

## Carbamate系 農藥의 生體濃縮係數 測定

민 경 진

계명대학교 자연과학대학 공중보건학과

### Determination of Bioconcentration Factor on Carbamates

Kyung-Jin Min

Department of Public Health, College of Natural Science, Keimyung University

#### ABSTRACT

It was reported that BCF's (Bioconcentration Factor) on Carbaryl and BPMC in concentration of 1, 2, 5 and 10 ppm, previously. *Carassius auratus*(goldfish) was chosen as test organism. Carbamates in fish and in test water were extracted with n-hexane and acetonitrile. GC-ECD was used to detecting and quantitating of Carbamates.

Also, partition coefficients were determined with Stir flask method. To evaluate environmental toxicological profiles of tested compounds, experimental concentration were 0.05, 0.1 and 0.5 ppm in contrast to previous report. It was considered that higher BCFs of BPMC due to its higher partition coefficient compared to Carbaryl.

The obtained results were as follows :

1. It was possible to determine short term BCF of Carbaryl and BPMC through relatively simple procedure in environmental concentrations.
2. BCF<sub>3</sub> of Carbaryl in concentration of 0.05, 0.1 and 0.5 ppm were  $4.666 \pm 0.002$ ,  $3.622 \pm 0.004$ ,  $1.200 \pm 0.002$  and BCF<sub>5</sub> were  $3.897 \pm 0.005$ ,  $4.219 \pm 0.017$  and  $1.186 \pm 0.054$ , respectively. In the case of BPMC in same condition, BCF<sub>3</sub> were  $4.077 \pm 0.014$ ,  $4.900 \pm 0.005$ ,  $4.750 \pm 0.009$  and BCF<sub>5</sub> were  $3.465 \pm 0.010$ ,  $4.612 \pm 0.011$  and  $4.075 \pm 0.012$ , respectively.
3. Carbaryl concentration in fish extract was increased as increasing test concentration, but BCF were decreased as prolonging test period, especially dropped at 0.5 ppm.
4. In the case of BPMC, BCF were decreased as increasing test concentration, but the concentration in fish extract of 3-day test group was slightly higher than that of 5-day test group.
5. Higher BPMC concentration in fish extract was due to its higher partition coefficient to compared with Carbaryl.
6. Determined logP of Carbaryl and BPMC were 2.200 and 3.180. But the calculated BCF using suggested equation was so different that predict BCF. It is suggested that BCF's of Carbamates have to be determined by experiment.

**Keywords :** Bioconcentration factor, carbamate, *Carassius auratus*, n-hexane, acetonitrile.

#### I. 서 론

급격한 중화학공업의 발전에 따라 생산된 수많은 화학물질은 20세기 말 현재 지구환경과 인류건강에 커다란 위협을 주고있다.<sup>1)</sup> 특히 농약은 인류에게 식량난을 해결하는데 큰 역할을 해 왔음은 주지의

본 논문은 1993년도 계명대학교 비사연구비 지원에 의하여 연구되었습니다.

사실이다.<sup>2)</sup> 그러나, 농약은 화학적으로 안정한 구조를 대부분 가지고 있으며 환경내 잔류성이 대단히 클 뿐만 아니라 생체내 축적을 일으켜 생태계에 커다란 영향을 미치고 있다.<sup>3)</sup>

농약의 생산량은 현재 전 세계적으로 2백여만톤에 이르고 있으며 우리나라도 1992년 현재 한해의 농약생산량이 28,946 톤에 이르고 있다.<sup>4)</sup> 농약으로 인한 피해는 선진국에서 연간 약 백만명 이상이

농약중독을 일으키고 있다고 보고되고 있으며 우리나라에서도 20.8% 이상이 경증이상의 농약중독 경험자로 보고되고 있다.<sup>5)</sup> 그러나, 국내외를 막론하고 농약의 안전성을 평가하는 기준과 방법은 아직까지 부적절하거나 내용이 빈약하다. 농약의 안전성 평가를 위한 노력은 이미 FAO, WHO, 미국의 EPA, 일본의 후생성 등에서 독자적으로 수행해 오고 있으며 유럽국가들 또한 농약의 환경위해성 평가를 위해 다방면의 기술을 개발하여 왔으며 EC 통합으로 가장 합리적인 타협안으로 OECD 안이 채택될 것으로 예측되고 있다.<sup>6)</sup> 우리나라도 유해화학 물질 관리법을 제정하여 농약의 안전성 평가 연구를 수행해 오고 있다.<sup>7)</sup> 그러나, 농약의 안전성 평가를 위한 근본적이고 실질적인 평가기준 및 구체적 방법은 선진국에 비해 매우 미흡한 실정이다.<sup>8-10)</sup>

한편, Denmark에서는 농약의 안전성을 평가하는 기준으로 급성독성, 단 시간 폭로에 의한 독성, 장기 폭로에 의한 독성, 발암성, 돌연변이성, 유발독성, 신경독성, 토양에서의 잔류성, 토양에서의 이동성 등과 함께 생물농축성을 중요 평가항목으로 규정하고 있다.<sup>11)</sup> 생물농축계수(Bioconcentration Factor: BCF)는 해당 화합물에 대하여 일정기간, 일정농도에서 물고기를 사육한 후 물고기의 체내에 농축되어 있는 화합물의 농도와 수중에 잔류되어 있는 농도 비로써 표시한다.<sup>12-14)</sup> 이와 같이 BCF의 중요성이 강조되는 이유는 BCF가 농약을 비롯한 화학물질의 환경내 이동현상과 생물체내의 농축과정을 설명하는 지수로서의 가치가 있기 때문이며 인간의 건강에 미치는 영향을 예측하는 데 도움이 되기 때문이다.<sup>15)</sup>

