

살충제 Carbofuran의 수중광분해

김 균 · 김용화

한국화학연구원 안전성연구센터 환경독성연구팀
(2001년 11월 15일 접수, 2002년 6월 28일 수리)

Aqueous Photolysis of the Organophosphorus Insecticide Carbofuran

Kyun Kim, and Yong-Hwa Kim (Environmental Toxicology Reseach Team, Korea Research Institute Chemical Technology, Yusong, Taejon 305-306, Korea)

ABSTRACT : Photodegradation rates of carbofuran in aqueous solution were measured under various test conditions mainly following the guidelines of U.S. EPA and OECD. Half-lives of carbofuran in distilled water were 9.7 days, 3.3 days, and 1 hr under natural sunlight, SUNTEST with UV filter, and SUNTEST without UV filter, respectively. Waters from a paddy field accelerated the decomposition by factor of 6. It was confirmed that the use of SUNTEST could shorten the test period of photodegradation.

Key words: photodegradation, carbofuran, SUN TEST, UV filter, half-life

서 론

여러 화학물질은 다양한 경로를 통하여 자연의 수계로 유입된다. 예를 들면 화학폐기물들은 배출되어 직접 수계로 흘러 들어가거나 혹은 지표면으로부터 수계로 유입되기도 한다. 농약을 처리할 때 이 물질이 직접 수계로 유입될 수 있으며, 토양과 식물체에 처리할 때에도 수계로 들어간다. 수계환경에서의 오염물의 존재는 환경 내에서 광화학(photochemical)적인 변형이 수반될 수가 있다. 이 경우는 직접적인 광에 의한 분해와 간접적인 광분해(sensitized photolysis)가 일어날 수가 있다. 결과적으로 용액 내에서의 광분해, 특히 농약의 광분해는 화학물질의 환경계 내 거동을 파악하는데 중요한 요인이 된다.

수중 광분해에 관한 연구는 1970년대부터 활발하게 진행되고 있는데¹⁻¹⁰⁾, 초기에는 주로 유기화학물질의 광분해에 대한 실험적 연구가 많이 수행되었으며, 이 화학물질들은 주로 농약과 다환 방향족 탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbon) 등이다. Hwang과 Hodson¹¹⁾은 강물에서의 phenol과 chlorophenol 계통의 화합물의 광분해와 미생물에 의한 분해를 실험하였는데, 광분해가 첫 번째의 변형과정이라고 하였으며 계절에 따라 분해율의 차이가 있다고 보고하였다. Taka-

hashi 등¹²⁾은 피레스로이드 살충제와 제초제를 사용하여 photosensitizer에 대한 실험을 수행하여 광분해를 가속시킨다는 보고를 하였다. 또한 최근에는 Mansour 등¹³⁾, Climent와 Miranda¹⁴⁾, Jang과 Mcdow¹⁵⁾는 농약이 수중에서 직접 또는 간접적인 광으로 광분해되거나 분자상 산소, 유기물질 등의 존재에 따른 광분해 산물의 생성 변화를 비교함으로써 각 조건에서의 광에 의한 반응기작을 구명하고자 하였다. 이와 같이 외국에서는 광분해에 대한 실험이 여러 각도에서 수행되고 있으며 인위적인 광분해 장치를 사용하여 실내실험의 결과로 야외에서의 광분해 양상을 예측하려는 실험도 시도되고 있다. 또한 quantum yield를 구하여 오염물의 반응을 예측하며 광량을 측정할 수 있는 chemical actinometer를 사용하여 여러 화학 물질이나 서로 다른 지역, 그리고 서로 다른 환경에서의 광분해 양상을 예측할 수도 있다. 광분해 현상의 정량적 분석을 통하여 계산되는 광분해 상수와 반감기는 수환경계에 있어서 오염물의 광화학적 변형속도를 이해하는데 있어 매우 중요한 요소로 간주되고 있다.

