에 실시한 농약연구소(1991, 미발표)의 iprobenfos 잔류조사 결과(전체 범위 <0.05-0.73 μg/L와 4월 평균 0.06 μg/L, 8월 평균 0.38 μg/L), 최 등(농약연구소 시험연구보고서, 1992)의 6, 8월 하천수 시료의 검출범위 0.05-2.21 μg/L 및 박 등(농업과학기술원 연구보고서, 1998)의 6, 8월 하천수 시료의 검출범위 0.4-4.2 μg/L와도 유사한 양상이었다. 이는 1980년대 중반부터 2000년대 초반까지 유효성분 기준 연간 출하량 800-1560 MT(농약연보, 1987-2003)를 꾸준히 유지하고 있는 사용양상이 반영된 결과일 것이다.

Edifenfos는 7, 8월 시료에서 0.1-0.2 μg/L 수준으로 대부분이 동진강 수계에서 검출되었고 Lee 등(1984)이 농약 오염 우려 하천 및 철새 도래지 등의 잔류조사에서 단 한 지점에서 극미량 검출되었다고 보고한 바 있는데, edifenfos는 1990년대 중반까지 유효성분량으로 연간 250-460 MT가 사용되었다(농약연보, 1987-2003).

## 살충제

강물 중 살충제 성분의 잔류양상은 Table 4 및 Fig. 4와 같았다. 검출성분은 WWF 지정 내분비계장애추정물질인 endosulfan과 cypermethrin, 일본의 내분비계장애추정물질 목록에 들어 있는 fenoxycarb 및 수도용 살충제인 buprofezin과 carbofuran, diazinon, fenobucarb 및 ethoprophos, EPN 등이었다.

Endosulfan은 α, β 2개의 이성체가 있고 주 대사물인 endosulfan sulfate도 생물학적인 활성을 띠고 있어 endosulfan의 잔류농도는 두 이성체와 sulfate형 대사물을 합하여 계산하였다. 전체 시료 376점 중 32%에 해당하는 122점에서 0.01 μg/L 이상으로 검출되었으나, 검출평균잔류농도는 0.13 μg/L 수준이었고 최고농도도 1 μg/L에 불과하였다. Lee 등(1983)은 α-endosulfan이 56-64%의 시료에서 <0.01-0.12 μg/L 수준으로 검출되었고 β-endosulfan은 훨씬 낮은 빈도로 검출되었다고 보고한 바 있고, 최 등(농약연구소 시험연구보고서, 1992)의 결과는 α-endosulfan <0.03-1.67 μg/L β-endosulfan <0.05-1.8 μg/L으로 최고농도는 높게 나타났으나 검출빈도는 10% 이하이었다. 잔류수준을 수계별로 비교하여 보면 동진강>만경강>금강 순이었다. 시기별로는 6월초와 8월초 그리고 9-10월에 검출빈도가 높았는데, 경사지 콩밭에서의 endosulfan의 유출 최고농도는 7-10 μg/L이었고 유출수와 토양 유실에 의한 유실률은 각각 1.9-3.3%와 2.7-33.0%였다는 Kim 등(2007)의 보고에 따르면 6월초에는 살포 후 강우시의 유출수에 의하여 수계로 유입되었을 것으로 생각되고, 8월에는 집중강우에 의하여 토양에 흡착된 형태로 수계로 상당량의 유입이 일어났을 것으로 추정된다. Konstantinou 등(2006)은 1990-2000년의 그리스의 하천수 농약잔류 조사에 대한 고찰에서 일부 수계에서만 검출되었지만 α, β-endosulfan과 endosulfan sulfate의 최고농도는 각각 0.002-1.741 μg/L와 0.001-0.058 μg/L라고 하였다.

