

## 물 중에서 일부 농약의 생분해성에 관한 연구

민경진 · 차춘근

계명대학교 공중보건학과

### A Study on the Biodegradability of Some Pesticides in Water

Kyung-Jin Min and Chun-Geun Cha

Department of Public Health, Keimyung University, Taegu 704-701, Korea

**ABSTRACT**—The present study was conducted to investigate biological degradability of phosphamidon and profenofos. In the biodegradation test of two pesticides by the modified river die-away method from May 20 to July 29, 1999, the biodegradation rate was determined in Nakdong (A) and Kumho(B) River. The residual percentages of phosphamidon were 74.9%, 68.8% and 62.7% in control, A and B samples 7 days after application, respectively. Biodegradation constants and half-lives of phosphamidon were 0.0005 and 58.6 days in A, 0.0012 and 23.8 days in B, respectively. The residual percentages of profenofos were 25.1%, 21.9% and 11.9% in control, A and B samples 7 days after application. Biodegradation constants and half-lives of profenofos were 0.0005 and 58.4 days in A, 0.0013 and 21.6 days in B, respectively. The biodegradation rates of phosphamidon and profenofos were higher in the Kumho River(B) than in the Nakdong River(A). The strains of microorganisms for the degradation of phosphamidon and profenofos were identified as *Klebsiella pneumoniae*, *Aeromonas hydrophila* and *Acinetobacter calcoaceticus*, all Gram-negative bacteria. In order to identify biodegrade products, the extracts of cultivates were analyzed by GC/MS. The mass spectra of biodegrade products of phosphamidon were at m/z 153 and 149, those of the profenofos were at m/z 208 and 240, respectively. It was suggested that the biodegrade metabolites of phosphamidon were O, O-dimethyl phosphate (DMP) and N, N-diethylchloroacetamide, those of profenofos were 4-bromo-2-chlorophenol and O-ethyl-S-propyl phosphate.

**Key words** □ Biodegradation, Phosphamidon, Profenofos

농약은 농작물의 병충해 및 잡초방제에 사용되는 필수자재로서 농업생산성을 향상시키는 데 큰 기여를 하고 있다. 그러나, 유기합성 농약의 광범위한 사용은 작물, 토양 및 수계 등에 잔류하여 인간과 생태계에 유해를 가할 수 있으며, 특히 난분해성인 농약들의 경우에는 분해과정이 매우 길어 환경에 축적될 경우 먹이연쇄를 통한 생물농축을 일으키는 원인이 되고 있으며, 비교적 환경 내에서 분해가 빠르다고 알려진 카르바메이트계 농약이나 유기인계 농약들도 사용량의 증가로 인하여 하천, 호소 및 지하수 오염의 우려가 높아지고 있다<sup>1,2)</sup>.

농약은 수중 또는 토양에 존재하는 미생물의 활동에 의하여 무기화<sup>3,4)</sup>, 공역대사<sup>5,6)</sup>, 중합<sup>7)</sup>, 축적<sup>8,10)</sup> 및 비 효소적 구조전환<sup>11,12)</sup> 등을 일으킴으로서 분해가 일어나게 되는데<sup>13)</sup>, 이를 미생물 분해성 또는 생분해성이라 한다. 미생물에 의한 농약의 분해는 농약의 환경 내 순환과정 중에서 농약자체 뿐만 아니라 그 대사 생성물의 생물학적 분해경로를 파악하는데 있어 중요하다<sup>14,16)</sup>.

환경 중에 존재하는 많은 종류의 미생물은 농약 분해능을 가진 것으로 알려져 있으며 *Aerobacter*, *Bacillus*, *Pseudomonas* 등의 호기성 세균류와 *Nocardia*와 같은 방선균, *Aspergillus*와 같은 사상균, 혐기성 세균은 물론 *Chlorella*와 같은 조류도 농약을 분해하는 능력이 있는 것으로 알려져 있다<sup>17)</sup>. 그러나, 국내적으로 농약의 생분해에 대한 연구로 농약의 분해균을 동정하고 그 분해산물을 밝힌 연구는 매우 부진한 실정이다. 저자들은 유기염소계 농약인 chlorothalonil과 카르바메이트계 농약인 BPMC, 유기인계 농약인 dichlorvos와 methidathion의 생분해속도와 반감기를 측정하여 보고한 바 있다<sup>18,19)</sup>.

이 연구에서는 국내에서 사과와 진딧물과 소나무의 솔잎혹파리 방제용으로 이용되고 있는 침투이행성 살충제인 phosphamidon과 여러 가지 작물의 진딧물 방제용 살충제로 사용되는 profenofos 등 2종의 유기인계 농약을 시험농약으로 선정하고<sup>20)</sup>, 일본의 화학물질 심사규제법에서 정한 river die-away법<sup>21)</sup>에 의해 생분해 실험을 수행하여 이들 농약의 생분해 속도와 분해과정에 관여하는 미생물의 확인 및 그 분

† Author to whom correspondence should be addressed.

