

유기인계 살충제 Flupyrzofos의 수중 광분해

정윤주* · 김 균¹ · 김용화¹ · 이재구²

노바티스 아그로코리아(주) 연구개발부,

¹한국화학연구소 안전성 연구센터 환경독성연구팀, ²충북대학교 농과대학 농화학과

초 록 : 유기인계 살충제 flupyrzofos의 수중 광분해 양상을 관찰하고자 다양한 조건에서 광분해를 및 분해 반감기 등을 조사하였다. 순수한 증류수중에서 flupyrzofos는 광에 매우 안정하여 단순한 가수분해에 의한 감소가 관찰된 반면 감광제로 알려진 acetone 처리 후 자연광 하에서 광분해율의 변화를 측정된 결과, 수중에 acetone의 함량이 0.047%, 몰 비가 0.006 이상이 되는 경우 flupyrzofos에 대한 광분해 촉진 효과가 발생할 것으로 예측할 수 있었다. Acetone이 처리된 경우, flupyrzofos의 광분해 반응은 광산화제인 singlet oxygen에 의해 분해율이 크게 영향받는 것으로 확인되었으나 hydroxyl radical의 영향은 확인되지 않았다. Actinometer 실험에서 2% acetone을 처리한 0.4 ppm flupyrzofos의 양자수율(quantum yield)은 17.66×10^{-5} 이었으며 이때의 분해속도 상수는 0.038/hour이며, 분해 반감기는 18.2시간이었다. (2000년 1월 18일 접수, 2000년 4월 17일 수리)

서 론

현대 농업에서 광범위하게 사용되고 있는 농약은 환경 중에 노출되어 동, 식물, 미생물과 같은 생물 요인과 가수 분해, 열 분해, 광에 의한 분해와 같은 무생물적인 요인 등에 의해 모 화합물과는 다른 형태의 화학물질로 변화하여¹⁾ 대기, 토양 그리고 수계에 이동, 분포하게 되는데²⁾ 그 중 수계로 유입된 농약은 수표면에서 태양 에너지에 의해 광화학적 반응을 받게 된다.^{3,4)} 수계 표면에서는 농약 자체가 태양 에너지를 흡수함으로써 일어나는 직접적인 광분해(direct photolysis)와 수계내의 다른 물질로부터 에너지를 전달받아 일어나는 간접적인 광분해(indirect photolysis or sensitized photolysis)가 일어나며 수계 환경의 성질(태양광의 강도와 파장 범위, 감광제와 quencher의 존재 등)과 농약의 물리 화학적인 성질(광흡수 파장의 범위, 고유한 광화학 반응 경향 등)에 의해 광분해의 특성이 결정된다. 직접적인 광분해의 경우는 광(>290 nm)이 직접 농약과 반응하게 되어 분자간 결합이 끊어지고 새로운 화합물이 생성되거나, 생성을 유도할 수 있는 반응성이 높은 종으로 변화하게 되는 것을 말하며 간접적인 광분해의 경우는 수중에서 광을 흡수하지 못하는 농약이라도 수계의 표면에서 광을 흡수한 감광제가 전달하는 에너지에 의해 반응이 일어나게 되는 것을 말한다. 감광제는 광을 흡수한 후, singlet oxygen(1O_2), peroxy radical(RO_2), superoxide anion($O_2^{\cdot -}$), hydroperoxy radical($\cdot O_2H$)과 같은 반응성이 강한 물질을 생성하여 농약과 같은 화학 물질과 반응하게 되며 이와 같은 물질로는 humic acid를 비롯한 methylene blue, riboflavin, rose bengal, acetone 등이 존재하는 것으로 알려져 있다.

수중 광분해에 관한 연구는 70년대를 전후로부터 활발하게 진행되고 있는데,⁵⁻¹⁷⁾ 최근 Mansour 등,¹⁶⁾ Climent와 Miranda¹⁷⁾

그리고 Jang과 McDow¹⁸⁾는 농약이 수중에서 직접적, 혹은 간접적으로 광분해 되는 양상과 분자상 산소, 유기 물질 등의 존재에 따른 광분해 율을 비교함으로써 각 조건에서의 광에 의한 반응기작을 설명해 보고자 하였다. 국내의 경우, Cho 등¹³⁾과 Hong 등¹⁹⁾에 의해 각각 flupyrzofos 및 DDT의 수용액 조건에 따른 광분해 양상과 분해산물에 관한 연구가 있으나 광원, 조사조건, 결과해석 등의 방법이 여타 연구자들과 상이하여 다른 농약들의 광분해 양상과 비교 검토하는 것이 다소 어려운 실정이다.

