J. Fd Hyg. Safety 14(4), 339–345 (1999)

일부 유기인계 농약의 광분해성

민경진† · 차춘근
계명대학교 자연과학대학 공중보건학과

Photodegradation of some Organophosphorous Pesticides

Kyung-Jin Min† and Chun-Geun Cha
Department of Public Health, College of Natural Science, Keimyung University, Taegu 704-701, Korea

ABSTRACT – The present study was performed to investigate photodegradation rate constants and degradation products of dichlorvos and methidathion by the USEPA method. The two pesticides were very stable in sunlight for 16 days from September 2 to 18, 1998 and humic acid had no sensitizing effect on the photolysis of each pesticide in sunlight. The photolysis rate was fastest for methidathion, followed by dichlorvos in the presence of UV irradiation. Photodegradation rate constant and half-life of dichlorvos were 0.0208 and 33.3 min, respectively. Photodegradation rate constant and half-life of methidathion were 0.6789 and 1.0min, respectively. The two pesticides were degraded completely in the presence of UV irradiation and UV irradiation with TiO_2 in about 3 hours. Therefore, it is suggested that UV treatment will be effective for the degradation of pesticides in the process of drinking water purification. In case of dichlorvos and methidathion, UV irradiation with TiO_2 was more effective for degradation than UV irradiation. In order to identify photolysis products, the extracts of degradation products were analyzed by GC/MS. The mass spectrum of photolysis products of dichlorvos was at m/z 153, those of the photolysis of methidathion were at m/z 198 and 214, respectively. Photolysis products of dichlorvos was *O*, *O*-dimethyl phosphate(DMP), those of methidathion were *O*, *O*-dimethyl phosphorothioate(DMTP) and *O*, *O*-dimethyl phosphorodithioate (DMDTP).

Key words □ Photolysis, Dichlorvos, Methidathion

농약의 환경 내 동태와 인체로의 유입은 농약의 분해성, 생물농축성 및 잔류성에 의해 좌우된다. 이미 OECD, EC, 미국의 EPA 및 일본은 농약 안전성을 평가하는 방법으로 분해성 실험을 필수사항으로 규정하고 이에 대한 많은 연구를 수행해 왔다.[1)] 그러나 우리나라에서는 농약의 분해성에 대한 안전성시험은 유해화학물질 관리법에 따라 환경내 동태와 관련된 안전성 평가시험으로 미생물 및 생물농축성 시험분야의 미생물 시험법이 1998년에 비로소 마련되었고, 광분해시험법은 전혀 마련되지 않은 실정이다.[2)] 이로인해 국내적으로 농약의 광분해에 대한 연구는 찾아보기가 매우 어렵다. 특히, 광분해에 대한 시험법조차 마련되지 않은 상황에서 농약에 대한 광화학적 연구는 농약 자체의 안정성 평가에만 국한된 것이 아니라 그 분해경로와 반응메커니즘을 광화학적인 측면에서 해석하는 데 그 의의가 크다고 할 수 있다.

광분해 실험의 농약선정은 국내에서 많이 사용되고 있는 유기인계 살충제 중 dichlorvos와 methidathion을 선정[3)]하여 자연 태양광을 이용한 광분해 실험을 수행하였다. 아울러 최근 광분해 연구에 이용되는 광촉매제인 이산화티탄 수용액에서 자외선을 조사하고 농약의 광분해에 미치는 영향을 검토하였으며 농약의 광분해율을 측정하였다. 또한 두가지 농약의 광분해생성물에 대한 확인도 하였다.

이 연구는 광분해시험에 의해 농약에 대한 환경에서의 신속한 분해 방안들에 대한 정보를 얻을 수 있으리라 기대되며, 국내외적으로 농약의 광분해산물에 대한 연구도 매우 부족한 실정에서 유기인계농약의 분해생성물의 확인 및 분해생성물에 대한 실험방법의 모색 등 연구기반조성에 많은 도움이 되리라 기대된다. 아울러, 국내적으로 광분해시험법이 마련되지 않은 상황에서 국제적으로 권장하고 있는 농약의 안전성을 평가하는 시험방법인 EPA guideline 실험방

†Author to whom correspondence should be addressed.

법[4]에 준용하여 실험함으로써 우리나라의 광분해시험법의 개발을 모색하고 농약의 분해과정에 따른 분해생성물의 연구도 함께 수행함으로써 안전성평가 연구에 도움을 주고자 시도하였다.

실험재료 및 방법

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.