해산물을 밝힘으로써 농약의 안전성 평가 연구에 도움을 주고자 수행하였다.

## 실험재료 및 방법

### 실험농약

실험농약은 현재 국내에서 사용되는 유기인계 농약인 phosphamidon [2-chloro-2-diethyl carbamoyl-methyl vinyl dimethyl phosphate, 98%, (주)경농]과 profenofos [O-4-bromo-2-chlorophenyl O-ethyl S-propyl phosphorothioate, 98%, (주)경농]를 사용하였다.

### 기기 및 시약

실험농약의 정량분석을 위하여 FPD(flame photometric detector, phosphorus mode)가 장착된 gas chromatograph (Shimadzu, GC-14A)를 사용하였고, 생분해산물의 분자 구조를 확인하기 위해서 Hewlett Packard(HP) 6890 gas chromatograph에 연결된 HP 5972A Mass Selective Detector를 사용하였다. 회전증발농축기(Rikakikai, NE-IS), 진탕배양기(Hwashin, HS-DS45F), pH meter(TOA, HM-20S) 및 그의 실험실에서 사용하는 일반기기를 사용하였다. 사용된 시약은 모두 특급이상의 것을 사용하였고, peptone은 Difco사(미국), anhydrous sodium sulfate는 Junsei사(일본), sodium chloride는 Kanto사(일본), acetone, acetonitrile, ethyl acetate, ethyl ether 및 n-hexane은 Wako사(일본)의 제품을 사용하였다. 탈 이온수로는 MILLI-Q-PLUS (Millipore) 순수제조장치를 이용하여 실험시 제조하여 사용하였다.

### 생분해 실험용수

농약의 생분해율을 비교하고자 오염도에서 차이가 있는 두 지점의 하천수(A지점: BOD < 2 mg/l, B지점: BOD 2~10 mg/l)로 A지점은 낙동강원수(성주대교)이고 B지점은 금호강원수(강창교)를 시료로 채택하였다(Fig. 1). 시료채취는 두 지점에서 1999년 5월 20일, 6월 23일 및 7월 29일에 각각 3회 채수하였다.

### 시료의 수질분석

수온과 pH는 시료채취장소에서 측정하였고 즉시 분석이 가능하지 않은 항목은 멸균된 polypropylene bottle과 DO bottle에 시료를 담아 4°C로 냉장, 실험실로 운반한 후 분석하였다. 시료의 수질분석은 환경부의 수질오염공정시험방법<sup>22)</sup>에 따라 분석하였으며, 음이온계면활성(ABS) 성분은 MBAS(Methylene blue active substance) assay를 이용하여 생성된 청색의 복합체를 클로로포름으로 추출하여 클로로포

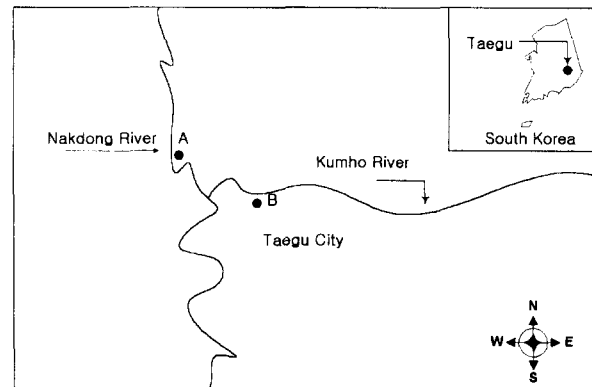


Fig. 1. Sampling position of river water used. (A: Songju bridge B: Gangchang bridge)

름층을 650 nm에서 흡광도를 측정하였다.

### 미생물 분석

미생물 분석은 표준평판법에 따라서 nutrient agar(3g beef-extract, 5g peptone, 15g agar L<sup>-1</sup>, pH 7.0)를 배지로 하여 희석 농도별로 각각 3개의 plate에 25°C 정도의 배지 15 ml와 희석된 시료 1 ml를 넣고 잘 흔들어 섞은 뒤 균희석서 25 ± 0.5°C에서 72 ± 3시간 배양시킨 후 나타난 집락수(colony forming units/ml; CFU ml<sup>-1</sup>)를 계수하였다.

### 수중 농약분해 미생물의 분리 및 동정

균 분리용 배지는 탄소원으로 phosphamidon과 profenofos를 첨가한 MM2 최소배지<sup>23)</sup>의 조성을 다소 변형한 액체배지와 1.5% bacto agar를 첨가한 고체평판배지를 사용하였으며, 그 조성은 Table 1과 같다. 채취한 시료들을 각각 멸균 증류수로 희석하고 10 ml를 취하여 각각의 농약이 함유된 액체최소배지 200 ml에 접종하여 25°C, 120rpm에서 2일간 진탕 배양한 후, 균 분리용 고체 평판배지에 도말하여 25°C에서 2일간 배양하고 평판배지상에 형성된 colony들을 취하여

Table 1. Composition of medium to isolate microorganisms

Components	Concentration
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	0.14%
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0.36%
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.24%
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0.025%
NaCl	0.05%
Distilled water	1 l
pH	7.0

※Phosphamidon (100 mg/l) or profenofos (100 mg/l) as a sole source of carbon and energy were added to isolation medium.

