J. Fd Hyg. Safety 13(3), 213 - 220(1998)

*Brachydanio rerio*와 *Xiphophorus hellieri*를 이용한 BPMC, Carbaryl 및 Carbofuran의 단기간 생물농축계수의 측정

민경진† · 전봉식 · 차춘근 · 김근배 · 조영주 · 송진욱
계명대학교 자연과학대학 공중보건학과

Determination of Short-term Bioconcentration Factor on BPMC, Carbaryl and Carbofuran in *Brachydanio rerio* and *Xiphophorus hellieri*

Kyung-Jin Min†, Bong-Sik Jeon, Chun-Geun Cha, Geun-Bae Kim, Young-Joo Cho and Jin-Wook Song
Department of Public Health, College of Natural Science, Keimyung University, Taegu 704-701, Korea

ABSTRACT — Bioconcentration factors of some carbamates BPMC, carbaryl and carbofuran were determined. The tested fishes were zebrafish (*Brachydanio rerio*) and red sword tail (*Xiphophorus hellieri*). The fishes were exposed to 0.05 ppm, 0.01 ppm, 0.50 ppm, one- hundredth concentration of 96-hrs LC_{50} and one-thousandth concentration of 96-hrs LC_{50} and test periods were 3, 5 and 8 days. Obtained results are summerized as follows: In the case of BPMC and carbaryl, BPMC and carbaryl concentration in zebrafish extract and BCF_S of BPMC, carbaryl were lower than those of red sword tail, and increased as increasing test concentration. In the case of same experimental concentrations, BPMC concentration in zebrafish extract and BCF_S of BPMC were decreased as prolonging test periods. In the case of same experimental periods, carbaryl concentration in zebrafish extract and BCF_S of carbaryl were decreased as increasing test concentration, especially dropped at 0.50 ppm. Carbofuran did not bioaccumulate in zebrafish for test periods, in the case of red sword tail, it was impossible to calculate on BCF_S data because test concentration of one-hundredth and one-thousandth of 96-hrs LC_{50} was under the detecting limit on GC. Test concentration of 0.05 and 0.10 ppm were the same tendency with BPMC and carbaryl. Determined depuration rate conatant were highest on carbofuran, and followed by carbaryl, and BPMC. It is suggested that low BCF of carbofuran is due to its relatively high water solubility and depuration rate, compared to BPMC and carbaryl. Therefore, carbofuran had no little bioconcentration effect on the aquatic ecosystem.

Key words □ Bioconcentration factor (BCF), BPMC, Carbaryl, Carbofuran, Zebrafish (*Brachydanio rerio*), Red sword tail (*Xiphophorus hellieri*), Depuration rate constant

농약은 환경에 노출된 후 여러 경로를 통해 수계, 대기, 토양으로 유출된다. 이러한 농약의 환경 내 분포와 동태, 생물농축 및 분해과정에서 농약은 그 특성에 따라 자연계의 물리적, 화학적 및 생물학적 인자에 의해 분포되고 분해되면서 환경과 인간에게 주요한 영향을 미치고 있다.[1-4]

이러한 요인들 중에 농약이 인간에게 노출되는 정도는 농약의 생물농축성과 분해성 및 잔류성에 기인하게 된다.

생물농축성은 농약이 수계로 이동된 후 수생생태계에 영향을 미쳐 수생생물의 만성적인 독성을 유발할 가능성과 먹이연쇄를 통한 인체의 축적 가능성을 설명하는 지표로 이용되고 있다.[5-10]

특히, 먹이사슬(food chain)을 거쳐 사람의 건강과 직결되므로 생물농축성의 정확한 평가는 보건학적으로도 큰 의의를 가진다.

우리나라에서 농약을 이용한 BCF 실험은 *Carassius auratus*(goldfish)를 이용하여 carbamate계 농약인 carbaryl,

† Author to whom correspondence should be addressed.

carbofuran, BPMC의 단기간 BCF를 측정한 민의 보고[11,12]가 최초이다. 이어 유기염소계 농약인 chlorothalonil의 단기간 BCF와 분배계수를 측정한 바 있다.[13] 민 등의 연구[14-18]는 유해화학물질, 특히 농약의 생물농축실험에 대한 연구기반이 미흡한 상황에서 우리나라 실정에 맞는 비교적 간단한 실험방법으로 추출, 정제, 정량함으로써 그 중요성이 매우 크다고 생각된다.

그러나, 국제적으로 농약의 안전성평가 자료의 공유와 일반화에 기여하기 위해서는 생물농축실험에 대한 통일된 기준으로 국제적으로 인정하고 있는 OECD guideline[19]에 의한 실험 수행이 요구되고 있다.