기기 및 시약

실험에 사용한 기기로는 gas chromatograph(Shimadzu, GC-14A), 회전증발농축기(Rikakikai, NE-IS), pH meter (TOA, HM-20S), 화학천칭(Chyo, JL-180), 자외선 램프 (8W, 254 nm, Sankyo denki) 및 그 외 실험실에서 사용하는 일반기기를 사용하였다. 사용된 시약으로는 humic acid와 titanium(Ⅳ) oxide는 Aldrich사(미국), anhydrous sodium sulfate, hydrochloric acid 및 sulfuric acid는 Junsei사(일본), sodium hydroxide는 Kanto사(일본), ethyl acetate, ethyl ether 및 n-hexane은 Wako사(일본)에서 구입하여 사용하였다. 탈 이온수로는 MILLI-Q-PLUS(Millipore) 순수제조장치를 이용하여 실험시 제조하여 사용하였다.

실험방법

농약의 광분해실험은 EPA guideline에 의거[4]하여 자연태양광을 이용한 광분해 실험을 수행하였다. 아울러 최근 광분해 연구에 이용되는 광촉매제인 이산화티탄 수용액에서 자외선을 조사하고 농약의 광분해에 미치는 영향을 검토하였다.

자연태양광을 이용한 광분해 실험

자연태양광을 이용한 광분해 실험을 위해 synthetic humic waters(SHW) stock solution를 제조하였다. 즉 synthetic humic acid 20 g을 2 l용량 삼각플라스크에 넣고 0.1% NaOH 수용액으로 2 l되게 채운 후 한 시간동안 실온에서 자석교반기를 이용하여 혼화시킨 후 남은 찌꺼기는 여과지를 이용하여 거른 후 0.4 μm microfilter를 이용하여 다시 여과하였다. 이 용액을 묽은 황산을 이용하여 pH 7로 조절한 후 0.2 μm microfilter로 재차 여과하였다. 이 용액은 370 nm에서 흡광도가 0.7이었다. 태양광 실험을 수행하기 전에 조제된 용액을 태양광에 pre-aging하기 위해 3일 동안 노출시켰으며 최종 흡광도가 370 nm에서 0.5가 되도록 증류수로 조절하고 밀전하여 냉장 보관하였다. 실험농약의 태양 광분해 속도와 반감기를 구하기 위해 pure water(PW)와 synthetic humic water(SHW) 두가지 조건에서 실험농약의 태양 광분해 실험을 수행하였다. Synthetic humic waters(SHW) 시험용액은 synthetic humic waters (SHW) stock solution을 0.01M phosphate buffer로 10배 희석하여 조제하였으며 이 용액은 370 nm에서 흡광도가 0.05였다. 그리고 pure water(PW)는 0.01M phosphate buffer로 10배 희석하여 시험용액을 조제하였으며, 실험농약의 농도는 10ppm 농도가 되도록 조제하였으며 부용매로는 acetonitrile로 각 시료 10 ml당 0.1 ml로 제한하였다. 전술한 방법으로 조제한 PW와 SHW 혼합용액 각 10 ml를 borosilicate cap tube(12 mm×150 mm)에 채워 넣은 후 광분해 실험을 수행하였다. 실험에 사용된 총 시료수는 호일로 씌워 암조건에서 동시에 수행하는 PW와 SHW의 대조군인 각각 2회 반복시험 총 24개의 튜브와 PW와 SHW 태양광 노출군인 각각 2회 반복시험 총 24개의 튜브로 모두 48개의 실험용액을 제조하였다. 이 조제된 용액을 태양광에서 조사는 사방이 개방된 건물의 옥상에서 1998년 9월 2일부터 9월 18일 까지 수행하였으며 태양을 향하여 30° 정도 경사지게 배치하여 실시하였다. 태양광의 조사시간은 총 폭로시간을 합하여 산정하였으며 1일을 8시간으로 기준하였다. 실험시작 시점에서 노출군과 대조군의 각 실험용액을 분석하였고, 실험시작 후 1일(8시간) 노출 후 PW와 SHW의 노출군과 대조군의 실험용액을 각각 2개씩 분석하였다. PW와 SHW의 노출군에서 20~80%사이의 광분해가 일어난 시료에 대해서는 각각의 광분해 속도상수와 반감기를 구하며, 1일(8시간) 노출후 PW와 SHW의 노출군에서 20% 미만으로 광분해가 일어난 농약에 대해서는 2일, 4일, 8일, 16일까지 실험을 계속 수행하였다. 실험기간은 16일을 초과 수행하지는 않았다. 실험시작 후 16일이 지나도 광분해가 20% 미만일 경우 실험농약은 광분해 작용을 받지 않는 농약으로 간주하였다. SHW에서 1일(8시간) 노출 후 80%이상의 광분해가 일어난 농약에 대해서는 남아 있는 PW와 SHW 대조군의 총 16개의 tube로 PW와 SHW 노출군 각각 4개와 대조군 각각 4개의 tube로 다시 실험조건을 맞춘 후 1, 2, 4, 8시간 태양광 실험을 수행 한 후 각각 그 시점에서 분석을 행한 후 태양광에 의한 분해가 20~80% 범위에서 일어난다면 첫 번째 분석튜브에서의 광분해 속도상수를 구하며, 첫 번째 튜브에서 80%이상의 광분해가 일어난다면 반감기는 1시간 미만으로 간주하고 모든 실험을 종료하고 광분해반응이 매우 잘 일어나는 농약으로 간주하게 되는 데,

