

AOPWIN을 이용한 Acetanilide의 광분해 특성 평가

권민정, 최윤호, 송상환, 박혜연, 구현주, 전성환, 나진균, 박광식*

국립환경연구원 환경위해성 연구부

Estimated Photodegradation Properties of Acetanilide Using AOPWIN

Minjeong Kwon, Yoonho Choi, Sanghwan Song, Hye-Youn Park, Hyunju Koo,
Seong-Hwan Jeon, Jin-Gyun Na and Kwangsik Park*

National Institute of Environmental Research, Gyeongseo-dong, Seo-gu, Incheon 404-170, Korea

ABSTRACT

Acetanilide is a High Production Volume Chemical, which is produced about 2,300 tons/year in Korea as of 1998 survey. Most is used as an intermediate for synthesis of pharmaceuticals and dyes, and the chemical is one of seven chemicals of which human and environmental risk are being assessed by National Institute of Environmental Research under the frame of OECD SIDS program. The Atmospheric Oxidation Program for Microsoft Windows (AOPWIN) is used to estimate the rate constant for the atmospheric, gas-phase reaction between photochemically produced hydroxyl radicals and organic chemicals. It is also used to estimate the rate constant for the gas-phase reaction between ozone and olefinic/acetylenic compounds. The rate constants estimated by the program are then used to calculate atmospheric half-lives for organic compounds based upon average atmospheric concentrations of hydroxyl radicals and ozone. AOPWIN requires only a chemical structure to make these predictions. Structures are entered into AOPWIN by SMILES (Simplified Molecular Input Line Entry System) notations. In this study, one of environmental fate/distribution of the chemical elements, photodegradation of acetanilide was estimated using AOPWIN model based on SMILES notation and chemical name data.

Key words : acetanilide, AOPWIN, photodegradation

서 론

OECD SIDS (Screening Information Data Set) 프로그램은 각 회원국에서 연간 1,000톤 이상 대량으로 생산되는 대량생산화학물질 (High Production Volume Chemicals)에 대한 물리화학적성질, 환경

중 거동, 미생물분해, 생물농축성, 생태독성 및 인체건강영향 등 유해성자료를 바탕으로 동 물질의 환경 및 인체에 미치는 위해성을 평가하는 사업이다.¹⁾ 우리나라는 1998년 조사기준으로 약 460여종의 화학물질이 대량생산화학물질로 분류되고 있으며²⁾ 이 중 7개 물질에 대해 SIDS 사업을 수행중에 있다.³⁾

그 가운데 아세트아닐리드는 우리나라에서 1998년 기준으로 약 2,300톤 가량 생산된 바 있는 대

* To whom correspondence should be addressed.

Tel: 82-32-560-7070, E-mail: envipark@hanmail.net

량생산화학물질로서 환경부는 「기존화학물질 위 해성저감 및 체계적조사를 위한 상호협력규정」[C(90)163]에 따라 1999년부터 등 물질에 대한 환경 및 인체위해성평가를 수행하고 있다. 이 물질은 대개 의약품 또는 염료 생산공정의 중간체로 사용되고 있으며, 동물실험 결과 반복투여시 메테모글로빈, 설퍼모글로빈 및 빈혈을 유발하는 것으로 알려져 있다.^{4,5)} 환경중 서식하는 생물체에 미치는 영향에 대한 결과는 잘 알려져 있지 않으나 어류를 이용한 급성독성시험시 96시간 노출에 의한 반수치사량이 어류 종에 따라 100~200 mg/l 범위로 나타났다.^{6,7)}

그러나 어독성, 조류(algae) 및 물벼룩독성 이외의 환경독성자료는 충분하지 않으며 특히 환경중 노출모니터링자료, 매체간 이동자료, 수중안전성 및 광분해에 관한 연구는 미미한 실정이다. 이러한 이유는 광분해 등 거동연구에 필요한 시험법 체계가 완전하게 확립되어 있지 않고 시간적 경제적인 제한 때문인데 따라서 최근에는 모델링을 이용한 환경거동연구가 시험측정에 의한 연구를 대체하고 있는 추세이다. 이러한 AOPWIN모델은 Atkinson 등에 의해 개발된 광분해예측평가모델로서⁸⁾ OECD가 SIDS사업수행을 위해 활용토록 권고한 모델로 널리 활용되고 있다.⁹⁾

본 연구에서는 환경중 거동평가에 필요한 기초적인 자료를 생산하고자 AOPWIN모델을 이용하여 아세트아닐리드의 대기 중에서의 광분해도를 예측하였다.

