J. Fd Hyg. Safety 19(2), 97–103 (2004)

Piperophos의 광분해 및 분해생성물에 대한 연구

민경진†
계명대학교 자연과학대학 공중보건학과

Photodegradation and Degradation Product of Piperophos

Kyung-Jin Min†
Department of Public Health, College of Natural Science, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

ABSTRACT – The present study was performed to investigate photodegradation rate constants and degradation products of piperophos by the USEPA method. The pesticide was very stable in 16 days exposure of sunlight from October 3 to 22, 2003 and humic acid had no sensitizing effect on the photolysis of each pesticide in sunlight. In the UV irradiation test, piperophos was rapidly degraded as increasing UV intensity. In case of UV irradiation with TiO_2 and with TiO_2 powder amount, degradation of piperophos was slower than UV irradiation. In order to identify photolysis product, the extracts of degradation product was analyzed by GC/MS. The mass spectrum of photolysis product of piperophos was at m/z 166. It was suggested that the photolysis products of piperophos was *O,O*-dipropyl phosphorodithioate.

Key words: Photolysis, Piperophos

농약은 자연계에 살포된 후 물리적, 화학적 및 생물학적 분해과정을 통하여 좀 더 단순한 형태로 변화되며 이러한 변화정도는 농약의 물리화학적 성질에 좌우된다.[1] 농약의 광분해는 다른 분해 경로와 마찬가지로 농약의 환경 중 운명을 예측할 수 있는 자료로서 중요하며, 햇빛에서 290 nm이상의 광을 흡수하는 농약이 주로 영향을 받으며 햇빛에 노출시킨 후 농약의 잔류량을 분석함으로써 광분해 속도상수와 반감기를 구한다.[2] 국내적으로는 광분해에 대한 시험법조차 마련되지 않은 상황에서 농약에 대한 광화학적 연구는 농약 자체의 안전성 평가에만 국한된 것이 아니라 그 분해경로와 반응메커니즘을 광화학적인 측면에서 해석하는 데 그 의의가 크다고 할 수 있다.

광분해 실험의 농약선정은 진딧물과 담배나방약으로 사용되는 어독성 1급의 유기인계 농약인 piperophos를 선정[3]하여 햇빛을 이용한 광분해 실험을 수행하였다. 아울러 최근 광분해 연구에 이용되는 광촉매제인 이산화티탄 수용액에서 자외선을 조사하고 농약의 광분해에 미치는 영향을 검토하였으며 농약의 광분해율을 측정하였다. 또한 농약의 분해과정에 따른 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 실험방법[2]에 준용하여 실험함으로써 우리나라의 광분해시험법의 개발을 모색하고 농약의 분해과정에 따른 분해생성물의 연구도 함께 수행함으로써 안전성평가 연구에 도움을 주고자 시도하였다.

†Author to whom correspondence should be addressed.

실험재료 및 방법

실험농약

실험농약은 현재 국내에서 시판되는 유기인계 농약인 piperophos [S-2-methyl piperidino-carbonyl-methyl *O,O*-dipropyl phosphorodithioate, 95%, (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 일반 기기를 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[2]하여 햇빛을 이용한 광분해 실험을 하였다. 아울러 최근 광분해 연구에 이용되는 자외선을 이용하여 자외선 조사, 자외선과 광촉매제인 이산화티탄 수용액에서 자외선을 조사하고 농약의 광분해에 미치는 영향을 검토하였다.

햇빛을 이용한 광분해 실험

햇빛을 이용한 광분해 실험을 위해 synthetic humic waters(SHW) stock solution을 제조하였다. 즉 synthetic humic acid 20 g을 2 *l*용량 삼각플라스크에 넣고 0.1% NaOH 수용액으로 2 *l*되게 채운 후 한 시간동안 실온에서 자석교반기를 이용하여 혼화시켰다. 찌꺼기를 여과지로 거른 후 0.4 μm microfilter를 사용하여 다시 여과하였다. 이 용액을 묽은 황산으로 pH 7로 조절한 후 0.2 μm microfilter로 재차 여과하고 370 nm에서 흡광도를 측정한 결과 0.7이었다. 햇빛 광분해 실험을 수행하기 전에 조제된 용액을 햇빛에 pre-aging하기 위해 3일 동안 노출시켰으며 최종 흡광도가 370 μm에서 0.5가 되도록 증류수로 조절하고 밀전하여 냉장보관하였다.

