Journal of the Korean Chemical Society
2009, *Vol. 53, No. 2*
Printed in the Republic of Korea

단 신

살충제 Fenitrothion의 효과적인 분해를 위한 연구

유준원 · 김대희 · 문병현† · 안철진*
창원대학교 자연과학대학 화학과
†창원대학교 공과대학 환경공학과
(2009. 1. 23 접수)

Studies on Effective Degradation of the Insecticide Fenitrothion

Jun-Won Yoo, Dai-Hee Kim, Byung-Hyun Moon†, and Chuljin Ahn*
Department of Chemistry, Changwon National University, Sarim-dong, Changwon 641-773, Korea
†Department of Environmental Engineering, Changwon National University, Sarim-dong, Changwon 641-773, Korea
(Received January 23, 2009)

주제어: 살충제, 페니트로치온, 나이트로벤젠, 영가 철, 펜톤 반응
Keywords: Insecticide, Fenitrothion, Nitrobenzene, Zero-valent Iron, Fenton Reaction

서 론

현재 DDT (4,4'-(2,2,2-trichloroethane-1,1-diyl)-bis(chlorobenzene))와 같은 유기염소계 살충제 (organochlorine insecticide)를 대체할 물질로 fenitrothion (*O*,*O*-dimethyl *O*-4-nitro-*m*-tolyl phosphorothioate), parathion-methyl (*O*,*O*-dimethyl *O*-4-nitrophenyl phosphorothioate)과 같은 유기인계 살충제 (organophosphorous insecticide)가 전 세계적으로 가장 널리 사용되고 있다(*Fig.* 1). 2~15년의 반감기를 갖고 있는 유기염소계 살충제에 비해 대부분의 유기인계 살충제는 1~2일 정도의 짧은 반감기를 갖고 있어 생태계의 축적률이 적을 뿐만 아니라 자외선 및 미생물 등에 의해 쉽게 분해가 일어난다. 하지만 최근 이러한 유기인계 살충제의 이점에도 불구하고 과다한 살포로 인해 토양이나 농작물에 잔류농약으로 남아 인간이나 동물에게 침투 시 중추신경계에 장애를 일으키게 된다.

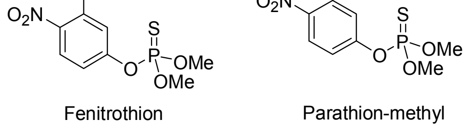


Fig. 1. Organophosphorous insecticides

현재까지 알려진 fenitrothion과 같은 유기인계 살충제를 분해, 비독성화 방법으로는 화학물질을 이용한 분해방법,[1] 효소를 이용한 분해방법,[2] 금속착물을 촉매로 이용한 분해방법,[3] 광촉매를 이용한 분해방법[4] 등이 있는데 본 연구에서는 금속착물 촉매 분해방법의 일종인 Fenton 반응을 이용하여 분해시도 해 보았다. 일반적인 Fenton 반응은 식(1), (2)에서처럼 수용액에서 2가 혹은 3가 철 이온과 과산화 수소가 반응하여 수산화 라디칼 이온이 생성되는 반응을 말한다.

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \cdot OH + {}^{-}OH \quad (1)$$
$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + \cdot OOH + H^+ \quad (2)$$

생성된 라디칼 이온이 살충제와 같은 유기물과 반응하게 되면 수소제거 반응, 친전자성 첨가반응, 전자 이동반응 등 다양한 형태로 분해되기 시작한다.[5]

본 연구는 Fenton 반응에서 철 이온이 아닌 Fe^0(zero-valent iron)와 과산화 수소를 이용하여 보다 간단하고 경제적으로 분해하는데 주안점

을 두었으며, 실제 목표물질인 fenitrothion을 효과적으로 분해하기 전 fenitrothion의 주요 작용기인 나이트로벤젠을 이용하여 몇 가지 모델 연구를 실행 하였다. 아울러 fenitrothion이 분해 될 때 분해 메카니즘도 고찰해 보았다.

