

Dichlorvos와 methidathion의 생분해율의 측정

민경진 · 차춘근

계명대학교 자연과학대학 공중보건학과

Determination of Biodegradation Rate on Dichlorvos and Methidathion

Kyung Jin Min and Chun Geun Cha

Department of Public Health, College of Natural Science, Keimyung University

ABSTRACT

The present study was performed to investigate biodegradation rate of dichlorvos and methidathion. In the biodegradation test of two pesticides by the modified river die-away method from June 17 to August 22, 1998, the biodegradation rate constants and half-life were determined in Nakdong(A) and Kumho River(B). Biodegradation rate of dichlorvos was 4.51% in A sampling point, 6.88% in B sampling point after 7 days. Biodegradation rate constants and half-life of dichlorvos were 0.0066 and 105 days in A sampling point, 0.0102 and 67.9 days in B sampling point, respectively. Biodegradation rate of methidathion was 23% in A sampling point, 36% in B sampling point after 7 days. Biodegradation rate constants and half-life of methidathion were 0.0377 and 18.4 days in A sampling point, 0.0641 and 10.8 days in B sampling point, respectively. Biodegradation rate of methidathion was faster than that of dichlorvos. This suggested that the difference in biodegradation of pesticides was due to difference in the water quality and standard plate counts in the Nakdong and Kumho Rivers. The result of correlation analysis between biodegradation rate constants of the pesticides and water quality(DO, BOD, SS, ABS, NH₃-N, and NO₃-N) showed significant correlation with BOD, SS and NH₃-N at the 5% significant level. A significant linear equation was obtained from regression analysis at the 5% significant level, whereas, dependent variables were BOD, SS and NH₃-N, and the biodegradation rate constant was independent variable. It is suggested that dichlorvos will be mainly degraded by hydrolysis, and for methidathion was both hydrolysis and biodegradation. A significant QSAR equation was obtained from regression analysis at the 10% significant level, whereas, dependent variable is biodegradation rate constants of BPMC, chlorothalonil, dichlorvos and methidathion, vapor pressures, partition coefficients and water solubilities of the pesticides are independent variables. Also, a significant linear equation was obtained from regression analysis at the 1% significant level, whereas, dependent variable is biodegradation rate constants of BPMC, chlorothalonil, dichlorvos and methidathion, hydrolysis rate constants of the pesticides are independent variables. It is suggested that the pesticides will be degraded by main degradation factor when the pesticides was affected both hydrolysis and biodegradation.

Keywords : Biodegradation, Dichlorvos, Methidathion

I. 서 론

선진국에서는 농약으로 인한 인체 및 환경에 미치는 유해성을 평가하여 피해를 사전에 최소화하려는 체계적인 노력으로 환경독성학적인 접근이 다각적으로 시도되고 있다.¹⁾ 이 중 생태계에 유입된 농약의 잔류 및 분해 그리고 이의 메커니즘을 규명하는 연구로서 미생물에 의한 농약의 분해 연구는 농약의 안전성 평가에 있어 중요하다.²⁾

농약의 생분해는 농약이 환경에 노출된 후 무생물학적 분해 이외의 미생물에 의한 분해를 말한다. 농약의

생분해는 일반적으로 환경미생물에 의해 농약이 보다 단순한 구조의 물질로 분해되는 과정이라 할 수 있다. 이러한 생분해는 수중 또는 토양에 존재하는 미생물의 활동에 의하여 무기화,³⁻⁶⁾ 공역대사,^{7,8)} 중합,⁹⁾ 축적¹⁰⁻¹²⁾ 및 비 효소적 구조전환^{13,14)} 등을 일으킴으로서 분해가 일어나게 된다.¹⁵⁾ 이러한 농약의 환경내 순환과정 중에서 농약자체 뿐만 아니라 그 대사 생성물의 생물학적 분해경로를 파악하는데 있어 생분해 시험은 중요하다.¹⁶⁻¹⁸⁾ 미생물에 의한 농약의 생분해 시험은 농약의 농도, 독성, 반응시간 또는 미생물 수 등에 따라 크게 좌우되어 분석 대상물질 또는 시험목적에 따라 시험방

