

Fenton 시약 및 UV 광 조사에 의한 제초제 paraquat의 분해

김병하 · 안미연 · 김장익*

경북대학교 농과대학 농화학과

요 약 : Paraquat가 존재하는 수용액에 강력한 산화작용을 나타내는 Fenton시약을 첨가한 다음 UV 광을 조사하여 paraquat의 분해 정도를 조사하였다. Paraquat의 농도에 관계없이 암 조건이나 UV 광이 조사되는 반응조건에서 hydrogen peroxide나 ferric ion을 각각 단독으로 처리하였을 경우에는 paraquat의 분해가 이루어지지 않았다. Ferric ion과 hydrogen peroxide를 동시에 처리하였을 경우에는 암 조건과 UV 광이 조사되는 반응조건 모두 반응개시 후 10시간 이내에 반응이 평형상태에 도달하였으며 암 조건의 경우에는 약 78%, UV 광이 조사되는 반응 조건의 경우에는 약 90%의 paraquat 분해정도를 나타내었다. 암 조건에서 hydrogen peroxide와 ferric ion의 농도 변화에 따른 paraquat의 분해 정도를 조사한 결과 0.2~0.8 mM의 ferric ion이 처리되었을 경우, 10~500 mg/l의 paraquat는 hydrogen peroxide의 농도에 관계없이 20~70%의 분해율을 나타내었다. UV 광이 조사된 반응 조건에서는 10 mg/l과 100 mg/l의 paraquat 농도에서는 ferric ion과 hydrogen peroxide의 농도와 관계없이 95% 이상의 분해율을 나타내었으나 200 mg/l과 500 mg/l의 paraquat 농도에서는 암 조건에서와 마찬가지로 ferric ion의 농도가 증가할수록 paraquat의 분해율도 증가하는 경향을 나타내었다. 반응시간의 경과와 ferric ion의 농도 변화(0.2~0.8 mM)에 따른 paraquat의 분해 초기 반응속도 상수는 암 조건의 경우 0.0004~0.0314, UV 광이 조사되는 반응 조건의 경우 0.0023~0.0367로 나타났다. Paraquat의 분해 초기 반응속도는 UV 광이 조사되는 반응 조건이나 암 조건에 상관없이 ferric ion의 농도가 증가할수록 증가하였다. 암 조건에서의 분해 반감기는 20~1,980분, UV 광이 조사되는 반응 조건에서의 분해 반감기는 19~303분으로 나타나 암 조건보다는 UV 광이 조사되는 반응 조건이 paraquat의 분해를 위한 반응 조건으로 유리함을 알 수 있다.(1999년 8월 20일 접수, 1999년 9월 30일 수리)

Key words : Fenton reagent, UV light, paraquat, ferric ion, hydrogen peroxide, reaction rate constant, half life, oxidizing agent.

서 론

Paraquat는 수용액 상태에서 매우 안정된 2가 양이온의 형태로 존재하기 때문에 토양에 살포된 즉시 토양의 음전하 부분과 charge-transfer complex를 형성하여 강하게 흡착된 형태(Tightly bound type)로 존재하게 된다(Akhaviein과 Linscott, 1966). 토양과 강하게 흡착된 paraquat는 식물체에 의한 흡수와 용탈이 쉽지 않으며, 미생물에 의한 분해에도 저항성이 강할뿐 만 아니라 온도, 증기압 등과 같은 환경적 요인들의 변화에도 상당히 안정하여 잔류성이 긴 농약으로 알려져 있다(Constenla 등, 1990).

토양환경 중 paraquat의 존재 형태는 unbound, loosely bound 및 tightly bound type의 세가지 형태로 구분할 수 있다(이 등, 1998). 1996년도에 조사된 우리나라 과수원 토양의 paraquat 잔류량은 tightly bound type의 경우 평균 8.10 ± 7.44 (SD)ppm, loosely bound type의 경우 평균 0.05ppm 이하로 검출된 바 있으며(농약공업협회, 1996) 또

한 ^{14}C -paraquat를 이용한 paraquat 잔류물의 토양중 행적 규명을 위한 연구에서도 옥수수 재배기간중에 뿌리와 줄기로 흡수·이행된 ^{14}C 는 모두 0.1% 미만이며, 토양 중에 잔류하는 ^{14}C 는 총처리 방사능의 97% 이상임이 밝혀진 바 있다(권 등, 1999). 따라서 우리나라 토양에서도 살포된 대부분의 paraquat이 토양과 강하게 흡착된 형태로 여전히 존재함을 알 수 있다.

