

## 農藥의 急性魚毒性和 處理方法에 따른 毒性의 變化

李 成 奎\* · 朴 哲 源\* · 盧 正 久\*

(1984년 5월 26일 접수)

# Acute Aquatotoxicity of Chemicals to Carp and Changes of Toxicity Values Dependent on Treatment

Sung Kyu Lee\*, Chul Won Park and Jung Ku Roh\*

### Abstract

This study was performed to evaluate the aquatotoxicity of 5 chemicals (butachlor, isoprothiolane, probenazole, carbofuran, and cartap) to carp (*Cyprinus carpio*), discuss the impact on the 96 hr-LC<sub>50</sub> values of the chemicals with the exposure time.

In butachlor, we also compared the acute toxicity values between two exposure system, the continuous flow system and static state system, and measured the dissolved oxygen concentrations in the two systems.

The acute toxicity values (96 hr-LC<sub>50</sub> values) of the 5 chemicals were 0.25 ppm in butachlor, 10.0 ppm in isoprothiolane, 6.2 ppm in probenazole, 1.40 ppm in carbofuran, and 0.64 ppm in cartap, respectively. We also found that the LC<sub>50</sub> values were downed with increase of the exposure time.

### 序 論

일반적으로 農藥의 安全性評價에 포함되는 魚毒性評價는 1次的으로 急性魚毒性값으로 評價하고 있으며, 2次的으로는 急性魚毒性값을 근거로 하여 亞急性 또는 慢性毒성을 評價하고 있다<sup>(1)</sup>. 그런데 農藥의 魚毒性은 實驗條件에 따라서 急性毒性값에 많은 差異를 가져오고 있으므로 선진각국에서는 急性毒性的 評價方法에 대하여 여러가지 指針을 통하여 合理的인 評價方法을 제시하고 있다<sup>(2-5)</sup>.

그러나 우리나라의 경우 農藥의 急性魚毒性 評價에 관한 實驗指針<sup>(6)</sup>이 있으나 세부적인 實驗方法에 대해서는 모호한 점이 많다고 생각되며, 또한 魚毒性 實驗에 있어서 基本的인 實驗資料가 부족하다고 생각된다. 따라서 本 實驗에서는 현재 우리나라에서 사용하고 있는 農藥中 使用量이 비교적 많은 carbofuran, cartap

等 殺虫劑와, isoprothiolane, probenazole等 2種의 殺菌劑 및 除草劑인 butachlor등 總 5 種의 農藥에 대하여 96시간 LC<sub>50</sub>값을 評價하였고, 또 魚毒性 實驗에 있어서 가장 중요한 因子인 處理時間과 處理方法에 따른 魚毒性값의 變化和 水槽內 溶存酸素(DO)의 濃度を 測定하였다.

### 料材 및 方法

#### 1. 實驗農藥과 處理濃度

본 실험에서 사용한 農藥과 處理濃度は Table 1과 같으며, 농약처리시 稀釋水와 混合하는 農藥의 調製는 butachlor原劑인 경우 tetrahydrofuran에 溶解시킨 후, 分散劑인 HCO-30을 소량 加하고, 稀釋水로 3,200 ppm의 stock solution을 만들어 사용하였고, isoprothiolane은 dimethyl sulfoxide에 原劑를 녹이고, 分散劑인 HCO-30을 소량 넣어 30,000 ppm의 stock

\*韓國化學研究所 安全性研究센터 (Korea Research Institute of Chemical Technology, Daedeok)

Table 1. Exposure system, formulations, size of fish, and concentration tested by chemicals

