한국환경위생학회지, 제22권 제4호 (1996)
Kor. J. Env. Hlth. Soc., Vol. 22, No. 4, pp 16~24 (1996)

Carbaryl과 Chlorothalonil의 공존이 *Carassius auratus*(goldfish)를 이용한 생물농축계수에 미치는 영향

민경진 · 김근배 · 차춘근 · 박천만 · 강회양
계명대학교 자연과학대학 공중보건학과

Effect of Co-existence of Carbaryl and Chlorothalonil on the Short-term Bioconcentration Factor in *Carassius auratus*(goldfish)

Kyung-Jin Min, Geun-Bae Kim, Chun-Geun Cha, Chun-Man Park and Hoe-Yang Kang
Department of Public Health, College of Natural Science, Keimyung University

ABSTRACT

This study was performed to investigate the effect of co-existence of carbaryl and chlorothalonil on the short-term bioconcentration factor in *Carassius auratus*(goldfish).

The fishes were exposed to the combined treatment of carbaryl and chlorothalonil(0.05 ppm+0.005 ppm, 0.05 ppm+0.010 ppm, 0.10 ppm+0.005 ppm) for 1, 3 and 5 days, respectively.

Carbaryl and chlorothalonil in fish and in test water were extracted with n-hexane and acetonitrile. GC-ECD was used to detect and quantitate carbaryl and chlorothalonil. 1-day, 3-day and 5-day bioconcentration factors(BCF_1, BCF_3 and BCF_5) of each pesticide were calculated from the quantitation results. The depuration rate of each pesticide from the whole body of fish was determined over the 72-h period after combined treatment.

The results were as follows:

BCF_1 values of carbaryl were 3.521, 3.802 and3.587, respectively, when the concentration of carbaryl and chlorothalonil in combined treatment were 0.05+0.005, 0.05+0.010 and 0.10+0.005 ppm. BCF3 values of carbaryl were 4.825, 4.556 and 3.828, respectively, and BCF_5 values of carbaryl were 3.974, 3.921 and 4.186, respectively, under the conditions. While BCF_1 of chlorothalonil were 0.829, 0.829 and 1.540, respectively, under the same condition of pesticide concentrations BCF_3 of chlorothalonil were 2.040, 2.208 and 3.633, respectively, and BCF_5 of chlorothalonil were 6.222, 6.667 and 7.095, respectively, under the conditions. Depuration rate constants of carbaryl were 0.022, 0.022 and 0.152, respectively, when the concentration of carbaryl and chlorothalonil in combined treatment were 0.05+0.005, 0.05+0.010 and 0.10+0.005 ppm. While depuration rate constants of chlorothalonil were 0.004, 0.004 and 0.006, respectively, under the same condition of pesticide concentrations. It was observed that no significant differences of carbaryl and chlorothalonil concentration in fish extracts, test water and BCF_5 of carbaryl and chlorothalonil between combined treatment and single treatment. It was considered that no appreciable interaction at experimental concentrations was due to low concentrations, 0.005~0.1 ppm. Co-existence of carbaryl and chlorothalonil had no effect on excretion of each pesticide and depuration rate of chlorothalonil was investigated 1/8 slower than that of carbaryl in combined treatment. Therefore, it is considered that the persistence of chlorothalonil in fish body would be higher than that of carbaryl.

Keywords : Bioconcentration factor(BCF), carbaryl, chlorothalonil, Co-existence, depuration rate constant.

I. 서 론

전 세계적으로 환경오염이 가속화됨에 따라 환경오염 물질에 대한 환경유해성 평가를 강화하기 위한 연구가 최근 선진 각국에서 활발히 진행되고 있다.[1-8]

생물농축계수(Bioconcentration factor, BCF)는 해당 오염물질에 대하여 일정기간, 일정농도에서 물고기를 기른 후 물고기의 체내에 농축되어 있는 오염물질의 농도와 수중에 잔류되어 있는 오염물질의 비로써 표시하며 이는 오염물질의 환경내 이동현상과 생물체 내의 농축과정을 설명하는 지수로서의 기능을 가지고 있으며,[7] 인간의 건강에 미치는 영향을 예측하는데 도움을 주고 있다.[8]

화학물질이 척추동물에 흡수되면 포유류에서는 mixed function oxidase(MFO)의 활성이 증가하여 수용성이 큰 대사산물로 대사되어 체외로 배설되며 그 정도는 동물의 종에 따라 각기 다르지만 어류에서는 MFO의 활성이 종에 무관하게 거의 일정하며 포유류에 비해 활성 또한 현저히 낮으므로 BCF의 측정에는 어류가 더 적절하다는 주장이 있다.[9]

또한, 화학물질의 독성과 분배계수(log Kow or log Pow), 그리고 BCF와 분배계수의 상관관계로부터 독성을 일으키는 물고기 체내에서의 화학물질의 농도를 예측할 수 있는 QSAR식(정량적 구조활성 상관관계식)이 유도되었으며 이 연구에서 분배계수가 1000이상인 경우만 BCF를 측정하는 것이 바람직하다는 주장이 있었다.[10]

