

## 자외선 조사에 의한 수용액 중에 함유되어 있는 엔도설판 *alpha, beta, sulfate*의 광분해

유 건 상 · 김 미 향 · 이 화 성 · 황 현 직\*

국립 안동대학교 응용화학과, \*경상북도 보건환경연구원, \*\*경북의성군 농업기술센터  
(2006년 7월 31일 접수; 2006년 9월 30일 채택)

## Photodegradation of Endosulfan *alpha, beta, and sulfate* in Aqueous Solution by UV Irradiation Only

Keon-Sang Ryoo, Mi-Hyang Kim, Hwa-sung Lee\* and Hyun-Gick Hwang\*\*

Department of Applied Chemistry, Andong National University, Andong 760-749, Korea

\*Gyeongbuk Government-Public Institute Health & Environment, Daegu 702-839, Korea

\*\*Agricultural Technology & Extension Center, Uisung 769-820, Korea

(Manuscript received 31 July, 2006; accepted 30 September, 2006)

Photodegradation of endosulfan *alpha, beta, and sulfate* known as the most toxic substance among organochlorine pesticides by UV irradiation was studied at experimental conditions such as different pH aqueous solution and reaction time. The initial concentration of endosulfan *alpha, beta, and sulfate* in aqueous solution was 500 ppb, respectively. The experiment of photodegradation was conducted in a quartz reactor equipped with a low pressure mercury lamp (100 W, 240 nm). The samples were withdrawn from the photo reactor at intervals of 0, 10 min, 30 min, 1 hr, 2 hr, and 4 hr. Endosulfan *sulfate* was never hydrolyzed and photodegraded in wide range of pH. At pH 5 and reaction time (240 min), endosulfan *alpha* was photodegraded up to 67%. Both endosulfan *alpha and beta* were started to photodegrade at pH 6.5 with the lapse of time, resulting in approximately 99.9% and 87.2% of photodegradation efficiency, respectively. Furthermore, at pH 9, endosulfan *alpha and beta* was partially hydrolyzed and photodegraded to 99.5% at 120 min of reaction time. During the photolysis, any photo-products of endosulfan *alpha, beta, and sulfate* were not observed.

Key Words : Photodegradation, UV irradiation, Endosulfan alpha, Endosulfan beta, Endosulfan sulfate

### 1. 서 론

엔도설판은 1956년 독일에서 개발된 유기염소계 살충제로서 티오단 (thiodan), 시클로단 (cyclodan), 말릭스 (malix), 티올릭스 (thiolix) 등 전 세계적으로 여러 상품명으로 판매되어 왔으며 우리나라에서도 “지오릭스”라는 상품명으로 고시되어 담배나방과 실진드기 방제용으로 밭과 과수원 등지에서 많은 양이 사용되어 왔다. 이 농약은 비교적 낮은 농도에서도 저항성이 있는 해충에 대해서 살충력이

매우 뛰어나나, 먹이연쇄에 의한 체내 축적과 이에 따른 인체의 부작용 때문에 현재에는 사용이 극히 제한되어 있다<sup>1-5)</sup>. 그러나 사용의 엄격함에도 불구하고 최근까지도 엔도설판은 대기, 토양, 퇴적물, 지하수 및 식품에서 자주 검출되고 있으며 다른 유용한 살충제와 비교했을 때 어류나 수서무척추 동물에 대해 독성이 매우 높아 현재 위험한 유해물질로 지정되어 있다<sup>6-8)</sup>.

현재까지 엔도설판을 효과적이며 안전하게 분해 처리할 수 있는 다양한 방법이 개발되었거나 개발 중이며 생물학적 처리, 활성탄처리, 막 분리를 이용하는 방법 등이 여러 문헌을 통해 보고 되고 있다<sup>9-11)</sup>. 그러나 생물학적 처리는 실험실에서 성공적으로 검증된 생물 공학적 방법을 자연조건의 가변성으로

Corresponding Author : Keon-Sang Ryoo, Department of Applied Chemistry, Andong National University, Andong 760-749, Korea  
Phone: +82-54-820-5453  
E-mail: ksr@andong.ac.kr