특히, 국내적으로는 농약의 사전승인제도와 사전심사제도 등의 국제간 법적 규제에 해당하는 안전성 평가자료를 생산해 낼 수 없으며, 농약의 안전성평가 항목 중 환경내 동태와 관련된 주요 시험항목인 생물농축성에 대한 시험법의 마련은 필요성이 증대되고 있다.[20]

한편, 카르바메이트계 농약은 급성중독 증상에 있어서는 유기인계 농약과 유사하나 발암성, 돌연변이성, 최기형성, 생태독성 등이 인정되고 있다.[21]

BPMC는 어류의 척추를 변형시키는 물질 중 최강으로 분류되는 농약[22]으로서 벼멸구 해충제거용 살충제로 1995년 한해 국내생산량이 444톤에 달했다.[23,24]

또한, Carbaryl은 1995년 한해 국내생산량이 31톤이나[23] 벼, 사과, 배, 감자, 담배 등의 다양한 과수와 작물에 잎말이나방의 해충제거용 살충제로 사용[24]되고 있으며 우리나라 먹는물 수질기준의 측정항목[25]으로 설정되어 있는 농약이다.

그리고, Carbofuran은 벼, 당근, 담배, 옥수수, 파, 감자, 땅콩 등의 멸구와 이화명나방 제거에 사용되는 침투성 살충제로서 어독성 2급으로 분류되며,[24] 1995년 한해 국내 생산량이 694톤에 달했다.[23]

따라서, 이들 농약은 국내에서 많이 사용되는 농약이므로 생물농축성에 대한 국내연구기반이 미약한 상황에서 국제적인 인증시험법에 따른 실험의 필요성이 요구된다.

그러므로, 이 연구에서는 OECD 권장방법[19]에 따라, 현재 국내에서 많이 사용되고 있는 carbamate계 농약인 carbaryl, carbofuran, BPMC에 대한 단기간 BCF, LC_{50}, 배설속도상수를 측정하고자 하였다.

아울러, 국내적으로 carbamate계 농약에 대하여 생물농축에 관한 비축된 자료가 거의 없는 실정에서 이들 농약의 안전성 평가자료로서 도움이 될것으로 기대된다.

실험재료 및 방법

실험동물 및 재료

실험동물—실험동물은 시중에 시판되는 *Brachydanio rerio* (zebrafish), 길이 3.1±0.1 cm, 무게 0.3±0.1 g(wet weight)과 guppies류인 red sword tail(*Xiphophorus hellieri var*), 길이 3.5±0.1 cm, 무게 0.4±0.1 g(wet weight)인 것을 구입하여 실험실 조건에서 1개월간 적응시킨 후, 10마리를 1군으로 실험하였다. 실험온도는 사육과 실험 전기간동안 24±1°C를 유지하고 사육기간에는 시판사료(Tetra min)와 공기를 충분히 공급하였다.

기기 및 시약—실험에 사용한 기기로는 gas chromatograph(GC-14A, Shimadzu) 및 실험실에서 사용하는 일반기기를 사용하였다. 사용된 시약으로는 trifluoroacetic anhydride(Janssen), celite 545, ethyl acetate, pyridine, anhydrous sodium sulfate, acetonitrile, sodium chloride, n-hexane, ethyl ether 등으로 잔류농약시험용(Wako. Co)을 사용하였다. 고체상 추출(Solid-Phase Extraction)방법에 쓰인 cartridge는 Waters사(U.S.A.)제품 Sep-Pak Plus(florisil)를 사용하였다.

실험농약—실험농약은 현재 국내에서 시판되는 carbamate계 농약인 BPMC[2-sec-butylphenyl methyl carbamate, 99% (주)경농], carbaryl[NAC®, 1-naphthyl-methyl carbamate, 98% (주)경농], carbofuran [Furadan®, 2, 3-dihydro-2, 2-dimethylbenzofura-7-yl methylcarbamate, 98% (주)경농]을 사용하였다.

실험수조—어류의 적응수조는 각변이 75×30×45 cm인 직육면체 유리수조로 용량은 100 *l*였으며, 실험용 수조는 각변이 25×25×25 cm인 정육면체 유리수조로 용량은 15 *l*였다.

실험방법

Zebrafish 및 red sword tail의 실험조건 및 BCF의 계산—Zebrafish 및 red sword tail에 대한 실험조건은 OECD guideline 305-D를 따랐다.[19] 즉, 실험수의 조건은 수온이 24±1°C, pH는 8.0±0.1, 용존산소는 7 ppm 이상으로 유지하였으며, 그 외 실험수의 조성은 OECD guideline 305-D에 따랐다. 실험기간은 3일, 5일 및 8일로 하였고, 실험농도는 OECD guideline 권고기준인, 실험동물의 LC_{50} 농도의 1/1000, 1/100 농도와 본 실험실에서 기존에 설정한 실험농도인 0.05, 0.10, 0.50 ppm에서 각각 실시하였다. 각 농약의 BCF값은 3일을 BCF_3, 5일을 BCF_5, 8일을 BCF_8로 나타내었고, BCF의 계산은 아래 공식에 따라 산출하였다.[5-7]

$$BCF = \frac{\text{Pesticide Concentration in whole body of fish } (\mu g/g)}{\text{Pesticide Concentration in water } (\mu g/ml)}$$

