

湛水壤中 Diazinon 과 Dursban 의 分解에 關하여

崔鍾佑·李奎承*

(1987. 7. 16 접수)

Degradation of Diazinon and Dursban in Submerged Soil

Jong-Woo Choi and Kyu-Seung Lee*

Abstract

The degradation of two chemicals seem to be clearly affected by soil microbial activity in submerged soil conditions($30\pm 1^\circ\text{C}$). The Active ingredient of Diazinon disappeared about 5 times faster than that of Dursban. By Applying 300% higher concentrations of both chemicals under the above soil conditions, however, degradation was retarded by about one day.

Some of the metabolites of Diazinon were as follows: 0,0-diethyl phosphorothioate and sulfotep as hydrolytic products, and diazoxon, 0,0-diethyl-0-[2-(1-hydroxy-1,1-dimethyl)-6-methyl]-pyrimidinyl phosphorothioate and 2-isopropyl-6-methyl-pyrimidine-4-one as degradation products of monooxygenase. But 0,0-diethyl phosphorothioate was the only methabolite of Dursban.

I. 緒 論

우리나라의 農藥使用量은 60年代 이후로 계속 增加하고 있으며, 1985년 현재 主成分量(a.i.)으로 약 18,000餘%에 이르고 있다. 이 중에서 水稻用 殺虫劑는 4,396%으로 전체 農藥중 24.1%를 차지하며 粒劑의 使用量이 점차 增加하고 있는 실정이다.¹⁾

이와같은 農藥사용량의 增加에 수반하여 農藥殘留로 인한 環境汚染은 점차 심각한 社會問題로 대두되고 있으며, 이런 문제를 해결하는 방안으로 환경에서의 農藥代謝過程을 밝히는 것은 매우 重要하다고 본다.

農藥이 分解될 때에는 土壤水分, 有機物, 土壤酸度, 吸着과 脫着, 無機成分, 光 및 微生物 등이 직접 또는 간접적으로 관여한다고 알려져 있으며,²⁾ 특히 湛水土壤中에서는 微生物이 큰 영향을 미친다는 많은 실험결

과가 발표되었다.^{2,3,4,5)} 微生物이 農藥을 分解할 때 일어나는 반응은 加水分解, 還元反應, 酸化反應 등으로 크게 나눌 수 있는데, 일반적으로 대부분의 有機磷劑, 카바메이트劑 및 피레트로이드(pyrethroid)劑등은 ester 결합을 이루고 있으며, 이들 ester 결합과 ether, amide 등의 결합이 가수분해되면 藥劑는 대개 本來의 生物學的 活性을 잃게 된다. 微生物의 가수분해과정은 주로 많은 微生物들이 細胞밖으로 가수분해 효소를 排泄하기 때문인데, 이렇게 배설된 소위 exoenzyme 들은 農藥을 分子量이 보다 작은 대사물로 작게 分解한 후, 세포막을 통과시켜 결국에는 微生物이 에너지원으로 이용할 수 있게 하는 효소이다.⁶⁾ 토양중에는 이와같은 가수분해성 exoenzyme 들이 존재하며 토양내에서의 가수분해반응의 대부분은 이들 효소들로서 설명할 수 있는 것이다.

還元反應도 微生物에 의한 農藥의 대사과정중에서

* 忠南大學校 農科大學 農化學科(Department of Agricultural Chemistry, Chungnam Natl, University)

중요한 비중을 차지하고 있는데, 주로 cytochrome P₄₅₀에 의한 mixed-function oxidase(m.f.o)계와 짝지워진(conjugation)환원계,⁷⁾ 또 非酵素的으로 기질을 환원하는 flavin cofactor 들,⁸⁾ 그리고 porphyrin 을 포함하는 환원반응⁹⁾ 등으로 나눌 수 있다.

또한 산화반응 역시 중요한 농약의 대사과정인데, 주로 mfo 에 의한 산화과정으로 aldrin 과 heptachlor 劑와 같은 cyclodiene 化合物의 에폭시화(epoxidation), dealkylation, decarboxylation 및 고리개열반응(ring opening) 등이 여기에 속한다. 이 중에서 미생물계에서만 일어나는 중요한 반응은 고리개열반응이며, 우선 방향족고리에 epoxydation이 일어난 후 고리에 hydroxyl기가 생성되며, 다시 carboxyl기가 생성되어 고리가 개열되는 것이다.⁶⁾

따라서 본 실험에서는 이와같은 토양미생물에 의한 농약의 대사과정을 밝혀서 合理的인 농약사용방법을 확립하고자 水稻用 有機磷系 粒劑殺虫劑中에서 구조적으

로 pyrimidine 고리에 알킬기가 치환되어 있는 Diazinon 劑(0,0-diethyl 1-0-2-isopropyl-6-methyl pyrimidine-4-yl phosphorothioate)와 Pyridine 고리에 염소(Cl)가 치환된 Duhsban 劑(0,0-diethyl-0-(3,5,6-trichloro-2-pyridyl) phosphorothioate)를 선택하여 澁水土壤(30±1°C) 조건에서 미생물에 의한 두 약제의 分解效果와 分解差異를 比較하였으며, 이에 얻어진 결과를 보고하고자 한다.

II. 材料 및 方法

1. 材 料

가) 供試土壤 : 大田市 中區 弓洞(어은부락)에서 모내기 以前인 4月中旬에 채취하여 風乾한 후, 2mm 체로 통과시켜 시료로 사용하였으며, 토양과 물의 살균은 가압살균기를 사용하여 121°C 에서 6시간 간격으로 2회 실시하였다. 공시토양의 특성은 Table 1 과 같다.