액체최소배지에 접종하여 25°C, 120rpm에서 2일간 배양한 후 다시 고체평판배지에 희석 도말하여 colony들을 분리하였다. 분리한 균주의 분류 및 동정은 Bergey's manual of systemmatic bacteriology<sup>24)</sup>와 API 20E Kit(bioMerieux Co., USA)를 이용하였다.

### 표준용액의 제조 및 검량선의 작성

각 농약의 표준용액 조제와 검량선 작성 및 GC의 분석조건은 위생시험법 주해<sup>25)</sup>와 PAM (Pesticide analytical manual)<sup>26)</sup>에 따랐다. Phosphamidon과 profenofos를 ethyl acetate 10 ml에 녹여 각각 1000 µg/ml 되게 stock solution을 조제한 후 각 단계별로 희석하여 0.5, 1, 5, 10 µg/ml가 되게 표준용액을 조제하였다. 조제된 각 농도별 표준용액을 1 µl 씩 GC에 주입하여 peak 면적법에 의하여 검량선을 작성하였다. 각 농약의 측정을 위한 GC의 분석조건은 Table 2와 같다.

### 생분해 실험조건

농약의 생분해성 시험은 modified river die-away method에 의해 실험농약의 생분해율을 구하였다<sup>13)</sup>. 즉, 멸균된 공전시험관에 하천수(pH 7±0.1)와 0.2% 멸균펩톤수를 1:1로 혼합하여 10 ml를 넣고 농약 표준용액 0.1 ml를 가한 것을 실험군으로 하였다. 대조군으로 미생물 이외의 인자에 의한 농약의 분해를 확인하고자 0.2% 멸균펩톤수와 멸균하천수를 1:1로 혼합한 10 ml에 농약 표준용액 0.1 ml를 가하였다. 멸균펩톤수는 10 g peptone, 5 g sodium chloride, 3.5 g disodium hydrogen phosphate, 1.5g potassium phosphate mono-basic을 멸균수에 녹여 1l되게 조제하였다. 각 군별로 동일 조건의 용액을 3개씩 만들어 120rpm, 25°C, 암실에서 진탕 배양하였다. 시료채취와 분석은 시험개시 0일, 1일, 2일, 3일, 5일 및 7일 후에 실시하였다. 실험농약의 농도는 초기농도를 각각 10ppm 기준으로 하여 조제하였다. 실험농약의 추출과 분석은 시료용액 10 ml중 5 ml를 취하여 n-hexane : ethyl ether(4:1) 5 ml와 염화나트륨 2 g을 가하여 3분간 vortex mixer로 진탕하고 4000 rpm에서 원심분리하여 용매층을 회수하였다. 남은 용액에 다시 n-hexane:ethyl ether(4:1) 5 ml 씩 가하여 추출조작을 3회 반복한 다음 회수액을 합하여 무수 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> column(내경 20 mm, 높이 50 mm)을 통과시켜 탈수하였다. 다시 column을 n-hexane 2 ml로 씻어내어 합하고 이것을 35°C에서 회전증발농축기로 약 0.5 ml되게 농축시킨 후 마지막 최종액은 질소가스를 불어 넣어 건조시켰다. 농축잔류물을 ethyl acetate에 녹여 표준용액과 같은 방법으로 GC-FPD로 분석하였다. 실험농약의 생분해율은 각 실험군 별 3반복의 평균값을 취하여 구하였다.

**Table 2. GC and GC/MS conditions for analysis of pesticides and their metabolites**

Items	GC	GC/MS
Instruments	Shimadzu GC-14A	Hewlett-Packard 6890
GC conditions		
Column	DB-17 capillary 30 m × 0.53 mm (I.D)	HP-5MS capillary 30 m × 0.25 mm (I.D)
Temperature	Col. † 220, 240°C Inj.* 240, 250°C	Col. initial temp. 70°C initial time 3min rate 20/min final temp. 250°C final time 5min Inj. 280°C
Carrier gas	Det. 270°C	
Air	N <sub>2</sub> , 2 ml/min	He, 0.8 ml/min
Hydrogen	60 kPa	-
Type of injection	60 kPa	-
Injection volume	Splitless	Split(1/10)
Detector	1 µl	1 µl
MS conditions	FPD	-
MS		
ionization mode		HP 5972A MSD
Mass range		Electron impact
Electron energy		50~550 m/z 70 eV

† Column temp. phosphamidon (220°C), profenofos (240°C)

\*Injection temp. phosphamidon (240°C), profenofos (250°C)

### 농약의 회수율 측정

10 µg/ml의 phosphamidon과 profenofos 표준용액을 각각 0.5 ml씩 첨가하여 전술한 실험방법에 따라 처리한 후 함량을 구하였으며 이로부터 회수율을 계산하였다.

