

우리나라 폐사 야생조류에서의 농약 분석

김미경* · 윤선종 · 김동규 · 봉영훈 · 김희진 · 장정희 · 정갑수

국립수의과학검역원
(게재승인: 2008년 5월 30일)

Determination of pesticides in dead wild birds in Korea

MeeKyung Kim*, Seon Jong Yun, Dong-Gyu Kim, Young-Hoon Bong, Heuijin Kim,
Jung-Hee Jang, Gab-Soo Chung

National Veterinary Research and Quarantine Service, Anyang 430-824, Korea
(Accepted: May 30, 2008)

Abstract : Pesticides are extensively used for the control of crop pests in agriculture and forestry. Organophosphate (OP) and carbamate pesticides are especially effective for the control of a variety of harmful insects. However, these cholinesterase inhibitors are also dangerous to non-target organisms (wildlife and other animals) because of their high acute toxicity. Most poisonings by pesticides occur as a result of misuse or accidental exposure, but intentional killing of unwanted animals also occurs. At the request of a local autonomous entity, we investigated wild bird poisonings by pesticides from 2003 to 2007. The 207 suspicious samples of pesticide poisoning based on the necropsy were analyzed by GC/NPD, GC/FPD, or GC/MSD. We looked for trends in the identification of pesticides in wild birds thought to have died from poisoning. Pesticides were determined in 59% of the total samples analyzed. Phosphamidon and monochrotophos were the most common pesticides identified, which amounted to 77% of the subtotal. Other OP and carbamate pesticides were also found in various concentrations from dead wild birds. The determined rates of pesticides were as high as 86% and 76% in 2003 and 2006, respectively, during an outbreak of avian influenza in Korea.

Keywords : monocrotophos, pesticide, phosphamidon, poison, wild birds

서 론

농약은 농작물과 그 수확물을 보호하는데 사용하는 화학물질로서, 토양에서부터 농작물의 결실에 이르기까지 소독, 살균, 살충 등의 작용을 통하여 병충해 피해의 사전 예방과 방제 및 수확물의 저장 중에 발생할 수 있는 손실을 막는 것이 주요 역할이라 할 수 있다 [2]. 또한 산림이나 가정에서도 살균 또는 해충 방제용으로 많이 사용되고 있는 것이 현실이다.

농약은 사용목적에 따라 살충제, 살균제, 제초제 등으로 구분되며, 성분에 따라서는 유기염소제, 유기인제, 유기수은제, 유기비소제, 카바메이트제 등으로 구분되어진다. 유기염소계 농약은 지용성이면서 강한 잔류 독성을

가지고 있으므로 만성중독증을 일으킬 수 있고, 중추신경장애나 소뇌이상 등의 질병을 초래하기도 하므로 사용금지 품목을 따로 정하거나 사용에 제한을 두고 있다 [3, 8]. 유기인계 농약은 상대적으로 급성중독을 일으키는 주범이기는 하나 잔류독성이 약하므로 벼의 종자 소독이나 진딧물 방제, 과실수의 병해충 방제용으로 많이 사용되고 있다 [6, 12].

농약의 이러한 유용함에도 불구하고 사용자의 오남용으로 인하여 야생조류나 동물들이 이들 농약에 중독되어 희생되는 사례가 있는 실정이나 [1, 5, 7, 9], 우리나라에는 야생동물이나 가축에 대한 농약 중독을 전문적으로 진단하거나 분석할만한 전문기관이 부족한 실정이다. 우리나라에 조류인플루엔자(avian influenza, AI)가 발

*Corresponding author: MeeKyung Kim
National Veterinary Research and Quarantine Service, Anyang 430-824, Korea
[Tel: +82-31-467-1982, Fax: +82-31-467-1872, E-mail: kimmk@nvrqs.go.kr]

생한 년도에 야생조류의 폐사 신고 및 검사 의뢰가 많았으며 그 중에는 농약 중독으로 인한 폐사도 많이 있었을 것으로 추정된다. 이에 본 연구에서는 2003년부터 2007년까지 한국조류보호협회나 각 지방자치단체 등으로부터 국립수의과학검역원으로 의뢰된 폐사 야생조류의 부검 결과 농약 중독으로 의심되는 가검물로부터 국내에서 사용 중인 유기인계 농약을 분석한 결과를 보고하고자 한다.

