

환경중 미생물에 의한 농약의 분해 및 대사

이석준 · 오희복

KIST 생명공학연구소 환경미생물전문연구Unit

농업생산의 양적 증대와 안정적 생산 및 공급은 농산물의 생산자인 농민이나 소비자에게 모두 중요한 과제이며, 최근 인구의 급격한 증가에 따라 식량이 무기화되고 있는 현대에는 더욱 그러하다. 이와 같이 중요한 과제를 해결하기 위해서는 농촌 노동력의 확보나 농산물 수급의 균형 등과 같은 사회적 조건이 충족되어야 할 것이고 병해충과 같이 농업생산에 불리한 자연조건으로부터 농작물을 보호할 수 있는 기술이 개발되어야 한다. 농약은 병해충 및 잡초로부터 농작물을 보호하여 농작물생산의 양적 증대와 함께 품질을 향상시키기 위하여 사용되는 중요한 농업자재로서 현대농업에 있어서 농약의 사용 없이는 농업경영이 거의 불가능하게 되었다(1). 토양에 직접 살포되는 토양처리제를 포함하여 병해충 방제를 위하여 경영에 사용된 농약도 식물, 토양, 수계, 대기 등 자연생태계를 순환하게 되지만 이들의 대부분은 토양중에 집적된다(2). 농약은 생태계내에서 이동하는 과정에서 활성화되어 독작용을 나타내는 것도 있으며 분해 및 대사되어 소실되는 경우도 있다. 농약이 생태계내에서 이동하면서 어디에 어떠한 형태로 얼마나 많은 양이 존재하는가 하는 것은 농약자체의 이화학적 특성, 농약의 제형, 사용방법 등과 밀접한 관계가 있을 뿐만 아니라 농약이 이동하는 생태계의 환경조건에 따라서도 크게 영향을 받는다. 농약은 의약품과 달리 개방된 생태계에 살포되는 것이므로 환경내에서 이동하여 자연계를 순환하는 과정중에 농약 자체 뿐만 아니라 그 대사생성물이 정도의 차이는 있으나 생태계에 영향을 미치게 되므로 농약의 분해 및 대사에 관한 연구는 매우 중요하다(3). 따라서 농약의 분해에 관한 연구범위는 매우 넓어 동물, 식물, 미생물을 포함하여 대기, 토양, 수계 등 자연생태계 전반에 걸쳐 이루어지고 있다. 농약의 환경중에서의 분해 및 대사에 관한 연구는 그 동안 많은 발전을 보여 최근에는 농약의 화학적 구조와 그 대사경로와의 관계가 해명되고 있으며, 이를 본고에서 간략하게 소개하고자 한다.

미생물에 의한 농약의 분해 및 대사

농약분해균

환경적인 문지와 관련되어 잔류성이 긴 농약은 법적인 규제를 받아 자취를 감추고 있으며 잔류기간이 짧고 미생물에 의

하여 분해되기 쉬운 농약의 사용량이 점차 증가하는 추세에 있다. 환경중에서 농약의 분해속도는 멸균하는 경우 현저하게 감소하는 것이 일반적이며, 이러한 결과에서 미생물이 농약의 감소속도에 깊이 관여하고 있음을 추측할 수 있다. 그러나 멸균한 토양에 농약을 첨가한 경우에도 약제의 분해가 서서히 진행되며 분해속도는 증류수 중에서의 분해속도에 비하여 빠른 것으로 보아 미생물이 관여하지 않는 화학반응도 존재하고 있음을 알 수 있다(4, 5). 환경중에 존재하는 세균, 방선균, 사상균, 조류(algae)의 많은 종류가 농약분해능을 가진 것으로 알려져 있으며 Table 1에 세초제 분해능을 가진 미생물을 요약하여 정리하였다. 이들 농약분해균들은 특수한 종류의 미생물들이 아니라 일반적으로 환경중에 존재하고 있는 미생물이며, 한 종류의 농약을 분해하는 미생물이 복수로 존재하는 경우가 많이 있으며 DDT 분해균의 경우는 30여종 이상의 분해미생물들이 알려져 있다.

농약분해균의 집적과 적응적 분해

미생물에 의한 농약분해균의 집적은 1951년 Audus (6)가 2, 4-D를 이용한 집적배양 실험에서 미생물에 의한 적응적 분해 과정이 최초로 알려졌다. 2,4-D를 토양에 살포한 후 환류시키면 배양초기에 토양에 흡착되는 소량의 2,4-D 감소가 나타나고 일정기간의 유도기를 거친 후 빠른 속도로 감소된다. 이와 같이 일단 분해능이 나타난 토양에 2,4-D 또는 구조적 유사화합물을 반복 처리하는 경우 2회째 이후는 유도기를 거치지 않고 급속히 화합물의 감소가 나타난다. 유도기의 기간은 화합물의 구조나 토양의 종류에 따라 다르지만 이와 유사한 현상이 PCP, thiobencarb, isouron, dalapon, propanil 등과 같은 농약에서도 마찬가지로 관찰되었다. 어떤 화합물-A에 관하여 분해활성이 높은 토양에 구조가 유사한 화합물-B를 첨가하면 화합물-B는 화합물-A와 같은 속도로 분해되는 경우가 있는데 이를 교차적응분해(cross adaptation)라고 한다(2). 이러한 교차적응분해를 받는다고 생각되는 화학결합으로서는 carbamate(N-CO-O), urea(N-CO-N), amide(N-CO-C), ester(COO-C), thiocarbamate(C-CO-S), dithiocarbamate(N-CS-S) 등이 있다. 교차적응분해의 상세한 메커니즘은 현재까지 밝혀져 있지 않으나 분해에 관여하는 효소가 특정의 화합물이 아니라 특정한