그러나, 실제 측정된 BCF는 여전히 우선적으로 중요하며, 어떤 경우의 QSAR연구라도 실측된 BCF를 근거로 연구됨이 마땅하다고 하였다.[6]

유해화학물질은 주로 아가미(gill)를 통하여 어류에 흡수되는데 물의 pH와 물 속에 녹아 있는 여러가지 유기물이 이 흡수율에 영향을 주며, 분배계수가 낮은 이온성 유기물이든 분배계수가 큰 유기물이든 모두 pH와 용존유기물의 영향을 받으며 특히 용존유기물은 화학물질의 흡수를 현저히 감소시킨다는 보고도 있다.[11]

이와 같이, 이제까지는 개개 화합물에 대한 BCF만을 측정하였으나, 화합물의 혼합투여에 대한 BCF보고는 미흡한 실정이었다. 따라서, 두 가지 이상의 유기물이 동시에 공존할 때, 각각의 BCF에 대해 서로 어떠한 영향을 미치는지 관심을 갖게 되었다.

Tsuda등[12]은 killfish를 이용하여 유기인계 농약인 diazinon, fenthion 그리고 fenitrothion의 단독투여 및 혼합투여시의 농축 및 배설율을 비교하였으며 혼합투여시가 단독투여시 보다 24시간 정류상태에 빠르게 도달한다고 보고하였다.

그리고, 금붕어를 이용하여 구리이온과 유기염소계농약인 chlorothalonil의 공존이 chlorothalonil의 BCF를 증가시킨다는 보고도 있다.[13]

따라서, 이 연구는 유기염소계 농약과 카바메이트계 농약이 공존할 때 각각의 BCF에 상호 미치는 영향을 관찰하고자 한다. 카바메이트계로서는 살충제, 제초제 및 살균제로 사용되며, 포유동물에 대하여 cholinesterase를 저해하여 중독을 일으키는 것으로 알려진 카바메이트계 농약인[14] carbaryl과 유기염소계 농약으로는 사용이 금지된 BHC, DDT, eldrin, heptachlor 등[15] 과는 달리 1963년에 개발되어[16] 국내에서만 1992년 한해, 년간 성분량으로 357톤이 사용되었으며,[17] 사과, 감귤, 포도, 복숭아, 땅콩, 양파, 담배 등 다양한 과수와 밭 작물에 주로 탄저병 예방을 위한 살균제로 사용되고 있는 chlorothalonil을 사용하였다.[18] 이 연구의 목적은 이 두가지 농약을 혼합투여하여 *Carassius auratus*(goldfish)에 대한 단기간 BCF를 측정하였을 때 각각의 BCF에 영향을 미치는지 여부를 밝히는 데 있다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험동물 및 재료

1) 실험동물

실험동물은 시중에 시판되는 *Carassius auratus* (goldfish), 길이 6.2±0.7 cm, 무게 3.8±0.6 g(wet weight)인 것을 구입하여 실험실 조건에서 1개월간 적응시킨 후, 5마리를 1군으로 실험하였다. 실험온도는 사육과 실험 전기간동안 20±1℃를 유지하고 사육기간에는 시판사료 (Tetra min)와 공기를 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,

Table 1. Condition of experimental water used for BCF test

Parameter		Range
Water Temperature	(℃)	20±1
pH	(mg/*l*)	6.8~7.2
Total Hardness	(mg/*l*)	50~60
DO	(mg/*l*)	> 7.0
chloride		18.0~20.0

anhydrous sodium sulfate, acetonitrile, sodium chloride, n-hexane, ethyl ether 등으로 잔류농약시험용(Wako. Co)을 사용하였다.

3) 실험농약

실험농약은 현재 국내에서 시판되는 carbamate계 농약인 carbaryl [NAC, 1-naphthyl-methyl carbamate, (주)경농]과 유기염소계 농약인 chlorothalonil [Daconil, Tetrachloro isophthalonitrile, (주)경농]을 재결정하여 사용하였다.

4) 실험수조

어류의 순응수조는 용량이 100 *l*였으며, 실험용 수조는 각변이 60×30×40 cm인 직육면체 유리수조로 용량은 72 *l*였고 실험수는 OECD guideline[19]에 따라 수도물과 증류수를 각각 50%로 하였으며 조건은 Table 1과 같다.