본 실험에 사용된 농약에서는 1일(8시간) 노출 후 20% 이상의 광분해는 일어나지 않았다. 각 농약의 표준용액 조제와 검량선 작성은 dichlorvos와 methidathion을 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 μl씩 GC에 주입하여 peak 면적법에 의하여 검량선을 작성하였다. 각 농약의 측정을 위한 GC의 분석조건은 Shimadzu사 제품(모델 GC-14A)에 칼럼은 DB-17(30 m×0.53 mm) capiliary column을 사용하였다. GC 오븐의 온도는 dichlorvos는 175℃, methidathion은 275℃에서 등온분석하였으며, 검출기는 FPD를 사용하였고 그 외의 조건은 민의 방법[5]에 따랐다. 실험농약의 추출과 분석은 시료용액을 일정 시간마다 채취하여 전체시료 10 ml중 5 ml를 취하고 hexane:ethyl ether(4:1) 5 ml로 3회 추출한 후 무수 Na_2SO_4 column(내경 20 mm, 높이 50 mm)을 통과시켜 탈수하였다. 다시 column을 n-hexane 2 ml로 씻어내고 이것을 35℃에서 회전증발농축기로 약 0.5 ml되게 농축시킨 후 마지막 최종액은 질소가스를 불어 넣어 건조시켰다. 농축잔류물을 ethyl acetate에 녹여 표준용액과 같은 방법으로 시료를 제조한 후 GC 분석을 행하였다.

광분해속도상수와 반감기의 측정

각 농약의 광분해속도상수와 반감기를 계산하기 위하여 다음의 식을 사용하였다.

$$(k_p)_{SHW}=2.303/t\ \log_{10}(C_0/C)$$
$$(k_p)_{PW}=2.303/t\ \log_{10}(C_0/C)$$

여기서 SHW는 synthetic humic water solution이고, PW는 pure water solution이며 kp는 광분해속도상수를 가리키며 t는 시간(day)을 가리킨다. C_0는 각 농약의 초기농도(μg/ml)이고, C는 일정 시간(t)이 지난 시점에서의 각 농약의 잔류농도(μg/ml)를 가리킨다. 반감기는 다음의 식에 의하여 구하였다.

$$t_{1/2}=0.693/k_p$$

여기서 k_p는 광분해 속도상수를 가리킨다. 각 실험 설계된 조건을 3회 시행하여 실험결과의 평균을 취하여 얻어진 값으로 농약의 광분해 반응속도상수와 반감기를 구하였다. 한편 수계환경에서의 광분해속도상수(k_{pE})는 직접적 광분해속도상수(k_{DE}) 와 간접적 광분해속도상수(kIE)의 합으로 표현되며 다음의 식으로 유도된다.

$$k_{pE}=k_{DE}+k_{IE}$$

따라서 본 실험은 튜브 내에서의 실험이어서 자연수계에서와는 다른 조건이므로 튜브내의 산란된 빛의 교정 factor 값을 보정한 간접적 광분해 속도상수(k_{IE})를 구할 수 있다. 즉

$$k_{IE}=k_{pE}-k_{DE}$$

여기서 $k_{pE}=0.45(k_p)_{SHW}$와 $k_{DE}=0.45(k_p)_{PW}$로 구할 수 있다.

