

Article

<https://doi.org/10.7745/KJSSF.2017.50.5.434>

pISSN : 0367-6315 eISSN : 2288-2162

Simultaneous Analysis of 13 Pesticides in Groundwater and Evaluation of its Persistent Characteristics

Dahee Song, Sunhwa Park, Sang-Ho Jeon, Ki-In Kim¹, Jong Yeon Hwang, Moon-su Kim, Hun-Je Jo, Deok-hyun Kim, Gyeong-Mi Lee, Hye-Jin Kim, Tae-Seung Kim, Hyen Mi Chung, and Hyun-Koo Kim*

National Institute of Environmental Research, Incheon 22689, Korea

¹Horticultural Science Department, Mokpo National University, MuAn, JeonNam 58554, Korea

*Corresponding author: khk228@korea.kr

ABSTRACT

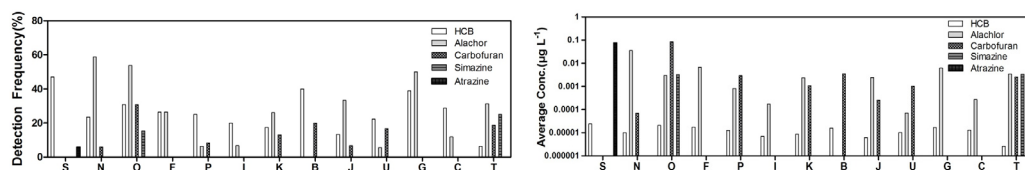
Received: September 14, 2017

Revised: October 31, 2017

Accepted: November 6, 2017

For this study, groundwater samples for 3 years from 2011 through 2013 were collected at 106 groundwater monitoring site in Korea. These groundwater samples were analyzed for 13 pesticides such as cabofuran, pentachlorobenzene, hexachlorobenzene, simazine, atrazine, lindane (gamma-HCH), alachlor, heptachlor, chlordane (total), endosulfan (1, 2), dieldrin, endrin, 4,4-DDT. The objectives of this study were to determine the detection frequency and their concentrations of 13 pesticides and evaluate the health risk level considering ingestion, inhalation, and skin contact using concentrations of 13 pesticides in groundwater samples. An analysis was used for the simultaneous determination for 13 pesticides using GC-MS. GC-MS was performed on HP-5ms, using helium (1 ml min⁻¹) as carrier gas. The average recoveries of the pesticides were from 92.8% to 120.8%. The limits of detection (LODs) were between 0.004 µg L⁻¹ and 0.118 µg L⁻¹ and the limits of quantification (LOQs) were between 0.012 µg L⁻¹ and 0.354 µg L⁻¹. 106 groundwater wells were selected. 54 wells were from well to monitor background groundwater quality and 52 wells were from well to monitor groundwater quality in industrial or contamination source area. Eight pesticides including pentachlorobenzene, lindane (Gamma-HCH), heptachlor, chlordane (total), Endosulfan (1, 2), dieldrin, endrin, and 4,4-DDT were not detected in groundwater samples. The detection frequency for hexachlorobenzene, alachlor, carbofuran and simazine was 23.4%, 11.4%, 7.3%, and 1.0%, respectively. Atrazine was detected once in 2011. The average concentrations were 0.00423 µg L⁻¹ for carbofuran, 0.000243 µg L⁻¹ for alachlor, 0.00015 µg L⁻¹ for simazine, and 0.00001 µg L⁻¹ for hexachlorobenzene. The detection frequency of hexachlorobenzene was high, but the average concentration was low. In the contaminated groundwater, the detection frequency for hexachlorobenzene, alachlor, carbofuran, simazine and atrazine was 26.1%, 21.3%, 7.1%, 1.9% and 0.3%, respectively. In the uncontaminated groundwater, detection frequency for hexachlorobenzene, carbofuran and alachlor were 20.2%, 7.5%, and 1.9% respectively. Simazine and atrazine were not detected at uncontaminated groundwater wells. According to the purpose of groundwater use, atrazine was detected for agricultural groundwater use. Hexachlorobenzene showed high detection frequency at agricultural groundwater use area where the animal feeding area and golf course area were located. Alachlor showed more than 50% detection frequency at cropping area, pollution concern river area, and golf course area. Atrazine was detected in agricultural water use area. By land use, the maximum detection frequency of alachlor was found near an orchard. For human risk assessment, the cancer risk for the 5 pesticides was between 10⁻⁷ and 10⁻¹⁰, while the non-cancer risk (HQ value) was between 10⁻⁴ and 10⁻⁶. For conclusion, these monitoring study needs to continue because of the possibility of groundwater contamination based on various purpose of groundwater use.

Keywords: Groundwater, Pesticides, Cabofuran, Hexachlorobenzene, Simazine, Atrazine, Alachlor, Human risk assessment



Detection frequency and average concentrations of pesticides near the sources of the contamination (S: Agricultural water use area, N: Crops area, O: Pollution concern river area, F: Industrial area, P: General waste landfill area, I: Designated waste landfill area, K: Metal mine area, B: Area near the manure treatment plant, J: Resident health survey area, U: Amusement park & Park area, G: Golf course area, C: Urban residential area, T: Storage tank area).



Introduction

현대 농업에서 농약은 농산물의 품질 향상 및 생산물 증가를 위해 사용되고 있지만 무분별한 살포와 과다 사용으로 인해 농약의 수계 유입, 경작지 잔류 등의 문제가 발생하고 있으며 그로 인해 하천, 지하수 및 토양 오염 등 다양한 문제를 일으키고 있다. 농약은 화학구조상 유기염소계 (organochlorine), 유기인계 (organophosphorous), 카바마이트계 (carbamate), 피세로이드계 (pyrethroids), 클로로니코티닐계 (chloronicotyl), 페녹시계 (phenoxy), 아닐린계 (aniline) 등으로 구분되며, 살충제 (insecticide), 살균제 (germicide), 제초제 (herbicide) 분류된다 (Hong et al., 2015). 이 중 유기염소계 농약은 염소가 포함된 농약을 말하며, 가격이 저렴하고 우수한 살충효과로 수십년간 사용되어 왔다. 하지만 환경 내 잔류성이 크고 생물독성이 강한 부작용이 알려지며 선진국을 시작으로 1970년대부터 규제가 시작되어 제조 및 사용이 금지되었고, 우리나라에서도 농축성이 강한 농약의 무분별한 사용을 방지하는 등 노력을 하고 있지만 유기염소계 농약의 경우 40년이 지난 현재도 환경 및 작물에서 검출되고 있다 (Park et al., 2012; Hong et al., 2006). 유기염소계 농약의 대표적인 물질로는 DDT, 헥사클로로벤젠, 엔드린 등이 있다. 헥사클로로벤젠은 1965년까지 양파와 사탕수수의 씨앗, 곡류를 보호하기 위한 살충제로 사용되었으며, 폭죽, 합성고무 등의 제조에 사용되었다. 미국에서 현재 상업적으로 사용되진 않지만 부산물로 생성되거나 염소화 용매나 기타 염소화 화합물 제조 중 불순물로 생성된다. 일반 환경에서 자연적으로 발생하지는 않고 헥사클로로벤젠을 다량 섭취할 경우 간질환을 유발한다 (MEIS, 2017; National Institute of Food and Drug Safety Evaluation, 2017). DDT는 자연에 존재하는 물질은 아니며 클로로벤젠과 트리클로로에탄올을 황산촉매로 반응시켜 인위적으로 합성하여 만든다. 먹이사슬에 의해 생물에 농축되기 때문에 최상위 포식자인 경우 DDT 농도가 매우 높다 (MEIS, 2017). 엔드린, 디엘드린, 헵타클로는 수생생물에 매우 유독하며, 수생태계에 장기간 악영향을 미친다. 그 중 헵타클로가 토양에 유입될 경우 지표면에서 증발되거나 가수분해되고 생분해가 일어날 수 있다 (MEIS, 2017). 농약은 토양에서 이동성이 크고, 지하수면이 토양표면에 가까울수록 농약에 의한 지하수 오염가능성이 더 커지는 것으로 보고되어 있다 (Yen et al., 1997; Gyeong et al., 2004). 미국 NAWQA (National Water-Quality Assessment) 프로그램에 의해 지하수를 대상으로 농약을 조사한 연구에 따르면 미국 농업지역 및 도시의 1,034개 지점 중 54.4%에서 농약이 검출되었으며 주로 천부지하수에서 검출되었다 (Dana et al., 1998). 또한 스페인의 Duero basin 지역의 농업용수 중 농도가 $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ 이상인 아트라진은 45%, 시마진은 3%이었으며 Ebro basin 지역은 아트라진 23%, 시마진 26%의 검출율을 보고하였다 (Alain et al., 2008). 우리나라도 지하수가 농약에 노출되어 있는 가능성이 있으므로 실태조사 및 지속적인 관리로 오염 가능성을 사전에 차단해야 할 것으로 판단된다.