Table 1. Herbicide-degrading Microorganisms

Bacteria	2,4-D, MCPA, 2,4,5-T, chloropham
<i>Achromobacter</i>	chloropham, dalapon, picloram, TCA
<i>Agrobacterium</i>	dalapon TCA, EPTC
<i>Alcaigenes</i>	dalapon, TCA, linuron, monuron, phenmedipham, EPTC
<i>Bacillus</i>	trifluralin
<i>Bacteroides</i>	2,4-D, MCPA, dinoseb, dalapon, paraquat, chloronitrofen
<i>Corynebacterium</i>	chloroprpham, 2,4-D, MCPA, PCP, picloram, phenmedipham
<i>Flavobacterium</i>	dalapon, TCA, EPTC
<i>Micrococcus</i>	2,4-D, MCPA, 2,4,5-T
<i>Mycoplana</i>	simazine, atrazine, propanil, siduron, dichloran, dinoseb, EPTC
<i>Pseudomonas</i>	2,4-D
<i>Sporocytophaga</i>	monuron
<i>Xanthomonas</i>	prometryne, amotrole, dichloran
<i>Escherichia</i>	paraquat
<i>Clostridium</i>	monuron
<i>Sarcina</i>	
Actinomycetes	TCA
<i>Micromonospora</i>	2,4-D, dalapon, picloram, atrazine
<i>Nocardia</i>	dalapon, simazine, chlornitrofen
<i>Stereotypers</i>	
Fungi	picloram, linuron, simazine, simetryne, dinitroanile, MCPA
<i>Aspergillus</i>	picloram
<i>Botrytis</i>	atrazine, prometryne, simetryne
<i>Cephalosporium</i>	simazine, atrazine, chlorplopham, EPTC, paraquat
<i>Fusarium</i>	picloram
<i>Helminthosporium</i>	paraquat
<i>Lipomyces</i>	propanil, swep, dinitroanile, EPTC
<i>Paecilomyces</i>	dalapon, atrazine, prometryne, simazine, propanil, EPTC
<i>Penicillium</i>	propanil
<i>Pyricularia</i>	atrazine
<i>Rhizopus</i>	simazine
<i>Stachybotrys</i>	PCP
<i>Trametes</i>	PCP, atrazine, TCA, picloram, diphenamide, EPTC, simazine

결합부위를 공격하기 때문인 것으로 추정하고 있다. 실제 포장에서 화학구조가 유사한 계열의 농약을 연용하게 되면 약효가 감소하는 경향이 나타나는 경우가 많다. 처리된 농약은 사용 목적을 달성한 후에는 빠르게 분해 소실되는 것이 환경보전적 측면에서 유리하지만 너무 빨리 분해되는 경우 사용 목적을 충분히 달성하지 못하게 되는 경우가 있으며 이는 농업경영상 상당히 중요한 문제이며 특히 토양처리제의 경우가 심각하다. 현재 이에 대한 대책으로서 계통이 서로 다른 농약을 사용하든지, 분해를 억제하는 첨가제(inhibitor, extender)가 이용되기도 한다. 한편 유전자 생태학적인 연구에 의하여 이러한 문제 토양에 있어서 분해효소에 관한 유전자의 기원, 이동, 존속 등에 관한 연구가 수행되고 있다(2).

미생물에 의한 농약의 분해양식

미생물은 뛰어난 적응능력을 가지고 있어 어떤 열악한 환경 중에서도 생육이 가능하므로 농약과 같은 외래성이물질(xenobiotics)에 노출되었을 때에도 그들을 분해시킬 수 있는 능력을 생물산업

획득할 수 있다. 생태계에서 미생물에 의한 농약의 분해 및 대사과정은 일차대사반응과 미생물의 활동에 의하여 물리적·화학적 환경이 변화함으로써 일어나는 이차대사반응으로 크게 구분할 수 있으며 다음과 같은 다섯 가지 형태로 요약할 수 있다. 농약은 미생물의 활동에 의하여 이들 과정중 한 가지 혹은 그 이상의 과정을 거치면서 분해 및 대사되며 동일한 농약이라 할지라도 미생물의 종류 및 환경적 요인들의 변수에 의하여 분해대사산물이 다르게 생성될 수 있다(7).