법이 다양하다.^{18,19)} 일반적으로 생분해는 분해의 정도에 따라 일차적 생분해(primary biodegradation), 환경적으로 허용되는 생분해(environmentally acceptable biodegradation) 및 궁극적 생분해(ultimate biodegradation)로 분류된다.²⁰⁾ 우리나라의 생분해시험법은 1998년에 유해 화학물질 관리법에 따라 환경내 동태와 관련된 안전성 평가시험으로 미생물 및 생물농축성 시험분야의 미생물 시험법이 1998년에 비로소 마련되었다.²¹⁾ 이로 인해 국내적으로 농약의 생분해에 대한 연구는 현재까지 찾아보기가 매우 어렵다. 특히 농약이 환경에 살포된 후 우리나라의 경우 하천의 길이가 짧은 편이어서 하수처리시설을 거치지 않고 직접 강이나 바다로 유입되는 현실을 감안할 때 실제 자연환경에서 농약의 생분해를 평가하는 것은 매우 중요하다.

최근 일본에서는 Fushiwaki와 Urano의 연구,²²⁾ 北森 成治 등의 연구,²³⁾ Nishihara 등의 연구²⁴⁾에 의하면 실제 자연환경에서 농약의 생분해를 관찰하는 modified river die-away법이 최근 수행되었으며 이는 gas chromatograph를 이용하여 농약의 잔류량을 조사함으로써 농약의 측정신뢰도를 높인 실험법이라 할 수 있다.

이 연구는 국내에서 많이 사용되고 있는 살충제 중 dichlorvos와 methidathion을 선정하여 환경중에서 농약의 생분해 속도를 측정하였다. 실험방법에 있어서도 일본의 화학물질 심사규제법에 의한 river die-away법에 의해 생분해 실험을 수행함으로써 국내적으로 농약의 안전성에 대한 생분해 기초 자료를 생산하고 연구기반 조성에 도움을 주고자 시도되었다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

1) 기기 및 시약

실험에 사용한 기기로는 gas chromatograph(Shimadzu, GC-14A), 진탕배양기(Hwashin, HS-DS45F), 회전중발농축기(Rikakikai, NE-IS), pH meter(TOA, HM-20S), 화학전칭(Chyo, JL-180) 및 그 외 실험실에서 사용하는 일반기기를 사용하였다. 사용된 시약으로 peptone은 Difco사(미국), anhydrous sodium sulfate는 Junsei사(일본), sodium chloride는 Kanto사(일본), acetone, acetonitrile, ethyl acetate, ethyl ether 및 n-hexane은 Wako사(일본)에서 구입하여 사용하였다. 탈 이온수로는 MILLI-Q-PLUS(Millipore) 순수제조장치를 이용하여 실험시 제조하여 사용하였다.

2) 실험농약

실험농약은 현재 국내에서 시판되는 유기인계 농약인

dichlorvos [DDVP, 2, 2-dichloroethenyl dimethyl phosphate, 98%, (주)경농]와 methidathion [S-2, 3-dihydro-5-methoxy-2-oxo-1, 3, 4-thiadiazol-3-ylmethyl O, O-dimethyl phosphorodithioate, 99%, (주)경농]을 사용하였다

2. 실험방법

1) 시료채취장소

하천수의 차이에 의한 농약의 생분해율을 비교하고자 환경기준의 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).

2) 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 환경부 고시 수질오염공정시험법 수질편²⁵⁾에 따라 분석하였으며 영양염류의 분석은 0.45 μm의 membrane filter로 여과된 시료를 사용하였다. 용존산소 농도 측정은 Winklerazide 변법을 사용하였고, 부유물질량은 GF/C filter에 여과된 물질을 함량으로 건조하여 측정하였다.

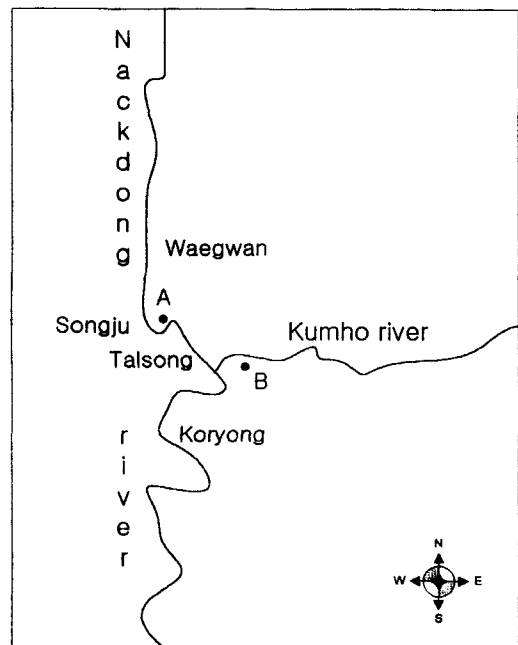


Fig. 1. Location of sampling points. (A: Songju bridge B: Gangchang bridge).