인해 신뢰성 있게 자연계에 적용하지 못하고 있으며, 활성탄처리와 막 분리 방법은 사용된 폐활성탄 자체가 2차 오염물질이 되며 막 분리의 경우 분리막 자체가 고가이므로 경제성이 낮은 문제점을 가지고 있다. 이에 대한 대체 방법으로서 1990년 초부터 자외선을 이용한 고급 산화기술 (advanced oxidation technology)이 소개되고 있으며, 자외선에너지를 이용하면 처리용량의 한계는 있지만 2차 오염 없이 다른 기술로는 처리가 불가능하거나 처리효율이 낮은 유기화합물을 분해 및 제거할 수 있고, 유해물질을 무해한 물질로 전환시킬 수 있는 장점들이 알려지기 시작하였다.

Lau 등은 자외선을 이용하여 여러 pH 조건하에서 수중에 존재하는 내분비계교란물질인 di-*n*-butyl-phthalate의 처리<sup>12)</sup>, Christine 등은 Fenton 혹은 photo-Fenton 공정을 이용하여 음료수 중의 NOM (natural organic matter)의 제거<sup>13)</sup>, 김 등은 TiO<sub>2</sub> 고정화 sea sand를 이용한 captan, captafol, 그리고 dicofol과 같은 유기염소계 화합물들의 광분해<sup>14)</sup>, Amat 등은 종이산업으로부터의 유출액 처리를 위한 오존 혹은 오존/자외선의 응용<sup>15)</sup>, 그리고 Kleatlwong 등은 유기용매와 토양에서 dioxin의 광분해에 관한 연구를 수행하였다<sup>16)</sup>.

본 연구는 주파장이 254 nm인 100 W 저압 수은 램프 (low pressure Hg arc)를 이용하여 엔도설판 *alpha*와 *beta*, 그리고 미생물에 의한 분해산물로 고독성을 지니고 있는 엔도설판 *sulfate*<sup>17)</sup>의 3종류를 분해대상으로 삼아, 수용액의 다양한 pH 조건하에서 자외선의 조사시간의 변화에 따른 위 화합물들의 광분해효율 및 각 조건에 따른 광분해 부산물 (photolysis product)을 조사하였다.

## 2. 실험

Fig. 1에서 보여주는 분해 대상물질인 엔도설판 *alpha*, *beta*, 그리고 *sulfate*를 West Chester, PA, USA로부터 구입하여, 이들 각각을 메탄올에 녹여 농도를 각각 100 ppm으로 만들었다. 수용액의 pH는 0.1 N HCl 및 0.1 N NaOH를 이용하여 조절하였고, 측정은 Istek사의 model-75p 기구를 사용하였다. 증류수는 Milli-Q (Millipore Corp., Belford, MA) 순수제조 장치를 통과한 물을 사용하였다.

본 실험에서 사용한 엔도설판의 광분해 실험장치는 Fig. 2와 같다. 광반응기는 내부직경이 13 mm, 외부직경 18 mm, 높이 28 mm (부피: 대략 800 mL)된 이중 자켓으로 재질은 석영으로 제작하였다. 반응기의 뚜껑은 온도와 pH를 측정하거나 시료채취가 가능하도록 하였으며 실험 시에는 수용액이 증발되는 것을 막기 위해 마개로 상부를 밀봉하였

다. 반응기의 외부자켓은 실험하는 동안 연속적으로 교반함으로써 반응용액의 균질상태를 유지하도록 하였다. 자외선 광원으로는 미국 Hanovia사의 100 W 저압수은 램프 (파장범위 : 230-280 nm, 주파장 : 254 nm)를 사용하였고, 용액과 직접 접촉하는 것