무기화(mineralization or biodegradation) 미생물에 의한 농약의 무기화는 미생물이 성장을 위한 기질로서 농약을 이용하는 것으로서 분해 및 대사과정중에서 가장 흥미롭고 환경적으로도 유용한 가치를 가지는 것으로 볼 수 있다(8, 9, 10). 어떠한 농약이 한 종류 혹은 그 이상의 미생물들에 의하여 무기화과정을 거친다면 그 농약은 최종적으로 이산화탄소와 다른 무기성분으로 분해될 것이며 미생물들은 성장을 위한 영양원을 농약분자로부터 얻을 것이다. 인류가 농약 및 그 대사산물의 잠재적인 위험성에 관하여 관심을 가지고 있다면 유기합

달되며, 시일이 경과한 후 세포내의 농약은 생물학적 또는 비 생물학적 과정을 거쳐 결국은 환경중으로 방출되기 때문에 환경문제를 유발할 것으로 생각된다.

비효소적 구조전환(nonenzymatic transformation) 미생물에 의한 농약의 분해 및 대사과정중에서 중요한 역할을 담당하고 있는 또하나의 과정은 수계 및 토양환경중에서 미생물의 활동에 의하여 pH, 산화환원전위, 미생물에 의한 생성물 등과 같은 주변 환경적 요인들의 변화에 의하여 농약분자의 구조에 변화가 일어나는 비효소적 구조전환이다. 환경중에서 급격한 pH의 변화는 주로 미생물의 대사활동과 밀접한 관계가 있으며, 비효소적 구조전환을 유발하는 가장 중요한 요소로서 혐기적 조건, 단백질 및 탄수화물의 분해, 유기질소의 산화 등이 있다. Plimmer 등(22)은 제초제 propanil을 처리한 토양에서 triazene의 형성을 관찰하였는데 이는 *Paracoccus* sp.가 혐기적 조건에서 nitrate를 nitrite로 환원시키는 동시에 pH가 하락하며 환원된 nitrite가 propanil의 중간대사산물인 3,4-dichloroaniline과 반응하여 diazonium cation을 형성하고 연속적으로 3,4-dichloroaniline과 반응하여 trizene을 형성하는 것으로 추정하였으며, 이러한 비효소적 구조전환과정은 pH 7 이상에서는 일어나지 않았다(23). 수중생태계의 하부구조 또는 심층토양에서 미생물의 활동에 의하여 환원된 조건이 형성되는 때, DDT, methoxychlor, heptachlor와 같은 난분해성 유기염소

계 농약들이 환원된 조건에서 비효소적으로 구조전환됨이 확인되었다(24).

농약의 분해 및 대사 경로

환경중에서 농약의 분해 및 대사는 농약의 작용기작이나 선택독성 및 약제에 대한 병해충의 저항성, 또는 내성을 연구하는데 없어서는 안될 중요한 연구부분이다. 또한, 최근에 들어와서 농약뿐만 아니라 그 대사산물의 급성 및 만성독성을 포함하여 발암성, 최기형성과 생체내 축적 및 식품중 잔류성 등 농약의 안전성문제는 매우 중요하게 취급되고 있다. 농약은 생물의 입장에서 보면 외래성이물질로써 화학구조 또는 섭취하는 생물의 종류에 따라서 대사양상 및 대사산물이 상이하 다. 그러나 농약의 생물학적 기본 대사경로를 한마디로 요약 하면 무극성 물질의 극성화 과정이라고 말할 수 있다. 농약은 대상 생물체내로 쉽게 침입할 수 있도록 하기 위하여 대부분 이 무극성의 지용성화합물로 되어 있다. 따라서 이들 농약이 생물체내에서 받는 최초의 변화는 주로 산화, 환원, 가수분해 등이며 Table 2, 3, 4에 간략히 요약하였다. 제 1단계에서의 변화는 분자내에 극성기인 OH, COOH, SH, NH₂ 등이 도입되는 것이므로 이를 지용성화합물의 극성화라고 부른다. 제 2단계의 변화는 두 가지 경로가 알려져 있으며 그 하나는 화합물의 극성화가 더욱 진행되어 생성된 중간대사산물이 당, 아미노산,

Table 2. Oxidation reactions in microbial pesticide metabolism

Reactions	Chemical formula	Examples
C-hydroxylation	R-H→R-OH	cypermethrin, thiobencarb, 2,4-dichlorophenol
C-carboxylation	R-CH ₂ -R'→R-CHOH-R'	carbofuran
Oxidation of methyl	R-CH ₂ -OH→R-COOH	metabolite of cypermethrin
β-oxidation	R-CH ₃ →R-CH ₂ OH	bromacil
Epoxidation	RO-(CH ₂) _n -CH ₂ -COO/H → RO-(CH ₂) _n -COOH	ω-(2,4-dichlorophenoxy)-alkanoic acids
Ketone formation	R-C=C-R → R-C(=O)-C-R H H H H	aldrin, heptachlor
C=C cleavage	R-CH ₂ -R' → R-CO-R' R-CHOH-R'→R-CO-R' R-C=C-R' → R-COOH+HOOC-R'	carbofuran hydroxydichloro-diphenylmethane aldrin, 3,5-dichloro catechol, chlorinated anilines, chlorinated phenols, 3,4-dihydroxy benzoic acid
C=O cleavage	R-C(=O)-R' → RCOOH	kelevan
C-dehydrogenation	R-CHCl-CHCl-R' → R-CCl=CCl-R'	lindane
N-demethylation	R-N-R' → [R-N-R'] CH ₃ CH ₂ OH	phenylurea herbicides
N-oxidation	R-AH ₂ → R-AH → various products	chlorinated anilines