표준용액의 제조 및 검량선의 작성—각 농약의 표준용액 조제와 검량선 작성 및 GC의 조건은 일본 위생시험법 주

해[26]와 PAM(Pesticide analytical manual)[27]에 따랐다. BPMC, carbaryl 및 carbofuran은 ethyl acetate 10 m*l*에 용해시켜 각각 10 μg/m*l*되게 조제한 후, 각각 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 m*l*를 시험관에 취하고 ethyl acetate를 가하여 각각의 전량이 0.20 m*l*되게 하였다. 여기에 pyridine 0.1 m*l*, trifluoroacetic anhydride 0.2 m*l* 넣은 후 유도체화 하고, 조제된 각 농도별 표준용액을 1 μ*l*씩 GC에 주입하여 peak면적법에 의하여 검량선을 작성하였다. 각 농약의 측정을 위한 GC는 Shimadzu사 제품(모델 GC-14A)에 칼럼은 J & W사제(U.S.A)로서 길이 25 m, 내경 0.22 mm, 액체상 두께 0.25 μm인 OV-17을 사용하였다. N_2를 운반기체로 사용하였으며, 칼럼내의 흐름속도는 2 m*l*/min이었고, splitless injection method를 사용하였다. GC 오븐의 온도는 180°C에서 등온분석 하였으며, 검출기는 ^{63}Ni-ECD-C14를 사용하였고 그 외의 조건은 민 등[8]의 방법에 따랐다.[18]

어류조직에서 농약의 추출 및 정량 —Zebrafish 및 red sword tail에서 각 농약의 추출 및 정량은 일본 위생시험법 주해[26]와 PAM(Pesticide analytical manual)[27]에 따랐다. 즉, BPMC, carbaryl 및 carbofuran의 추출 및 정량의 경우, 시료 약 4 g을 세절 마쇄한 후 acetonitrile 25 m*l*, celite 545 약 1 g을 넣어 고속으로 5분간 교반하고, celite 545를 약 5 mm두께로 입힌 흡인여과기로 여과하였다. 여과판상의 잔사를 다시 비이커에 옮겨서 acetonitrile 25 m*l*를 가하여 혼화한 후, 같은 방법으로 다시 여과하였다. 5% NaCl용액 50 m*l* 및 n-hexane 25 m*l*를 넣은 분액여두에 acetonitrile 추출액을 가하여 1분간 세게 흔든 후 분리하여 수층은 n-hexane 25 m*l*로 재 추출하였다. 추출액을 합하여 증류수 25m*l*로 2회 세척한 후 무수 Na_2SO_4 column(내경 20 mm, 높이 50 mm)을 통과시켜 탈수하였다. 다시 column을 n-hexane 약 5 m*l*로 씻어내고 이것을 35°C에서 rotary evaporator로 약 0.5 m*l*되게 농축시킨 후 마지막 최종 액은 질소가스를 불어 넣어 건조시켰다. 이 잔류물을 n-hexane 2 m*l*로 녹인 후, 미리 n-hexane 10 m*l*로 conditioning한 Sep-Pak(florisil)에 n-hexane 농축액 2 m*l*를 유입시켜 통과시킨 후, n-hexane 10 m*l*로 1회 세척, ethyl ether 10 m*l*로 2회 세척 후, ethyl ether 40 m*l*를 5 m*l*/min으로 solid phase extraction을 행하였다. 이 액을 받아 농축시킨 후 마지막 최종 액은 질소가스를 불어 넣어 건조시켰다. 농축잔류물을 ethyl acetate 0.2 m*l*에 녹여 표준용액과 같은 방법으로 시료를 조제한 후 GC로 측정하고 검량선 범위내에서 정량한 후 μg/g으로 환산하였다.

실험수에서 농약의 추출 및 정량 —실험수 100 m*l*를 n-hexane:ethyl ether(4:1) 50 m*l*로 2회 추출하고 추출액을 무수 Na_2SO_4 column(내경 20 mm, 높이 50 mm)을 통과시켜 탈수한 후 n-hexane 약 10 m*l*로 씻어낸 후 이것을 35°C에서 약 0.5 m*l*되게 농축시킨 후 마지막 최종 액은 질소가스를 불어 넣어 건조시켰다. 농축잔류물을 ethyl acetate 0.2 m*l*에 녹여 표준용액과 같은 방법으로 시료를 조제한 후 GC로 측정하고 검량선 범위내에서 정량한 후 μg/g으로 환산하였다.

농약의 회수율 측정 —Zebrafish와 red sword tail(약 4 g) 및 각각의 시료 실험수 100 m*l*에 BPMC, carbaryl, carbofuran은 10 μg/m*l* 표준용액을 각각 0.2 m*l*씩 첨가하여 전술한 실험방법에 따라 BPMC, carbaryl, carbofuran의 함량을 구하였으며 이로부터 회수율을 계산하였다.