그러나 토양에 paraquat를 연용하여 살포하였음에도 불구하고 paraquat의 축적은 계속적으로 증가되지 않았고(Hance 등, 1980) paraquat의 사용을 중단한 이후에도 이들의 토양 중 잔류농도가 점차 감소되었다는 연구결과로 미루어 볼 때(Kanazawa, 1990) 이는 paraquat의 미생물에 의한 분해 및 탈착 가능성을 시사해 주는 것이라 할 수 있다. 특히 paraquat는 다른 유기용매에 대한 용해도는 상당히 낮으나 물에 대한 용해도가 20°C에서 약 700g/l로서 매우 높기 때문에 잡초에 살포된 직후 강우에 의한 탈착, 살포용기의 세척 또는 살포액의 비산 등에 의해 수계로 유입될 가능성도 있다. 또한 고농도의 paraquat가 살포된 토양에서 작물체를 재배할 경우 재배된 작물체에 대해 paraquat가 약해를 유발시킬 수 있다는 연구결과도 보고

*연락저자

된 바 있다(Kanazawa, 1990). 따라서 paraquat가 토양이나 잡초에 연속적으로 살포되어질 경우 강우에 의한 탈착, 비의도적 요인에 의한 수계로의 유입 및 작물체에 대한 약해 유발 등의 환경오염 문제를 야기시킬 수 있을 것으로 사료된다.

강력한 산화 반응을 유발시키는 것으로 알려져 있는 Fenton 시약은 ferrous 혹은 ferric ion과 hydrogen peroxide의 혼합용액을 지칭하는 것으로 이들은 지표면과 지표수에서 자연적으로 발생되며 빛의 조사와 관계없이 자연환경 중에서 발생하는 산화 반응에 중요한 역할을 담당한다(Sedlak, 1991; Zuo와 Hoigne, 1992). 이 두 물질이 동시에 존재할 경우 Fenton 반응에 의해 산화 환원 전위가 높은 hydroxyl radical이 생성되며 생성된 hydroxyl radical에 의해 강력한 산화 반응이 추진된다. 또한 300 nm 이상의 UV 광이 조사될 경우에는 Fenton 반응이 더욱 촉진되어 다양한 유기 화합물의 산화를 가속화시킨다는 연구결과도 보고된 바 있다(Pignatello와 Guadalupe, 1994).

따라서 본 연구에서는 토양이나 잡초에 살포된 paraquat가 탈착 혹은 비의도적인 요인 등에 의해 수계로 유입될 가능성이 있으므로 수용액 중의 paraquat를 제거시킬 수 있는지를 평가하기 위한 연구의 일환으로 Fenton 시약(ferric ion과 hydrogen peroxide) 및 UV 광을 이용하여 수용액 중 paraquat의 분해 정도를 조사하였다.

재료 및 방법

본 연구에 사용된 paraquat는 Zeneca Agrochemical Co.에서 분양받은 99.7% 표준품을 사용하였으며 ferric chloride와 hydrogen peroxide는 각각 Kanto Chemical Co.와 Junsei Chemical Co.에서 구입하여 사용하였다. Methanol은 J. T. Baker Co.에서, 1-octanesulfonic acid sodium salt는 Wako Co.에서, phosphoric acid는 Junsei Chemical Co.에서, diethylamine은 Janssen Co.에서, acetonitrile은 J. T. Baker Co.에서 구입하여 사용하였다.

Paraquat 표준용액 10, 100, 200, 500 mg/l에 ferric ion을 0.2, 0.4 또는 0.8 mM이 되도록 첨가한 다음 30% hydrogen peroxide를 0.035, 0.070 또는 0.140 M 수준이 되도록 첨가하였다. 이 반응액을 ultraviolet lamp(UVM-57, UVP)와 10 cm 거리에 두고 365 nm의 UV 광을 일정시간 조사하거나 암 조건에 일정시간 방치하였다. 대조구는 ferric ion과 30% hydrogen peroxide를 첨가하지 않은 반응액으로 하였으며 일정시간 반응시킨 후 더 이상의 산화를 방지하기 위해 methanol 50 μ l를 반응액에 주입하여 반응을 정지시켰다. 반응액을 0.45 μ m nylon filter를 이용하여 여과한 후 여액의 paraquat를 HPLC로

분석하였다.

