

光陽灣의 海藻類에 關한 研究

2. 海藻類의 有機鹽素系 農藥殘留量에 對하여

李仁圭\* · 李鉦浩 · 姜淳英 · 李瑞來  
(\*서울大學校 植物學科 · 韓國原子力研究所)

A Study on the Marine Algae in the Kwang Yang Bay

2. The Residues of Organochlorine Pesticides in Marine Algae

Lee, In Kyu\*, Jeong Ho Lee, Soon-Young Kang and Su-Rae Lee  
(\*Department of Botany, Seoul National University, Seoul, and Korea Atomic Energy Research Institute, Seoul)

ABSTRACT

The appearance of organochlorine pesticide residues in some marinealgae, e.g. *Sargassum thunbergii*, *Ulva pertusa*, *Codium fragile*, and *Enteromorpha linza*, collected from various sites of Kwang Yang Bay, southern coast of Korea, was surveyed through the year from May 1974 to March 1975. The residues were found to appear in the order of July>September>May>November=March=January;  $\alpha$ -BHC>heptachlor epoxide>dieldrin>aldrin>endrin; and in the range of 0-93  $\mu$ g/kg dry matter.

序 論

경제자들의 보호와 위생해충의 방제를 위하여 막대한 양의 農藥이 전 세계적으로 사용되어 왔고 이것이 인류복지에 기여한 바 매우 크다. 그러나 이들 농약의 대부분은 大氣, 토양, 물 등의 자연 환경속에 잔류하여 生態系를 오염시킬 뿐만 아니라 食物連鎖(food chain)를 통하여 궁극적으로는 인체속에 들어오므로 殘留農藥의 문제가 제기되고 있다. 따라서 自然環境內에서 농약의 動態와 아울러 特定 生物群에 의한 이들의 濃縮현상을 파악할은 매우 중요한 연구과제가 된다.

우리나라에서는 1971년부터 殘留毒性 農藥의 작물별 안전사용기준이 마련되어 그 사용이 금지 또는 제한되고 있다 (權 등, 1973). 그러나 有機鹽素系 살충제는 위생해충이나 山林해충에 아직도 사용되고 있으며 既往에 農作物에 사용된 이들 농약과 함께 우리 환경내에 殘存하고 있음은 분명한 일이다. 우리나라의 환경이나 농수산물에 함유된 농약의 實際 殘留量에 대해서는 1968년부터 報告되고 있으나 아직도 충분한 자료가 축

적되지 못한 실정이며 (李 등, 1976) 특히 海藻類에 관한 보고는 극히 한정된 것에 불과하다 (李·姜, 1976).

본 연구는 光陽灣의 海藻類에 關한 研究의 一環으로 韓國의 主要食品의 하나인 海藻類 (李 등, 1971)에 포함된 잔류농약의 濃縮現況을 파악하기 위하여 試行되었으며, 光陽灣일대에서 年間 季節적으로 수집한 몇 가지 食用 海藻類의 유기염소계 농약잔유량을 우선 분석하였으므로 그 결과를 이에 보고하는 바이다.

材 料 및 方 法

試料採取 및 調製

試料는 食用海藻類 중 광양만의 潮間帶에 年中 보편적으로 生育하고 있는 갈조류인 지렁이 (*Sargassum thunbergii* (Mert.) Kuntze)와 녹조류인 구멍갈파래 (*Ulva pertusa* Kjellman), 청각 (*Codium fragile* Hariot) 및 단파래 (*Enteromorpha linza* J. Ag.)의 4 종류를 光陽灣內 각 지점에서 帶狀法으로 1974년 5월부터 1975년 3월까지 採集하였다. 특히 지렁이와 갈파래는 年中 주기적인 採集을 통하여 잔류농약의 계절적인

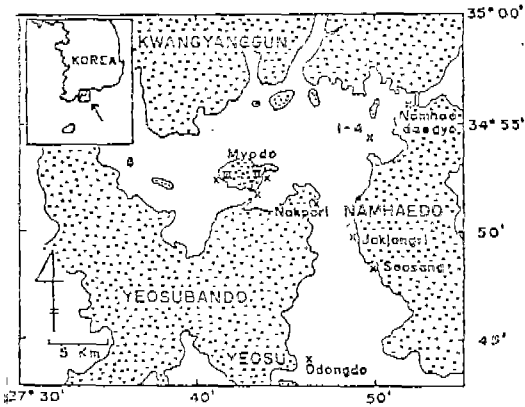


Fig. 1. Location of sampling sites for marine algae in the Kwang Yang Bay.