영양염류로서 암모니아성 질소($\text{NH}_3\text{-N}$)는 sodium hypochlorite solution (10%) 및 phenol로 반응시켜 생성된 indophenol을 630 nm에서 흡광도를 측정하였고, 질산성 질소($\text{NO}_3\text{-N}$)는 sodium salicylate로 nitrosalicylic acid를 생성시킨 후 410 nm에서 흡광도를 측정하였다. 음이온계면활성(ABS) 성분은 MBAS(Methylene blue active substance) assay를 이용하여 생성된 청색의 복합체를 클로로포름으로 추출하여 클로로포름층을 650 nm에서 흡광도를 측정하였다.

3) 미생물학적 분석

미생물학 분석은 standard plate counts를 표준평판법에 의해 측정하였으며 nutrient agar(3g beef-extract, 5g peptone, 15g agar L^{-1} , pH 7.0)를 배지로 하여 희석 농도별로 각각 3개의 plate에 25°C 정도로 식힌 15 ml 정도의 배지와 희석된 시료 1 ml를 넣고 잘 흔들어 섞은 뒤 균서서 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 에서 72 ± 3 시간 배양시킨 후 나타난 집락수(colony forming units/ml; CFU ml^{-1})를 계수하였다.

4) 표준용액의 제조 및 검량선의 작성

각 농약의 표준용액 조제와 검량선 작성 및 GC의 조건은 위생시험법 주해²⁶⁾와 PAM(Pesticide analytical manual)²⁷⁾에 따랐다. 즉 dichlorvos 및 methidathion을 ethyl acetate 10 ml에 녹여 각각 1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 되게 stock solution을 조제한 후 각 단계별로 희석하여 0.5, 1, 5, 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 가 되게 표준용액을 조제하였다. 조제된 각 농도별 표준용액을 1 μl 씩 GC에 주입하여 peak 면적법에 의하여 검량선을 작성하였다. 각 농약의 측정을 위한 GC의 분석조건은 Shimadzu사 제품(모델 GC-14A)에 칼럼은 DB-17(30 m \times 0.53 mm) capillary column을 사용하였다. GC 오븐의 온도는 dichlorvos는 175°C, methidathion은 275°C에서 등온분석하였으며, 검출기는 FPD를 사용하였고 그 외의 조건은 민등의 방법²⁸⁾에 따랐다. 각 검량선은 GC-14A에 부착된 CR-6A Recorder에 내장된 BASIC applied program을 이용하여 다단계 표준샘플을 통한 직선검량선인 least-square method를 사용하여 정량을 행하였다.

5) 생분해 실험조건

농약의 생분해성 시험은 modified river die-away method에 의해 실험농약의 생분해율을 구하였다.²²⁻²⁴⁾ 즉, 멸균된 공전시험관에 하천수와 pH 7 ± 0.1 의 0.2% 멸균펩톤수를 1:1로 혼합한 것 10 ml를 넣고 농약 표준용액 0.1 ml를 가한 것을 실험군으로 하였다. 대조군으로 미생물 이외의 인자에 의한 농약의 분해를 확인하고자 0.2% 멸균펩톤수 10 ml에 농약 표준용액 0.1 ml를 가하였다. 멸균펩톤수는 10g peptone, 5g sodium

chloride, 3.5g disodium hydrogen phosphate, 1.5g potassium phosphate monobasic을 멸균수에 녹여 1되게 조제하였다. 각 군의 동일조건용액을 3개씩 제조하여 120 rpm, 25°C, 암실에서 진탕 배양하였다.