Table 1. Physical and chemical characteristics of the soil used

Soil texture	Soil seperate			pH(1 : 5)	T-N(%)	O.M.(%)	C.E.C. (me/100g)
	Sand(%)	Silt(%)	Clay(%)				
SiL	18	62	20	6.5	0.17	1.70	8.5

Table 2. Conditions of gas-liquid chromatography for residue analysis of insecticide

GC Model	; Instrumental Analysis Model 92 GC		
Detector	; Flame Photometric Detector(P-mode 528nm)		
Column	; 3% OV 17+3% 210(1 : 1) on Chomosorb W, HP(100/120) 2mm(i.d.)×1.2m stainless steel		
Temp.	; Injector 200°C		
	; Detector 220°C		
	; Column 165°C(0.5min)		
	3°C/min		
	174°C(3min)		
	3°C/min		
181°C(1min)			
19°C/min			
200°C(8min)			
Gas flow rate	; Carrier, N ₂		: 30ml/min
	; Fuel, H ₂		: 120ml/min
	; Top Air		: 160ml/min
	; Bottom Air		: 20ml/min
Attenuation	; 16×10 ⁻¹² a. f. c.		
Chart speed	; 0.5cm/min		
Injection volume	; 2μl		

나) Diazinon(97.4%)과 Dursban(97.0%)제는 標準品을 使用하였고, 1차 가수분해산물인 0,0-diethyl phosphorothioate와 Diazinon의 1차 가수분해산물인 HOP(2-isopropyl-4-methyl-6-hydroxy Pyrimidine)는 合成用級을 분양받아 TLC로 정제 후 사용하였다.

실험에 사용된 有機溶媒는 농약잔류분석용을 이용하였다.

2. 實驗方法

가) 恒溫實驗 : 1m×2m×1m(W×L×H)의 항온조를 30±1°C로 유지시키면서, 100ml의 비커에 살균토양과 비살균토양 20g씩 취하고 살균수 30ml를 가하여 담수상태로 한 후, Diazinon劑는 18ppm과 54ppm 용액을 각 1ml씩, 그리고 Dursban제는 12ppm과 36ppm을 각 1ml씩 加하여 골고루 섞는다. 시료채취는 0, 0.5, 1, 2, 3, 5, 10 및 20일에 실시했으며 모든 실험은 3반복으로 수행하였다.

나) 農藥의 抽出 및 分析 : 농약의 추출과 분석은 MacRae¹⁰⁾의 방법에 준하여 실시하였다. 즉, 시료를 300ml 공전삼각 flask에 취하여 acetone 50ml를 가하고 2시간 동안 진탕 추출한다. 이 추출액을 감압여과하고, 잔사와 용기를 20ml씩의 acetone으로 2회 반복 세척하여 모두 합한 다음, fume hood 안에서 건조공기를 불어주면서 증발시킨다. 여기에 hexane 50ml를 가하고 가볍게 흔들어 500ml의 분액여두에 옮긴 후, 증류수 100ml와 포화식염수 30ml를 가하여 3분간 격렬하게 진탕한 다음 hexane 층을 분리하고 같은 조작을 반복하여 세척한 후 hexane 층을 합하였다. 이를 감압 농축기에서 증발농축시키고 원심분리관에서 용량을 1ml로 맞춘 다음 GLC용 시료로 하였다.

Table 3. GC/MS operatino parameters for the netabelites of Diazinon and Dursban

Model ; Gas chromatography/mass Spectrometer FINNIGAN MAT 4510
GC parameter ; Column : OV-1, 30m-capillary Temp. : Injector 250°C Int. oven 250°C Column 60°C(0.5min) 10°C/min 250°C(10min)
Mass parameter ; Low mass : 50 High mass : 650 Samp Int(ms) : 0.075 Inten/ion : 2
Mode ; Centroid positive ion

Diazinon劑의 회수율은 91.3%, Dursban劑는 90.3%이었으며, retention time(Rt)은 각각 2.96분과 6.03분이었다. Gas Chromatography의 조작조건은 Table 2와 같다.

다) Diazinon과 Dursban劑의 代謝產物 確認 : 토양 500g을 1000ml의 비커에 취하고, 3cm 정도의 깊이로 澁水狀態로 한 다음, 각 약제 1000ppm 용액을 각 2ml씩 가하여 골고루 섞는다. 약제 처리 후 1, 3, 7 및 14일에 시료를 취하여 나)의 분석방법에 따라 주성분의 변화를 보았고, 또 Kieselgel 60 F₂₅₄ TLC 판상에서 Hexane: Ethyl acetate(4:1)의 전개용매로 대사산물을 확인하였으며, 또한 농축시료를 florisisil: alumina(1:1/W/W) 컬럼크로마토그래피에 의해 정제한 후 GC/MS로 대사산물의 구조를 확인하였다. GC/MS의 분석조건은 Table 3과 같다.

III. 結果 및 考察

Diazinon劑는 개발 당시 parathion劑와 비슷한 防除效果를 나타내며, 人畜毒性과 殘留毒性이 매우 낮은 이상적인 약제로 알려졌다.¹¹⁾ 그러나 Diazinon제는 토양에서의 잔류기간이 짧아 여러번 反覆處理하여야만 하는 불편함과 아울러 連用에 따른 해충의 藥劑抵抗性이 높아지는 결과를 招來하였다.¹²⁾ 또한 이 Diazinon제가 粒劑형태로 담수토양에 직접 살포될 때 토양미생물의 分解能이 발달되어 作物體로 吸收·移行되기 전에 미리 분해가 일어난다는 보고들도 있다.^{13, 14, 15)}

Fig. 1에는 논토양에 살포하는 常用濃度인 0.9ppm이 되게 Diazinon제를 처리한 담수토양을 살균과 비살균처리로 나누어 주성분의 감소량을 조사하여 生物學的 分解要因을 확인해 본 결과를 보여주고 있다.

Fig. 1에서 볼 때, 殺菌土壤에서 보다는 非殺菌土壤에서의 분해속도가 빨랐으며, 살균토양에서의 半減期는 7.1일로 비살균토양의 2.2일 보다 3배 이상이나 지연되는 것으로 나타났다. 이런 결과는 토양미생물에 의한 Diazinon제의 분해가 확실히 이루어지고 있다는 것을 시사해 주고 있는 것이다.