식품을 대상으로 하는 농약 분석법은 미국 Food and Drug Administration (U.S. FDA, 1994), AOAC 분석법 (Sawyer et al., 1995) 및 우리나라 식품의약품안전처의 식품공전 잔류농약 분석법 실무 해설서 (Ministry of Food and Drug Safety, 2017) 등 많이 개발되어 왔다. 현재까지 국내 및 국외 농약 분석법은 EPA Method인 경우 Hexane, Methylene chloride 등의 용매로 액-액 추출하여 GC/MS 또는 GC-ECD로 분석하고 (US EPA, 1990; US EPA, 1995; American Public Health Association, 2009), 국내 분석법은 디클로로메탄으로 액-액 추출하여 GC/MS, GC-ECD, GC-NPD로 분석하거나, LC-MS/MS로 분석하는 방법이다 (Kim and Park, 2000; Kim, 2003; Kim et al., 2009; Hong et al., 2015). 하지만 농약류에 대한 지하수 동시분석법은 평가가 미흡한 실정이다. 따라서 본 연구는 농약류 13종에 대한 지하수 중 동시분석법을 확립하고 국내 지하수에 적용하여 농약류 분포특성을 파악하고 위해성평가를 통해 오염수준을 확인하고자 한다.

Materials and Methods

분석 항목 본 연구에서는 국외에서 적어도 3개국 이상에서 지하수 기준이 설정되어 있는 유기염소계 농약류 중 린단, 펜타클로로페놀, 엔도설판, 엔드린, 헥사클로로벤젠, 디엘드린, 헵타클로, DDT, 아트라진, 클로르단, 알라클로, 시마진 12항목과 카바마이트계 농약류 중 카보퓨란 1항목을 분석 항목으로 선정하였고 해당 항목의 특성을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Physicochemical properties of selected pesticides (WHO, 2003; WHO, 2004).

Component	Use	Formula	Molar mass (g mol ⁻¹)	Density (g cm ⁻³)	Water Solubility (mg L ⁻¹)	Log Kow
Lindane (Gamma-HCH)	Insecticide	C ₆ H ₆ Cl ₆	290.83	1.85	7~17	3.2~3.7
Pentachlorophenol	Insecticide	C ₆ HCl ₅ O	266.34	1.98	14	3.32~3.56
Endosulfan	Insecticide	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S	406.90	1.74	0.06~0.15	3.83
Carbofuran	Insecticide	C ₁₂ H ₁₅ NO ₃	221.26	1.18	350	1.6~2.3
Endrin	Insecticide	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	380.91	1.77	0.23	5.34
Hexachlorobenzene	Insecticide	C ₆ Cl ₆	284.80	2.04	0.005	5.2
Diieldrin	Insecticide	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	380.91	1.62	0.19	4.6
Heptachlor	Insecticide	C ₁₀ H ₅ Cl ₇	373.32	1.58	0.056	3.87~5.44
4,4-DDT	Insecticide	C ₁₄ H ₉ Cl ₅	354.48	0.99	0.001	7.48
Atrazine	Herbicide	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	215.69	1.19	30	2.3
Chlordane	Insecticide	C ₁₀ H ₆ Cl ₈	409.76	1.60	0.1	5.5
Alachlor	Herbicide	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂	269.77	1.12	242	2.6~3.1
Simazine	Herbicide	C ₇ H ₁₂ ClN ₃	201.66	1.3	5	2.1

시약 본 연구에 사용된 용매인 디클로로메탄은 Wako사의 잔류농약 분석용을 사용하였으며, 각종 표준물질은 CHEM Service (USA)사에서 혼합 표준용액을 1,000 mg L⁻¹의 농도로 제작하여 사용하였다. 염화나트륨 (Wako, Japan)과 무수황산나트륨 (Wako, Japan)은 400°C에서 4시간 가열한 후 방냉하여 사용하였으며, 정제수는 Thermo Fisher Scientific사의 Barnstead Nanopure 기기를 사용하여 제조된 3차 증류수를 사용하였다. 모든 초차 기구는 오염 제거를 위하여 세제, 증류수, 아세톤, 메탄올을 이용해 연속하여 세척하였으며, 105°C에서 1시간 이상 가열 후 오염이 없는 곳에서 방냉하였다.

농약류 동시분석을 위한 전처리 과정 본 연구에서는 지하수 중 농약류 동시분석을 위해 국내 및 국외 농약분석법을 검토하였고 (Table 2), 문헌조사를 토대로 디클로로메탄으로 2회 추출 후 회전증발농축기로 2회 농축하여 GC/MSD로 분석하였다. 전처리에 사용되는 염화나트륨은 정제를 위해 염화나트륨 40 g, 디클로로메탄 60 mL를 분별깔때기에 넣어 10분간 흔들어 사용하였다. 전처리를 위해 시료 1.0 L를 취하여 1.0 L 분별깔때기에 넣은 후 내부표준용액 (phenanthrene-d10) 25 µL를 첨가하였다. 시료에 정제된 염화나트륨 40 g을 넣고 흔들어 녹인 후 디클로로메탄 40 mL를 넣고 수직왕복진탕기를 이용하여 10 분간 격렬히 흔들었다. 깔때기에 여과지를 올리고 수분제거를 위해 무수황산나트륨을 약 2.0 g을 담았다. 물과 디클로로메탄으로 완전히 층분리가 될 때까지 기다린 후 아래층의 디클로

Table 2. Comparisons of pesticides analysis method (US EPA, 1990; US EPA, 1995; American Public Health Association, 2009).

	Compounds	Equipment	Sample extraction	MDL ($\mu\text{g L}^{-1}$)
EPA Method 505	Alachlor, Atrazine, Chlordane, Dieldrin, Endrin, Heptachlor, Hexachlorobenzene, Lindane, Simazine	GC-ECD	LLE (Hexane)	0.002 (HCB)~ 6.8 (Simazine)
EPA Method 508	Atrazine, DDT, Endosulfan, Endrin, Haptachlor, Lindane, Hexachlorobenzene, Chlordane	GC-ECD	LLE (dichloromethane)	0.0015 (Heptachlor)~ 0.039 (DDT)
EPA Method 508.1	Alachlor, Atrazine, DDT, Dieldrin, Endosulfan, Endrin, Lindane, Heptachlor, Hexachlorobenzene, Simazine	GC-ECD	LSE (dichloromethane)	0.001 (HCB)~ 0.009 (alachlor)
EPA Method 525.2	Alachlor, Atrazine, DDT, Dieldrin, Endosulfan, Endrin, Heptachlor, Hexachlorobenzene, Lindane, Simazine	GC/MS	LSE (dichloromethane)	0.053 (dieldrin)~ 0.44 (Endosulfan2)
EPA Method 551.1	Alachlor, Atrazine, Endrin, Heptachlor, Hexachlorobenzene, Lindane, Simazine	GC/MS	LLE (MTBE, Pentane)	0.002 (Lindane)~ 0.121 (Simazine)
EPA Method 515.1	Pentachlorophenol	GC-ECD	LLE (dichloromethane)	0.032 (Pentachlorophenol)
EPA Method 531.1	Carbofuran	HPLC	-	0.52 (Carbofuran)
Standard Method 6630	Lindane, Heptachlor, Dieldrin, Endrin, DDT, Endosulfan	GC/MS	LLE (dichloromethane)	0.01 (Lidane)~ 0.025 (DDT)

Groundwater Sampling	
	Keep at 4°C before analysis
Partitioning -1	
	Dichloromethane 40 mL Internal STD (Phenanthrene-d10) 25 μL Shake for 10 mins Take a dichloromethane layer
Partitioning -2	
	Dichloromethane 40 mL 12 N KOH 110~130 μL Shake for 10 mins Take a dichloromethane layer
Rotary evaporation	
	Evaporate to 1/4 Move to joint flask Evaporate completely
Adjust to 0.1 mL final volume with dichloromethane	
GC/MS analysis	

Fig. 1. Sample preparation procedure.

로메탄층을 둥근바닥플라스크에 취하였으며 이때 무수황산나트륨을 통과시켜 수분을 제거하였다. 2차 추출은 pH 조절을 위해 12 N 수산화칼륨 (KOH) 110~130 μL 와 디클로로메탄 40 mL를 넣고 10분간 흔들어 1차 추출과 마찬가지로 둥근바닥플라스크에 디클로로메탄만 취하였다. 회전증발농축기 (BUCHI, switzerland)를 이용하여 둥근바닥플라

스크의 디클로로메탄층이 1/4정도 남아있을 때까지 농축 후, 조인트 플라스크로 이동하여 2차 농축을 실시하였다. 시료가 모두 증발될 때까지 농축한 후 조인트플라스크에 디클로로메탄 1 mL를 취하여 볼텍싱, ultrasonic 과정을 거쳐 2 mL 바이알에 옮긴 후 GC/MSD로 분석하였다 (Fig. 1).

분석 방법 농약류 분석기기는 Thermo사의 GC/MSD (Trace 1310/ ISQ QD)를 사용하였다. HP-5MS 컬럼을 장착하여 분석하였으며, 운반기체는 헬륨으로 유속은 1 mL min^{-1} 를 일정하게 유지하였다. 시료의 정량은 내부표준법으로 하였으며, 내부표준물질은 Phenanthrene-d10을 사용하였다. 본 연구에서 사용한 기기분석 조건은 Table 3에 나타내었으며, 13종의 농약류 분석을 위한 정량이온과 특성이온은 Table 4에 나타내었다.