시료채취와 분석은 시험개시시 0일, 1일, 2일, 3일, 5일 및 7일 후에 실시하였다. 실험농약의 농도는 초기농도를 각각 1 ppm 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 mixing 한 후 4000 rpm에서 원심분리하여 추출한 후 재차 n-hexane : ethyl ether(4:1) 5 ml로 3회 추출 후 추출액을 합하여 무수 Na_2SO_4 column(내경 20 mm, 높이 50 mm)을 통과시켜 탈수하였다. 다시 column을 n-hexane 2 ml로 씻어내고 이것을 35°C에서 회전증발농축기로 약 0.5 ml되게 농축시킨 후 마지막 최종액은 질소가스를 불어 넣어 건조시켰다. 농축잔류물을 ethyl acetate에 녹여 표준용액과 같은 방법으로 시료를 제조한 후 GC-FPD로 분석을 행하였다. 각 실험설계된 조건을 3회 시행한 각 실험군별 실험결과의 평균을 취하여 얻어진 값으로 실험농약의 생분해율을 구하였다.

6) 농약의 회수율 측정

시료실험군에 dichlorvos와 methidathion 표준용액 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 를 각각 0.5 ml씩 첨가하여 전술한 실험방법에 따라 dichlorvos와 methidathion의 함량을 구하였으며 이로부터 회수율을 계산하였다.

7) 통계자료분석

실험결과에서 나타난 자료의 통계처리는 SAS/PC (Version 6.12)를 이용하여 각 실험설계된 조건을 3회 시행한 각 실험군 별 실험결과의 평균을 취하여 얻어진 값으로 dichlorvos와 methidathion의 생분해율을 구하였다. 또한, 생분해율에 영향을 미치는 상관성이 높은 수질환경기준의 변수 및 이들 농약의 물리화학적 성질과 생분해율과의 관계식을 회귀분석을 통하여 구하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 하천수의 수질분석 결과

두 지점의 하천수에 대한 수질분석은 Table 1과 같다. A지점은 낙동강원수(성주대교)이며 B지점은 금호강원수(강창교)이다. 두 지점에서 시료채취는 1998년 6월 17일, 7월 1일 및 7월 22일에 각각 3회 채수하였다. BOD와 SS, 암모니아성 질소 및 질산성 질소 등의 수질분석 결과로 볼 때 B지점이 A지점보다 수질오염

Table 1. Analysis of water quality of two water samples

| Sampling points | A | B | A | B | A | B |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|
| Sampling date | 17 Jun | 17 Jun | 1 July | 1 July | 22 July | 22 July |
| Water temperature(°C) | 23.5 | 22.7 | 24.5 | 25.2 | 24.5 | 26.4 |
| pH | 6.5 | 8.0 | 7.3 | 7.3 | 7.3 | 7.7 |
| DO(mg/l) | 6.3 | 8.2 | 7.4 | 7.6 | 8.4 | 8.3 |
| BOD(mg/l) | 1.3 | 3.5 | 1.6 | 5.4 | 1.7 | 6.4 |
| SS(mg/l) | 3.8 | 38.5 | 15.7 | 23.1 | 26.8 | 68.9 |
| ABS(mg/l) | 0.05 | 0.08 | 0.04 | 0.07 | 0.02 | 0.06 |
| NH ₃ -N(mg/l) | 0.06 | 0.50 | 0.08 | 0.54 | 0.07 | 0.53 |
| NO ₃ -N(mg/l) | 0.84 | 1.35 | 2.56 | 4.98 | 1.52 | 4.67 |

(A: Songju bridge B: Gangchang bridge).

Table 2. Standard plate counts in sampling points

| Sampling date | Sampling points | Standard plate counts (CFU ml ⁻¹) |
|---------------|-------------------|---|
| 17/06/1998 | A(Nackdong river) | 2.7 × 10 ³ |
| 17/06/1998 | B(Kumho river) | 5.1 × 10 ⁴ |
| 01/07/1998 | A(Nackdong river) | 3.2 × 10 ³ |
| 01/07/1998 | B(Kumho river) | 5.8 × 10 ⁴ |
| 22/07/1998 | A(Nackdong river) | 3.7 × 10 ³ |
| 22/07/1998 | B(Kumho river) | 6.5 × 10 ⁴ |

정도가 높은 것을 알 수 있다. A지점은 대구시의 낙동강 상수원 취수지역에 해당하는 곳으로 BOD값이 1.3~1.7(mg/l)였고, B지점은 금호강 줄기에 해당하는 곳으로 BOD값이 3.5~6.4(mg/l)였다. 이는 두 지점 하천수의 수질 차이에 따라 농약의 생분해율의 비교를 하는데 있어 적합한 채수지역으로 판단되었다.