2. 실험방법

1) 금붕어의 실험조건 및 BCF의 계산

금붕어에 대한 실험조건은 OECD guideline을 따랐다.[19] 1회 실험시 carbaryl과 chlorothalonil은 금붕어 5마리를 1군으로 사용하였고, 같은 농도, 같은 기간의 실험을 3회씩 반복하였다. 전 실험기간 중 먹이를 주지 않았으며, 공기의 공급도 뚜껑의 덮는 틈을 조절하여 최소량만 공급하였다. 대조수는 단기간 BCF측정에 영향을 미치는 실험농약의 분해, 증발, 실험수조 기벽의 흡착 등으로 인한 손실량을 조사하기 위해 대조수 중의 농약을 정량하였다. 실험농도는 Carbaryl과 chlorothalonil의 단독투여시 실험농도는 각각 0.05, 0.10 ppm과 0.005, 0.010 ppm으로 실험기간은 1일, 3일, 5일로 하였다. 실험농도는 carbaryl+chlorothalonil(0.05 ppm+0.005 ppm, 0.05 ppm+0.010 ppm, 0.10 ppm+0.005 ppm)으로 혼합투여 하였고, 0.10 ppm+0.010 ppm의 경우는 예비실험 결과 실험동물이 사망하여 제외하였다. 실험기간은 1일, 3일, 5일로 하였다. 단기간 BCF의 측정을 위해서는 실험기간이 짧을수록, 배설속도(depuration rate), 대사율, 분해율, 휘발율 등과 같이, 실험어종에 대한 흡수율에 영향을 줄 수 있는 요인을 피할 수 있는 잇점이 있어 실험기간을 0일, 1일, 3일, 5일로 제한하였다.

Carbaryl과 chlorothalonil의 BCF값은 1일을 BCF_1, 3일을 BCF_3, 5일을 BCF_5로 나타내었고, BCF의 계산은 아래 공식에 따라 산출하였다.[20-22]

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

2) Carbaryl과 chlorothalonil의 생물농축계수(BCF)의 측정

(1) 표준용액의 제조 및 검량선의 작성[23]

Carbaryl과 chlorothalonil을 ethyl acetate 10 m*l*에 용해시켜 각각 20 μg/m*l* 및 1 μg/m*l* 되게 조제한 후, 1:1로 희석하여 각각의 농도가 10 μg/m*l* 및 0.5 μg/m*l*가 되게 표준용액을 조제하였다. 검량선 작성과정은 표준용액을 각각 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 m*l*를 시험관에 취하고 ethyl acetate를 가하여 전량이 0.20 m*l* 되게 하였다. 여기에 pyridine 0.1 m*l*, trifluoroacetic anhydride 0.2 m*l* 넣은 후 밀전혼화하고 실온에서 60분간 방치하였다. 다음, n-hexane:ethyl ether(45:3) 4.8 m*l*를 넣고 증류수를 5 m*l* 넣어서 충분히 잘 흔들어 섞었다. 상층액을 증류수 5 m*l*로 2회 세척한 후 anhydrous sodium sulfate(Na_2SO_4)로 탈수하였다. 조제된 각 농도별 표준용액을 2 μ*l*씩 GC에 주입하여 peak면적법에 의하여 carbaryl과 chlorothalonil의 검량선을 작성하였다. 두가지 농약의 측정을 위한 GC의 조건은 Table 2와 같았다. 각 검량선은 GC-14A 에 부착된 CR-6A Recorder에 내장된 BASIC applied program을 이용하여 다단계 표준샘플을 통한 직선검량선인 least-square method를 사용하여 정량을 행하였다.

(2) 금붕어에서의 carbaryl과 chlorothalonil의 추출 및 정량[24]

시료 약 20 g을 세절 마쇄한 후 acetonitrile 45 m*l*, selite 545 약 2 g을 넣어 고속으로 3-5분간 교반한 후, selite 545를 약 5 mm두께로 입힌 흡인여과기로 여과하였다. 여과판상의 잔사를 다시 비이커에 옮겨서 acetonitrile 45 m*l*를 가하여 혼화한 후, 같은 방법으로 다시 여과하였다. 5% NaCl용액 50 m*l* 및 n-hexane 45 m*l*를 넣은 분액여두에 acetonitrile 추출액을 가하여 1분간 세게

Table 2. GC conditions of determination of pesticide

Items	Conditions
Instrument	SHIMADZU GC-14A
Column	Gaschrome Q(60-80 mesh)
	1.0% Silicone OV-17
Column size	Length 2 m
	Diameter 1/8 inch
	Glass column
Temperature	Column temp. 180℃
	Injection temp. 240℃
	Detector temp. 270℃
Carrier gas	N_2,50 ml/min
Injection volume	2 μl
Detector	^{63}Ni-ECD
Range	10^1
Current	0.5 nA
Record	CR-6A
Calibration program	CR-6A BASIC(Applied program)

혼든 후 수층은 n-hexane 45 ml로 재추출하였다. 추출액을 합하여 증류수 40 ml로 2회 세척한 후 무수 Na_2SO_4 column(내경20 mm, 높이50 mm)을 통과시켜 탈수하였다. 다시 column을 n-Hexane 약 10 ml로 씻어낸 후 이것을 35℃에서 약 5 ml되게 농축시킨 후 미리 습식충진한 florisil(20 g) 상부에 무수 Na_2SO_4(8 g)를 깔고 난 column(내경 20 mm, 높이 25 cm)에 이 액을 유입시켜 n-hexane:ethyl ether(85:15) 300 ml를 5 ml/min으로 칼럼크로마토그래피를 행하였다. 이 액을 받아 35℃에서 약 0.5 ml되게 농축시킨 후 마지막 최종 액은 질소가스를 써서 날려보냈다. 농축잔류물을 ethyl acetate 0.2 ml에 녹여 표준용액과 같은 방법으로 시료를 조제한 후 n-hexane으로 적당히 희석하여 GC로 측정하고 검량선 범위내에서 정량한 후 μg/g으로 환산하였다.