1987년 국내에서 최초로 개발된 유기인계 살충제 flupyrzofos는 배추좀나방(diamond-back moth, *Plutella xylostella*)의 방제에 효과적이고 microsome을 이용한 in vitro 대사 실험과 호기성 토양 대사 실험²⁰⁾에서 flupyrzofos-oxon, PTMHP(1-phenyl-3-trifluoromethyl-5-hydroxypyrazole)가 대사물로 확인되었다. Cho 등¹³⁾은 수용액 상태에서 감광제로서 acetonitrile, acetone, 부식산, rosebengal 등을 처리하여 acetone의 감광효과가 있음을 확인하였고, 이 때 광분해산물로서는 oxo 유도체, 5-ethyl 유도체, 1-phenyl-3-trifluoromethyl-5-hydroxy pyrazole 등을 동정한 바 있다. 그러나 이들의 연구에서는 실험실 표준 광조건에서의 광분해시험, 감광제로서의 acetone의 용량상관성, 광분해 기작, 세계적으로 적용될 수 있는 양자수율에 관하여는 고려가 되지 못하였다. 따라서 본 연구에서는 조등¹³⁾의 연구에서 얻을 수 없었던 flupyrzofos의 수중 광분해 양상을 조사하기 위해 광분해율 및 분해 반감기와 감광제인 acetone의 광분해 촉진 효과와 분해 기작을 구명하고 다른 환경 조건에서 flupyrzofos의 분해율을 예측할 수 있도록 p-Nitroacetophenone (PNAP)/Pyridine(PYR) actinometer를 사용하여 반응이 일어나는 동안의 양자수율(quantum yield)을 구명하였다.

재료 및 방법

재료 및 시약

Flupyrzofos(O, O-diethyl O-1-phenyl-3-trifluoromethylpyra-

찾는말 : 광분해, flupyrzofos, photosensitizer, singlet oxygen, hydroxyl radical, actinometer

*연락처 : Tel : 82-42-860-7491; Fax : 82-42-860-7399

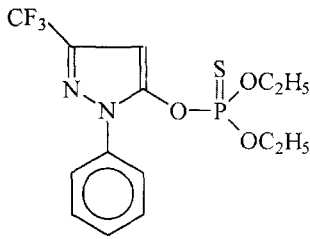


Fig. 1. Chemical structure of Flupyrazofos.

zol-5-yl phosphorothioate)는 S 농약회사로부터 제공받았으며 (Fig. 1), hexane 등의 용매는 잔류 분석용인 Burdick and Jackson(USA)과, Merck(Germany)사 제품을, 감광제로는 acetone을 사용하였으며, 모든 실험에서 3차 증류수(D.O. 4.6 at 20.8°C, pH 6.5)를 사용하였다.

광분해 장치

광원으로 xenon lamp(light intensity 150 Klux, wavelength range 300~830 nm(filtered), radiation intensity 830 W/m²)와 광 filter(>290 nm)가 장착된 Suntest(Heraeus, Original HANAU, Germany)를 사용하였다. Xenon lamp는 자연광과 유사한 spectrum을 가지고 있으며, 환경 변수(계절, 시간, 기후, 지형)를 배제할 수 있는 장점 때문에 광분해 실험에 매우 적합한 것으로 알려져 있다.²¹⁾ 실험에 사용된 quartz cell은 spectrophotometer의 quartz cell과 유사한 광 투과율을 가지는 재질을 선택하여 원통형(30 ml)으로 제작하여 시료 용액의 광 노출에 사용하였다.

분석 기기 및 조건

Flupyrazofos의 분해율 확인을 위해 ECD가 장착된 Hewlett Packard 6890 개스 크로마토그래프를 이용하였고, HP-1(length 15 m, i.d. 530 µm, Methyl siloxane) column을 사용하였다. 오븐 온도는 180°C, injector와 detector는 250°C였고 carrier gas (N₂)는 60 ml/min, splitless로 하였다. HPLC의 분석 조건은 C18(LUNA, 250×4.60 mm, 5 µm) column을 사용하였고 이동 상으로는 acetonitrile과 증류수를 1:1(v/v)로 하여 사용하였으며 flow rate은 1.5 ml/min, UV 검출 파장은 288 nm였다. 시료의 UV/VIS spectra는 UV/VIS spectrophotometer(Shimatzu model UV-265, Japan)를 이용하였다.

회수율 실험

Flupyrazofos의 회수율 실험은 0.1, 0.4 ppm의 수준에서 실시하였으며 각각의 용액을 10 ml 취하여 hexane 20 ml로 30분간 3회 추출하였다. 추출액은 anhydrous sodium sulfate를 통과시켜 수분을 제거하고 회전 감압 농축기와 질소 개스를 이용하여 5 ml로 농축하였다. 시료는 1 µl를 취해 GC로 분석하였다.