Chemicals	Exposure system	Formulation tested (Purity, %)	Size of test fish		Concentration (ppm)			
			Weight (g)	Length (cm)				
Butachlor	S*1	T*2 (91.5)	4±1	6±1	0.16, 0.32, 0.48, 0.64, 0.96, 1.60, Control			
	C	T (91.5)	2.6±0.7	4.7±0.4	0.15, 0.31, 1.37, 0.18, 0.45, Control, 0.22, 0.65, 0.95			
Isoprothiolane	C	T (96)	5.2±1.1	6.1±0.5	2.7, 9.2, 3.6, 12.0, 4.5, 18.0, 5.8, Control, 7.3			
Probenazole	C	T (91.7)	6.6±1.2	6.3±0.4	2.0, 7.9, 2.7, 10.4, 3.5, 13.7, 4.6, Control, 6.7			
Carbofuran	C	T (90)	3.6±0.7	5.3±0.3	0.40, 2.02, 0.60, 3.00, 0.90, 4.50, 1.35, Control			
Cartap	C	F*3 (50)	3.7±0.9	5.6±0.5	0.14, 0.55, 0.20, 0.78, 0.27, 1.10, 0.39, 1.60, Control			

\*1 S : Static state                    C : Continuous flow system  
 \*2 T : Technical  
 \*3 F : Formulate

solution을, probenazole은 原劑를 acetone에 녹이고, 分散劑 HCO-30을 넣고 5,000 ppm 濃度로 만들어 사용하였고, carbofuran은 原劑를 직접 희석수에 넣어 사용하였으며, cartap은 水溶性製劑를 稀釋水로 1,000 ppm으로 만들어 사용하였다.

處理濃度는 log-scale로 等間隔으로 分布하도록 하였으며, 最低濃度는 全供試魚가 實驗期間동안 생존할 수 있을 정도의 수준이 되도록 하였고, 最高濃度는 全供試魚가 24時間 이내 에 전부 致死할 수 있도록 유의하였다. 그리고 對照區에는 各 農藥別로 가장 높은 濃度에 들어가는 量의 溶媒 및 分散劑를 처리하였다.

2. 供試魚

供試魚로는 잉어(Cyprinus carpio)로 國立內水面研究所와 自然農園에서 稚魚를 분양받아 實驗室에서 30일이상 순화시킨 후 供試하였고, 各 農藥別 供試魚의 크기는 Table 1과 같다.

3. 實驗方法

實驗用 水槽크기는 35 cmL×25 cmW×30 cmH로 實遊泳容積은 20 l이며, 實驗시작 48시간 전에 馴化水槽에서 生育狀態 및 크기를 고려, 均一한 크기의 잉어를 2倍數 정도 선발하여 水槽配列順序에 따라 1마리씩 반복하여 넣어 주었다. Static state인 경우 稀釋水 1 l당 1 g정도 넣어 수조당 5마리씩 2반복하여 한處理당 10마리가 소요되었으며, continuous flow system인 경우는 한處理당 10마리씩 2반복으로 處理하였다. 實驗水槽內에서 48시간 馴化시키는 동안에는 공기를 공급해 주었

으나 實驗期間에는 공급하지 않았고, 먹이는 48시간전 부터 實驗이 끝날 때까지 공급하지 않았다. 水溫은 22±2°C, 日照時間은 12시간으로 유지하였다.

農藥의 處理는 static state인 경우, 實驗始作時, 表 1과 같이 濃度를 조절하여 준 후 96시간동안 再處理하지 않았고, continuous flow system에서는 各處理別로 濃度를 조절하여 24시간마다 20 l씩 siphon으로 一定量씩 계속 공급하여 農藥 및 溶存酸素濃度를 一定하게 유지되도록 하였다. 그리고 致死魚의 숫자는 3, 6, 12, 24, 48, 96시간마다 기록하였고, 致死여부의 판정은 유리막대로 자극을 주어 지느러미의 반응이 없는 것을 致死魚로 간주하였으며, 水槽內 溶存酸素, 水溫, 및 pH를 하루 2회 測定하였다.

4. 稀釋水

農藥을 稀釋한 稀釋水는 수도물을 2重으로 된 active carbon층을 통과시켜 鹽素를 제거한 후 사용하였으며, 水質特性은 다음과 같다.