실험농약의 햇빛 광분해 속도와 반감기를 구하기 위해 pure water(PW)와 synthetic humic water(SHW) 두가지 조건에서 실험농약의 햇빛 광분해 실험을 수행하였다. SHW 시험용액은 SHW stock solution을 0.01 M phosphate buffer로 10배 희석하여 조제하였으며 이 용액은 370 nm에서 흡광도가 0.05였다. 그리고 PW 시험용액은 0.01M phosphate buffer로 10배 희석하여 시험용액을 조제하였고, 실험농약의 농도는 10ppm 농도가 되도록 조제하였으며 부용매 acetonitrile의 농도는 0.1 m*l*/10 m*l*로 제한하였다.

전술한 방법으로 조제한 PW와 SHW 시험용액 각 10 m*l*를 borosilicate cap tube(12 mm×150 mm)에 채워 넣은 후 광분해 실험을 하였다. 조제된 시험용액의 햇빛조사는 사방이 개방된 건물의 옥상에서 2003년 10월 3일부터 10월 22일 까지 하였으며, 햇빛을 향하여 30° 정도 경사지게 배치하여 실시하였다. 햇빛의 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.

USEPA guideline[4]은 광분해 실험을 1일(8시간) 햇빛 조사 후 PW와 SHW의 노출군이 20~80% 사이의 광분해가 일어난 경우 그 시점에서 각각의 광분해 속도상수와 반감기를 구한다. 1일(8시간) 햇빛 조사 후 PW와 SHW의 노출군에서 20% 미만으로 광분해가 일어난 농약은 2일, 4일, 8일, 16일까지 실험을 계속하며, 실험기간은 16일을 초과하지는 않는다. 실험시작 후 16일이 지나도 광분해가 20% 미만인 경우 광분해 작용을 거의 받지 않는 농약으로 간주한다. SHW의 노출군에서 1일(8시간) 햇빛 조사 후 80%이상의 광분해가 일어난 농약은 남아 있는 PW와 SHW 대조군으로 PW와 SHW 노출군과 대조군으로 다시 실험조건을 맞춘 후 1, 2, 4, 8시간 햇빛 조사를 한 후 각각의 시점에서 분석을 하고 햇빛에 의한 분해가 20~80% 범위에서 일어난 첫 번째 분석튜브에서 광분해 속도상수를 구한다. 1시간 햇빛 조사한 튜브에서 80%이상의 광분해가 일어난다면 반감기는 1시간 미만으로 간주하고 모든 실험을 종료하고 광분해반응이 매우 잘 일어나는 농약으로 간주하게 된다. 이 실험에 사용된 piperophos는 1일(8시간) 햇빛 조사 후 20% 이상의 광분해는 일어나지 않아 실험기간을 16일까지로 하였다.

실험농약의 표준용액 조제와 검량선 작성 및 GC의 조건은 일본위생시험법 주해[4]와 PAM(Pesticide analytical manual)[5]에 따랐다. Piperophos를 ethyl acetate 10 m*l*에 녹여 1000 μg/m*l* 되게 stock solution을 조제한 후 단계별로 희석하여 0.5, 1, 5, 10 μg/m*l*가 되게 표준용액을 조제하였다. 조제된 각 농도별 표준용액을 1 μ*l*씩 GC에 주입하여 peak 면적법에 의하여 검량선을 작성하였다. 농약의 측정을 위한 GC의 분석조건은 Table 1과 같다. 실험농약의 추출은 일정시간마다 전체시료 10 m*l*중 5 m*l*를 취하고 hexane : ethyl ether(4 : 1) 혼합용매 5 m*l*로 3회 추출한 후 무수 Na_2SO_4 column(내경 20 mm, 높이 50 mm)을 통과시켜 탈수하였다. 다시 column을 *n*-hexane 2 m*l*로 씻어내고 이것을 35°C에서 회전증발농축기로 약 0.5 m*l*되게 농축시킨 후 마지막 최종액은 질소가스를 불어 넣어 건조시켰다. 농축잔류물을 ethyl acetate에 녹여 표준용액과 같은 방법으로 시료를 조제한 후 GC-FPD로 분석하였다.

