

濟州道 沿岸 海洋 中 benomyl의 殘留

김정호* · 서승교¹ · 오윤근²

경산대학교 환경학부, ¹대구산업정보대학 환경관리과, ²제주대학교 해양환경공학과

요약 : Benzimidazole계 농약인 benomyl에 의한 제주도연안 해양오염을 규명하고자, 1996년 5월, 8월, 10월에 제주시와 서귀포시 근해 해양 환경시료에서 benomyl 잔류량을 조사하였다. Benomyl은 자연계에서 주로 carbendazim (methyl 2-benzimidazolecarbamate)으로 빠르게 변환되고 대사 되기 때문에 carbendazim 잔류량을 benomyl 잔류량으로 하였다. UV-HPLC에 의한 benomyl의 최소검출농도는 해수 중에서 0.2 $\mu\text{g/L}$ 이었고, 저니토, 우뭇가사리, 미역, 소라, 성게 등 고체시료는 0.4 $\mu\text{g/kg}$ 이었다. 모든 시료의 해수와 저니토에서 benomyl은 검출되지 않았다. 또한 우뭇가사리와 미역, 소라, 성게의 모든 시료에서 benomyl이 불검출 되었다. 이는 농약 살포기인 5월, 8월과 농약 비살포기인 10월에도 같은 결과였다. 또한 감귤농업을 상대적으로 적게 하는 북제주도의 제주시부근 뿐만 아니라, 감귤농업을 많이 하는 남제주도의 위미연안에서도 benomyl이 검출되지 않았다. 따라서 benomyl에 의한 제주도 연안 해양환경의 오염은 없는 것으로 나타났다.(1998년 12월 17일 접수, 1999년 4월 30일 수리)

Key words : benomyl, benzimidazole, coastal environment, Cheju island.

서론

Benomyl [methyl 1 - (butylcarbamoyl) benzimidazol - 2 - ylcarbamate]은 1967년 Du Pont사에서 benlate라는 이름으로 개발된 약제이다(Tomlin, 1994).

현재 우리 나라에서는 벤레이트(동양화학), 두루다(동부한농), 다코스(경농), 베노밀(미성농약, 전진산업, 동방아그로, 한국삼공, 영일화학, 동부정밀)이란 상품명으로 50% 수화제가 생산 되고있다(농약공업협회, 1997). Benomyl의 급성경구 LD_{50} (rat)치는 10,000 mg/kg, 급성 경피 LD_{50} 치(mouse)는 5,000 g/kg으로 포유동물에 대한 급성 독성은 낮은 편이며, 어류에 대한 TLM (잉어)은 4.4 mg/mL이다(Tomlin, 1994).

토양중 반감기는 77일이며(이 등, 1996), 일일섭취 허용량(ADI)는 0.1 mg/kg이다(Codex, 1998). 이 등(1996)은 토양중 benomyl의 농약잔류허용기준으로 농경지토양에서는 30 mg/kg, 시가지토양에서는 4 mg/kg을 제시하고 있다.

Benomyl은 배의 흰가루병, 사과와 탄저병, 감귤의

더댕이병등의 방제에 사용하는 살균제이다(농약공업협회, 1997). 1989~1993년의 통계에 의하면 우리나라에서는 연간 140 ton이 사용되었다(이 등, 1996).

제주도 감귤농장 등 농업에서는 benzimidazole계 농약으로 benomyl이 사용되고 있다. 이렇게 사용된 농약은 하천이나 지하수를 거쳐 바다로 유입될 수 있으며, 인근 해역으로 유입된 농약은 해양오염을 유발시켜 해양생태계에 영향을 미칠 가능성이 있다. 그러므로 잔류농약으로 인한 해양오염을 사전에 방지하기 위해서는 농약의 특성을 잘 이해하여 농약의 잔류실태를 체계적으로 조사·연구하는 것이 필요하다.