재료 및 방법

표준물질 및 시약

표준물질로는 diazinon, EPN, edifenphos, monocrotophos, parathion, phosphamidon이 혼합되어 있는 표준품(AccStandards, USA 및 Ultra Scientific, USA)과 carbofuran, fenthion, methidathion 각각의 표준품(AccuStandards, USA)을 사용하였다. 그 이외의 시약은 HPLC grade의 acetonitrile, hexane, toluene(J.T. Baker, USA) 및 무수황산나트륨(Sigma Aldrich, USA)을 사용하였다. 농약 성분의 추출 및 정제는 Sep-Pak carbonyl/NH₂ cartridge (Waters, USA)를 사용하였다.

분석 시료

2003년부터 2007년까지 한국조류보호협회나 각 지방자치단체 등으로부터 국립수의과학검역원으로 의뢰된 야생조류(청둥오리 등)의 폐사 가검물 중 부검 결과 농약 중독으로 의심되는 207시료에 대하여 농약을 분석하였다.

시료 전처리

분석용 시료는 의뢰된 가검물의 위내용물, 간, 신장 또는 소장 등을 각각 균질화 시킨 후 약 5 g을 채취하였고, 적당량의 무수황산나트륨을 첨가하여 시료중의 수분을 제거하였다. 수분이 제거된 시료에 acetonitrile 약 30~40 ml를 가한 후 1시간 동안 진탕 혼합하여 시료중의 농약성분을 추출한 다음, 이를 무수황산나트륨을 가한 여지를 이용하여 수분을 제거하며 여과하였다. 동일한 방법으로 2회 반복 추출하여 각 여과액을 첫 번째 여과액에 합하였다. 이 추출 여액에 동일 용량의 hexane을 가하여 1시간 동안 진탕 혼합하여 시료중의 지방을 제거한 후 acetonitrile 층을 분취하였다 [4, 14]. 이 분취액을 농축시킨 후 Sep-Pak carbonyl/NH₂ cartridge를 통과시키고 추가로 5~10 ml의 acetonitrile로 세척하였으며, 이를 다시 0.5 ml 이하로 농축시킨 후 toluene을 가하여 전체 부피가 1 ml 되게 만들어 기기 분석용 검액으로 사용하였다 [11]. 농약 추출에는 SR-2w(TAITEC, Japan) 혼합기를 사용하였으며 시료 농축에는 TurboVap(Zymark,

USA)와 N-EVAP 111(Organomation Associates, USA) 농축장치를 사용하였다.

기기 분석

농약 성분의 정성 및 정량은 기체크로마토그래프(HP6890N, GC/NPD, FPD; Hewlett Packard Co., USA)와 기체크로마토그래프/질량분석기(GC/MSD, HP6890N 및 HP5973N; Hewlett Packard Co., USA)로 분석한 결과를 표준물질 대비 농도로 계산하였다. 시료 주입은 자동주입장치(Autosampler, 7683 Series; Hewlett Packard Co., USA)를 사용하였고, GC/NPD와 GC/FPD의 분석용 컬럼은 HP-5(5% phenyl-95% methylpolysiloxane, 30 m ×

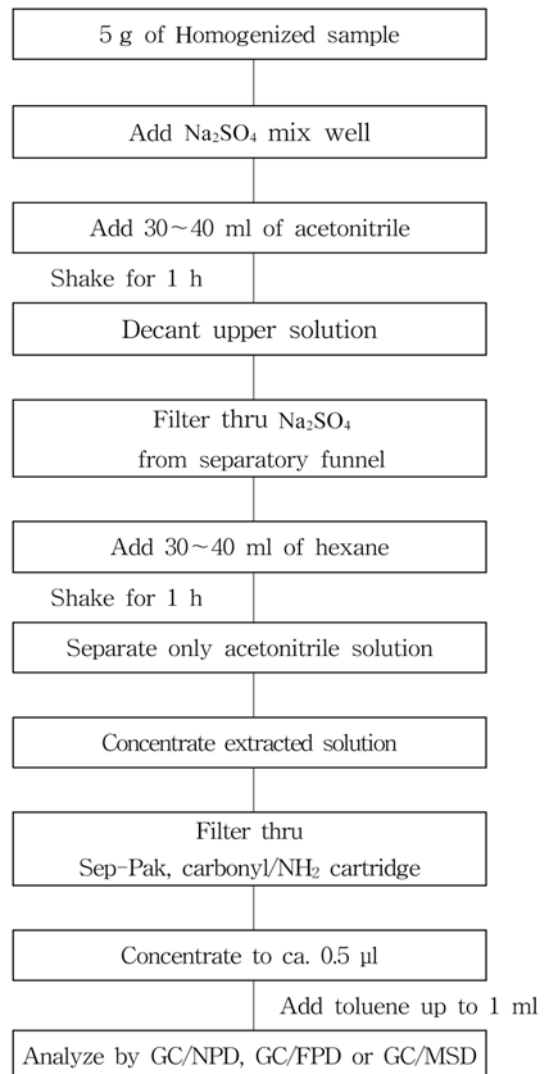


Fig. 1. Flow chart for analysis of the pesticides.