Cypermethrin은 금강의 지천인 유구천에서 8월초에 1.7 μg/L로 단 한 번 검출되었고, fenoxycarb도 8월초의 원평천과 고부천 시료에서 각각 0.5 μg/L와 0.7 μg/L 농도로 검출되었을 뿐이었다. 토양살충제인 ethoprophos는 주로 5~6월에 검출되었으며, EPN 등 검출빈도가 낮은 유기인계 엽면살포농약들은 대체적으로 살포시기와 검출시기가 일치하는 것으로 판단되었다. Ethoprophos에 대한 경사지 콩밭에서의 실질적 유출농도는 <0.1-5 μg/L이었고 유실률은 0.001%이었고(Kim *et al.*, 2006b), 그리스와 이태리의 하천수와 호소수 중 농도는 0.05 μg/L 이하였다(EFSA 농약평가보고서, 2004)는 보고와 비교하면 ethoprophos의 농도는 다소 높게 검출된 것으로 판단된다.

수도용 살충제로는 carbofuran과 diazinon이 4, 5월부터 8월까지 각각 53점과 96점의 시료에서 검출되었는데 전체시료의 평균잔류농도는 carbofuran 0.056 μg/L (전 시료 <0.06 μg/L, 농약연구소, 1991), diazinon 0.013 μg/L로 각각의 음용수 기준의 1/770 및 1/1500 수준이었다. Carbofuran의 최고검출농도는 2.8 μg/L이었으나 diazinon의 최고검출농도는 0.33 μg/L에 불과하였다. 농약연구소에서 1982년 전국 주요 하천수에 대하여 조사한 diazinon의 검출 범위는 <0.02-0.39 μg/L로 4월에는 모든 조사지점에서 <0.02 μg/L, 8월 평균은 0.07 μg/L이었고(Lee *et al.*, 1983), 다음해에 농약 오염 우려 하천 및 철새 도래지 등에서 조사한 diazinon의 평균농도는 0.046 μg/L이었으며(Lee *et al.*,, 1984), 박 등(농업과학기술원 연구보고서, 1998)은 6월에는 31.6%의 빈도로 0.5-2.2 μg/L 수준으로 검출되었으나 4월과 8월에는 1-2 지점에서만 검출되었다고 보고하였다. Yu 등(2002)은 아산만과 경기만 해역의 표층수에서 diazinon이 7월과 9월에 39개 채수지점 대부분에서 0.004-0.118 μg/L 수준으로 검출되었다고 보고한 바 있다. 스페인의 Catalonia 지방의 하천에서는 2010-2011년에 0.0005-0.0358 μg/L로 82% 시료에서 검출(Masiá, A *et al.*, 2015), 스페인 동부지역 두 하천에서는 2010-2013년에 연도별로 9-27% 시료에서 중앙값 0.0003-0.0134 μg/L로 검출(Ccanccapa *et al.*, 2016a), 스페인 남부지역의 Gadalquivir강에서는 2010년에 0.0018-0.0238 μg/L로 22% 시료, 2011년에 0.0007-0.4567 μg/L로 17% 시료에서 검출(Masiá, A *et al.*, 2013), 그리스의 Ebro강에서는 2010년에 0.0001-0.0136 μg/L로 23% 시료에서 검출되었고 2011년에는 0.0005-0.0204 μg/L로 11% 시료에서 검출(Ccanccapa *et al.*, 2016b) 되었다고 보고된 바 있다. Konstantinou 등(2006)은 1990-2000년에 그리스의 하천수 농약잔류 조사에 대한 고찰에서 수계-시기별 diazinon의 최고농도는 0.028-0.775 μg/L라고 하였다. Diazinon의 경사지 콩밭에서의 유출 최고농도는 0.8-9.4 μg/L이었고 유실률은 0.03-0.54%이었고(Kim *et al.*, 2006a), 미국의 지표수 1,058 조사지점의 최고농도 3.8 μg/L이었다(미국 EPA 농약재등록평가서, 2004).