제주도 연안의 수산물 생산력 향상을 위해서는 연안 해양환경 보전에 필요한 연안해역 중에서 잔류농약에 관한 체계적인 연구가 요망되고 있다. 그러나 우리나라에서는 해수 및 해산동식물의 잔류농약오염 현황에 대해서는 매우 산발적으로 발표되고 있어 그 전모를 파악하기에는 매우 어려운 실정에 있다. 또한 지금까지 제주도 연안환경에서의 benzimidazole계 잔류농약에 관한 보고는 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 제주도 연안 환경에 영향을 미칠 육상오염원 중 농약이 연안환경과 수산생물에

*연락처

미치는 영향을 규명함을 목적으로, benzimidazole계 농약 중 benomyl의 잔류 정도를 검토하였다.

재료 및 방법

표준 농약과 시약

Carbendazim 표준품을 1.00 mg/L가 되게 조제하였다. Acetone은 관동(일본)의 잔류분석용을, dichloromethane은 화광(일본)의 잔류분석용을 사용하였으며, 무수 Na_2SO_4 는 화광의 EP급을 acetone과 dichloromethane으로 차례로 씻은 후 150°C에서 2시간 건조 후 사용하였다.

시료채취

시료채취지점은 그림 1과 같이, 농업생활환경오염원이 주원인이 되는 곳을 택하기 위해 서귀포시 근교 감귤농장이 집단으로 위치한 위미 연안을 선정하였다. 이와 비교하기 위해서 일반 생활환경 오염원이 주원인이 되는 제주시의 하수종말처리장 부근에 위치한 도두 연안을 택하였다.

시료채취시기는 감귤농장에서 농약을 많이 살포하는 시기에 해당하는 1996년 5월 26일과 8월 9일에 채취하였으며, 이와 비교하기 위하여 농약 비살포시기인 10월 14일에 채취하였다. 해수는 중층채수기로 채수하였으며, 저니토는 예코만 Core을 사용하였다. 식물은 우뚝가사리와 미역을, 동물은 소라와 성게를 잡수하여 채취하였다.

Benzimidazole계 농약 추출

Benzimidazole계 농약의 분석은 다음과 같이 하였다. 저니토와 마쇄된 우뚝가사리, 미역, 소라 및 성게 각각 100 g를 300 mL의 삼각플라스크에 취하고, 여기에 100 mL의 acetone을 가하고 10분 동안 왕복진탕 추출하였다. 추출액을 감압농축하여 acetone을 휘발시키고, 남은 물층을 dichloromethane 150 mL로 3회 추출하였다. dichloromethane 용매층은 10 g의 무수 Na_2SO_4 층을 통과시켜 탈수시킨다. 이를 감압농축하고 methanol로 용량을 2 mL로 맞춘 후, 정제용 시료로 사용하였다. 해수 시료는 200 mL을 dichloromethane로 추출한 후 그 이후는 고체시료분석과 동일

하게 하였다.

정제는 teflon stopcock가 부착된 정제용 column(ID 22 mm×30 cm)에 10 g의 Florisil을 가하고 그 위에 8 g의 무수 Na_2SO_4 로 충전 한 다음 n-hexane 30 mL로 씻어낸다. Column 상단이 마르기 전에 시료를 가하고, ethylether/n-hexane (15/85, v/v) 혼합액 150 mL로 용리 시킨다. 이 용리분획을 감압농축시켜 methanol로 2 mL 용량을 맞춘 후 HPLC분석용 시료로 하였다 (Stringham와 Teubert 1984; Bardalaye와 Wheeler, 1985; Chiba와 Singh, 1986).

기기분석

UV(282 nm)가 부착된 Water 486 HPLC를 이용하여 benzimidazole계 농약을 분석하였다. Column은 μ -Bondapak C_{18} , 이동상은 water : phosphorus buffer : methanol (3:2:95, v/v/v), 온도는 40°C로 하였다.