Flupyrazofos의 직접 광분해

실험 물질의 초기 농도는 EPA guideline^{22,23)}에 따라 수용성의 절반 수준인 0.4 ppm(acetonitrile, 0.001%)으로 설정하였다. 시료 용액 약 30 ml을 quartz cell에 기포가 생기지 않도록 주

입한 후, xenon lamp(>290 nm) 하에서 14일간 노출시켰으며 (25~30°C) 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14일에 채취(10 ml)한 시료와, quartz cell의 표면을 aluminium foil로 감싸서 광을 차단한 대조시료를 회수율 실험과 동일한 방법으로 추출, 분석하였다.

Acetone 감광제의 함량에 따른 광분해율의 비교 및 예측

Acetone에 의한 광분해 촉진 효과 확인을 위해 0.4 ppm flupyrazofos 용액에 acetone 을 0, 0.125, 0.25, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0%가 포함되도록 처리하였다. 광을 차단한 대조 시료 용액 역시 동일한 방법과 함량으로 acetone을 첨가시켰고 두 시료 모두 회수율 실험과 동일하게 시료를 채취, 분석하였다.

Furfuryl alcohol과 isopropylbenzene을 이용한 flupyrazofos의 분해 경로 확인

Mill등²³⁾의 방법에 의해서 감광제를 acetone(0.272 M)에 대하여 furfuryl alcohol을 1/10의 몰 비(0.027 M)로 조제하였고 isopropylbenzene의 경우는 10⁻⁴M로 조제하였으며, 동일한 농도에서의 비교를 위해 furfuryl alcohol과 isopropylbenzene을 각각 10⁻⁴M로 조제하여 0, 3, 6, 12시간 후에 시료를 채취하고 회수율 실험과 동일한 방법으로 추출, 분석하여 각각의 trapping agent에 의한 flupyrazofos의 분해율 정도 차이를 비교하였다.

p-Nitroacetophenone(PNAP)/Pyridine(PYR) actinometer test

Acetone을 2% 함유한 0.4 ppm flupyrazofos 용액을 6시간 동안 자연광에 노출시킨 후, 분해율 상수값 [(K_p)^a]을 계산하고 Eq. 1을 통해 pyridine의 농도[PYR]를 구하였다. Kaa는 EPA guideline^{22,23)}에서 제공된 위도 30°C 지역의 겨울에 얻어진 PNAP의 하루 동안의 평균 분해율을 나타내며 본 실험에서 사용한 모든 수식은 EPA guideline을 참고하였다.

$$[PYR] = 26.9 \{ (K_p)^a / K_a^a \} \tag{1}$$

위의 계산으로 얻어진 pyridine의 농도와 1.0×10⁻⁵M의 PNAP를 포함하는 actinometer 용액과 acetone을 2% 함유하고 있는 0.4 ppm flupyrazofos 용액을 각각의 quartz cell 내에 주입하고 동시에 자연광에 노출시켰다. 노출 후 0, 2, 5, 8시간에 시료 용액을 채취하여 flupyrazofos의 경우는 회수율 실험과 같은 방법으로 추출하여 GC로 분석하였고 PNAP는 시료 채취 후 HPLC로 분석하여 flupyrazofos의 분해율과 PNAP의 분해율을 계산하였으며 Eq. 2, 3에 따라 flupyrazofos의 양자수율(quantum yield)을 계산하였다.

$$\text{Quantum yield of PNAP, } \Phi_E^a = 0.0169[PYR] \tag{2}$$

$$\text{Quantum yield of flupyrazofos, } \Phi_E^c = \frac{K_p^c (\Sigma \Phi) \Phi_\lambda^a L_\lambda}{K_p^c \Sigma \Phi_\lambda^a L_\lambda} \Phi_E^a \tag{3}$$

결과 및 고찰

회수율과 flupyrazofos의 직접 광분해

Flupyrazofos의 회수율은 0.1, 0.4 ppm의 두 수준에서 모두

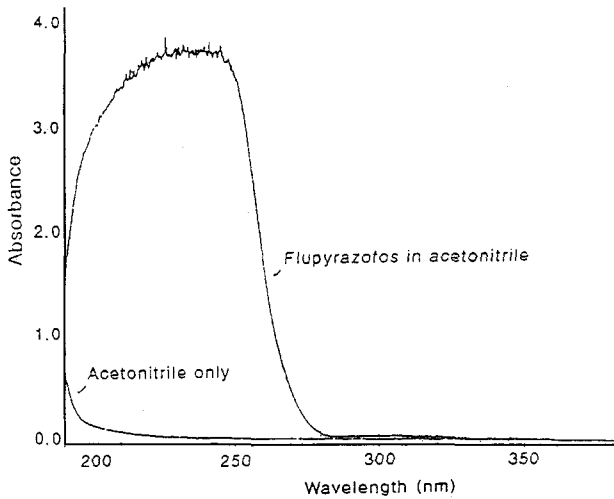


Fig. 2. Absorption spectrum of flupyrazofos.