Table 3. GC/MSD operating conditions for pesticides in this study.

Parameters	Conditions
Gas chromatograph/MS	Thermo Trace 1310/ISQ QD
Column	HP-5MS (60 m × 0.25 mm I.D., 0.25 μm film thickness)
Carrier gas (flow rate)	He (1.0 mL min^{-1})
Injection mode	Splitless w/Surge
Oven temperature	80°C
Injector temperature	310°C
Temperature programming	80°C (5 min) → 20°C min^{-1} → 220°C (3 min) → 10°C min^{-1} → 300°C (10 min)
Ionization mode	EI (Electron Ionization) mode
Ion source temperature	230°C
Quad temperature	150°C
Ionization voltage	70 eV
Mass range	80~600 m z^{-1}

Table 4. Information on monitoring ion.

Compounds	Monitoring ion		
	Primary ion (m z^{-1})	Secondary ion (m z^{-1})	
Carbofuran	164	149	131
Pentachlorophenol	266	268	264
Hexachlorobenzene	284	286	282
Simazine	201	186	203
Atrazine	200	215	202
Lindane (Gamma-HCH)	181	219	183
Alachlor	160	188	146
Heptachlor	100	272	274
Chlorodane (total)	373	375	371
Endosulfan (1, 2)	195	159	239
Dieldrin	263	265	277
Endrin	263	81	82
4, 4-DDT	235	237	165

조사 대상 및 조사 시기 국내 지하수 중 농약류 검출정도를 조사하기 위해 지하수수질측정망 106개 지점을 선정하였으며, 오염원 (영농관련, 수질오염관련, 폐기물관련), 행정구역 및 지질대 (화성암, 변성암, 퇴적암)를 고려하였고 (Table 5) 오염지역 지하수를 지하수 사용 목적에 따라 생활용수, 농업용수, 공업용수로, 오염원에 따라 공단지역, 농작물 주산단지, 골프장 지역 등으로 구분하였다. 또한 토지이용에 따른 농약 오염현황을 확인하기 위해 환경부 토지피복도를 이용하였고 (Ministry of Environment, 2017) 토지이용현황은 크게 시가화건조지역, 농업지역, 산림지역, 초지, 습지, 나지, 수역으로 구분하였다.

우리나라 지질과 유역을 고려한 국가지하수수질측정망의 배경수질전용측정망 39지점, 국가지하수관측망 15지점과 지하수 오염감시와 수질파악을 위한 지역지하수수질측정망의 오염우려지역에서 52지점이다. 시료채취는 2011년부터 2013년까지 3년 동안 상반기 (4~6월), 하반기 (9~11월)에 각 1회씩 총 6번 채수하였다.

Table 5. General information and sources for groundwater monitoring sites.

Classification	Sources		
(A): Regional Groundwater Near various contaminant sources (52)	Farming	Agricultural water use area (3) Crops area (3)	
	Water	Pollution concern river area (2) Industrial area (9)	
		General waste landfill area (9)	
	Waste	Designated waste landfill area (2) Metal mine area (4) Area near the manure treatment plant (3)	
		Resident health survey area (2) Amusement park & Park area (3)	
		Etc.	Golf course area (3) Urban residential area (7) Storage tank area (2)
			(B): Background Groundwater (39)
	(C): National Background Groundwater (15)		Geological: Sedimentary rock, Igneous rock, Metamorphic rock

시료 채취 지하수 시료채취를 위해 우리나라 수질오염공정시험기준 ES 04130.1c (Ministry of Environment, 2014), ISO 5667-11 (International Organization for Standardization, 2009)에 제시된 지하수의 시료 채취에 대한 지침과 ISO 5667-3 (International Organization for Standardization, 2012)에 제시된 시료 보존 및 취급에 대한 지침을 참고하였다. 플루오르에틸렌 (PTFE) 캡라이너가 부착된 1L 갈색 유리용기에 시료를 저장하였고, 채취한 시료는 아이스박스를 이용해 운반하여 4°C 냉장소에서 보관하였다. 추출은 시료 채취 후 7일 이내에 수행하였고 40일 이내에 분석하였다. 시료채취 시 수온, pH, EC, Eh, DO 항목은 현장에서 휴대용 멀티측정기 (Orion 5 Stars, Thermo)를 이용하여 측정하였다.

위해성 평가 (Risk Assessment) 위해성 평가 (risk assessment)는 어떤 물질에 노출될 경우 발생하는 영향을 노출시간, 독성물질의 독성 등을 고려하여 정량적으로 추정하는 과정이다. 위해성 평가는 4단계로 진행되며 위해성 확

인 (Hazard Identification), 용량-반응평가 (Dose-Response assessment), 노출평가 (Exposure Assessment), 위험도 결정 (Risk Characterization)으로 구성되어 있다 (National Research Council, 1983). 위험도는 발암물질에 대한 발암위험도 (cancer risk)와 암을 유발하지 않는 물질에 대한 비발암위험도 (non-cancer risk)로 구분한다. 발암위험도는 발암성 물질에 노출되었을 때의 암발생 확률이며, 일일평균노출량에 Slope factor를 곱하여 계산한다 (Eq. 1). 세계보건기구 (WHO) 등에서는 초과발암위험 수준을 10^{-5} 로 정하고 있으며, 이는 암이 발생할 확률이 10만명 중에 1명인 것을 의미한다. 암을 유발하지 않는 비발암물질은 일반적으로 RfD (reference dose) 이하의 농도에 매일 노출되어도 인체에 치명적인 해를 입히지 않는 것을 뜻하며 위험비율 (Hazard Quotient, HQ)로 나타낸다. 이 값이 1을 초과하는 경우 위해영향이 발생할 가능성이 있다. 비발암위험도는 일일평균노출량에 Reference dose를 나눈 값이다 (Eq. 2).

$$\text{Cancer Risk} = \text{ADD (average daily dose)} \times \text{SF (slope factor)} \quad (\text{Eq. 1})$$

$$\text{Hazard Quotient (HQ)} = \text{ADD (average daily dose)} / \text{RfD (Reference Dose)} \quad (\text{Eq. 2})$$

위해성 평가는 불확실성을 줄이기 위해 노출경로의 설정이 중요하며 본 연구에서는 지하수의 섭취, 비음용시 비의 도적 섭취, 피부접촉 및 증기흡입 노출경로를 고려하였다. 노출경로에 해당하는 일일평균노출량 (average daily dose, ADD) 계산식은 Eq. 3~7에 나타내었다. 노출변수는 주로 US EPA의 자료를 적용하였으며, 인체노출인자는 국내 통계자료를 사용하였다 (Ministry of Environment, 2007).

$$\text{Ingestion ADD} = \frac{C_w \times IR_w \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad (\text{US EPA, 1989}) \quad (\text{Eq. 3})$$

C_w : Chemical concentration in water (mg L^{-1}), IR_w : Water ingestion rate (L day^{-1}), EF : Exposure frequency (days year^{-1}), ED : Exposure duration (years), BW : Body weight (kg), AT : Averaging time (days)

$$\text{Dermal contact ADD} = \frac{DA_{\text{event}} \times EV \times EF \times ED \times SA \times CF}{BW \times AT} \quad (\text{US EPA, 2004}) \quad (\text{Eq. 4})$$

DA_{event} : Absorbed dose per event ($\text{mg cm}^2\text{-event}^{-1}$), EV : Event frequency (events day^{-1}), SA : Skin surface area available for contact (cm^2), CF : Conversion factor ($1\text{L}=1,000\text{cm}^3$)

$$\text{For organic compounds If } t_{\text{event}} \leq t^*, DA_{\text{event}} = 2FA \times K_p \times C_w \sqrt{\frac{6\tau_{\text{event}} \times t_{\text{event}}}{\pi}}$$

t_{event} : Event duration (hr event^{-1}), t^* : Time to reach steady-stat (hr), FA : Fraction absorbed water (dimensionless), K_p : Dermal Permeability coefficient of compound in water (cm hr^{-1}), τ_{event} : Lag time per event (hr event^{-1})

$$\text{If } t_{event} > t^*, DA_{event} = FA \times Kp \times Cw \left[\frac{t_{event}}{1+B} + 2\tau_{event} \left(\frac{1+3B+3B^2}{(1+B)^2} \right) \right]$$

B: Dimensionless ratio of the permeability coefficient of a compound through the stratum corneum relative to its permeability coefficient across the viable epidermis (dimensionless)

$$\text{For inorganic compounds } DA_{event} = Kp \times Cw \times t_{event}$$

$$\text{Indoor Inhalation from household water } ADD = \frac{Cw \times IR_a \times EF \times ED \times K}{BW \times AT} \quad (\text{US EPA, 1997}) \quad (\text{Eq. 5})$$