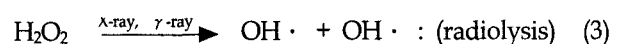
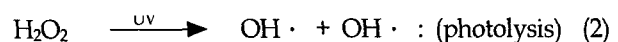
암 조건과 UV 광을 조사하는 반응 조건에서 Fenton 시약에 의한 paraquat의 분해 초기 반응속도를 조사하기 위하여 500 mg/l의 paraquat 표준용액에 ferric ion을 0.2~0.8 mM이 되도록 첨가한 후 30% hydrogen peroxide를 0.140 M 수준이 되도록 첨가하였다. 암 조건의 경우, 반응 개시 후 0, 5, 10, 30, 60, 120, 240, 480분 후, UV를 조사하는 반응 조건의 경우는 0, 1, 5, 15, 30, 60, 120, 240, 480분 후의 반응구를 취하여 반응을 정지시킨 다음 반응액의 paraquat를 HPLC로 분석하였다. 각 시간별 잔류농도에 대한 초기농도의 비를 지수함수로 나타내고, 시간의 경과에 따른 지수함수값의 기울기를 반응속도 상수(k)로 정의하였다. Paraquat의 분해 반감기는 $t_{1/2} = \ln 2/k$ 에 따라 산출하였다. Paraquat의 정량분석은 μ -Bondapak C₁₈ reversed-phase column이 장착된 Young-In HPLC-9500을 사용하여 254 nm의 파장에서 수행하였다. 이동상으로는 10 mM의 1-octanesulfonic acid sodium salt, 200 mM의 phosphoric acid 및 100 mM의 diethylamine으로 혼합조제된 완충용액 80%와 acetonitrile 20%의 혼합용매를 사용하였다.

결과 및 고찰

Hydrogen peroxide(oxidizing potential : 1.77eV)는 분자구조내 산소원자간의 결합력이 약하기 때문에 Cu, Ni, Co, Mn 등과 같은 낮은 산화상태의 금속이온, UV, X-ray, γ -ray 등과 같은 촉매가 존재할 경우 산소원자간의 결합이 파괴되어 그 자체보다 높은 산화전위를 갖는 hydroxyl radical(oxidizing potential : 2.80eV)을 생성하여 활성화된다(운, 1993). 특히 식 (1)에서 보는 바와 같이 ferrous ion을 촉매로 하여 hydrogen peroxide로부터 hydroxyl radical을 생성시키는 반응을 "Fenton 반응"이라 지칭한다(Fenton, 1894).



Tomita 등(Tomita 등, 1994)은 Fenton 반응으로 생성된 1차 산화물이 hydroxyl radical이라는 사실을 증명한 바 있으며, 생성된 hydroxyl radical이 유기 화합물과의 반응에서 친전자성을 가지므로 방향족 화합물 중 전자 공여체를 가진 화합물과의 반응이 훨씬 빨리 진행되어 다양한 유기 화합물을 산화시킬 수 있는 것으로 알려져 있다(Sedlak과 Andren, 1991; Watts 등, 1991; Sun과 ignatello, 1992).



또한 Radiation에 의한 방법은 식 (2), (3)에서 보는 바와 같이 hydrogen peroxide에 UV 광을 조사하여 homolytic fission을 일으킴으로써 두개의 hydroxyl radical을 생성케 하는 photolysis와 UV보다 더 높은 에너지를 가지는 X-ray, γ -ray 등의 조사에 의한 radiolysis가 있다(Nicole 등, 1990).



Fenton 반응은 식 (4), (5)에서 보는 바와 같이 ferrous ion(Fe^{2+})을 사용하는 것보다는 ferric ion(Fe^{3+})을 사용하는 것이 ferrous ion을 ferric ion으로 산화시키기 위해 추가적으로 소모되는 hydrogen peroxide의 양을 줄일 수 있는 이점이 있으므로(Murphy 등, 1989) 본 연구에서는 ferric ion 및 UV 광을 사용하여 수용액 중 paraquat의 분해실험을 수행하였다.

Hydrogen peroxide 혹은 ferric ion에 365 nm의 UV 광을 조사하여 hydroxyl radical의 생성을 유도하여 paraquat와의 반응성을 조사한 결과는 표 1과 같다. 표 1에서 보는 바와 같이 사용된 paraquat의 농도에 관계없이 암 조건에서는 hydrogen peroxide 혹은 ferric ion을 단독으로 처리하였을 경우 paraquat의 분해가 이루어지지 않았다. 또한 UV 광이 조사되는 조건에서도 hydrogen

peroxide 혹은 ferric ion을 단독으로 처리하였을 경우, 처리된 농도와 관계없이 paraquat의 분해는 거의 이루어지지 않는 것으로 나타났다.