Carbofuran에 대하여 연구된 결과를 살펴보면 Lee 등(1984)은 6월에만 3지점에서 0.05-0.31 μg/L, 최 등 (농약연구소 연구보고서, 1992)도 6월에만 4지점에서 0.3-2.9 μg/L, 박 등(농업과학기술원 연구보고서, 1998)은 6월에는 12지점에서 0.6-1.9 μg/L이었고 다른 시기에는 검출되지 않았다고 보고한 바 있다. 스페인의 Catalonia 지방의 하천에서는 2010년에 0.0019-0.0068 μg/L로 93% 시료에서 검출되었으나 2011년에는 전체 시료에서 불검출(Masiá, A *et al.*, 2015), 스페인 동부지역 두 하천에서는 2012-2013년에 1-10% 시료에서 중앙값 <0.00001 μg/L로 검출되었을 뿐 2010-2011년에는 전체 시료에서 불검출(Ccanccapa *et al.*, 2016a) 되었다고 보고된 바 있다. Konstantinou 등(2006)은 1990-2000년에 그리스의 하천수 농약잔류 조사에 대한 고찰에서 수계-시기별 carbofuran의 최고농도는 0.010-7.300 μg/L라고 하였다.

Buprofezin은 0.02-0.09 μg/L 수준으로 8월말에 9개소의 측정지점에서 검출되고 다른 시기에는 전형 검출되지 않았는데 박 등(농업과학기술원 연구보고서, 1998)도 1998년 8월에 한 지점에서만 0.3 μg/L로 검출되었다고 보고하였다. 스페인의 Catalonia 지방의 하천에서는 2010년에 0.0023

Table 5. Summary of some herbicide residues in river waters

| Pesticide | No. of samples detected | Main period detected (month) | Concentration (μg/L) in positive samples | | | | Standard (μg/L) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Range | Average | Median | Average of total samples | |
| Alachlor | 29 | 4～5, 7 | 0.1～1.9 | 0.5 | 0.5 | 0.042 | 2[a)] |
| Molinate | 86 | 5～7 | 0.01～9.07 | 1.66 | 0.56 | 0.381 | 7[b)] |
| Anilofos | 5 | 6 | 0.1～0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.0016 | - |
| Butachlor | 18 | 5～6 | 0.1～0.9 | 0.4 | 0.4 | 0.021 | 30[c)] |
| Dimepiperate | 3 | 6 | 0.2～0.5 | 0.3 | 0.3 | 0.0027 | - |
| Metolachlor | 9 | 4～5 | 0.4～0.9 | 0.6 | 0.5 | 0.014 | 5[b)] |
| Oxadiazon | 10 | 5～6 | 0.2～0.5 | 0.3 | 0.3 | 0.009 | - |
| Pretilachlor | 5 | 5～6 | 0.4～1.1 | 0.6 | 0.5 | 0.008 | - |
| Thiobencarb | 24 | 5～6 | 0.1～3.6 | 0.8 | 0.4 | 0.049 | 20[d)] |

[a)]US EPA, national primary drinking water standards, [b)]WHO, guideline value recommended, [c)]Australia, drinking water standards, [d)]Japan, drinking water standards.