농약의 배설속도상수(depuration rate constant)의 측정 —Zebrafish 및 red sword tail 체내에서의 각 농약의 배설속도상수를 계산하기 위하여 다음의 식을 사용하였다.

$$C = C_0 e^{-kt}$$

여기서 C_0는 농약이 함유된 수조에서 일정기간 지난 후 농약이 함유되지 않은 수조로 옮길때의 zebrafish 및 red sword tail 체내의 각 농약의 초기 농도(μg/g)이고, C는 농약이 함유되지 않은 수조에서 일정 시간이 지난 시점에서의 zebrafish 및 red sword tail 체내에서의 각 농약의 반감기 농도(μg/g)이며, k는 배설속도상수를 가리키며, t는 시간(hour)을 가리킨다.

농약의 급성독성시험(LC_{50}) —농약의 96시간 반수치사농도를 구하기 위하여 APHA, AWWA, WPCF가 공동으로 출간한 Standard method[28]와 농약잔류성시험의 기준과 방법[29]에 따라 실험하였다. 예비실험을 통해 각 화합물에 대한 적절한 농도를 설정하였으며, 본 실험에서 각 8개의 농도를 설정하여 반복실험을 실시하였다. 개체의 사망은 물고기를 건드려서 움직이지 않는 상태로 정의하였으며, 사망개체수는 모든 농약에 대해 농약처리 후, 2, 4, 8, 12, 24, 48, 72, 96시간에 걸쳐 실시하였으며, 사망한 물고기는 제거하였다. 96시간 LC_{50}의 값은 SAS program을 이용하여 log-scale 값의 농약농도와 Probit-scale의 사망개체수 간의 회귀식으로부터 50% 사망 농도값을 구하였다.

결과 및 고찰

농약의 급성독성 시험 결과

각 농약의 96시간 LC_{50}는 Table 1과 같다. Zebrafish가 red sword tail보다 같은 농약에 대하여 내성이 강하였다.

농약의 회수율 시험 결과

Zebrafish와 red sword tail 및 각각의 실험수 시료에서,

Table 1. Comparison of 96 hour LC_{50} on pesticides

(unit: mg/*l*)

Pesticides	Zebrafish	Red sword tail
BPMC	6.0214	4.0234
Carbaryl	15.7423	11.6765
Carbofuran	2.8746	0.1917

개개 농약의 회수율은 Table 2와 같다. 회수율은 zebrafish에서 86.3~92.7%, red sword tail에서는 88.3~91.5%, 실험수에서는 98.7~105.4%로 BCF를 구하기 위한 개개 농약의 함량을 정량하는데는 충분하다고 판단되었다. 또한, 어류조직별 4g의 시료와 실험수 시료 100 m*l*의 본 분석법에 의한 농약별 검출한계는 각각 0.0004~0.02 ppm과 0.00001~

Table 2. Recovery and detection limits of pesticides in fish and test water (mean±S.E.)

Pesticide	Spiked level fish/ test water (ppm)	Detection limit fish/ test water (ppm)	Zebrafish (%)	Red sword tail (%)	Test water (%)
BPMC	0.5/0.02	0.004/0.0001	92.7±2.2	90.5±2.5	104.7±3.3
Carbaryl	0.5/0.02	0.009/0.0004	89.1±1.3	88.3±1.1	103.3±2.9
Carbofuran	0.5/0.02	0.004/0.0001	87.4±2.4	88.8±1.5	105.3±2.5

Table 3. Concentration of BPMC in fish, test water, control water and calculated BCF_S* (mean±S.E.)