IR_a: Inhalation rate (m³ day⁻¹), K: Volatilization factor (dimensionless)

$$\text{Indoor Inhalation from shower } ADD = \frac{Cw \times \frac{S}{R_{ae}} \times (D_s \frac{e - R_{ae} D_t}{R_{ae}} - e \frac{R_{ae} (D_s - D_t)}{R_{ae}}) \times n \times EF \times ED \times CF}{AT}$$

$$(\text{US Massachusetts, 2004}) \quad (\text{Eq. 6})$$

S: Indoor air generation rate (μg m³-min⁻¹), R_{ae}: Air exchange rate (1 min⁻¹), D_s: Shower duration (min), D_t: Total time in shower room (min), n: Number of showers per day (dimensionless)

$$\text{Outdoor Inhalation } ADD = \frac{Cw \times IR_a \times ET \times EF \times ED \times VF \times CF}{BW \times AT} \quad VF = \frac{H}{1 + \left[\frac{U_{air} \delta_{air} L_{GW}}{WD_{us}^{eff}} \right]} \times 10^3$$

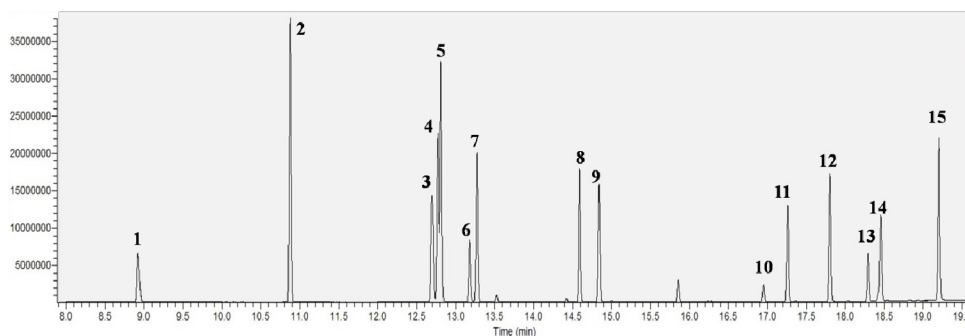
$$(\text{American Society for Testing and Material, 2010}) \quad (\text{Eq. 7})$$

VF: Volatilization factor (g cm³-1), U_{air}: Ambient air velocity in mixing zone (cm s⁻¹), δ_{air}: Mixing zone height (cm), L_{GW}: Depth to groundwater (cm), W: Width of source zone area (cm), Deff, ws: Effective diffusivity - averaged water table to surface (cm² sec⁻¹)

Results and Discussion

정도보증/정도관리 (QA/QC) GC/MSD로 얻어진 농약류 13종의 크로마토그램을 Fig. 2에 나타내었으며, 각 항목의 검량선을 작성하고 QA/QC를 위해 방법검출한계, 정량한계, 정확도 및 정밀도를 확인하였다. 검정곡선을 작성하기 위해 표준용액을 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10 mg L⁻¹ 농도로 제조하고, 내부표준물질 25 μL를 정확히 취하였다. 가로축(x축)에 분석물질의 농도(Cx)를, 세로축(y축)에 분석물질의 피크 면적(Ax)과 내부표준물질의 피크면적(Ai)과의 비(Ax/Ai)를 취하여 검정곡선을 작성하였다. 그 결과, 13항목 모두 결정계수 R²값이 0.99 이상으로 확인되었다(Table 6). 방법검출한계 및 정량한계를 확인하기 위해 정량한계 근처의 농도가 되도록 준비한 시료를 반복 측정하였으며, 그 결

과 방법검출한계는 최저 0.004 $\mu\text{g L}^{-1}$ 부터 최고 0.118 $\mu\text{g L}^{-1}$ 이었고, 정량한계 범위는 최저 0.012 $\mu\text{g L}^{-1}$ 부터 최고 0.354 $\mu\text{g L}^{-1}$ 로 나타났다. 정밀도 (Precision)는 시험분석 결과의 반복성을 나타내며, 정확도 (Accuracy)는 분석 결과가 참값에 얼마나 근접하는가를 나타내는 척도인데 (Ministry of Environment, 2014) 분석항목 13종 모두 정밀도와 정확도가 각각 92.8%에서 120.8%로 75%에서 125% 이내, 1.3%에서 13.6%로 25% 이내의 값을 만족하였다 (Table 6).



1=Carbofuran; 2=Pentachlorobenzene; 3= Simazine; 4= Atrazine; 5= Hexachlorobenzene; 6=Lindane; 7=Phenanthrene-d10 (ISTD); 8= Alachlor; 9= Heptachlor; 10=Chlordane; 11=Endosulfan1; 12=Dieldrin; 13=Endrin; 14=Endosulfan2; 15=4,4,-DDT

Fig. 2. Chromatograms of 13 pesticides detected by GC/MS.

Table 6. Calibration data and detection limit of pesticides.

Compounds	Y = ax + b			MDL ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Accuracy (%)	Precision (%)
	a	b	R ²				
Carbofuran	0.055	0	0.999	0.118	0.354	115.8	13.6
Pentachlorophenol	0.116	0.010	0.997	0.041	0.122	101.2	5.4
Hexachlorobenzene	0.114	0	1.000	0.006	0.019	100.2	8.6
Simazine	0.033	0	0.997	0.025	0.075	110.2	3.0
Atrazine	0.101	-0.007	0.997	0.010	0.029	103.3	1.3
Lindane (Gamma-HCH)	0.040	-0.001	1.000	0.004	0.012	92.8	2.4
Alachlor	0.074	-0.005	0.998	0.024	0.073	113.4	2.9
Heptachlor	0.041	-0.002	0.999	0.005	0.016	107.9	2.7
Chlordane (Total)	0.009	0	1.000	0.020	0.061	104.7	5.1
Endosulfan 1	0.011	0	1.000	0.019	0.057	102.0	4.9
Dieldrin	0.014	-0.001	0.998	0.013	0.039	113.7	6.1
Endrin	0.022	0	0.999	0.021	0.063	120.8	4.6
Endosulfan 2	0.012	0	1.000	0.026	0.079	106.8	3.3
4,4-DDT	0.139	-0.011	0.998	0.029	0.087	98.1	7.9

현장 측정 결과 조사지역의 현장측정항목 결과를 Table 7에 나타내었다. 평균수온은 17.7°C, 최저수온은 7.0°C, 최고수온은 24.3°C였고, 평균 pH는 7.0, pH범위는 5.7에서 8.7로 나타났다. 평균 DO는 3.5 mg L^{-1} , DO 범위는 0.1 mg L^{-1} 에서 9.3 mg L^{-1} 으로 나타났으며, 평균 산화환원전위 (Eh)는 239 mV, Eh 범위는 -321 mV에서 973 mV로 나타났다. 현장 측정 결과 DO가 < 2 mg L^{-1} , Eh가 < 200 mV인 경우 환원 환경의 지하수가 존재하였다. Eh는 지하수의 유동특성을 결정하는 기반암의 종류 및 구성광물의 종류와 대수층까지의 깊이 등 복합적인 영향을 받는다고 알려져

있다 (Jeon et al., 2011). 평균 EC는 $321 \mu\text{S cm}^{-1}$, EC 범위는 $3 \mu\text{S cm}^{-1}$ 에서 $1,537 \mu\text{S cm}^{-1}$ 로 시료간 차이를 보였다. EC는 지하수의 유동속도 및 지질특성, 오염여부와 관련이 있다 (Jeon et al., 2011).

Table 7. Statistics of temperature, pH, EC, DO, and Eh for groundwater field data.

	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	pH	EC ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	DO (mg L^{-1})	Eh (mV)
Min	7.0	5.7	3	0.1	-321
Median	17.4	6.9	270	3.5	222
Max	24.3	8.7	1,537	9.3	973
Mean	17.7	7.0	321	3.5	239