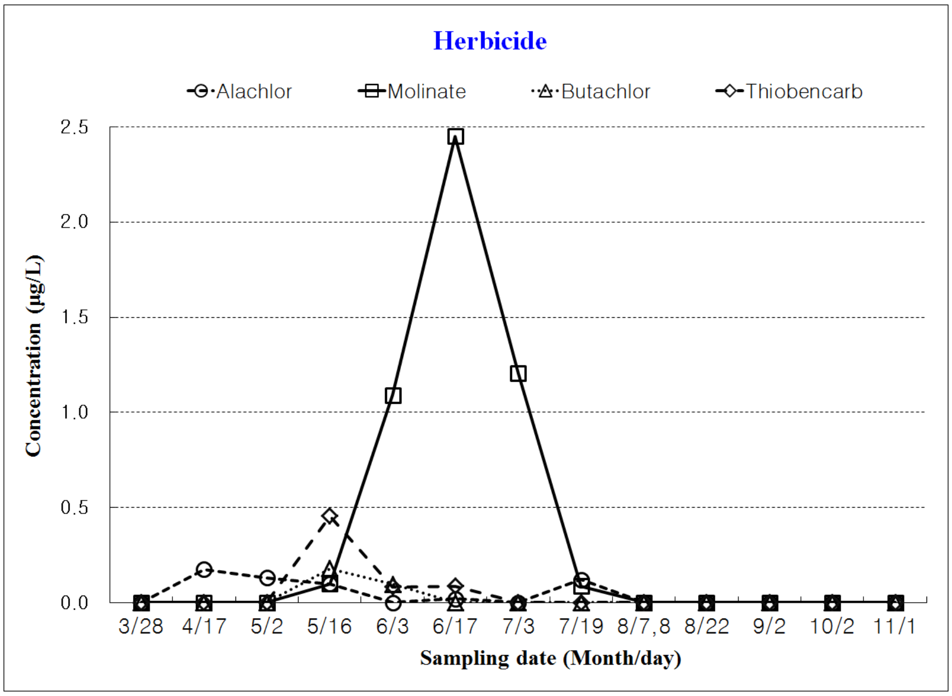


Fig. 5. Seasonal changes of some herbicide residue levels in river waters.

-0.0044 μg/L로 14% 시료에서 검출되었으나 2011년에는 전체 시료에서 불검출(Masiá, A *et al.*, 2015), 스페인 동부 지역 두 하천에서는 2010-2013년에 연도별로 0-15% 시료에서 중앙값 <0.00001-0.013 μg/L로 검출(Ccanccapa *et al.*, 2016a), 스페인 남부지역의 Gadalquivir강에서는 2010년에 0.0018-0.0093 μg/L로 23% 시료에서 검출되었으나 2011년에는 전체 시료에서 불검출(Masiá, A *et al.*, 2013), 그리스의 Ebro강에서는 2010년에 0.0023-0.0083 μg/L로 22% 시료에서 검출되었으나 2011년에는 전체 시료에서 불검출(Ccanccapa *et al.*, 2016b) 되었다고 보고된 바 있다.

Fenobucarb도 0.1～0.5 μg/L 수준으로 7-8월 채취시료 중 10점에서 검출되어 주 적용 대상인 멸구의 방제시기와 일치하였다. 다른 연구보고를 살펴보면 Lee 등(1984)은 8-12월에 4지점에서 0.23-0.95 μg/L, 최 등(농약연구소 연구보고서, 1992)은 6월에 1지점, 8월에는 16지점에서 0.5-1.2 μg/L, 박 등(농업과학기술원 연구보고서, 1998)도 1998년 8월에 한 지점에서만 0.3 μg/L로 검출되었다고 보고하여 fenobucarb의 주 사용시기와 일치하였다.

## 제초제

강물 중 제초제 성분의 잔류양상은 Table 5 및 Fig. 5와 같았다. Alachlor는 유제와 입제, 그리고 pendimethalin과의 혼합제 유제가 콩과 땅콩, 옥수수, 감자, 고구마, 고추, 양파, 참깨 무 등에 등록되어 있으며(농약사용지침서, 2003), 최

근 5년간 매년 400-500M/T 정도가 사용되었다(농약연보, 2003). 검출양상을 살펴보면 전체 376점 중 7.7% 정도에 해당하는 29점의 시료에서 0.1-1.9 μg/L 수준으로 검출되었으며 검출평균잔류농도는 0.5 μg/L의 수준이었다. 박 등(농업과학기술원 연구보고서, 1998)이 보고한 2.6%에 비하면 3배 정도의 빈도로 검출되었는데 검출시료의 평균은 0.37 μg/L로 비슷한 수준이었다. 검출시기를 살펴보면 밭작물의 파종 또는 정식시기인 4월 중순에서 5월말 사이에 집중적으로 검출되었고, 그 후 7월 중순경에 채취한 일부 시료에서 한 차례 더 검출되었다. 스페인 동부지역 두 하천에서는 2010-2013년에 걸쳐 조사하였으나 2013년 단 1점의 시료에서만 <0.00001 μg/L로 검출(Ccanccapa *et al.*, 2016a) 되었다고 보고된 바 있다. Konstantinou 등(2006)은 1988-2000년의 그리스와 1990-2000년에 유럽 5개국의 하천수 농약잔류 조사에 대한 고찰에서 수계-시기별 alachlor의 최고농도는 각각 0.031- 9.300 μg/L와 0.014-0.206 μg/L라고 하였다. Alachlor에 대한 경사지 콩밭에서의 실질적 유출농도는 1-66 μg/L이었고 유실률은 0.001%이었고(Kim *et al.*, 2006b), 미국의 강과 저수지 등 지표수 중 평균농도는 0.43-0.81 μg/L이었다(미국 EPA 농약재등록평가서, 1998)는 보고와 비교하면 alachlor의 농도는 동일한 수준으로 판단된다.