이산화티탄(TiO_2) 수용액에서 농약의 광분해 실험

이산화티탄 수용액에서 농약의 광분해 실험방법은 김등의 방법[6]에 따라 실험을 수행하였다. 광촉매로는 TiO_2분말을 사용하였고 광원으로는 자외선 램프(8W×6, 254 nm, Sankyo denki, Japan)를 구입하여 사용하였다. 실험장치는 알루미늄 반응용기(직경 120 mm, 높이 300 mm)에 파이렉스 재질의 유리반응기(직경 95 mm, 높이 290 mm, 용량 2 l)를 내부에 장착하고 농약의 광분해에 의한 휘발을 막기 위해 유리반응기의 상부를 고무덮개로 덮었다. 자외선 램프는 석영으로 된 관으로 보호하여 유리반응기 내부 반응용액(용액량: 1500 ml)에 수중장치하고 반응이 진행되는 동안 촉매의 조성을 일정하게 유지하기 위해 자석교반기를 사용하여 지속적으로 용액을 교반시켰다. 반응기의 이중 관에 냉각수를 순환시켜 일정 온도 25±1℃로 유지시켜 열분해되는 것을 방지하였다. 실험농약의 농도는 초기농도를 각각 10 ppm 기준으로 하여 조제한 후, 자외선을 단독조사 하였을 때와 50 mg의 TiO_2분말촉매와 자외선 조사의 두가지 조건하에서 실험을 행하였다. 실험농약의 추출과 분석은 일정 시간 간격으로 채취한 시료 10 ml를 10000 rpm에서 5분간 원심분리 한 후 TiO_2 분말을 분리하고 시료용액 5 ml를 취하여 n-hexane:ethyl ether(4:1) 5 ml로 3회 추출한 후 무수 Na_2SO_4 column(내경 20 mm, 높이 50 mm)을 통과시켜 탈수하였다. 다시 column을 n-hexane 2 ml로 씻어내고 이것을 35℃에서 회전증발농축기로 약 0.5 ml되게 농축시킨 후 마지막 최종액은 질소가스를 불어 넣어 건조시켰다. 농축잔류물을 ethyl acetate에 녹여 전술한 표준용액과 같은 방법으로 시료를 제조한 후 GC 분석을 행하였다. 실험농약은 자외선을 단독조사 하였을 때와 TiO_2 촉매와 자외선 조사의 두가지 조건에서 광분해 실험을 3회 반복 실험하고 반응시간에 따른 광분해율의 평균값을 계산하였다.

광분해 반응생성물의 확인 실험

농약의 광분해 반응생성물의 확인을 위해 전술한 실험방

법에 의거하여 실험 수행 후 반감기 시점에서 시료 500 ml를 채취하고 n-hexane: ethyl ether(4:1) 100 ml로 2회 추출, 농축하였다. 농축잔류물을 ethyl acetate 1 ml에 녹여 Elizabeth등의 방법[7]에 따라 tetrabutylammonium hydroxide (TBAH) 40 μl로 유도체한 후 GC/MS로 분석하였다.

결과 및 고찰

자연광을 이용한 광분해 시험

자연광을 이용하여 순수(pure water, PW)와 synthetic humic water(SHW) 에서 dichlorvos 및 methidathion의 광분해 실험결과는 Table 1과 같다. 두가지 농약을 자연광에 1일(8시간)간 노출 후 광분해는 모든 실험농약에서 일어나지 않았으며 2일, 4일, 8일, 16일의 광분해 실험을 계속 수행한 결과 PW와 SHW의 대조군과 비교해 볼 때 변화가 거의 없었다. 이로서 본 실험농약이 상당기간동안 태양광 조건에서 안정함을 확인할 수 있었다. PW와 SHW의 대조군에서 실험농약의 농도가 감소하는 것은 가수분해에 의한 것으로 두 대조군의 농도 변화는 같은 경향을 나타내었다. 이런 이유로 두가지 농약의 태양광분해 속도상수를 구할 수 없었으며, 미국의 광분해 시험법[4]에 의하면 20% 미만의 분해농약을 photoinert로 분류한다.