Table 3. Reduction reactions in microbial pesticide metabolism

Reactions	Chemical formula	Examples
Reduction of double bond	$R-CH=CH-R' \rightarrow R-CH_2-CH_2-R'$	DDMU (=metabolite of DDT)
Reduction of triple bond	$R-C\equiv C-R' \rightarrow R-CH=CH-R'$	buturon
Reduction of NO ₂	$R-NO_2 \rightarrow R-NH_2$	pentachloronitrobenzene, parathion, fenitrothion
Reduction of SO	$R-SO-R' \rightarrow R-S-R'$	phorate sulfoxide
Reduction of S-S	$R-S-S-R' \rightarrow R-SH$	thiram
Dehalogenation	$R-Cl \rightarrow R-H$	DDT, cyclodienes, chlorinated benzenes and phenols, camphechlor, diuron
	$R-Br \rightarrow R-H$	1,2-dibromo-3-chloropropane
Elimination of NO ₂	$R-NO_2 \rightarrow R-H$	pentachloronitrobenzene

Table 4. Hydrolysis reactions in microbial pesticide metabolism

Reactions	Chemical formula	Examples
Ester hydrolysis	$R-COOR' \rightarrow R-COOH$	malathion, kelevan
Sulfer-ester hydrolysis	$R-CH_2-O-\overset{\overset{O}{ }}{S}\cdots OH \rightarrow$ $R-CH_2OH \text{ and/or}$ $OH\cdots\overset{\overset{O}{ }}{S}\cdots OH$	disul
Carbamate hydrolysis	$R-NH-C(=O)-R' \rightarrow$ $R-NH_2 \text{ and/or } HOOCR'$	benomyl, dimethoate, carbaryl, mexacarbate
Nitrile hydrolysis	$R-C\equiv N \rightarrow R-C(=O)NH_2$ $\rightarrow R-COOH$	2,4-dichlorobenzoic acid nitrile, cypermethrin, metabolite of cypermethrin
Epoxide hydrolysis	$\begin{array}{c} \quad \\ -C-C- \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \quad HO \quad OH \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \quad \\ -C-C- \\ \quad \\ HO \quad OH \end{array}$	dieldrin, intermediates of oxidative reactions by mixed function oxidases
Dechlorination	$\begin{array}{c} \\ -C-Cl \\ \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \\ -C-OH \\ \end{array}$	trichloroacetate, 1,2-dibromo-3-chloropropane, chloroallyl alcohols, chlorinated phenols, 4-chlorobenzoic acid

황산 등의 생물체내 성분과 결합하는 conjugation 과정이고, 다른 하나는 극성화된 농약의 분자가 생체내의 물질대사 경로에 들어가 최종적으로 물과 탄산가스에 이르는 무기화과정이다. 이들 대사경로는 생물의 종류에 따라서 상이하나 제 1단계의 극성기 도입과정은 동물, 식물 및 미생물 사이에 거의 비슷한 과정을 거치며 2 단계의 무기화과정은 주로 미생물에 의하여 일어나며 conjugation과정은 식물 및 동물체내에서 주로 일어난다. 그러나 생성된 중간 대사산물 이후의 대사과정과 생성되는 화합물의 형태는 생물의 종류에 따라서 매우 다양하다

(25, 26, 27).

분해에 영향을 미치는 인자

농약의 분해는 약제의 화학구조와 환경요인에 의하여 크게 영향을 받지만, 화학반응에 직접 관여하지 않는 치환기도 반응에 영향을 미치는 경우가 많다. 예를 들면, phenol이 catechol로 전환되는 산화반응은 분자의 van der Waals 반경에 영향을 받으며, 염소화 carbonyl ester의 가수분해는 alkyl group의 길이에 영향을 받는다. 또한, 미생물biomass, 온도, 수분함