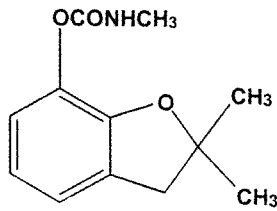
국내의 경우 조 등¹⁶⁾은 photosensitizer의 역할을 구명하였으며, 홍 등¹⁷⁾은 자외선 조사에 의해 생성되는 분해산물을 확인하였고, 정 등¹⁸⁾은 광분해의 반응기작을 밝히고자 연구를 수행하였으나, 상대적으로 광에 의한 분해연구 자료는 부족한 실정이다.

이와 같이 국내외에서 광분해에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있는 반면에 국내에서의 광분해 연구에 사용하고 있

*연락처:

Tel: +82-42-860-7494 Fax: +82-42-860-7399

E-mail: kkim@krtox.re.kr



Carbofuran

(2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl methylcarbamate)

Fig. 1. Chemical structure of carbofuran.

는 시험방법은 각 연구의 목적에 따라 상이하며, guideline에 따른 표준시험은 거의 이루어지고 있지 않는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 국내에서 수도용 살충제로 널리 사용되고 있는 carbofuran(Fig. 1)을 선정하여 EPA guideline^{19,20)}에 따라 xenon lamp irradiator를 이용한 인위적인 광분해 장치인 SUNTEST를 사용하여 광분해 시험을 수행하여, 최근에 세계적으로 표준화되고 있는 광분해 실험방법을 이용하여 광분해 양상을 밝힘으로서 carbofuran의 수중 환경동태에 미치는 광분해의 역할을 구명하고자 하였다. Carbofuran은 국내의 논문에서 광분해에 대한 연구가 발표된 바 없어 실험 대상물질로 선정하였다.

재료 및 방법

시 약

살충제 carbofuran은 technical로 미국 FMC Corp.에서 공급 받았으며, 정제 없이 그대로 사용하였다. 명시된 순도는 95.6%였다. Methanol은 Merck Co.제를, 아세트니트릴은 Aldrich Co.제를 Whatman membrane filter (0.5 μm)로 여과한 뒤 사용하였다. Actinometer solution을 제조할 때 사용한 pyridine은 Kokusan Co.(일본)제를 사용하였고, *p*-Nitroanisole (PNA)과 *p*-Nitroacetophenone (PNAP)은 Aldrich Co.제를 사용하였다.

기기 및 조건

U.S. EPA guideline^{19,20)}에 준하여 야외실험과 실내실험 모두 석영으로 만든 cell을 사용하였다. Cell의 직경은 3 cm였고 높이는 3 cm, 부피는 20 mL였다. 실내실험의 경우 xenon lamp irradiator를 사용한 광분해 장치 SUNTEST (HANAU Co.)를 사용하였다.

분석기기

Carbofuran과 actinometer solution의 분석은 HPLC (Jasco 사, 일본, Familic-300s pump)를 사용하였으며, 각각 이동상은 아세트니트릴/물, 50/50, 40/60 이었고, 검출파장은 276, 284 nm 였고, 유속은 1.0, 1.5 mL/min 이었다. Spectrophotometer는 Shimadzu사(일본)의 Model UV-265 spectrophotometer를 사용하였다.

실험방법

Quartz cell의 선택

본 실험에서 사용한 quartz cell의 cut-off 파장을 확인하기 위하여 UV spectrophotometer cell과 실험에 사용하려는 cell을 선택하여 UV spectrophotometer로 비교하여 quartz cell과 유사한 재질을 선택하였다. UV spectrophotometer로 측정된 재질은 pyrex cap tube, borosilicate scintillation vial, 그리고 vycor 세 종류였다.