- 1. Nanchodo
- 2. Haenggiseom
- 3. Eomnamuseom
- 4. Taeseom

Table 1. Sampling dates and sites of marine algae in the Kwang Yang Bay

Date	Sampling site
May 21-22, 1974	Myodo, Nanchodo, Nakpori
Jul. 24-25, 1974	Myodo*, Odongdo
Sep. 13-15, 1974	Myodo*, Nakpori, Eomnamuseom
Nov. 13-16, 1974	Myodo*, Odongdo, Eomnamuseom
Jan. 13-16, 1975	Myodo, Haenggiseom, Odongdo, Namhaedaegyo, Seosang
Mar. 14-16, 1975	Myodo, Nanchodo, Odongdo, Eomnamuseom, Namhaedaegyo, Jakjangri
May 24-27, 1975	Myodo, Taeseom, Odongdo, Namhaedaegyo

\* Collected from 3 places located at southeast and southwest coasts of the island.

消長을 추적하는 材料로 썼다(Table 1, 2; Fig. 1).

채취된 試料는 곧 실험실로 운반하여 分類하고 淡水로 충분히 씻은 다음 불순물을 제거하고 80°C의 건조기에서 2 일간 건조시켰다. 殘留農藥 분석을 위해서는 각 지점에서 채취한 건조 해조를 전부 혼합한 후 분쇄하여 20 mesh 체를 통과시킨 것을 분석시까지 냉장고에 보관하였다.

시 약

1) Acetone—Merck회사 GR급 제품을 증류하여 55—56°C의 溜出分만을 취하였다. 이것을 100분의 1로 농축한 후 3μl를 측정조건의 gas chromatograph에 注

入하여 chromatogram상에 經량코자 하는 농약의 retention time과 같은 위치에 peak가 나타나지 않음을 확인한 후 사용하였다.

2) Acetonitrile—Merck회사의 乾류농약 분석용 시약을 사용하였다.

3) Ethyl ether—Merck회사 GR급 제품을 증류하여 33—35°C의 溜출분만을 취하였다.

4) n-Hexane—Merck회사 pure급 제품을 증류하여 67—68°C의 溜출분을 취하여 acetone에서와 같이 100배 농축액을 걸사한 후 사용하였다.

5) Petroleum ether—일본 和光純藥공업사의 제 1급 시약을 증류하여 30°—60°C의 溜출분을 취하였다.

6) Florisil—Floridin회사 제품(60—100 mesh)을 130°C에서 4—5시간 活化시킨 것을 desiccator에 보존하면서 사용하였다.

7) 농약표준용액—각 농약의 표준품을 hexane에 100 ppm.이 되도록 용해하여 밀전한 상태에서 冷暗所に 보존하고 사용시 각종 농도로 희석하여 표준용액을 만들었다.

8) 기타—Celite 545는 Johns—Manville회사 제품이고, 무수황산소오다는 Merck회사 GR급 시약이며, DC-200, OV-17은 Varian Aerograph회사에서 구입한 제품이다.