Table 1. GC conditions for analysis of pesticides in wild birds

Descriptor	GC/NPD or GC/FPD	GC/MSD
Column	HP-5 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)	DB-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)
Carrier gas	N ₂	He
Injection mode	Splitless (50 : 1), Sample size: 1 μl	Pulsed splitless, Sample size: 1 μl
Injector temp.	250°C	250°C
Detector temp.	325°C	EI+ Ion source temp. 230°C Interface temp. 280°C
Oven temp.	90°C (hold 1 min) → 10°C/min → 300°C (hold 8 min)	90°C (hold 2 min) → 10°C/min → 300°C (hold 5 min)

Table 2. Toxicity and solubility of pesticides*

Pesticide	Acute oral LD ₅₀ in Birds (mg/kg body weight)	Water solubility (mg/l at 20°C)
Carbofuran	2.5~5	320
Diazinon	2.7~4.3	60
EPN	165~220	0.92 (at 24°C)
Fenthion	7.2	4.2
Methidathion	23.6~28	200 (at 25°C)
Monocrotophos	0.94~6.5	100%
Parathion	6	11
Phosphamidon	3.6~7.5	miscible

*Cited from references No. 10 and 12.

0.25 mm i.d., 0.25 μm film thickness; Agilent Technologies, USA)를, GC/MSD의 분석용 칼럼은 DB-5MS(5% diphenyl-95% dimethyl siloxane, 30 m × 0.25 mm i.d., 0.25 μm film thickness; J&W Scientific, USA)를 사용하였다.

농도 계산

각각 다른 세 가지 농도의 표준물질을 분석하여 검량선을 작성하였고, 표준물질의 검량선을 기준으로 하여 시료 중 농약의 농도를 확인 정량하였다. 시료 중 농약의 최종농도는 시료의 희석배수 및 분석에 사용한 시료량을 반영하여 계산하였다.

결 과

농약 중독증 폐사로 의심되어 분석한 야생조류의 위 내용물, 간, 신장, 소장 시료에 대하여 확립한 시료 전처리 과정을 Fig. 1에 도식으로 나타내었다. GC 분석에서는 유기인계 화합물에 높은 감도를 나타내는 NPD와 FPD 검출기를 이용하였고 정성분석에는 MSD 검출기를 이용하였으며 물질 분리의 최적 온도 조건은 Table 1과 같다. 정량한계는 농약의 종류별로 차이가 있으나 최저

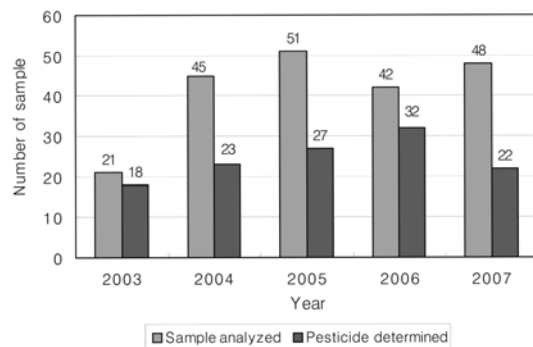


Fig. 2. Number of samples analyzed and pesticides determined.

40 μg/kg까지 정량할 수 있었다.