또한 Diazinon의 主成分이 12일 후에 3% 정도가 남아 있다는 사실은, 본 실험과 동일한 온도조건(30±1°C)에서 parathion제가 90일, methyl parathion제가 30일, 그리고 malathion제는 7~10일에 3%에 도달한다는 Lichtenstein 등의 보고¹⁵⁾와 비교해 볼 때, malathion제 보다는 늦지만 parathion이나 methyl parathion제 보다는 훨씬 빨리 분해된다고 볼 수 있다. 또 이들 약제의 hexane 용액에서의 加水分解 속도를 비교한 결과¹⁶⁾인 Parathion>Diazinon>methyl parathion>

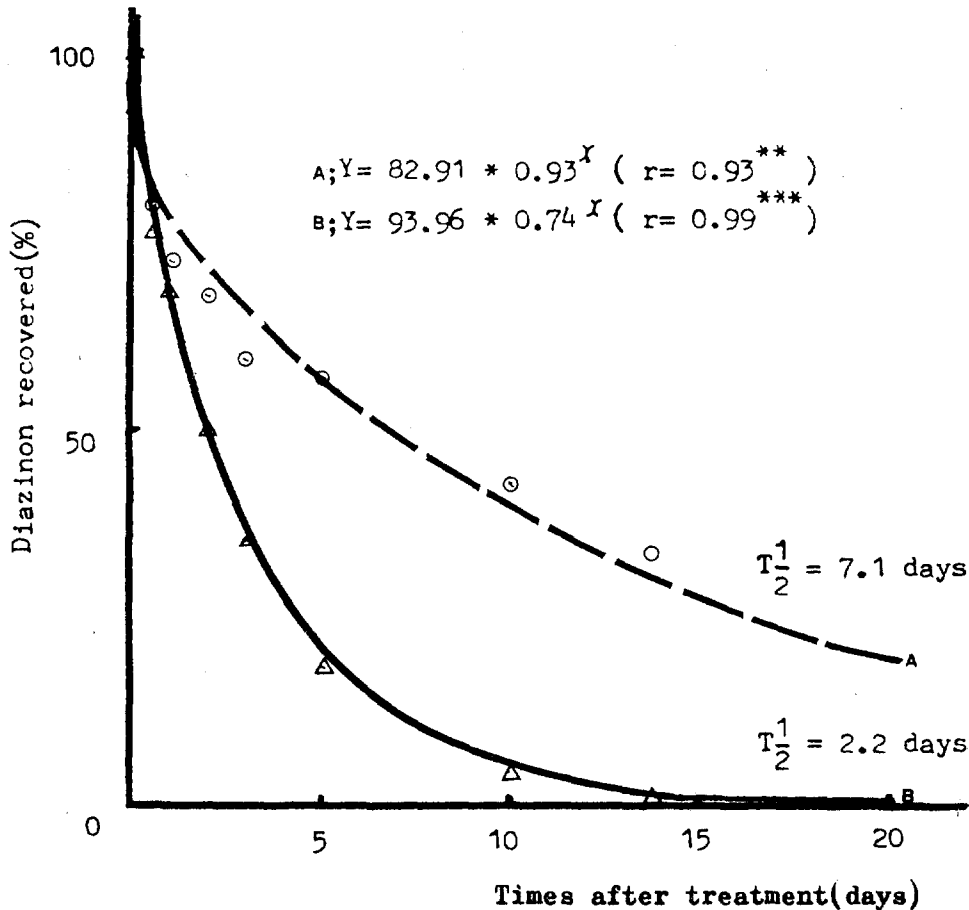


Fig. 1. Degradation of(Diazinon(IX) in submerged soil according to time course.

○—○ : sterilization
 △—△ : non-sterilization
 ** : 5% *** : 1%

malathion 에 비추어 볼 때 담수토양중에서 Diazinon 제의 분해에는 토양미생물이 영향을 주고 있다는 것을 알 수 있다.

Fig. 2는 Diazinon제의 상용량보다 3배 높은 2.7ppm 수준으로 처리하여, 高濃度에 따른 分解速度를 비교한 결과이다.

Fig. 2에서 볼 때, 全般的인 경향은 Fig. 1과 비슷하였으나 살균토양에서의 반감기는 7.8일이었으며 비살균토양에서는 3.4일로 살균토양에서의 처리가 약 2.3 배 정도 느린 분해율을 나타내고 있다. 또 3 배 고농도 처리는 상용농도 처리보다 살균토양에서의 반감기는 0.7 일, 비살균토양에서의 반감기는 1.2 일씩 지연되었으며 처리농도가 높을수록 분해도 완만하게 이루어지는 것으로 나타났다.

以上の 실험결과는 비살균토양에 대한 Diazinon 의

半減期가 13.1 일이었다는 李²⁾의 보고와 또 3.9 일이었다는 宋¹⁷⁾의 보고와 비교할 때 더욱 반감기가 짧은 것으로 나타났는데 이는 실험온도가 李의 경우 21±3°C, 宋의 경우 25°C이며 본 실험은 30±1°C에서 얻어진 것으로 보며, 이런 결과는 또 Diazinon 제의 분해는 15°C에서 보다 35°C에서 3 배 정도 빠르다는 Getzin 의 보고²¹⁾와도 일치하는 현상이었다. 또 높은 온도에서는 산환—환원전위가 급격히 감소하고 미생물의 활성이 증가한다는 보고¹⁸⁾ 등으로 미루어 보아, 논 토양에 살포된 Diazinon 제는 여름철 고온기에 분해가 촉진되어 약효의 발현기간이 상당히 단축될 것이라고 예견된다.

한편 Diazinon 의 분해에 관여한다고 밝혀진 토양미생물들은 Diazinon 을 직접 炭素原으로 이용하는 *Flavobacterium sp.* 유사화합물에 의해 활성이 유도되는