Table 5. Isolated enzymes from microorganisms involved in pesticide metabolism

Substrate	Enzyme	Isolated from	References
Carboxin	Aryl acylamidase	<i>Nocardia</i> sp.	(29)
Carbofuran	Hydrolase	<i>Achromobacter</i> sp.	(30)
Chloridazon	Rhodanase	<i>Acinetobacter calcoaceticus</i> <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	(31)
Chloropicrin	Cytochrome P ₄₅₀ cam	<i>Pseudomonas putida</i>	(32)
Chloroprotham	Hydrolase	<i>Pseudomonas striata</i>	(33)
Dalapon	Dehalogenase	<i>Arthrobacter</i> sp.	(34)
Dalapon	Dehalogenase	<i>Rhizobium</i>	(35)
Diazinone	Hydrolase	<i>Pseudomonas</i> sp.	(36)
DDT	Dehalogenase	<i>Aerobacter aerogege</i>	(37)
Fenthion	1,2-dioxygenase	<i>Nocardia</i> sp.	(38)
Karsil	Aryl acylamidase	<i>Penicillium</i> sp.	(39)
Karsil	Aryl acylamidase	<i>Bacillus sphaericus</i>	(40)
Lindane	Dehalogenase	<i>Clostridium recrum</i>	(41)
Linuron	Hydrolase	<i>Bacillus sphaericus</i>	(40, 42)
Malathion	Hydrolase	<i>Trichoderma viride</i> <i>Pseudomonas</i> sp.	(43)
Metobromuron	Hydrolase	<i>Bacillus sphaericus</i> ATCC 12123	(40, 42)
Parathion	Phosphohydrolase	<i>Escherichia coli</i>	(44)
Parathion	Phosphohydrolase	<i>Pseudomonas alcaligenes</i>	(45)
Parathion	Hydrolase	<i>Pseudomonas</i> sp.	(46)
Paration	Hydrolase	<i>Flavobacterium</i> sp. ATCC 29343	(46)
	Phosphotriestrase		
Propanil	Acylamidase	<i>Fusarium solani</i>	(47)
Propanil	Acylamidase	<i>Fusarium oxysporium</i>	(48)
Propanil	Aryl acylamidase	<i>Bacillus sphaericus</i>	(40)
Propham	Aryl acylamidase	<i>Bacillus sphaericus</i>	(40)
Propham	Estrase	<i>Pseudomonas striata</i>	(33)
Pyrazon	Pyrazon dioxygenase	Bacterial strain E	(49)

많은 농약의 미생물분해에 큰 영향을 끼치며 그 외에도 토성, 광물조성, pH 등도 중요한 요인들이며 후자들은 주로 비생물학적 분해에 영향이 크다. 농약의 분자구조와 관련한 분해성은 분자가 클수록, 탄소수 및 환상화합물의 수가 많을수록 분해성이 감소하는 것이 일반적이다. Benzene, phenol, benzoic acid, toluene, aniline과 같은 환상화합물의 치환기의 위치 및 수는 분해성과 밀접한 관계가 있다. NO₂, NH₂, CN group은 방향족화합물의 분해를 감소시키며 COOH, OH, CHO group은 분해를 증가시키는 경향이 있다. 미생물분해에 있어서 가장 문제가 되는 것은 유기염소계 화합물이다. 탄소와 할로겐의 결합은 자연계에는 거의 존재하지 않는 형태이며 수종의 특이한 미생물들을 제외하고는 C-Cl 결합을 절단하는 효소를 가지고 있지 않기 때문에 탈할로겐화 과정은 간단히 일어나지 않으며 염소계화합물과 같이 잔류성이 긴 물질을 난분해성물질(recalcitrant compound)로 분류한다.

농약분해에 관여하는 효소

생물체내에 침입한 농약은 생물체내에서 여러 가지 생화학적 생물산업

변화를 받게 되나 그 대부분은 생물체내에 존재하는 효소의 작용에 의하여 일어난다. 생물체내에는 작용기작이 서로 다른 수많은 종류의 효소가 존재하고 있어 생물체를 구성하는 각종 물질을 합성한다든지 생물체를 유지하는데 필요한 에너지를 만들기 위한 화학반응을 규제하고 있다. 이들 효소 중에는 외부로부터 생물체내에 들어온 이물질들을 화학적으로 변화시켜 무독한 화합물로 변화시키던가 체외로 배설시키기 쉬운 물질로 변화시키는 역할을 한다. 효소에 의한 농약의 변화는 주로 산화, 환원, 가수분해이며, 농약의 종류에 따라서는 생물체내의 당, 아미노산, 황산 등과 결합하여 수용성의 conjugate를 만든 후에 신장에 운반되어 오줌을 통하여 배설된다. 미생물에 의한 농약의 분해 및 대사를 연구한 대부분의 문헌들이 대사(metabolism)라는 표현을 사용하고 있지만 농약의 분해에 관여하는 효소의 역할에 관한 생화학적인 연구는 많이 이루어져 있지 않은 실정이며 분해에 관여하는 것으로 알려진 몇 가지 효소들을 Table 5에 나타내었다. 농약대사에 관여하는 대부분의 효소들은 고등생물체에서 의학의 대사에 관계하는 효소들과 마찬가지로 자연적으로 존재하는 다른 화합물의 변형에도 활

성이 있는 폭넓은 기질특이성을 가진 것이 대부분이다. 그러나 농약은 자연계에 원래 존재하지 않는 화학구조와 원자배열을 가지고 있기 때문에 돌연변이나 DNA 재조합을 통하여 미생물효소의 생성이 유발되는 경우도 있다. Dalaton이나 TCA와 같은 alkanolic acid의 할로겐 치환체 농약들에 있어서 초기 반응을 촉매하는 dehalogonase와 2,4-D나 MCPA와 같은 phenoxyc계 제초제를 분해하는 oxygenase와 같은 효소들은 plasmid에 code되어 있는 것으로 알려져 있다(28).