2003년부터 2007년까지 농약 검사 의뢰된 시료수 대비 농약 검출 시료수를 연도별로 Fig. 2에 나타내었다. 검사 시료수가 늘어남에 따라 농약 검출 시료수도 증가하였음을 알 수 있었다. 농약을 분석한 결과, 양성 시료수와 검출된 8종 농약의 농도 범위를 Table 3에 나타내었다. 2003년 분석한 21 시료 중 18시료에서 diazinon (5.9 mg/kg), EPN(563 mg/kg), monocrotophos(0.1~179 mg/kg), parathion(0.1~67.4 mg/kg)이 검출되었다. 2004년에는 45시료를 분석하여 23시료에서 diazinon(0.1~11.3 mg/kg), monocrotophos(0.2~105 mg/kg), parathion(0.1~2,806 mg/kg), phosphamidon(0.2~973 mg/kg)이 검출되었다. 2005년에는 51시료를 분석하여 27시료에서 carbofuran (4.2~6.6 mg/kg), diazinon(3.0 mg/kg), EPN(0.1 mg/kg), monocrotophos(0.1~81.0 mg/kg), parathion(0.9~32.5 mg/kg), phosphamidon(0.4~240 mg/kg)이 검출되었다. 2006년에는 42시료를 분석하여 32시료에서 carbofuran(39.3~60.4 mg/kg), fenthion(6.7~1,824 mg/kg), methidathion(256 mg/kg), monocrotophos(13.5~3,334 mg/kg), parathion(0.3 mg/kg), phosphamidon(0.6~611 mg/kg)이 검출되었다. 2007년에는 48시료를 분석하여 22시료에서 carbofuran(22.8 mg/kg),

Table 3. Number of positive samples (N) and the level (mg/kg) of pesticides in poisoned wild birds

Pesticide	2003		2004		2005		2006		2007	
	N	Level	N	Level	N	Level	N	Level	N	Level
Carbofuran					2	4.2~6.6	2	39.3~60.4	1	22.8
Diazinon	1	5.9	3	0.1~11.3	1	3.0				
EPN	1	563			1	0.1			1	101
Fenthion							3	6.7~1,824		
Methodathion							1	256		
Monocrotophos	11	0.1~179	6	0.2~105	11	0.1~81.0	7	13.5~3,334	8	5.5~310
Parathion	5	0.1~67.4	2	0.1~2,806	3	0.9~32.5	1	0.3		
Phosphamidon			12	0.2~973	9	0.4~240	18	0.6~611	12	3.0~932

Number of samples analyzed in each year: 21 in 2003, 45 in 2004, 51 in 2005, 42 in 2006, 48 in 2007.

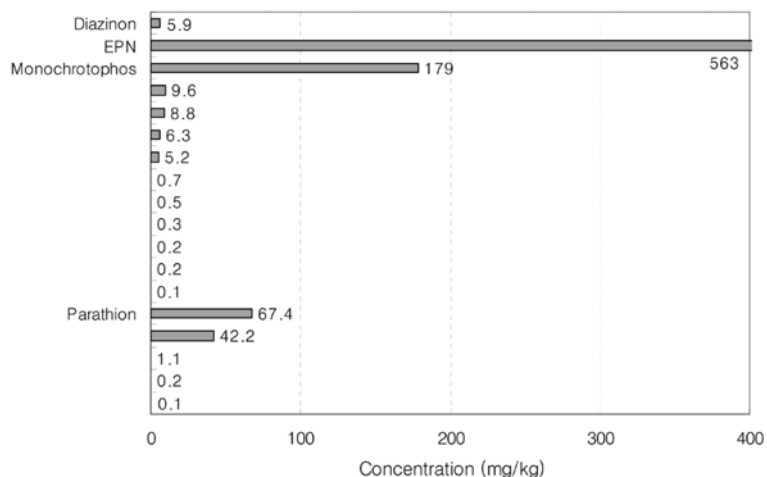


Fig. 3. Concentration of pesticides in poisoned wild birds in 2003. Monochrotophos was found from 0.1 to 179 mg/kg of 11 samples and parathion was found from 0.1 to 67.4 mg/kg of 5 samples.