그러나 식 (6)에서와 같이 UV 광을 조사하는 반응 조건에서 수용액 중에 ferric ion이 존재할 경우 pyrimidine의 분해가 더욱 촉진되며(Cernoorsky와 Blckburn, 1971), atrazine, prometon, prometryn, ametryn 등이 수시간 내에 분해됨이 확인된 바 있고(Larson 등, 1991) 또한 살충제 parathion이 paraoxon과 *p*-nitrophenol로 광분해된다는 사실도 보고된 바 있으나(Bowman과 Sans, 1980) 본 연구의 경우에는 사용된 10~500 mg/l 수준의 paraquat 용액에 ferric ion을 단독으로 처리하여 365 nm의 UV 광을 24시간 조사시킨 경우, 처리된 ferric ion의 농도와 관계없이 hydrogen peroxide를 단독으로 처리한 경우와 마찬가지로 paraquat의 분해는 일어나지 않았다.

Table 1. Degradation of paraquat in water under various conditions

Conditions	Degraded ratio(%)			
	Paraquat conc.(mg/ l)			
	10	100	200	500
No reagents/dark	0	0	0	0
H_2O_2 only/dark	0.035 M	0	1	0
	0.070 M	0	0	0
	0.140 M	1	0	0
Fe^{3+} only/dark	0.2 mM	0	0	0
	0.4 mM	0	0	0
	0.8 mM	2	0	0
No reagents/UV	0	0	0	0
H_2O_2 only/UV	0.035 M	1	0	1
	0.070 M	0	0	0
	0.014 M	0	0	0
Fe^{3+} only/UV	0.2 mM	3	0	0
	0.4 mM	0	0	0
	0.8 mM	3	2	2

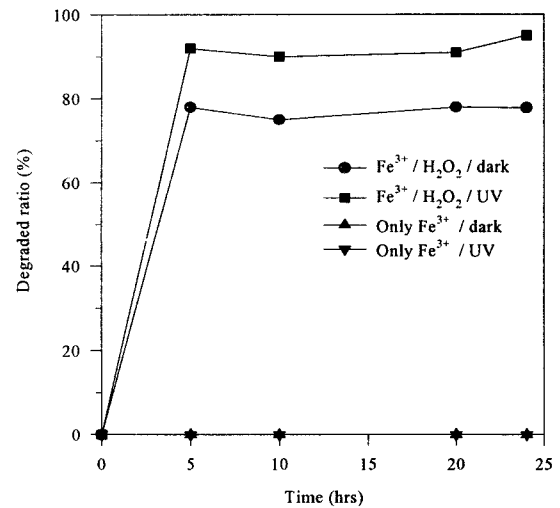
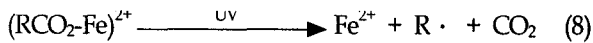
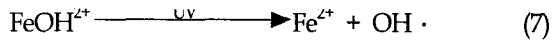


Fig. 1. Time course for degradation of paraquat(500 mg/ l) by Fenton reagent. (0.8 mM Fe³⁺/0.140 M H₂O₂).

Ferric ion(0.8 mM) 및 hydrogen peroxide(0.140 M)를 동시에 처리한 경우와 ferric ion을 단독으로 처리한 경우 암 조건과 UV 광이 조사되는 반응조건에서 반응시간의 경과에 따른 paraquat의 분해정도는 그림 1과 같다. 500 mg/l의 paraquat 용액에 ferric ion 및 hydrogen peroxide를 동시에 처리한 경우 암 조건과 UV 광이 조사되는 반응조건 모두 반응개시 후 10시간 이내에 반응이 평형상태에 도달하였으며 암 조건의 경우에는 약 78%, UV 광이 조사되는 반응 조건의 경우에는 약 90%의 paraquat 분해정도를 나타내었다.



Ferrous ion과 hydrogen peroxide의 반응은 열역학적 및 광화학적으로 이루어지는데 열역학적인 반응은 식 (1)의 Fenton 반응을 말하는 것이고 광화학적인 반응은 식 (7), (8), (9)에서와 같이 UV 광이 존재하는 반응조건에서 ferric ion이 ferrous ion과 hydroxyl radical 혹은 alkyl radical 혹은 alkoxy radical로 환원되는 반응을 말하는 것이다(Balzani와 Carassiti, 1970). 그림 1의 연구결과에서 ferric ion 및 hydrogen peroxide를 동시에 처리한 경우 암 조건(열역학적 반응)보다 UV 광이 조사되는 반응조건(열역학적 반응 + 광화학적인 반응)에서 paraquat의 분해 정도가 약 12% 정도 높게 나타났는데 이는 UV 광이 조사되는 반응조건이 Fenton 반응뿐만 아니라 광화학적인 반응도 동시에 발생되어 hydroxyl radical의 생성량이 암 조건보다 증가되었기 때문인 것으로 사료된다. 그러나 ferric ion이 단독으로 처리된 경우에는 암 조건이나 UV 광이 조사되는 반응 조건 모두 paraquat의 분해는 일어나지 않았다.