### 농약의 생분해 반응생성물의 확인 실험

농약의 생분해 반응생성물의 확인을 위해 전술한 실험방법에 의거하여 시료 1l를 조제하여 생분해 실험 후 시료 500 ml를 채취하고 전술한 방법에 따라 n-hexane:ethyl ether(4:1) 100 ml로 2회 추출, 농축하였다. 농축잔류물을 ethyl acetate 1 ml에 녹여 Elizabeth와 James의 방법<sup>27)</sup>에 따라 tetrabutylammonium hydroxide (TBAH) 40 µl를 사용하여 dialkyl phosphate로 유도체화 한 후 GC/MS로 분석하였다. GC/MS의 분석조건은 Table 2와 같다.

## 결과 및 고찰

### 하천수의 수질분석 결과

두 지점의 하천수에 대한 수질분석 결과는 Table 3과 같

**Table 3. Properties of water used for experiment**

Sampling positions	A	B	A	B	A	B
Sampling date	20 May	20 May	23 Jun	23 Jun	29 July	29 July
Water temperature (°C)	20.7	21.8	24.1	26.0	25.7	27.3
pH	7.9	8.0	7.4	8.6	7.9	8.1
Total bacteria(cfu ml <sup>-1</sup> )	9.3 × 10 <sup>3</sup>	3.5 × 10 <sup>4</sup>	8.7 × 10 <sup>3</sup>	5.3 × 10 <sup>4</sup>	4.4 × 10 <sup>3</sup>	1.2 × 10 <sup>4</sup>
DO (mg/l)	7.3	6.8	7.7	6.4	7.8	6.2
BOD (mg/l)	1.6	3.7	1.7	3.3	1.7	3.3
SS (mg/l)	13.2	17.2	8.7	19.6	10.2	17.7
ABS (mg/l)	0.04	0.05	0.04	0.05	0.00	0.02

(A: Songju bridge B: Gangchang bridge)

다. 수질분석 결과로 볼 때 B지점이 A지점보다 수질오염 정도가 높은 것을 알 수 있다. A지점은 대구시의 낙동강 상수원 취수지역에 해당하는 곳으로 BOD값이 1.6~1.7(mg/l)였고, B지점은 금호강 줄기에 해당하는 곳으로 BOD값이 3.3~3.7(mg/l)이었다. 이는 두 지점 하천수의 수질 차이에 따른 농약의 생분해율을 비교하는 데 적합한 채수지역으로 판단되었다. 표준평판법에 의해 측정된 미생물의 집락수는 A지점의 경우  $4.4 \times 10^3 \sim 9.3 \times 10^3$  (CFU ml<sup>-1</sup>) 이었으며, B지점의 경우  $1.2 \times 10^4 \sim 5.3 \times 10^4$  (CFU ml<sup>-1</sup>)으로 A지점과 B지점의 미생물학적 검사결과 종속영양세균은 B지점이 A지점보다 1도(order) 정도 높았다.

### Modified river die-away method에 의한 농약의 생분해 시험 결과

#### 농약의 회수율

실험조건에서 phosphamidon과 profenofos의 회수율은 각각  $93.5 \pm 1.5$ 와  $95.1 \pm 1.7\%$ 로 농약의 함량을 분석하는데 적합한 방법인 것으로 판단되었다.

#### Phosphamidon의 생분해도

Modified river die-away method에 의해 낙동강(A)과 금호강(B)의 물에서 실험한 phosphamidon의 잔류량은 Fig. 2와 같다. 배양 7일 경과 후 처리량 대비 잔류량은 대조군에서 74.9%, A 실험군에서는 68.8%, B 실험군에서는 62.7%가 잔류하였으며 수질오염이 심한 B지점이 A지점보다 생분해도가 높게 나타났다. Phosphamidon의 생분해속도상수와 반감기는 A에서 0.0005 및 58.6일이었고, B에서 0.0012 및 23.8일로 측정되었다.

#### Profenofos의 생분해도

Profenofos의 시험 결과는 Fig. 3과 같다. 배양 7일 경과 후 처리량 대비 잔류량은 대조군에서 25.1%, A에서는 21.9%, B에서는 11.9%가 잔류하였으며 수질오염이 심한 B

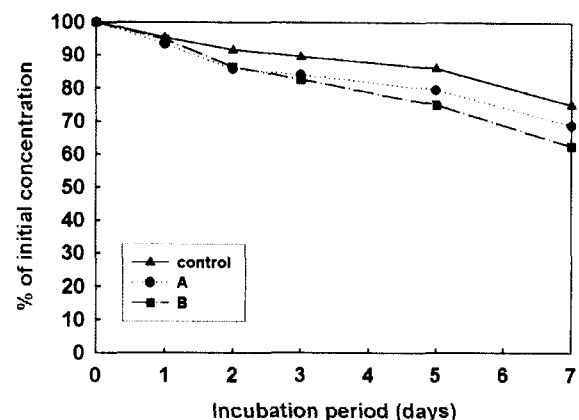


Fig. 2. Residue of phosphamidon by incubation period in water A and B.