SUNTEST를 이용한 실내실험

SUNTEST를 이용한 실내실험은 먼저 이 장치에 UV filter를 부착시키지 않고 300 nm 이하의 UV 파장에서도 분해가 일어나도록 하여 반감기가 수 시간에서 수일 정도 되는 물질에 이용하는 PNA actinometer와 반감기가 수일에서 수개월인 물질에 이용하는 PNAP actinometer에 대한 광분해 실험을 수행하였고, 동일한 과정을 UV filter를 부착하고 수행하였다. Carbofuran은 NANO pure water에 녹인 10 ppm(4.5×10^{-5} M) 용액을 20 mL quartz cell에 채워 넣고 SUNTEST에서 일정 시간(5, 10, 20, 30, 40 hr) 광을 조사한 후 HPLC로 분석하였다.

야외실험

실내실험에서와 마찬가지로 20 mL quartz cell에 시험용액을 채워 넣고 지상에서 약 1 m의 위치에 30 × 20 cm 크기의 검은 멜라민 판을 깔아 빛의 반사에 의한 영향을 배제하면서 실험을 수행하였다.

Photosensitizer에 의한 carbofuran의 광분해

Carbofuran이 실제 포장에 처리되었을 때 photosensitizer에 의한 영향을 알아보기 위해 대진 근교의 논에서 물을 채취하여 일부는 0.5 μm membrane filter를 1차 통과시키고, 다시 0.2 μm membrane filter로 여과하여 미생물의 영향을 배제한 후 실험을 수행하였고, 나머지는 여과 없이 광분해 실험을 수행하였다. 논물에 대한 광분해 실험은 광분해 장치에 UV filter를 장착하고 수행하였다.

Actinometer solution 조제

광 흡수량을 측정하여 실험하려는 화합물의 quantum yield를 구하기 위하여 actinometer solution을 만들어 사용하였다. 먼저 *p*-Nitroanisole의 농도를 7.6×10^{-6} M, pyridine의 농도를 0.012 M이 되도록 NANO pure water를 사용하여 조제하였다. *p*-Nitroanisole의 stock solution은 1% 이하의 아세트니트릴 용액에 녹여 사용하였다.

PNAP actinometer는 *p*-Nitroacetophenone의 농도를 1.0×10^{-5} M, pyridine의 농도는 0.018 M이 되도록 조제하여 사용하였다. PNA, PNAP, pyridine의 농도는 대상 화합물인 carbofuran의 광분해 반감기를 이용하여 설정하였다.

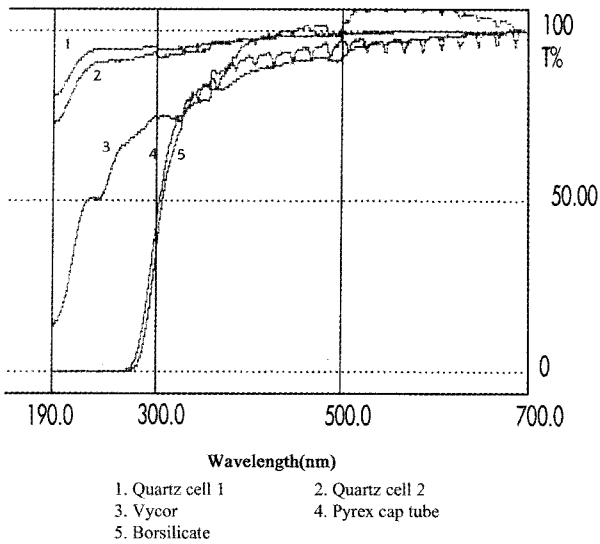


Fig. 2. UV spectra for the selection of quartz cell.

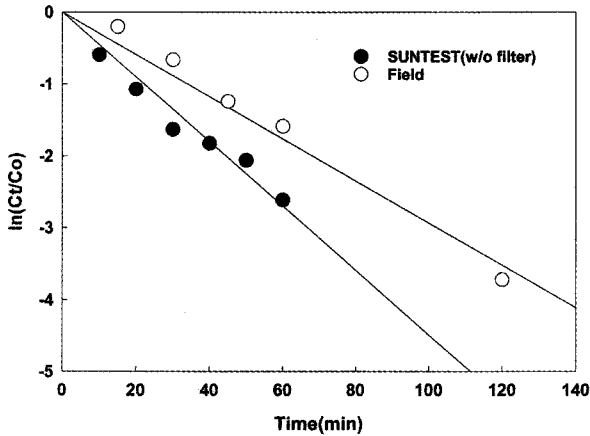


Fig. 3. Photodegradation of PNA.