Fish	Conc. (μg/m*l*)	Day	Fish (μg/g)	Test water (μg/m*l*)	Control water (μg/m*l*)	BCF_S
Zebrafish†	1/1000	3	0.01±0.00	0.006±0.001	0.006±0.001	1.69±0.05
	1/100		0.14±0.02	0.06±0.01	0.06±0.01	2.34±0.17
	0.05		0.11±0.02	0.05±0.02	0.05±0.01	2.23±0.04
	0.10		0.25±0.02	0.09±0.01	0.10±0.02	2.78±0.05
	0.50		0.90±0.16	0.32±0.14	0.49±0.02	2.81±0.11
	1/1000	5	ND#	0.006±0.001	0.006±0.001	-
	1/100		0.11±0.02	0.05±0.01	0.05±0.01	2.25±0.25
	0.05		0.08±0.01	0.04±0.01	0.05±0.01	2.05±0.09
	0.10		0.21±0.02	0.08±0.01	0.09±0.01	2.64±0.03
	0.50		0.81±0.09	0.30±0.07	0.44±0.09	2.71±0.04
	1/1000	8	ND	0.005±0.001	0.006±0.001	-
	1/100		0.07±0.01	0.05±0.01	0.05±0.01	1.43±0.09
	0.05		0.06±0.01	0.04±0.01	0.05±0.01	1.54±0.02
	0.10		0.19±0.02	0.08±0.01	0.09±0.01	2.38±0.09
	0.50		0.70±0.09	0.28±0.05	0.40±0.12	2.55±0.16
Red sword tail†	1/1000	3	0.02±0.00	0.004±0.001	0.004±0.01	5.03±0.10
	1/100		0.23±0.08	0.04±0.01	0.04±0.01	5.61±0.22
	0.05		0.29±0.03	0.05±0.01	0.05±0.01	5.78±0.08
	0.10		0.49±0.05	0.08±0.01	0.09±0.03	6.15±0.09
	0.50		2.17±0.23	0.35±0.09	0.48±0.07	6.23±0.09
	1/1000	5	0.02±0.00	0.004±0.001	0.004±0.03	0.17±0.05
	1/100		0.21±0.07	0.04±0.01	0.04±0.01	4.88±0.08
	0.05		0.27±0.02	0.05±0.01	0.05±0.01	5.38±0.13
	0.10		0.47±0.03	0.08±0.02	0.09±0.03	5.42±0.07
	0.50		2.10±0.07	0.34±0.09	0.48±0.04	5.89±0.08
	1/1000	8	ND	0.004±0.001	0.004±0.01	-
	1/100		0.17±0.05	0.04±0.01	0.04±0.01	5.07±0.07
	0.05		0.21±0.02	0.04±0.01	0.04±0.01	5.33±0.05
	0.10		0.44±0.05	0.08±0.01	0.09±0.02	5.68±0.14
	0.50		1.97±0.08	0.34±0.09	0.46±0.09	5.85±0.06

†Zebrafish: 1/1000 of 96hr LC_{50}: 0.0060 μg/m*l*, 1/100 of 96hr LC_{50}: 0.0602 μg/m*l*

†Red sword tail: 1/1000 of 96hr LC_{50}: 0.0040 μg/m*l*, 1/100 of 96hr LC_{50}: 0.0402 μg/m*l*

#ND: not detected.

*BCF_S indicates 3, 5, 8-day bioconcentration factor.

0.001 ppm 범위였다.

BPMC의 BCF

Zebrafish와 red sword tail에서, BPMC의 96시간 LC_{50}의 1/1000(0.006 ppm), 1/100(0.06 ppm)실험농도와 0.05, 0.10, 0.50 ppm에서 3일, 5일, 8일 실험의 어류 체내 농축정도와 실험수, 대조실험수, BCF의 성적은 Table 3과 같다.

Zebrafish의 체내 농축정도와 BCF값은 red sword tail보다 적었다. 실험농도가 증가할수록 어류 체내에서의 농축정도는 증가하였고, BCF값도 증가하였다. 그러나, 실험농도가 같은 경우, 실험기간이 증가할수록 어류 체내에서의 농축정도와 BCF는 감소하였다. 이것은 기간이 늘어나면서 체외로 배출되는 농약의 양이 증가하기 때문이라 생각된다.

Carbaryl의 BCF

Carbaryl의 실험결과는 Table 4과 같다. Carbaryl의 경우도 BPMC와 마찬가지로 zebrafish의 체내 농축정도와 BCF값은 red sword tail의 체내 농축정도와 BCF값 보다 적었다. 그리고, 실험농도, 실험기간에 따른 체내 농축정도와 BCF값도 BPMC와 같은 경향을 나타내고 있다. 그러나, 실험기간이 같은 경우, zebrafish의 0.50 ppm에서는 BCF가, 농도가 높을수록 증가하는 경향과 달리 BCF가 감소하였다.

Carbofuran의 BCF

Carbofuran의 실험결과는 Table 5와 같다. 실험 전기간 동안 zebrafish 체내에서 carbofuran이 검출되지 않았으며, 이로인해 BCF값을 산출할 수 없었다. 한편, zebrafish와

Table 4. Concentration of carbaryl in fish, test water, control water and calculated BCF_s (mean±S.E.)