(3) 대조수와 실험수의 추출 및 정량

금붕어 실험을 행한 대조수와 실험수 100 ml를 n-hexane:ethyl ether(4:1) 50 ml로 2회 추출하고 추출액을 무수 Na_2SO_4 column(내경20 mm, 높이 50 mm)을 통과시켜 탈수한 후 n-hexane 약 10 ml로 씻어낸 후 이것을 35℃에서 약 0.5 ml되게 농축시킨 후 마지막 최종 액은 질소가스를 써서 날려보냈다. 농축잔류물을 ethyl acetate 0.2 ml에 녹여 표준용액과 같은 방법으로 시료를 조제한 후 n-hexane으로 적당히 희석하여 GC로 측정하고 검량선 범위내에서 정량한 후 μg/ml로 환산하였다.

3) Carbaryl과 chlorothalonil의 회수율 측정

금붕어(약 20 g)와 실험수 시료(100 ml)에 carbaryl과 chlorothalonil 표준용액을 각각 10 μg/ml 및 0.5 μg/ml으로 제조하여 이 용액을 각각 0.2 ml씩 첨가시켜서 전술한 실험방법에 의거하여 carbaryl과 chlorothalonil의 함량을 정량하였으며 이로부터 회수율을 구하였다.

4) Carbaryl과 chlorothalonil의 배설속도상수(depuration rate constant)의 측정

금붕어 체내에서의 carbaryl과 chlorothalonil의 배설속도상수를 계산하기 위하여 다음의 식을 사용하였다.[25]

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

여기서 C는 5일 실험후 72시간이 지난 시점에서의 금붕어 체내에서의 carbaryl과 chlorothalonil의 농도(μg/g)이며, C_0는 5일 실험후의 최초 금붕어 체내에서의 carbaryl과 chlorothalonil의 농도(μg/g)이고, k는 배설속도상수를 가리키며, t는 시간(hour)을 가리킨다.

III. 결과 및 고찰

1. 회수율 측정 및 GC 측정결과

금붕어와 실험수 시료에서 carbaryl과 chlorothalonil의 회수율을 구한 결과는 Table 3과 같다. 표준용액에서의 carbaryl과 chlorothalonil 표준용액의 GC chromatogram은 Fig. 1(A)와 같이 머무름 시간은 각각 5.7분과 9.2분이었고, 금붕어의 초기 상태의 추출물에 대한 chromatogram과 실험에 사용된 실험수의 chromatogram에서는 carbaryl과 chlorothalonil의 peak가 나타나지 않았다. carbaryl과 chlorothalonil의 실험에서 금붕어의 추출물(Fig. 1(B)), 실험수(test water), 대조실험수(control water)의 GC 측정결과는 표준용액의 GC와 같이 머무름 시간 각각 5.7분과 9.3분에서 그 peak를 찾아 볼 수 있었다.

2. 실험조건에 따른 BCF의 측정결과

1) 혼합투여시 carbaryl의 측정결과

Table 4는 carbaryl과 chlorothalonil의 혼합투여시 금붕어, 실험수 및 대조수 중의 carbaryl 농도와 1일 BCF를 정리한 것이다. Carbaryl의 실험농도 0.05 ppm에서 chlorothalonil의 농도를 0.005 및 0.01 ppm으로 혼합투여시 BCF_1은 3.521 및 3.802였

으며, carbaryl의 실험농도 0.1 ppm에서 chlorothalonil의 농도를 0.005 ppm으로 혼합투여시 BCF_1은 3.587이었다. 단독 투여 실험에서는 BCF_1이 별 의의가 없으므로 실험을 생략하였다.

Table 5는 민의 보고[26]에 의한 carbaryl의 실험농도 0.05 및 0.1 ppm에서의 단독투여 및 본 실험의 carbaryl의 실험농도 0.05ppm에서 chlorothalonil의 농도를 0.005및 0.01ppm, 그리고 carbaryl의 실험농도 0.1 ppm에서 chlorothalonil의 농도를 0.005 ppm으로 혼합투여한 3일 BCF를 정리한 것이다. 금붕어 체내 농축정도와 실험수, 대조수, BCF값이 거

Table 3. Recovery of spiked carbaryl and chlorothalonil in *Carassius auratus*(goldfish) and test water

	Sample	% Recovery (Mean±S.E.)
carbaryl	*Carassius auratus*(goldfish)	88.5±6.3
	test water	105.7±8.9
chloro-thalonil	*Carassius auratus*(goldfish)	85.6± 4.4
	test water	115.6±12.3