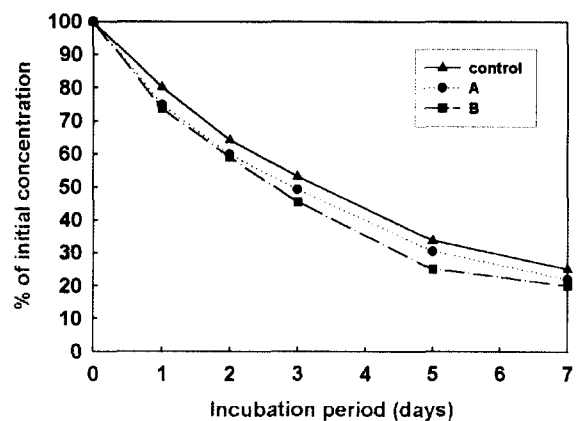


Fig. 3. Residue of profenofos by incubation in water A and B.

지점이 A지점보다 생분해도가 높게 나타났다. Profenofos의 생분해속도상수와 반감기는 A에서 0.0005 및 58.4일이었고, B에서 0.0013 및 21.6일로 측정되었다.

Phosphamidon과 profenofos의 생분해는 배양시간이 경과할수록, 수질오염이 높을수록 생분해율이 높았다. 수질오염

이 높은 지역일수록 생분해율이 높은 것은 Fushiwaki와 Urano의 연구<sup>28)</sup>와 北森 成治 등의 연구<sup>21)</sup> 및 Nishihara 등의 연구<sup>29)</sup>와 같은 결과로서 수질오염물질 및 종속영양세균수의 차이가 영향을 미치는 것으로 추정된다. 또한 두 가지 농약의 대조군에서 분해율이 민둥이 보고<sup>30)</sup>한 가수분해 결과와 큰 차이가 없고, A와 B지점의 생분해가 그다지 높은 분해율을 나타내지 않은 점으로 미루어 볼 때 두 가지 농약의 분해는 가수분해에 의한 영향을 더 크게 받을 것으로 생각된다.

**농약분해 미생물**

채취한 하천수에서 phosphamidon과 profenofos의 분해능을 가진 균주를 분리하고 형태적, 생리적 및 생화학적 특성들을 종합하여 동정한 결과 두 가지 농약에서 모두 3종의 같은 분해균주인 *Acinetobacter calcoaceticus*, *Aeromonas hydrophila*, *Klebsiella pneumoniae*임이 확인되었다. *Acinetobacter calcoaceticus*는 직선형이고 비활동성인 그람 음성 간균이며, *Aeromonas hydrophila*는 타원형이고 활동성인 그람 음성 간균이며, *Klebsiella pneumoniae*는 직선형이고 활동성인 그람 음성 간균이다. 이들 균주의 생화학적 특징은 Table 4와 같다. *Acinetobacter calcoaceticus*는 citrate, glucose, melibiose 및 arabinose를 이용하였으며, oxidase 반응은 음성이었다. *Aeromonas hydrophila*는 arginine, indole, gelatine 등을 이용하였으며, oxidase 반응은 양성이었다. *Klebsiella pneumoniae*는 urea, voges proskauer 등을 이용하였으며, oxidase 반응은 음성이었다.

농약의 생분해에 관한 연구는 주로 잔류성이 높은 유기염소계 농약에 대해서 많이 이루어져 왔고, 유기인계 농약에 대해서는 분해가 용이하여 잔류성이 낮은 이유 때문에 상대적으로 소홀하게 다루어졌다. 그러나, 유기인계 농약도 사용량의 증가로 지하수 및 하천수에 오랫동안 잔류하는 경우와 토양조건에 따라서는 매우 오랫동안 잔류하기도 한다. 특히, 유기인계 농약에 대한 대표적인 분해균으로 알려진 것은 parathion, malathion, diazinon, disulfoton 및 phorate등을 분해하는 *Pseudomonas* sp.와 같은 호기성 세균과 *Nocardia* sp.와 같은 방선균 등 일부에 국한되어 있다<sup>13)</sup>. 국내적으로는 유기인계 농약의 분해균에 관한 연구로는 박병준 등<sup>17)</sup>이 남한강과 금강에서 채취한 강물시료에서 iprobenfos를 비롯한 3종의 농약분해균으로 *Pseudomonas putida* type A1, *Acaligenes xylosoxydans* ss den/pie, *Klebsiella planticola/ornitintlytica*를 동정하였고, 강양미 등<sup>31)</sup>이 phosphamidon의 분해세균으로 토양에서 분리한 *Capnocytophaga gingivalis*의 생분해능을 보고한 연구가 있다. 농약의 분해세균의 분리동정에 대한 연구는 이들 농약성분을 신속히 분해시킬 수 있