그러나, BCF실험은 나라마다 실험어종, 추출기법, 실험온도, 폭로기간, 측정방법에 차이가 있어 통일된 기준이 없는 실정이다. 실험종에 있어서 유해화학 물질에 의한 생체내 거동을 살펴보면 동물의 종에 따라 각기 활성정도가 다르다.<sup>16)</sup> 그러나, 어류에서는 MFO(Mixed function Oxidase) enzyme system의 활성이 종에 무관하게 거의 일정하며 포유류에 비해서 생체내 변화정도가 현저히 낮으므로 BCF 실험에는 어류가 더 적절하다는 주장이 나오게 되었다.<sup>17)</sup> 또한 어류는 실험동물로서 비교적 값이 저렴하며, 작은 어류들은 부피가 적은 수조와 적은 양의 물과 또한 적은 양의 화학약품을 필요로 하기 때문에 실험비용이 적게 드는 등 다른 어류보다 잇점이 크다.<sup>18)</sup>

현재까지의 BCF에 관한 보고는 주로 환경오염을 일으키는 유기화합물 전반에 관한 것으로서 수 많은 연구자에 의해 보고되었다. 그러나, 농약에 관한 보

고는 극히 적은 실정이며 Kanazawa가 모샘치(Top-mouth gudgeon)를 이용하여 Carbaryl과 BPMC를 포함하여 15종의 살충제에 대한 단기간 BCF를 측정할 바 있으며, Korte 등이 golden orfes를 이용하여 Carbaryl 및 유기화합물 수종의 BCF를 측정할 바 있다.<sup>12,19)</sup> 또한 Oliver와 Vieth 등은 각기 무지개송어와 bluegill sunfish를 이용하여 유기염소계농약의 BCF를 측정할 바 있다.<sup>20,21)</sup> 그러나, BCF측정을 위해서는 경제적 비용과 기대할 만한 효과를 모두 충족시킬 수 있는 표준어종의 선택이 중요하며 OECD에서는 TLM 측정을 위해서 orange-red kill-fish(*Oryzias latipes*)를, BCF측정을 위해서는 Japanese carp(*Cyprinus carpio*)를 채택하려고 하고 있다.<sup>22)</sup> 그리고, 미국에서는 ASTM기준에 의해 bluegill sunfish(*Lepomis macrochirus*)를 실험어종으로 채택하고 있다.<sup>21)</sup>

실험어종의 선택은 우리나라에서도 민 등의 보고에 의해 *Carassius auratus*(goldfish)를 이용하여도 같은 수준의 측정값을 얻을 수 있었으므로 우리나라의 실정에 맞는 전술한 어종을 실험동물로 선택했다.<sup>23)</sup> 한편, 실험방법에 있어서도 OECD에서는 1990년 12월 현재 OECD에서 5가지의 guideline을 선정해 놓고 있으며, EC 또한 OECD guideline 305 E에 근거한 EC-directive 79/831에 의한 flow-through fish test를 표준시험법으로 택하고 있다.<sup>22)</sup>

이전의 보고들은 각기 연구자마다 실험방법에 있어 차이점이 있으므로 실험결과를 설명하는데도 차이가 있었다.<sup>12,19-21)</sup> 또한, BCF측정에 있어 시료의 추출, 정제, 측정에 있어 그 표준시험법이 정립되지 못한 실정이기 때문에 많은 어려움이 따르다. 분석방법은 국가마다, 연구자에 따라 다르며 우리나라는 식품공전시험법<sup>24)</sup>으로, 일본<sup>25)</sup>은 GC-ECD로, 미국은 calorimetric method,<sup>26)</sup> TLC-densitometer,<sup>27)</sup> HPLC,<sup>28)</sup> GC-ECD<sup>29)</sup> 등으로 측정하고 있다.

한편, n-octanol/water계에서 측정된 분배계수는 유해독성물질의 세포막 투과성을 설명하는데 많이 이용되고 있다.<sup>30)</sup>

1970년대 초기부터 물고기를 이용하여 측정된 유해화학물질의 BCF와 그들의 물리화학적 성질과의 상관관계를 논증하는데 분배계수가 사용되었으며 여러가지 화합물의 생물농축 정도를 예측하는 상관식이 제안되기에 이르렀다. 특히, Vieth, Kenaga, El-lgehausen 등은 분배계수와 BCF간에 밀접한 상호 관련성이 있음을 밝혔으며, Oliver 등은 무지개송어를 이용하여 polyhalogenated aromatics와 몇몇 지방족화합물에 대하여 환경농도에서 BCF를 측정하고

분배계수와와의 상관성을 밝혀 Mackay가 제시한 이론적 모델과 예측농도 사이에 높은 상관관계가 있음을 밝혔으며, 그 외에도 Neely, Metcalf, Chiou 등이 각각 BCF와 분배계수간의 상관성을 밝혔다.<sup>31)</sup>

그러나, 선진국과는 달리 우리나라에서 농약을 이용한 BCF실험은 최근에 민 등에 의해 유일하게 보고되었으나 실제 환경에 적용하기에는 비교적 고농도여서 연구의 결과를 환경에 그대로 적용하기에는 다소 무리가 있다.<sup>23)</sup>

따라서, 우리나라의 실정에 맞는 실험어종으로, 그리고 GC-ECD를 사용하여 현재 우리나라에서 사용되고 있는 carbamate계 농약인 BPMC와 carbaryl에 대하여 환경농도<sup>39)</sup>에서 단기간 생물농축계수를 측정하고자 하며, 아울러, 각 농약의 분배계수를 측정하여 BCF와 분배계수와의 상관성을 구명함으로써 이전의 보고에서 밝히지 못한 BPMC와 carbaryl의 BCF값의 차이의 원인을 구명하고자 한다. 그리고, 제안된 상관식을 적용하였을 때 얻어지는 예측값과 실측된 BCF값 사이의 차이에 대하여도 보고하고자 한다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 실험동물 및 재료

#### 1) 실험동물

실험동물은 시중에 시판되는 *Carassius auratus* (goldfish), 길이 5~6 cm, 무게 4~5 g인 것을 구입하여 실험실 조건에서 1개월간 적응시킨 후 5마리를 1군으로 하여 실험하였다. 실험온도는 사육과 실험 전기간 동안 25±1°C를 유지하고 사육기간에는 시판사료와 공기를 충분히 공급하였다.