- specific conductance; 95 μMho
- Total alkalinity ; 25.84 mg/l as CaCO<sub>3</sub>
- Total hardness ; 52.35 mg/l as CaCO<sub>3</sub>
- Total NH<sub>3</sub>-N ; <0.02 mg/l
- DO ; 7.3 mg/l
- pH ; 6.5

5. 實驗結果의 分析

急性毒性評價를 위한 96시간 致死率과 處理時間에 따른 急性毒性값의 變化를 조사하기 위하여 24시간과

Table 2. Acute toxicity of chemicals tested to carp

Chemicals	Formulation tested	Exposure system	96 hr-LC <sub>50</sub> values (ppm) and 95% confidence limits	
Butachlor	Technical	Static	0.32	0.23~0.45
	Technical	Continuous	0.25	0.23~0.28
Isoprothiolane	Technical	Continuous	10.0	8.60~11.7
Probenazole	Technical	Continuous	6.20	5.50~7.00
Carbofuran	Technical	Continuous	1.40	1.06~1.85
Cartap	Formulate	Continuous	0.64	0.55~0.75

48시간 致死率을 조사하여 Litchfield와 Wilcoxon<sup>(2)</sup> 방법에 따라서 LC 50값과 95% 有意水準에서의 上限値와 下限値를 구하였다.

## 結果 및 考察

### 1. 急性魚毒性의 評價

96시간 후의 잉어에 대한 各 農藥別 急性毒性값과 95% 有意水準에서의 信賴限界値는 Table 2와 같다.

잉어에 대한 各 農藥別 急性毒性은 農藥에 따라 큰 차이가 있었으며, 本實驗結果와 關聯文獻<sup>(7)</sup>의 結果와 비교해 보면 butachlor의 경우 48시간 LC 50값이 0.81 ppm으로 日本과 美國의 農藥毒性分類<sup>(8,9)</sup>에 따르면 Rank B (48 hr-LC<sub>50</sub>; 0.5~10 ppm) 및 Group II (96 hr-LC<sub>50</sub>; 0.5~5 ppm)에 포함되나, 本結果로 基準해 보면 Rank C (<0.5 ppm) 및 Group I (<0.5 ppm)에 속하여 毒性이 매우 강한 農藥으로 評價되었다. Isoprothiolane은 비교적 魚毒性이 낮은 것으로 평가되고, 특히 初期毒性이 낮은 農藥으로 사료되었으며, 日本에서의 경우 48시간 LC<sub>50</sub>값이 6.7 ppm<sup>(7)</sup>으로 Rank B(0.5~10 ppm) 및 Group III (5~50 ppm)에 포함되는 것으로 評價된 바, 本結果도 이와 一致된 경향을 보여 주었다. Probenazole도 isoprothiolane과 마찬가지로 初期魚毒性이 매우 낮은 것으로 評價되었으며, 日本에서의 急性毒性값(6.3 ppm)<sup>(7)</sup>과 비교해 보면, 本結果와 대체로 一致된 경향을 보였다. 따라서 毒性分類는 Rank B 및 Group III으로 다소 毒性이 낮은(toxic or slightly toxic) 農藥으로 판단되었다. 그리고 carbofuran은 初期毒性이 매우 커서 處理後 3시간 이전에 대부분의 供試魚가 致死하고, 그 이후는 致死率이 현저히 떨어졌다. 이와같은 사실은 이 農藥의 製造元인 FMC Co.에서의 資料<sup>(10)</sup>와 一致하고 있는데, 이 資料에 따르면 carbofuran은 初期毒性이 매우 강하여 2시간 안에 致死하였다고 보고하였다. Carbofuran의 急性毒性값을 보면 本實驗에서는 1.4 ppm인데, FMC資料<sup>(10)</sup>에서는