**Table 4. Biochemical characteristics of *Acinetobacter calcoaceticus*, *Aeromonas hydrophila* and *Klebsiella pneumoniae* isolated from test water\***

Characteristics	<i>Acinetobacter calcoaceticus</i>	<i>Aeromonas hydrophila</i>	<i>Klebsiella pneumoniae</i>
ONPG <sup>†</sup>	-	+	+
Arginine	-	+	-
Lysine	-	-	-
Omithine	-	-	-
Citrate	+	+	-
H <sub>2</sub> S production	-	-	-
Urea	-	-	+
Tryptophan deaminase	-	-	-
Indole	-	+	-
Voges proskauer	-	-	+
Gelatine	-	+	-
Glucose	+	+	+
Mannitol	-	+	+
Inositol	-	-	+
Sorbitol	-	-	+
Rhamnose	-	+	+
Saccharose	-	+	+
Melibiose	+	-	+
Amygdaline	-	+	+
Arabinose	+	+	+
Oxidase	-	+	-

<sup>†</sup>ONPG: O-Nitrophenyl-β-D-Glactopyranosid

-: negative +:positive

\*Water sampled point A and B(A:Songju bridge, B:Gangchang bridge)

는 우수한 균주를 선별하는 기초자료로서 그 의의가 크다고 생각된다.

**농약의 생분해 생성물**

Phosphamidon의 생분해 실험 후 분해생성물을 확인하기 위해 GC/MS로 분석한 total ion chromatogram은 Fig. 4와 같다. 생분해 실험 후 분해생성물은 각각 7.8분과 11.3분에서 같은 peak를 확인할 수 있었다. Fig. 4의 각 실험별 peak 1은 m/z=153으로 O, O-dimethyl phosphate (DMP)로 추정되며, 그 mass spectrum 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Peak 2는 m/z=149로 mass spectrum은 Fig. 5와 같고, N, N-diethyl-chloroacetamide로 추정된다.

Profenofos의 생분해 실험 후 분해생성물을 확인하기 위해 GC/MS로 분석한 total ion chromatogram은 Fig. 6과 같다. 생분해 실험 후 분해생성물은 각각 9.5분과 16.1분에서 같은 peak를 확인할 수 있었다. Fig. 6의 각 실험별 peak 1은 m/z=208로 mass spectrum은 Fig. 7과 같고 4-bromo 2-chloro

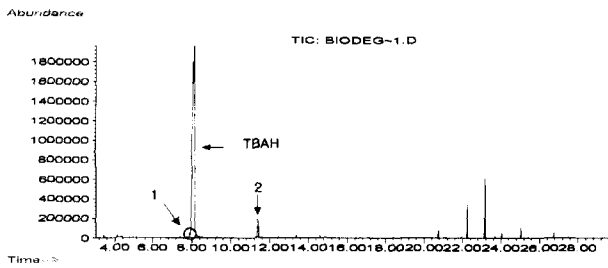


Fig. 4. Total ion chromatograms of degradation products of phosphamidon.

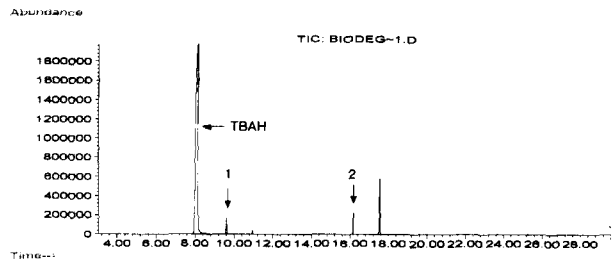
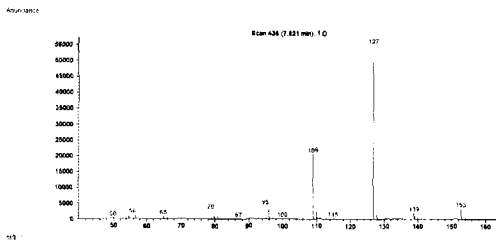
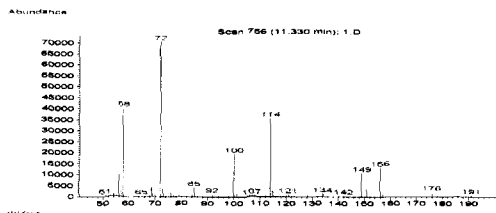


Fig. 6. Total ion chromatograms of degradation products of profenofos.