#### 2) 기기 및 시약

실험에 사용한 기기로는 Gas Chromatograph(GC-14A, Shimadzu), Rotary Vacuum Evaporator(Rikakikai, NE-IS), Blender(Rikakikai, DC-2RT) 및 실험실에서 사용하는 일반기기를 사용하였다. 사용된 시약으로는 trifluoroacetic anhydride(JANSSEN), selite545, ethyl acetate, pyridine, anhydrous sodium sulfate, acetonitrile, sodium chloride, n-hexane, ethyl ether 등으로 HPLC 용 혹은 분석용 특급시약을 사용하였다.

탈 이온수로는 MILLI-Q-PLUS(MILLIPORE) 순수제조장치를 이용하여 실험시 제조하여 사용하였다.

추출액 중의 수분을 제거하기 위하여 사용되는 anhydrous sodium sulfate( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )는 약 300°C의

dry oven에서 4시간 가열하여 사용하였으며, selite 545는 약 130°C에서 24시간 건조시켜 desiccator내에서 냉각시켜 실험에 사용하였다.

#### 3) 실험농약

실험에 사용한 농약은 현재 국내에서 시판되는 Carbamate계 농약인 Carbaryl(NAC, 1-Naphthyl-methyl carbamate)과 BPMC(2-sec-Butylphenil methyl carbamate, (주)경농)를 재결정 또는 감압증류하여 사용하였다.<sup>32, 33)</sup>

## 2. 실험방법

### 1) BPMC와 carbaryl의 생물농축계수(BCF)의 측정

#### (1) 표준용액의 제조 및 검량선의 작성<sup>25)</sup>

BPMC와 carbaryl을 ethyl acetate 10 ml에 녹여 10 µg/ml되게 하였다. 이 표준용액은 갈색플라스크에 밀전하여 보관하였다. 검량선 작성과정은 표준용액을 각각 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 ml를 시험관에 취하고 ethyl acetate를 가하여 전량이 0.20 ml되게 하였다. 여기에 pyridine 0.1 ml, trifluoroacetic anhydride 0.2 ml를 넣은 후 밀전 혼화하고 실온에서 60분간 방치한 다음, n-hexane : ethyl ether(45 : 3) 4.8 ml를 넣고 증류수를 5 ml 넣어서 충분히 잘 흔들어 섞었다.

상층액을 증류수 5 ml로 2회 세척 후 약 3 g의 무수 sodium sulfate( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )로 탈수하였다. 조제된 시료용액 1 µl를 GC에 주입하여 peak면적법에 의하여 carbaryl과 BPMC의 검량선을 작성하였다. BCF측정을 위한 GC의 조건은 Table 2와 같다. 각 검량선은 GC-14A에 부착된 CR-6A recorder에 내장된 BASIC applied program을 이용하여 다단계 표준샘플의 분석을 통한 직선검량선인 least-square method를 사용하여 정량을 행하였다.

#### (2) 금붕어의 실험조건 및 BCF의 계산

1회 실험시 금붕어 5마리를 1군으로 사용하였고, 같은 농도, 같은 기간의 실험을 3회씩 반복하였다. 전 실험기간중 먹이를 주지 않았으며, 공기의 공급도 두경의 덮는 틈을 조절하여 최소량만 공급하였다. 실험에 사용한 수조는 한변이 25×25×25 cm인 정육면체 유리수조로 용량은 약 15 l였다. 실험농도는 각각 0.5, 0.1, 0.05 ppm으로 실험기간은 3일, 5일로 하였다. 실험수는 증류수로 10 mg/l 농도로 표준액을 제조한 후 각 농도별로 물을 가하여 전량이 10 l되게 하였다. 실험수의 조건은 Table 1과 같다. 단기간 BCF의 측정을 위해서는 실험기간이 짧을수록, 배출율(depuration rate), 대사율, 분해율, 휘발율 등과 같이, 실험어종에 대한 흡수율에 영향을 줄 수 있는

요인을 피할 수 있는 잇점이 있어 실험기간을 3일과 5일로 제한하였다.

BPMC와 carbaryl의 BCF값은 3일을 BCF<sub>3</sub>, 5일을 BCF<sub>5</sub>로 나타내었고, BCF의 계산<sup>12-14)</sup>은 아래 공식에 따라 산출하였다.

$$BCF = \frac{\text{Carbamates concentration in fish } (\mu\text{g/g})}{\text{Carbamates concentration in water } (\mu\text{g/ml})}$$

(3) 금붕어에서의 carbaryl과 BPMC의 추출 및 정량<sup>25)</sup>

시료 약 20 g을 세절 마쇄한 후 acetonitril 45 ml, selite 545 약 2 g을 넣어 고속으로 3~5분간 교반한 후 selite 545를 약 5 mm 두께로 입힌 흡인여과기로 여과하였다. 여과판상의 잔사를 다시 비이커에 옮겨서 acetonitrile 45 ml를 가하여 혼화한 후 같은 방법으로 다시 여과하였다. 5% NaCl용액 50 ml 및 n-hexane 45 ml를 넣은 분액여두에 acetonitrile 추출액을 가하여 1분간 세게 흔든 후 수층은 n-hexane 45 ml로 재추출하였다. 추출액을 합하여 증류수 40

ml로 2회 세척한 후 무수 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> column(내경 20 mm, 높이 50 mm)을 통과시켜 탈수하였다. 다시 column을 n-hexane 약 10 ml로 씻어낸 후 이것을 35 °C에서 약 0.5 ml되게 농축시킨 후 마지막 최종액은 질소개스로 유거시켰다. 농축잔사를 ethyl acetate 0.2 ml에 녹여 TFA 유도체화시켜 검량선과 같은 방법으로 GC로 측정하였다.

(4) 실험수의 추출 및 정량

금붕어실험을 행한 실험수 100 ml를 n-hexane : ethyl ether(4 : 1) 50 ml로 2회 추출하고 추출액을 무수 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> column(내경 20 mm, 높이 50 mm)을 통과시켜 탈수한 후 n-hexane 약 10 ml로 씻어낸 후 이것을 35°C에서 약 0.5 ml되게 농축시킨 후 마지막 최종액은 질소개스로 유거시켰다. 농축잔사를 ethyl acetate 0.2 ml에 녹여 TFA 유도체화시켜 검량선과 같은 방법으로 GC로 측정하였다.