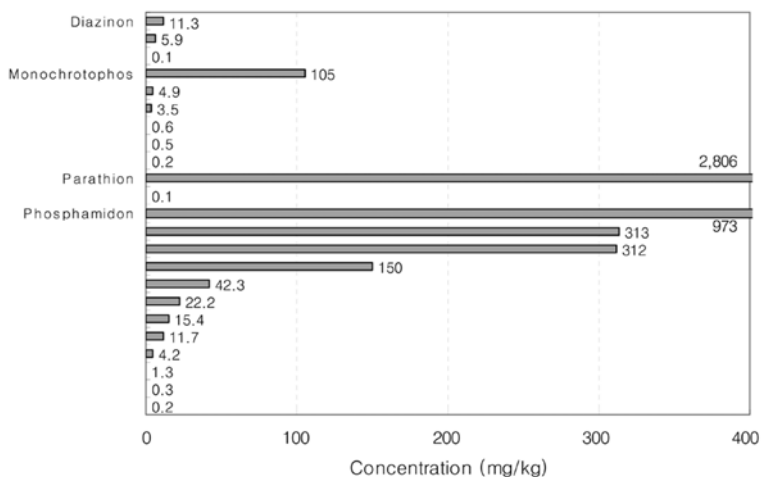


Fig. 4. Concentration of pesticides in poisoned wild birds in 2004. Phosphamidon was found from 0.2 to 973 mg/kg of 12 samples and monocrotophos was found from 0.2 to 105 mg/kg of 6 samples.

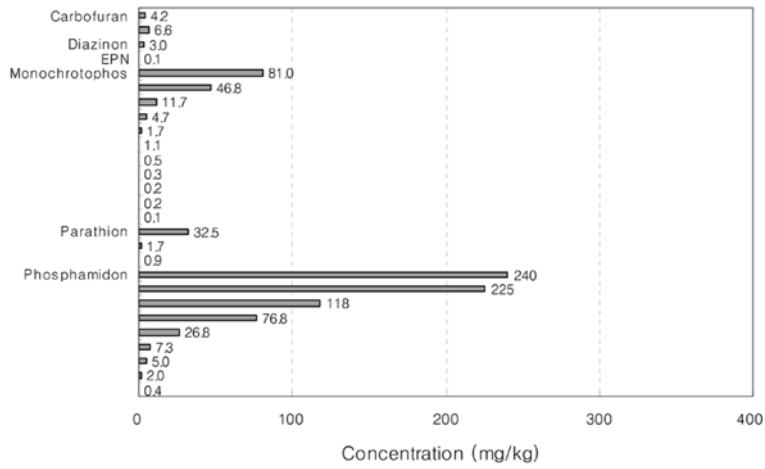


Fig. 5. Concentration of pesticides in poisoned wild birds in 2005. Monochrotophos was found from 0.1 to 81.0 mg/kg of 11 samples and phosphamidon was found from 0.4 to 240 mg/kg of 9 samples.

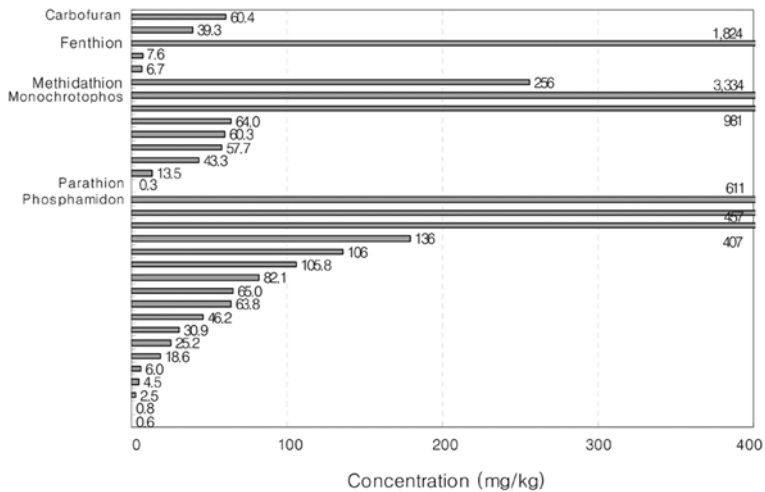


Fig. 6. Concentration of pesticides in poisoned wild birds in 2006. Phosphamidon was found from 0.6 to 611 mg/kg of 18 samples and monochrotophos was found from 13.5 to 3,334 mg/kg of 7 samples.

EPN(101 mg/kg), monochrotophos(5.5~310 mg/kg), phosphamidon(3.0~932 mg/kg)이 검출되었다. 각 연도별로 검출된 농약의 종류와 농도는 Fig. 3, 4, 5, 6 및 7과 같다. 각 시료별 검출 농도가 저 농도에서 고 농도에 이르기 까지 매우 다양하였고 대부분의 시료에서 한 종류의 농약만이 검출되었다.

고 찰

본 연구에서 검출된 농약의 독성과 물에 대한 용해도를 조사하여 Table 2에 나타내었다 [10, 13]. 급성 경구

독성의 LD₅₀로 보아 대부분의 농약이 야생조류에 미치는 독성이 크며, EPN의 LD₅₀가 165~220 mg/kg body weight으로 상대적으로 낮았다. EPN을 제외한 농약은 물에 대한 용해도가 높아 시료 중의 지방을 제거하고 acetonitrile로 추출하기가 용이하였다.