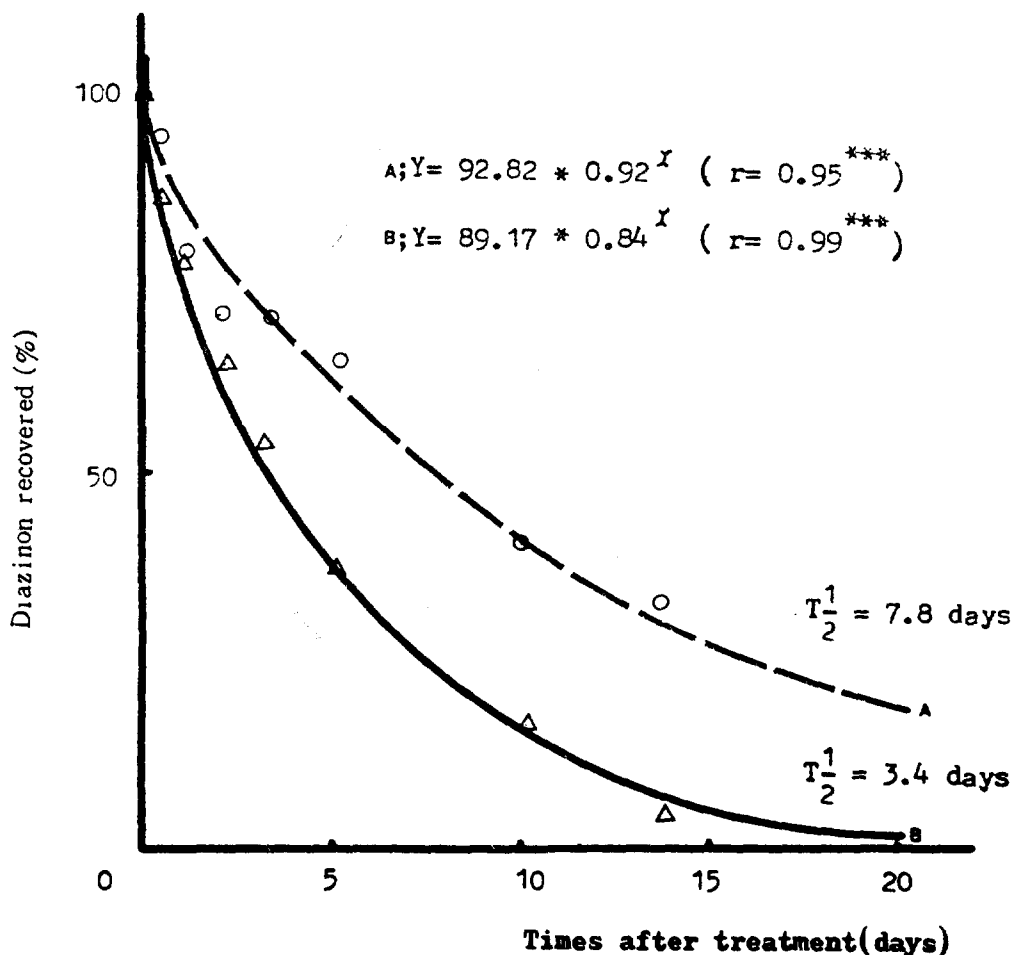


Fig. 2. Degradation of Diazinon(3X) in submerged soil according to time course.

○---○ : sterilization
 △—△ : non-sterilization

Arthrobacter sp., *Corynebacterium sp.*, *Pseudomonas melophthora*, *Streptomyces sp.*, *Trichoderma viride*와 相助作用을 하는 *Arthrobacter sp.*와 *Streptomyces sp.* 등¹⁴⁾이 있다.

Fig. 3 에는 Dursban 제의 상용농도인 0.6ppm 이 되도록 담수토양에 처리한 후 主成分의 變化를 살균토양과 비살균토양으로 나누어 실험한 결과를 보여주고 있다. Dursban 제는 Diazinon 제에 비해 분해가 현저히 느렸으나, 살균토양과 비살균토양간의 분해정도는 인정할 수 있었다. 즉, 살균토양에서의 반감기는 26.6 일, 비살균토양에서는 10.8 일로 살균에 의해 반감기가 15.8 일이나 지연된 것으로 나타났다.

Dursban 제를 상용농도의 3 배량 처리한 경우의 분해양상은 상용농도 처리의 경우와 비슷하였으며, 반감

기는 살균토양에서 30.4 일, 비살균토양에서 11.8 일로 살균에 의해 반감기가 18.6 일이나 지연된 것으로 나타났다. 이런 결과는 Diazinon 제에서도 유사한 것으로 대체로 두약제 모두 고농도에서 분해가 다소 늦어지는 경향을 볼 수 있다.

Diazinon 과 Dursban 제의 대사산물을 찾아내어 분해메카니즘을 알아보고자 본 실험에서는 경시적으로 대사산물의 생성여부를 확인하려고 시도하였으나, 약제 처리 7 일 후에야 각각의 분해산물을 비교할 수 있었다.

Fig. 4 에는 처리 7 일 후의 시료를 TLC 상에서 대사산물을 확인해 본 결과이다. Fig. 4 에서 보면 Diazinon 과 Dursban 제 모두에서 1 차 가수분해 산물인 0, 0-diet-hyl phosphorothioate 를 확인할 수 있었으며,