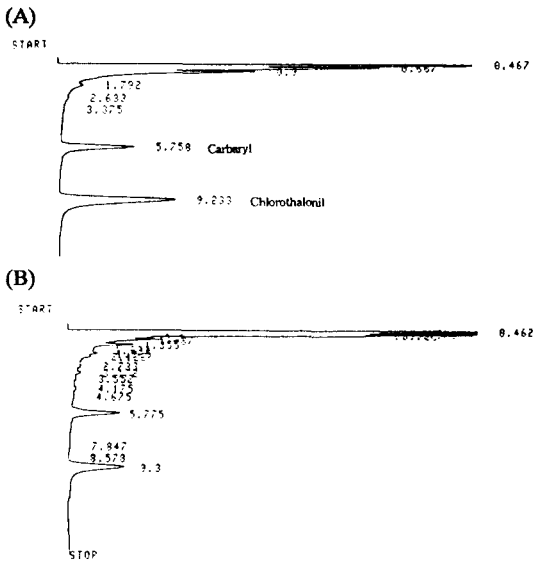

Fig. 1. GC-ECD chromatogram of carbaryl and chlorothalonil.
(A) Carbaryl and chlorothalonil standard solution.
(B) Carbaryl and chlorothalonil in extract of fish tested with carbaryl and chlorothalonil.

Table 4. Concentration of carbaryl in fish, test water, control water and calculated BCF_1 exposed to the combined

Groups by spiked conc.(ppm)(Car+Chl)	Fish* (μg/g)	Test Water (μg/ml)	Control Water (μg/ml)	BCF_1*
0.05+0.005	0.173±0.010†	0.049±0.003	0.051±0.001	3.521±0.191
0.05+0.010	0.186±0.005	0.049±0.002	0.050±0.003	3.802±0.032
0.10+0.005	0.245±0.009	0.068±0.001	0.088±0.001	3.587±0.372

* No chemicals were found in control fish group.
† Each value represents mean±S.E. of 3 experiments.
* BCF_1 indicates 1-day bioconcentration factor.

Table 5. Concentration of carbaryl in fish, test water, control water and calculated BCF_3 exposed to the combined treatment of carbaryl & chlorothalonil in water (MEAN±S.E.)

Groups by spiked conc.(ppm)(Car+Chl)	Fish* (μg/g)	Test Water (μg/ml)	Control Water (μg/ml)	BCF_3*
0.05#	0.215±0.073	0.046±0.001	0.050±0.001	4.666±0.002
0.05+0.005	0.217±0.069†	0.045±0.005	0.048±0.004	4.825±0.013
0.05+0.010	0.200±0.048	0.044±0.007	0.048±0.004	4.556±0.011
0.10#	0.234±0.154	0.066±0.002	0.080±0.002	3.622±0.004
0.10+0.005	0.257±0.087	0.067±0.004	0.082±0.008	3.828±0.017

\# Data for single dose were cited from ref. 25.
* No chemicals were found in control fish group.
† Each value represents mean±S.E. of 3 experiments.
* BCF_3 indicates 3-day bioconcentration factor.

Table 6. Concentration of carbaryl in fish, test water, control water and calculated BCF_5 exposed to the combined treatment of carbaryl & chlorothalonil in water (MEAN±S.E.)

Groups by spiked conc.(ppm)(Car+Chl)	Fish* (μg/g)	Test Water (μg/ml)	Control Water (μg/ml)	BCF_5*
0.05#	0.145±0.025	0.037±0.001	0.038±0.004	3.897±0.005
0.05+0.005	0.155±0.011†	0.039±0.003	0.042±0.005	3.974±0.012
0.05+0.010	0.149±0.048	0.038±0.007	0.041±0.002	3.921±0.003
0.10#	0.197±0.013	0.047±0.005	0.053±0.002	4.219±0.001
0.10+0.005	0.201±0.087	0.048±0.004	0.054±0.001	4.186±0.007

Data for single dose were cited from ref. 25.
* No chemicals were found in control fish group.
† Each value represents mean±S.E. of 3 experiments.
‡ BCF_5 indicates 5-day bioconcentration factor.

Table 7. Concentration of chlorothalonil in fish, test water, control water and calculated BCF_1 exposed to the combined treatment of chlorothalonil & carbaryl in water (MEAN

Groups by spiked conc.(ppm)(Chl+Car)	Fish* (μg/g)	Test Water (μg/ml)	Control Water (μg/ml)	BCF_1*
0.005+0.05	0.003±0.001†	0.004±0.001	0.005±0.001	0.829±0.002
0.005+0.10	0.003±0.001	0.004±0.001	0.005±0.001	0.829±0.001
0.010+0.05	0.008±0.001	0.005±0.001	0.009±0.001	1.540±0.018

* No chemicals were found in control fish group.
† Each value represents mean±S.E. of 3 experiments.
‡ BCF_1 indicates 1-day bioconcentration factor.

