

농약의 물리화학적 특성연구 (I) Captafol의 수용성, 가수분해, 증기압, 옥탄올/물 분배계수

김 균* · 김정한 · 이성규 · 김용화

한국화학연구소 안전성연구센터 환경독성연구팀

초록 : 농약의 물리화학적 특성에 관한 연구의 일환으로 captafol의 수용성, 가수분해, 증기압, 분배계수를 표준 측정기법인 미국 EPA와 OECD 방법에 준하여 측정하였다. 수용성은 25°C 조건에서 2.24 ppm이었으며, 가수분해에 의한 반감기는 25°C에서 77.8시간(pH 3.0), 6.54시간(pH 7.0), 0.72시간(pH 8.0)으로 나타나 알칼리 조건에서 불안정한 화합물임을 확인하였다. 산성조건에서의 반감기는 온도에 영향을 받지 않았으나, 중성, 알칼리 조건에서의 반감기는 40°C에서 매우 짧았다. 가수분해 실험의 표준 대조물질인 diazinon을 이용하여 실험한 결과 본 연구실에서 수행한 가수분해 실험은 적합한 것으로 판정되었다. Captafol은 상온에서 증기압 (8.27×10^{-9} torr, 20°C)이 높지 않으므로 휘발에 의하여 대기환경에 영향을 미칠 가능성은 없으리라 예상되었고, $\log P=6.94-(4401.6/T)$ 라는 관계식을 유도할 수 있었다. Captafol은 옥탄올/물 분배계수치가 높아(Kow=1,523) 먹이연쇄를 통한 생물농축의 가능성이 예상되나 가수분해가 빠르기 때문에 비록 captafol이 수계에 노출된다고 하여도 분해가 빠르게 일어나 어류 생체내에 농축되어 인체에까지 영향을 미칠 가능성은 매우 낮을 것으로 사료되었다.(1996년 10월 1일 접수, 1996년 11월 7일 수리)

서 론

식량증산을 위해 병해충, 잡초 방제용으로 살포된 농약은 실제로는 소량(1% 미만)만이 목표에 도달하며 99% 이상이 환경내에 유입되어 토양계, 수계, 동식물계, 대기로 이동, 분포, 분해, 잔류된다.¹⁾ 이와 같은 현상에 영향을 미치는 중요한 인자는 농약의 물리화학적 특성, 기상요인, 처리방법 등이 있는데 물리화학적 특성중 대표적인 것으로 수용성, 가수분해성, 증기압, 옥탄올/물 분배계수 등을 들 수 있다.

이러한 특성들은 농약 자체의 특성으로서 중요할 뿐만 아니라 농약의 환경중 운명을 예측할 수 있는 필수자료로서 빼놓을 수 없는 항목이나, 그 수치들이 작고 실험방법들의 신뢰성 범위등에서 어려움이 있어 정확한 결과를 도출하기 위한 새로운 시도와 노력이 요구되고 있다.

수용성은 농약의 환경내 이동과 생체내로의 침투에 중요한 인자로서 일정한 온도와 압력하에서 농약이 포화 수용액에 녹아있는 평형상태에서의 농도로 정의되고 또한 수중에서 진행되는 가수분해, 광분해, 산화, 환원, 생분해 등은 그 화합물의 수용성에 의하여 영향을 받는다.

수용성과 연관되어 가수분해는 그 물질의 안정성 및 분해에 영향을 미치는 기본인자로 환경중에서는 화학물질의 양에 비하여 물의 양이 충분한 상태이므로 반응의 속도는 주로 화학물질의 농도에 의하여 결정되어서 일차반응 속도 식에 의존한다.

증기압은 농약이 대기로 증발되는 정도를 알 수 있는 요인 중의 하나로서 농약살포 후 농약의 대기중으로의 분포를 예측할 수 있어 농약살포에 따른 대기오염 유발정도를

판단할 수 있는 지표가 된다.