실 험

시약 및 기기

각 반응에 사용된 시약들 중 nitrobenzene, aniline, 3-methyl-4-nitrophenol과 4-amino-3-methylphenol은 Aldrich사에서 구입하여 정제하지 않고 바로 사용하였다. Fenitrothion은 Dr. Ehrenstorfer GmbH사에서 100 ppm의 97.4%순도를 갖는 시약을 사용하였다. 그 외의 hydrogen peroxide는 JUNSEI사에서 구입하였으며 iron powder(100 μm~150 μm)와 ferrous sulfate heptahydrate, ferrous chloride, ferric chloride는 KANTO사의 것을 사용하였다. ^{1}H NMR 스펙트럼은 BRUKER AVANCE 400 spectrometer, GC-MS 스펙트럼은 hp6890&5973 GC-MSD를, IR은 Nicolet Impact 410 DSP FT-IR spectrometer를 사용하여 데이터를 얻었다. TLC는 Merck사의 silica gel plates $_{60}F_{254}$를 이용하였고, 확인은 UV lamp와 Vanillin Dip 용액을 사용하였다. 반응에 사용된 용매로 2차 증류수를 사용하였고 추출 용매로는 다이클로로메테인을 칼슘 하이드라이드로 증류하여 사용하였다.

Fe^0(Iron powder)의 전처리

Fe^0를 정량한 후 5% 수산화 소듐용액으로 2~3회 세척하여 표면에 붙어있는 불순물을 제거한다. 다시 5% 염산으로 2~3회 표면을 세척한 후 마지막으로 증류수로 염산, 철 이온 등 들을 제거하기 위하여 20분간 계속 세척한다. 세척 후 감압 여과로 철에 함유된 수분을 최대한 제거 후 반응에 사용하였다.

Nitrobenzene의 분해 (entry 1~3)

Nitrobenzene (0.1mL, 0.97mmol, 1eq)을 100mL 증류수에 넣고 1시간 동안 교반하여 최대로 균질화 시킨다. 이어 ferrous sulfate heptahydrate (0.32 g, 1.2 mmol, 1.2eq) 또는 ferrous chloride (0.14 g, 1.2 mmol, 1.2eq) 또는 ferric chloride (0.19, 1.2 mmol, 1.2eq)와 hydrogen peroxide (0.27 mL, 8.8 mmol, 9eq)를 넣고, pH를 3으로 맞춘 후 실온에서 반응시켰다. 반응이 종결된 후 분별깔때기에 반응물을 옮기고 다이클로로메테인으로 유기물을 추출하였다. 남아있는 수분을 무수 황산 마그네슘으로 제거하여 여과하고, 회전증발기로 농축한 후 TLC와 GC-MS로 확인하였다.

Nitrobenzene의 환원 (entry 4)

Nitrobenzene (0.1 mL, 0.97 mmol, 1eq)을 100 mL 증류수에 넣고 1시간 동안 교반하여 최대로 균질화 시킨다. 전처리한 Fe^0 (160 mg, 2.9 mmol, 3eq)를 넣고, 염산을 처리하여 pH를 3으로 맞춘다. 12시간 반응 후 반응물을 감압 여과하여 잔유물들을 제거하고 포화된 탄산 수소 소듐용액과 다이클로로메테인으로 유기물을 추출하였다. 남아있는 수분을 무수 황산 마그네슘으로 제거하여 여과하고, 회전증발기로 농축한 후 TLC와 IR을 이용하여 확인하였다. IR (neat) 3438, 3359, 3217, 3030, 1614, 1494, 1494, 1277, 1169, 882, 756, 687, 501 cm^{-1}

Aniline의 분해 (entry 5)

Aniline (0.1 mL, 1.1 mmol, 1eq)을 100 mL 증류수에 넣고 1시간 동안 교반하여 최대로 균질화 시킨다. Ferrous sulfate heptahydrate (0.2 g, 1.2 mmol, 1.2eq)와 hydrogen peroxide (0.30 mL, 10 mmol, 9eq)를 넣고 pH가 3인 것을 확인 후 실온에서 15분간 반응 시켰다. 반응이 종결된 후 분별깔때기에 반응물을 옮기고 포화 탄산 수소 소듐용액과 다이클로로메테인을 이용하여 유기물을 추출하였다. 남아있는 수분을 무수 황산 마그네슘으로 제거하여 여과하고, 회전증발기로 농축한 후 TLC와 GC-MS로 확인하였다.