폐사 신고 시료수는 우리나라에 AI 발생 가능성이 높은 겨울철에 많았으며 농약 중독 의심 시료 또한 많이 검사 의뢰되었다. 농약 중독 의심으로 2003년에는 21시료가, 2004년 이후에는 40시료 이상이 검사 의뢰되었다 (Fig. 2). 이러한 증가는 AI 초동방역 및 전파방지를 위하여 신고를 장려한 결과로 여겨지는 바이다. 의뢰 시료

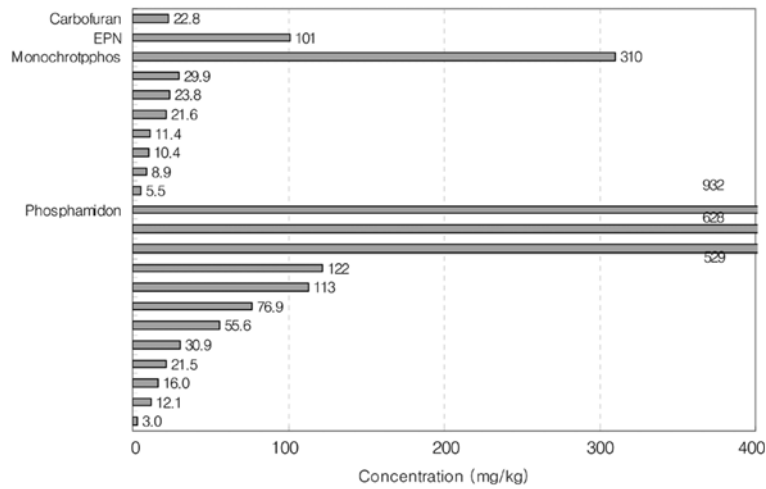


Fig. 7. Concentration of pesticides in poisoned wild birds in 2007. Phosphamidon was found from 3.0 to 932 mg/kg of 12 samples and monochrotophos was found from 5.5 to 310 mg/kg of 8 samples.

수 대비 농약 검출 비율은 2003년 86%, 2004년 51%, 2005년 53%, 2006년 76% 및 2007년 46%이었다. AI가 발생하였던 2003년 12월부터 2004년 3월 및 2006년 11월부터 2007년 3월에 중독 의심 시료가 많이 의뢰되었으며, 농약 검출 비율이 특히 높았던 원인을 정확히 알 수는 없으나, 철새가 많이 도래하는 철에 농약 살포로 야생조류가 죽었을 가능성과, 일차 병성감정결과 잠정 중독으로 의심되는 가검물 위주로 농약 검사가 이루어져 농약 검출 비율이 높아진 것으로 생각되어진다.

연도별로 가장 빈번히 검출된 농약을 살펴보면, 2003년에 농약이 검출된 시료의 61%에서 monocrotophos, 2004년에 52%에서 phosphamidon, 2005년에 41%에서 monocrotophos, 2006년에 56%에서 phosphamidon, 2007년 55%에서 phosphamidon이 검출되었다. 따라서 검사 대상 농약 8종 중 가장 검출 빈도가 높았던 농약은 phosphamidon과 monocrotophos이었다. Fenthion과 methidathion은 2006년에만 검출되었다(Table 3).

Fig. 3, 4, 5, 6 및 7에 나타낸 결과는 검출된 농약을 종류별로 나열하여 농도를 표시하였다. 각각의 시료에서 대부분 한 종류의 농약만이 검출되었다. 검사 의뢰된 시료의 대부분은 위내용물이었고 높은 농도 및 대부분의 농약은 위 내용물에서 검출되었으므로 장기별 검출 농도를 분류하지는 않았다. 위 내용물에서 높은 농도(EPN 101 mg/kg)의 농약이 검출된 경우 소장에서 낮은 농도(EPN 6.8 mg/kg)의 농약이 검출된 예도 있었다. 같은 개체에서 두 종류 이상의 시료가 의뢰되어 검사한 경우 검출 농약이 같은 종류이면 농도가 높은 것을 본 연구 결과에 사용하였다.