계산방법

광분해상수와 반감기, quantum yield의 계산은 EPA guideline^{19,20}에 따라 계산하였다.

결과 및 고찰

Quartz cell의 선택

광분해 실험에 사용하기 위하여 4개의 재질을 선택하여 UV spectrophotometer로 투과율을 측정된 결과(Fig. 2) cap tube와 scintillation vial은 모두 300 nm에서 50%가 투과되었으며, vycor는 75%가 투과되었다. UV cell은 90% 이상이 투과되었다. 따라서 투과율이 UV cell과 유사한 재질을 선택하여 cell을 제작하여 실험을 수행하였다.

Actinometer PNA, PNAP의 광분해

PNA의 광분해 결과(Fig. 3), SUNTEST에서는 아외에서 보

Table 1. Photolysis of PNA/pyr

Sampling Time(min)	PNA concentration, 10 ⁻⁶ M
0	8.3
10	4.6
20	2.9
30	1.6
40	1.3
50	1.1
60	0.6

$K_p = 3.89 \times 10^{-2}/\text{min}$, $t_{1/2} = 17.8 \text{ min}$, $[\text{pyr}] = 0.0123 \text{ M}$, $\Psi = 5.7 \times 10^{-3}$.

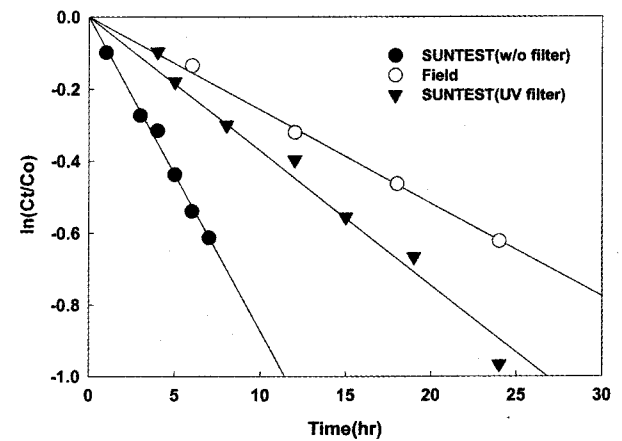


Fig. 4. Photodegradation of PNAP.

Table 2. Photodegradation rate constant and half-life of PNAP

Condition	$K_p^c (\text{hr}^{-1})$	$t_{1/2} (\text{hr})$	r
SUNTEST(w/o UV filter)	0.088	7.9	0.99959
SUNTEST(UV filter)	0.045	15.4	0.99144
FIELD	0.027	25.9	0.99859

다 2배 빠르게 분해되는 것을 볼 수 있었다. 실내실험과 야외 실험의 차이점은 SUNTEST를 이용한 실내실험의 경우 300 nm 이하의 UV 파장도 조사되게끔 한 것이다. PNA actinometer의 quantum yield는 식에서 5.7×10^{-3} 임을 구할 수 있었다(Table 1).

$$\text{Quantum yield} = 0.437[\text{Pyr}] + 0.000282$$

Actinometer PNAP solution의 광분해 실험 결과(Fig. 4), SUNTEST에 UV filter를 부착하지 않은 경우 10 시간 이내에 약 50%가 분해되었으며, UV filter를 부착한 경우는 광분해 속도가 약 2배 이상 길어짐을 알 수 있었다(Table 2). PNA,