광분해속도상수와 반감기의 측정

농약의 광분해속도상수와 반감기는 다음의 식에 따라 계산하였다.

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

여기서 $k_{p(SHW)}$는 synthetic humic water solution의 광분해속도상수이고, $k_{p(PW)}$는 pure water solution의 광분해속도상수이다. 반감기는 다음의 식을 사용하여 구하였다.

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

자외선을 이용한 농약의 광분해 실험

자외선을 이용한 농약의 광분해 실험은 김등의 방법[6]에 따라 하였다. 광촉매로는 TiO_2분말을 사용하였고 광원으로는 자외선 램프(8 W×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 m*l*)에 수중장치하고 반응이 진행되는 동안 촉매의 조성을 일정하게 유지하기 위해 자석교반기를 사용하여 지속적으로 용액을 교반시켰다. 반응기의 이중 관에 냉각수를 순환시켜 일정 온도 25±1°C로 유지시켜 열분해 되는 것을 방지하였다.

실험농약의 농도는 초기농도를 각각 10 ppm 기준으로 하여 조제한 후, 자외선을 단독조사 하였을 때와 이산화티탄 수용액내에서 자외선을 조사한 두 가지 조건하에서 실험을 하였다. 자외선 세기를 8W, 24W 및 48W로 변화시켜 각각의 분해율을 측정하였으며, 각 조사당 이산화티탄의 양을 25, 50, 100 및 200 mg씩 달리하여 각각의 분해율을 측정하였다. 실험농약의 추출과 분석은 일정시간 간격으로 채취한 시료 10 m*l*를 10000 rpm에서 5분간 원심분리 한 후 TiO_2 분말을 분리하고 시료용액 5 m*l*를 취하여 전술한 방법으로 추출하여 분석하였다. 실험농약은 각 실험조건에서 3회 반복 실험하고 반응시간에 따른 광분해율의 평균값을 계산하였다.

광분해 반응생성물의 확인 실험

농약의 광분해 반응생성물의 확인을 위해 전술한 실험방법에 의거하여 실험 후 반감기 시점에서 시료 500 m*l*를 채취하고 전술한 추출용매 100 m*l*로 2회 추출, 농축하였다. 농축잔류물을 ethyl acetate 1 m*l*에 녹여 Elizabeth와 James의 방법[7]에 따라 tetrabutylammonium hydroxide(TBAH) 40 μ*l*로 dialkyl phosphate로 유도체화 한 후 GC/MS로 분석하였다. GC/MS의 분석조건은 Table 1과 같다.

결과 및 고찰

햇빛을 이용한 광분해 시험

햇빛을 이용하여 순수(pure water, PW)와 synthetic humic water(SHW)에서 piperophos의 광분해 실험결과는 Table 2와 같다. 햇빛에 8시간 노출했을 때 실험농약에서 광분해가 일어나지 않았으며, 2일, 4일, 8일, 16일의 광분해 실험을 계속한 후 PW와 SHW 대조군과 비교해 볼 때 변화가 거의 없었다. 이는 실험농약이 상당기간동안 햇빛 조건에서 안정함을 확인할 수 있었다. 즉, piperophos의 분해는 PW와 SHW의 대조군에서 실험농약의 농도가 감소하는 것으로 보아 햇

Table 1. GC and GC/MS conditions for analysis of piperophos

Item	GC	GC/MS
Instrument	Shimadzu GC-14A	Hewlett-Packard 6890
GC conditions		
Column	DB-17 capillary 30 m×0.53 mm(I.D)	HP-5MS capillary 30m×0.25 mm(I.D)
Temperature	Col. initial temp. 150°C initial time 0 min rate 20°C/min final temp. 260°C final time 5 min Inj. 280°C Det. 300°C	Col. initial temp. 70°C initial time 3min rate 20°C/min final temp. 250°C final time 5 min Inj. 280°C
Carrier gas	N_2, 1 m*l*/min	He, 0.8 m*l*/min
Air	60 kPa	–
Hydrogen	60 kPa	–
Type of injection	Splitless	Split(1/10)
Injection volume	1 μ*l*	1 μ*l*
Detector	FPD	–
MS conditions		
MS		HP 5972A MSD
ionization mode		Electron impact
Mass range		50~550 m/z
Electron energy		70 eV