지하수 중 농약류 실태 현황 지하수수질측정망 전국 106개 지점을 대상으로 2011년부터 2013년까지 3년간 농약류를 조사한 결과, 13항목 중 카보퓨란, 헥사클로로벤젠, 아트라진, 알라클로, 시마진 5항목만 검출되었고, 나머지 8항목은 검출되지 않았다. 검출된 5항목의 통계값은 Table 8에 나타내었다. 헥사클로로벤젠은 631개의 시료 중 146개 시료에서 검출되어 검출빈도 23.1%로 가장 높았고, 그 다음으로 알라클로 11.4%, 카보퓨란 7.3%, 시마진 1.0% 순이었으며, 아트라진은 2011년에 1번 검출되었다 (Fig. 3). 평균 검출 농도는 카보퓨란이 $0.00423 \mu\text{g L}^{-1}$ 로 가장 높았으며, 알라클로 $0.00243 \mu\text{g L}^{-1}$, 시마진 $0.00015 \mu\text{g L}^{-1}$, 헥사클로로벤젠 $0.00001 \mu\text{g L}^{-1}$ 순이었고, 검출 농도 범위는 카보퓨란이 불검출 (ND, Not detected)에서 $0.52845 \mu\text{g L}^{-1}$, 알라클로 ND에서 $0.12924 \mu\text{g L}^{-1}$, 시마진 ND에서 $0.03258 \mu\text{g L}^{-1}$, 헥사클로로벤젠 ND에서 $0.00029 \mu\text{g L}^{-1}$ 순이었다 (Fig. 4). 헥사클로로벤젠은 검출율은 높지만 평균농도 및 최고 농도는 높지 않았다. 시료 채취 시기별로 살펴보면 헥사클로로벤젠과 알라클로는 모든 시기에 검출되었으며, 카보퓨란은 2011년에 검출되지 않았고, 시마진은 2013년에 검출되지 않았다. 아트라진은 2011년 상반기에 1지점에서만 검출되었다 (Fig. 5). 헥사클로로벤젠의 검출 농도 범위는 $0.00001 \mu\text{g L}^{-1}$ 에서 $0.00029 \mu\text{g L}^{-1}$ 로 모든 시기에 유사한 농도로 검출되었고, 알라클로는 2011년 상반기부터 2013년 하반기까지 $0.00202 \mu\text{g L}^{-1}$ 에서 $0.00348 \mu\text{g L}^{-1}$ 의 농도범위를 보였다. 카보퓨란은 $0.00404 \mu\text{g L}^{-1}$ 에서 $0.00487 \mu\text{g L}^{-1}$ 의 농도 범위를 보였고, 시마진은 $0.00017 \mu\text{g L}^{-1}$ 에서 $0.00048 \mu\text{g L}^{-1}$ 의 농도범위를 보였다. 본 연구는 지하수 이용 관정을 대상으로 하여 채취깊이를 정확히 확인할 수 없지만 지하수 깊이에 따른 농약 검출 특성을 배경수질측정망을 통해 확인하였다. 그 결과, 헥사클로로벤젠의 경우 8~15 m 깊이에 29.5%의 검출율을 보였으며 70~80 m에서 17.9%의 검출율을 보였다. 강원도 고령지 배추경작지를 대상으로 농약 오염실태를 조사한 Park et al. (2004)의 연구에서는 정선과 태백지역의 시기별 (4, 6, 8, 10월)로 채취한 수질 시료에서 농약이 검출되지 않았으며, 고령지 배추경작지에서는 엔도설판이 모든 시료, 모든 시기에 검출되었으며 검출빈도도 높았는데 이는 해당 약제를 매년 이용하여 토양에 집적되어 높은 검출빈도를 나타냈을 것이라 판단하였다.

Table 8. Concentrations of detected pesticides in the 631 groundwater samples.

Compounds	Min ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Max ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Mean ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Median ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Detection frequency (%)
Hexachlorobenzene	0.00001	0.00029	0.00001	0.00004	23.1
Alachlor	0.00101	0.12924	0.00243	0.00846	11.4
Carbofuran	0.00118	0.52845	0.00423	0.01410	7.3
Simazine	0.00320	0.03258	0.00015	0.01640	1.0
Atrazine	0.00130	0.00130	-	-	0.2

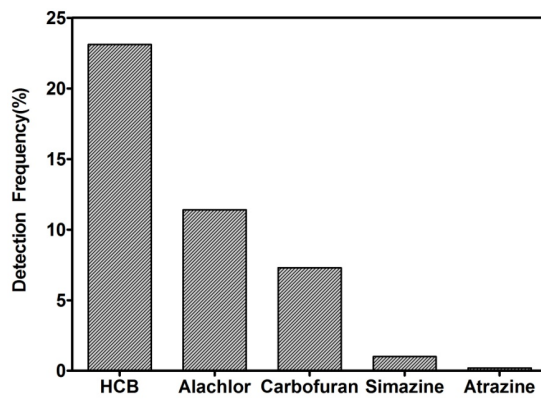


Fig. 3. Detection frequency of pesticides in the 631 groundwater monitoring wells.

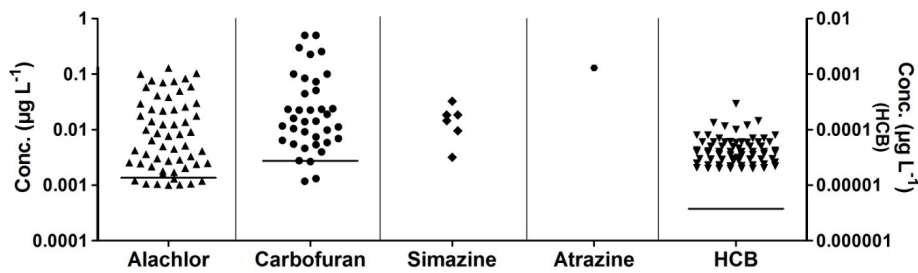


Fig. 4. Concentrations of pesticides in the groundwater. A line indicates average concentrations of pesticides.

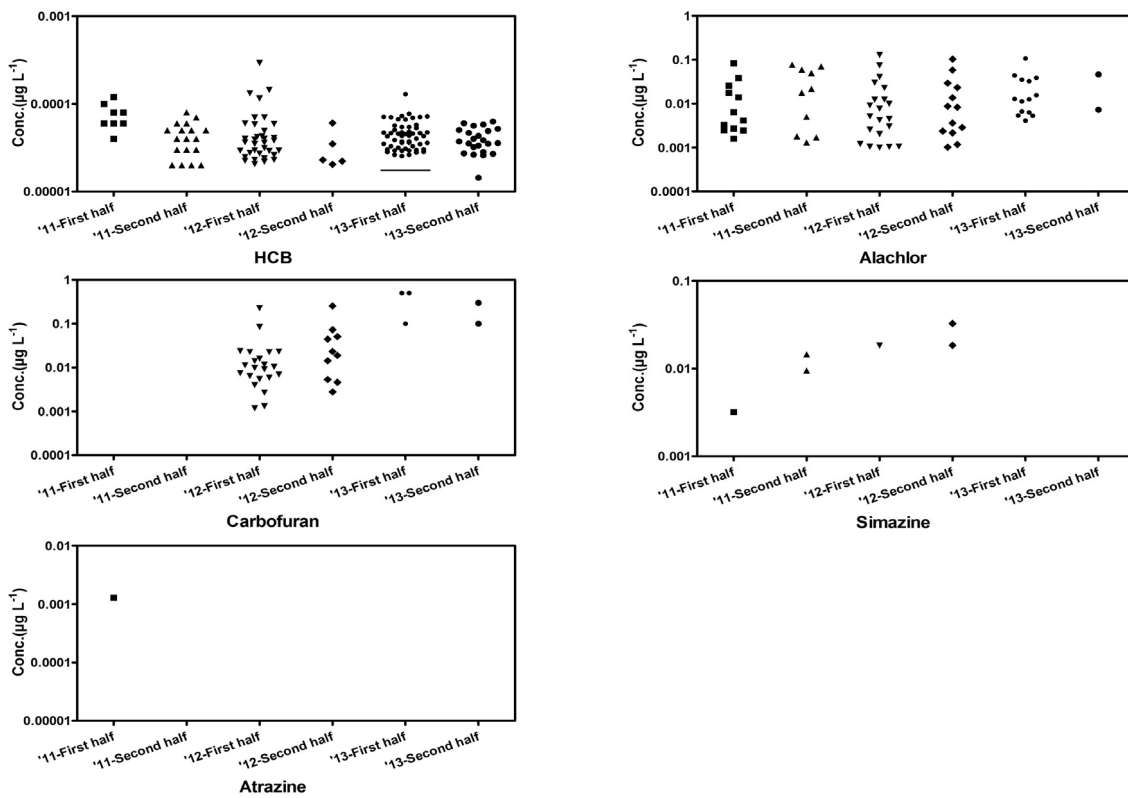


Fig. 5. Seasonal variation in pesticides concentrations in the groundwater (First half: April through June, second half: September through November).

오염우려지역과 비오염지역의 실태 조사 농약류의 오염여부를 자세히 확인하기 위해 조사지점을 오염지역과 비오염지역으로 구분하였다. 배경농도와 지질대로 구분되어 있는 배경수질측정망과 국가지하수 관측망을 비오염지역으로, 지역지하수수질측정망의 오염우려지역을 오염우려지역으로 구분하였다. 그 결과, 오염우려지역의 검출빈도는 헥사클로로벤젠이 310개 시료 중 81개 검출되어 26.1%를 보였고 알라클로 21.3%, 카보퓨란 7.1%, 시마진 1.9%, 아트라진 0.3% 순이었다. 비오염지역의 검출빈도는 헥사클로로벤젠이 20.2%로 가장 높았고, 카보퓨란 7.5%, 알라클로 1.9%순이었으며, 시마진과 아트라진은 검출되지 않았다. 헥사클로로벤젠, 알라클로, 시마진, 아트라진은 비오염지역보다 오염지역에서 검출빈도가 높았다 (Fig. 6).