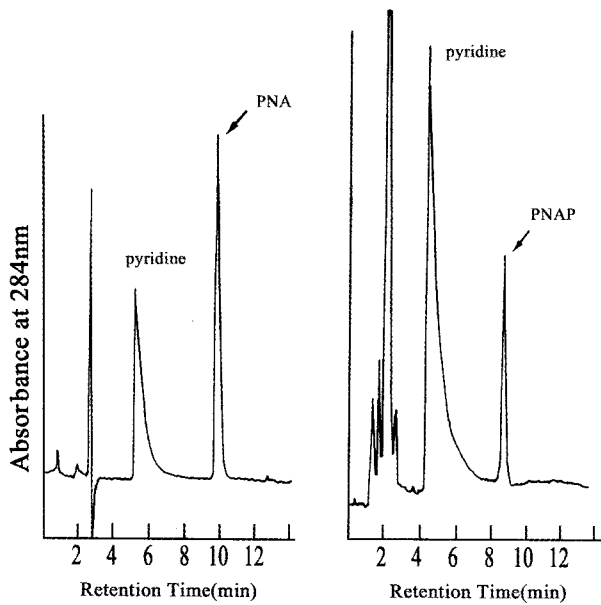


Fig. 5. Typical HPLC chromatograms of PNA and PNAP

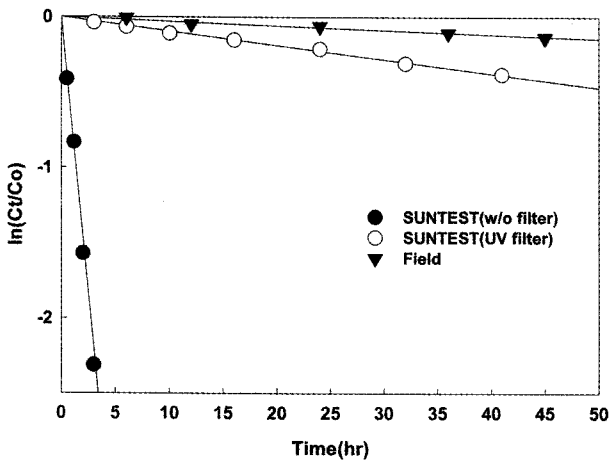


Fig. 6. Photodegradation of carbofuran

PNAP의 HPLC 크로마토그램은 Fig. 5와 같았다.

본 실험에서 actinometer PNA의 반감기는 17.8 분, 광분해 상수 K_p^a 는 $3.89 \times 10^2 / \text{min}$ 으로 Dulin과 Mill²¹⁾이 실험한 결과와는 차이가 있었으며, 그 이유는 이들의 경우 파장을 313 nm에 고정하여 광분해 실험을 수행하였으나, 본 실험에서는 260 nm 파장의 빛까지 사용하였으므로 광분해가 빠르게 일어났을 것으로 추정된다. 그러나 야외 실험 결과 반감기 20.7 분, K_p^a 가 $3.37 \times 10^2 / \text{min}$ 으로 Dulin과 Mill²¹⁾의 결과와 유사하였다. PNAP의 경우 야외 실험시 반감기는 25.9 시간, K_p^a 는 $2.7 \times 10^2 / \text{hr}$ 로 Dulin과 Mill 등²¹⁾의 결과와는 차이가 있었으며, 이와 같은 이유는 계절에 따른 광량의 차이에도 기인되는 것으로 판단된다.

Carbofuran의 광분해

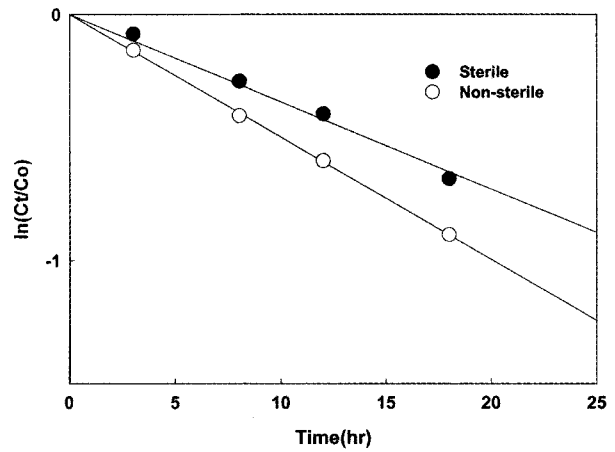


Fig. 7. Photodegradation of carbofuran in paddy water (w/o UV filter).