Nitrobenzene의 분해 (entry 6)

Nitrobenzene (0.1 mL, 0.97 mmol, 1eq)을 100 mL 증류수에 넣고 1시간 동안 교반하여 최대로 균질화 시킨다. 전처리한 Fe^0 (0.16 g, 2.9 mmol, 3eq)와 hydrogen peroxide (0.27 mL, 8.7 mmol, 9eq)를 넣었다. pH가 3인 것을 확인한 후 16시간

동안 실온에서 반응시켰다. 반응이 종결된 후 반응물을 감압 여과하여 잔유물들을 제거하고 분별깔때기에 옮겨 포화 탄산 수소 소듐용액과 다이클로로메테인을 이용하여 유기물을 추출하였다. 남아있는 수분을 무수 황산 마그네슘으로 제거하여 여과하고, 회전증발기로 농축한 후 TLC와 GC-MS로 확인하였다.

Fenitrothion의 분해

Fenitrothion (200 mg, 0.72 mmol, 1eq)을 15 mL 증류수에 넣고 1시간 동안 교반하여 최대로 균질화 시킨다. 전처리한 Fe^0 (0.05 g, 0.87 mmol, 1.2eq)와 hydrogen peroxide (0.24 mL, 6.5 mmol, 9eq)를 넣었다. pH가 3인 것을 확인한 후 16시간 동안 실온에서 반응시켰다. 반응이 종결된 후 반응물을 감압 여과하여 잔유물들을 제거하고 분별깔때기에 옮겨 포화 탄산 수소 소듐용액과 다이클로로메테인을 이용하여 유기물을 추출하였다. 남아있는 수분을 무수 황산 마그네슘으로 제거하여 여과하고, 회전증발기로 농축한 후 TLC와 GC-MS로 확인하였다.

3-Methyl-4-nitrophenol의 분해

3-Methyl-4-nitrophenol (0.1 g, 0.65 mmol, 1eq)을 100mL 증류수에 넣고 1시간 동안 교반하여 최대로 균질화 시킨다. 전처리한 Fe^0 (0.11 g, 2.0 mmol, 3eq)를 넣고, 염산을 처리하여 pH를 3으로 맞춘다. TLC로써 3-methyl-4-nitrophenol이 4-amino-3-methylphenol로 완전히 바뀐 것을 확인하고 바로 hydrogen peroxide (0.18 mL, 5.9 mmol, 9eq)를 넣었다. 반응이 종결된 후 반응물을 감압 여과하여 잔유물들을 제거하고 분별깔때기에 옮겨 포화 탄산 수소 소듐용액과 다이클로로메테인을 이용하여 추출하였다. 남아있는 수분을 무수 황산 마그네슘으로 제거하여 여과하고, 회전증발기로 농축한 후 TLC와 ^1H NMR로 확인하였다. ^1H NMR (DMSO-d6) δ 1.95 (s, 3H) 4.12 (s, 2H) 6.29-6.42 (m, 3H) 8.23 (s, 1H)

결과 및 고찰

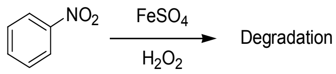
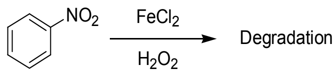
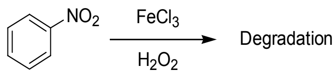
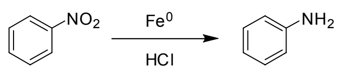
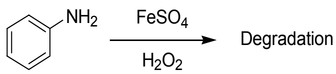
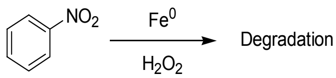
본 연구의 목표 물질인 fenitrothion을 효과적으로 분해하기에 앞서 우리는 목표 물질의 주요 작용기인 나이트로벤젠을 가지고 몇 가지의 모델 연구를 실행해 보았다. 그 이유는 나이트로벤젠은 많은 공명구조를 갖기 때문에 안정화되어 분해가 쉽게 일어나지 않기 때문이다.