2) BPMC와 carbaryl의 분배계수의 측정<sup>37)</sup>

(1) 표준용액의 제조 및 검량선의 작성

BPMC와 carbaryl을 ethyl acetate에 녹여 20 mg/ml되게 하였다. 이 표준용액은 각각 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 ml를 vial에 취하고 ethyl acetate를 가하여 전량이 2 ml되게 하였다. 조제된 시료용액을 2 ml씩 GC에 주입하여 peak면적법에 의하여 carbaryl과 BPMC의 검량선을 작성하였다. GC의 조건은 Table 2와 같다.

(2) 실험조건 및 분배계수의 계산

① 실험조건

BPMC와 carbaryl을 0.1 M 농도로 각각 octanol 20, 30 ml에 녹인 삼각플라스크에 일정비의 탈 이

Table 1. Condition of experimental water used for BCF test

Parameter	Range
Water temperature (°C)	25 ± 1
pH	6.0 ~ 7.0
Total hardness (mg/l)	50.0 ~ 60.0
DO (mg/l)	6.0 ~ 7.0
Chloride (mg/l)	18.0 ~ 20.0

Table 2. GC conditions of determination of BCF and P<sub>ow</sub>\*

Item	BCF	P <sub>ow</sub>
Instrument	Shimadzu GC-14A	Shimadzu GC-14A
Column	Gaschrome Q(60~80 mesh) 1.0% Silicon OV-17	Gaschrome Q(60~80 mesh) 1.0% Silicon OV-17
Column size	Length 2 m Diameter 1/8 inch SUS column	Length 2 m Diameter 1/8 inch SUS column
Temperature	Column temp. 180°C Injection temp. 220°C Detector temp. 250°C	Column temp. 180°C Injection temp. 220°C Detector temp. 250°C
Carrier gas	N <sub>2</sub> , 60 ml/min	N <sub>2</sub> , 60 ml/min
Injection volume	1 μl	2 μl
Type of detector	<sup>63</sup> Ni-ECD	FID
Range	10 <sup>1</sup>	10 <sup>1</sup>
Current	0.5 nA	-
Record	CR-6A	CR-6A
Calibration program	CR-6A BASIC (Applied program)	CR-6A BASIC (Applied program)

\*P<sub>ow</sub> denotes experimentally determined partition coefficient in octanol-water system.

온수(980, 300 ml)를 가하여 36시간 교반한 후 24시간 방치하여 octanol층과 수층을 각각 분취하여 분석을 행하였다. 실험시 온도는  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 를 유지하며 각 실험은 3회 반복하여 실험을 행하였다. 분배계수의 측정을 위한 GC의 조건은 Table 2와 같다.

② 분배계수의 계산

분배계수의 계산은 아래 공식에 따라 산출하였다.

$$P_{ow} = \frac{\text{Concentration of chemical in n-octanol saturated with water}}{\text{Concentration of chemical in water saturated with n-octanol}}$$

(3) Octanol과 수층의 추출 및 정량

Octanol층의 용액 1ml를 피펫으로 취하여 ethyl acetate 1ml로 희석하여 검량선과 같은 방법으로 GC로 측정하였다. 수층은 수용액 250 ml를 취하여 n-hexane : ethyl ether(4 : 1) 50 ml로 3회 추출한 후 무수  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  column(내경 20 mm, 높이 50 mm)을 통과시켜 탈수한 후 n-hexane 약 10 ml로 column을 세척하였다. 세척액과 추출액을 합하여  $35^\circ\text{C}$ 에서 약 0.5 ml/회 농축시킨 후 마지막 최종액은 질소개스로 유지시켰다. 농축잔사를 ethyl acetate 2 ml에 녹여 GC로 측정하였다.

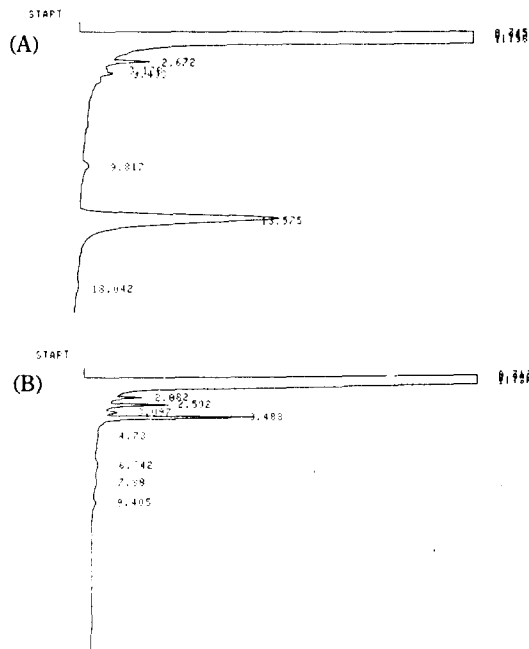


Fig. 1. GC chromatogram of carbamates.  
(A) Carbaryl standard solution.  
(B) BPMC standard solution.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. GC 성적

표준 용액에서의 carbaryl과 BPMC의 GC chromatogram은 Fig. 1(A) 및 (B)와 같이 머무름 시간은 약 13분과 3분이었고, 금붕어의 초기상태의 추출물에 대한 chromatogram과 실험에 사용된 실험수의 chromatogram에서는 carbaryl과 BPMC의 peak가 나타나지 않았다.

Carbaryl의 실험에서 금붕어의 추출물(Fig. 2(A), 실험수 (test water), 대조실험수(control water)의 GC 성적은 표준용액의 GC와 같이 머무름시간 약 13분에서 그 peak를 찾아 볼 수 있었다.

BPMC의 실험에서 금붕어의 추출물(Fig. 2(B)), 실험수(test water), 대조실험수(control water)의 GC 성적은 표준용액의 결과와 같이 머무름시간 약 3분에서 그 peak를 찾아 볼 수 있었다.