미생물분해의 분자생물학적 연구

최근 생명공학 기술의 발달과 함께 미생물에 있어서 농약분해의 분자생물학적 연구가 점차로 증가하는 추세에 있다. 미생물이 가지는 농약분해능의 기원과 전파에 plasmid가 중요한 역할을 담당하고 있음이 많은 연구자들에 의해 밝혀지고 있으며(2), 분해효소를 code하는 plasmid에 관한 연구가 급증하고 있다. Dalapon, 2,4-D, bromoxynil, parathion, carbofuran, EPTC 등의 분해에 관여하는 plasmid에 관하여 연구가 이루어지고 있으며, 그 외에 유기인계 화합물 및 N-methyl carbamate계 화합물에 관한 연구도 많이 있다. 직접 농약으로 사용되고 있지는 않지만 benzene, naphthalene, benzoic acid 등의 할로겐 유도체나 PCB와 같은 난분해성물질의 무기화를 code하는 유전자에 관한 연구도 많이 이루어지고 있으며 이 분야는 오염토양의 bioremediation 수단으로서 특히 주목받고 있다.

농약오염토양의 bioremediation

경해층 및 잡초방제를 위하여 살포된 농약은 강우에 의한 유실, 관개, 토양침식 등과 같은 자연적인 요인과 불의의 사고와 같은 인위적인 요인에 의하여 주변환경을 오염시키는 경우가 있다. 자연생태계에서 농약의 무기화가 주로 미생물의 작용에 의하여 이루어진다는 점에 착안하여 분해능을 가진 미생물을 오염된 지역에 투입하여 bioremediation시키려는 시도가 이 추진되고 있으며, 이와 같은 bioremediation 방법은 종래의 물리화학적 방법들에 비하여 간편하고 효과적인 것으로 인정되고 있다. 농약오염토양에서 농약의 분해를 촉진시키기 위하여 미생물 투입을 시도한 것은 1951년 Audus (6)에 의하여 최초로 제안되었으며, Edgehill과 Finn (50)은 PCP 오염토양에 *Arthrobacter*를 접종하여 PCP의 분해속도를 10배 이상 증가시켰으며 분해반감기를 2주에서 1일 이하로 감소시켰고, 그 외에도 DDT, IPC, Swep 등으로 오염된 토양에서 bioremediation을 성공적으로 수행한 결과들이 있다. 또한 오염지역에 당 및 유기영양원을 투입함으로써 2,4-D의 무기화를 증대시키는 효과가 나타났는데, 이는 원래 오염지역에 존재하고 있던 토착 미생물들이 영양분의 공급으로 생육이 증대되었기 때문에 나타난 현상이라고 생각된다. 그러나 *in situ* 조건에서 biore-

mediation을 위하여 투입된 미생물들은 급격한 pH나 온도의 변화에 적응하지 못하여 실패하는 경우가 종종 있으며, 또한 농약의 대사산물이 미생물의 생육을 저해하는 경우도 발생한다. 따라서 bioremediation을 성공적으로 수행하기 위하여서는 적절한 분해균을 선별하여야 할 뿐만아니라 적당한 환경조건을 유지시켜 주어야 한다. 대부분의 효소들은 미생물 세포전체에 비하여 pH, 온도, 염 및 용매의 농도변화 등과 같은 환경적 요인의 변화에 저항하는 능력이 우수하므로 bioremediation에 있어서 세포전체를 이용하지 않고 효소만을 이용하는 방법들이 시도되고 있다(45).

결론

농약과 같은 오염물질들은 환경중으로 유입된 후 생물학적 및 비생물학적 분해과정을 거치게 되는데, 특히 중요한 것은 미생물에 의한 분해이다. 자연계내에는 무수히 많은 종류의 미생물들이 존재하고 있어 유기화합물을 분해시켜 자체의 생활에너지원으로 이용하고 있으며 농약과 같이 본래 자연계내에 존재하지 않은 화합물도 분해하여 이용할 수 있는 능력을 가진 미생물도 적지 않다. 그러나 일부 농약들은 미생물 분해에 대하여 강한 저항성을 가지고 있어서 환경중에서 장기간 잔류하게 된다. 또한 일부의 농약은 중간대사산물로 구조가 변형되지만 할 뿐이며 그 중의 일부는 독성이 더욱 증대되는 경우도 있다. 따라서 농약 및 중간대사산물의 잠재적인 분해 저항성 및 독성을 파악하기 위하여 미생물의 활동과 농약의 분해 및 대사경로에 관련된 기본적인 연구가 중요하다고 볼 수 있다. 이와 같은 기본적인 연구가 이루어지고 나서야 농약 오염 및 중독과 관련된 환경오염문제들을 효과적으로 해결하는 방안들이 보다 더 진전될 수 있을 것으로 생각된다.