밭잡초약으로 쓰이는 metolachlor의 경우도 4~5월과 7월 중순에 0.4-0.9 μg/L의 비슷한 농도로 검출되었으나, 전체검출점수는 9점으로 alachlor의 1/3 수준이었다. 스페인의 Catalonia 지방의 하천에서는 2010-2011년에 0.0016-0.0130 μg/L로 14% 시료에서 검출(Masiá, A *et al.*, 2015), 스페인 동부지역 두 하천에서는 2010-2013년에 연도별로 0-23% 시료에서 중앙값 <0.00001-0.0022 μg/L로 검출(Ccanccapa *et al.*, 2016a), 그리스의 Ebro강에서는 2010년 시료에서는 전혀 검출되지 않았으나 2011년에는 0.0011-0.0486 μg/L로 29% 시료에서 검출(Ccanccapa *et al.*, 2016b) 되었다고 보고된 바 있다. Konstantinou 등(2006)은 1988-2000년의 그리스와 11990-2000년에 유럽 5개국의 하천수 농약잔류 조사에 대한 고찰에서 수계-시기별 metolachlor의 최고농도는 각각 0.060-1.120 μg/L와 0.004-3.000 μg/L라고 하였다. Metolachlor의 경사지 콩밭에서의 유출 최고농도는 0.09-1.01 μg/L이었고 유실률은 0.20-1.86%이었으며(Kim *et al.*, 2006a), 미국의 옥수수 포장에서의 유실률은 살포량의 2.4% 이하로 강우 양상에 크게 좌우되었고(Gaynor *et al.*, 1995), 미국 지표수계에서의 시간가중평균농도는 10 μg/L이었다(미국 EPA 농약재등록평가서, 1995).

두 제초제의 검출농도를 미국에서 alachlor의 재등록시에 평가된 표면수 중 잔류 최고농도 4~51 μg/L과 비교하면 상당히 낮은 수준임을 알 수 있었다. 그리고 동진강과 만경강 본류에서 검출된 4점을 제외하면 alachlor는 각 수계의 지천에서만 검출되었는데, 만경강과 동진강의 규모가 작음을 감안하면 금강 본류 시료에서는 alachlor가 희석효과로 잔류농도가 낮아져 검출되지 않았을 것으로 생각된다.