Fugita²⁾ 등이 1964년에 소개한 이래 옥탄올/물 분배계수는 주로 의약품 등의 생체조직내 흡수 및 분포를 예측하는 지표로 사용되어 왔으나 Neely³⁾ 등에 의하여 농약 등의 화학물질이 환경계로부터 생체 및 유기물로 축적되는 지표로 사용되기 시작하였다. 어떤 환경생물이 급성치사량보다 낮은 농도에서는 위해증상이 나타나지 않을지라도 그 농약이 생체에 축적되면 독성이 지연되어 나타날 수 있으므로 이러한 축적성을 예측할 수 있는 지표인 옥탄올/물 분배계수는 환경독성을 평가하는데 중요한 요인의 하나이다. 환경문제를 야기한 대부분의 농약들이 급성독성은 강하지 않으나 생체축적성에 의하여 만성적인 영향이 야기되는 것으로 밝혀짐으로써 옥탄올/물 분배계수는 환경중 동태예측을 위한 농약의 물리화학적 특성중에서 기본적인 계수로 자리를 굳혀가고 있다.

이러한 특성들의 측정 및 환경영향평가에의 고찰은 국내에서는 김⁴⁾ 등이 수용성 및 증기압측정을 시도한 적이 있고 본 연구에서는 이와 같은 특성자료가 비교적 알려져 있지 않은 captafol을 선정하여 수용성과 가수분해 및, 증기압, 옥탄올/물 분배계수를 측정하였고, 모든 농약에 대해 일반적으로 적용할 수 있는 표준 측정연구법의 적용을 시도하였다.

재료 및 방법

재료 및 시약

Captafol 표준품 (순도 98%)과 diazinon 표준품 (순도 99%)은 미국 EPA에서 분양받아 사용하였다.

찾는말 : Captafol, 수용성, 가수분해, 증기압, 분배계수, 미국 EPA, OECD, diazinon
연락처

실험에 사용한 증류수는 1차증류수를 이온교환수지 칼럼을 통과시키고 NANO pure 여과기(Waters, USA)를 통과시킨 후 갈색병에 넣어 상온에서 저장하면서 실험에 사용하였으며, 톨루엔, 에테르, 아세토니트릴, 아세톤 등은 1급 및 특급시약을 사용하였다. 무수황산소다와 potassium hydrogen phthalate와 potassium dihydrogen phosphate, sodium hydroxide, 염산 등은 1급 및 특급시약을 사용하였다.

증기압측정을 위하여 사용한 XAD-4 수지는 김등의 방법⁴⁾에 따라 정제하여 사용하였고, 분배계수 실험시 사용한 n-옥탄올은 Merck제를 사용하였으며 순도는 99% 이상이었다.

수용성 측정은 column elution 장치를 사용하였고, 증기압 측정 장치는 미국 EPA⁵⁾ 및 OECD⁶⁾ 방법에 준하여 온도 조절이 공기중에서가 아니라 수욕(water-bath)속에서 행하는 Ferreira와 Seiber⁷⁾의 방법에 따라 제작한 장치를 이용하였다.

기기 및 조건

시료의 분석은 ECD와 NPD가 장착된 Varian model 3700 가스 크로마토그래프(GC)를 사용하였으며, BP-1 (0.25 mm id×12 m), 5% OV-101(1/8"×2 m) column을 사용하였다. Oven 온도는 각각 200°C, 210°C, 주입구는 250°C, 검출구는 250°C, carrier gas는 N₂(각각 90 ml/m, 40 ml/m)를 사용하였고, 모세관 칼럼의 경우 split ratio는 1:18로 하였다.

실험방법

수용성 측정

수용성 측정은 OECD 방법⁶⁾에 준하여 column elution method를 이용하였다. Captafol 0.3 g을 5 ml의 acetone에 녹여 김 등의 방법⁴⁾을 따랐으며 추출액을 모아 감압농축하여 최종부피를 1 ml로 맞춘 뒤 1 µl를 취해 GC로 분석하였다.