Table 1. Rate constants and half-life of flupyrazofos under light and dark condition

	Photolysis of flupyrazofos	
	Under light	Under dark
Degradation equation	$Y = -0.091X + 0.042$	$Y = -0.097X + 0.045$
R^2	0.9857	0.9907
Rate constant(day^{-1})	0.091 ± 0.025	0.087 ± 0.021
Half-life(day)	7.615	7.966

90~95%이었고, UV spectrum은 Fig. 2와 같았다. 수중에서 광에 의한 flupyrazofos의 직접적인 광분해 양상을 알아보기 위해 quartz cell내에서 14일간 xenon lamp를 광원으로 하여 실험을 실시한 결과 광에 직접 노출시킨 시료와 aluminium foil로 광을 차단한 대조 시료 모두 유사한 분해율을 나타냈으며 flupyrazofos의 분해율 상수와 반감기를 Eq. 4, 5에 의해 계산한 결과(Table 1) 반감기는 7.5일(pH 7.0, 25°C)로서 김등²⁴⁾의 가수분해에 의한 분해율 및 반감기와 유사하였으므로 광에 의한 분해가 아닌 단순한 가수 분해에 의한 것으로 보이며, flupyrazofos는 순수한 증류수에서 광에 매우 안정한 것으로 확인되었다. 이러한 결과는 flupyrazofos가 290 nm 이상의 파장에서 광을 흡수하지 않는 물리적 특성에서도 예상할 수 있으나 조등¹³⁾의 결과에서는 가수분해에 의한 분해가 본 연구에서와는 다른 양상을 보였는데, 이는 이들 연구가 유기용제에 대한 수분함량을 30% 이상 첨가하지 않은 조건에서 실험한 때문으로 보여진다.

$$\text{rate constant(분해율 상수), } K_p = 1/t \ln(C_0/C_t), \quad (4)$$

$$\text{half-life(반감기), } t_{1/2} = 0.693/K_p, \quad (5)$$

Acetone 감광제에 의한 광분해 촉진 효과 확인 및 예측

자연 수계 중에 존재하는 감광제로 알려진 acetone^{8,10,15,25)}을 처리하여 flupyrazofos의 광분해 비교 실험 결과, acetone의 처리량에 비례하여 분해율이 증대하였으며, acetone 10.0%가 첨가된 경우 대조군에 비해 약 32배의 분해율 증대가 확인되었

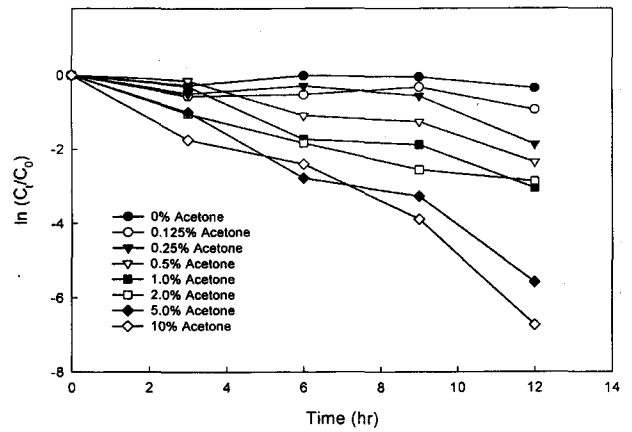


Fig. 3. Photolysis of flupyrazofos in the presence of acetone as a photosensitizer.

Table 2. Photolysis rate constant and half-life of flupyrazofos in the presence of acetone as a photosensitizer

Acetone photosensitizer (%)	Photolysis rate constants (hr^{-1})	Half-life (hr)
0	0.016	43.313
0.125	0.054	12.833
0.25	0.127	5.457
0.5	0.194	3.572
1.0	0.255	2.718
2.0	0.242	2.864
5.0	0.448	1.547
10.0	0.520	1.333

다(Fig. 3, Table 2). Acetone 처리량과 flupyrazofos의 관계를 각각의 분해율과 몰 비로 비교해 본 결과(Fig. 4), acetone과 flupyrazofos의 몰비([acetone]/[flupyrazofos])가 0.065(acetone 0.5% 첨가)까지는, 선형적 분해율 증가를 확인할 수 있었으나, 몰비 0.128(acetone 1.0% 첨가)이상부터는 분해율이 비선형적으로 증가되었다. 따라서 몰 비 0.000~0.065까지의 선형적인 분해율 일차 방정식을 이용하여 분해율의 예측이 가능하였다. 즉, 분해율이 0이 되는 acetone과 flupyrazofos의 몰 비는 0.006, acetone 함량으로는 0.047%가 되며 따라서 자연 수계 중에 acetone의 함량이 0.047%, 몰 비가 0.006 이상인 경우 자연광 하에서 flupyrazofos에 대한 최초의 광분해 촉진 효과가 발생할 것으로 예측되었다.