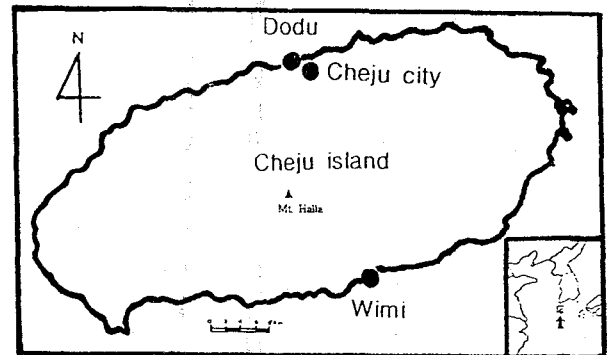


Fig. 1. Sampling locations for evaluation of residual benomyl on the suburbs of Wimi and Cheju on the Cheju island.

결과 및 고찰

Benomyl의 분석

표준품 carbendazim의 HPLC chromatogram은 그림 3의 (A)와 같이 carbendazim의 유지시간은 4.61분이었다. 시료 중 benzimidazole계 농약 benomyl의 최소검출농도는 표 1과 같다. 해수시료 200 mL 취하고 최종부피를 2 mL로 하였을 때 0.2 $\mu\text{g/L}$ 이었다. 저니토, 식물, 동물 등 고체 시료에서의 최소검출농도는 0.4 $\mu\text{g/kg}$ 이었다. 자연계 시료 측정 시 시료 중 benomyl 잔류농도가 최소검출농도보다 낮을 때는 본 실험의 분

석조건에서는 검출되지 않으므로 이를 불검출(Not Detected, ND)로 표시하였다. 한편 회수율은 1 ppm (n=2)의 물에서 91.7%였고, 저니토, 식물, 동물에서 각각 85.5%, 81.3%, 80.6%였다. Amalla 와 Maria(1987)는 사과중 carbendazim의 회수율이 $83.2 \pm 2.4\%$ (n=10)이었다고 보고하였다.

Benzimidazole계 농약인 benomyl은 토양과 동·식물 체내에서 $-CONHCH_2CH_2CH_2CH_3$ 의 측쇄가 끊겨서 상대적으로 매우 안정한 carbendazim (methyl 2-benzimidazolecarbamate)으로 변하며, 약자로는 MBC로 표기한다(그림 2). Carbendazim은 benomyl의 주된 분해경로이며, benomyl의 주된 살균력을 가지는 분해산물이다(Baude 등, 1974; Meloni 등, 1984; Li와 Nelson, 1985; Yarden 등, 1985). Benomyl이 carbendazim으로 변환되는 반감기는 물에서는 2시간, 토양 중에서는 19시간으로 매우 짧다(Tomlin, 1994). 그러나 benomyl의 주된 분해산물인 carbendazim의 토양중 반감기는 100일이며 장기간 토양 중에 잔류하게 된다(Helweg, 1977). 따라서 자연계 시료 중 benomyl의 잔류량을 분석할 때에는 benomyl의 분해산물인 carbendazim을 분석하게 된다(Baude 등, 1974; Meloni 등, 1984; Li와 Nelson, 1985; Yarden 등, 1985). 그러므로 본 연구에서도 carbendazim의 잔류량을 benomyl의 잔류량으로 보았다.

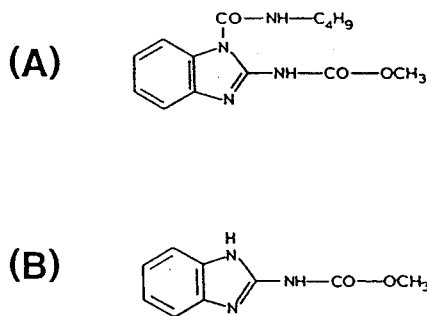


Fig. 2. Chemical structures for benomyl(A) and carbendazim(B) for residue evaluation in the coastal environment on the Cheju island.