#### 2. 실험조건에 따른 BCF의 변화

##### 1) 실험기간과 농도에 따른 BCF

Carbaryl의 3일 실험에서 금붕어 체내에 농축되는 정도와 실험수, 대조실험수,  $\text{BCF}_3$ 의 성적은 Table

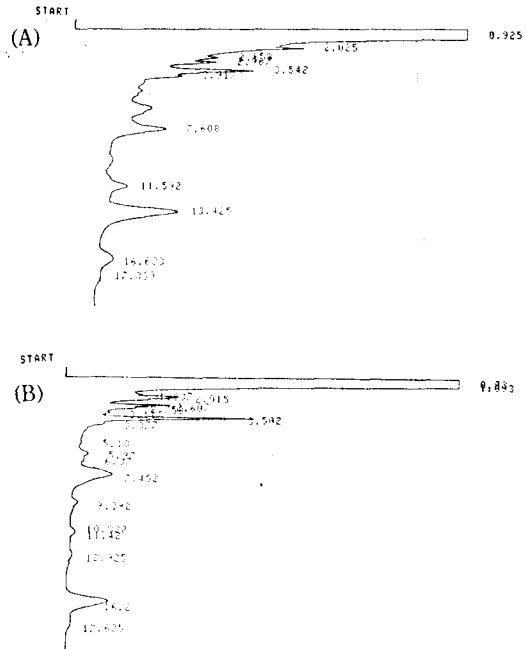


Fig. 2. GC chromatogram of carbamates.  
(A) Fish extract tested with Carbaryl.  
(B) Fish extract tested with BPMC.

**Table 3.** Concentration of carbaryl in fish, test water, control water and calculated BCF<sub>3</sub> (mean ± S.E.)

Groups spiked conc. (ppm)	Fish (µg/g)	Test water (µg/ml)	Control water (µg/ml)	BCF <sub>3</sub>
0.05	0.215 ± 0.073	0.046 ± 0.001	0.050 ± 0.001	4.666 ± 0.002
0.10	0.234 ± 0.154	0.066 ± 0.002	0.080 ± 0.002	3.622 ± 0.004
0.50	0.263 ± 0.013	0.219 ± 0.005	0.408 ± 0.001	1.200 ± 0.002

\*No chemicals were found in control fish group.

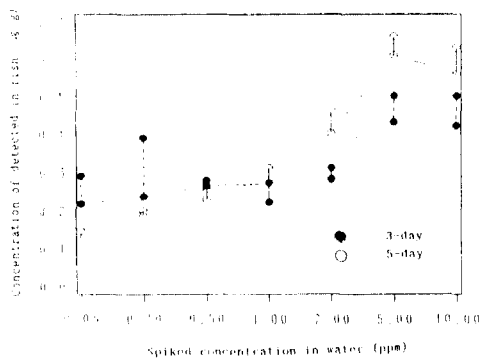
\*\*Each value represents mean ± S.E. of 3 experiments.

**Table 4.** Concentration of carbaryl in fish, test water, control water and calculated BCF<sub>5</sub> (mean ± S.E.)

Groups spiked conc. (ppm)	Fish (µg/g)	Test water (µg/ml)	Control water (µg/ml)	BCF <sub>5</sub>
0.05	0.145 ± 0.025	0.037 ± 0.001	0.038 ± 0.004	3.897 ± 0.005
0.10	0.197 ± 0.013	0.047 ± 0.005	0.053 ± 0.002	4.219 ± 0.017
0.50	0.255 ± 0.028	0.215 ± 0.004	0.362 ± 0.010	1.186 ± 0.054

\*No chemicals were found in control fish group.

\*\*Each value represents mean ± S.E. of 3 experiments.



**Fig. 3.** Accumulation tendency of carbaryl in fish tissue by tested concentration and period.

\*Each value represents mean ± S.E of 3 experiments.

\*\*Data for carbaryl in concentration of 1, 2, 5 and 10 ppm were cited from ref. 23.

3과 같다.

Carbaryl의 농도가 증가할수록 금붕어 체내에서의 농축정도는 증가하였고 BCF<sub>3</sub>는 감소하였다. BCF<sub>3</sub>가 감소하는 이유는 금붕어 체내에 농축되는 Carbaryl의 양보다 실험수에 잔류하는 carbaryl의 양이 많기 때문이다.

Carbaryl의 5일 실험의 결과는 Table 4와 같다. BCF<sub>3</sub>와 같은 경향으로 금붕어 체내에서의 농축정도는 carbaryl의 농도가 증가할수록 증가하고 BCF<sub>5</sub>

는 감소하였다. 3일 실험군이 5일 실험군보다 농축이 다소 증가함을 볼 수 있다. 이는 이전의 보고<sup>23)</sup>와 반대의 경향을 나타내고 있다. 이 결과들을 종합해 보면 Fig. 3과 같다.

Carbaryl의 3일 실험군과 5일 실험군의 BCF값은 0.5 ppm에서 급격히 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이전의 보고<sup>23)</sup>에서도 carbaryl의 농도가 증가할수록 BCF값이 매우 낮았던 점으로 미루어 보아 고농도로 갈수록 BCF값은 감소함을 볼 수 있다.

BPMC의 3일 실험군에서의 성적은 Table 5와 같다. 금붕어 체내에서의 농축 정도는 BPMC의 농도가 증가할수록 증가하고, BCF<sub>3</sub>는 감소함을 볼 수 있다.

BPMC의 5일 실험군에서의 성적은 Table 6과 같다. 3일 실험군보다 BPMC농도가 증가할수록 금붕어 체내에서의 농축 정도가 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이는 3일 이후 금붕어 체내에서의 대사량이 흡수량보다 증가함에 따라 더 이상의 농축을 저해하는 결과로 추정되며 이전의 보고<sup>23)</sup>와도 일치한다.

BPMC에 있어서 금붕어 체내에 농축되는 정도는 Fig. 4에서 나타난 바와 같이 실험농도가 증가할수록 높아진다. 그러나, 3일 실험군이 5일 실험군보다 오히려 높게 나타났다.

Carbaryl의 실험기간과 실험농도에 따른 BCF와의 관계는 Fig. 5와 같다. 실험기간이 증가할수록 점차 BCF는 높아지고 실험농도가 증가할수록 BCF가 감소하는 것을 볼 수 있다.