1.4 ppm 美國 EPA資料<sup>(11)</sup>에 의하면 0.08~1.18 ppm이므로 기존의 結果와 대체로 一致하였다. 그리고 毒性의 評價는 Rank B(0.5~10 ppm) 및 Group II (0.5~5 ppm)에 속하는 것으로 사료된다. Cartap은 初期毒性은 크지 않은 것으로 사료되며, 急性毒性값은 0.64 ppm으로 日本의 0.78 ppm<sup>(7)</sup>과 비교해서 큰 차이는 없는 것으로 評價된다. 또 魚毒性값에 따라 毒性을 分類해 보면 日本의 基準으로는 Rank B(0.5~10 ppm)에 속하고, 美國의 基準으로 보면 Group II (0.5~5 ppm)에 속하므로 비교적 毒性이 있는(toxic)것으로 생각된다.

그런데 위에서 비교하였듯이 本實驗의 結果와 既存의 資料들 간에 急性魚毒性값에 다소의 차이가 있는 것은 서로의 實驗條件의 差異, 供試魚의 狀態差異 및 그와 環境의 差에 基因하는 것으로 사료되며, 실제로 稀釋水를 달리했을때 carbofuran의 鶯어에 대한 24시간 LC<sub>50</sub>값이 0.355 ppm과 0.842 ppm으로 크게 차이가 난다고 한다<sup>(11)</sup>.

### 2. 處理時間에 따른 急性毒性값(LC<sub>50</sub>)의 變化

處理時間에 따른 農藥의 急性 魚毒性값의 變化는 다음 Fig. 1~Fig. 6에서 보는 바와 같다.

그림에서 보듯이 5種의 供試農藥 공히 處理時間이 길어질수록 LC<sub>50</sub>값이 낮아지므로, LC<sub>50</sub>값은 處理時間에 따라 달라지고 있음을 나타내고 있다. 이처럼 處理時間에 따라 LC<sub>50</sub>값이 變化하는 것은 일반적으로 보아 處理時間과 濃度와의 관계는 서로 反比例하는 사실<sup>(12)</sup>로 설명될 수 있겠다.

그리고 農藥에 따라서 處理時間에 따른 LC<sub>50</sub>값은 變化幅이 서로 다름이 관찰된 바, 즉 isoprothiolane과 carbofuran은 24시간 및 48시간 LC<sub>50</sub>값은 비슷하였으나 96시간 LC<sub>50</sub>값과는 差異가 컸으며, probenazole과 cartap은 處理時間에 따라 비교적 等間隔으로 LC<sub>50</sub>값이 낮아졌고, butachlor는 24시간 LC<sub>50</sub>값에 比하여 48시간 및 96시간 LC<sub>50</sub>값이 훨씬 낮았다.

그러므로 이와같은 사실로 비추어 볼 때 農藥의 魚毒

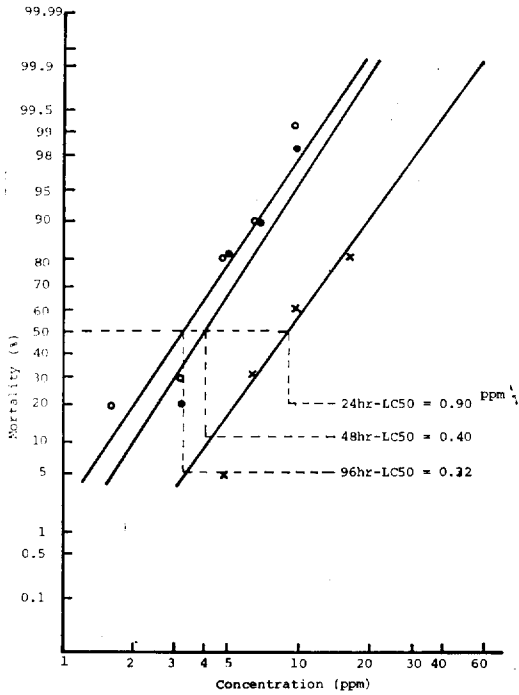


Fig. 1. Variation of acute toxicity value of butachlor to carp by exposure time (Static state system)