시료의 chromatogram

그림 3의 (B)는 시료중 미역의 HPLC chromatogram이다. 그림 3 (A)의 carbendazim의 유지시간인 4.61분에 피크가 나타나지 않았으며, 따라서 carbendazim이

불검출(Not Detected : ND)됨을 보여주고 있다.

Benomyl의 분석방법은 colorimetric법(Pifarre와 Vayreda, 1987), Scintillation법(Helweg, 1977), Enzyme-Linked Immunosorbent Assay법(Newsome와 Collins, 1987)이 있다. 일반적으로 HPLC방법이 많이 이용되고 있는데(Stringham와 Teubert 1984; Bardalaye와 Wheeler, 1985; Chiba와 Singh, 1986), 본 연구에서도 HPLC를 이용해서 환경 시료 중 benomyl을 분석할 수 있었다.

Table 1. Qualified detection concentration of carbendazim on UV-HPLC

Water ($\mu\text{g/L}$)	Sediment ($\mu\text{g/kg}$)	Plant ($\mu\text{g/kg}$)	Animal ($\mu\text{g/kg}$)
0.2	0.4	0.4	0.4

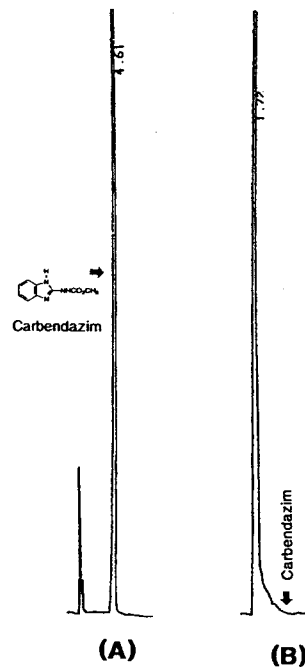


Fig. 3. HPLC chromatograms of the standard carbendazim at 1.0 mg/mL(A) and the sample of seaweed cava(*Ecklonia cava*)(B).

해수와 저니토 중 benomyl 잔류

해수와 저니토중 benomyl 농도는 표 2와 같다. 남제주도 부근에 위치한 농업지역인 위미지역에서는 농약 사용 비수기인 10월에 benomyl은 검출되지 않았다. 또한 농약 사용 성수기인 5월과 8월에 채취된 해

수에서도 benomyl이 검출되지 않았다. 또한 북제주도에 위치한 제주시 근해의 모든 해수시료에서도 benomyl이 검출되지 않았다.

해수에서 benomyl이 불검출 되었어도, 저니토에서도 benomyl의 잔류를 조사할 필요가 있다. 저니토중에서도 농약 사용 성수기인 5월과 8월에 benomyl이 모두 검출되지 않았다. 또한 농약 사용 비수기인 10월에 채취된 저니토에서도 benomyl이 검출되지 않았다.

해수 및 저니토에서 benomyl이 검출되지 않은 것은 사용량, 사용시기, 사용위치등 여러 가지 요인 중에서 benomyl의 물리화학적성질도 한가지 요인으로 설명될 수 있다. Kim과 Feagley(1998)는 Metribuzin 경우 Koc가 96으로 유출수에서 농도가 높았으며, Trifluralin의 경우 Koc가 875였으며 유출수에서 농도가 낮았다. 또한 농약의 Koc가 300-500보다 높을 때는 토양에 흡착력이 강하여 유출수에서 검출률이 낮다고 하였다. Benomyl은 Koc값이 1900으로 토양에 대한 흡착력이 강하며, 물에 대한 용해도가 4 mg/kg으로 낮다 (Tomlin, 1994).

Aharonson과 Kafkafi(1975)는 carbendazim의 토양 중 흡착과 이동실험에서 토양 중 이동성이 매우 적다고 하였다. Solel 등(1979)은 carbendazim의 용탈 이동실험에서 살포량의 대부분이 용탈 이동되지 않고 1-10 cm의 표토에 존재함을 보고하였다. 따라서 실제 사용된 benomyl은 토양중 이동성이 매우 적으므로 제주도 근해로의 유거가 매우 적을 것으로 생각된다.