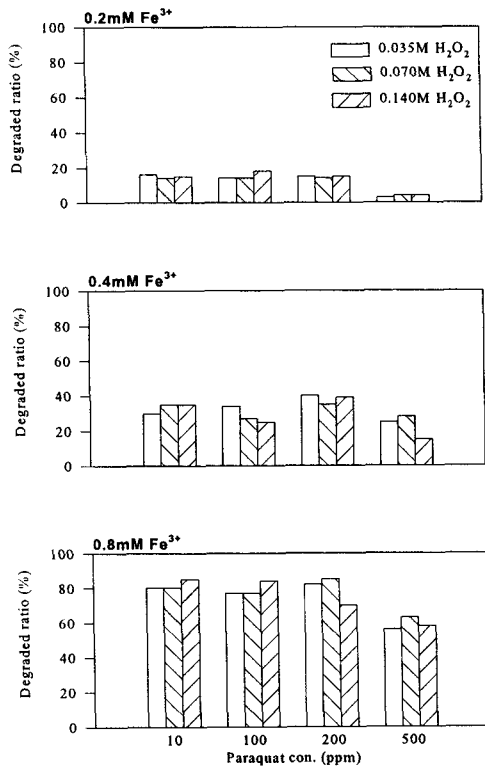


Fig. 2. Degradation of paraquat by different concentrations of Fe³⁺ and H₂O₂ under dark condition.

암 조건과 UV 광이 조사되는 반응 조건에서 10시간의 반응시간 동안 hydrogen peroxide와 ferric ion의 농도 변화에 따른 paraquat의 분해 정도를 조사한 결과는 그림 2, 3과 같다.

그림 2는 암 조건에서, 그림 3은 UV 광이 조사되는 반응 조건에서 다양한 농도의 Fenton 시약을 처리하였을 경우 paraquat의 분해율을 나타낸 것이다. 사용된 Fenton 시약의 농도와 관계없이 동일 농도 조건일 경우 UV 광이 조사된 반응 조건이 암 조건보다 paraquat의 분해 정도가 훨씬 높게 나타났다.

그림 2에 나타난 바와 같이 UV 광이 조사되지 않은 반응 조건에서 0.2 mM의 ferric ion이 처리되었을 경우, 10~500 mg/l의 paraquat는 hydrogen peroxide의 농도에 관계없이 20% 이하의 분해율을 나타내었고, 0.4 mM을 처리했을 경우에는 40% 이하, 0.8 mM을 처리하였을 경우에는 paraquat의 농도가 500 mg/l인 반응구를 제외하고는 83% 이하의 분해율을 나타내었다. Paraquat의 분해율은 사용된 paraquat의 농도가 높을수록 점차 감소되었고 동일한 paraquat 농도 수준에서는 ferric ion의 농도가 높을수록 paraquat의 분해율이 높게 나타났다. 그러나 Sun 등 (Sun과 Pignatello, 1992)의 연구결과에서 나타난 바와 같이 hydrogen peroxide의 농도가 증가할수록 분해실험에 사용된 기질의 분해율이 증가하는 현상은 나타나지 않았

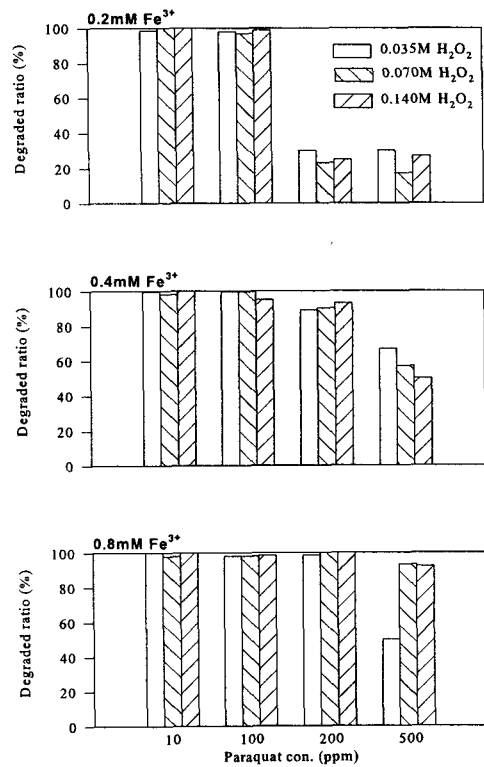


Fig. 3. Degradation of paraquat by different concentrations of Fe³⁺ and H₂O₂ under UV irradiation.