Table 2. Photolysis of piperophos in pure water and synthetic humic water (% of initial concentration)

Day	piperophos			
	PW		SHW	
	C[a]	T[a]	C[a]	T[a]
1	96.3	94.5	93.4	93.2
2	93.4	93.7	90.1	90.3
4	73.2	70.7	70.8	70.6
8	68.3	63.2	62.3	62.2
16	58.1	55.7	57.5	57.6

PW : pure water SHW:synthetic humic water
C : control T:treated with sunlight
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.

빛보다는 가수분해에 의한 영향을 크게 받는 것을 알 수 있었고, 대조군의 농도 변화도 일정하였다. 이런 이유로 piperophos의 햇빛에 의한 광분해 속도상수를 구할 수 없었다.

Draper와 Crosby[8]는 ethyl parathion을 비롯한 8종의 농약에 대해 광분해 실험을 하여 햇빛 조건에서는 광분해가 거의 일어나지 않음을 보고하였다. 이 연구의 실험농약인 piperophos의 결과와 일치하였다. 환경 수계에서 농약은 각종의 무기염류와 용존유기물질에 의해 광분해 반응이 촉진되거나 저해되는 것으로 알려져 있다. Khan과 Gamble[9]은 prometryn에 fulvic acid와 humic acid를 첨가하여 광분해 실험을 한 결과 순수용액에서보다 광분해 속도가 감소하는 것을 보고하였다. Zepp 등[10]은 방향족 화합물 3종을 햇빛 조건에서 광분해 실험을 하고 humic substances에 의해 광분해 반응이 촉진됨을 보고하였으나, 이 연구에서 대조군중의 실험농약의 농도변화가 PW와 SHW 노출군과 비교해 볼 때 광분해가 유의한 차이가 없었으므로 햇빛에 의한 humic acid의 광분해 촉진 효과가 없음을 알 수 있었다. Mabury와 Crosby[11]는 carbaryl을 비롯한 4종의 농약에 대해 광분해 실험을 하여 carbamate계 농약인 carbaryl과 carbofuran은 광에 의한 영향이 커서 반감기가 각각 16.3과 8.8시간으로 나타났고, phenoxy계 농약인 MCPA와 triazinedione계열의 hexazinone은 광에 의한 영향이 거의 없어 매우 안정한 농약으로 보고하였다.

국내에서 농약의 광분해 연구는 조등[12]이 살충제인 KH-502의 광분해 실험을 하여 순수중에서의 광분해는 일어나지 않았으나 아세톤 용매중에서 광분해가 빠르게 진행됨을 보고하였고 부식산이나 humic acid 등의 광관여제에 의한 광분해 촉진 효과는 나타나지 않았으나, 3종의 분해산물을 확인하였다. 이들의 연구는 이 실험의 piperophos의 광분해가 순수용액에서 일어나지 않았고, humic acid에 의한 광관여 효과가 없었던 결과와 일치하였다.

농약에 대한 광분해 연구는 환경중에서 그 분해경로와 반응기전을 광화학적 측면에서 해석하는데 중요한 자료로 이용되고 있다. 미국을 비롯한 선진각국에서는 이미 광분해 시험법을 마련하여 환경중에서 농약의 광화학적 안정성을 검토하는 연구를 하고 있다. 특히 미국의 EPA에서는 농약의 광분해 실험을 위해 자연광 290 nm이상의 파장을 조사하여 순수용액에서의 농약의 직접적 광분해 속도상수를 구하고 광증감작용을 일으키는 humic substances를 첨가한 용액에서 간접적 광분해 속도상수를 구하여 수계 환경에서의 광분해 속도상수를 계산하는 실험법을 마련해 놓고 있다.[2] 그러나, 우리나라에서는 시험법조차 마련되지 않은 상황이기 때문에 국내적으로 광분해에 대한 시험법의 마련이 필수적이라 할 수 있다.