재료 및 방법

1. 예측모델

1) 개요

AOPWIN (Atmospheric Oxidation Program for Microsoft Windows)은 광화학작용에 의해 생성된 수산화기와 유기물 사이 및 오존과 올레핀/아세틸렌 사이의 대기 중 반응 상수 및 반감기를 예측한다. 모델은 우선 반응상수를 예측한 후 예측된 상수로 수산화기와 오존의 대기 중 평균농도에 근거하여 유기화학물질의 대기 중 반감기를 계산하는데⁴⁾ AOPWIN의 예측은 Roger Atkinson 등¹⁰⁻¹⁷⁾이 고안한 SAR (structure-activity relationship)법

을 사용한다. AOPWIN 프로그램 내에는 구조식 및 SMILES (Simplified Molecular Input Line Entry System) 표기가 포함되어 있으며,¹⁸⁾ AOPWIN는 SMILES 표기형태 화학구조식 입력만으로도 예측 가능하다. 한편, 1,500개의 SMILES 표기와 화학물질명이 포함된 입력파일(SMILES.INP)은 AOPWIN 모델 수행시 출력할 수 있다.

2) 정밀도

Meylan, W.M 등에⁷⁾ 의해서 유기화학물질 790개의 실측 값과 예측 값을 비교 및 통계 분석한 결과 각각 r^2 값이 0.955으로 나타나는 것으로 보아 (Fig. 1, Table 1) 모델을 통한 대기 중 광분해 특성에 대한 예측의 정확성이 비교적 높을 것으로 판단된다.

2. 자료입력 및 예측

Atkinson은 주로 방향족 탄화수소(알칸, 할로겐, 소수 알켄)와 산소를 포함한 유기화학물이 대기 중에서 수산화기와 반응으로 손실되는 것으로

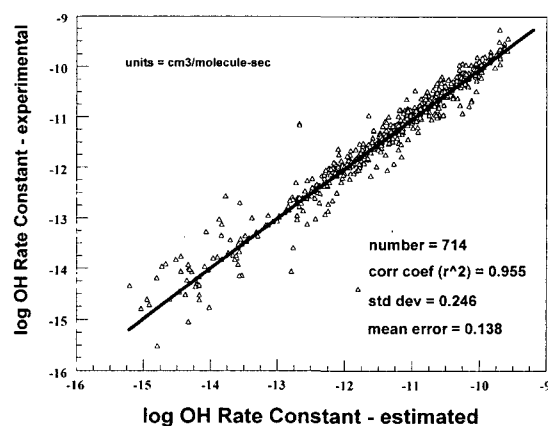


Fig. 1. AOPWIN 프로그램 정밀도.

Table 1. AOPWIN 프로그램 정밀도

	Number	Corr. (r ²)	Std dev.	Mean error
Current total ·OH (OH rate constant)	714	0.955	0.246	0.138
Current total ozone (Ozone rate constant)	112	0.880	0.520	0.350