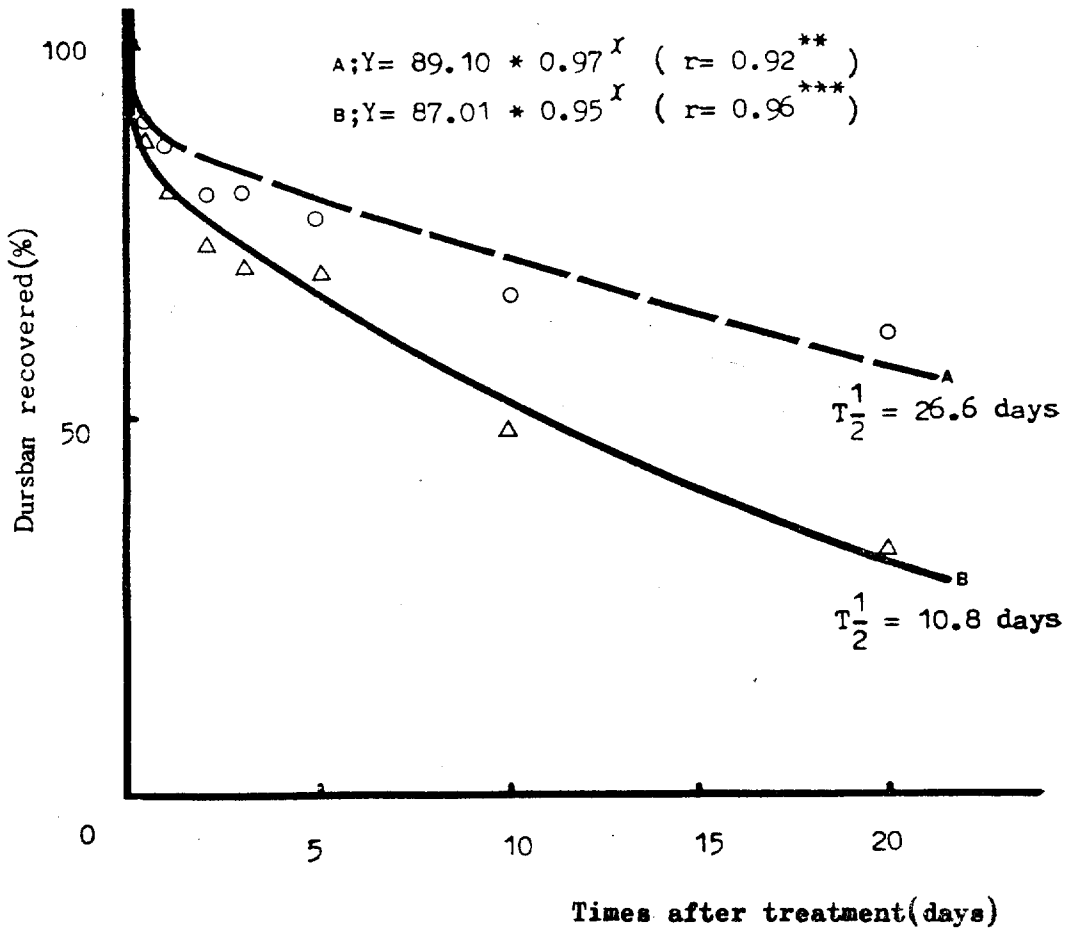


Fig. 3. Degradation of Dursban(IX) in surmerged soil according to time course.

○—○ : sterilization
△—△ : non-sterilization

Diazinon의 경우에는 극성이 작은쪽에서 2개, 그리고 극성의 큰 대사산물이 3개 확인되었다. Dursban 제는 극성이 큰쪽에서 3개, 그리고 극성이 작은쪽에서 1개의 대사산물의 spot를 확인할 수 있었다. Diazinon 제의 분해산물중 HOP를 확인할 수 없었던 것은 본 실험의 추출방법이 극성이 큰 HOP를 추출하기에는 다소 부적합한 것으로 본다. 한편 처리 2주 후의 시료를 추출하여 대사산물을 GC/MS로 분석한 결과는 Fig. 5와 같은데, Diazinon 제는 몇가지 대사산물이 확인되었으나 Dursban 제는 1차 가수분해산물인 0,0-diethyl phosphoro-thioate 만이 확인되었다. 대사물질의 확인은 data system에 내장되어 있는 자료를 이용한 library search에 의해 수행하였다.

Fig. 5-I에는 Diazinon 제가 esterase에 의해 가수분해된 후 pyrimidine 핵에 산소가 도입된 ketone형

의 산화물인 6-methyl-2-isopropyl-pyrimidine 4-one으로 분자량 152.2와 137.1에서 demethylation된 물질을 확인할 수 있었다.

또 5-II는 분자량 289를 가지고 있는 Diazoxon으로 밝혀졌는데 이는 P=S 대신에 P=O로 치환된 화합물로, 분자량 152에서 P=O 결합이 끊긴 I을 확인할 수 있었으며 분자량 137에서도 나머지 분해산물을 확인할 수 있었다.

Fig. 5-III에는 isopropyl기에 -OH가 도입된 화합물로 분자량 320에서 0,0-diethyl 0-(2-(1-hydroxy-1,1-dimethyl)-6-methyl)-pyrimidyl phosphorothioate를 확인할 수 있었고, 분자량 59에서 2-hydroxy propane을 확인할 수 있었다.

또한 Fig. 5-V에는 분자량 322에서 0,0-diethyl phosphorothioate의 二量體인 sulfotep을 확인할 수 있

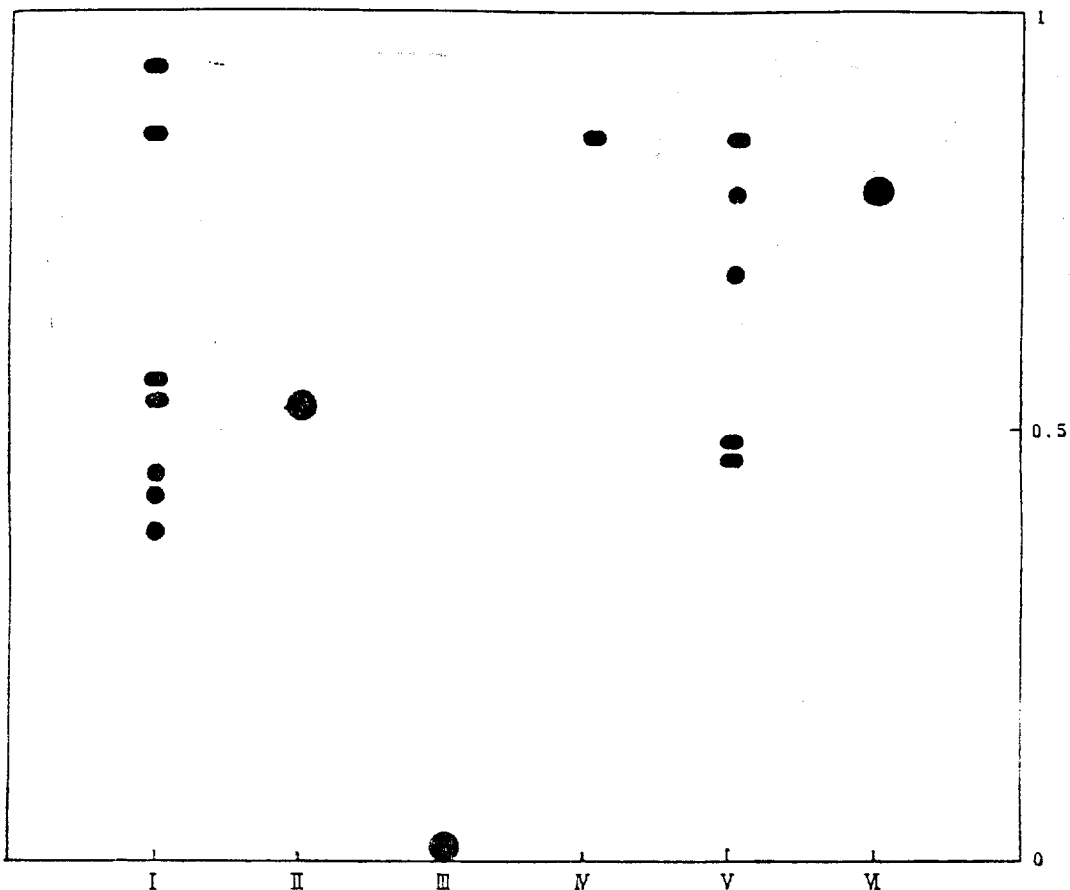


Fig. 4. Degraded metabolites of Diazinon and Dursban on TLC

Detection reagent; Ammonium molybdate in perchloric acid
 Developing system; Kieselgel 60F₂₅₄ Hexane(4) : Ethyl acetate(1)

- I : Diazinon metabolites
- II : Diazinon
- III : HOP
- IV : 0,0-diethyl phosphorothioate
- V : Dursban metabolites
- VI : Dursban

었고, 분자량 153 에서도 $S=P-(OC_2H_5)_2$ 를 확인할 수 있었다.