자외선을 이용한 농약의 광분해 시험

Piperophos의 광분해 실험으로 자외선(8W, 24W, 48W)을 단독으로 조사하였을 때 실험결과는 Fig. 1과 같다. TiO_2분말촉매 25, 50, 100 및 200 mg을 첨가하여 자외선(8W, 24W, 48W)을 조사한 실험결과는 각각 Fig. 2, 3 및 4와 같다. 자외선만 8W, 24W 및 48W를 조사하였을 때의 광분해 속도상수는 각각 7.040, 17.567 및 39.065이었고, 반감기는 5.9, 2.2 및 1.1분으로 측정되었다.

TiO_2분말촉매 25, 50, 100 및 200 mg을 첨가하여 자외선 8W를 조사하였을 때 광분해 속도상수는 3.014, 2.994, 2.996 및 2.919이었고, 반감기는 13.8, 13.9, 13.9 및 14.2분으로 측정되었고, 자외선 24W를 조사하였을 때 광분해 속도상수는 0.0749, 0.0771, 0.0859 및 0.08263이었고, 반감기는 4.5, 4.6 5.2 및 5.02분으로 측정되었고, 자외선 48W를 조사하였을 때 광분해 속도상수는 0.0312, 0.0390, 0.0420

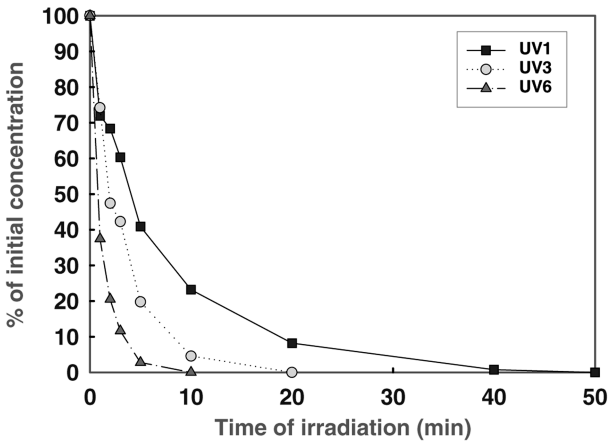


Fig. 1. Photolysis of piperophos in the UV system with the illumination of UV 1(8W), UV 3(24W) and UV 6(48W).

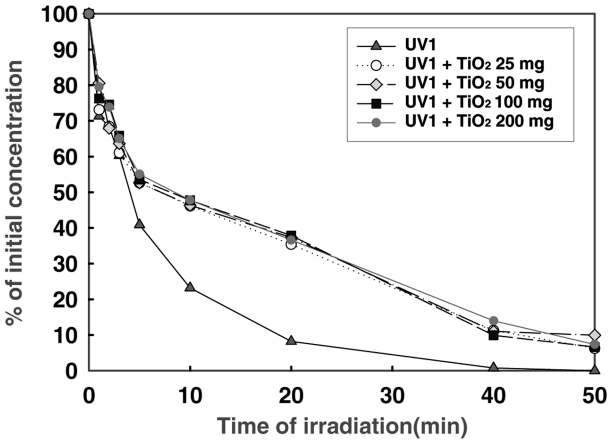


Fig. 2. Photolysis of piperophos in the UV 1(8W) system with TiO_2 powder amount.

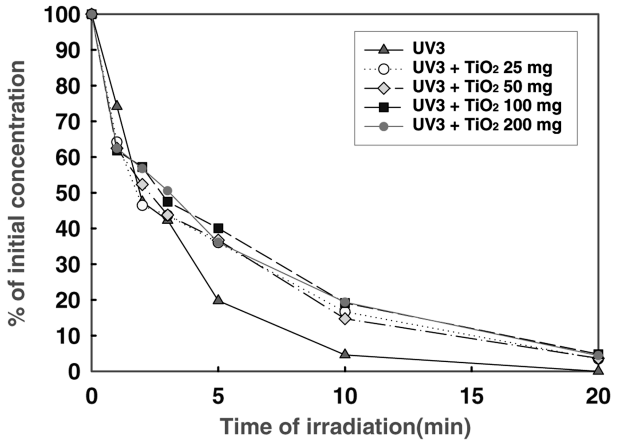


Fig. 3. Photolysis of piperophos in the UV 3(24W) system with TiO_2 powder amount.