2. 미생물학적 분석

표준평판법에 의해 측정된 standard plate counts는 Table 2와 같다. A지점의 경우 2.7 × 10³~3.7 × 10³(CFU/ml⁻¹)이었고, B지점의 경우 5.1 × 10⁴~6.5 × 10⁴(CFU ml⁻¹)이었다. 일반적으로 저온일반세균으로 알려진 중속영양세균은 물속의 유기물을 이용할 수 있는 모든 종류의 세균을 말하는 것으로 호기성 내지 통성 혐기성균을 계수한다. A지점과 B지점의 미생물학적 검사결과 중속영양세균은 B지점이 A지점보다 1도(order) 정도 높은 것으로 나타났다.

3. 농약의 회수율 시험

시료실험군에서 dichlorvos와 methidathion의 회수율은 각각 92.7 ± 2.5와 95.8 ± 1.9%로 농약의 함량을 정량하는데는 충분하다고 판단되었다.

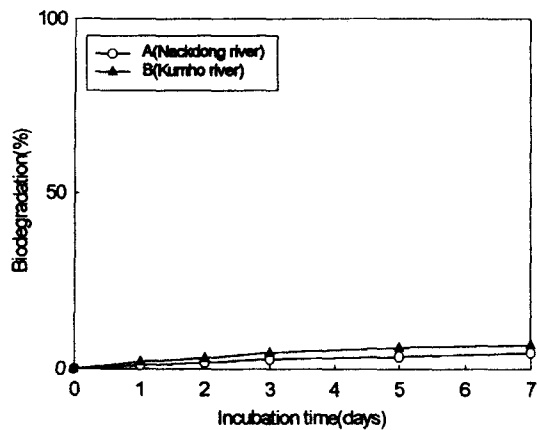


Fig. 2. Biodegradation of dichlorvos in two water samples.

4. Dichlorvos의 생분해 시험 결과

Modified river die-away method에 의해 낙동강(A)과 금호강(B)에서 채수한 강물로 dichlorvos의 생분해 시험을 한 결과는 Fig. 2와 같다. A지점의 실험군에서는 배양 7일 경과 후 4.51%의 생분해를 나타냈으며 B지점의 실험군에서는 배양 7일 경과 후 6.88%의 생분해를 나타내었다. A지점과 B지점 모두 생분해율이 10% 미만으로 낮게 나타났다. Dichlorvos의 생분해속도 상수와 반감기는 A지점에서 0.0066 및 105일이었고, B지점에서 0.0102 및 67.9일로 조사되었다.

5. Methidathion의 생분해 시험 결과

Methidathion의 생분해 시험 결과는 Fig. 3과 같다. A지점의 실험군에서는 배양 7일 경과 후 23%의 생분해를 나타냈으며 B지점의 실험군에서는 배양 7일 경과 후 36%의 생분해를 나타내었다. 즉, B지점이 A지점보다 생분해율이 10% 이상 높게 나타났다. Methidathion

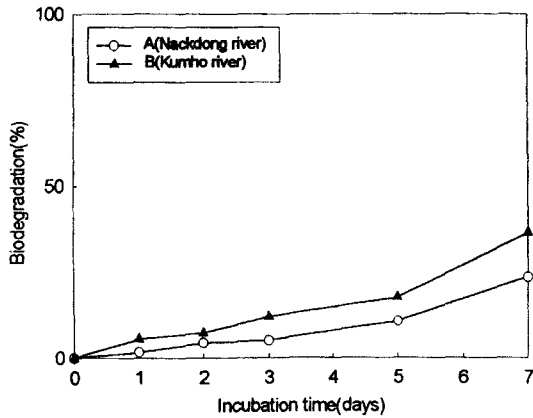


Fig. 3. Biodegradation of methidathion in two water samples.

의 생분해속도상수와 반감기는 A지점에서 0.0377 및 18.4일이었고, B지점에서 0.0641 및 10.8일로 조사되었다.

6. 농약의 생분해속도와 수질환경기준의 상관분석

본 실험에서 측정한 DO, BOD, SS, ABS, NH₃-N 및 NO₃-N과 두가지 농약의 생분해속도와의 상관성을 구한 결과는 Table 3과 같다. 농약의 생분해속도와 상관성이 가장 높은 것으로 나타난 것은 각각 5% 유의 수준에서 dichlorvos의 경우 SS, BOD 및 NH₃-N이었고, methidathion의 경우 NH₃-N, BOD 및 SS 순으로 상관성이 높은 것으로 나타났다. 따라서 상관성이 높은 BOD, SS 및 NH₃-N를 독립변수로, 생분해속도를 종속 변수로 다중회귀분석을 통하여 각 농약의 생분해속도를 추정할 수 있는지를 검토하였다.