Diazinon 제의 代謝過程은 動物과 植物에서 잘 알려져 있는데, 羊에서는 分子의 methyl 기와 isopropyl 기에 alcohol 생성과 이중결합 형성 등 P-O ester 결합과 무관한 대사산물을 확인하였고,¹⁹⁾ 식물체에서는 Froberg 등²⁰⁾이 시금치에서 Diazinon 제중의 황분자가 산소로 치환된 Diazoxon과 加水分解產物인 2-isopropyl-4-methyl-6-hydroxy Pyrimidine(HOP)을 확인하였으며, 양배추에서는 Diazoxon 과 光分解產物인 hydroxyl diazinon 을 확인하였다.

그리고 토양중에서의 Diazinon 대사는 0,0-diethyl phosphorothioate와 HOP가 형성된 다음 미생물에 의하여 계속하여 Pyrimidine 고리가 된다고 알려져 있다.¹²⁾ 그러나 parathion 과 Diazinon 을 처리한 경우 paraoxon 은 확인하였으나 Diazoxon 은 토양에서 불안정하여 확인할 수 없었다는 보고²¹⁾와 같이 많은 연구자들은 토양내에서 Diazinon 제의 대사산물은 확인하지 못하였고, C¹⁴-Diazinon 을 이용하여 단편적인 대사산물을 확인하여^{3,4,5)} 대사경로를 추정하고 있는 것이다.

Fig. 6에는 본 실험에서 확인된 Diazinon과 Dursban

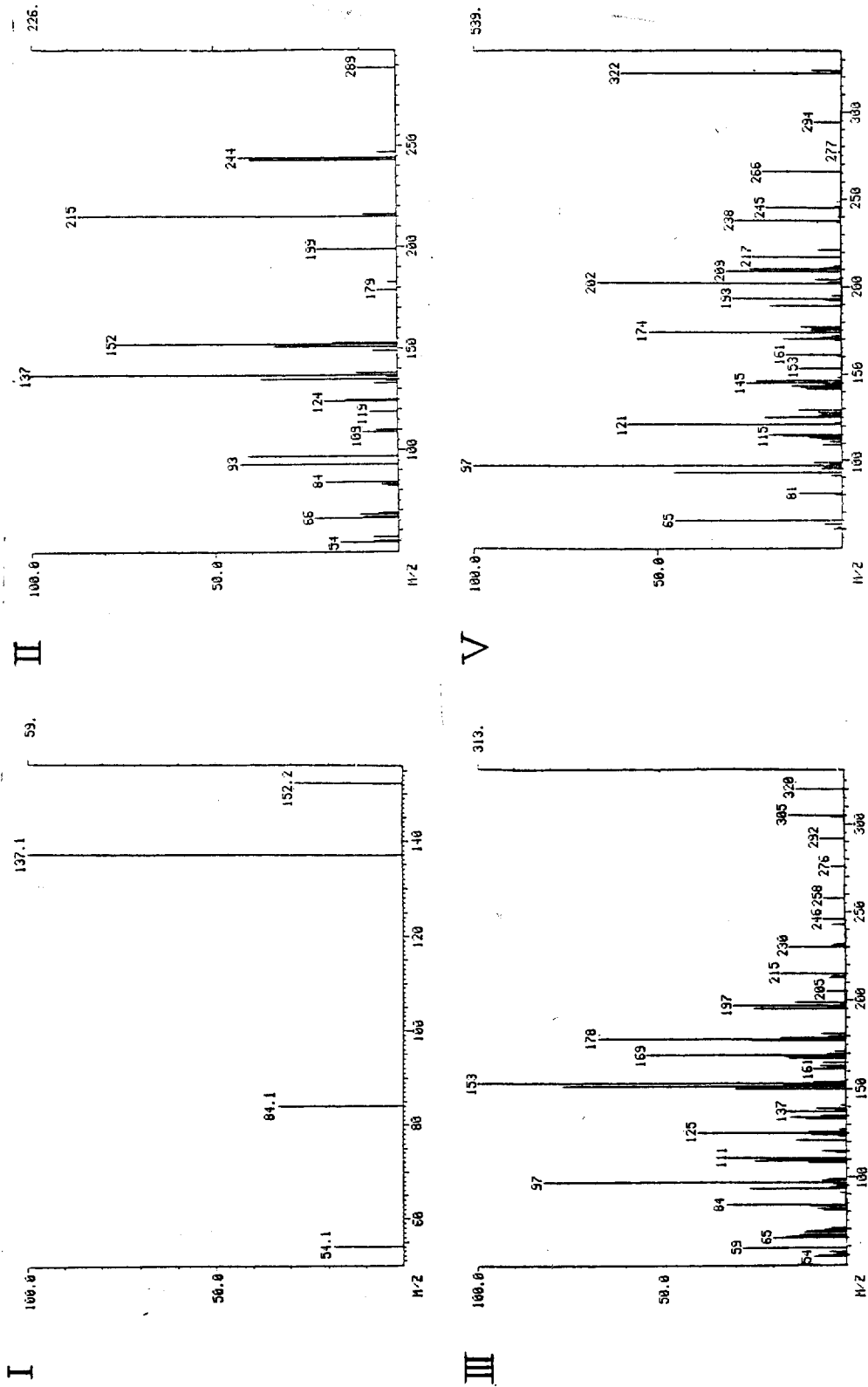


Fig. 5. GC/MS spectra of Diazinon metabolites.