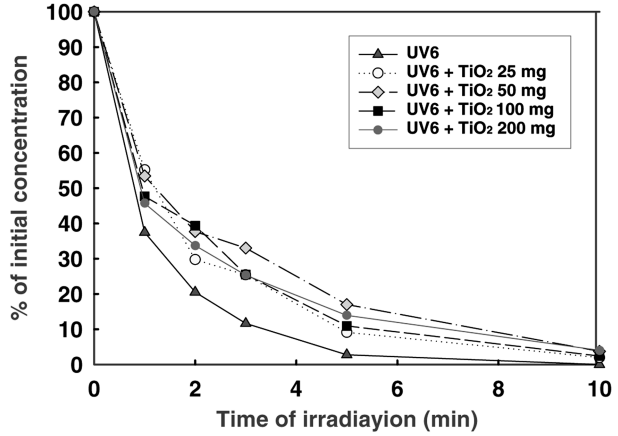


Fig. 4. Photolysis of piperophos in the UV 6(48W) system with TiO_2 powder amount.

및 0.0427이었고, 반감기는 1.9, 2.3, 2.5 및 2.6분으로 측정되었다. 자외선 8W의 경우에는 50분 이내에, 24W의 경우에는 20분 이내에, 48W의 경우에는 10분 이내에 100% 분해되었다. Piperophos는 자외선만 단독조사하였을 때 자외선의 세기가 클수록 빠르게 분해되었으며, TiO_2를 첨가하였을 경우에는 자외선만 단독으로 조사한 경우보다 상대적으로 느리게 분해되었다.

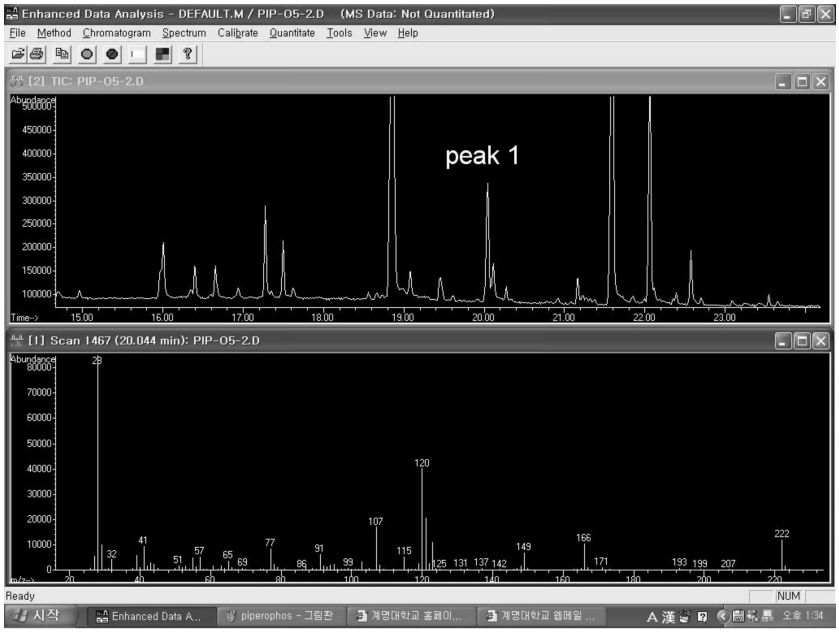
최근의 광분해에 대한 연구 경향은 농약과 같은 미량유해오염물질을 2차오염없이 무해한 물질로 처리할 수 있는 방법으로 자외선을 이용하는 예가 점차로 늘어나고 있다. 또한, 자외선 조사와 함께 강력한 산화제를 이용하여 수중에서 OH 라디칼을 생성시켜 수중 유기물을 산화시키는 광촉매 물질을 이용한 광분해 실험이 활발히 연구되고 있다.[13]