**Table 5.** Concentration of BPMC in fish, test water, control water and calculated BCF<sub>5</sub> (mean±S.E.)

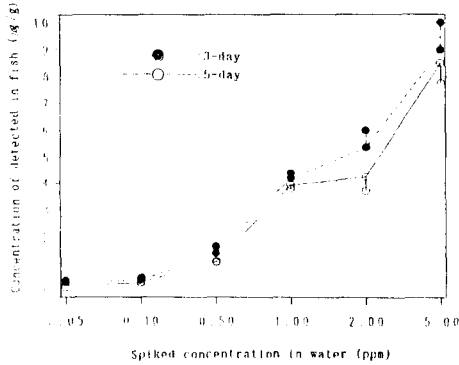
Groups spiked conc. (ppm)	Fish (µg/g)	Test water (µg/ml)	Control water (µg/ml)	BCF <sub>5</sub>
0.05	0.281±0.077	0.069±0.011	0.079±0.005	4.077±0.014
0.10	0.381±0.086	0.078±0.016	0.094±0.012	4.900±0.005
0.50	1.368±0.249	0.288±0.011	0.485±0.004	4.750±0.009

\*No chemicals were found in control fish group.  
 \*\*Each value represents mean±S.E. of 3 experiments.

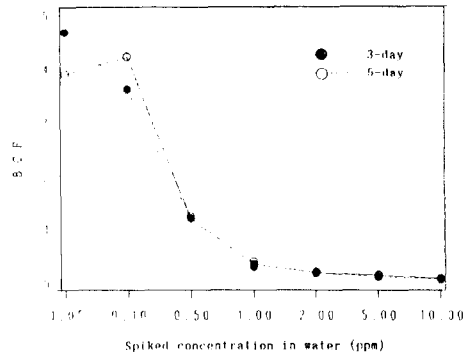
**Table 6.** Concentration of BPMC in fish, test water, control water and calculated BCF<sub>5</sub> (mean±S.E.)

Groups spiked conc. (ppm)	Fish (µg/g)	Test water (µg/ml)	Control water (µg/ml)	BCF <sub>5</sub>
0.05	0.115±0.016	0.033±0.007	0.066±0.008	3.465±0.010
0.10	0.305±0.042	0.078±0.007	0.073±0.005	4.612±0.011
0.50	1.066±0.021	0.262±0.038	0.333±0.012	4.075±0.012

\*No chemicals were found in control fish group.  
 \*\*Each value represents mean±S.E. of 3 experiments.



**Fig. 4.** Accumulation tendency of BPMC in fish by tested concentration and period.  
 \*Each value represents mean±S.E. of 3 experiments.  
 \*\*Data for BPMC in concentration of 1, 2 and 5 ppm were cited from ref. 23.



**Fig. 5.** Plots on BCFs of carbaryl vs. tested concentration.  
 \*Each value represents mean±S.E. of 3 experiments.  
 \*\*Data for carbaryl in concentration of 1, 2, 5 and 10 ppm were cited from ref. 23.

또한, carbaryl의 경우에 있어서 Kanazawa가 Top-mouth gudgeon을 이용하여 carbaryl의 BCF값을 측정하 값은 9로써 본 실험의 BCF값과 거의 일치하며 Korte 등이 Golden orfes를 이용하여 측정하 carbaryl의 BCF<sub>3</sub>값은 34로서 본 실험의 BCF값 보다는 다소 높은 경향을 나타내고 있다. BPMC의 경우에 있어서는 Kanazawa의 BCF값은 27로서 본 실험의 BCF값과는 5배 정도 높다. 이것은 carbaryl과 BPMC의 BCF값이 연구자 마다 실험어종의

차이에 따른 BCF값의 차이로서 추정할 수 있으며, 특히 Cairns 등에 의하면 실험어종에 따른 물고기 체내의 지방 함량과 대사활성 정도 등에 의해 상당히 깊은 관련성이 있을 것으로 추측되며, 아울러 분석 방법의 차이에도 원인이 있을 것으로 추정된다.<sup>38)</sup> 또한, 고농도에서는 BPMC가 carbaryl보다 10배 이상 높게 물고기 체내에 농축됨이 관찰되었으며,<sup>23)</sup> 환경농도에서도 BPMC의 농도에 대한 어류 체내의 농도가 carbaryl보다 높은 것은 BPMC에 대한 어

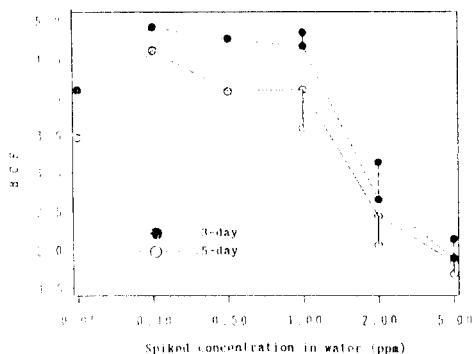


Fig. 6. Plots on BCFs of BPMC vs. tested concentration.

\*Each value represents mean+S.E. of 3 experiments.

\*\*Data for BPMC in concentration of 1, 2, and 5 ppm were cited from ref. 23.

Table 7. Partition coefficients of the carbamates

Pesticides	V <sub>0</sub> /V <sub>w</sub> *	log P**	log P <sub>ow</sub> ***
BPMC	1 : 10	3.165	3.18
MW : 207.3	1 : 49	3.195	
Carbaryl	1 : 10	2.198	2.20
MW : 201.22	1 : 49	2.204	

\*V<sub>0</sub>/V<sub>w</sub> Represents the volume ratio of octanol and water, respectively.

\*\*log P denotes determined partition coefficient in different ratio of octanol-water system.

\*\*\*log P<sub>ow</sub> designated partition coefficient which revealed the mean value of log P\*\*.

류의 흡수율과 어류체내의 조직과의 친화성이 높은 것에 기인하리라 사료된다.

이 결과들을 종합해볼 때 Mace, G. Barron의 보고와 같이 BCF값도 물고기의 지방 함량과 대사 활성 정도, 분배, 입체효과 등 여러 가지 물리화학적 성질 등의 복합적인 작용에 따라 그 결과가 다를 수 있다는 것을 알 수 있다.<sup>34)</sup>

또한, BCF변화에 있어서 carbaryl의 3일 실험군과 5일 실험군의 BCF값은 이전의 보고<sup>23)</sup>와 비교해 볼 때 본 실험은 저 농도인 환경 농도에서 BCF값이 높았으며 0.5 ppm에서 BCF값이 급격히 낮아졌다.