Molinate는 수도용 중기제초제로 사용되므로 이앙시기에 따라 5월 중순에서부터 맥후작의 경우 7월초까지 살포된다. 이러한 영농현실이 반영되어 금강 상류 및 중류지역에서는 6월초와 중순에 채취한 시료에서만 molinate가 검출되었으나, 금강 하류 및 만경강 및 동진강 하류의 전북 평야지대에서는 7월 중순까지 검출되는 양상을 나타내었다. 박 등(농업과학기술원 연구보고서, 1998)은 1998년 6월 채취 시료에서만 0.3-40 μg/L 범위로 73.7%의 빈도로 검출되었다고 하였고, 농약공업협회(제초제 Molinat의 잔류량 조사 보고서, 2001)도 2000년 6-8월에 실시한 하천수 잔류조사에서 6월에는 53.4%, 7월에는 20.7%의 빈도로 최고 39.4 μg/L까지 검출되었다고 보고하였다. Konstantinou 등(2006)은 1988-2000년의 그리스와 1990-2000년에 벼 재배 유럽 4개국의 하천수 농약잔류 조사에 대한 고찰에서 수계-시기별 molinate의 최고농도는 각각 0.036-0.900 μg/L와 0.038-4.8000 μg/L라고 하였다. 전체 376점 중 23% 정도에 해당하는 86점의 시료에서 0.01-9.1 μg/L 범위의 농도로 검출되었으며 검출평균잔류농도는 1.7 μg/L으로 검출대상농약 중 가장 높은 수준이었다. 채수지점별로 검출양상을 살펴보면 무주와 영동의 금강 상류 두 지점과 대청댐 밑에서 채취한 시료를 제외하고 26지점의 시료에서 연속으로 2-5회 검출되었다. 금강과 만경강의 경우는 충북 및 전북의 밭농사지대를 통과하여 본격적인 미작지대로 접어드는 미호천 이후 구간과 삼례교 이후 구간부터 지천의 영향으로 잔류농도가 높아지기 시작하여 하류의 측정지점에서는 1.4-1.9 μg/L 수준에 도달하였으나 동진강의 경우는 모든 시료채취지점이 평야지대에 위치하여 각 지점의 정점농도가 2.2-8.3 μg/L 범위로 다른 수계에 비하여 일정한 편이었다. 전체 채수지점 중 4개의 지천에서는 일시적으로 WHO의 권고지침 7 μg/L을 상회하는 잔류농도를 나타내어 배출수로에서부터 대하천에 이르기까지의 이동경로단계별로 정밀한 농도변화 추적이 필요할 것으로 판단되었다.

Thiobencarb와 butachlor 등 강물에서 검출된 다른 수도용 제초제 성분들도 모두 5월 중순에서 6월 중순 사이에 검출되었는데 금강수계의 경우는 보청천, 미호천, 유구천, 논산천, 강경천, 부곡천의 6개 지류에서만 검출되었고 금강 본류의 채수지점에서는 전혀 검출되지 않았다. 박 등(농업과학기술원 연구보고서, 1998)도 butachlor와 thiobencarb, oxadiazon이 6월만 각각 28.9%와 18.4%, 26.3%의 시료에서 0.4-2.9 μg/L와 0.3-1.5 μg/L, 0.2-0.5 μg/L로 검출되었다고 보고한 바 있다. 금강 지류에서의 수도용 제초제의 잔류농도를 살펴보면 butachlor는 7점의 시료에서 0.1-0.9 μg/L, thiobencarb는 5점의 시료에서 0.2-0.5 μg/L, oxadiazon은 4점에서 0.2-0.5 μg/L 그리고 pretilachlor는 3점의 시료에서 0.5-1.1 μg/L 수준이었다.

## 결 론

대부분의 검출 농약이 수도용이었으며 검출시기가 농약의 사용시기와 대체적으로 일치하는 경향이었고 잔류수준은 대체적으로 낮은 편이었으나 살균제인 isoprothiolane과 살충제인

endosulfan의 경우는 사용 시기를 경과하여서도 지속적으로 검출되어 수계환경으로의 유입경로와 유입 후의 행적에 대한 추가적인 검토가 필요할 것으로 사료되며, 제초제인 molinate의 경우는 배출수로에서부터 대하천에 이르는 이동경로단계별 잔류농도 변화양상의 추적이 필요할 것으로 판단되었다.

## 요 약

환경오염 우려 농약의 수계 유출 영향평가를 위한 기본 자료로서 하천수 중 농약의 잔류실태와 유출양상을 파악하기 위하여 금강, 만경강 및 동진강의 하천수 중 농약의 잔류 변화를 일 년간 추적 조사하였다. 내분비계장애 추정농약 및 8,90년대에 실시한 국내 하천수 대상 농약 잔류조사에서 검출된 바 있는 성분 등 환경 잔류문제로 관심의 대상이 되고 있는 농약성분 및 대사물을 분석대상으로 선정하였다.