(peak 1)



(peak 2)

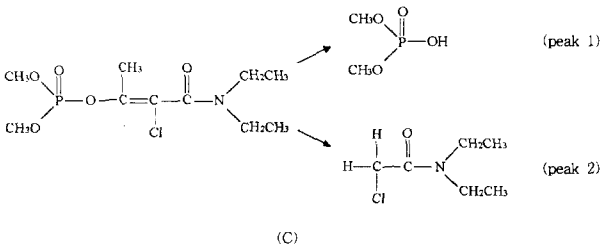
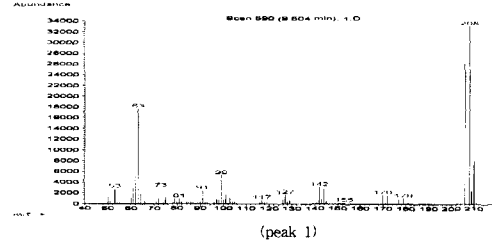
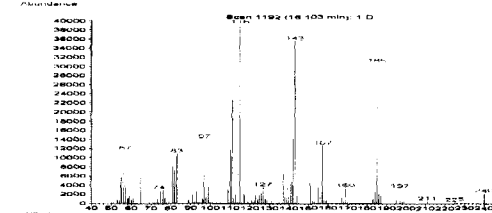


Fig. 5. Mass spectra of (peak 1) and (peak 2) of degradation products of phosphamidon and their proposed chemical structure(C).



(peak 1)



(peak 2)

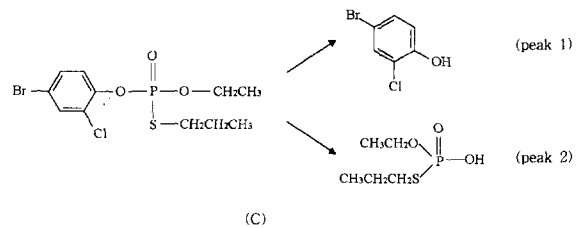


Fig. 7. Mass spectra of (peak1) and (peak2) of degradation products of profenofos and their proposed chemical structure(C).

phenol로 추정되며, peak 2는  $m/z=240$ 으로 mass spectrum은 Fig. 7과 같고 *O*-ethyl *S*-propyl phosphate로 추정된다. 이상의 결과에서 phosphamidon과 profenofos와 같은 유기인계 농약의 생분해 생성물들은 주로 dialkyl phosphate로 확인되었다.

농약의 분해산물에 대한 연구는 모화합물 자체의 독성 뿐만 아니라 환경중에서 중간대사산물 및 최종분해생성물의 독성이 더 강하여 작물이나 가축 또는 사람에게 해를 끼치거나 발암성을 갖는 예도 많기 때문에 농약이 환경중에 살포

된 후 분해과정 및 그 분해산물의 독성을 파악하는 것은 매우 중요하다.

### 감사의 글

본 연구는 1999년도 계명대학교 교무처 연구지원팀에서 지급한 부설연구소 연구비로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

## 국문요약

Modified river die-away 법으로 1999년 5월 20일부터 7월 29일 까지 낙동강(A)과 금호강(B)에서 채수한 강물로 phosphamidon과 profenofos의 생분해 시험을 한 결과는 다음과 같다. Phosphamidon의 경우 배양 7일 경과 후 최초 처리량 대비 잔류량은 대조군에서 74.9%, A 실험군에서는 68.8%, B 실험군에서는 62.7%가 잔류하였으며, profenofos의 경우 배양 7일 경과 후 대조군에서 25.1%, A 실험군에서는 21.9%, B 실험군에서는 11.9%가 잔류하였다. Phosphamidon과 profenofos의 생분해는 배양시간이 경과할수록 수질오염이 높을수록 생분해율이 높았다. 채취한 하천수에서 phosphamidon과 profenofos의 분해균주는 모두 그람 음성균으로 *Klebsiella pneumoniae*, *Aeromonas hydrophila* 및 *Acinetobacter calcoaceticus*의 3종임이 확인되었다. 생분해에 의한 분해산물을 확인하고자 GC/MS분석을 한 결과 phosphamidon의 분해생성물은 m/z=153의 O, O-dimethyl phosphate(DMP)와 m/z=149의 N, N-diethylchloro acetamide로 추정된다. Profenofos의 분해생성물은 m/z=208로 4-bromo 2-chloro phenol과 m/z=240으로 O-ethyl S-propyl phosphate로 추정된다.