殘留農藥의 추출 및 정제

Mills의 acetonitrile extraction-florisil column법(dry products)에 의하여 추출, 정제하였다(Anonymous, 1969). 즉 해조분말 시료 20 g에 물 80 ml를 가하여 물이 해조시료에 의하여 완전히 흡수될 때까지 15분간 放置하였다. 이에 acetonitrile 200 ml를 첨가하여 waring blender로 高速에서 5분간 마쇄한 후 여과하였다. 여액의 용량(F)을 측정된 후 분액 여주에 옮기고 petroleum ether 100 ml를 가하여 1—2분간 격렬하게 진탕한 후 NaCl 포화용액 10 ml, 물 약 600 ml를 다시 가하여 15초간 충분히 진탕하였다. 靜置 후 분리되는 수용액층을 제거하고 유기용매층은 H<sub>2</sub>O 100 ml로 2회 반복하여 세척한 후 100 ml 용량의 密檢메스 시린더에 옮겨 그 용량(P)을 기록하였다. 이에 약 15 g의 무수황산소오다를 넣어 진탕, 탈수한 후 Kuderna-Danish 농축기에 의하여 5 ml로 농축하였다. 이 농축액을 Florisil column(2.5×10 cm, 상층에 약 1 cm의 무수황산소오다層)에 注加한 후 petroleum ether: ethyl ether (94 : 6) 혼합용매 200 ml로 순차적으로 5 ml/min의 流出속도로 溶出시켰다. 溶出液은 Kuderna-Danish 농축기에 의하여 용매를 완전히 제거한 후 1 ml의 밀정량으로 만들고 1-5 μl를 gas chro-

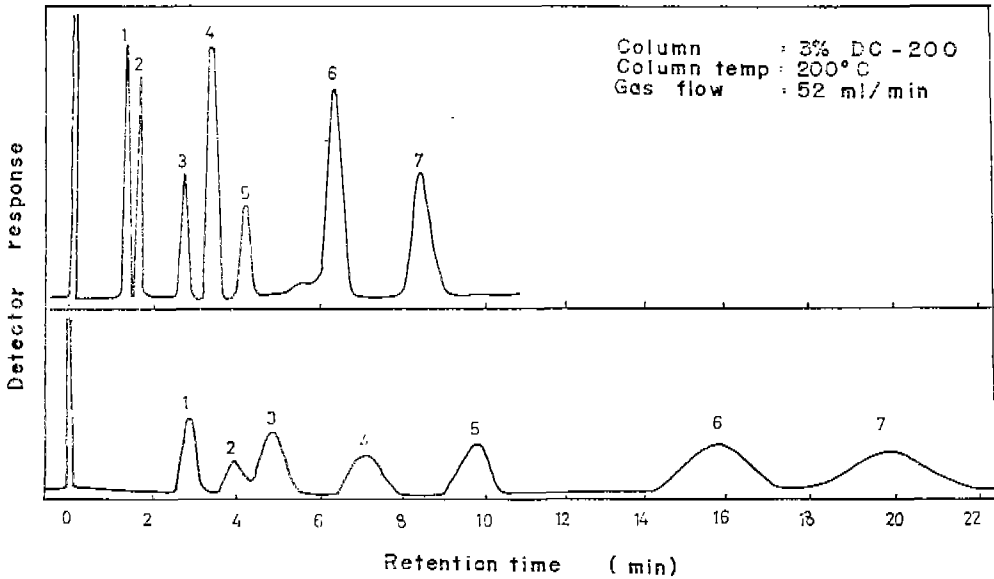


Fig. 1. Elution patterns of authentic organochlorine insecticides by gas-liquid chromatography attached with electron capture detector (<sup>63</sup>Ni).

- 1. α-BHC (0.2ng)                      2. γ-BHC (0.2ng)                      3. Heptachlor (0.2ng)                      4. Aldrin (0.2ng)
- 5. Heptachlor epoxide (0.2ng)                      6. Dieldrin (0.8ng)                      7. Endrin (0.8ng)

matography에 의하여 분석하였다. Florisil column 에 넣은 시료의 총량(g)은 다음과 같이 계산하였다.

$$g = S \times (F/T) \times (P/100)$$

S: 사용한 시료의 g수

F: acetonitrile 추출 여액의 용량

T: 총 용적(시료중 H<sub>2</sub>O의 ml 수 + 첨가한 acetonitrile 의 ml 수 - 용적수축에 의한 補正 ml 수). Acetonitrile 200 ml에 대하여 H<sub>2</sub>O 80-95 ml의 경우 수축 용적은 6 ml로 간주함.

P: 회수한 petroleum ether 추출액의 ml 수.

Gas chromatography에 의한 分別定量法

분석기기는 Varian Aerograph회사의 Gas chromatograph model 2100-40을 사용하였으며 다음과 같은 조건에서 조작하였다.