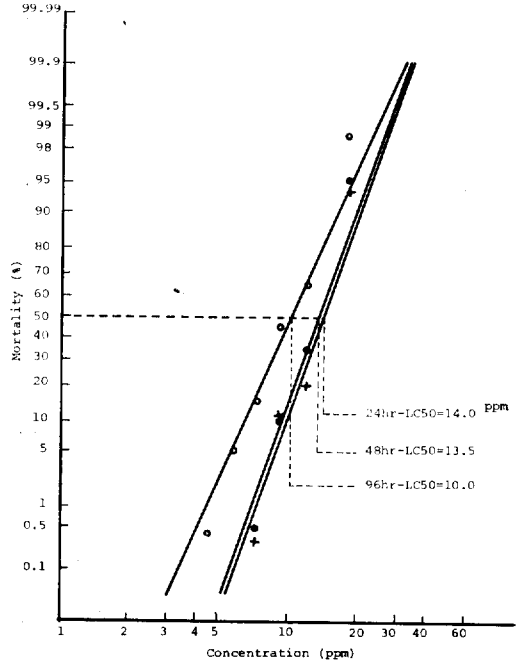


Fig. 3. Variation of acute toxicity value of isoprothiolane to carp by exposure time

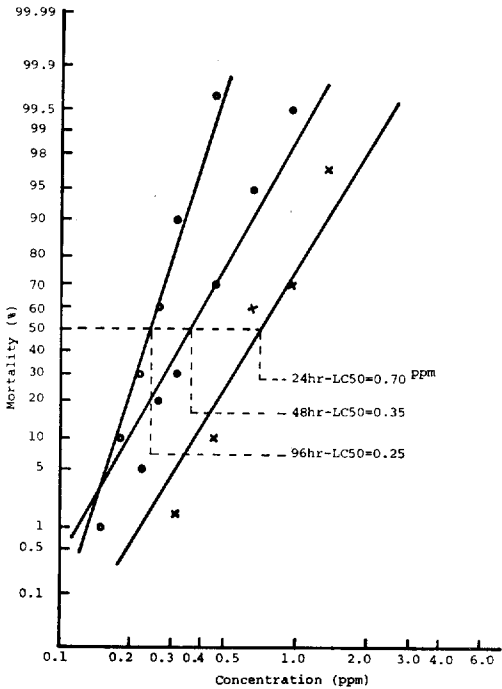


Fig. 2. Variation of acute toxicity value of butachlor to carp by exposure time (Continuous flow system)

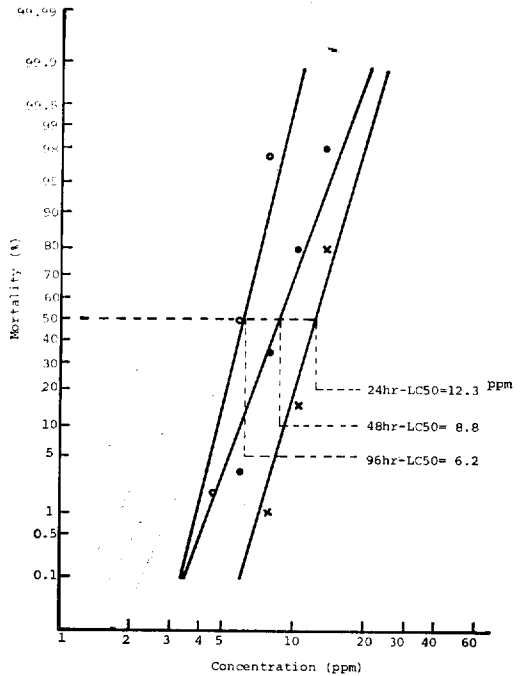


Fig. 4. Variation of acute toxicity value of probenazole to carp by exposure time