참고문헌

1. 정영호, 박영선. 1990. 농약학, 전국농업기술자협회, 선문사, pp.576.
2. 木村眞人 外 12人. 1994. 土壤生化學, 朝倉書店, pp.219.
3. 金澤純. 1992. 農藥の環境化學. 合同出版, pp.305.
4. Alexander, M. 1980. Biodegradation of chemicals of environmental concern. *Science*, **211**, 132-138.
5. Alexander, M. 1985. Biodegradation of organic chemicals. *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 106-111.
6. Audus, L. J. 1951. The biological detoxification of hormone herbicides in soil. *Plant Soil*, **3**, 170-192.
7. Katayama, A., Uchida, S. and Kuwatsuka, S. 1992. Degradation of DDT by white-rot fungi under nutrient-rich conditions. *J. Pesti. Sci.*, **17**, 279-281.
8. Baarschers, W. H., Bharath, A. I., Elvish, J. and Davies, M. 1982. The biodegradation of methoxychlor by *Klebsiella pneu-*

- monia. Can. J. Microbiol.*, **28**, 176-179.
9. Lee, S. J., Katayama, A. and Kimura, M. 1995. Microbial degradation of paraquat sorbed to plant residues. *J. Agric. Food Chem.*, **19**, 291-293.
 10. Imai, Y. and Kuwatsuka, S. 1989. Characteristics of paraquat-degrading microbes. *J. Pestic. Sci.*, **14**, 475-480.
 11. Horvath, R. S. 1971. Cometabolism of herbicide 2,3,6-trichlorobenzoate. *J. Agric. Food Chem.*, **19**, 291-293.
 12. Horvath, R. S. 1970. Microbial cometabolism of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **5**, 537-541.
 13. Horvath, R. S. 1970. Cometabolism of methyl- and chloro-substituted catechols by an *Achromobacter* sp. possessing a new meta-cleaving oxygenase. *Biochem. J.*, **119**, 871-876.
 14. You, I. S. and Bartha, R. 1982. Stimulation of 3,4-dichloroaniline mineralization by aniline. *Appl. Environ. Microbiol.*, **44**, 678-681.
 15. Gibson, D. T., Kock, J. R., Schud, C. L. and Kallo, R. E. 1968. Oxidative degradation of aromatic hydrocarbons by microorganisms. II. Metabolism of halogenated aromatic hydrocarbons. *Biochemistry*, **7**, 3795-3802.
 16. Wang, Y. S., Subba-Rao, R. V. and Alexander, M. 1984. Effect of substrate concentration and organic and inorganic compounds on the occurrence and rate of mineralization and cometabolism. *Appl. Environ. Microbiol.*, **47**, 1195-1200.
 17. Bollag, J. M. and Loll, M. J. 1982. Incorporation of xenobiotics into soil humus. *Experientia*, **39**, 1221-1231.
 18. Chacko, C. I. and Lockwoos, J. L. 1967. Accumulation of DDT and dieldrin by microorganisms. *Can. J. Microbiol.*, **13**, 1123-1126.
 19. Dekoning, H. W. and Mortimer, D. C. 1971. DDT uptake and growth of *Euglena gracilis*. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **6**, 244-248.
 20. Bowes, G. W. 1972. Uptake and metabolism of DDT by marine phytoplankton and its effect on growth and chloroplast electron transport. *Plant Physiol.*, **49**, 172-176.
 21. Kikuchi, R. T., Yasutaniya, T., Takimoto, Y., Yamada, H. and Miyamoto, J. 1984. Accumulation and metabolism of fenitrothion in three species of algae. *J. Pestic. Sci.*, **9**, 331-337.
 22. Plimmer, J. R., Kearney, P. C., Chisaka, H., Yount, J. B. and Klingebiel, U. I. 1970. 1,3-Bis(3,4-dichlorophenyl) triazine from propanil in soils. *J. Agric. Food Chem.*, **18**, 859-861.
 23. Minard, R. D., Russel, S. and Bollag, J.-M. 1977. Chemical transformation of 4-chloroaniline to a atrazene in a bacterial culture medium. *J. Agric. Food Chem.*, **25**, 841-844.
 24. Parr, J. F. and Smith, S. 1976. Degradation of toxaphene in selected anaerobic soil environment. *Soil Sci.*, **121**, 52-57.
 25. Cook, A. M. and Hutter, R. 1982. Ametryne and prometryne as sulfur sources for bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.*, **43**, 781-786.
 26. Liu, S.-Y. and Bollag, J.-M. 1971. Metabolism of carbaryl by a soil fungus. *J. Agric. Food Chem.*, **19**, 487-490.
 27. Giardina, M. C., Giardi, M. T. and Filacchioni, G. 1982. Atrazine metabolism by *Nocardia*: elucidation of initial pathway and synthesis of potential metabolites. *Agric. Biol. Chem.*, **46**, 1439-1445.
 28. Fisher, P. R., Appleton, J. and Pemberton, J. M. 1978. Isolation and characterization of the pesticide-degrading plasmid pJP1 from *Alcaligenes paradoxus*. *J. Bacteriol.*, **135**, 798-804.
 29. Bachofer, R. and Lingens, M. 1983. Degradation of carboxanilide fungicide by a *Nocardia* species. *Physiol Chem.*, **364**, 21-29.
 30. Derbyshire, M. K., Karns, J. S., Kearney, P. C. and Nelson, J. O. 1987. Purification and characterization of an N-methylcarbamate pesticide hydrolyzing enzyme. *J. Agric. Food Chem.*, **35**, 871-878.
 31. Layh, G., Eberspacher, J. and Lingens, F. 1982. Rhodanese in chloridazone-degrading bacteria. *FEMS Microbiol. Lett.*, **15**, 23-26.
 32. Castro, C. E., Wade, R. S. and Belser, N. O. 1985. Biodehalogenation: Reactions of cytochrome P-450 with polyhalomethans. *Biochemistry*, **24**, 204-210.
 33. Kearney, P. C. 1965. Purification and properties of an enzyme responsible for hydrolyzing phenylcarbamates. *J. Agric. Food Chem.*, **13**, 561-564.
 34. Kearney, P. C. and Kellogg, S. T. 1985. Microbial adaptation to pesticides. *Pure Appl. Chem.*, **57**, 389-403.
 35. Berry, E. K. M., Allison, N., Skinner, A. J. and Cooper, R. A. 1979. Degradation of the selective herbicide Dalapon by a soil bacterium. *J. Gen. Microbiol.*, **110**, 39-45.
 36. Barik, S. and Munnecke, D. M. 1982. Enzymatic hydrolysis of concentrated diazinone in soil. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **29**, 235-239.
 37. Wedemeyer, G. 1967. Dehalogenation of 1,1,1-trichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl) ethane by *Aerobacter aerogenes*. *Appl. Microbiol.*, **15**, 569-574.
 38. Rast, H. G., Engelhardt, G., Wallnofer, P. R., Oehlmann, L. and Wagner, K. 1979. Bacterial metabolism of substituted phenols. Oxidation of 3-methyl-4-(methoxythio)phenol by *Nocardia* sp. DSM 43251. *J. Agric. Food Chem.*, **27**, 699-702.
 39. Sharabi, N. E. and Bordeleau, L. M. 1969. Biochemical composition of the herbicide N-(3,4-dichlorophenyl)-2-methylpentanamide and related compounds. *Appl. Microbiol.*, **18**, 369-375.
 40. Engelhardt, G., Wallnofer, P. R. and Plapp, R. 1973. Purification and properties of an aryl acylamidase of *Bacillus sphaericus*, catalyzing the hydrolysis of various phenylamide herbicides and fungicides. *Appl. Microbiol.*, **26**, 709-710.
 41. Munnecke, D. M., Johnson, L. M., Talbot, H. W. and Barik, S. 1983. Microbial metabolism and enzymology of selected pesticides. p.1-31. In Chakrabarty (ed.) Biodegradation and