Column: 6 mm×180 cm stainless steel

Packing: 3% DC-200(silicone) or 5% OV-17 (methyl phenyl silicone)/60-100 mesh chromosorb W, AW

Detector: electron capture detector(<sup>63</sup>Ni)

Electrometer sensitivity: 10<sup>-10</sup>

Attenuator: 8 or 16

Recorder response: 1 mV full scale

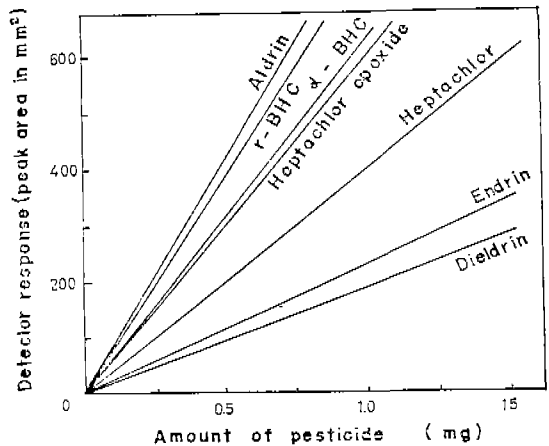


Fig. 3. Calibration curves for organochlorine insecticides in gas-liquid chromatographic analysis with DC-200 column and electron capture detector.

Chart speed: 0.5 inches/minute

Carrier gas flow rate: N<sub>2</sub>(99.99995%, purified by molecular sieve 5A) 52 ml/minute for DC-200 column and 75 ml/minute for OV-17 column

Temperature: injection port, 225°C; column oven,

200°C; detector oven, 245°C.

표준화합물로서  $\alpha$ -BHC,  $\gamma$ -BHC, heptachlor, heptachlor epoxide, aldrin, dieldrin, endrin을 n-hexane에 용해하여 0.005, 0.00075, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1ppm이 되도록 희석하고 이 표준용액을 3  $\mu$ l씩 gas chromatograph에 주입하여 분리시켰고 peak 면적은 삼각형법으로 계산하였다. 이에서 검출곡선을 작성하고 未知시료의 peak 면적으로부터 각 화합물의 농도를 구하였다. DC-200 column은 定溫용에 사용하였고 OV-17 column은 同定 및 確認용에 사용하였다. 이한 두 가지 column에 의한 표준화합물의 분리 패턴은 Fig. 2와 같으며 檢査曲線은 Fig. 3과 같다.

結果 및 考察

격질간격으로 채취한 수종의 海藻類시료중 殘留農藥 함량을 보면 Table 2와 같이 계절적으로 상당한 차이를 나타내었다. 즉 계절별로 보면 7월>9월>5월>11, 3, 1월 순으로 함량이 적어졌으며 각종 농약의 평균 잔류량을 보면  $\alpha$ -BHC>heptachlor> $\gamma$ -BHC>heptachlor epoxide>dieldrin>aldrin>endrin의 순서로 0-93  $\mu$ g/kg(乾物重)의 범위에 존재하였다.

해조류중 殘留農藥의 계절적 차이는 광양반 水質의 계절별 잔류농약의 오염도(李 등, 1976)와 정비례하는 것으로 보아 볼, 여름에 많이 사용된 농약이 가을까지 수질을 오염시켜 海藻類에 축적되는 것이 아닌가 생각된다. 한편 前報(李 등, 1975, Fig. 4,7)에서 밝힌 바

있는 해조류의 年中 성장량의 변화를 雜物量으로 관찰할 때, 지층의 경우 그 성장량이 1월>5월=3월>11월>9월>7월 순으로 나타났는데 이는 지층의 잔류농약 함량 상태와 거의 상반되는 관계를 보였다. 그러므로 해조류내에 축적되는 잔류농약 함량은 海藻類의 生長速度와 逆關係가 있는 것으로 생각된다.

우리가 食用하는 海藻類는 종류에 따라서 그 採取時期가 다르나 잔류농약 함량이 7-9월에 보다 많았음은 주목할 결과이다. 그러나 이러한 해조류는 그들이 생육하고 있는 水質이나 底質土(광양반의 수질과 저질토는 우리나라 남해안 중 가장 적게 잔류농약으로 오염되어 있었음; 李·養, 1976)보다 훨씬 많이 농약으로 오염되어 있어서 체내 축적현상이 이루어지고 있음을 볼 수 있다. 한편 이곳에 서식하는 貝類의 경우(李 등, 1976)와 비교할 때 生體重(80% 수분)으로 관찰하면 서로 비슷한 함량 수준이 되나  $\alpha$ -BHC와 heptachlor epoxide만은 貝類보다 해조류가 특히 더 많이 함유하고 있었다.