다. 이와 같이 paraquat의 분해율이 hydrogen peroxide의 농도와 관계없이 나타난 것은 식 (3)에서 보는 바와 같이 1.0 mole의 hydrogen peroxide를 분해시키기 위해서는 2.0 mole의 ferric ion이 필요하다는 사실로 미루어 볼 때, 본 연구에 사용된 hydrogen peroxide의 농도(0.035~0.014 M)가 ferric ion의 농도(0.2~0.8 mM)에 비해 과량으로 존재하여 paraquat의 분해에 영향을 미칠 수 있을 정도로 hydroxyl radical이 생성되지 않았기 때문으로 사료된다. 또한 암 조건에서 수용액에 존재하는 paraquat가 모두 분해되지 않는 것은 paraquat을 분해시킬 수 있는 hydroxyl radical의 생성이 Fenton 반응만으로 한정되어 있기 때문에 분해될 수 있는 paraquat 양도 그에 따라 한정되었기 때문인 것으로 사료된다.

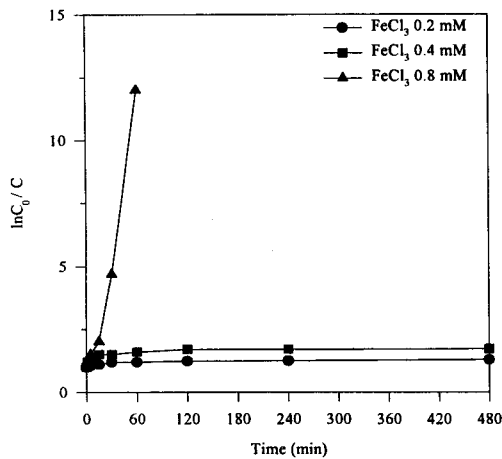


Fig. 4. Effect of various ferric ion concentrations on degradation of paraquat under dark condition.

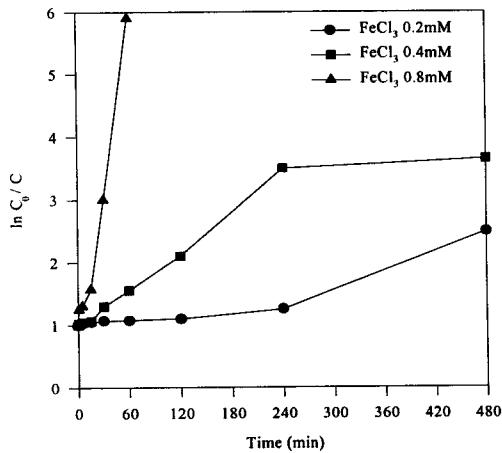


Fig. 5. Effect of various ferric ion concentrations on degradation of paraquat under UV irradiation.

UV 광이 조사되는 반응 조건의 경우 그림 3에 나타난 바와 같이 10 mg/l와 100 mg/l의 paraquat 농도에서는 ferric ion과 hydrogen peroxide의 농도와 관계없이 95% 이상의 분해율을 나타내었으나 200 mg/l과 500 mg/l의 paraquat가 존재할 경우에는 암 조건에서와 마찬가지로 ferric ion의 농도가 높을수록 paraquat의 분해율도 대체로 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 전술한 바와 같이 UV 광이 조사되는 반응 조건이 Fenton 반응뿐 만 아니라 광 화학적 반응에 의해서도 ferric ion 및 hydrogen peroxide로 부터 hydroxyl radical을 생성시킴으로써 paraquat의 분해율이 암 조건보다 높게 나타난 것으로 사료된다.

반응시간의 경과와 ferric ion의 농도 변화에 따른 암 조건과 UV 광이 조사되는 조건에서 각 반응시간별 paraquat의 잔류농도에 대한 초기농도의 비를 지수함수로 나타낸 결과는 그림 4, 5와 같다.

Table 2. Degradation of paraquat(500 mg/l) in water by Fenton reagent(0.014 M H₂O₂)with reaction times

Conditions	Fe ³⁺ conc.(mM)	t _{1/2} , min	k ^o , min ⁻¹
Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ (dark)	0.2	1980	0.0004
	0.4	529	0.0013
	0.8	20	0.0314
Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ (UV)	0.2	303	0.0023
	0.4	301	0.0023
	0.8	19	0.0367

* t_{1/2} : Half life.