- Detoxification of Environmental Pollutants. CRC press, Boca Raton.
42. Wallnofer, P. R. and Bader, J. 1970. Degradation of urea herbicides by cell-free extracts of *Bacillus sphaericus*. *Appl. Microbiol.*, **19**, 714-717.
 43. Matsumura, F. and Boush, G. M. 1966. Malathion degradation by *Trichoderma viride* and a *Pseudomonas* species. *Science*, **153**, 1278-1280.
 44. Zech, R. and Wigand, K. D. 1975. Organophosphate-detoxification enzymes in *E. coli*. Gelfiltration and isoelectric focusing of DFPase, paraoxonase and unspecific phosphohydrolases. *Experientia*, **31**, 157-158.
 45. Munnecke, D. M. 1980. Enzymatic detoxification of waste organophosphate pesticides. *J. Agric. Food. Chem.*, **28**, 105-111.
 46. Brown, K. A. 1980. Phosphotriesterases of *Flavobacterium* sp. *Soil Biol. Biochem.*, **12**, 105-112.
 47. Lanzilotta, R. P. and Pramer, D. 1970. Herbicide transformation. II. Studies with an acylamidase of *Fusarium solani*. *Appl. Microbiol.*, **19**, 307-313.
 48. Blake, J. and Kaufman, D. D. 1975. Characterization of acylamide-hydrolyzing enzymes from *Fusarium oxysporum* Schlecht. *Pestic. Biochem. Physiol.*, **5**, 305-313.
 49. Sauber, K., Frohner, C., Rosenberg, G., Ebersspacher, J. and Lingenens, F. 1977. Purification and properties of pyrazon dioxygenase from pyrazon-degrading bacteria. *Eur. J. Biochem.*, **74**, 89-97.
 50. Edgehill, R. U. and Finn, R. K. 1983. Microbial treatment of soil to remove pentachlorophenol. *Appl. Environ. Microbiol.*, **45**, 1122-1125.