Table 8. Concentration of chlorothalonil carbaryl in fish, test water, control water and calculated BCF_3 exposed to the combined treatment of chlorothalonil & carbaryl in water

Groups by spiked conc.(ppm)(Chl+Car)	Fish* (μg/g)	Test Water (μg/ml)	Control Water (μg/ml)	BCF_3*
0.005#	0.005±0.001	0.002±0.001	0.005±0.001	2.187±0.234
0.005+0.05	0.005±0.001†	0.003±0.001	0.005±0.001	2.040±0.176
0.005+0.010	0.005±0.001	0.002±0.001	0.005±0.001	2.208±0.032
0.010#	0.010±0.001	0.003±0.001	0.007±0.001	3.527±0.235
0.010+0.05	0.011±0.001	0.003±0.001	0.007±0.001	3.633±0.182

Data for single dose were cited from ref. 26.
* No chemicals were found in control fish group.
† Each value represents mean±S.E. of 3 experiments.
‡ BCF_3 indicates 3-day bioconcentration factor.

의 변화가 없음을 알 수 있다(P>0.05).

Table 6도 3일 BCF실험과 같은 방법으로 측정한 5일 BCF값을 정리한 것으로 금붕어 체내 농축정도와 실험수, 대조수 및 BCF값이 거의 변화가 없음을 알 수 있다(P>0.05).

3일 및 5일 실험에서 대조수 중의 농약농도는 BCF측정에 영향을 미치지 않는 것으로 조사되었다.

2) 혼합투여시 chlorthalonil의 측정결과

Table 7은 carbaryl과 chlorothalonil의 혼합투여시 금붕어, 실험수, 대조수 중의 chlorothalonil의 농도와 1일 BCF를 정리한 것이다. Chlorothalonil의 실험농도 0.005 ppm에서 carbaryl의 농도를 0.05 및 0.10 ppm으로 혼합투여시 BCF_1은 0.829 및 0.829였으며 chlorothalonil의 실험농도 0.01 ppm에서 carbaryl의 농도를 0.05 ppm으로 혼합투여시 BCF_1은 1.540이었다. Table 8은 차의 보고[27]에 의한 chlorothalonil의

Table 9. Concentration of chlorothalonil in fish, test water, control water and calculated BCF_5 exposed to the combined treatment of chlorothalonil & carbaryl in water (MEAN±S.E.)

Groups by spiked conc.(ppm)(Chl+Car)	Fish* (μg/g)	Test Water (μg/ml)	Control Water (μg/ml)	BCF_5+
0.005#	0.011±0.001	0.002±0.001	0.004±0.001	6.654±0.553
0.005+0.05	0.011±0.001†	0.002±0.001	0.004±0.001	6.222±0.093
0.005+0.10	0.012±0.001	0.002±0.001	0.004±0.001	6.667±0.032
0.010#	0.016±0.001	0.002±0.001	0.006±0.001	6.977±0.025
0.100+0.05	0.015±0.001	0.002±0.001	0.007±0.001	7.095±0.172

Data for single dose were cited from ref. 26.
* No chemicals were found in control fish group.
† Each value represents mean±S.E. of 3 experiments.
+ BCF_5 indicates 5-day bioconcentration factor.

Table 10. Depuration rate constants of carbaryl and chlorothalonil in experiments using the pesticides present as a mixture

Pesticide	(Car+Chl)(ppm)	$k(h^{-1})$
Carbaryl	0.05+0.005	0.029
	0.05+0.010	0.030
	0.10+0.005	0.031
Chlorothalonil	0.05+0.005	0.003
	0.01+0.005	0.003
	0.05+0.010	0.004

실험농도 0.005 및 0.01 ppm에서의 단독투여 및 본 실험의 chlorothalonil의 실험농도 0.005 ppm에서 carbaryl의 농도를 0.05 및 0.1 ppm 그리고 chlorothalonil의 실험농도 0.01 ppm에서 carbaryl의 농도를 0.05 ppm으로 혼합투여한 3일 BCF를 정리한 것으로 금붕어 체내 농축정도와 실험수, 대조수, BCF값이 거의 변화가 없음을 알 수 있다(P>0.05). Table 9는 chlorothalonil의 3일 BCF실험과 같은 방법으로 측정한 5일 BCF값으로 금붕어 체내 농축정도와 실험수, 대조수, BCF값이 거의 변화가 없음을 알수 있다(P>0.05). 그리고, 3일 및 5일 실험에서 대조수 중의 농약농도는 BCF측정에 영향을 미치지 않는 것으로 조사되었다.

따라서, carbaryl과 chlorothalonil의 혼합투여시 배설속도상수를 구하여 BCF에 미치는 영향이 어떠한가를 알아보고자 하였다.