먼저 나이트로벤젠을 일반적인 Fenton 시약인 황산 철(II) 또는 염화 철(III)과 과산화 수소를 넣고 분해시도 해보았으나 나이트로벤젠은 완전히 분해가 되지 않았다. 하지만 아닐린을 같은 조건에서 Fenton 반응을 시킨 결과 약 15분 만에 모두 분해가 되었다. 따라서 Fenton 반응을 진행하기 전에 나이트로벤젠을 아닐린으로 환원시킬 수 있는 반응이 필요하다는 것을 알 수 있었다. Tratnyek, P. G. et al.은 나이트로벤젠이 Fe^0와 산 조건(pH=3)에서 아닐린으로 환원되는 메카니즘을 제안하였다[6]. 이때 환원반응에는 3당량의 Fe^0가 필요함을 알 수 있었다. 따라서 Fenton 반응을 사용하기에 앞서 나이트로벤젠을 pH=3의 조건과 3당량의 Fe^0를 이용하여 아닐린으로 환원시켜 보았다. 반응 6시간 후 GC-MS를 통하여 중간체인 나이트로소벤젠을 확인 할 수 있었고 12시간 후에는 나이트로벤젠이 아닐린으로 모두 환원이 되는 것을 알 수 있었다. 이어서 환원된 아닐린을 황산 철(II)과 과산화 수소를 넣고 Fenton 반응으로 분해시도 해보았다. 아닐린으로 환원되는데 있어 다소 많은 시간이 걸렸지만 Fenton 반응에서는 아주 짧은 시간으로 아닐린이 분해가 되는 것을 확인할 수 있었다.

앞서 확인한 산 조건에서 나이트로벤젠을 아닐린으로 환원시키고 나면 Fe^0가 철(II) 이온으로 산화되기 때문에 이를 이용한 Fenton 반응을 해보았다. 산 조건에서 Fe^0와 과산화 수소를 넣은 환원-Fenton 반응에서도 각 단계별로 나눠서 반응시킨 것처럼 모든 유기물이 TLC와 GC-MS에서는 검출되지 않았다. *Table* 1에는 나이트로벤젠과 아닐린의 반응결과를 TLC로써 확인한 결과이다. Fe^0를 이용한 환원-Fenton 반응은 식(4)와 식(5)의 과정을 거치는 일반적 Fenton 반응 단계를 이루기 전에 식(3)을 통해 Fenton 반응물인 철(II) 이온생성을 수반하는 반응이다.

$$PhNO_2 + Fe^0 + 6H^+ \rightarrow PhNH_2 + 3Fe^{2+} + 6H_2O \quad (3)$$

Table 1. TLC Data for reactions of nitrobenzene and aniline with Fe^0, Fe^{2+}, Fe^{3+}, and H_2O_2

Entry	Reaction	Rxn. time	pH	Rf value		Mobile phase[a]
				Reactant	Product(s)	
1		8hr	2	0.77	0.82/0.68	1 : 1
2		24hr	3	0.48	0.48/0.22	2 : 1
3		15hr	2	0.48	0.48/0.35	2 : 1
4		12hr	3	0.66	0.48	2 : 1
5		15min	2	0.48	ND[b]	2 : 1
6		16hr	3	0.66	ND[b]	1 : 1

[a]solvent system = n-hexane : ethyl acetate, [b]not detected

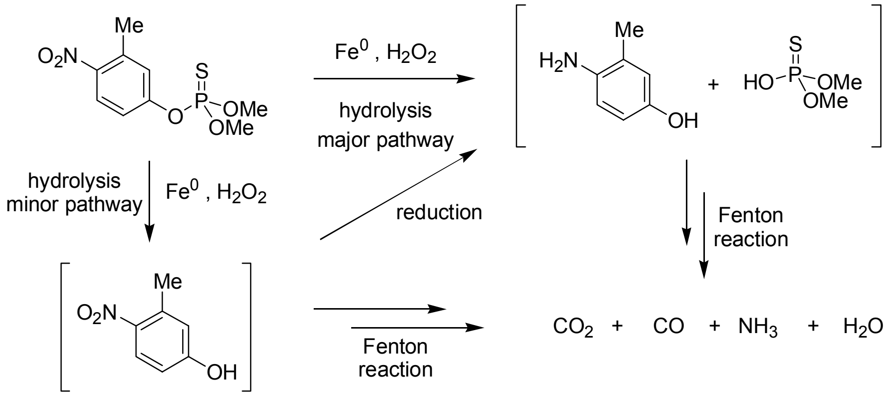
$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \cdot OH + {}^{-}OH \quad (4)$$