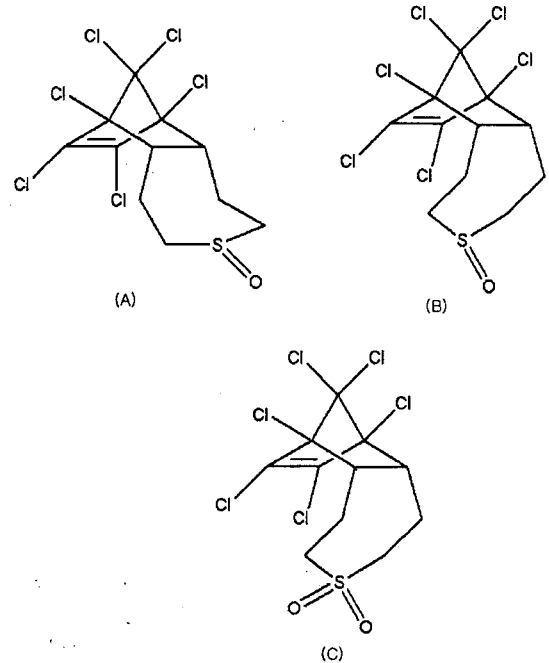


Fig. 1. Structures of endosulfan stereoisomers and its metabolite : (A) endosulfan *alpha*, (B) endosulfan *beta*, and (C) endosulfan *sulfate*.

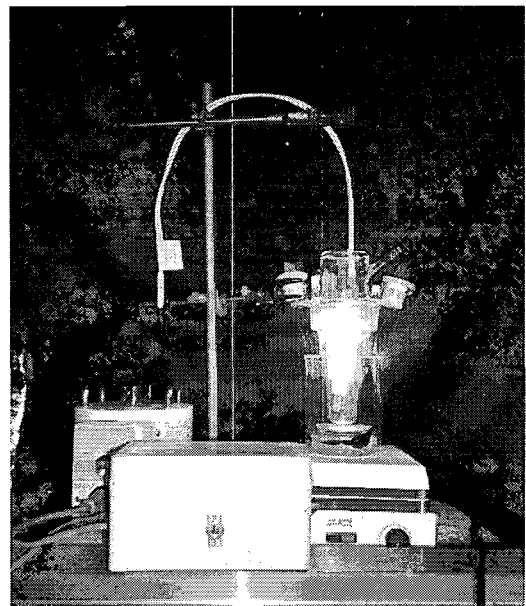


Fig. 2. Schematic of the photo reactor.

을 막기 위해 램프를 반응기의 내부자켓에 설치하였다. 실험하는 동안 안정된 전압을 공급하기 위해 자외선램프에 안정기 (Ace Glass, Model 7830-50)를 연결하였다.

수용액에서의 엔도설판 *alpha*, *beta*, 그리고 *sulfate*의 초기농도를 각각 500 ppb로 하여 반응기 외부자켓에 넣고 일정시간 (0, 30, 60, 120, 240분)마다 시료를 5 mL씩 채취한 후 n-hexane으로 추출하였다. 추출액에 있는 각 엔도설판 화합물의 정량적 수치의 결정은 전자포획 검출기(ECD)가 부착되어 있는 가스 크로마토그래프 (Trace GC 2000, Italy)를 이용해 수행 하였다. 각각의 엔도설판의 분리는 30 m length x 0.25 mm I. D. 용융 실리카 컬럼 (ZB 5, Supelco Inc., Bellefonte, PA)을 사용하였다. GC는 2단계 온도 상승을 통해서 온도 프로그램화 (temperature program) 하였다. 첫 번째 온도 상승 단계는 10°C/min로 80°C부터 180°C로, 두 번째 단계는 3°C/min의 상승 속도로 260°C까지 온도를 증가하였다. 운반가스와 보충 가스로는 질소와 아르곤에 10% 메탄이 섞여 있는 혼합기체를 사용하였다. 엔도설판 화합물들의 크로마토그래피 피크들은 내부표준 물질인 PCBz (pentachloro benzene)의 상대 머무름 시간에 의해서 확인하였으며, 분리된 엔도설판의 광분해 효율은 광분해 전과 후의 상대적인 피크면적을 비교해서 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 가수분해