3. Carbaryl과 chlorothalonil의 배설속도상수 (depuration rate constant)

Table 10은 carbaryl과 chlorothalonil의 혼합투여시 carbaryl과 chlorothalonil의 배설속도상수를 정리한 것이다. Carbaryl의 경우 5일 실험후 72시간 이후에는 금붕어 체내에서의 잔류량이 검출한계미만으로 측정이 불가능하므로 t(시간)=72 hour을 기준으로 하였다. 위의 식을 이용한 결과 carbaryl이 chlorothalonil보다 배설속도상수가 약 6배에서 8배

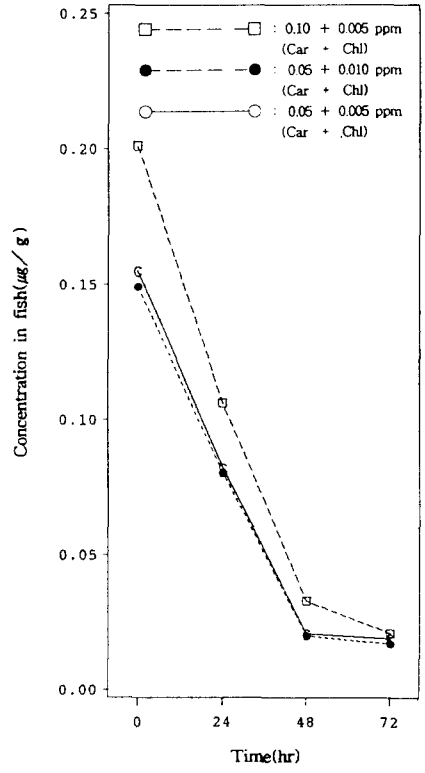

Fig. 2. Depuration of carbaryl from the whole body of goldfish.

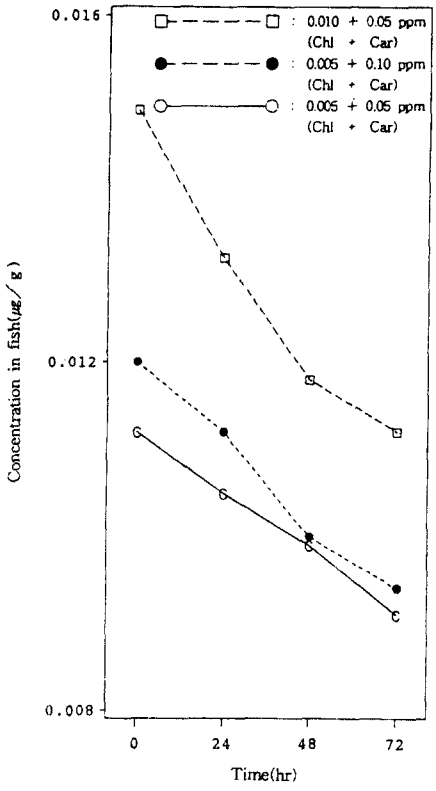

Fig. 3. Depuration of chlorothalonil from the whole body of goldfish.

가량 높은 것을 알 수 있다.

Fig. 2는 carbaryl의 배설속도상수를 구하기 위하여 각각의 실험농도에서 24시간, 48시간, 72시간의 배설속도 실험결과를 그림으로 표시한 것이다.

각 실험농도가 달라도 72시간 이후는 90%이상 배설되어 g당 0.02㎍이하가 되었고 빠른 속도로 배설되었다. Fig. 3은 chlorothalonil의 배설속도상수를 구하기 위하여 각각의 실험농도에서 배설속도 실험결과를 그림으로 표시한 것이다. 72시간 이후에는 앞의 carbaryl보다 아주 느리게 25%정도 배설되었다.

이런 결과들을 종합해 보면 chlorothalonil의 배설속도는 carbaryl의 농도와 관계없이 chlorothalonil의 농도에 의존하는 경향이 있어 체내 잔류성이 클 것으로 추정되며, carbaryl도 chlorothalonil의 농도에는 큰 영향을 받지 않고 배설되는 것으로 사료된다. 이런 결과는 본 실험이 0.005~0.1 ppm에서 시행된 것이기 때문에, 이렇게 묽은 농도에서는 두 성분간의 상호작용이 일어나지 않은 결과로 해석된다.

IV. 결 론

Carassius auratus(goldfish)를 이용하여 carbamate계 농약인 carbaryl과 유기염소계 농약인 chlorothalonil을 각각 혼합투여하여 농도별(carbaryl+chlorothalonil; 0.05+0.005, 0.05+0.010, 0.10+0.005), 폭로기간별(1일, 3일, 5일), 두 물질의 금붕어내 함량변화를 측정하였으며 이로부터 생물농축계수(BCF)를 산출하고 아울러 배설속도상수(depuration rate constant)를 구하였다. 금붕어와 실험수의 carbaryl과 chlorothalonil 축적량은 n-hexane과 acetonitrile을 이용하여 추출하였으며 GC-ECD를 이용하여 정량하였다. 그 결과는 다음과 같다.

Carbaryl과 chlorothalonil의 혼합투여시 각각 실험농도 0.05와 0.005 ppm, 0.05와 0.010 ppm, 0.10과 0.005 ppm에서 carbaryl의 경우 BCF_1은 3.521, 3.802, 3.587이었고, BCF_5는 4.825, 4.556, 3.828이었고, BCF_5는 3.974, 3.921, 4.186이었다. Chlorothalonil의 경우 위와 동일한 실험농도에서 BCF_1는 0.829, 0.829, 1.540이었고, BCF_5는 2.040, 2.208, 3.633이었고 BCF_5는 6.222, 6.667, 7.095이었다.