보았다.¹⁹⁾ AOPWIN은 각 화학물질 그룹과 수산화기와의 반응과정을 예측하여 반응 상수값을 계산하게 된다. AOPWIN 프로그램은 알킬그룹에서의 수소의 분리 (hydrogen abstraction from aliphatic C-H Group; CH, CH₂, CH₃), 하이드록시 라디칼 그룹과 질소, 인, 황의 상호작용, 수산화기의 올레핀/아세틸렌 부가반응 (OH addition to olefin/acetylene), 수산화기의 방향환 부가반응 (OH addition to aromatic rings)을 고려하여 대기 중 반감기를 계산하도록 고안되어 있다. 아세트아닐리드의 경우, SMILES 표기 (O=C(Nc1ccccc1)C)와 화학물질명 (Acetanilide)을 입력 후 예측프로그램이 실행된다. 이때 분자식 (C₈H₉NO)과 분자량 (135.17)은 내부입력파일에서 출력된다. 구조식이 입력되면 해당 구조에 대한 데이터베이스화된 반응 상수 비 ($K \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{mol}_\text{sec}$)와 치환기 계수를 이용하여 대기 중에 아세트아닐리드가 노출시 구조상 수산화기와의 반응 상수비를 최종적으로 계산한다. 이때 프로그램 내부의 그룹별 반응상수값과 치환기 계수값에 대한 데이터베이스는 Akinson 등의 실험결과로 생성된 것이며, 이 때의 단위는 $K \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{mol}_\text{sec}$ 이다. 아세트아닐리드는 구조상 위에 제시된 반응 중 CH₃에서의 수소 분리과정과 방향환과 수산화기 부착과정에 해당된다. 아세트아닐리드는 수산화기 반응 상수값의 합에 의해 대기 중에서의 물질의 반감기가 계산되어진다. 이때 초기치로 입력된 오존과 수산화기 농도는 각각 $7 \times 10^{11} \text{ ozone mol/cm}^3$, $0.5 \times 10^6 \text{ OH/cm}^3$ 이며, 노출시간은 24시간으로 설정하였다.

결과 및 고찰

AOPWIN을 실행하여 아세트아닐리드의 환경 중 거동 항목 중 하나인 대기 중에서의 광분해 특성을 예측하였다. 예측된 결과는 크게 총 수산화기 반응상수값, 대기 중 반감기, 그리고 아세트아닐리드의 구조식 (Fig. 2)으로 나누어 볼 수 있다. 우선, 아세트아닐리드는 구조상 위에 제시된 반응 중 CH₃에서의 수소 분리반응 (hydrogen abstraction from aliphatic C-H Group; CH₃)과 수산화기의 방향환 부가반응 (Addition to Aromatic Rings)에 해당됨을 알 수 있었다. 첫째, CH₃에서의

수소 분리에서의 상수값은 CH₃에서의 그룹상수값 (0.136)과 -C(=O)-의 치환기 계수값 (0.75)을 곱하면 $0.1020 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{mol}_\text{sec}$ 이 되고, 둘째, 방향환과 수산화기 부착과정에서의 상수값은 acetylamino (CH₃C(=O)-NH-; -0.6)의 계수값을 이용한 식으로 계산하면 $12.4165 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{mol}_\text{sec}$ 이 된다. 이때 아세트아닐리드는 하이드록시 라디칼과 N 또는 S 분자와의 반응은 일어나지 않는 것으로 예측되었으며 삼중결합, 이중결합 등에 대한 부가반응도 일어나지 않는 것으로 예측되었다. 위의 결과로 총 수산화기 반응 상수값은 알킬기 수소의 이탈반응 및 방향환에 대한 수산화기의 부가반응의 상수값을 합한 값이며 그 값은 $12.52 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{mol}_\text{sec}$ 로 예측되었고 (Table 2), 예측된 반응상수값으로 AOPWIN모델의 프로그램에 의해

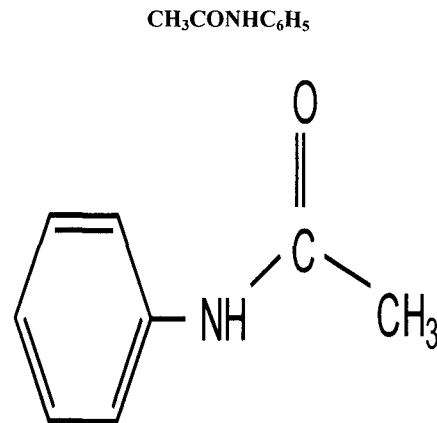


Fig. 2. 아세트아닐리드 구조식.