해조류에 대한 殘留許容限이 설정되어 있지 않은 현재로서 光陽灣의 해조류중 農藥殘留量이 어느 정도의 위험한계에 와 있는지 논의할 수 없으나 우리나라의 경우 해조류가 중요한 기호식품의 하나로 이용되고 있으므로 그 속에 함유된 잔류농약 문제는 식량자원의 活用이라는 側面에서도 再檢討되어야 할 것이다. 환경오염으로 한번 깨어진 生態系는 다시 原狀態로 挽回되기 어렵은만큼 오염이 더 확산, 악화되기 전에 광범한 汚

Table 2. Residue levels of organochlorine pesticides in marine algae from the Kwang Yang Bay of Korea.

Seaweeds (Korean name)	Collected date	$\alpha$ -BHC	$\gamma$ -BHC	Heptachlor	Heptachlor epoxide	Aldrin	Dieldrin	Endrin
<i>Sargassum</i>	May '74	46.0	23.0	32.0	81.0	2.7	8.1	ND
<i>thunbergii</i>	Jul. '74	50.0	27.0	84.0	90.0	2.2	7.7	ND
(지층이)	Sep. '74	86.0	36.0	85.0	1.2	1.2	2.4	ND
	Nov. '74	18.0	11.0	3.2	1.6	6.4	11.0	0.8
	Jan. '75	18.0	17.0	0.5	4.0	0.3	5.3	2.7
	Mar. '75	29.0	8.0	1.3	2.0	0.5	8.2	2.0
<i>Ulva pertusa</i>	May '74	93.0	58.0	90.0	15.0	5.1	26.0	1.7
(구멍갈파래)	Sep. '74	90.0	35.0	4.0	1.4	1.4	4.2	2.8
	Nov. '74	18.0	13.0	1.5	1.5	10.0	7.7	ND
	Mar. '75	7.6	12.1	7.9	0.3	1.8	6.8	0.5
<i>Codium fragile</i>	Jul. '74	19.0	2.7	0.5	2.6	13.0	7.5	ND
(정자)								
<i>Enteromorpha linza</i>	Mar. '75	7.7	12.0	3.3	4.1	6.6	6.6	4.1
(일파래)								

(Unit:  $\mu$ g/kg dry matter, ND: not detected)

染汚態 調査를 國策的으로 계속 실시하여 農藥 殘留分의 分布과 藥은 물론 그 영향을 조사 연구하여 잔류농약에 대한 許容量 계시는 물론 被害陳情에 대한 公正한 조치 및 農藥 관리상의 改善를 도모함으로써 하루 속히 環境의 保全管理와 國民 保健管理에 기여하도록 하여야 할 것이다.

參 考 文 獻

Anonymous. 1969. *Pesticide Analytical Manual*, Vol. 1, U.S. Dept. of Health, Education and Welfare, Food and Drug Administration, Washington, D. C.

檀臨杓·尹明熙·鄭勇. 1973. 公衆와 對策. 제3권, 제3장, 중앙 경제사.

李瑞來·姜淳英·朴昌奎·李鉉浩·盧在植. 1976. 光陽灣의 水質, 底質土 및 白蛤 中 有機氯素系 殘留農藥에 관한 調査研究. 韓國農化學회지 19:112-119.

李瑞來·姜淳英. 1976. 南海岸産 水産食品 中 유기염소계 殘留農藥에 관한 調査研究. 韓國食料과학회지 8:219-224.

李仁圭·金英煥·李鉉浩·洪淳佑. 1975. 光陽灣의 海藻類에 관한 研究 1. 海藻群集의 季節的 變化. 韓國植物學會誌 18:109-121.

李仁圭·沈相七·趙漢玉·李鍾旭. 1971. 韓國産 食用海藻類의 成分에 관한 研究. 韓國農化學회지 14:213-220.

(1977년 2월 23일 접수)