한편, BPMC의 경우에 있어서도 실험농도와 기간에 따른 BCF변화는 Fig. 6에 나타난 성적과 같다. BPMC 또한 carbaryl과 같이 환경농도 범위에서 오히려 BCF값은 높게 나타났다.

2) Carbamate의 분배계수와 BCF의 상관성

Stir flask법으로 측정된 Carbamate의 분배계수 (P<sub>ow</sub>)값을 Table 7에 정리하였다.

Carbaryl과 BPMC의 분배계수를 비교해 보면 carbaryl은 log 2.200이고 BPMC는 log 3.180이다. carbaryl의 logP<sub>ow</sub> 값은 Miles 등과 Kanazawa의 보고와 같은 결과를 얻었으며, BPMC 또한 Kanazawa의 보고와 일치하고 있다.<sup>19,35)</sup> Miles와 Kanazawa는 shaking flask법으로 측정하였으므로 비교적 쉬운 방법인 stir flask법으로도 정확한 분배계수를 얻을 수 있음이 증명되었다.

BPMC의 농축정도가 실험농도가 증가할수록, Carbaryl보다 더 증가하는 이유는 분배계수와 상관성과 깊은 관련이 있다고 추정된다. 즉 BPMC의 분배계수가 carbaryl보다 크기 때문으로 추정된다.

독일의 화학물질관리법에 의하면 log 2.7~6.0 사이의 범위의 화학물질에서는 생물농축 실험을 필수적으로 해야 하며 화합물의 분자량이 600이하인 화합물도 반드시 BCF실험을 해야 된다고 규정하고 있으므로 carbaryl과 BPMC에 있어서 분자량과 분배계수 값으로 미루어볼 때, BCF값은 당연히 실험으로 구해야 할 것이다.

또한, 분배계수(P<sub>ow</sub>)와는 별개로 화학물질의 생산량과 소비량이 연간 100톤 이상이면 BCF실험을 하도록 OECD는 권장하고 있다.

우리나라에서 carbaryl과 BPMC의 91년 한해의 국내 생산 및 출하량이 성분량으로 carbaryl은 각각 55 및 52톤이며, BPMC는 1,687 및 1,650톤이므로 두가지 농약에 대한 BCF값은 당연히 실험으로 구해야 한다.<sup>40)</sup>

또한 Kanazawa가 제안한 logBCF에 대한 log-P<sub>ow</sub>의 회귀식은 log BCF=(1.53 log P<sub>ow</sub>)-3.03으로서 이 식을 사용하여 측정된 log P<sub>ow</sub>로부터 BCF를 예측하면 carbaryl은 log 0.336이며, BPMC는 log 1.835가 된다.<sup>19)</sup>

따라서, carbaryl과 BPMC의 BCF와 분배계수간의 상관성은 금붕어를 이용하여 측정하였을 때 기존의 보고와 상이한 결과를 얻었으며, 따라서 carbaryl과 BPMC의 BCF경향을 판단하는데 있어서는 log P<sub>ow</sub>만으로 BCF값을 추정하는 것은 불충분하다고 사료된다.

즉, 화학물질의 사용량, 사용방법, 환경독성, 분해성, 생체 내외에서 만들어지는 유도체, 확산경향, 유도체의 거동과 축적성, 기질 친화성, 분자크기의 유동성, 낮은 수용성 그리고 지방함량과 같은 추가적 요인들이 고려되어야 하리라 본다. 또한 생체농



측모델에 있어서 상당한 생리학적 과정에 대한 인식이 필요하리라 본다.

#### IV. 결 론

금붕어(*Carassius auratus*)를 이용하여 환경농도인 0.05 ppm과 0.10, 0.50 ppm에서의 carbaryl과 BPMC의 생물농축계수(BCF)와 분배계수( $P_{ow}$ )를 측정하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- ① *Carassius auratus*(goldfish)를 이용한 carbaryl과 BPMC의 단기간 생물농축계수인  $BCF_3$ ,  $BCF_5$ 를 실험농도 0.05, 0.10 및 0.50 ppm에서 측정할 수 있었고, 유의있는 결과를 얻을 수 있었다.
- ② 측정결과는 carbaryl의 경우  $BCF_3$ 는 실험농도 0.05, 0.10 및 0.50 ppm에서 각각  $4.666 \pm 0.002$ ,  $3.622 \pm 0.004$ ,  $1.200 \pm 0.002$ 이었고,  $BCF_5$ 는 같은 실험농도에서 각각  $3.897 \pm 0.005$ ,  $4.219 \pm 0.017$ ,  $1.186 \pm 0.054$ 이었다. BPMC의  $BCF_3$ 는 실험농도 0.05, 0.10 및 0.50 ppm에서 각각  $4.077 \pm 0.014$ ,  $4.900 \pm 0.005$ ,  $4.750 \pm 0.009$ 이었고, 같은 방법으로 측정된  $BCF_5$ 는  $3.465 \pm 0.010$ ,  $4.612 \pm 0.011$ ,  $4.075 \pm 0.012$ 이었다.
- ③ carbaryl에서는 농도가 증가함에 따라 금붕어 체내의 농축정도는 증가하였고 실험기간이 증가함에 BCF는 오히려 감소하였으며 특히 0.5 ppm에서는 BCF값이 급격히 감소 하였다.
- ④ BPMC에서는 실험농도가 증가할수록 BCF는 감소하였고 금붕어 체내의 농축정도는 증가하였다. 그리고 3일 실험군이 5일 실험군보다 금붕어 체내의 농축정도가 높았다.
- ⑤ BPMC는 carbaryl보다 환경농도에서도 BPMC의 농도에 대한 어류 체내의 농도가 carbaryl보다 높은 것은 분배계수가 높아서 배출율이 떨어지기 때문이며, BPMC가 어류체내의 조직과의 친화성이 높은것에 기인하리라 사료된다.
- ⑥ Carbaryl과 BPMC의 분배계수는 carbaryl은 log 2.20, BPMC는 log 3.18으로 측정되었다. 측정된 log  $P_{ow}$ 값을 제안된 식에 대입하여 carbaryl과 BPMC의 BCF를 구한 결과 실측값과 큰 차이를 보였다. 그러므로, carbaryl과 BPMC의 BCF는 실험으로 측정할 필요가 있다고 사료된다.