오염우려지역 지하수의 농도 범위는 카보퓨란이 ND 에서 $0.52704 \mu\text{g L}^{-1}$, 알라클로 ND $\mu\text{g L}^{-1}$ 에서 $0.12924 \mu\text{g L}^{-1}$, 시마진 ND $\mu\text{g L}^{-1}$ 에서 $0.00001 \mu\text{g L}^{-1}$, 헥사클로로벤젠 ND $\mu\text{g L}^{-1}$ 에서 $0.00001 \mu\text{g L}^{-1}$ 이었다. 평균농도는 알라클로가 $0.00282 \mu\text{g L}^{-1}$ 로 가장 높았으며 카보퓨란 $0.00275 \mu\text{g L}^{-1}$, 시마진 $0.00019 \mu\text{g L}^{-1}$, 헥사클로로벤젠 $0.00001 \mu\text{g L}^{-1}$ 순이었다. 비오염지역 지하수의 농도 범위는 카보퓨란이 ND $\mu\text{g L}^{-1}$ 에서 $0.52845 \mu\text{g L}^{-1}$, 알라클로 ND $\mu\text{g L}^{-1}$ 에서 $0.05930 \mu\text{g L}^{-1}$, 헥사클로로벤젠 ND $\mu\text{g L}^{-1}$ 에서 $0.00001 \mu\text{g L}^{-1}$ 이었다. 평균농도는 카보퓨란 $0.00361 \mu\text{g L}^{-1}$, 알라클로 $0.00035 \mu\text{g L}^{-1}$, 헥사클로로벤젠 $0.00001 \mu\text{g L}^{-1}$ 순 이었다 (Fig. 7).

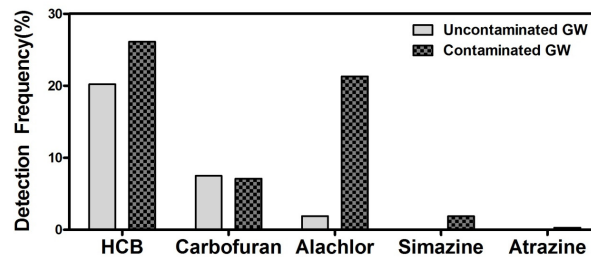


Fig. 6. Detection frequency of pesticides in the contaminated groundwater and uncontaminated groundwater (Uncontaminated GW: Background Groundwater, National Background Groundwater, and Contaminated GW: Regional Groundwater Near various contaminant sources).

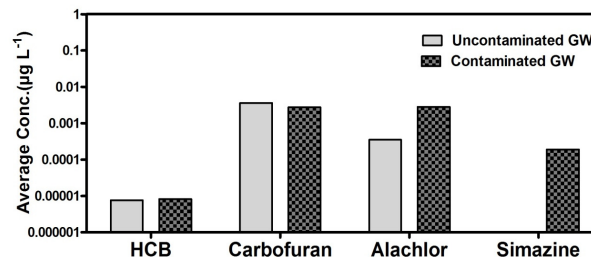


Fig. 7. Average concentrations of pesticides in the contaminated groundwater and uncontaminated groundwater (Uncontaminated GW: Background Groundwater, National Background Groundwater, and Contaminated GW: Regional Groundwater Near various contaminant sources).

오염우려지역 지하수를 용도에 따라 살펴보면 헥사클로로벤젠, 알라클로, 카보퓨란은 생활용수, 농업용수, 공업용수에서 모두 검출되었으며, 헥사클로로벤젠은 농업용수에서 가장 높은 검출율을 보였다. 시마진은 생활용수, 공업용수에서 검출되었고, 아트라진은 농업용수에서 1지점 검출되었다. 평균농도를 살펴보면 헥사클로로벤젠과 알라클로는

농업용수에서 높은 평균농도를 보였고, 카보퓨란과 시마진은 공업용수에서 평균농도가 가장 높았다 (Fig. 8). 헥사클로로벤젠은 분류된 13개 오염원에서 모두 검출되었고 전용농업용수사용지역, 분뇨처리장인근지역, 골프장지역에서 비교적 높은 검출율을 보였다. 알라클로는 농작물주산단지를 포함한 11개 오염원에서 검출되었으며, 농작물주산단지, 오염우려하천지역, 골프장지역에서 50% 이상의 검출율을 보였다. 카보퓨란은 농작물주산단지를 포함한 8개 오염원에서 검출되었으며, 오염우려하천지역에서 높은 검출율을 보였다. 시마진은 오염우려하천지역과 저장탱크지역에서 검출되었으며, 아트라진은 전용농업용수사용지역에서만 검출되었다 (Fig. 9). 평균농도를 살펴보면 헥사클로로벤젠은 공단지역 중 플라스틱 제조 공장에서 가장 높은 농도를 보였다. 알라클로는 농작물주산단지에서 높은 평균농도를 보였다. 카보퓨란과 시마진은 오염우려하천지역에서 높은 평균농도를 보였으며, 같은 지점인 포장재 제조 업체에서 최고농도를 보였다 (Fig. 9). Park et al. (2012)의 연구에 따르면 낙동강수계의 농약류 잔류특성 중 낙동강 중권역 공단 배수지점에서 헥사클로로벤젠은 거의 모든 조사지점에서 검출되었으며, 농도 수준은 $ND \mu\text{g L}^{-1}$ 에서 $0.000171 \mu\text{g L}^{-1}$ 의 범위를 나타내었고 평균농도는 $0.00004 \mu\text{g L}^{-1}$ 수준이었다. 낙동강수계관리위원회에서 낙동강 수계를 대상으로 유해물질에 대한 조사 보고에 따르면 엔드린, 클로르단, 햅타클로는 모든 지점에서 검출되지 않았고 시마진과 아트라진은 1지점에서 각각 $0.88 \mu\text{g L}^{-1}$, $0.065 \mu\text{g L}^{-1}$ 의 농도로 1회 검출되었으며, 카보퓨란은 최대 $12.67 \mu\text{g L}^{-1}$ 농도로 다수 지점에서 검출된다고 보고하였다 (Kim et al., 2013). 본 연구지역의 농약류 검출농도는 비교적 낮은 수준으로 우려할 수준까지는 아니지만 지속적인 관찰이 필요할 것으로 판단된다.



Fig. 8. Detection frequency and average concentrations of pesticides depending on usage of groundwater (Pub.: Public, Agr.: Agriculture, Ind.: Industrial).

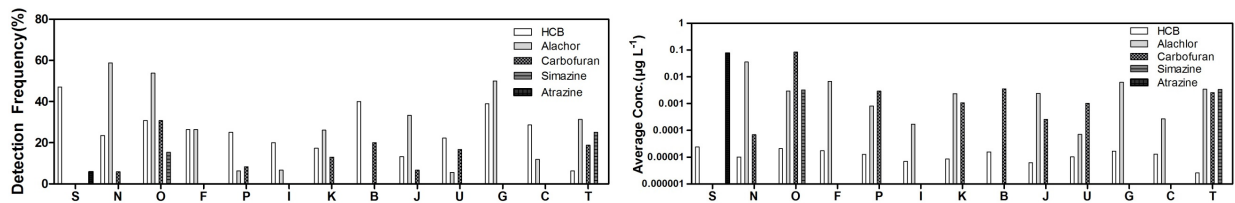


Fig. 9. Detection frequency and average concentrations of pesticides near the sources of the contamination (S: Agricultural water use area, N: Crops area, O: Pollution concern river area, F: Industrial area, P: General waste landfill area, I: Designated waste landfill area, K: Metal mine area, B: Area near the manure treatment plant, J: Resident health survey area, U: Amusement park & Park area, G: Golf course area, C: Urban residential area, T: Storage tank area).

토지이용에 따른 오염실태조사 본 연구지역은 대부분 시가화건조지역 (72지점)이었으며, 농업지역 12지점 (논: 4지점, 밭: 5지점, 과수원, 하우스재배지, 기타재배지 각 1지점), 초지 6지점, 습지 1지점, 나지 11지점이었다. 시가화건조지역 중 공공시설지역이 25지점, 공업지역이 20지점이었고, 상업지역과 주거지역이 각 13지점, 교통지역이

1지점 이었다. 5항목 모두 주거지역에서 1지점 이상 검출되었으며, 헥사클로로벤젠은 공공시설지역에서 높은 검출율을 보였다. 알라클로와 카보퓨란은 공업지역에서, 시마진과 아트라진은 주거지역에서 높은 검출율을 보였다. 헥사클로로벤젠의 평균농도는 공공시설지역에서 가장 높았지만 $0.00002 \mu\text{g L}^{-1}$ 수준이었고, 알라클로는 농업지역과 공업지역에서 높은 평균농도를 보였으며, 농업지역 중 과수원에서 최고 농도를 보였다. 카보퓨란은 공업지역에서 높은 평균농도를 보였고, 시마진은 주거지역에서 높았다 (Fig. 10).

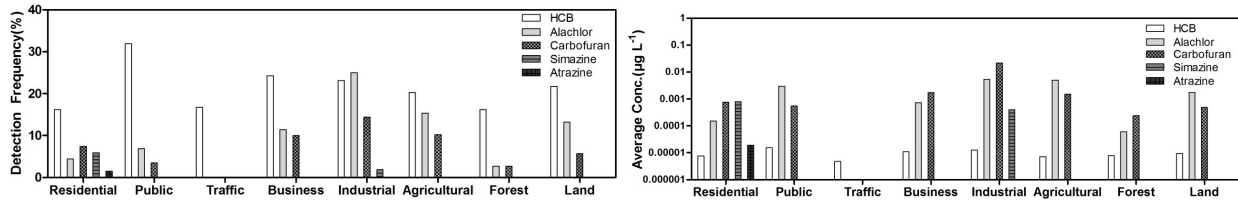


Fig. 10. Detection frequency and average concentrations of pesticides based on land use purpose.