100 ppm으로 만든 표준용액으로부터 엔도설판 *alpha*, *beta*, 그리고 *sulfate* 각각을 일정량 채취 하여 물에 넣어 수용액의 농도를 500 ppb의 농도로 만든 다음, 여러 pH 조건하에서 위의 화합물들이 광분해가 일어나기에 앞서 어느 정도 수준으로 가수분해되는 가를 미리 조사하였다. 조사 결과 pH 3인 산성에서부터 대략 중성인 pH 6.5까지는 엔도설판 *alpha*, *beta*, 그리고 *sulfate* 화합물들은 전혀 가수분해되지 않았다. 그러나 위에서 언급한 pH 범위에서와는 달리 pH 9의 약염기 수용액에서 하루 경과 후 엔도설판 *alpha*와 *beta* 일부분이 가수분해 되었으며, 엔도설판 *sulfate*의 경우에는 일주일도 지나도록 전혀 가수분해가 일어나지 않았다. 더 나아가 pH를 좀 더 증가시킨 pH 11인 강염기 수용액에서 엔도설판 *alpha*와 *beta*는 즉시 전부 가수분해 되었고, 엔도설판 *sulfate*는 pH 9에서와 마찬가지로 일주일 동안 관찰한 결과 가수분해가 전혀 일어나지 않았다.

#### 3.2. 광분해

자외선 조사에 의한 엔도설판 *alpha*, *beta*, 그리고

*sulfate*의 광분해를 여러 서로 다른 pH (pH 3, 5, 6.5, 9, 11)와 반응시간 (0, 10, 30, 60, 120, 240 분)의 조건에서 수행하여 이들 각각에 대한 광분해 효율을 측정하였다. 이 실험을 위한 수용액 중의 엔도설판 화합물들의 초기농도는 모두 500 ppb이었다.

pH 3인 수용액에 함유되어 있는 엔도설판 *alpha*, *beta*, 그리고 *sulfate*는 위의 pH 조건에서 자외선을 4시간 까지 조사하여도 광분해가 전혀 일어나지 않았다. pH 5인 조건에서는 Fig. 3에서 보여주는 바와 같이 *endosulfan alpha*가 반응시간 30분까지는 광분해가 일어나지 않았으나, 광반응시간을 120분에서 240분 까지 연장시킴에 따라 광분해 효율도 점차적으로 증가된 다는 것을 알 수 있었다. 그러나 엔도설판 *beta*와 *sulfate*의 경우에는 엔도설판 *alpha*와는 달리 240분 동안 자외선을 조사하여도 분해가 일어나지 않았다.

Fig. 4에서부터 6에 걸쳐 pH 6.5인 수용액 조건에서 자외선 조사시간에 따른 엔도설판 *alpha*, *beta*, 그리고 *sulfate*의 광분해효율을 나타내었다. Fig. 4와 5에서 보는 바와 같이 엔도설판 *alpha*는 광반응 전 (0 min)에서 보여주는 피크가 자외선 조사 시간이 120분인 시점에서 상당히 축소되었으며 궁극적으로 조사시간이 240분이 되었을 때 완전히 사라져 버려 엔도설판 *alpha*가 위 조건에서 완전히 광분해 됨을 알 수 있었다. 엔도설판 *beta*의 경우에도 엔도설판 *alpha*와 서로 비교해 볼 때 역시 자외선 조사시간이 240분 일 때 피크가 상당히 줄어드는 경향을 보였으나 아직 작은 피크가 잔류하고 있는 것으로 보아 엔도설판 *alpha*보다는 광분해 효율이 약간 낮다는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 엔도설판 *sulfate*는 Fig. 6에서 나타낸 바와 같이 광반응 전 (0 min)과 후 (240 min)의 피크의 변화가 전혀 관찰되지 않아 엔도설판 *sulfate*는 pH 6.5 조건에서 광분해가 전혀 일어나지 않는다고 판단 된다.

pH 9인 수용액 중에서 엔도설판 *alpha*와 *beta*는 Fig. 7과 8에서 보는 바와 같이 일부분이 가수분해 되었으며 이 후 자외선 조사시간을 120분 동안 노출시켰을 때 거의 완전히 분해 되었다. 그러나 위의 pH 조건에서 엔도설판 *sulfate*는 가수분해뿐만 아니라 광분해도 전혀 일어나지 않았다.