폐사 원인과 농약 중독 사이의 관계를 본 연구 결과만으로는 확실히 알 수 없을 뿐만 아니라 이러한 보고 사례도 거의 없어서 보다 확실한 원인 규명을 위해서는 역학 조사가 뒷받침되어야 할 것으로 생각된다. 한편 농작물의 피해 방지 등을 위한 고의적인 농약 살포의 가능성을 완전 배제 할 수는 없을 것으로 생각되므로 동물보호 특히 야생조류의 보호와 관련한 교육 및 홍보와 근본적인 국민의 의식 변화가 이루어져야 할 것으로 생각되는 바이다.

결론

농약은 농업 및 산림에서 살충제로 널리 사용되어져 왔다. 특히 유기인계 농약은 여러 종류의 해충 구제에 매우 효과적이거나 급성독성이 강하여 생물체에게 매우 위해하다. 본 연구에서는 2003년부터 2007년까지 한국 조류보호협회나 각 지방자치단체 등으로부터 국립수의과학검역원으로 의뢰된 폐사 야생조류 가검물의 부검 결과 농약 중독으로 의심되는 207시료에 대하여 농약을 분석하였다. GC/NPD, GC/FPD 또는 GC/MSD에 의하여 분석한 결과, 122시료에서 농약이 검출되었으며 가장 검출 빈도가 높았던 농약은 phosphamidon과 monocrotophos로 각각 51시료와 43시료에서 검출되어 농약 검출 시료의 77%를 차지하였다. 비록 검사 대상 농약의 종류가 제한적이기는 하나, 본 연구 결과로 보아 야생조류 중독의 주된 농약은 phosphamidon과 monocrotophos임을 알 수 있었다. 농약에 의한 대부분의 중독은 농작물에 사용된 농약에의 노출 또는 잘못된 사용의 결과로 추정되어진다.

참고문헌

1. 권용국, 윤선중, 김기석. 재두루미에서 Parathion 중독 증 발생. 대한수의공중보건학회지 2003, **27**, 83-87.
2. 김정환. 식품과 농약(I)-농약의 중요성과 종류. Safe Food 2007, **2**, 48-52.
3. 김정환. 식품과 농약(II)-농약의 독성과 1일섭취허용량. Safe Food 2007, **2**, 51-57.
4. Brito NM, Navickiene S, Polese L, Jardim EFG, Abakerli RB, Ribeiro ML. Determination of pesticide residues in coconut water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron-capture plus thermionic specific detection and solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography with ultraviolet detection. J Chromatogr A 2002, **957**, 201-209.
5. Brown P, Charlton A, Cuthbert M, Barnett L, Ross L, Green M, Gillies L, Shaw K, Fletcher M. Identification of pesticide poisoning in wildlife. J Chromatogr A 1996, **754**, 463-478.
6. Hassall KA. The Biochemistry and Uses of Pesticides. 2nd ed. p. 81, VCH, Weinheim, 1990.
7. Kwon YK, Wee SH, Kim JH. Pesticide poisoning events in wild birds in Korea from 1998 to 2002. J Wildl Dis 2004, **40**, 737-740.
8. Martínez-Haro M, Mateo R, Guitart R, Soler-Rodríguez F, Pérez-López M, María-Mojica P, García-Fernández AJ. Relationship of the toxicity of pesticide formulations and their commercial restrictions with the frequency of animal poisonings. Ecotoxicol Environ Saf 2008, **69**, 396-402.
9. Martínez-Haro M, Viñuela J, Mateo R. Exposure of birds to cholinesterase-inhibiting pesticides following a forest application for tick control. Environ Toxicol Pharmacol 2007, **23**, 347-349.
10. Meister RT. Farm Chemicals Handbook. Meister Publishing Co. Willoughby, 1992.
11. Okihashi M, Kitagawa Y, Akutsu K, Obana H, Tanaka Y. Rapid method for the determination of 180 pesticide residues in foods by gas chromatography/mass spectrometry and flame photometric detection. J Pestic Sci 2005, **30**, 368-377.
12. Thompson HM, Langton SD, Hart ADM. Prediction of inter-species differences in the toxicity of organophosphorus pesticides to wildlife-a biochemical approach. Comp Biochem Physiol 1995, **111C**, 1-12.
13. Tomlin CDS. The Pesticide Manual : A World Compendium. 13th ed. British Crop Protection Council, Malvern, 2003.
14. Zapf A, Heyer R, Stan HJ. Rapid micro liquid-liquid extraction method for trace analysis of organic contaminants in drinking water. J Chromatogr A 1995, **694**, 453-461.