Kochany와 Bolton[14]은 H_2O_2와 함께 자외선을 조사하면 chlorophenol의 분해가 빠르게 진행됨을 보고하였고, Muszkat 등[15]은 prometryn을 비롯한 8종의 농약에 자외선 조사시 TiO_2를 첨가하면 분해가 빠르게 진행됨을 보고하였다. Pramauro 등[16]은 TiO_2를 이용한 carbaryl 수용액에 자외선을 조사했을 때 자외선만 단독조사 했을 때 보다 분해가 빠르게 진행됨을 보고하였고 5종의 분해산물 중 1, 3-indandione의 광분해 반감기는 carbaryl보다 4배정도 길어 느리게 분해됨을 보고하였다. 또한 분해산물에 대한 연구로 Nag와 Dureja[17]는 살균제인 triadimefon의 광분해산물 7종을 확인하였고, Kopf와 Schwack[18]는 carbamate계 농약인 ethiofencarb의 분해산물 8종을 확인하였고, Sharma와 Chibber19)는 triazol계 살균제인 diniconazol의 광분해산물 5종을 확인하였고, Samanta 등[20]은 살균제인 chlorothalonil의 3종의 광분해산물을 확인하였다.

국내적으로는 김 등[21]은 자외선을 이용하여 광촉매 물질인 이산화티탄 수용액에서 parathion을 비롯한 유기인계 농약 5종에 대해 광분해 실험을 하고 TiO_2를 첨가하였을 때 광분해가 빠르게 진행됨을 보고하였다. 그러나, 김등[21]은 유기염소계 농약인 chlorothalonil의 경우는 TiO_2를 첨가하였을 때 광분해가 오히려 느리게 진행됨을 보고하였고, 이 연구의 piperophos의 광분해 결과도 TiO_2에 의한 광촉매 영향은 없거나 오히려 억제되는 것으로 나타났다. Puma와 Yue[22]는 용액속에 들어 있는 광촉매 입자들이 UV lamp에서 발생되는 광자(photons)를 흡수 감소시키기 때문에 촉매를 사용한 광분해보다 촉매를 사용하지 않은 경우에 분해가 더 잘 일어난다고 보고하였다. 이 연구의 실험농약 piperophos에 TiO_2를 첨가하였을 경우와 TiO_2의 양을 증가시킨 경우에 자외선만 단독으로 조사한 경우보다 상대적으로 느린 분해를 나타낸 것과 분해율에 유의한 차이가 없었던 것은 이러한 이유 때문이라 생각된다.

농약의 광분해생성물의 확인

Piperophos의 광분해 실험 후 분해생성물을 확인하기 위해 GC/MS로 분석한 total ion chromatogram은 Fig. 5와 같다. 광분해 실험 후 분해생성물은 16.1분에서 peak를 확인할 수 있었다. Fig. 5의 분해생성물 peak 1은 m/z=166으로 *O,O*-dipropyl phosphorodithioate로 추정되며, 그 mass spectrum 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 농약의 분해산물에 대한 연구는 모화합물 자체의 독성 뿐 만 아니라 환경중에서 중간대사산물 및 최종분해생성물의 독성이 더 강하여 작물이나 가축 또는 사람에게 해를 끼치거나 발암성을 갖는 예도 많기 때문에 농약이 환경중에 살포된 후 분해과정 및 그 분해산물의 독성을 파악하는 것은 매우 중요하다. 이상의 결과에서 piperophos와 같은 유기인계 농약의 광분해 생성물은 dialkyl



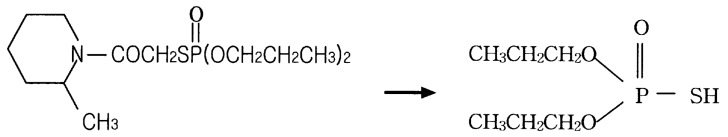


Fig. 5. Total ion chromatogram and mass spectrum of degradation product of piperophos and its proposed chemical structure(peak 1).

phosphate로 확인되었다. Dialkyl phosphate의 확인은 이들 물질이 낮은 증기압과 수용성 및 극성이 크기 때문에 유도체화 하지 않고는 GC분석이 어렵기 때문에 tetrabutylammonium hydroxide(TBAH)로 butylation시켜서 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부·한국과학재단 지정 계명대학교 전통 미생물자원 개발 및 산업화 연구센터의 지원에 의한 것입니다.