Fish	Conc. (μg/ml)	Day	Fish (μg/g)	Test water (μg/ml)	Control water (μg/ml)	BCF_s
Zebrafish†	1/1000	3	ND#	0.011±0.001	0.014±0.001	–
	1/100		ND#	0.011±0.001	0.014±0.001	–
	0.05		0.04±0.01	0.04±0.01	0.05±0.01	1.08±0.03
	0.10		0.09±0.01	0.09±0.01	0.10±0.01	1.21±0.07
	0.50		0.24±0.05	0.28±0.14	0.47±0.03	0.85±0.05
	1/1000	5	ND	0.008±0.001	0.010±0.001	–
	1/100		0.11±0.01	0.10±0.01	0.12±0.01	1.14±0.05
	0.05		0.03±0.00	0.04±0.01	0.05±0.01	0.87±0.04
	0.10		0.09±0.01	0.08±0.01	0.09±0.01	1.10±0.03
	0.50		0.22±0.09	0.27±0.07	0.45±0.09	0.80±0.02
	1/1000	8	ND	0.005±0.001	0.061±0.001	–
	1/100		0.08±0.01	0.08±0.01	0.08±0.01	1.01±0.01
	0.05		0.02±0.00	0.04±0.01	0.05±0.01	0.54±0.06
	0.10		0.07±0.02	0.08±0.01	0.09±0.01	0.79±0.07
	0.50		0.16±0.03	0.25±0.041	0.44±0.08	0.67±0.16
Red sword tail‡	1/1000	3	0.04±0.01	0.008±0.001	0.009±0.001	5.03±0.10
	1/100		0.48±0.03	0.08±0.01	0.10±0.01	6.08±0.04
	0.05		0.28±0.03	0.05±0.01	0.05±0.01	5.64±0.08
	0.10		0.47±0.04	0.08±0.01	0.10±0.02	6.02±0.07
	0.50		2.02±0.19	0.33±0.09	0.47±0.06	6.11±0.04
	1/1000	5	ND	0.007±0.001	0.009±0.001	–
	1/100		0.46±0.04	0.08±0.01	0.09±0.01	5.75±0.05
	0.05		0.21±0.02	0.04±0.01	0.04±0.01	5.39±0.09
	0.10		0.45±0.03	0.08±0.02	0.09±0.02	5.73±0.11
	0.50		1.96±0.18	0.33±0.04	0.47±0.04	5.94±0.10
	1/1000	8	ND	0.007±0.001	0.008±0.001	–
	1/100		0.45±0.04	0.08±0.01	0.07±0.01	5.70±0.06
	0.05		0.21±0.02	0.04±0.01	0.04±0.01	5.33±0.05
	0.10		0.44±0.05	0.08±0.01	0.09±0.02	5.68±0.14
	0.50		1.76±0.13	0.31±0.14	0.47±0.11	5.73±0.05

†Zebrafish: 1/1000 of 96hr LC_{50}: 0.0157 μg/ml, 1/100 of 96hr LC_{50}: 0.1574 μg/ml

‡Red sword tail: 1/1000 of 96hr LC_{50}: 0.01167 μg/ml, 1/100 of 96hr LC_{50}: 0.11675 μg/ml

#ND: not detected.

Table 5. Concentration of carbofuran in fish, test water, control water and calculated BCF_S (mean±S.E.)

Fish	Conc. (μg/ml)	Day	Fish (μg/g)	Test water (μg/ml)	Control water (μg/ml)	BCF_S
Zebrafish†	1/1000	3	ND#	0.003±0.001	0.003±0.001	–
	1/100		ND	0.03±0.01	0.03±0.01	–
	0.05		ND	0.05±0.01	0.05±0.00	–
	0.10		ND	0.09±0.01	0.10±0.01	–
	0.50		–	–	–	–
	1/1000	5	ND	0.002±0.001	0.003±0.001	–
	1/100		ND	0.02±0.01	0.03±0.01	–
	0.05		ND	0.05±0.01	0.05±0.00	–
	0.10		ND	0.08±0.01	0.11±0.00	–
	0.50		–	–	–	–
	1/1000	8	ND	0.002±0.001	0.003±0.001	–
	1/100		ND	0.02±0.01	0.03±0.01	–
	0.05		ND	0.04±0.01	0.04±0.01	–
	0.10		ND	0.08±0.01	0.09±0.00	–
	0.50		–	–	–	–
Red sword tail‡	1/1000	3	ND	0.0002±0.000	0.0002±0.0000	–
	1/100		ND	0.002±0.000	0.002±0.000	–
	0.05		0.15±0.02	0.05±0.01	0.05±0.01	3.12±0.06
	0.10		0.28±0.04	0.08±0.01	0.10±0.01	3.61±0.09
	0.50		–	–	–	–
	1/1000	5	ND	0.0002±0.000	0.0002±0.0000	–
	1/100		ND	0.002±0.001	0.002±0.000	–
	0.05		0.14±0.03	0.05±0.01	0.05±0.01	2.81±0.07
	0.10		0.26±0.02	0.08±0.02	0.10±0.01	3.29±0.09
	0.50		–	–	–	–
	1/1000	8	ND	0.0002±0.000	0.0002±0.0000	–
	1/100		ND	0.002±0.001	0.002±0.000	–
	0.05		0.11±0.02	0.04±0.01	0.04±0.01	2.76±0.06
	0.10		0.25±0.05	0.08±0.01	0.09±0.02	3.13±0.09
	0.50		–	–	–	–

†Zebrafish: 1/1000 of 96hr LC_{50}: 0.0029 μg/ml, 1/100 of 96hr LC50 : 0.0287 μg/ml
‡Red sword tail: 1/1000 of 96hr LC50 : 0.0002 μg/ml, 1/100 of 96hr LC_{50}: 0.0019 μg/ml
#ND: not detected.

red sword tail의 0.50 ppm에서는 실험동물이 사망하여 실험에서 제외하였다. Red sword tail의 96시간 LC_{50}의 1/1000(0.0002 ppm)과 1/100(0.002 ppm) 농도에서는 검출한계(0.009 ppm) 미만으로 BCF값을 산출할 수 없었다. Red sword tail의 경우, 실험농도 0.05와 0.10 ppm에서, 실험기간에 따른 어류체내 농축정도와 BCF값은 BPMC, carbaryl과 같은 경향을 나타내고 있다.