$$PhNH_2 + \cdot OH \rightarrow \text{degradation} \quad (5)$$

철(II) 이온 또는 철(III) 이온과 과산화 수소를 이용한 일반적인 Fenton 반응에서 분해 메카니즘은 많은 사람들에 의해 보고되고 있다. K. Ikehata et al.은 fenitrothion의 Fenton 반응으로써 분해 경로에 대해 다음과 같이 제안하였다[7]. 먼저 3-methyl-4-nitrophenol과 dimethoxy thiophosphate 그룹이 가수분해 되고, 분해된 dimethoxy thiophosphate 그룹은 산화되어 황 원자가 황산 2가 이온으로 떨어지게 된다. 이 후 생성된 수산화 라디칼의 첨가 반응에 의해 방향족 고리가 일부 깨어지고, 혹은 떨어져 나간 나이트로기에 전자가 이동되어 dihydroxyl 톨루엔이 되기도 한다. 깨어진 고리 화합물이 지방족 화합물로 바뀌고 수산화 라디칼에 의해 산화되어 다양한 카르복실산으로 바뀌게 된다. 최종적으로 이산화탄소, 일산화탄소, 물과 같은 안정한 화합물로 분해가 된다. 본 연구에서도 역시 Fenton 반응을 사용하였지만, 우리는 앞서 한 나이트로벤젠의 모델 연구를 바탕으로 fenitrothion에 직접 적용해 보고 이에 따른 분해 경로를 알아 보기로 하였다.

산 조건에서 일반적인 Fenton 시약이 아닌 Fe^0를 이용함으로써 우선적으로 fenitrothion의 나이트로기를 아민기로 환원시킬 것이다. 이로 인해 얻을 수 있는 장점으로는 환원된 아민기로 인해 수용액에서 훨씬 더 용해도가 증가하여(나이트로벤젠의 용해도: 0.19g/100 mL, 아닐린의 용해도: 3.6 g/100 mL; 20°C) Fenton 시약과의 반응성을 증가시킬 것이라 예상한다. Fenitrothion이 분해가 되는 과정에서 중간 생성물로 몇 가지 물질을 예측해 보았다. 먼저 fenitrothion이 가수분해되어 dimethoxy thiophosphate 그룹이 떨어져 나가 3-methyl-4-nitrophenol이 생성될 것이라 생각하였다. 가수분해 된 3-methyl-4-nitrophenol은 Fe^0에 의해 나이트로기가 환원되어 4-amino-3-methylphenol이 되고 연속적으로 Fenton 반응이 일어나 분해가 될 것이라고 추측하였다.

모델 연구결과와 동일하게 나이트로벤젠의 아닐린으로 환원반응이 fenitrothion에도 적용되는지 알아보기 위해 Fe^0와 pH=3의 조건에서 12시간 동안 반응시켜 보았다. 그리고 분해 과정에서 생성되는 중간체로 예측한 3-methyl-4-nitrophenol이 존재하는지 확인해 보았다. 그 결과 fenitrothion이 4-amino-3-methylphenol으로 변함



Scheme 1. Proposed pathways of fenitrothion degradation

을 TLC와 NMR 스펙트럼으로 확인할 수 있었다. 하지만 예측했던 첫 번째 중간체인 3-methyl-4-nitrophenol은 확인 할 수 없었는데, 가수분해된 3-methyl-4-nitrophenol도 Fenton 반응을 이룰 수 있는지 증명하고자 모델 연구에서 한 결과를 바탕으로 Fe^0와 pH=3의 조건에서 12시간 동안 반응시켜보았다. 그 결과 3-methyl-4-nitrophenol이 4-amino-3-methylphenol으로 변함을 TLC와 NMR 스펙트럼으로 확인할 수 있었다.

마지막으로 본 연구의 최종 목적인 fenitrothion을 Fe^0와 과산화 수소를 한꺼번에 넣고 Fenton 반응으로 분해해 보았고, 16시간 후 모두 분해가 됨을 TLC와 NMR 스펙트럼으로 확인할 수 있었다. 따라서 일반적으로 알려진 철(II) 이온 또는 철(II) 이온을 이용한 Fenton 반응과 비교해 보았을 때 본 연구에서 제안하는 fenitrothion의 분해 경로는 다음과 같다(*Scheme* 1). Fenitrothion은 수용액에서 쉽게 가수분해가 일어나고 Fe^0를 사용함으로써 나이트로기의 환원반응이 우선적으로 일어날 것이다. 이 후 환원반응이 일어나 4-amino-3-methylphenol를 거쳐 최종적으로 철(II) 이온과 과산화 수소의 Fenton 반응에 의해 분해가 되는 다수경로를 따를 것이라 본다. 소수경로로 fenitrothion이 가수분해된 3-methyl-4-nitrophenol을 거쳐 바로 분해되리라 예측한다.