7. 농약의 생분해속도와 수질환경기준의 회귀분석

Table 3. Correlation coefficients of K_B[†] and water quality

| | DO | BOD | SS | ABS | NH ₃ -N | NO ₃ -N |
|--------------|------|--------------------|--------------------|------|--------------------|--------------------|
| Dichlorvos | 0.66 | 0.98 ^{a)} | 0.99 ^{a)} | 0.53 | 0.90 ^{a)} | 0.74 |
| Methidathoin | 0.54 | 0.97 ^{a)} | 0.95 ^{a)} | 0.68 | 0.99 ^{a)} | 0.65 |

[†] K_B indicates biodegradation rate constant.

^{a)}(p < 0.05).

Table 4. Linear regression of K_B and water quality

| | a | b | c | d | R ² | p-value |
|--------------|-------|--------|-------|--------|----------------|---------|
| Dichlorvos | 0.177 | - | 0.076 | -4.782 | 0.95 | 0.01 |
| Methidathion | 0.324 | -0.224 | 0.129 | -2.298 | 0.99 | 0.01 |

logK_B = a · logBOD + b · logSS + c · logNH₃-N + d.

a, b, c: regression coefficient d: intercept.

R²: coefficient of determination.

각각의 농약에 대해 상관성이 높은 BOD, SS 및 NH₃-N를 독립변수로, 생분해속도를 종속변수로 회귀분석을 실시한 결과는 Table 4와 같다.

5% 유의수준에서 각각의 농약에 대해 BOD, SS 및 NH₃-N를 이용한 유의한 회귀식을 구할 수 있었으며, dichlorvos의 경우는 SS를 제외하였을 때 더 유의한 회귀식을 구할 수 있었다.

8. 농약의 분해에 미치는 요인

두가지 농약의 분해에 미치는 요인을 알아보기 위해 가수분해속도상수와 생분해속도상수를 정리한 것은 Table 5와 같다. Dichlorvos의 경우는 가수분해에 의한 영향이 가장 커서 주요한 분해경로는 가수분해에 의한 것을 알 수 있었고, methidathion은 가수분해와 생분해 모두 영향을 미치는 것으로 생각된다.

9. 농약의 물리화학적 성질과 분해속도상수의 상관 분석

농약의 물리화학적 성질과 분해속도상수를 Table 6에 정리하였다. 농약의 물리화학적 성질 중 환경내 동태와 관련되는 증기압, 수용성 및 분배계수와 농약의 분해속도와의 상관성이 어떠한 지를 알아보기 위해 차²⁹⁾가 보고한 계열이 다른 카르바메이트계 농약인 BPMC와 유

Table 5. Comparison of K_H and K_B in pesticides

| | Dichlorvos | Methidathion |
|----------------|------------|--------------|
| K _H | 0.4233 | 0.0355 |
| K _B | 0.0102 | 0.0641 |

K_H : hydrolysis rate constant in pH 7(data from ref. 29).

K_B : biodegradation rate constant in Kumho river.

Table 6. Physicochemical properties* and degradation rate constant of pesticides

| | logV _P ^{a)} | logS _w ^{b)} | logP _{ow} ^{c)} | logK _{OH} ^{d)} | logK _B ^{e)} |
|----------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| BPMC | 0.20 | 2.62 | 2.79 | -1.10 | -1.13 |
| Chlorothalonil | -1.12 | -0.04 | 2.88 | -1.70 | -0.74 |
| Dichlorvos | 3.32 | 3.90 | 1.90 | -0.15 | -1.99 |
| Methidathion | -0.60 | 2.30 | 2.20 | -1.05 | -1.19 |

^{a)}V_P indicates vapor pressure ^{b)}S_w indicates water solubility.

^{c)}P_{ow} indicates octanol-water partition coefficient.

^{d)}K_{OH} indicates hydrolysis rate constant in pH 9(data from ref. 29).

^{e)}K_B indicates biodegradation rate constant.

*Data were cited from ref. 30, 31, 32.