Furfuryl alcohol과 isopropylbenzene을 이용한 flupyrazofos의 분해 경로 확인

수중에서 효과적인 산화제로 알려진 singlet oxygen(¹O₂)과 hydroxyl radical($\cdot\text{OH}$) 이 flupyrazofos의 광 분해에 미치는 영향을 확인하기 위해 각 산화제의 trapping agent로써 furfuryl alcohol²⁶⁻²⁸⁾과 isopropylbenzene¹⁶⁾을 사용하여 실험을 수행하였다. 처리된 furfuryl alcohol의 농도는 Mill 등²⁹⁾과 같이 감광제로 사용된 2% acetone(0.027 M)에 대해서 0.27 M로 조제하였고, isopropylbenzene의 경우 불에 불용성이므로 10⁻⁴ M(1% acetone 포함) 용액으로 조제하여 사용하였고,¹⁶⁾ 또한 동일한 농도에서의 비교를 위해 10⁻⁴ M FFA를 조제하여 실험하였

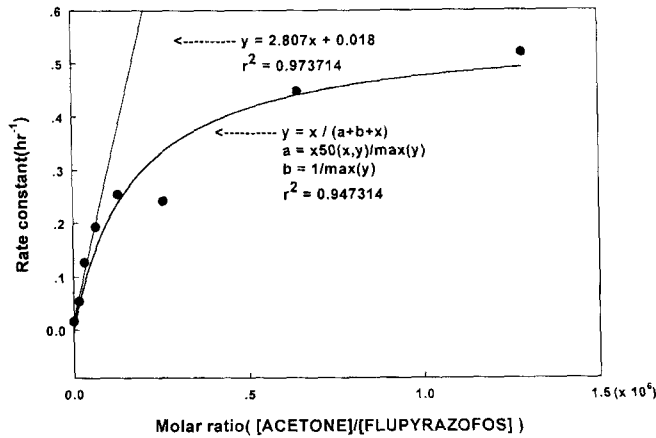


Fig. 4. Photolysis kinetics of flupyrazofos in the presence of acetone as a photosensitizer.

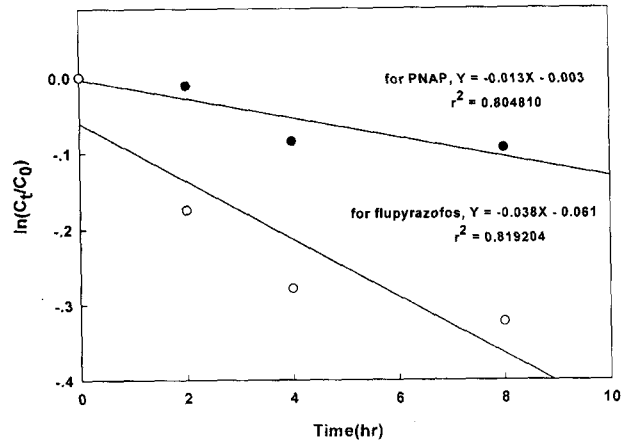


Fig. 6. Rate constant of photodegradation of PNAP and flupyrazofos under natural sunlight

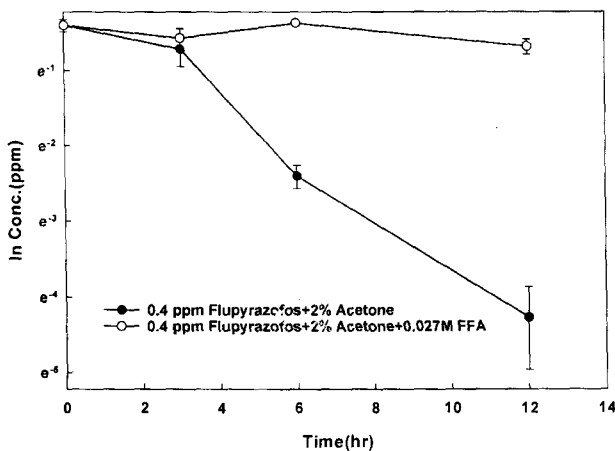


Fig. 5. Photodegradation of flupyrazofos with 2% acetone and furfuryl alcohol(0.027 M).