농약의 배설속도상수의 측정 결과

각 농약에 대하여, 각 농도에서 실험한 배설속도상수를

Table 6. Depuration rate constants of pesticides (unit: $k(h^{-1})$)

	Concentration (mg/l)	Zebrafish	Red sword tail		Concentration (mg/l)	Zebrafish	Red sword tail		Concentration (mg/l)	Zebrafish	Red sword tail
BPMC	1/1000	–	–	Carbaryl	1/1000	–	–	Carbofuran	1/1000	–	–
	1/100	0.025	0.013		1/100	0.044	0.020		1/100	–	–
	0.05	0.025	0.013		0.05	0.042	0.020		0.05	–	0.050
	0.10	0.025	0.014		0.10	0.044	0.020		0.10	–	0.051
	0.50	0.024	0.014		0.50	0.043	0.021		0.50	–	–

측정한 결과는 Table 6과 같다. 각 농약에 대하여 zebrafish의 배설속도가 red sword tail보다 빠른 것을 알 수 있으며, 이는 실험어류의 종에 따라 체내에 농축되는 정도와 BCF값이 red sword tail이 zebrafish보다 높은것과 연관성이 있음을 알 수 있다. 각 농약의 배설속도는 carbofuran, carbaryl, BPMC의 순으로 빨랐다.

이상의 결과에서, Carbofuran의 어류 체내 농축정도와 BCF값이 carbaryl과 BPMC보다 상대적으로 낮은 이유는 carbofuran의 수용성(700 mg/*l*)[30-32]과 배설속도상수가 carbaryl(120 mg/*l*)[30-32]과 BPMC(420 mg/*l*)[30-32]의 수용성과 배설속도상수에 비해 상대적으로 크기 때문이며, 이로인해 실제 환경중에서도 생물농축효과가 현저히 작을것으로 예측된다.

국문요약

Zebrafish(*brachydanio rerio*), red sword tail(*Xiphophorus hellieri*)을 이용하여 카르바메이트계 농약인 BPMC, carbaryl 및 carbofuran을 실험농도 0.05, 0.01, 0.50 ppm 및 각 농약에 대해 측정한 96시간 LC_{50} 농도의 1/100, 1/1000에서 단기간(3일, 5일, 8일) 생물농축계수(Bioconcentration factor, BCF)를 측정하였으며, 아울러 배설속도상수(depuration rate constant)를 구하여 다음과 같은 결과를 얻었다. BPMC와 carbaryl의 경우, zebrafish의 체내 농축정도와 BCF값은 red sword tail보다 적었다. 실험농도가 증가할수록 어류 체내에서의 농축정도는 증가하였고, BCF값도 증가하였다. 실험농도가 같은 경우, BPMC는 실험기간이 증가할수록 어류 체내에서의 농축정도와 BCF는 감소하였으며, 이것은 기간이 늘어나면서 체외로 배출되는 농약의 양이 증가하기 때문이라 생각된다. 그러나, carbaryl의 경우는 실험기간이 같은 경우, zebrafish의 0.50 ppm에서는 BCF가, 농도가 높을수록 증가하는 경향과 달리 BCF가 감소하였다. Carbofuran의 경우, 실험 전기간동안 zebrafish체내에서 carbofuran이 검출되지 않았으며, red sword tail의 96시간 LC_{50}의 1/1000과 1/100 농도에서는 검출한계 미만으로 BCF값을 산출할 수 없었으며, 실험농도 0.05와 0.10 ppm에서, 실험기간에 따른 어류체내 농축정도와 BCF값은 BPMC, carbaryl과 같은 경향을 나타내고 있다. 아울러, 이들 농약의 배설속도상수는 carbofuran, carbaryl, BPMC순으로 높게 나타났다. Carbofuran의 어류 체내 농축정도와 BCF값이 carbaryl과 BPMC보다 상대적으로 낮은 이유는 carbofuran의 수용성과 배설속도상수가 이들 농약에 비해 상대적으로 크기 때문이며, 이로인해 실제 환경중에서도 생물농축효과가 현저히 작을것으로 예측된다.