Table 7. Correlation coefficients of physicochemical properties and degradation rate constant

| | logV _P | logS _w | logP _{ow} |
|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| logK _{OH} | 0.95 ^{a)} | 0.94 ^{a)} | -0.87 ^{b)} |
| logK _B | -0.96 ^{a)} | -0.91 ^{b)} | 0.88 ^{b)} |

^{a)}(p < 0.05) ^{b)}(p < 0.10).

기업소계 농약인 chlorothalonil을 함께 조사하였으며 이들 네가지 농약의 상관분석 결과는 Table 7과 같다.

네가지 농약의 가수분해속도상수와 농약의 물리화학적 성질 중 증기압, 수용성과는 5% 유의수준에서 높은 (+)의 상관 관계가 나타났으며, 분배계수와는 (-)의 상관성이 높게 나타났다. 생분해속도상수와 증기압은 5% 유의수준에서, 수용성과는 10% 유의수준에서 높은 (-)의 상관 관계가 나타났으며, 분배계수와는 (+)의 상관성이 높게 나타났다.

10. 농약의 물리화학적 성질과 분해속도상수의 회귀 분석

네가지 농약의 물리화학적 성질을 이용하여 가수분해 속도 및 생분해속도를 추정하기 위해 각각의 단순회귀식을 구하였으며 그 결과는 아래와 같다.

$$\log K_{OH} = 0.30 \log V_p - 1.14 \quad (R^2=0.90, p\text{-value} = 0.05) \quad (1)$$

$$\log K_{OH} = -0.37 \log S_w - 1.80 \quad (R^2=0.89, p\text{-value} = 0.05) \quad (2)$$

$$\log K_{OH} = -1.19 \log K_{ow} + 1.90 \quad (R^2=0.77, p\text{-value} = 0.12) \quad (3)$$

$$\log K_B = -0.25 \log V_p - 1.15 \quad (R^2=0.93, p\text{-value} = 0.03) \quad (4)$$

$$\log K_B = -0.29 \log S_w - 0.63 \quad (R^2=0.82, p\text{-value} = 0.09) \quad (5)$$

$$\log K_B = 0.98 \log K_{ow} - 3.66 \quad (R^2=0.77, p\text{-value} = 0.12)$$

(6) 그러나 가수분해속도상수와 물리화학적 성질과의 다중회귀분석을 실시한 결과 유의하지 않았으며, 생분해속도상수와는 증기압과 분배계수가 10% 유의수준에서 유의하게 나타났으며 그 결과는 아래와 같다.

$$\log K_B = -0.18 \log V_p + 0.41 \log K_{ow} - 2.18 \quad (R^2=0.99, p\text{-value}=0.09) \quad (7)$$

또한 이들 농약의 가수분해속도와 생분해속도와의 상관성을 조사해 본 결과 상관계수가 -0.99로 조사되었으며(p<0.01), 단순회귀식을 구한 결과는 아래와 같다.

$$\log K_B = -0.82 \log K_{OH} - 2.08 \quad (R^2=0.99, p < 0.01) \quad (8)$$

이것은 이들 농약이 가수분해와 생분해에 의한 영향을 동시에 받을 때는 영향을 크게 미치는 분해경로에 따를 것임을 시사한다.

IV. 결 론

Modified river die-away 법으로 1998년 6월 17일부터 7월 22일까지 낙동강(A)과 금호강(B)에서 채수한 강물로 dichlorvos와 methidathion의 생분해 시험을 한 결과는 다음과 같다. Dichlorvos의 경우 A지점의 실험군에서는 배양 7일 경과 후 4.51%의 생분해를 나타냈으며 B지점의 실험군에서는 배양 7일 경과 후 6.88%의 생분해를 나타냈다. 생분해속도상수와 반감기는 A 지점에서 0.0066 및 105일이었고, B지점에서 0.0102 및 67.9일로 조사되었다. Methidathion의 경우 A지점의 실험군에서는 배양 7일 경과 후 23%의 생분해를 나타냈으며 B지점의 실험군에서는 배양 7일 경과 후 36%의 생분해를 나타냈다. 생분해속도상수와 반감기는 A 지점에서 0.0377 및 18.4일이었고, B지점에서 0.0641 및 10.8일로 조사되었다. Methidathion이 dichlorvos보

다 생분해속도가 빨랐으며, 수질오염이 심한 지역일수록 생분해율이 높은 것은 두 지점의 수질오염 및 종속 영양세균수의 차이가 영향을 미치는 것으로 추정된다.