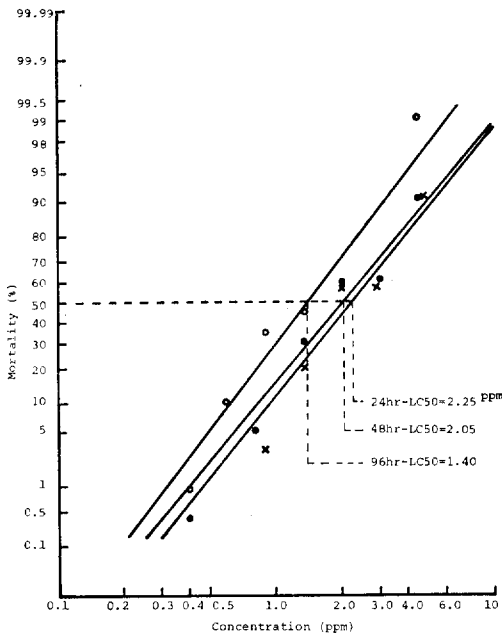


Fig. 5. Variation of acute toxicity value of carbofuran to carp by exposure time

성을 評價하기 위하여 LC50값을 구하는 경우에는 處理 시간이 重要な 因子로 作用하고 있음이 확인되었으므로 가능하다면 供試魚 및 農藥別로 toxicity curve를 作成한 후, 各 農藥別로 供試魚에 대한 threshold level을 먼저 확인한 후, 適정한 處理時間을 決定해야 할 것으로 사료된다.

3. 處理方法別 急性魚毒性(LC50)값과 DO의 變化

Butachlor의 경우 static state와 continuous flow system으로 각각 實驗한 結果, 急性魚毒性값인 96시간 LC50값이 다음 Fig. 7에서 보는 바와같이 static state인 경우 0.32 ppm인 데 반하여, continuous flow system인 경우는 0.25 ppm으로 많이 낮아지는 것으로 보아, 急性魚毒性값인 LC50값을 구하는데 있어서 處理方法에 따라 LC50값이 다를 수 있다는 것이 확인되었다. 이와 같이 處理方法에 따라서 LC50값이 다른 理由는 실제로 實驗水槽內 水の butachlor濃度를 分析하지 않았기 때문에 測定하기 어려우나, 일반적으로 보아 static state인 경우 continuous flow system에 比하여 evaporation, hydrolysis, uptake, photodecomposition等에 의하여 butachlor이 分解되므로<sup>(11,13)</sup>, 실제로 이 두 處理方法間에 水槽內 toxicant의 濃度가 差異가 있을 것으로 예상되며, 따라서 이러한 LC50값의 差異는 水槽內 toxicant의 濃度差異에 基因되는 것으로 사료된다.