국문요약

Piperophos에 대한 광분해 실험을 수행하여 속도상수와 분해생성물을 측정하였다. 햇빛을 이용한 광분해 실험은 2003년 10월 3일부터 10월 22일 까지 하였으며 상당기간 동안 농약이 햇빛에 안정함을 확인할 수 있었고, humic acid의 광관여 효과가 없음을 알 수 있었다. 자외선을 이용한 광분해 실험에서 piperophos는 자외선을 단독조사하였을 때 자외선의 세기가 클수록 상대적으로 빠르게 분해되었으며, 광분해 촉매제인 TiO_2를 첨가하였을 경우에는 첨가하지 않고 자외선만 조사한 경우보다 상대적으로 느리게 분해되었다. 또, TiO_2의 양을 증가시켜도 별 차이가 없었다. 광분해에 의한 분해산물을 확인하고자 GC/MS분석을 한 결과 piperophos의 분해생성물은 m/z=166의 *O,O*-dipropyl phosphorodithioate로 추정된다.

참고문헌

1. van Leeuwen, C.J. and Hermens, J.L.M.: Risk assessment of chemicals: KAP, *Netherlands,* 1-17 (1995).
2. USEPA: Indirect photolysis screening test: sunlight photolysis in waters containing dissolved humic substances. 40 CFR 795.70, USEPA (1997).
3. 농약공업협회: *96'농약연보.* 농약공업협회 (1996).
4. 일본약학회편: *위생시험법주해.* 금원출판사 (1986).
5. PAM: *Pesticide analytical manual,* USFDA (1991).
6. 김종항, 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 insecticides and their dialkyl phosphate metabolites in liver and kidney samples. *J. Agric. Food. Chem.,* **41**, 416-422 (1993).
8. Draper, W.M. and Crosby, D.G.: Solar photooxidation of pesticides in dilute hydrogen peroxide. *J. Agric. Food. Chem.,* **32**, 231-237 (1984).
9. 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).
10. Zepp, R.G., Schlotzhauer, P.F. and Sink, R.M.: Photosensitized transformations involving electronic energy transfer in natural waters: Role of humic substances. Environ. Sci. *Technol.,* **19**, 74-81 (1985).
11. Mabury, S.A. and Crosby, D.G.: Pesticide reactivity toward hydroxyl and its relationship to field persistence. *J. Agric. Food Chem.,* **44**, 1920-1924 (1996).
12. 조부연, 한대성, 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).
13. Legrini, O., Oliveros, E. and Braun, A.M.: Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.,* **93**, 671-698 (1993).
14. Kochany, E.L. and Bolton, J.R.: Flash photolysis/HPLC applications; Direct photolysis vs hydrogen peroxide mediated photodegradation of 4-chlorophenol as studied by a flash photolysis/HPLC technique. *Environ. Sci. Technol.,* **26**(2), 259-262 (1992).
15. Muszkat, L., Bir, L. and Feigelson, L.: Solar photocatalytic mineralization of pesticides in polluted waters, *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry,* **89**, 85-88 (1995).
16. Pramauro, E., Prevot, A.B., Vincenti, M. and Brizzolesi, G.: Photocatalytic degradation of carbaryl in aqueous solutions containing TiO_2 suspensions. *Environ. Sci. Technol.,* **31**, 3126-3131 (1997).
17. Nag, S.K. and Dureja, P.: Phototransformation of triadimefon on glass and soil surfaces. *Pestic. Sci.,* **48**, 247-252 (1996).
18. Kopf, G. and Schwack, W: Photodegradation of the carbamate insecticide ethifencarb. *Pestic. Sci.,* **43**, 303-309 (1996).
19. Sharma, K. and Chibber, S.S.: Photolysis of diniconazole-M under sunlight. *Pestic. Sci.,* **49**, 115-118 (1997).
20. Samanta, S., Kole, R.K., Ganguly, L.K. and Chowdhury, A.: Photochemical transformation of the fungicide chlorothalonil by ultra violet radation. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.,* **59**, 367-374 (1997).
21. 김병관, 김종향: 이산화티탄 수용액에서 유기인계 살충제의 광분해. *공업화학,* **6**(6), 1077-1082 (1995).
22. Puma, G.L. and Yue, P.L.: Photocatalytic purification and treatment of water and air. B.V., *Elsevier Science Publishers,* **689** (1993).