두가지 농약의 생분해속도와 실험수의 DO, BOD, SS, ABS, NH₃-N 및 NO₃-N와의 상관성을 구한 결과 각각 5% 유의수준에서 dichlorvos의 경우 SS, BOD 및 NH₃-N이었고, methidathion의 경우 NH₃-N, BOD 및 SS 순으로 상관성이 높은 것으로 나타났다. 각각의 농약에 대해 상관성이 높은 BOD, SS 및 NH₃-N를 독립변수로, 생분해속도를 종속변수로 회귀분석을 실시한 결과는 5% 유의수준에서 각각의 농약에 대해 유의한 회귀식을 구할 수 있었다. Dichlorvos는 가수분해에 의한 영향이 가장 커서 주요한 분해경로는 가수분해에 의한 것을 알 수 있었고, methidathion은 가수분해와 생분해 모두 영향을 미치는 것으로 생각된다.

BPMC, chlorothalonil, dichlorvos 및 methidathion의 생분해속도상수를 종속변수로, 상관성이 높은 이들 농약의 물리화학적 성질 중 증기압, 수용성 및 분배계수를 독립변수로 회귀분석을 실시하여 10% 유의수준에서 유의한 회귀식을 구할 수 있었다. 그리고 가수분해 속도와 생분해속도와의 회귀분석을 실시하여 1% 유의수준에서 유의한 회귀식을 구할 수 있었으며 이는 가수분해와 생분해에 의한 영향을 동시에 받을 때는 영향을 크게 미치는 분해경로에 따라 것임을 시사한다.

참고문헌

- 김용화, 김 균 : 화학물질의 환경화학적 시험과 환경독성학적 평가. 화학과 공업의 진보, 30(4), 244-255, 1990.
- 和田 政: 毒性試驗講座, 地人書館, 1991.
- Baarschers, W. H., Bharath, A. I., Elvish, J. and Davies, M.: The biodegradation of methoxychlor by *Klebsiella pneumonia*. *Can. J. Microbiol.*, 28, 176-179, 1982.
- Imai, Y. and Kuwatsuka, S.: Characteristics of paraquat-degrading microbes. *J. Pestic. Sci.*, 14, 475-480, 1989.
- 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 plantresidues. *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, 11123-1126, 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(4), 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.
- Painter, H. A.: Biodegradability of surfactants. Biodegradability testing: *Blackie academic & professional*, 65-117, 1995.
- Berg, M. V. D., Meent, D. V., Peijnenburg, W. J., Sijm, D. T., Struijs, J. and Tas, J. W.: Transport, accumulation and transformation processes. Risk assessment of chemicals, *KAP, Netherlands*, 37-102, 1995.
- OECD: OECD Guideline 301-304, *OECD*, 1981.
- 환경부: 화학물질유해성 시험연구기관의 지정등에 관한 규정, 국립환경연구원고시 제 1998-41호, 환경부, 1998.
- 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(9), 1137, 1988.
- 北森 成治, 石黒 靖尙, 大野 健治, 鳥羽 峰樹, 田中 義人, 近統之: 農薬の水環境における分解に及ぼす物理化学的・生物學的因子の影響. 用水と廢水, 34(6), 477-484, 1992.
- 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.

- 25) 환경부: 수질오염공정시험법 수질편, 환경부, 1992.
- 26) 일본약학회편: 위생시험법주해. 금원출판사, 1986.
- 27) PAM: Pesticide analytical manual, USFDA, 1991.
- 28) 민경진, 전봉식, 차춘근, 조영주, 송진욱: *Brachydanio rerio*와 *Xiphophorus hellieri*를 이용한 Dichlorvos, Methidathion 및 Phosalone의 단기간 생물농축계수의 측정. 한국환경위생학회지, 24(3), 99, 1998.
- 29) 차춘근: 일부농약의 분해성에 따른 생물농축의 변화, 계명대학교 박사학위논문, 1998.
- 30) Montgomery, J. H.: Agrochemicals Desk Reference Environmental Data, *LEWIS Publishers, USA*, 1993.
- 31) Montgomery, J. H.: Groundwater Chemicals, 2th ed., *CRC, Inc. USA*, 1996.
- 32) Tomlin, C.: The Pesticide Manual. 10th ed., *British crop protection council*, 1995.