다. Furfuryl alcohol을 포함하고 있지 않은 시료 용액에 비하여 0.027 Mfurfuryl alcohol을 첨가한 경우는 flupyrazofos의 분해가 거의 이루어지지 않음이 관찰되었으나(Fig. 5), hydroxyl radical의 trapping agent로써 처리된 10⁻⁴M의 isopropylbenzene의 경우는 분해율에 영향을 주지 못하였다. 또한 10⁻⁴M furfuryl alcohol과 isopropylbenzene을 첨가하여 실험을 수행한 결과 10⁻⁴M furfuryl alcohol 농도에서는 분해율에 영향을 미치지 않음을 관찰하였다. 이와 같은 결과는 furfuryl alcohol의 농도에 따라서 singlet oxygen과 반응하는 정도가 달라진다는 것을 의미하였다.

0.027 M의 furfuryl alcohol을 첨가한 결과(Fig. 5) 0.647 × 10⁻⁶M의 singlet oxygen이 trapping된 것으로 확인되었으며, 이것은 1 M의 furfuryl alcohol이 4.17 × 10⁴M의 singlet oxygen을 trapping 할 수 있다는 것을 의미한다. 그러나 10⁻⁴M furfuryl alcohol을 첨가한 실험 결과에서는 1 M furfuryl alcohol이 trapping 할 수 있는 singlet oxygen은 1.0 × 10³M로 이와 같은 결과만으로는 furfuryl alcohol이 어느 정도의 singlet oxygen trapping 능력이 있는지 정확히 구명할 수 없으나, flupyrazofos가 자연 수계 중에서 선택적으로 반응하는 singlet oxygen에 의해서 분해반응이 영향을 받는다는 것을 확인할 수

Table 3. Rate constant, half-life and quantum yield of PNAP and flupyrazofos under natural sunlight

	Rate constant	Half-life	Quantum yield
PNAP	0.013/hr	53.3 hr	8.45 × 10 ⁻⁵
Flupyrazofos with acetone photosensitizer	0.038/hr	18.2 hr	17.7 × 10 ⁻⁵

*PNAP/PYR actinometer solution : PNAP 1.0 × 10⁻⁵ M, PYR 0.005 M. Flupyrazofos solution : 1.052 × 10⁻⁶ M with 2% acetone.

Table 4. ΣΦ_λL_λ of Flupyrazofos

Wavelength (λ, nm)	ε _λ ^c (M ⁻¹ cm ⁻¹) ^a × 10 ³	L _λ ^b	ε _λ ^c L _λ (days ⁻¹) ^c
297.5	7.129	6.78 × 10 ⁻⁶	0.048
300.0	6.179	4.23 × 10 ⁻⁵	0.026
302.5	5.989	1.71 × 10 ⁻⁴	1.024
305.0	5.798	4.95 × 10 ⁻⁴	2.870
307.5	6.084	1.11 × 10 ⁻³	6.753
310.0	5.228	2.04 × 10 ⁻³	10.665
312.5	4.848	3.26 × 10 ⁻³	15.804
315.0	4.848	4.69 × 10 ⁻³	22.737
317.5	4.753	6.21 × 10 ⁻³	29.516
320.0	5.038	7.76 × 10 ⁻³	39.095
323.1	3.137	1.43 × 10 ⁻²	44.86
330.0	2.947	5.17 × 10 ⁻²	152.36
ΣΦ _λ L _λ (= ε _λ ^c L _λ)			325.758

*Unit of Lλ are 10⁻³ einsteins cm⁻² day⁻¹*Multiplication of ^b) by ^a) in unit of molar⁻¹ cm⁻¹ gives rate constants, ^c) in units of day⁻¹.

있었다.

PNAP/PYR actinometer test

계산된 pyridine의 농도를 이용해 만들어진 PNAP/PYR actinometer와 2% acetone을 포함하고 있는 0.4 ppm flupyrazofos 용액을 동시에 자연광 하에서 8시간 동안 노출시킨 결과(Fig. 6, Table 3) flupyrazofos와 PNAP의 분해율 상수 K_p^c = 0.038/day, K_p^a = 0.013/day였고, ΣΦ_λL_λ = 325.76/day (estimated result)와 ΣΦ_λL_λ = 233/day였고, actinometer의 양자 수율 Φ_E^a = 8.45 × 10⁻⁵였다. 이때 ΣΦ_λL_λ는 PNAP의 rate

constant이며 EPA guideline^{26, 27}의 위도 30°, 겨울의 평균값을 이용하였고, $\sum \Phi_{\lambda} L_{\lambda}$ 는 Table 4에 계산된 값을 이용하였다. 따라서 acetone(2%)을 감광제로 포함하고 있는 flupyrazofos가 8시간 동안 자연광에 의해 조사되었을 때의 양자수율은 Eq. 3에 의해서 17.66×10^{-5} 으로 계산되었다.