위의 여러 수용액 중의 서로 다른 pH 조건과 자외선 조사시간에 따른 엔도설판 *alpha*, *beta*, 그리고 *sulfate*의 가수분해와 광분해효율을 Table 1에 나타내었다. 위의 결과를 종합해보면, pH가 5, 6.5, 그리고 9인 수용액 내에서 산소의 위치가 축방향

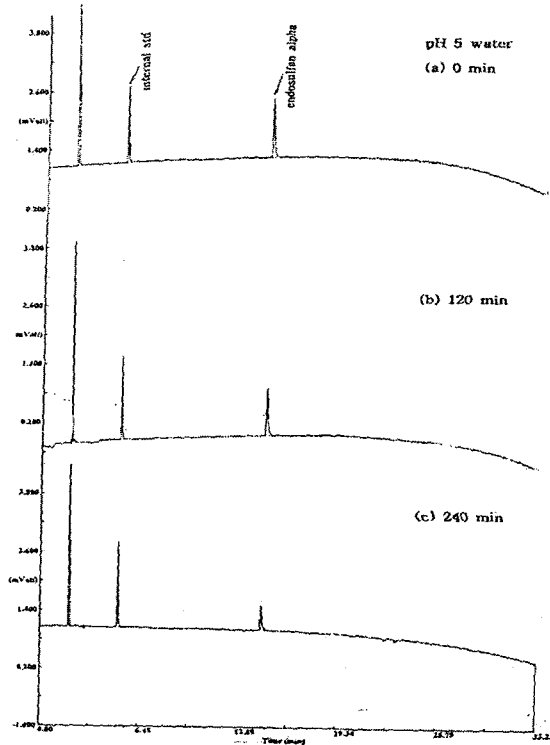


Fig. 3. GC chromatogram of endosulfan *alpha* before and after photolysis at pH 5 aqueous solution.

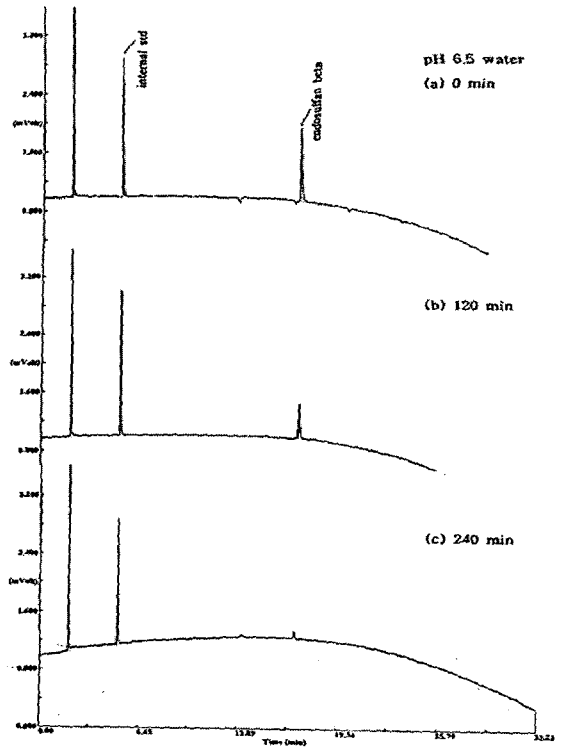


Fig. 5. GC chromatogram of endosulfan *beta* before and after photolysis at pH 6.5 aqueous solution.

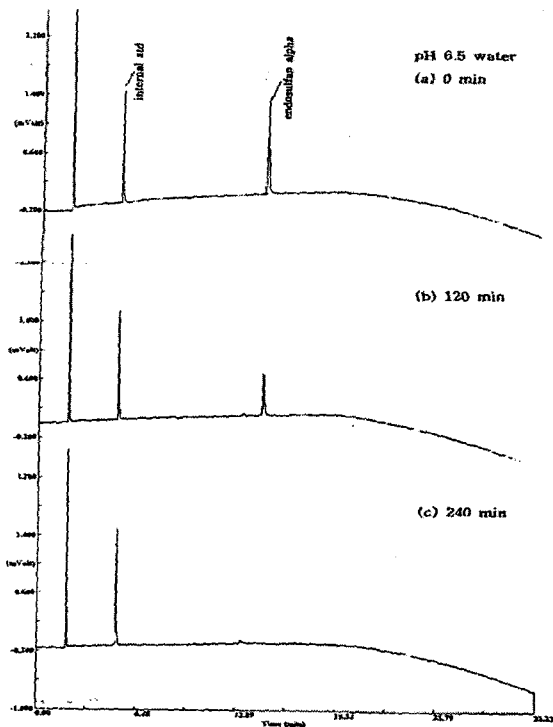


Fig. 4. GC chromatogram of endosulfan *alpha* before and after photolysis at pH 6.5.