I : 2-isopropyl-6-methyl-pyrimidine-4-one

II : Diazoxon

III : 0,0-diethyl-0-[2-(1-hydroxy-1,1-dimethyl)-6-methyl] pyrimidyl phosphorothic acid

IV : Sulfotep

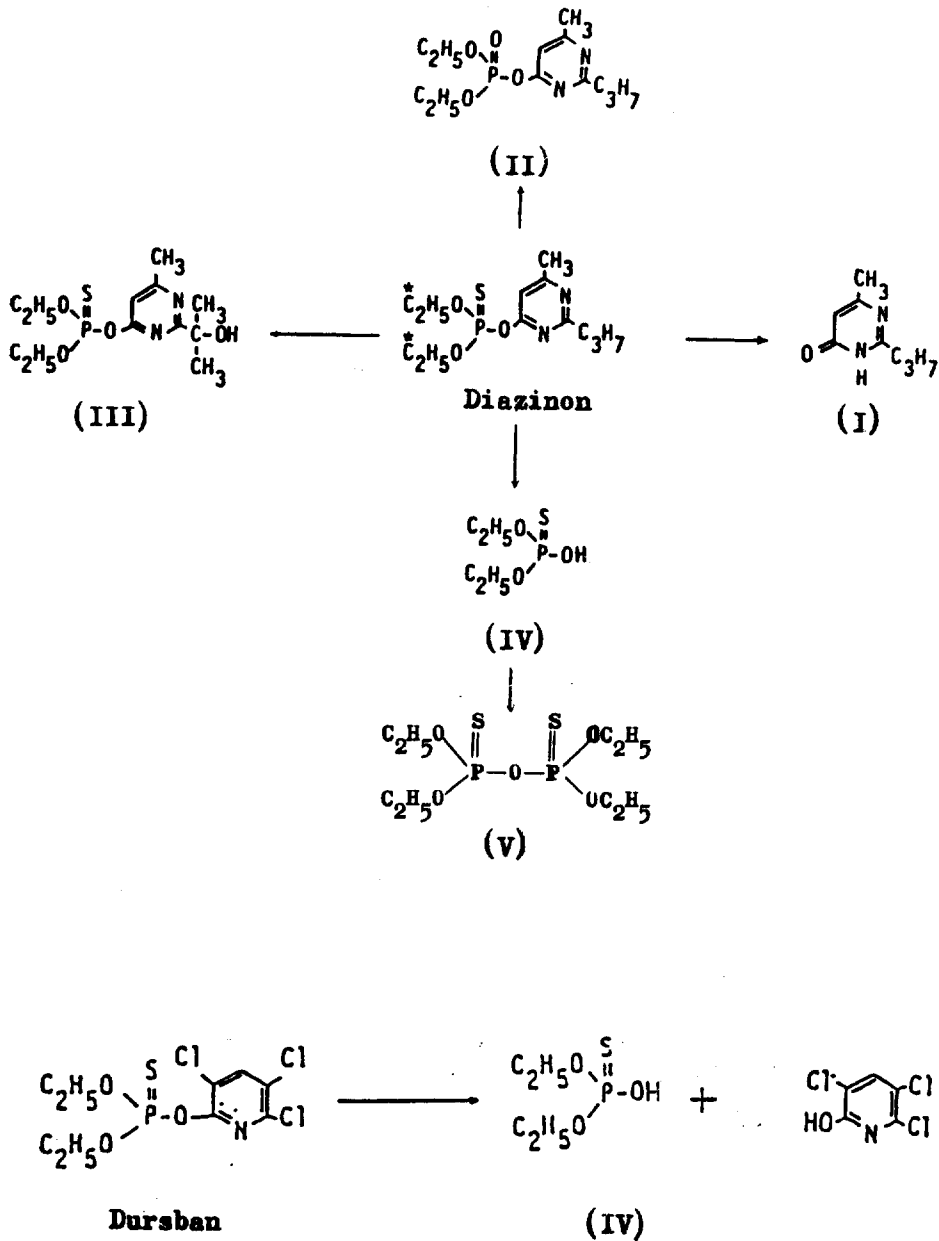


Fig. 6. Degradation process of Diazinon and Dursban in sumerged soil.

I : 2-isopropyl 6-methyl-pyrimidine-4-one

II : Diazoxon

III : phosphorothioate(0,0-diethyl-0-[2(1-hydroxy-1,1-dimethyl) 6-methyl] pyrimidinyl)

IV : 0,0-diethyl phosphorothioate

V : sulfotep

제의 대사산물을 도시하였다. Fig. 6에서 보면 이제 까지 토양중에서 밝혀진 1차 가수분해산물 이외에 동·식물에서 확인된 대사산물들과 유사한 화합물들을 확인할 수 있었다. 즉 mfo에 의한 대사산물로 볼 수 있는 Diazoxon, pyrimidine 고리의 isopropyl기에 -OH기가 도입된 0,0-diethyl-0-[2-(1-hydroxy-1,1-dimethyl)-6-methyl] pyrimidinyl phosphorothioate 및 esterase에 의한 가수분해 후 다시 산화된 2-isopropyl-6-methyl-pyrimidine-4-one 등과 현재까지 밝혀지지 않은 대사산물인 sulfotep도 확인되었다.

이상의 결과로 미루어 볼 때, Diazinon제의 대사과정은 esterase에 의한 가수분해 뿐만 아니라 monooxygenase에 의한 영향도 크다는 것을 알 수 있으며, 이는 본 실험과 병행하여 효소의 활성을 비교해 본 결과 Diazinon제의 처리구에서는 monooxygenase의 활성이 esterase의 활성보다 높았다는 사실로도 뒷받침될 수 있다고 본다.

한편 Fig. 6에서 볼 때, Dursban제의 분해산물로는 가수분해의 1차 산물인 0,0-diethyl phosphorothioate만이 확인되었다. 이 결과는 Dursban제는 주로 esterase에 의해 분해된다는 것을 알려 주는 것이다.

Dursban제의 토양 중 分解經路는 치환될 수 있는 양이온과 chelate를 형성한 후 가수분해되는 물리화학적 과정¹²⁾과 곤충체에서는 Dursban 분자가 desulfuration되어 산소치환체로 되어진다는 보고²³⁾ 등이 알려져 있다.