Table 9. Toxicity values of studied pesticides (WHO, 2006; IRIS, 2017; RAIS, 2017).

Compounds	SF ($\text{mg kg}\cdot\text{day}^{-1}$) ⁻¹	Oral RfD ($\text{mg kg}\cdot\text{day}^{-1}$)	Inhalation Unit Risk ($\mu\text{g m}_3^{-1}$) ⁻¹	Inhalation RfC (mg m_3^{-1})	Cancer classification
Hexachlorobenzene	1.6^\dagger	$8 \times 10^{-4}\dagger$	$4.6 \times 10^{-4}\dagger$	$2.8 \times 10^{-3}\ddagger$	B2 [†] 2B [§]
Alachlor	$5.6 \times 10^{-2}\ddagger$	$1 \times 10^{-2}\dagger$	-	-	-
Carbofuran	-	$5 \times 10^{-3}\dagger$	-	-	-
Simazine	$1.2 \times 10^{-1}\S$	$5 \times 10^{-3}\dagger$	-	-	3 [§]
Atrazine	$2.3 \times 10^{-2}\ddagger$	$3.5 \times 10^{-2}\dagger$	-	-	3 [§]

IARC: Group 1 - Carcinogenic to humans; Group 2A - Probably carcinogenic to humans; Group 2B - Possibly carcinogenic to humans; Group 3 - Not classifiable as to its carcinogenicity to humans; Group 4 - Probably not carcinogenic to humans

IRIS: Group A- Human carcinogen; Group B1-Probable human carcinogen (based on limited evidence of carcinogenicity in humans and sufficient evidence of carcinogenicity in animals); Group B2- Probable human carcinogen (based on sufficient evidence of carcinogenicity in animals); Group C-Possible human carcinogen; Group D-Not classifiable as to human carcinogenicity; Group E-Evidence of non-carcinogenicity for humans)

[†] IRIS (Integrated Risk Information System).

[‡] CalEPA (California EPA).

[§] HEAST (The Health Effects Assessment Summary Tables).

[¶] US Mass. (Massachusetts Department of Environmental Protection).

[§] IARC (International Agency for Research on Cancer).

농약류의 독성 정보 농약류 중 검출된 5항목의 위해성 평가를 위해 독성정보 및 발암등급을 조사하였다 (Table 9). US EPA의 IRIS (Integrated Risk Information System, 2017)를 기초로 하였으며, RAIS (The Risk Assessment Information System, 2017)을 참고하였고 IARC (International Agency for Research on Cancer)에서 발암등급을 확인하였다. 헥사클로로벤젠은 IRIS에서 Group B2 (Probable human carcinogen), IARC에서 Group 2B (Possibly carcinogenic to humans)로 발암으로 구분하고 있으며, 알라클로와 카보퓨란에 대한 발암정보는 없었고, 시마진과 아

트라진은 IARC에서 Group 3 (Not Classifiable as to its carcinogenicity to human)으로 분류되어 있다. 카보퓨란을 제외한 4항목은 섭취 경로의 발암위해도 계산에 필요한 SF (Slope Factor) 값이 존재하였으며, 흡입 경로의 발암위해도 계산에 필요한 Inhalation Unit Risk는 헥사클로로벤젠만 존재하였다. 섭취 비발암위해도 계산에 필요한 RfD (Reference Dose)는 5항목 모두 존재하였고, 흡입 비발암위해도 계산에 필요한 RfC (Reference concentration)는 헥사클로로벤젠만 존재하였다.

위해도 결과 위해성 계산시 오염물질 농도는 분석값의 95퍼센타일 농도 분포값을 사용하였으며, 불검출 값은 검출한계의 1/2값으로 하여 계산하였다. 시마진은 총 6지점 검출되어 평균값을 사용하였으며, 아트라진은 1지점 검출되어 검출된 값을 이용하였다. 발암위해도 결과 헥사클로로벤젠이 1.03×10^{-7} 로 조사항목 중 가장 크게 계산되었다. 그 다음은 알라클로 6.34×10^{-8} , 아트라진 5.59×10^{-9} , 시마진 3.09×10^{-10} 순이었다. 가장 크게 계산된 헥사클로로벤젠의 경우 WHO에서 제시하는 허용발암위해 (Acceptable cancer risk) 수준인 10^{-5} 의 1/100 수준으로 평가되었다. 비발암위해도 결과, 위험지수 (HI)가 카보퓨란 3.04×10^{-4} 이 가장 높게 계산되었으며, 알라클로 2.64×10^{-4} , 헥사클로로벤젠 2.05×10^{-5} , 아트라진 1.62×10^{-6} , 시마진 1.20×10^{-6} 순이었다. 5항목 모두 위험지수 (HI)가 1 이하로 계산되어 안전한 것으로 평가되었다. 채소류 중 발암성 농약의 위해성평가에 관한 연구 (Yoon et al., 1999)에서 DDT는 1.1×10^{-5} 에서 2.4×10^{-8} 의 범위를 보였고, 디엘드린은 2.0×10^{-6} 에서 9.0×10^{-9} 의 범위를 보였으며 이는 작물을 바로 섭취하는 노출경로이기 때문에 지하수 노출경로와 비교하기는 어려웠다.

Conclusions

본 연구에서는 지하수를 대상으로 농약류 동시분석법을 확립하고 국내 지하수 중 농약류 분포 특성 및 위해도를 조사하기 위해 지하수수질측정망 106지점을 대상으로 농약류 13종을 분석하였으며, 오염원별, 용도별, 토지이용도별로 분포 특성을 확인하고 위해도를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 농약류 동시분석을 위해 액-액 추출법을 사용하였으며, 디클로로메탄으로 2회 추출, 회전증발농축기를 이용하여 2회 농축 후 GC/MSD로 분석하는 분석법을 확립하였다. 정도보증/정도관리 (QA/QC)를 실시한 결과 상관계수 R^2 값이 0.99이상으로 확인되었으며, 방법검출한계, 정량한계가 $0.004 \sim 0.354 \mu\text{g L}^{-1}$ 범위로 나타났고, 정확도와 정밀도가 각각 75에서 125%이내, 25%이내의 값을 만족하였다. 지하수 중 농약류 동시분석법을 적용하여 전국의 지하수수질측정망을 106개 지점을 대상으로 3년간 조사한 결과 카보퓨란, 헥사클로로벤젠, 아트라진, 알라클로, 시마진 5항목만 검출되었고, 나머지 8항목은 불검출되었다.

검출된 항목 중 헥사클로로벤젠의 검출율은 23.4%로 가장 높았으며, 알라클로 11.4%, 카보퓨란 7.3%, 시마진 1.0% 순이었고, 아트라진은 2011년에 1번 검출되었다. 평균 카보퓨란 농도는 $0.00423 \mu\text{g L}^{-1}$ 로 가장 높았으며, 평균 알라클로 농도 $0.00243 \mu\text{g L}^{-1}$, 평균 시마진 농도 $0.00015 \mu\text{g L}^{-1}$, 평균 헥사클로로벤젠 농도 $0.00001 \mu\text{g L}^{-1}$ 순으로 헥사클로로벤젠의 경우 검출율은 높지만 평균농도는 가장 낮았다. 오염지역 지하수의 검출율은 헥사클로로벤젠 26.1%, 알라클로 21.3%, 카보퓨란 7.1%, 시마진 1.9%, 아트라진 0.3% 순이었으며, 비오염지역의 검출빈도는 헥사클로로벤젠 20.2%, 카보퓨란 7.5%, 알라클로 1.9% 순이었고, 시마진과 아트라진은 검출되지 않았다.

지하수 용도에 따라 살펴보면 헥사클로로벤젠, 알라클로, 카보퓨란은 생활용수, 농업용수, 공업용수에서 모두 검출되었으며, 헥사클로로벤젠은 농업용수에서 가장 높은 검출율을 보였다. 시마진은 생활용수, 공업용수에서 검출되었고, 아트라진은 농업용수에서 1지점 검출되었다. 평균농도를 살펴보면 헥사클로로벤젠과 알라클로는 농업용수에서

가장 높은 평균농도를 보였다. 오염원별로 살펴보면 헥사클로로벤젠은 분류된 13개 오염원에서 모두 검출되었고 전용농업용수사용지역, 분뇨처리장인근지역, 골프장지역에서 비교적 높은 검출율을 보였다. 알라클로는 농작물주산단지 포함 11개 오염원에서 검출되었으며, 농작물주산단지, 오염우려하천지역, 골프장지역에서 50% 이상의 검출율을 보였다. 카보퓨란은 농작물주산단지를 포함한 8개 오염원에서 검출되었으며, 오염우려하천지역에서 높은 검출율을 보였다. 시마진은 오염우려하천지역과 저장탱크지역에서 검출되었으며, 아트라진은 전용농업용수 사용지역에서만 검출되었다. 토지이용도별로 살펴보면 헥사클로로벤젠은 공공시설지역에서 높은 검출율을 보였다. 알라클로와 카보퓨란은 공업지역에서, 시마진과 아트라진은 주거지역에서 가장 높은 검출율을 보였다. 알라클로는 농업지역과, 공업지역에서 높은 평균농도를 보였으며, 농업지역 중 과수원에서 최고 농도를 보였다. 위해도 결과 발암위해도는 헥사클로로벤젠, 알라클로, 아트라진, 시마진순이었고, 농도범위는 10^{-7} 에서 10^{-10} 였다. WHO에서 제시하는 허용 가능한 발암위해도 수준인 10^{-5} 보다 낮은 위해도를 보였다. 비발암위해도는 카보퓨란, 알라클로, 헥사클로로벤젠, 아트라진, 시마진 순으로 계산되었으며, 농도범위는 10^{-4} 에서 10^{-6} 수준으로 위험지수가 1이하로 계산되었다. 지하수 중 농약류 동시분석법을 확립하고 적용한 결과, 우리나라 지하수 중 농약류의 농도 및 위해도는 지하수가 농약에 어느 정도 노출되고 있음을 보여주는 만큼 앞으로 지속적인 관찰이 필요할 것으로 판단된다.