이상과 같은 결과로부터 flupyrazofos의 광분해율은 자연광에서 0.038/hr, 반감기는 18시간이었고, 동일한 시료 용액을 xenon lamp에 노출시켰을 경우 flupyrazofos의 분해율은 0.242/hr이었고, 반감기는 3시간으로 자연광에서 보다 약 6배 더 큰 분해율과 보다 짧은 반감기를 나타내었다. 상기의 결과를 통해서 위도 30°, 겨울인 지역에서 8시간 동안 0.038/hr의 분해율을 나타내는데 필요한 flupyrazofos의 양자수율은 17.66×10^{-5} 이므로 다른 계절이나 지역에서의 양자수율에 대한 정보가 있을 경우 flupyrazofos의 분해율 예측이 가능할 것으로 생각되며, 그와 반대로 분해율 정보가 있을 경우 광반응에 필요한 양자수율의 계산이 가능할 것으로 사료된다. 예를 들면 A라는 지역에서 flupyrazofos의 광분해율이 0.019/hr라면 이때의 양자수율은 8.83×10^{-5} 로 계산된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 G-7 과제중 "환경 독성 평가 기술 연구" 과제로 수행되었으며 이에 감사 드립니다. 본 연구가 진행되는 동안 많은 조언과 지도를 해주신 서울대학교의 김정환 교수님과 한국화학연구소 환경독성연구팀의 팀원 여러분께 깊이 감사드립니다.

참고문헌

- Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M. and Imboden, D. M. (1993) In 'Environmental Organic Chemistry,' John Wiley & Sons, Inc. USA.
- Larson, S. J., Capel, P. D. and Majewski, M. S. (1997) In 'Pesticides in Surface Waters,' Ann Arbor Press, Inc. USA.
- Zafriou, O. C., Jacques, J. D., Zepp, R. G. and Zika, R. D. (1984) Photochemistry of natural waters. *Environ. Sci. Technol.* **18**(12), 358A-371A.
- Helz, G. R., Zepp, R. G. and Crosby, D. G. (1994) In 'Aquatic and Surface Photochemistry,' Lewis Pub. USA.
- Zepp, R. G., Wolfe, N. L., Gordon, J. A. and Fincher, R. C. (1976) Light-induced transformations of Methoxychlor in aquatic systems. *J. Agric. Food Chem.* **24**(4), 727-733.
- Zepp, R. G. (1978) Quantum yields for reaction of pollutants in diute aqueous solution. *Environ. Sci. Technol.* **12**(3), 327-329.
- Mikami, N., Takahashi, N., Hayashi, K. and Miyamoto, J. (1980) Photodegradation of Fenvalerate in water and on soil structure. *J. Pesticide Sci.* **5**, 225-236.
- Draper, W. M. and D. G. Crosby, (1981) Hydrogen peroxide and hydroxyl radical: Intermediates in indirect photolysis reactions in water. *J. Agric. Food Chem.* **29**, 699-702.
- Rejto, M., Saltzman, S. and Acher, A. J. (1984) Photodecomposition of Propachlor. *J. Agric. Food Chem.* **32**, 226-230.
- Takahashi, N., Mikami, N., Yamada, H. and Miyamoto, J. (1985) Photodegradation of the pyrethroid insecticide Fenpropathrin in water, on soil and on plant foliage. *Pestic. Sci.* **16**, 119-131.
- Zepp, R. G., Braun, A. M., Hoigne, J. and Leenheer, J. A. (1987) Photoproduction of hydrated electrons from natural organic solutes in aquatic environments. *Environ. Sci. Technol.* **21**, 485-490.
- Woodburn, K. B., Batzer, F. R., White, F. H. and Schultz, M. R. (1993) The aqueous photolysis of triclopyr. *Environmental toxicology and chemistry* **12**, 43-55.
- Cho, B. Y., Han, D. S. and Yang, J. E. (1993) Photolysis of a new insecticide KH-502. *Korean J. Environ. Agric.* **12**(2), 176-183.
- Swanson, M. B., Ivancic, W. A., Saxena, A. M., Allton, J. D. and O'Brien, G. K. (1995) Direct photolysis of Fenproximate in a buffered aqueous solution under xenon lamp. *J. Agric. Food Chem.* **43**, 513-518.
- Pirisi, F. M., Cabras, P., Garau, V. L., Melis, M. and Secchi, E. (1996) Photodegradation of pesticides. photolysis rates and half-life of Pirimicarb and its metabolites in reactions in water and in solid phase. *J. Agric. Food Chem.* **44**, 2417-2422.
- Mansour, M., Feicht, E. A., Behecti, A. and Scheunert, I. (1997) Experimental approaches to studying the photostability of selected pesticides in water and soil. *Chemosphere* **35**(1/2), 39-50.
- Climent, M. J. and Miranda, M. A. (1997) Photodegradation of dichlorprop and 2-naphtoxyacetic acid in water. combined GC-MS and GC-FTIR study. *J. Agric. Food Chem.* **45**, 1916-1919.
- Jang, M. S. and Mcdow, S. R. (1997) Products of Benz [a]anthracene photodegradation in the presence of known organic constituents of atmospheric aerosols. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 1046-1053.
- Hong, J. K., Yoo, J. S., Jung, S. Y. and Kim, K. J. (1997) Identification of photodegradation products of DDT in water. *Anal. Sci.* **13**, 75-82.
- Kim, J. H., Kang, K. G., Park, C. K., Kim, K., Kang, B. H., Lee, S. K. and Roh, J. K. (1998) Aerobic soil metabolism of flupyrazofos. *Pestic. Sci.* **54**, 237-243.
- Yager, J. E. and Yue, C. D. (1988) Evaluation of the xenon arc lamp as a light source for aquatic photodegradation studies: comparison with natural sunlight. *Environ. toxicology and chemistry* **7**, 1003-1011.
- U.S. EPA. (1998) Fate, Transport and Transformation Test Guidelines, OPPTS 835.2210, Direct Photolysis Rate in Water by Sunlight, EPA 712-C-98-060.
- U.S. EPA. (1998) Fate, Transport and Transformation Test Guidelines, OPPTS 835.5270, Indirect Photolysis Screening Test, EPA 712-C-98-099.
- Kim, K., Kim, J. -H. and Kim, Y. -H. (1997) Study on physicochemical properties of pesticides. (II) Water solubility, hydrolysis, vapor pressure, and octanol/water partition coefficient of feupyrazofos. *Agric. Chem. and Biotech.* **40**(1), 39-42.
- Soderquist, C. J. and Crosby, D. G. (1980) Degradation of triphenyltin hydroxide in water. *J. Agric. Food Chem.* **28**, 111-117.
- Haag, W. R. and Hoigne, J. (1986) Singlet oxygen in surface waters. 3. photochemical formation and steady-state concent-