농약의 광분해에 관한 연구에서 농약의 구조전환을 일으키는 강력한 요인은 태양광선이다. 농약에 대한 광화학적 연구의 의의는 농약 자체의 안정성 평가에만 국한된 것이 아니라 그 분해경로와 반응메커니즘을 광화학적인 측면에서 해석하는 데 초점을 맞추고 있다.[8] 광분해 실험은 자연광 290 nm 이상의 파장에서 순수용액과 광증감작용을 일으키는 humic substances 용액인 두 조건에서 광조사를 실시한 후 직접적 광분해 속도상수와 간접적 광분해 속도상수를 구하여 수계 환경에서의 광분해 속도상수를 계산하는 실험방법이다.[9] 미국의 EPA에는 농약의 광분해 실험을 위해 태양광에 의한 수중에서의 농약의 직접적 광분해 실험과 humic substances를 첨가하여 광분해 증감작용을 이용한 간접적 광분해 실험지침을 마련해 놓고 있다.[4] 환경중에 농약이 살포된 후 수계로 이동하였을 때 농약의 광분해는 환경수계에 녹아 있는 각종의 무기염류와 용존유기물질에 의해 광분해 반응이 촉진되거나 저해되는 것으로 알려져 있다. Zeff 등[10]은 이러한 용존유기물질의 지표로 synthetic humic substances를 이용하여 실험실내에서 광분해 실험을 최초로 수행하였다. Noblet 등[11]의 보고에 의하면 유기인계 농약 5종에 대하여 용존유기물질(dissolved organic matter)의 농도가 낮을 경우 가수분해속도와는 유의한 영향이 없으며, chlorpyrifos의 경우 용존유기물질의 농도가 DOC(dissolved organic carbon)값으로 34.5 ppm일 때 가수분해속도가 32% 감소한다고 하였으나, 본 태양광 실험에서 두 대조군의 농도변화가 같은 경향을 나타낸 것은 SHW 대조군의 용존유기물질 농도가 DOC값으로 6 ppm 수준으로 낮아 가수분해속도에는 영향을 미치지 않았기 때문으로 생각된다. 또한 농약의 광분해에 미치는 영향으로 Khan과 Gamble[12]은 prometryn에 fulvic acid와 humic acid를 첨가하여 광분해 실험을 수행한 결과 광분해 속도가 증가하는 것을 보고하였다. 우리나라에서 최초의 광분해 실험은 조 등[13]에 의해 수행되었으며 살충제인 KH-502의 아세톤 용매에 의한 광관여 효과를 보고하였다. 그러나 본 태양광 실험의 PW와 SHW 노출군에서 각각 비교해 볼 때 광분해가 유의한 차이가 일어나지 않았으며 이는 이들 두가지 농약에 대해 태양광에 의한 humic acid의 광관여 효과가 없음을 뜻한다.

이산화티탄(TiO_2) 수용액에서 농약의 광분해 시험

Dichlorvos의 광분해 실험으로 자외선을 단독조사 하였을 때와 TiO_2분말촉매(50 mg)를 첨가하여 자외선 조사의 두가지 조건하에서 실험한 결과는 Fig. 1과 같다. 광분해 속도상수는 자외선을 단독조사 하였을 때와 TiO_2를 첨가하였을

Table 1. Photolysis of pesticides in pure water and synthetic humic water (% of initial concentration)

day	Dichlorvos				Methidathion			
	PW		SHW		PW		SHW	
	C^a	S^a	C^a	S^a	C^b	S^b	C^b	S^b
1	74.5	73.3	73.8	72.2	97.6	96.4	97.2	96.5
2	33.5	32.1	32.5	30.9	96.5	95.7	96.1	96.1
4	18.9	15.6	17.5	14.8	92.2	91.7	92.0	91.1
8	4.51	2.35	3.84	2.17	83.4	81.7	82.8	81.4
16	0.91	0.54	0.71	0.76	65.8	63.3	64.2	62.8

PW: pure water SHW: synthetic humic water C: control S: sample
All values represent mean of two trials.
Values in a column with the same superscript letters are not significantly different based on the Duncan's multiple range test at 5% significance level.

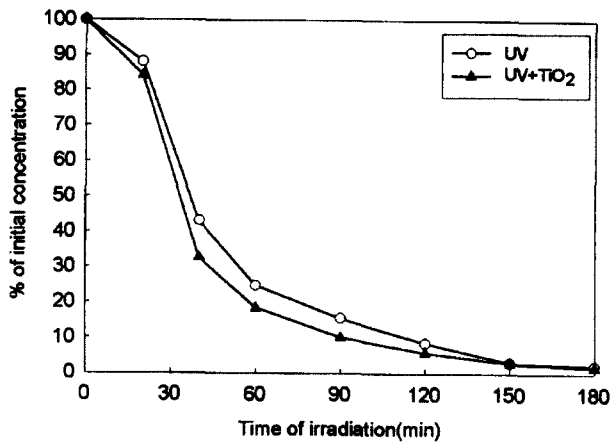

Fig. 1. Photolysis of dichlorvos.