금강, 만경강 및 동진강 본류 및 지천 29개소를 대상으로 2-11월까지 월 평균 1회, 농약 사용 성수기인 5-8월 사이에는 월 2회씩 채취하였다. 분석결과 살균제 성분으로는 carbendazim과 hexaconazole 등 6종이 검출되었으며, 검출빈도는 0.3-50.9% 범위이었고 검출농도는 0.1-4.7 μg/L 수준이었다. 특히 도열병 약제인 isoprothiolane과 iprobenfos의 검출양상은 장소와 시기 면에서 매우 광범위하였으나 잔류 수준은 그리 높지 않았다. 살충제 성분으로는 endosulfan 등 16종이 검출되었으며 검출빈도는 0.3-32.5% 범위이었고 검출농도는 0.01-2.8 μg/L 수준이었다. 그 중 endosulfan은 28개 지점에서 검출되어 매우 광범위한 오염양상을 나타내었다. 따라서 isoprothiolane과 iprobenfos, endosulfan의 경우는 사용 시기를 경과하여서도 지속적으로 검출되므로 수계환경으로의 유입경로와 유입 후의 행적에 대한 추가적인 검토가 필요할 것으로 생각된다. 제초제 성분으로는 alachlor 등 9종이 검출되었으며 검출빈도는 0.8-22.9% 범위이었고 검출농도는 0.01- 9.07 μg/L 수준이었다. Molinate는 4개의 지천에서는 일시적으로 WHO의 권고지침 7 μg/L을 상회하는 잔류농도를 나타내어 배출수로에서부터 대하천에 이르기까지의 이동경로 단계별로 정밀한 농도 변화 추적이 필요할 것으로 판단되었다. 대부분의 검출 농약이 수도용이었으며 검출시기가 농약의 사용시기와 대체적으로 일치하는 경향이었고 잔류수준은 대체적으로 낮은 편이었다.

## Notes

The author declare no conflict of interest.

## Acknowledgement

This study was carried out with the support of Research Program for Agricultural Science & Technology Development ("Monitoring for endocrine disrupting pesticide residues in river waters in 2002" and Project No. PJ012542012017), National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Republic of Korea.

## References

Ccanccapa, 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.

Ccanccapa, 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.

Choi, J. Y., Lee, S. G., Bang, J. H., Yang, D. B., Hong, G. H., & Shin, K. H. (2011). On the distribution of PCBs and organochlorine pesticides in fish and sediment of the Asan bay. Ocean and Polar Research, 33(1), 45-53.

Gaynor, J. D., MacTavish, D.C., & Findlay, W. I. (1995). Atrazine and metolachlor loss in surface and subsurface runoff from three tillage treatments in corn, Journal of Environmental Quality, 24, 246-256.

Kim, C. S., Lee, B. M., Park, B. J., Jung, P. K., Choi, J. H., & Ryu, G. H. (2006a). Runoff of diazinon and metolachlor by rainfall simulation and from soybean-grown field lysimeter. Korean Journal of Pesticide Science, 10(4), 279-288.

Kim, C. S., Lee, H. D., Oh, B. Y., & Lee, Y. D. (2006b). Runoff and erosion of alachlor, ethalfluralin, ethoprophos and pendimethalin from soybean field lysimeter. Korean Journal of Environmental Agriculture, 25(4), 297-305.

Kim, C. S., Lee, H. D., Ihm, Y. B., & Im, G. J. (2007). Runoff of endosulfan by rainfall simulation and from soybean-grown field lysimeter. Korean Journal of Environmental Agriculture, 26(4), 343-350.

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.

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), 112-118.

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(Part-1), 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., Tsaboula, 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., & Park, N. D. (1980). Analysis of organochlorine pesticide residues in the presence of polychlorinated biphenyls (PCBs), Part Ⅱ. Analysis of river sediments and cultivating soils in the peripheries of several industrial estates. Journal of Korean Agricultural Chemical Society, 29(1), 58-63.

Park, C. K., & Ma, Y. S. (1982). Organochlorine pesticide residues in agricultural soils - 1981. Korean Journal of Environmental Agriculture, 1(1), 1-13.

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.