- rations in various types of waters. *Environ. Sci. Technol.* **20**, 341-348.
27. Scully, F. E. and Hoigne, J. (1987) Rate constants for reactions of singlet oxygen with phenols and other compounds in water. *Chemosphere* **16**(4), 681-694.
28. Haag, W. R. and Mill, T. (1987) Direct and indirect photolysis of water-soluble azodyes: kinetic measurements and structure-activity relationships. *Environmental toxicology and chemistry* **6**, 359-369.
29. Mill, T., Hendry, D. G. and Richardson, H. (1980) Free-radical oxidants in natural waters. *Science* **207**, 886-887.
28. Haag, W. R. and Mill, T. (1987) Direct and indirect photolysis

Aqueous Photolysis of the Organophosphorus Insecticide Flupyrzofos

Yun-Ju Jeong, Kyun Kim¹, Yong-Hwa Kim¹ and Jae Koo Lee²(*Novartis Agro Korea, R & D; ¹Toxicology Research Team, Korea Research Institute Chemical Technology, Yusong, Taejon 305-360, Korea; ²Department of agricultural chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea*)

Abstract : Photodegradation rate of flupyrzofos in aqueous solution were measured under various test conditions mainly following the guidelines of U.S. EPA and OECD. It was observed that the flupyrzofos was degraded by simple hydrolysis but not degraded by light in pure water. Using acetone as a known photosensitizer, the minimal concentration of acetone needed to photo-degrade the flupyrzofos in % and molar terms were 0.047% and 0.006, respectively. When treated with acetone, it was also found that the singlet oxygen is a very effective photo oxidant in the degradation of flupyrzofos, but the effect of hydroxyl radical was not observed at the treatment level of hydroxyl radical, isopropylbenzene. In an actinometer experiment, quantum yield of flupyrzofos (0.4 ppm with 2% acetone) was 17.66×10^{-5} and degradation rate and half-life were 0.038/hr and 18.2 hours, respectively.

Key words : photodegradation, flupyrzofos, photosensitizer, singlet oxygen, hydroxyl radical, actinometer

*Corresponding author