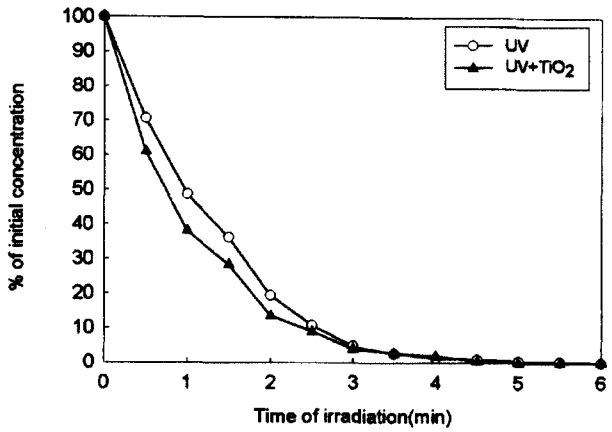

Fig. 2. Photolysis of methidathion.

경우 각각 0.0208 및 0.0256이었고, 반감기는 33.3 및 27.1분으로 조사되었다. Dichlorvos의 광분해는 자외선을 단독조사 하였을 때보다 TiO_2를 첨가하였을 경우 약간 빠른 것을 알 수 있었다. Methidathion의 광분해 실험결과는 Fig. 2와 같다. Methidathion의 광분해는 4분 이내에 99% 이상의 매우 빠른 분해양상을 보였으며 dichlorvos와 마찬가지로 자외선을 단독조사 하였을 때보다 TiO_2를 첨가하였을 경우 methidathion의 분해는 다소 빠르게 진행되었다. 광분해 속도상수는 자외선을 단독조사 하였을 때와 TiO_2를 첨가하였을 경우 각각 0.6789 및 0.8427이었고, 반감기는 1.0 및 0.8분으로 조사되었다.

이상의 결과에서 두가지 농약은 햇빛에 의해서는 그다지 분해되지 않음을 알 수 있었고 자외선을 이용한 광분해에서 두가지 농약 모두 3시간 이내에 분해되었으므로 먹는물 정수처리시 농약의 분해가 필요할 때는 자외선을 이용하는 것이 좋을 것으로 생각된다. 최근의 광분해에 대한 연구경향은 자외선 조사와 함께 강력한 산화제를 이용하여 수중에서 OH라디칼을 생성시켜 수중 유기물을 산화시킴으로써 화합물을 이산화탄소와 물로 무해화하는 광촉매 물질을 이용한 광분해 실험이 활발히 진행되고 있다. Ho와 Bolton[14]은 H_2O_2를 이용한 자외선 조사시 pentachlorophenol의 광분해가 빠르게 진행되며 PCP의 분해산물인 $PCDD_s$와 $PCDF_s$의 미생물과 어류의 급성독성 실험을 한 결과 모화합물보다 독성이 감소하였음을 밝혔다. 김등[6,15]의 연구는 자외선을 이용하여 광촉매 물질인 이산화티탄 수용액에서의 유기인계 농약의 광분해 실험을 하고 이산화티탄 수용액에서의 광분해가 빠르게 진행됨을 보고하였고, 본 실험농약인 dichlorvs 및 methidathion도 이들의 보고와 일치하였다.

농약의 광분해생성물의 확인

Dichlorvos의 광분해 실험 후 분해생성물을 확인하기 위해 GC/MS로 분석한 total ion chromatogram은 Fig. 3(A)와 같다. 광분해 실험 후 분해생성물 7.8분대의 peak는 m/z=153으로 mass spectrum 결과는 Fig. 3(B)와 같고 *O*, *O*-dimethyl phosphate(DMP)로 사료된다.

Methidathion의 광분해 실험 후 분해생성물을 확인하기 위해 GC/MS로 분석한 total ion chromatogram은 Fig. 4(A)와 같다. 광분해 실험 후 분해생성물 11.7과 13.5분대의 peak는 각각 m/z=198과 m/z=214로 mass spectrum