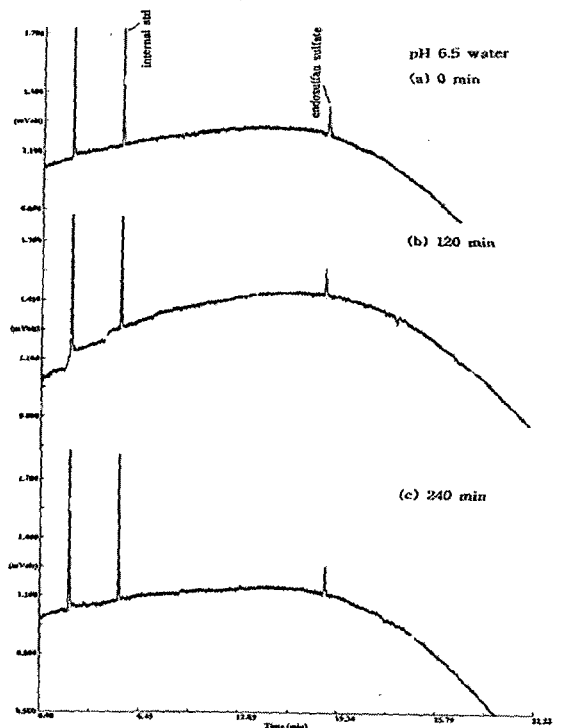


Fig. 6. GC chromatogram of endosulfan *sulfate* before and after photolysis at pH 6.5 aqueous solution.

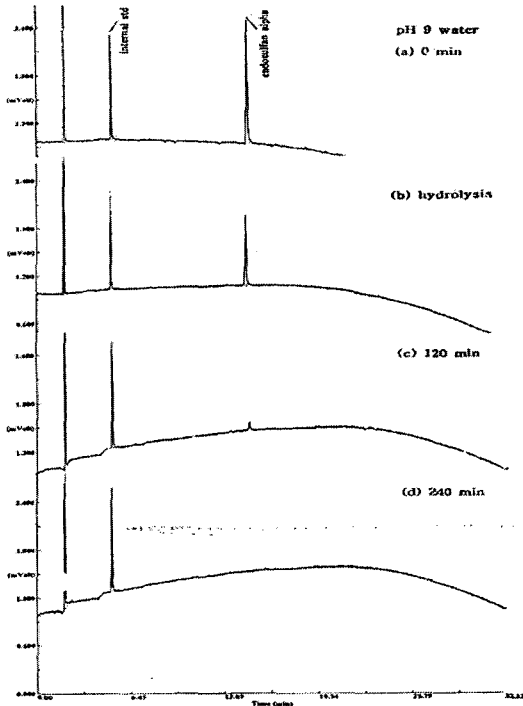


Fig. 7. GC chromatogram of endosulfan *alpha* before and after hydrolysis/photolysis at pH 9 aqueous solution.