## 참고문헌

- Burkart, M.R. and Kolpin, D.W.: Hydrologic and land-use factor associated with herbicides and nitrate in near-surface aquifers. *J. Environ. Qual.*, **22**, 646-651 (1993).
- Pereira, W.E. and Hostettler, F.D.: Nonpoint source contamination of the Mississippi river and its tributaries by herbicides. *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 1542-1547 (1993).
- Katayama, A., Uchida, S. and Kuwatsuka, S.: Degradation of DDT by white-rot fungi under nutrient-rich condition. *J. Pestic. Sci.*, **17**, 279-281 (1992).
- Lee, S.J., Katayama, A. and Kimura, M.: Microbial degradation of paraquat sorbed to plant residues. *J. Agric. Food Chem.*, **19**, 291-293 (1995).
- Horvath, R.S.: Cometabolism of methyl- and chloro-substituted catechols by an *Achromobacter* sp. possessing a new meta-cleaving oxygenase. *Biochem. J.*, **119**, 871- 876 (1971).
- Alexander, M.: Biodegradation of organic chemicals. *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 106-111 (1985).
- Bollag, J.M. and Loll, M.J.: Incorporation of xenobiotics in to soil humus. *Experientia*, **39**, 1221-1231 (1982).
- Chacko, C.I. and Lockwoods, J.L.: Accumulation of DDT and dieldrin by microorganisms. *Can. J. Microbiol.*, **13**, 1123-1126 (1967).
- Dekoning, H.W. and Mortimer, D.C.: DDT uptake and growth of *Euglena gracilis*. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **6**, 244-248 (1971).
- Bowes, G.W.: Uptake and metabolism of DDT by marine phytoplankton and its effect on growth and chloroplast electron transport. *Plant Physiol.*, **49**, 172-176 (1972).
- Plimmer, J.R., Kearney, P.C., Chisaka, H., Yount, J.B. and Klingebiel, U.I.: 1, 3-Bis(3, 4-dichlorophenyl)triazine from propanil in soil. *J. Agric. Food Chem.*, **19**, 859-861 (1970).
- Parr, J.F. and Smith, S.: Degradation of toxaphene in selected anaerobic soil environment. *Soil Sci.*, **121**, 52-57 (1976).
- 이석준, 오희목: 환경중 미생물에 의한 농약의 분해 및 대사. *생물산업*, **10**, 7-15 (1997).
- Liu, S.Y. and Bollag, J.M.: Metabolism of carbaryl by a soil fungus. *J. Agric. Food Chem.*, **19**, 487-490 (1971).
- Cook, A.M. and Hutter, R.: Ametryne and prometryne as sulfur sources for bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.*, **43**, 781-786 (1982).
- Giardina, M.C., Giardi, M.T. and Filacchioni, G.: Atrazine metabolism by *Nocardia*: elucidation of initial pathway and synthesis of potential metabolites. *Agric. Biol. Chem.*, **46**, 1439-1445 (1982).
- 박병준, 최주현, 이병무, 임건재, 김찬섭, 박경훈: 몇가지 수중환경요인에 의한 iprobenfos, isoprothiolane 및 diazinon의 분해속도. *한국농약과학회지*, **2**, 39-44 (1998).
- 민경진, 차춘근: BPMC와 chlorothalonil의 생분해율의 측정. *한국식품위생안전성학회지*, **14**, 249-254 (1999).
- 민경진, 차춘근: Dichlorvos와 methidathion의 생분해율의 측정. *한국환경위생학회지*, **25**, 36-43 (1999).
- 농약공업협회: 99' 농약사용지침서. 농약공업협회 (1999).
- 北森 成治, 石黑 靖尚, 大野 健治, 鳥羽 峰樹, 田中 義人, 近 紘之: 農藥の水環境における分解に及ぼす物理化學的・生物學的因子的影響. *用水と廢水*, **34**, 477-484 (1992).
- 환경부: 수질오염공정시험방법, 환경부 (1995).
- 박춘호, 김용기, 오평수: 방향족 화합물이 함유된 폐수의 생물학 처리. *산업미생물학회지*, **19**, 631-636 (1991).
- Krieg, N.R. and Holt, J.G.: *Bergey's manual of systematic bacteriology*, Baltimore/ London, Williams WILKINS (1984).
- 日本藥學會編: 衛生試驗法注解, 金原出版社 (1986).
- USFDA: Pesticide analytical manual, USFDA (1991).
- Elizabeth, R.R. and James, N.S.: Gas chromatographic determination of organophosphorus insecticides and their dialkyl phosphate metabolites in liver and kidney samples. *J. Agric. Food Chem.*, **41**, 416-422 (1993).
- Fusiwaki, Y. and Urano, K.: Biodegradation test of herbicide CNP in river water and sediment using the modified river die-

- away method. *Wat. Res.*, **22**, 1137-1142 (1988).
29. Nishihara, T., Hasebe, S., Nishikawa and Kondo. M.: Biodegradation of aniline, anthracene, chlornitrophen, fenitrohon and linear alkylbenzene sulphonate in pond water. *J. Appl. Microbiol.*, **82**, 441-447 (1997).
30. 민경진, 하영득, 서설, 차춘근, 박장우, 이승근: Phosphamidon과 profenofos의 가수분해속도 상수의 측정, 한국식품위생안전성 학회지, **15**, 144-150 (2000).
31. 강양미, 허성남, 안태석, 송홍규: Phosphamidon 분해세균의 분리동정 및 생분해능. 한국미생물학회지, **35**, 61-64 (1999).