Table 3. Photolysis rate constant and half-life of carbofuran

Condition	$K_p^c (\text{hr}^{-1})$	$t_{1/2} (\text{hr})$	r	K_p^c / K_p^a ^{**}
Distilled water				
SUNTEST (w/o UV filter)	0.703	1.0	0.99629	7.99
SUNTEST(UV filter)	0.0089	77.8	0.99594	0.20
Field	0.0030	231.8	0.98138	0.11
Paddy water				
SUNTEST(Sterilization)	0.039	17.8	0.99855	0.86
SUNTEST (w/o sterilization)	0.050	14.0	0.99968	1.10
Field(Calcu.) [*]				
Sterilization	0.011	53.0		0.41
w/o Sterilization	0.014	41.7		0.52

* Calculated values.

** Photolysis rate constant of carbofuran/photolysis rate constant of actinometer.

SUNTEST를 이용한 carbofuran의 광분해 결과(Fig. 6), UV filter를 부착하지 않은 경우 carbofuran은 수 시간 안에 90% 정도가 분해가 일어났으나, UV filter를 부착한 경우 광에 의한 직접적인 분해가 관찰되지 않았다. 이와 같은 이유는 carbofuran의 흡수 peak은 276 nm에서 존재하나, 보통 일광의 경우 298 nm 이하의 UV 파장은 존재하지 않으므로 carbofuran의 분해는 일어나지 않을 것으로 판단되며, 야외실험의 경우도 약 50시간 광을 조사해도 10% 미만의 분해를 관찰할 수 있었다.

Carbofuran의 간접적 광분해

논물을 이용한 carbofuran의 광분해 실험 결과(Fig. 7) 반감기는 14시간이었다. 이는 자연광 하에서의 광분해 반감기의 추정치가 53시간이 되고, 1일 평균 일조시간을 8시간으로 가

정할 때 야외포장에서 순수한 광분해 반감기는 7일로 추정된다. 이로 본다면 야외포장에서 carbofuran의 실제 반감기인 4일에 비하여 반감기는 늦어지나, carbofuran의 야외포장에서의 분해에는 광분해도 큰 역할을 하고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 결과를 확인하기 위해 carbofuran을 빛을 차단한 실험 결과 순수한 광에 의한 분해가 37%, 비 광분해가 24%로 광에 의한 분해가 주요한 역할을 하는 것으로 추정된다. 이와 같은 결과로 예상할 수 있는 것은 carbofuran 자체는 빛을 흡수하지 못하나 다른 물질이 빛을 흡수하여 이것이 carbofuran의 간접적인 분해에 영향을 미치는 것으로 사료된다. 이에 대해서 Takahashi 등¹²⁾은 acetone, methylene blue, tryptophan, hydrogen peroxide 등이 chemical의 photo stability를 변화시켜 광분해를 가속화시킨다고 보고하였고, 증류수와 강물, 바닷물을 비교한 실험에서는 증류수보다 강물, 바닷물에서의 광분해가 빠르게 일어난다는 보고도 있다. 그러나 fenitrothion의 경우는 반대 결과가 나온다고 Mikami 등²²⁾이 보고하였다. 따라서 본 실험의 경우도 논물에서의 광분해가 순수한 물에서보다 빠르게 일어나는 것으로 보아 photo stability를 변화시키는 물질이 존재하여 광분해에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

본 연구를 통하여 국내에서 살충제로 다량 사용되고 있는 carbofuran의 광분해 양상을 실험을 통하여 조사하여 본 바, 이 물질의 최대 흡광스펙트럼이 자연광의 최소 파장인 290 nm 이하이기는 하나 수도작의 상황에서 sensitizer 등에 의한 간접 광분해의 가능성이 있음을 확인하였으므로 앞으로 sensitizer의 동정과 국내 수도작 지역 상황하에서의 광분해 속도의 차이점을 구명하는 연구가 필요할 것으로 사료된다.