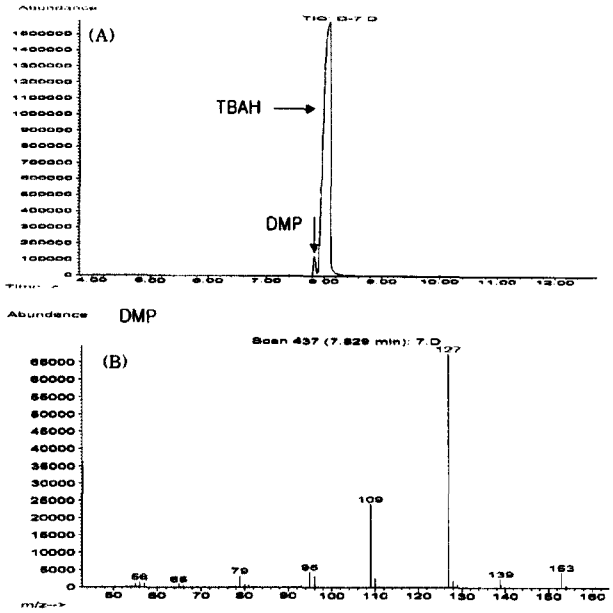

Fig. 3. Total ion chromatogram(A) and mass spectrum(B) of butylated photolysis product on dichlorvos.

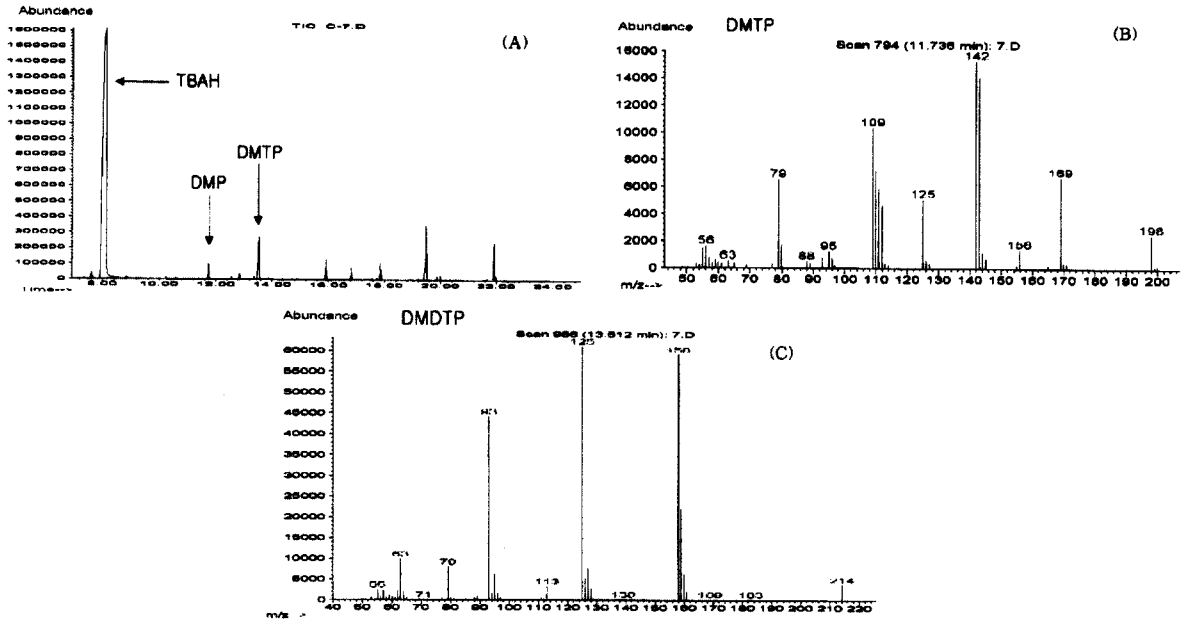

Fig. 4. Total ion chromatogram(A) and mass spectrum(B, C) of butylated photolysis products on methidathion.

결과는 Fig. 3(B) 및 (C)와 같다. 이 분해생성물은 각각 *O*, *O*-dimethyl phosphorothioate(DMTP)와 *O*, *O*-dimethyl phosphorodithioate(DMDTP)로 사료된다. 이상의 결과에서 dichlorvos와 methidathion과 같은 유기인계 농약의 광분해는 dialkyl phosphate 분해생성물들로 확인되었다. Dialkyl phosphate 분해생성물들의 확인은 이들 물질이 수용성이 크고 낮은 증기압과 극성이 크기 때문에 유도체화하지 않고는 GC분석으로 확인이 어려운 점이 있었다. 본 연구는 dialkyl phosphate 분해생성물들을 tetrabutylammonium hydroxide (TBAH)로 butylation시킴으로서 확인할 수 있었다.

감사의 말씀

본 연구는 1998년도 계명대학교 비사연구기금으로 이루어졌음.