Table 2. AOPWIN에 의한 아세트아닐리드의 반응상수 및 반감기 예측값

반응형태	결과
Hydrogen abstraction	$0.1020 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{mol}_\text{sec}$
Reaction with N, S and ·OH	0.0 $\text{cm}^3/\text{mol}_\text{sec}$
Addition to triple bonds	0.0 $\text{cm}^3/\text{mol}_\text{sec}$
Addition to olefinic bonds	0.0 $\text{cm}^3/\text{mol}_\text{sec}$
Addition to aromatic rings	$12.4165 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{mol}_\text{sec}$
Addition to fused rings	0.0 $\text{cm}^3/\text{mol}_\text{sec}$
Overall OH rate constant	$12.5185 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{mol}_\text{sec}$
반감기	1.282일 (약 31시간)

계산한 대기 중에서의 아세트아닐리드의 반감기는 1.3일 (31시간)으로 나타났다. 이 결과로 볼 때 아세트아닐리드는 대기 중에서 광분해가 매우 빠르게 진행되는 물질임을 알 수 있다.

참 고 문 헌

- Interim Manual for Investigation of HPV Chemicals, OECD Secretariat, April 2001.
- 환경부.(1998) 기존화학물질 유통량 조사.
- 환경부.(2000) 유해화학물질관리기본계획, p. 53-73.
- David L. Formation of methemoglobin: Species differences with acetanilide and acetophenetidine. *J. Pharm. Exp. Ther.*, 1943; 77 : 154-159.
- Paul K Smith. Changes in blood pigments associated with the prolonged administration of large doses of acetanilid and related compounds. *J. Pharm. Exp. Ther.*, 1940; 170 : 171-178.
- Dawson GW, Jennings AL, Drozdowski D and Rider E. The acute toxicity of 47 chemicals to fresh and saltwater fishes. *J. Hazardous Materials*, 1(1975/77) : 303-318.
- Ministry of Environment; Korea (1997), Toxicity evaluation of existing chemicals (X) (ES-010).
- Meylan WM and PH Howard. 1993. Computer estimation of the atmospheric gas-phase reaction rate of organic compounds with hydroxyl radicals and ozone. *Chemosphere*, 26 : 2293-2299.
- <http://www1.oecd.org/ehs/joint/exist/QSAR/index.htm> (Existing Chemicals Programme (Q)SAR Network).
- Atkinson R. 1985. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions. *Chem. Rev.*, 85 : 69-201.
- Atkinson R. 1986. Estimations of OH radical rate constants from H-atom abstraction from C-H and O-H bonds over the temperature range 250-1000 K. *Intern. J. Chem. Kinet*, 18 : 555-568.
- Atkinson R. 1987. A structure-activity relationship for the estimation of rate constants for the gas-phase reactions of OH radicals with organic compounds. *Intern. J. Chem. Kinet*, 19 : 799-828.
- Atkinson R. 1991. Kinetics of the gas-phase reactions of a series of organosilicon compounds with OH and NO₃ radicals and O₃ at 297 ?2K. *Environ. Sci. Technol*, 25 : 863-6.
- Atkinson R and Carter WPL. 1984. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of ozone with organic compounds under atmospheric conditions. *Chem. Rev.*, 84 : 437-470.
- Biermann HW, MacLeod H, Atkinson R, Winer AM and Pitts Jr. JN. 1985. Kinetics of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with naphthalene, phenanthrene, and anthracene. *Environ. Sci. Technol*, 19 : 244-248.
- Kwok ESC, Atkinson R and Arey J. 1992. Gas-phase atmospheric chemistry of selected thiocarbamates. *Environ. Sci. Technol*, 26 : 1798-1807.
- Kwok ESC, Aschmann SM and Atkinson R. 1996. Rate constants for the gas-phase reaction of selected carbamates and lactates. *Environ. Sci. Technol*, 30 : 329-34.
- Weininger D. 1988. SMILES, a Chemical and Information System. 1. Introduction to Methodology and Encoding Rules. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 28(1) : 31-6.
- Mackay D, wan-ying S and Kuo-ching M. illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals, vol. 5, 1997.