#### 참고문헌

1) David A. Belluck and Sally L. Benjamin : Pesticide and Human health. Journal of Environmental

- Health, July/August, 11-13, 1990.
- 2) K. H. Buchel : Chemistry of Pesticide. pp. 1-8, 1983.
  - 3) R. Nagal and R. Loskill : Bioaccumulation in Aquatic system. pp. 7 - 12, 1991.
  - 4) 한국통계연감. 1993.
  - 5) 보건사회부 : 농약사용으로 인한 농촌주민들의 인체중독실태. pp. 3-4, 1990.
  - 6) 농약공업협회 : 농약의 안전성 평가기법에 관한 심포지엄. 1992.
  - 7) 유해화학물질관리법 : 1990. 8. 1. 법률 제 4261 호.
  - 8) 정 용 : 환경오염물질의 위해성평가와 관리 방안. 화학과 공업의 진보, pp. 934-949, 1990.
  - 9) 유홍일 외 5인 : 화학물질의 환경위해성 평가연구 (1). 국립환경연구원보, 13, 256, 1991.
  - 10) 이서래 : 환경독성학의 새로운 과제. *Korean. J. Environment. Agric.* 7(1), 65-73, 1988.
  - 11) P. Kristensen and H. Tyle : Bioaccumulation in Aquatic systems, 189-227, 1991.
  - 12) F. Korte *et al.* : Ecotoxicology and Environmental safety, Ecotoxicological Profile Analysis VII. 6, 60, 1982.
  - 13) Barry G. Oliver and Arthur J. Niimi : Bioconcentration of Chlorobenzene from water by Rainbow Trout., Correlations with Partition coefficients and Environmental Residues. *Environ. Sci. Technol.*, 17(5), 287-291, 1983.
  - 14) S. E. Jorgensen : *Modelling in Ecotoxicology*, 16, 69-79, 1990.
  - 15) 김용화, 김 균 : 화학물질의 환경화학적 시험과 환경독성학적 평가. 화학과 공업의 진보, 30(4), 1990.
  - 16) 허인회 외 9인 : 독성학. 녹지사, 65-100, 1988.
  - 17) Moriarty, F. and C. H. Walker : Bioaccumulation in Food Chains—A Rational Approach, *Ecotoxicol. Environ. Safety*, 13, 208, 1987.
  - 18) Dick, T. H. M. Sijm : Bioaccumulation in Aquatic systems. 152-157, 1991.
  - 19) Jun Kanazawa : Measurement of the Bioconcentration Factors of Pesticides by Freshwater Fish and Their Correlation with Physicochemical Properties or Acute Toxicities. *Pestic. Sci.*, 12, 417-424, 1981.
  - 20) Barry, G. Oliver and Arthur, I. Niimi : Bioconcentration Factors of Some Halogenated Organics for Rainbow Trout : Limitations in Their USE for Prediction of Eironmental Residues. *Environ. Sci. Technol.*, 19(9), 842-849, 1985.
  - 21) G. D. Vieth, K. J. Macek, S. R. Petrocelli and

- John Carroll : Aquatic Toxicology, 116-129, 1980.
- 22) Norbert Caspers and Gerrit Schurmann : Bioaccumulation in Aquatic systems. 81-98, 1991.
- 23) 민경진, 박선열, 강희양 : *Carassius auratus*(gold fish)를 이용한 BPMC와 Carbaryl의 생물농축계수의 측정. *Kor. J. Env. Hlth. Soc.*, **20**(1), 75-82, 1994.
- 24) 식품공전 : 농산물의 농약잔류 허용기준시험법. 보건사회부 고시 제 91-24 호, 1991.
- 25) 위생시험법주해 : 일본약회편. 금원출판사, 75-81, 1980.
- 26) Leon D. Sawver, Bernadette M. McMahon and W. harvey Newsome : Gail Abbott Parker, Pesticide and Industrial Chemical Residues. *AOAC Official Methods of Analysis*, p. 296, 1990.
- 27) *AOAC Official Methods of Analysis* : pp. 297-298, 1990.
- 28) 잔류농약 분석세미나 : HPLC를 이용한 카바메이트 분석. 영인과학, 1989.
- 29) *AOAC Official Methods of Analysis* : pp. 291-292, 1990.
- 30) Ernest Hodgson and Patricia E. Levi : *Modern Toxicology*, 27-28, Elsevier, 1987.
- 31) Herbert O. Esser : A Review of the correlation between physicochemical properties and bioaccumulation. *Pesticide Science*, **17**, 265-276, 1986.
- 32) 이선환, 홍종욱 : 개정농약학. 향문사, 189-191, 1990.
- 33) 유홍일, 이해근, 전성환 : 농약잔류분석방법. 동화기술, p. 173, 1991.
- 34) Mace G. Barron : Bioconcentration. *Environ. Sci. Tech.*, **24**(11), 1990.
- 35) Philip, H. Howard : *Handbook of Environmental Fate and Exposure data for Organic Chemicals. LEWIS*, **2**, 63-72, 1991.
- 36) Bernd Beek : Bioaccumulation in Aquatic systems. 1-5, 1991.
- 37) Dave Brooke and Ilga Nielsen : An interlaboratory evaluation of the Stir-Flask method for the determination of octanol-water partition coefficients ( $\log P_{ow}$ ). *Chemosphere*, **21**, 119-133, 1990.
- 38) John Cairns *et al.* : Aquatic Toxicology. *Environ. Sci. Tech.*, **24**(2), 154-161, 1990.
- 39) D. Freitag *et al.* : Ecotoxicological Profile Analysis, *Chemosphere*, **1**, 79-102, 1978.
- 40) '92 농약년보, 농약공업협회.