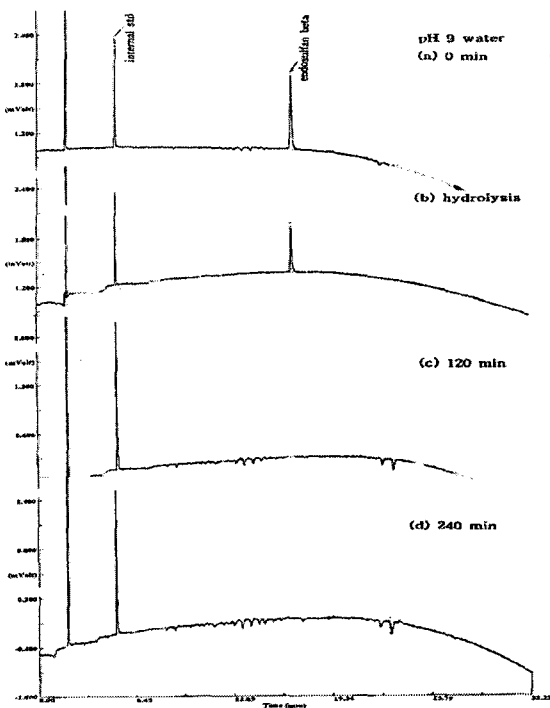


Fig. 8. GC chromatogram of endosulfan *beta* before and after hydrolysis/photolysis at pH 9 aqueous solution.

의 형태로 되어 있는 엔도설판 *alpha*가 산소의 위치가 수평방향인 엔도설판 *beta*보다는 광분해효율이 매우 혹은 좀 더 뛰어나며, 엔도설판 *sulfate*는 pH의 전범위에 걸쳐 가수분해뿐만 아니라 자외선에 의해서도 분해가 전혀 일어나지 않는다는 것을 알 수 있었다. 또한, 엔도설판 *alpha*와 *beta*가 광분해 과정에서 혹시라도 어떤 중간 생성물이 생성된 후 분해 되지 않을까 생각하였으나, 중간 생성물의 경로를 거치지 않고 바로 광분해 된다는 사실을 알게 되었다.

#### 4. 결론

내분비계교란물질로 분류되어 있으며 고독성인 유기염소계 농약인 엔도설판 *alpha*와 *beta*, 그리고 이들 물질의 신진대사의 부산물인 엔도설판 *sulfate*를 다양한 pH 및 반응시간의 변화 하에서 자외

Table 1. Photodegradation efficiency (%) of endosulfan *alpha*, *beta*, and *sulfate* in aqueous solution at different pH and reaction time by UV irradiation only

	pH	endosulfan <i>alpha</i>	endosulfan <i>beta</i>	endosulfan <i>sulfate</i>
hydrolysis (%)	3	0	0	0
	5	0	0	0
	6.5	0	0	0
	9	49.4	66.0	0
	11	100	100	0
photodegradation (%)				
10 min	3	0	0	0
	5	0	0	0
	6.5	0	0	0
	9	49.4	66.0	0
30 min	3	0	0	0
	5	0	0	0
	6.5	0	0	0
	9	49.4	66.0	0
60 min	3	0	0	0
	5	17.4	0	0
	6.5	0	0	0
	9	74.7	82.0	0
120 min	3	0	0	0
	5	26.5	0	0
	6.5	53.6	48.7	0
	9	94.3	98.6	0
240 min	3	0	0	0
	5	66.6	0	0
	6.5	99.9	87.2	0
	9	99.5	99.6	0

선 조사를 시행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) pH 3과 5인 수용액 내에서 엔도설판 *alpha*, *beta*, 그리고 *sulfate* 모두 가수분해 되지 않았으나, pH 5인 조건에서 엔도설판 *alpha*는 엔도설판 *beta*와 엔도설판 *sulfate*와는 달리 240분의 자외선 조사 동안 대략 67%의 광분해가 일어났다.

2) pH 6.5인 수용액 내에서 엔도설판 *alpha*와 엔도설판 *beta*는 자외선 조사가 120 분쯤 경과되었을 때 분해가 일어나기 시작하여 4시간이 되었을 때 광분해효율이 각각 99.9%와 87.2%에 이르렀다. 그러나 엔도설판 *sulfate*는 광분해가 전혀 일어나지 않았다.

3) pH 9인 수용액 내에서 엔도설판 *alpha*와 엔도설판 *beta* 모두 대략 50-60% 정도 가수분해되었고 이 후 120분의 자외선조사 후 완전히 분해되었다. 그러나 엔도설판 *sulfate*는 전혀 가수분해뿐만 아니라 광분해도 일어나지 않았다.