우뭇가사리, 미역 중 benomyl 잔류

해수와 저니토 중에서 benomyl이 불검출 되었어도, 해양 환경중의 생물 즉 식물과 동물중에서의 benomyl 잔류 여부를 조사 할 필요가 있다.

해양식물 중 고착되어 이동되지 않는 우뭇가사리와 미역을 택하여 benomyl농도를 측정한 결과는 표 3과 같다. 농약 사용 성수기인 5월과 8월에는 benomyl이 모두 검출되지 않았다. 또한 농약 사용 비수기인 10월에 채취된 우뭇가사리, 미역에서도 검출되지 않았다. 이는 제주시 근해의 도두 연안과 서귀포시 근해의 위미에서도 동일하였다. 이와 같이 제주도 해양 식물시료에서는 benomyl이 검출되지 않았다.

소라 및 성게 중 benomyl 잔류

해수, 저니토와 식물의 시료를 채취한 위치에서의 해양동물 중 benomyl의 잔류정도를 조사하기 위해, 어류보다 이동이 매우 느린 소라와 성게등의 동물을 선택하였다. 시료 중 benomyl 농도는 표 4와 같다. 5월과 8월 도두와 위미연안의 소라, 성게에서 benomyl은 모두 검출되지 않았다. 또한 10월에 채취된 소라, 성게에서도 검출되지 않았다. 따라서 동물시료에서도 benomyl이 검출되지 않았다.

Table 2. Residual levels for benomyl determined as carbendazim in the seawater and sediment on the Cheju island in 1996

		May	Aug.	Oct.
Seawater	Wimi	ND ^{a)}	ND	ND
	Cheju	ND	ND	ND
Sediment	Wimi	ND	ND	ND
	Cheju	ND	ND	ND

^{a)}Not detected.

Table 3. Residual levels for benomyl determined as carbendazim in seaweed cava (*Ecklonia cava*) and Agar (*Gelidium amansii*) of ocean on the Cheju island in 1996

	Wimi		Cheju	
	Seaweed cava	Agar	Seaweed cava	Agar
May	ND ^{a)}	ND	ND	ND
Aug	ND	ND	ND	ND
Oct.	ND	ND	ND	ND

^{a)}Not detected.

지금까지의 결과에서 제주도 연안 해양환경 중 해수, 저니토와 우뭇가사리, 미역과 같은 식물과 소라, 성게와 같은 동물시료에서 benomyl이 모두 검출되지 않았다. 이 결과는 농약 비살포기인 10월 뿐만 아니라, 농약 살포기인 5월과 8월에서도 동일하였다. 또한 감귤농업을 상대적으로 적게 하는 북제주도의 제주시 부근 뿐만 아니라, 감귤농업을 많이 하는 남제주도의 위미연안에서도 benomyl이 검출되지 않았음을 확인할 수 있었다. 따라서 제주도 근해 해양 환경 중에는 제

주도의 육상오염물질 중 benzimidazole계에 속하는 benomyl의 잔류는 없는 것으로 나타났다.

Table 4. Residual levels for benomyl determined as carbendazim in turban sell(*Bacillus cornutus*) and sea urchin(*Anthocidaris Crassispina*) of ocean on the Cheju island in 1996

	Wimi		Cheju	
	Turban sell	Sea urchin	Turban sell	Sea urchin
May	ND ^{a)}	ND	ND	ND
Aug	ND	ND	ND	ND
Oct.	ND	ND	ND	ND

^{a)}Not detected.

인용문헌

Aharonson, N. and U. Kafkafi (1975) Adsorption, mobility and persistence of thiabendazole and methyl 2-benzimidazolecarbamate in soils. *J. Agric. Food Chem.* 23(4):720~724.

Amalla M.-P. and X.-V. Maria (1987) Monitoring residues of carbendazim(applied as benomyl) and thiabendazole in wellspur apples. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 70:596~598.