또 Smith 등²²⁾이 담수토양 중에서 Dursban제는 식물체로 빠르게 흡수되어지나 대사는 느리다고 보고한 것과 같이, 이 약제는 pyridine 고리에 치환된 염소원자의 dechlorination이 일어나기 어려운 분자구조의 특성 때문에 짧은 기간 동안에 monooxygenase에 의한 분해를 받지 않는다고 볼 수 있으며, 이런 결과는 병행된 효소활성 실험에서 Dursban 처리구에서는 esterase의 활성이 높은 것으로 미루어 확인할 수 있었다.

IV. 謝 辭

本 研究의 수행을 지원하여 주신 韓國科學財團과 GC/MS分析에 도움을 주신 農藥研究所 오병렬 박사님께 眞心으로 感謝드립니다.

V. 要 約

水稻用 有機磷系 殺虫劑中에서 粗劑形態로 널리 사용되는 Diazinon제와 Dursban제의 湛水土壤中에서의 經時的 分解정도를 比較하고, 아울러 殺菌과 非殺菌토

양을 비교하므로써 土壤微生物에 의한 分解效果를 실험하였다. 아울러 두 약제의 분해대사산물을 GC/MS로 확인하였으며 중요한 결과는 아래와 같다.

1. 恒溫器(30±1°C) 내에서 湛水狀態로 처리한 Diazinon제와 Dursban제의 경시적 변화는 非殺菌土壤에서 보다 殺菌土壤에서 약 3배 정도 지연되었으며, 따라서 미생물에 의한 분해를 확인할 수 있었다.

2. Diazinon제의 상용농도에서의 반감기는 2.2일이었으며, Dursban제는 10.8일이었다. 상용농도의 3배량 고농도 처리에서는 두 약제 모두 평균 1일정도 분해가 지연되었다.

3. Diazinon의 分解代謝產物로는 가수분해산물인 0,0-diethyl phosphorothioate와 이 화합물의 二量體인 sulfotep, 그리고 monooxygenase에 의한 분해대사물인 Diazoxon, 0,0-diethyl-0-[2-(1-hydroxy-1,1-dimethyl)-6-methyl]-pyrimidinyl phosphorothioate 그리고 2-isopropyl-6-methyl pyrimidine-4-one이 확인되었으며, Dursban제의 대사산물은 0,0-diethyl phosphorothioate만이 확인되어 주로 esterase에 의한 분해가 주대 대사경로라고 밝혀졌다.

參 考 文 獻

1. 農藥工業協會; 農藥年報, (1986).
2. Lee, H.K. (1981); Effect of rice straw amendment and repeated application of Diazinon on the persistence of Diazinon in submerged soils, J. Kor. Agric. Chem. Soci., 24, 1.
3. Lichtenstein, E.P., Fuhremann, T.W. and Schulz (1968); Effect of sterilizing agents on persistence of parathion and diazinon in soils and water, J. Agr. Food Chem., 16, 871.
4. Sethunathan, M. and Yoshida, T. (1973); A *Flavobacterium sp.* that degrades diazinon and parathion, Can. J. Microbiol., 19, 873.
5. Sethunathan, N. and Yoshida, T. (1969); Fate of Diazinon in submersed soil, J. Agr. Food Chem., 19, 1192.
6. Matsumura, F. and Krishna Murti, C.R. (1982); Biodegradation of pesticides, Plenum Press, New York, p.67.
7. Eassac, E.G. and Matsumura, F. (1979); Mechanisms of reductive dechlorination of DDT by rat liver microorganismes, Pestic. Biochem. Physiol., 13, 81.
8. Eassac, E.G. and Matsumura, F. (1978); A

- novle reduction system involving flavoprotein in the rat intestine, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 19, 15.
9. Castro, C.E. (1964); The rapid oxidation of iron (II) porphyrines by alkyl halides. A possible mode of intoxication of organisms by alkyl halides., *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 2310.
 10. MacRae, I.C., Raghu, K. and Castro, T.F.(1967); Persistence and biodegradation of four common isomers of BHC in submerged soils, *J. Agric. Food Chem.* 15, 911.
 11. Gysin, H. and Margot, A. (1958); Chemistry and toxicological properties of 0,0-Diethyl-0-(2-isopropyl-4-Methyl-6-Pyrimidiny1) phosphorothioate(Diazinon)., *J. Agric. Food Chem.*, 6, 901.
 12. Sethunathan, N. (1972); Diazinon degradation in submerged soil and rice-paddy water, *Adv. Chem. Ser.* 111, 244.
 13. Castro, T.F. and Yoshida, T. (1974); Effect of organic matter on the biodegradation of some organochlorine insecticides in submerged soils., *Soil. Plant Nutr. (Tokyo)*, 20, 363.
 14. Shahamat, U. Khan. (1980); Pesticides in the soil *Environment.*, Elsevier, 29.
 15. Lichtenstein, E.P. and Schulz, K.R.(1964); The effect of moisture and microorganisms on the persistate and metabolism of some organophosphorus insecticides in soil, with special emphasis on Parathion., *J. Econ. Entomol.*, 57, 618.
 16. Cowart, R.B. (1976); Rate of hydrolysis of seven organophosphate pesticides., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 25, 231.
 17. Song, B.H., Jeong, Y.S. and Park, Y.S. (1982); Effect of Repeated Application of IBP On the Degradation of Pesticides in Flooded Soil, *Kor. J. Environ. Agricul.*, 1, 65.
 18. Cho, D.Y. and Ponnampereuma(1971); Influence of soil themperature on the Chemical kinetics of flooded soil and the growth of rice, *Soil Sci.*, 112, 184.
 19. Hiroyasu, A. (1982); *Metabolic Maps pesticides*, Academic Press, 168.
 20. Cairns, T., Siegmund, E.G. and Froberg, J.E. (1985); Identificaion of Diazinon and its metabolite in spinacy by chemical ionization mass spectrometry, *Bull. Eviron. Contam. Toxicol.*, 35, 291.
 21. Getzin, L.W. (1967); Metabolism of Diazinon and Zinophos in Soils, *J. Econ. Entomol.*, 60, 504.
 22. Smith, G.N., Watson, B.S. and Fischer, F.S. (1966); The metabolism of Dursban in Fish, *J. Econ. Entomol.*, 59, 1464.
 23. Hutacharern, C. and Knowles, C.O. (1975); Metabolism of Chlorpyrifos-14C in the Eastern subterranean Termite, *Bull. Environ. Contaam, Toxicol.*, 13, 351.