4) 미생물 (*P. chrysosporium*) 처리에 의한 분해 생성물 (엔도설판 *diol*, 엔도설판 *ether*, 엔도설판 *lactone* 등)과는 달리 여러 pH 수용액과 반응시간 조건하에서 중간생성물이나 광부산물 (photolysis product)이 전혀 생성 되지 않았다.

#### 감사의 글

본 연구는 안동대학교 교내연구비 (2005년)의 일환으로 수행되어 이루어졌으며, 이에 대해 깊은 감사를 드립니다.

#### 참 고 문 헌

- 1) Weber, C. I., 1991, Methods for measuring the aquatic toxicity of effluents and receiving waters to fresh water and marine organism, fourth e.d. US Environmental Protection Agency Report, No. EPA-600/4-900/027.
- 2) Worthing, C. R., 1983, The pesticide manual. A worked compendium, seventh e.d. British Crop Protection Council, London, UK, 233pp.
- 3) Walker, W. W., 1984, Development of a fate/toxicology-screening test, US Environmental Agency Report, No. EPA 600/4-84-074, Gulf Breeze, Florida, USA.
- 4) Pait, A. S., A. E. De Souza and D. R. G. Farrow, 1984, Agricultural pesticide use in costal areas: A national summary, Strategic Environmental Assessments Division, NOAA, Rockville, Marylands, USA.
- 5) Shimmel, S. C., J. M. Patrick and A. J.

- Wilson, 1977, Acute toxicity and bioconcentration of endosulfan by estuarine animals, American Society of Testing and Materials, Philadelphia, Pennsylvania, 241-252, USA.
- 6) Verschueren, K., 1983, Endosulfan, In: Handbook of environmental data on organic chemicals, Van Nostrand Reinhold, New York, pp.604-607.
- 7) Sunderam, R. I. M., D. M. H. Cheng and G. B. Thomson, 1992, Toxicology of endosulfan to native and introduced fish in Australia, Environmental Toxicology and Chemistry, 11, 1469-1476.
- 8) Keith, L. H. and W. A. Telliard, 1979, Priority pollutants I: A perspective view, Environmental Science & Technology, 13, 416-423.
- 9) Kullman, S. W. and F. Matsumura, 1996, Metabolic pathways utilized by phanerochaete chrysosporium for degradation of the cyclo-diene pesticide endosulfan, Applied and Environmental Microbiology, 62, 2, 593-600.
- 10) Kim, Y. K., S. H. Kim and S. C. Choi, 2001, Kinetics of endosulfan degradation by phanerochaete chrysosporium, Biotechnology Letters, 23, 163-166.
- 11) Awasthi, N., R. Ahuja and A. Kumar, 2000, Factors influencing the degradation of soil-applied endosulfan isomers, Soil Biology & Biochemistry, 32, 1697-1705.
- 12) Lau, T. K., W. Chu and N. Graham, 2005, The degradation of endocrine disruptor di-*n*-butyl phthalate by UV irradiation: A photolysis and product study, Chemosphere, 60, 1045-1053.
- 13) Christine, A. M. and S. A. Parsons, 2004, Removal of NOM from drinking water: Fenton's and photo-Fenton's processes, Chemosphere, 54, 1017-1023.
- 14) 김종향, 윤경준, 김병관, 1996, TiO<sub>2</sub> 고정화 sea sand를 이용한 유기염소계 화합물의 광분해, J. of Korean Society of Environmental Engineers, 17, 7, 879-888.
- 15) Amat, A. M., A. Argues, M. A. Miranda and F. Lopez, 2005, Use of ozone and/or UV in the treatment of effluents from broad paper industry, Chemosphere, 60, 1111-1117.

자외선 조사에 의한 수용액 중에 함유되어 있는 엔도설판 *alpha*, *beta*, *sulfate*의 광분해

- 16) Kleatwong, A., L. V. Nguyen, V. R. Herbert, M. Hackett and G. C. Miller, 1990, Photolysis of chlorinated dioxins in organic solvents and soils, *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1575-1580.
- 17) Bakouri, H. E., J. M. Palacios-Santander, L. C. Aguilera and A. Ouassini, 2005, Electrochemical analysis of endosulfan using a C<sub>18</sub>-modified carbon-paste electrode, *Chemosphere*, 60, 1565-1571.