Baude, F. J. and H. L. Pease and R. F. Holt (1974) Fate of benomyl on field soil and turf. *J. Agric. Food Chem.* 22(3):413~418.

Bardalaye, P. C. and W. B. Wheeler (1985) Simplified method for the clean up and reversed phase high performance liquid chromatographic determination of benomyl in mangoes. *J. Chromato.* 330:403~407.

Chiba, M. and R. P. Singh (1986) High performance liquid chromatographic method for simultaneous determination of benomyl and carbendazim in aqueous media. *J. Agric. Food Chem.* 24:108~112.

Codex alimentarius commission, Food and Agri. Organization of the United Nations, Part 1-46.

Helweg, A. (1977) Degradation and adsorption of carbendazim and 2-aminobenzimidazole in soil. *Pestic. Sci.* 8:71~78.

Kim, J.-H. and S. E. Feagley (1998) Adsorption and leaching of trifluralin, metolachlor, and metribuzin in a commerce soil. *J. Environ. Sci. Health B33(5):529~546.*

Li, C. Y. and E. E. Nelson (1985) Persistence of benomyl and captan and their effects on microbial activity in field soils. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 34:533~540.

Newsome, W. H. and P. G. Collins (1987) Enzyme linked immunosorbent assay of benomyl and thiabendazole in some foods. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 70:1025~1027.

Meloni, M., F. M. Pirisi, P. Cabras and F. Cabitza (1984) Residues of fungicides on greenhouse lettuce. *J. Agric. Food Chem.* 32:183~185.

Solel, Z., D. Sandler and A. Dinooor (1979) Mobility and persistence of carbendazim and thiabendazole applied to soil via drip irrigation. *Phytopathology* 69:1273~1277.

Stringham, R. W. and W. E. Teubert (1984) Liquid chromatographic determination of benomyl in wettable powders. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 67:302~305.

Tomlin, C. (1994) *The Pesticide Manual*, 10th. ed., pp.82~84, Crop Protection Council, United Kingdom.

Yarden, O., J. Katan, N. Aharonson and B. Yephet (1985) Delayed and enhanced degradation of benomyl and carbendazim in disinfested and fungicide treated soils. *Phytopathology* 75:763~767.

농약공업협회(1997) 농약사용지침서, pp.110~111.

이서래, 이해근, 허장현 (1996) 토양 중 농약잔류 허용 기준 설정을 위한 자료, 한국환경농학회지 15(1): 128~144.

Residue of benomyl in the coastal environment on the Cheju island

*Jung-Ho Kim, ¹Seung-Kyo Suh, and ²Youn-Keun Oh(**Faculty of Environmental Science and Engineering, Kyungsan University, Kyungsan, 712-240, KOREA, ¹Dept. of Environmental Management, Taegu Polytechnic College, Taegu, 706-020, KOREA, and ²Dept. of Ocean Environmental Engineering, Cheju National University, Cheju, 690-020, Korea*)

Abstract : For the determination of coastal environmental contamination level of benomyl, benzimidazole pesticide, the residue of benomyl in various environmental samples on the Cheju island was monitored in May, August and October 1996, respectively. The residue of benomyl was determined as carbendazim because benomyl was converted to carbendazim (methyl 2- benzimidazolecarbamate) in the environment. The qualified limit detection of benomyl was 0.2 $\mu\text{g/L}$ in ocean water and 0.4 $\mu\text{g/kg}$ in the solid such as sediment and sea organism by HPLC with UV detector. Benomyl was not detected in any water and sediment. Moreover benomyl was neither detected in seaweed cava(*Ecklonia Cava*), agar(*Gelidium amansii*), turban sell(*Batillus cornutus*) and sea urchin(*Anthocardis Crassispina*). Above date suggest that the benomyl used in the Cheju island is not the major source of coastal contamination.

* Corresponding author (Fax:+82-53-814-1412, E-mail:jungho@kyungsan.ksucc.ac.kr)