Carbaryl과 chlorothalonil의 혼합투여시 carbaryl의 경우 실험농도 0.05와 0.005 ppm, 0.05와 0.010 ppm, 0.10과 0.005 ppm에서 carbaryl의 배설속도상수(depuration rate constant)는 각각 0.022, 0.022, 0.152이었고, chlorothalonil의 경우 위와 같은 실험농도에서 배설속도상수는 각각 0.004, 0.004, 0.006이었다. 즉, carbaryl이 chlorothalonil보다 배설율이 빠르게 나타났다.

이상의 결과에서 carbaryl과 chlorothalonil의 혼합투여시 실험기간에 따른 금붕어 체내 축적량과 실험수중의 농도 및 BCF값은 큰 변화가 없었다. 이것은 실험농도가 0.005 내지 0.1 ppm으로서 묽은 농도이기 때문에 상호작용이 일어나지 않기 때문으로 사료된다.

Carbaryl과 chlorothalonil이 공존하여도 각각의 배설에 서로 관여하지 않았으며, 특히 chlorothalonil은 carbaryl보다 배설속도가 1/8 이상 느리게 조사되었다. 따라서 chlorothalonil은 체내 잔류성이 클 것으로 추정된다.

참고문헌

1) Caspers, N., and Sch rman, G. : Bioaccumalation in Aquatic System. VCH, USA, 81-98, 1991.

2) 유홍일 : 환경독성평가의 관련제도. 한국환경위생학회, 환경독성평가에 관한 세미나 자료집, 3-16, 1995.
3) 김오식 : 환경 화학물질의 위해성 평가, 신광문화사, 1993.
4) 이서래 : 환경독성학의 새로운 과제. 한국환경농학회지, **7**(1), 65-73, 1988.
5) Belluck, D. A. , and Benjamin, S. L. : Pesticide and Human health. *Journal of Enviromental Health*, July/August, 11-13, 1990.
6) Kristensen, P., and Tyle, H. : Bioaccumulation in aqnatic systems. VCH, USA, 189-227, 1991.
7) Clark, K. G., Frank, P. C., and Mackay, D. : *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 1203-1213, 1990.
8) 김용화, 김균 : 화학물질의 환경화학적 시험과 환경독성학적 평가. 화학과 공업의 진보, **30**(4), 244-255, 1990.
9) Moriarty, F., Walker, C. H. : Bioaccumulation in Food Chains-Rational Approach, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 13, 208, 1987.
10) McCarty, L. S. : The Relatuionship between Aquatic Toxicity QSARs and Bioconcentration for Some Organic Chemicals, *Environ. Sci. Technol.*, **5**, 1071-1080, 1986.
11) McKim, J. M., Erickson, R. J. : Environmental Impacts on the Physiological Mechanisms Controlling Xenobiotic Transfer across Fish Gill, Bioaccumulation in Aquatic System, VCH, New York, 171-174, 1991.
12) Tsuda, T., et al. : Accumulation and excretion of diazinon, fenthion and fenitrothion by killfish: comparision of individual and mixed pesticides. *Wat. Res.*, Vol. 29. No. 2, 455-458, 1995.
13) 민경진, 배헌균, 김희섭 : 구리와 Chlorothalonil의 공존이 *Carassius auratus*(goldfish)를 이용 한 단기간 생물농축계수의 측정에 미치는 영향. 계명대학교 학생학술연구논문, 1995.
14) S. C. Lau. and R. L. Maximiller : *J. Agr. Food Chem*, 18, 413, 1970.
15) 유홍일, 이해근, 전성환 : 농약잔류분석방법. 동화기술, 173, 1991.
16) Buchel, K.H. : Chemistry Pesticides. John Willy & Sons, Inc., 1983.
17) 농약공업협회 : 92 농약년보. 1992.
18) 농약공업협회 : 94 농약사용 지침서. 1994.
19) OECD : OECD Guideline 305 A-E, OECD.
20) 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.
21) Jorgensen, S.E. : Modelling in ecotoxicology. **16**, 69-79, 1990.
22) Korte, F., et al. : A concept for establishing ecotoxicologic priority lists for chemicals. *Chemosphere*, **1**, 79-102, 1978.
23) 일본약학회편 : 위생시험법주해. 금원출판사, 71-93, 1980.
24) 일본약학회편 : 위생시험법주해. 금원출판사, 440-442, 1980.
25) 심창구 : 약물체내속도론. 서울대학교 출판부, 3-21, 1994.
26) 민경진 : Carbamate계 농약의 생체농축계수의 측정. 한국환경위생학회지, **20**(4), 80-89, 1994.
27) 차춘근 : *Carassius auratus*(goldfish)를 이용한 Chlorothalonil의 단기간 생물농축계수와 분배계수의 측정. 한국환경위생학회지, **21**(3), 38-48, 1995.