이 논문은 2007년 정부의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (KRF-2007-412-J00903) 그리고 (KRF-2007-D00279).

인 용 문 헌

1. Kazankov, G. M.; Sergeeva, V. S.; Efremenko, E. N.; Alexandrova, L.; Varfolomeev, S. D.; Ryabov, A. D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *39*, 3117.
2. (a) Amitai, G.; Adani, R.; Sod-Moriah, G.; Rabinovitz, I.; Vincze, A.; Leader, H.; Chefetz, B.; Leibovitz-Persky, L.; Friesem, D.; Hadar, Y. *FEBS Lett.* **1998**, *438*, 195. (b) Mansee, A. H.; Chen, W.; Mulchandani, A. *J. Ind. Microbiol. Biotech.* **2005**, *32*, 554. (c) Errampalli, D.; Tresse, O.; Lee, H.; Trevors, *J. T. FEMS Microbiol. Ecol.* **1999**, *30*, 229. (d) Furuta, C.; Suzuki, A. K.; Taneda, S.; Kamata, K.; Hayashi, H.; Mori, Y.; Li, C.; Watanabe, G.; Taya, K. *Biol. Reprod.* **2004**, *70*, 1527.
3. (a) Kuo, L. Y.; Perera, N. M. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2103. (b) Neverov, A. A.; Brown, R. S. *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 2245. (c) Chanda, A.; Khetan, S. K.; Banerjee, D.; Ghosh, A.; Collins, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12058.
4. (a) Derbalah, A. S.; Nakatani, N.; Sakugawa, H. *Chemosphere* **2004**, *57*, 635. (b) Kerzhentsev, M.; Guillard, C.; Herrmann, J.-M.; Pichat, P. *Catal. Today* **1996**, *27*, 215. (c) Kormali, P.; Dimoticali, D.; Tsipi, D.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E. *Appl. Catal. B: Environ.* **2004**, *48*, 175. (d) Topalov, A.; Molnár-Gábor, D.; Abramovic, B.; Korom, S.; Pericin, D. *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* **2003**, *160*, 195.
5. (a) Diagne, M.; Oturan, N.; Oturan, M. A. *Chemosphere* **2007**, *66*, 841. (b) Hao, X. L.; Zhou, M. H.; Lei, L. C. *Chemosphere* **2007**, *66*,

2185. (c) Barreiro, J. C.; Capelato, M. D.; Martin-Neto, L.; Hansen, H. C. B. *Water Res.* **2007**, *41*, 55. (d) Casado, J.; Fornaguera, J.; Galan, M. I. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 1843. (e) Le, T. G.; De Laat, J. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 1811. (f) Lapertot, M.; Ebrahimi, S.; Dazio, S.; Rubinelli, A.; Pulgarin, C. *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* **2007**, *186*, 34. (g) Tabeta, D.; Saidib, M.; Houaria, M.; Pichatc, P.; Khalaf, H. *J. Environ. Manage.* **2006**, *80*, 342. (h) Pignatello, J. J.; Liu, D.; Huston, P. P. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, *33*, 1832. (i) Zepp, R. G.; Faust, B. C.; Hoigne, J. *Environ. Sci. Technol.* **1992**, *26*, 313. (j) Chu, W.; Chan, K. H.; Kwan, C. Y.; Choi, K. Y. *Chemosphere* **2007**, *67*, 755. (k) Arnold, S. M.; Hickey, W. J.; Harris, R. F. *Environ. Sci. Technol.* **1995**, *29*, 2083. (l) E. Neyens; J. Baeyens *J. Hazard. Mater. Rev.* **2003**, *B98*, 33.

6. Agrawal, A.; Tratnyek, P. G. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 153.
7. Ikehata, K.; Gamal El-Din, M. J. *Environ. Eng. Sci.* **2006**, *5*, 81.