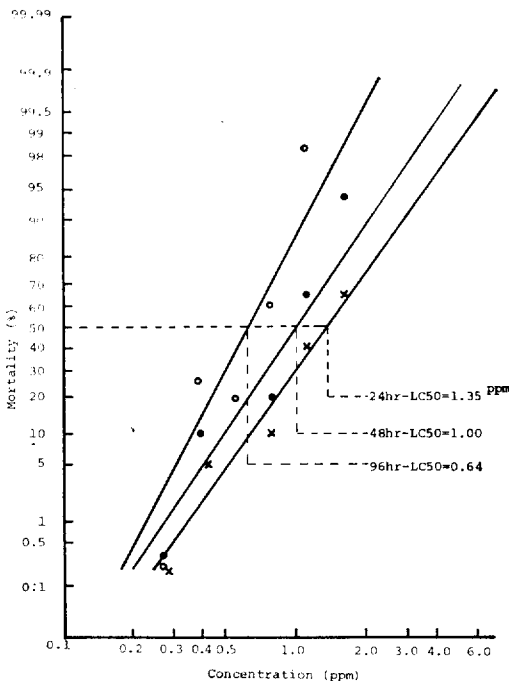


Fig. 6. Variation of acute toxicity value of cartap to carp by exposure time

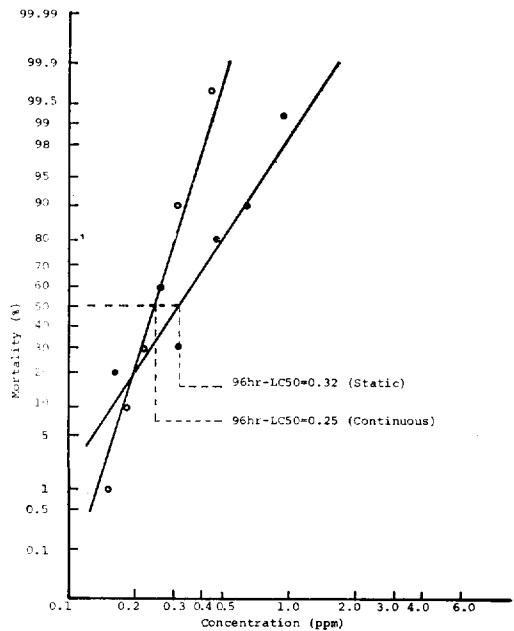


Fig. 7. Difference of 96 hr-LC<sub>50</sub> values of butachlor to carp by exposure system

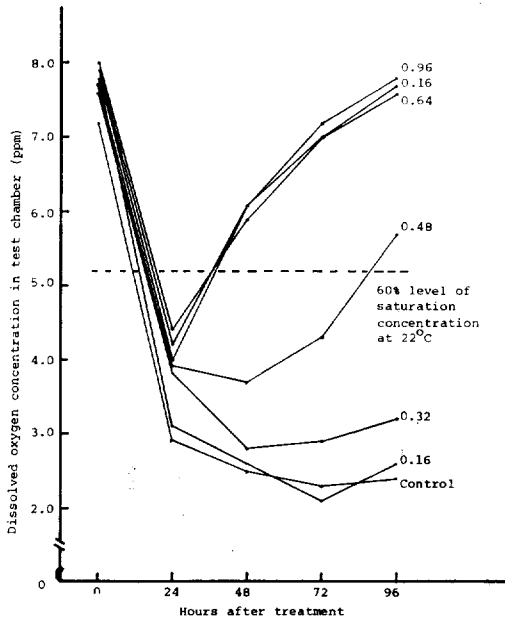


Fig. 8. DO variations in test chambers for test periods with static state system

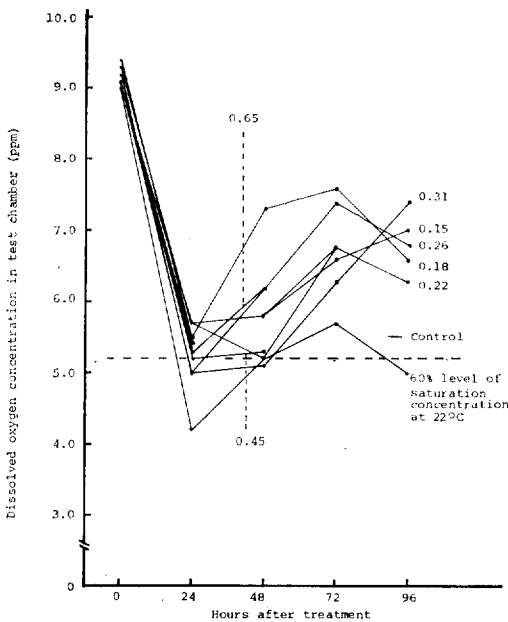


Fig. 9. DO variation in test chambers for test period with continuous flow system

그리고 魚毒性實驗에 있어서 가장 重要한 基本條件 中の 하나인 水槽內 溶存酸素(DO)의 濃度는 두 處理方法間에 뚜렷한 差異가 있음이 관찰되었다(Fig. 8, 9). 즉, static state에서 DO濃度가 24시간 후에는 全處理濃