Acknowledgement

This work is funded from national institute of environmental research project (“Investigation of Unregulated Contaminants in Groundwater Based on the Priority in List”).

References

- Alain, H., M. Guillamon, S. Lacorte, R. Tauler, and D. Barcelo. 2008. Impact of pesticides used in agriculture and vineyards to surface and groundwater quality (North Spain). *Water Res.* 42:3315-3326.
- American Public Health Association. 2009. Standard method for the water and wastewater. General books. Washington, D.C.
- American Society for Testing and Material. 2010. E1739-95 Standard guide for risk-based corrective action applied at petroleum release. United States.
- Dana, W.K., E.B. Jack, and J.G. Robert. 1998. Occurrence of pesticides in shallow groundwater of the United States: Initial results from the national water-quality assessment program. *Environ. Sci. Technol.* 32:558-566.
- Gyeong, K.S., B.M. Lee, Y.B. Lim, Y.D. Lee, S.S. Han, J.H. Choi, J.H. Kim, G.H. Yoo, and J.G. Lee. 2004. Adsorption and leaching characteristics of fungicide hexaconazole. *Korean J. Pestic. Sci.* 8(1):46-53.
- Hong, S.H., W.J. Shim, D.H. Li, U.H. Yim, J.R. Oh, and E.S. Kim. 2006. Contamination status and characteristics of persistent organochlorine pesticides in the Saemangeum environment. *Ocean Polar Res.* (3):317-329.
- Hong, S.H., J.B. Lee, S.H. Lee, Y.H. Cho, and H.S. Shin. 2015. Simultaneous determination of ultra-trace pesticides and synthetic materials in surface water by LC-ESI-MS/MS. *J. Korean Chem. Soc.* 59(3):225-232.
- International Organization for Standardization. 2009. 5667-11 Water quality - Sampling - Part11: Guidance on Sampling of Groundwaters. Geneva.
- International Organization for Standardization. 2012. 5667-3 Water quality - Sampling - Part3: Preservation and Handling of Water Samples. Geneva.

- IRIS. 2017. Integrated risk information system, <http://www.epa.gov/iris/>.
- Jeon, S.R., S.J. Park, H.S. Kim, S.K. Jung, Y.U. Lee, and J.I. Chung. 2011. Hydrogeochemical characteristics and estimation of nitrate contamination sources of groundwater in the Sunchang area, Korea. *J. Geol. Soc. Korea*. 47(2):185-197.
- Kim, C.S., J.B. Kim, G.J. Im, H.J. Park, and Y.D. Lee. 2009. Gas chromatographic performances for simultaneous determination of multi-pesticide residues and extraction of pesticides with three partition solvents. *Korean J. Pestic. Sci.* 13(3):133-147.
- Kim, H.J., Y.H. Hong, and J.H. Ahn. 2013. A study on the management of micropollutants in water system considering climate change and other potential effects. *Korean Chem. Eng. Res.* 51(6):645-654.
- Kim, J.H. 2003. Analysis of the organochlorine pesticides in the water and soil. *J. Environ. Sci.* 12(12):1315-1320.
- Kim, Y.J. and Y.H. Park. 2000. A study on the simultaneous analysis of 44 pesticides in ground water (I). *J. Korea Soc. Environ. Adm.* 6(1):117-122.
- MEIS. 2017. Marine Environment Information System. <http://www.meis.go.kr/>.
- Ministry of Food and Drug Safety. 2017. Practical commentary Korean food standards codex pesticides residues analysis method. 5 ed. Korea.
- Ministry of Environment. 2007. Korean exposure factors handbook. Korea.
- Ministry of Environment. 2014. Official test method of water pollution. Korea.
- Ministry of Environment. 2017. Environmental geographic information system. <http://egis.me.go.kr/>.
- National Research Council. 1983. Risk assessment in the federal government: Managing the process. National academy press. Washington, D.C.
- National Institute of Food and Drug Safety Evaluation. 2017. Tox-Info system. <http://nifds.go.kr/toxinfo>.
- Park, D.S., T.H. Kim, S.S. Kim, S.M. Lee, S.M. Kim, and J.H. Heo. 2004. Monitoring of pesticides residues at alpine and sloped-land in Gangwondo, Korea. *Korean J. Pestic. Sci.* 8(3):189-197.
- Park, N.J., G. Ok, S.N. Heo, Y.K. Lim, and J.K. Lee. 2012. Persistent characteristics and risk assessment of organic chlorinated pesticides in the Nakdong river basin. *J. Korean Soc. Environ. Anal.* 15(3): 224-233.
- RAIS. 2017. Risk assessment information system. <http://rais.ornl.gov/>.
- Sawyer, L.D., B.M. McMahon., and W.H. Newsome. 1995. Pesticide and industrial chemical residues. AOAC official methods of analysis.
- US EPA. 1989. Risk Assessment Guidance for Superfund: Volume I - Human Health Evaluation Manual (Part A), Interim Final. Washington, D.C.
- US EPA. 1990. Method 551.1 Determination of chlorination disinfection byproducts, chlorinated solvents, and halogenated pesticides/herbicides in drinking water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron-capture detection. United State.
- US EPA. 1991. Risk Assessment Guidance for Superfund: Volume I -Human Health Evaluation Manual (Part B, Development of Risk-based Preliminary Remediation Goals), Interim. Washington, D.C.
- US EPA. 1995. Method 505 Analysis of Organohalide pesticides and commercial polychlorinated biphenyl (PCB) products in water by microextraction and gas chromatography. United State.
- US EPA. 1995a. Method 508 Determination of chlorinated pesticides in water by chromatography with an electron capture detector. United State.
- US EPA. 1995b. Method 508.1 Determination of chlorinated pesticides, herbicides and organohalides by liquid-solid extraction and electron-capture gas chromatography. United State.
- US EPA. 1995c. Method 525.2 Determination of organic compounds in drinking water by liquid-solid extraction and capillary column gas chromatography/mass spectrometry. United State.

- US EPA. 1995d. Method 515.1 Determination of chlorinated acids in water by gas chromatography with an electron capture detector. United State.
- US EPA. 1995e. Method 531.1 Measurement of N-Methylcarbamoyloximes and N-Methyl-carbamates in water by detect aqueous injection HPLC with post column derivatization. United State.
- US EPA. 2004. Risk Assessment Guidance for Superfund: Volume I - Human Health Evaluation Manual (Part E, Supplemental Guidance for Dermal Risk Assessment), Final. Washington, D.C.
- US FDA. 1994. Pesticide analytical manual volume I: Multi-residue methods. Maryland.
- US Massachusetts. 2004. Identification of Applicable Groundwater Standards in Method 1 (310 CMR 40.0974). Massachusetts.
- WHO. 2003a. Alachlor in Drinking-water background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. Geneva.
- WHO. 2003b. Aldrin and Dieldrin in Drinking-water background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. Geneva.
- WHO. 2003c. Atrazine in Drinking-water background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. Geneva.
- WHO. 2003d. Pentachlorophenol in Drinking-water background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. Geneva.
- WHO. 2003e. Simazine in Drinking-water background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. Geneva.
- WHO. 2004a. Carbofuran in Drinking-water background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. Geneva.
- WHO. 2004b. Chlordane in Drinking-water background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. Geneva.
- WHO. 2004c. DDT and its Derivatives in Drinking-water background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. Geneva.
- WHO. 2004d. Endosulfan in Drinking-water background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. Geneva.
- WHO. 2004e. Endrin in Drinking-water background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. Geneva.
- WHO. 2004f. Heptachlor and Heptachlor Epoxide in Drinking-water background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. Geneva.
- WHO. 2004g. Hexachlorobenzene in Drinking-water background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. Geneva.
- WHO. 2004h. Lindane in Drinking-water background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. Geneva.
- WHO. 2006. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Geneva.
- Yen, J.H., F. L. Hsiao, and Y.S. Wang. 1997. Assessment of the insecticide carbofuran's potential to contaminate groundwater through soils in the subtropics. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 38:260-265.
- Yoon, J.H., J.T. Lee, Y. Chung, and D.C. Shin. 1999. Risk assessment on carcinogenic pesticides of vegetables in Korea. *Korean J. Prev. Med.* 32(2):155-161.