요 약

살충제 carbofuran의 수중 광분해 실험을 미국 EPA 및 OECD 방법으로 수행하였다. Carbofuran은 자연광을 흡수하지 않는 화합물이지만, 야외에서 증류수로 수행한 광분해실험 결과 반감기가 9.7일, SUNTEST에서 3.4일, SUNTEST의 UV 하에서 1시간으로 신속한 광분해가 일어남을 확인하였다. 특히 논물에서는 SUNTEST에서의 반감기가 14시간으로 증류수보다 약 6배 가속화되었으며, 살균한 논물보다는 비살균 논물에서의 광분해가 다소 빠르게 일어났다. 이와 같은 결과로 볼 때 carbofuran의 경우 수도작 상황에서 sensitizer 등에 의한 간접 광분해의 가능성이 있음을 확인하였다.

참고문헌

- Zafiriou, O. C., Jacques, J. D., Zepp, R. G. and Zika, R. D. (1984) Photochemistry of natural waters, *Environ. Sci. Technol.* 18(12), 358A-371A.
- Weerasinghe, C. A., Mathews, J. M., Wright, R. S. and Wang, R. Y. (1992) Aquatic photodegradation of alben-dazole and its major metabolites, *J. Agric. Food Chem.* 40, 1419-1421.
- 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.
- 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, *Environmental Toxicology and Chemistry* 7, 1003-1011.
- Rejto, M., Saltzman, S. and Acher, A. J. (1984) Photodecomposition of Propachlor, *J. Agric. Food Chem.* 32, 226-230.
- 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.
- 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.
- Mansfield, E. and Richard, C. (1996) Phototransformation of dichlorophen in aqueous phase, *Pestic. Sci.* 48, 73-76.
- Haag, W. R., Spanggard, R. and Mill, T. (1990) Aquatic environmental fate of nitroguanidine, *Environmental Toxicology and Chemistry* 9, 1359-1367.
- Aguer, J. P. and Richard, C. (1996) Transformation of fenuron induced by photochemical excitation of humic acids, *Pestic. Sci.* 46, 151-155.
- Hwang, H. M. and Hodson, R. E. (1986) Degradation of phenol and chlorophenols by sunlight and microbes in estuarine water, *Environ. Eci. Technol.* 20, 1002-1007.
- Takahashi, N., Mikami, N., Matsuda, T. and Miyamoto, J. (1985) Photodegradation of the pyrethroid insecticide cypermethrin in water and soil surface, *J. Pestic. Sci.* 10, 629-642.
- Mansour, M., Feicht, E. A., Behechti, A. and Scheunert, I. (1997) Experimental approaches to studying the photostability of selected pesticides in water and soil, *Chemospher* 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.

16. 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.
 17. 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.
 18. Jeong, Y. J., Kim, K., Kim, Y. H. and Lee, J. K. (2000) Aqueous photolysis of the organophosphorus insecticide Flupyrzofos, *J. Korean Soc. Agric. Chem. Biotechnol.* 43(2), 130-135.
 19. EPA, *Fate, transport and transformation test guidelines*, OPPIS 835.2210, Direct photolysis rate in water by sunlight.
 20. EPA, *Fate, transport and transformation test guidelines*, OPPTS 835.5270, Indirect photolysis screening test.
 21. Dullin, D. and Mill, T. (1982) Development and evaluation of sunlight actinometer, *Environ. Sci. Technol.* 16, 815-820.
 22. Mikami, N., Imanishi, K., Yamada, H. and Miyamoto, J. (1985) Photodegradation of Fenitrothion in water and on soil surface, *J. Pestic. Sci.* 10, 263-272.
-