** k : Reaction rate constant.

표 2는 그림 4, 5에 근거하여 암 조건과 UV 광이 조사되는 반응 조건에서 paraquat의 분해 반감기 및 분해 초기 반응속도 상수를 구한 것이다. Paraquat의 분해 반감기(t_{1/2})는 암 조건의 경우 20~1,980분, UV 광이 조사되는 반응 조건에서는 19~303분으로 나타나 암 조건보다는 UV 광이 조사되는 반응조건이 paraquat의 분해 반감기를 단축시킬 수 있음이 확인되었다. 또한 암 조건에서의 분해 초기 반응속도 상수(k)는 0.0004~0.0314이었으며 UV 광이 조사되는 반응 조건에서는 0.0023~0.0367로 나타났다. Paraquat의 분해 반감기는 암 조건이나 UV 광이 조사되는 반응 조건 모두 ferric ion의 농도가 증가할수록 감소하였으며 분해 초기 반응속도 상수는 ferric ion의 농도가 증가할수록 증가하여 암 조건보다는 UV 광이 조사되는 반응 조건이 paraquat의 분해를 위한 반응 조건으로 유리함을 알 수 있다.

Calderbank는 수계에 직접 처리된 paraquat가 4~7일 정도 지나면 거의 대부분 수중 식물체나 현탁된 토양입자 또는 슬러리에 흡착된다고 보고 하였고(Calderbank, 1970;

Calderbank, 1972), Pignatello와 Baehr는 토양의 colloid성 물질이 hydroxyl radical의 반응성을 약화시켜 Fenton 반응에 의한 산화 효과를 감소시킨다는 연구결과가 보고한 바 있어(Pignatello와 Baehr, 1994) 실제 수질환경에서는 다소 달라질 수도 있겠지만 지금까지의 연구결과들을 종합해 볼 때 충분한 농도의 ferric ion과 hydrogen peroxide가 존재하고 365 nm의 UV 광이 조사될 경우 수용액 중의 paraquat는 효과적으로 분해되어질 수 있을 것으로 사료된다. 또한 최근에는 Li 등(Li 등, 1997)에 의해 soil slurry에 결합된 2,4,6-trinitrotoluene이 Fenton 시약에 의해 상당량 분해될 수 있다는 사실도 확인된 바 있으므로 본 연구에 이용된 Fenton 시약 및 UV 광의 조사에 의해 토양입자에 흡착된 paraquat의 분해도 가능할 수 있을 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 1998년도 농림기술개발사업의 연구비 지원으로 수행된 연구결과 일부이며 지원에 감사드립니다.

인용문헌

- Akhaviein, A. A. and D. L. Linscott (1966) The bipyridinium herbicides, paraquat and diquat, Residue Rev. 23:97~145.
- Bowman, B. T. and W. W. Sans (1980) Stability of parathion and DDT in dilute iron solutions, J. Environ. Sci. Health 15:233~246.
- Balzani, V. and V. Carassiti (1970) Photochemistry of coordination compounds ; Academic press : London pp.145~192.
- Calderbank, A. (1970) The fate of paraquat in water, Outlook an Agriculture 6:128~130.
- Calderbank, A. (1972) Environmental considerations in the development of diquat and paraquat as aquatic herbicides, Outlook an Agriculture 7:51~54.
- Cernoorsky, I. J. and G. N. Blckburn (1971) Photodynamic effect of Fe^{3+} upon bases of nucleic acids, Eur. Biophys. Congr., Proc., 1st, 2:29~31.
- Constenla, M. A., D. Rilet, S. H. Kennedy, C. E. Rojas, L. E. Mora and J. E. B. Stevens (1990) Paraquat behavior in Costa Rican soils and residues in coffee, J. Agric. Food Chem. 38:1985~1988.
- Fenton, H. J. H. (1894) Oxidation of tartaric acid in presence of iron, J. Chem. Soc. 65:899~910.
- Hance, R. J., T. H. Byast and P. D. Smith (1980) Apparent decomposition of paraquat in soil, Soil Biol. Biochem. 12:447~448.
- Kanazawa, J. (1990) Behavior of herbicides with long-term application to soils, Shokuchu 24:338.
- Larson, R. A., M. B. Schlauch and K. A. Marley (1991) Ferric iron promoted photocomposition of triazine, J. Agric. Food Chem. 39:2057~2062.
- Li, Z. M., S. D. Comfort and P. J. Shea (1997) Destruction of 2,4,6-trinitrotoluene by fenton oxidation, J. Environ. Qual. 26:480~487.
- Murphy, A. P., et al., (1989) A fenton-like reaction to neutralize formaldehyde waste solution, Environ. Sci. Technol. 23(2):166~169.
- Nicole, J. De Laat, M. Dore and J. P. Duguet et C. Bonnel (1990) Use of UV radiation in water treatment of photonic flux by hydrogen peroxide actinometry, Wat. Res. 24(2):157~168.
- Pignatello, J. J. and K. Baehr (1994) Ferric complexes as catalysts for "Fenton" degradation of 2,4-D and metolachlor, J. Environ. Qual. 23:365~370.
- Pignatello, J. J. and G. Guadalupe (1994) Degradation of PCBs by ferric ion, hydrogen peroxide and UV light, Environ. Toxicol. Chem. 13:423~427.
- Sedlak, D. L. (1991) Aqueous-phase oxidation of polychlorinated biphenyls by hydroxy radical, Environ. Sci. Technol. 25:1419~1427.
- Sedlak, D. L. and A. W. Andren (1991) Oxidation of chlorobenzene with fenton reagent, Environ. Sci. Technol. 25:777~782.
- Sun, Y. and J. J. Pignatello (1992) Chemical treatment of pesticide waters evaluation of Fe(III) chelates for catalytic hydrogen peroxide oxidation of 2,4-D at circumneutral pH, J. Agric. Food Chem. 40:322~327.
- Tomita, M., T. Okuyama, S. Watanabe and H. Watanabe (1994) Quantitation of the hydroxyl radical adducts of salicylic acid by micellar electrokinetic capillary chromatography : Oxidizing species formed by fenton reaction, Arch. Toxicol. 68:428~433.
- Watts, R. J., S. W. Lewing and M. D. Udell (1991) Treatment of contaminated soils using catalyzed hydrogen peroxide, In J. A. Roth(ed.) Chemical oxidations : Technology for the 90's Technomic, Lancaster, PA.
- Zuo, Y. and J. Hoigne (1992) Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron(III)-oxalate complexes,