度에서 水溫 22°C일때의 飽和濃度인 8.7 ppm의 60% 선인 5.2 ppm이하로 내려갔으며, 48시간부터는 高濃度 處理에서는 供試魚가 致死되었으므로 그에 따른 DO의 상승이 있었으나 供試魚가 致死되지 않은 處理水槽內 DO는 여전히 60%선 이하를 유지하였다. 반면에 continuous flow system에서는 24시간후의 對照區에서의 DO를 제외하면 대체로 飽和濃度の 60%以上の 水準을 유지하였다. 일반적으로 急性魚毒性 實驗에 있어서 供試魚가 正常的인 狀態를 유지하기 위해서는 實驗水槽內의 DO가 飽和濃度の 60%以上이 되도록 유지시켜야 하도록 既存의 方法들에 의하여 권장되고 있다(2,3,4,5). 그러므로 잉어와 같이 供試魚의 適正投與量인 1g/l의 基準을 초과하기 쉬운 魚種에 대해서는 static state로 實驗하는 것보다는 continuous flow system으로 하는 것이 더 합리적이라고 생각되며 더구나 處理水槽內 農藥의 濃度を 實驗期間동안 一定하게 유지시켜 주는 데에도 後者の 方法이 더 效果的이라고 사료된다.

要 約

5種의 農藥(butachlor, isoprothiolane, probenazole carbofuran, cartap)에 대하여 잉어를 대상으로 하여 急性魚毒性값인 96시간 LC50값을 評價하였고, 또 합리적인 急性魚毒性 實驗을 위한 基礎資料로 處理時間 및 處理方法에 따른 急性魚毒性값의 變化와 水槽內 溶存酸素의 濃度を 測定한 바, 그 結果는 다음과 같다.

- 1) 各 農藥의 96시간 LC50값은 butachlor 0.25 ppm, isoprothiolane 10.0 ppm, probenazole 6.2 ppm, carbofuran 1.40 ppm, cartap 0.64 ppm이었다.
- 2) 各 農藥 모두 處理時間이 길어짐에 따라 LC50값이 낮아지는 경향을 나타내었다.

참 고 문 헌

- 1. Sprague, J. B. (1969) : Measurement of pollutant toxicity to fish I. Bioassay methods for acute toxicity, *Water Research*, 3, 793.
- 2. U.S. EPA (1978) : Methods for measuring the acute toxicity of effluent to aquatic organisms, EPA-600/4-78-012.
- 3. U.S. EPA (1975) : Methods for acute toxicity tests with fish, macroinvertebrates, and amphibians, EPA-660/3-75-009.
- 4. APHA, AWWA, WPCF (1981) : *Standard methods for the examination of water and wastewater* (15 ed.), Washington D.C.

5. OECD (1981) : OECD guideline for testing of chemicals, Paris
6. 농촌진흥청 (1982) : 농약의 시험기준과 방법, 농촌진흥청 고시 제21호.
7. 福永一夫 (1976) : 農藥ハンドブック, 日本植物防疫協會.
8. Nishiuchi, Y. (1974) : Testing methods for the toxicity of agricultural chemicals to aquatic organisms, *Japanese Pesticides Information*, 19, 15.
9. 한국과학기술원 (1983) : 화학물질의 안전성 및 생리활성에 관한 연구, 과학기술처, pp.185.
10. FMC Co. (1978) : Fish toxicity-furadan, Nissan Chemical Industries.
11. U.S. EPA (1976) : Initial scientific and minieconomic review of carbofuran, EPA 540/1-76-009.
12. Anderson, P. D., and D'Apollonais, S. (1978) : *Principles of ecotoxicology* (G. C. Butler ed.), John Wiley and Sons, pp. 191.
13. Chen, Y. L., Lo, C. C., and Wang, Y. S. (1982) : Photodecomposition of the herbicide butachlor in aqueous solution, *J. Pest. Sci.*, 7, 41.