국문요약

Dichlorvos 및 methidathion에 대한 광분해 실험을 수행하여 속도상수와 분해생성물을 측정하였다. 햇빛을 이용한 광분해 실험은 1998년 9월 2일부터 9월 18일 까지 수행하였으며 두가지 농약이 상당기간 동안 안정함을 확인할 수 있었다. 또한 햇빛 아래서는 humic acid의 광관여 효과가 없음을 알 수 있었다. 자외선을 이용한 광분해 실험에서 dichlorvos의 광분해속도상수와 반감기는 각각 0.0208 및 33.3분으로 조사되었고, methidathion의 경우는 각각 0.6789 및 1.0분으로 조사되어 methidathion의 광분해는 4분 이내에 99% 이상의 매우 빠른 분해양상을 보였다. 두가지 농약 모두 3시간 이내에 분해되었고, 따라서 먹는물 정수처리시 농약의 분해가 필요할 때는 자외선을 이용하는 것이 좋을 것으로 생각된다. 또한, dichlorvos 및 methidathion은 자외선을 단독조사 하였을 때 보다 TiO_2를 첨가하였을 경우 분해는 다소 빠르게 진행되었다. 광분해에 의한 분해생성물을 확인하고자 GC/MS분석을 한 결과 dichlorvos에서는 분해생성물로 m/z=153의 *O*, *O*-dimethyl phosphate(DMP)를 확인하였다. Methidathion의 경우 분해생성물로 m/z=198과 m/z=214로 각각 *O*, *O*-dimethyl phosphorothioate(DMTP)와 *O*, *O*-dimethyl phosphorodithioate(DMDTP)를 확인하였다.

참고문헌

1. van Leeuwen, C. J. and Hermens, J. L. M.: Risk assessment of chemicals: KAP, Netherlands, pp. 1-17 (1995).
2. 환경부: 화학물질유해성 시험연구기관의 지정등에 관한 규정, 국립환경연구원고시 제 1998-41호, 환경부 (1998).
3. 농약공업협회: 96 ' 농약연보. 농약공업협회 (1996).
4. USEPA: Indirect photolysis screening test: sunlight photolysis in waters containing dissolved humic substances. 40 CFR 795.70, USEPA (1997).
5. 민경진, 전봉식, 차춘근, 김근배, 조영주: Brachydanio와 Xiphophorus hellieri를 이용한 Dichlorvos, Methidathion 및 Phosalone의 단기간 생물농축계수의 측정. 한국환경위생학회지, **24**(3), 99 (1998).
6. 김종향, 민병철: 자외선에너지(UV-C)를 이용한 유기인계 화합물의 분해. 공업화학, **9**(1), 28-32 (1998).
7. Elizabeth, R. R. and James, N. S.: Gas chromatographic determination of organophosphorus in secticides and their dialkyl phosphate metabolites in liver and kidney samples. *J. Agric. Food. Chem.*, **41**, 416-422 (1993).
8. Martin, M. H.: Photodegradation of water pollutants, CRC, Inc. USA, 1-40 (1996).
9. OPPTS: Indirect photolysis screening test, OPPTS Guideline 835.5270, The Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances (1997).
10. Zeff, R. G., Baughman, G. L. and Schlotzhauer, P. F.: Comparison of photochemical behavior of various humic substances in water. *Chemosphere*, **10**, 109 (1981).
11. Noblet, J. A., Smith, L. A. and Suffet, I. H.: Influence of natural dissolved organic matter, temperature, and mixing on the abiotic hydrolysis of triazine and organophosphate pesticides. *J. Agric. Food Chem.*, **44**, 3685-3693 (1996).
12. Khan, S. U. and Gamble, D. S.: Ultraviolet irradiation of an aqueous solution of prometryn in the presence of humic materials. *J. Agric. Food Chem.*, **31**, 1099-1104 (1983).
13. 조부연, 한 대성, 양재의: 신규 살충제인 KH-502{*O*, *O*-Diethyl *O*-(1-phenyl-3- trifluoromethyl- 5-pyrazoyl)thiophosphoric acid ester]의 광에 의한 분해성. 한국환경농학회지, **12**(2), 176-183 (1993).
14. Ho, T. L. and Bolton, J. R.: Toxicity changes during the UV treatment of pentachlorophenol in dilute aqueous solution. *Wat. Res.*, **32**(2), 489-497 (1998).
15. 김병관, 김종향(1995): 이산화티탄 수용액에서 유기인계 살충제의 광분해. 공업화학, **6**(6), 1077-1082.