- Environ. Sci. Technol. 26:1014~1022.
- 권정욱, 이재구 (1999) Micro-ecosystem중 bipyridylum 제초제 paraquat 토양잔류물의 행적, 한국농약과학회지 3(1):66~77.
- 농약공업협회 (1996) '96 국내 과수재배 지역의 농약잔류량조사·토양 및 작물의 paraquat 잔류량 조사, 연구조사
- 용역사업 보고서
- 윤태일 (1993) 펜턴시약을 이용한 폐수중 유기물의 산화처리, 인하대학교 박사학위논문.
- 이석준, 김병하, 김장억 (1998) 제초제 paraquat의 토양중 흡·탈착 특성, 한국농약과학회지 2(1):70~78.

Degradation of herbicide paraquat by Fenton reagent and UV light irradiation

Byung-Ha Kim, Mi-Youn Ahn and Jang-Eok Kim (Department of Agricultural Chemistry, College of Agriculture, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea)

Abstract : This study was to investigate the potential degradation of a herbicide paraquat by Fenton reagents (ferric ion and hydrogen peroxide) under UV light irradiation (365 nm) in an aqueous solution. When 10~500 mg/L of paraquat was reacted with either ferric ion or hydrogen peroxide in the dark or under UV light, no degradation was occurred. However, the simultaneous application of both ferric ion (0.8 mM) and hydrogen peroxide (0.140 M) in paraquat solution (500 mg/L) caused dramatic degradation of paraquat both in the dark (approximately 78%) and under UV light (approximately 90%). The reaction approached an equilibrium state in 10 hours. In the dark, when 0.2~0.8 mM ferric ion was added, 20~70% paraquat of 10~500 mg/L was degraded, regardless of hydrogen peroxide concentrations (0.035~0.140 M), while under UV light, 95% of 10 and 100 mg/L paraquat was degraded regardless of ferric ion and hydrogen peroxide concentrations. At paraquat concentrations of 200 and 500 mg/L, paraquat degradation increased with increasing ferric ion concentrations as in the dark. However the increase in hydrogen peroxide concentration did not affect the extent of paraquat degradation. The initial reaction rate constants (k) for paraquat degradation ranged from 0.0004 to 0.0314, and 0.0023 to 0.0367 in the dark and under UV light, respectively. The initial reaction rate constant increased in proportion to the increase in ferric ion concentration in both conditions. The half-lives of paraquat degradation ($t_{1/2}$) were 20 - 1,980 and 19 - 303 minutes in the dark and under UV light, respectively. This study indicates that Fenton reagents under UV light irradiation are more potent than in the dark in terms of herbicide paraquat degradation in an aqueous solution.

* Corresponding author (FAX : +82-53-953-7233, E-mail : jekim@knu.ac.kr)