참고문헌

1. Wietersen, *et al.*: Atrazine, Alachlor, and Metolachlor mobility through two sand Winsconsin soils. *J. Environ. Qual.*, **22**, 811 (1993).
2. Zabik, J. M. and Seiber, J. N.: Atmospheric transport of organophsphate pesticides from California's central valleyto the Sierra Nevada mountains. *J. Environ. Qual.*, **22**, 80 (1993).
3. Roots, O.: Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls inthe ecosystem of the Baltic sea. *Chemosphere*, **31**, 4085 (1995).
4. Medvedev, N., and Markova, L.: Residues of chlorinated pesticides in the eggs of Karelian birds, 1989~1990. *Environ. Pollution.*, **87**, 65 (1995).
5. Korte, F., Freitag, D., Geyer, H., Viswanathan, R., Kotzias, D., Attar, A. and Klein, W.: Ecotoxicological profile analysis. *Ecotoxicology and Environmental safety*, **6**, 60 (1982).
6. Oliver, B.G. and Niimi, A. J.: Bioconcentration of chlorobenzene from water by rainbow trout., Correlations with partition coefficients and environmental residues, *Environ. Sci. Technol.*, **17**(5), 287-291 (1983).
7. Jorgensen, S. E.: Modelling in ecotoxicology, Elsevier, Netherlands, pp. 69-79 (1990).
8. Barron. M. G.: Bioaccumulation and Bioconcentration in Aquatic Organism, CRC Press, USA, pp. 652-666 (1995).
9. van Leeuwen, C. J. and Hermens, J. L. M.: Risk assessment of chemicals: KAP, Netherlands, pp. 1-17 (1995).
10. Linthurst. R. A.: Methods to assess the effects of chemicals on ecosystems. John Willy & Sons, Inc., (1995).
11. 민경진, 박선열, 강희양: *Carassius auratus*(goldfish)를 이용한 BPMC와 carbaryl의 생물농축계수의 측정. 한국환경위생학회지, **20**(1), 75-82 (1994).

12. 민경진: Carbamate계 농약의 생체농축계수의 측정. 한국환경위생학회지, **20**(4), 80-89 (1994).
13. 민경진, 차춘근, 전봉식: *Carassius auratus*(goldfish)를 이용한 Chlorothalonil의 단기간 생물 농축계수와 분배계수의 측정. 한국환경위생학회, **21**(3), 38-47 (1995).
14. 민경진, 배영규, 차춘근, 박천만, 강희양: *Carassius auratus*(goldfish)를 이용한 Carbofuran의 단기간 생물농축계수의 측정. 한국환경위생학회지, **22**(4), 25-32(1996).
15. 민경진, 김근배, 차춘근, 박천만, 강희양: Carbaryl과 Chlorothalonil의 공존이 *Carassius auratus*(goldfish)를 이용한 생물농축계수에 미치는 영향. 한국환경위생학회지, **22**(4), 16-24 (1996).
16. 민경진, 차춘근: Carbofuran과 Chlorothalonil의 공존이 *Brachydanio rerio*(zebrafish)를 이용한 단기간 생물농축계수의 측정에 미치는 영향. 한국환경위생학회지, **23**(2), 64-71 (1996).
17. 민경진, 차춘근, 전봉식, 김근배: BPMC, Carbaryl 및 Chlorothalonil의 상호작용이 *Carassius auratus*(goldfish)를 이용한 단기간 생물농축계수의 측정에 미치는 영향. 한국환경위생학회지, **23**(2), 72-82 (1997).
18. 민경진, 차춘근, 전봉식, 김근배: 단기간 생물농축계수의 측정에 있어서 실험어류의 종에 따른 차이. 한국환경위생학회지, **24**(1), 24-31 (1998).
19. OECD: OECD Guideline 305 A-E, OECD (1981).
20. 환경부: 1997년 환경백서. 환경부 (1997).
21. Donald. W. S.: Organophosphorous and Carbamate Pesticides. CRC, Inc. USA, pp. 275-300 (1995).
22. 이서래: 환경독성학의 새로운 과제. *Korean. J. Environment. Agric.*, **7**(1), 65-73 (1988).
23. 농약공업협회: 96' 농약연보. 농약공업협회(1996).
24. 농약공업협회: 95' 농약사용지침서. 농약공업협회(1995).
25. 환경부: 먹는물 수질기준 및 검사 등에 관한 규칙, 환경부령 제42호(1998).
26. 일본약학회편: 위생시험법주해. 금원출판사, 75-101, pp. 430-442 (1985).
27. PAM: Pesticide analytical manual, USFDA (1991).
28. APHA, AWWA, WPCF: Standard methods for the examination of water and waste water. 17th ed. Washington D.C., APHA (1989).
29. 보건사회부: 농약잔류성 시험의 기준과 방법(어독성 시험). 보건사회부 고시 제91-88호, 보건사회부 (1991).
30. Montgomery, J. H.: Agrochemicals Desk Reference Environmental Data. LEWIS Publishers, USA (1993).
31. Montgomery, J. H.: Groundwater Chemicals. 2th ed., CRC, Inc. USA (1996).
32. Tomlin, C.: The Pesticide Manual. 10th ed., British crop protection council, (1995).