가수분해 측정

가수분해 실험은 미국 EPA 방법⁸⁾과 OECD 방법⁶⁾에 준하여 수행하였다. pH 3.0, 7.0, 8.0인 완충용액을 조제하여 각각의 용액에 captafol의 농도가 0.5 ppm 되도록 한 후 이 용액 10 ml를 취하여 멸균된 15 ml 용량의 마개달린 관에 채워 넣었다. 완충용액 조제시 미생물의 영향을 배제하기 위하여 Nalgene micro filter(Nalge Co.)를 사용하여 여과하였다. 상기의 시료를 BOD incubator에 넣어 일정 시간마다 채취하여 10 ml 중 5 ml를 취하고 톨루엔 10 ml로 3회 추출한 후 무수황산소다가 채워진 깔때기를 통과시켰다. 추출액을 모아 감압농축하여 최종 부피를 1 ml로 맞추고 1 µl를 GC에 주입, 분석하였다. 가수분해 실험은 25°C와 40°C에서 수행하였으며, 광의 영향을 배제하기 위하여 암조건에서 수행하였고, 내부 표준물질로서는 diazinon을 사용하였다.

증기압 측정

증기압 측정은 captafol 0.6 g을 사용하여 김 등의 방법⁴⁾

에 따랐으며 추출액을 모아 농축 후 1 ml로 정용한 후 1 µl를 GC에 주입, 분석하였다.

분배계수 측정

분배계수 측정은 미국 EPA⁵⁾ 및 OECD⁶⁾ 방법에 준하여 수행하였으며, 순수한 옥탄올 120 ml에 증류수 30 ml를 첨가하고 증류수 300 ml에 순수한 옥탄올 60 ml를 첨가한 후 각각을 회전식 진탕기로 230 rpm에서 24시간 진탕하여 옥탄올과 물을 상대 용매로 포화 시킨 후 옥탄올에 녹인 시험용액 3 ml(0.005, 0.0005 M)와 옥탄올로 포화시킨 증류수 30 ml를 50 ml 용량의 마개가 달린 시험관에 채워넣고 BOD incubator 안에서 온도를 25°C로 유지하며, 회전식 진탕기를 사용하여 200 rpm에서 1시간 진탕하였다. 진탕이 끝난 후 이 액을 50 ml 용량의 원심분리관에 옮겨 25°C, 20,000×g(13,000 rpm)에서 20분간 원심분리하였다.

원심분리한 액을 옥탄올과 물층으로 분리한 후 물층 20 ml를 취하여 톨루엔 40 ml로 2분간 추출하였다. 이 추출액을 무수황산소다로 탈수한 뒤 1 ml로 정용하고 1 µl를 GC에 주입, 분석하였다.

결과 및 고찰

회수율

수용성 측정을 위한 회수율은 각기 다른 농도에서 모두 90% 이상이었다(Table 1). 가수분해 측정을 위한 회수율은 각 완충용액의 pH 별로 차이가 있어 pH가 3.0, 7.0 용액에서는 회수율이 90% 이상이었으나 pH 8.0 용액에서는 비교적 낮은 60%의 회수율을 보였다(Table 2). 이 결과는 captafol이 알칼리 용액에서 불안정한 화합물임을 시사하였다. 증기압 측정을 위한 회수율 실험 결과 captafol은 대부분이 회수되었다(Table 3).

Table 1. Recovery of captafol for water solubility measurement

| Spiked level (ppm) | % Recovery* |
|--------------------|-------------|
| 1.0 | 99±4 |
| 0.5 | 96±7 |
| 0.1 | 95±13 |

*Average and standard deviation of triplicate

Table 2. Recovery of captafol for hydrolysis experiment

| pH* | Spiked level (ppm) | % Recovery** |
|-----|--------------------|--------------|
| 3.0 | 0.1 | 120±46 |
| | 0.5 | 108±14 |
| | 1.0 | 95±14 |
| 7.0 | 0.1 | 95±13 |
| | 0.5 | 96±7 |
| | 1.0 | 99±4 |
| 8.0 | 0.1 | 82*** |
| | 0.5 | 60±3 |
| | 1.0 | 59±4 |

*Buffer mixtures of Clark and Lubs **Average and standard deviation of triplicate ***No replicate

Table 3. Recovery of captafol for vapor pressure measurement

| Spiked level | % Recovery | Trapping efficiency (%)* |
|--------------|------------|--------------------------|
| 1.0 µg | 103±8 | 103±9 |

*Amount in resin divided by the difference between the amount spiked to the U-tube and the amount remaining in the U-tube.

Table 4. Time-course solubility of captafol in water

| Sampling Time | Concentration (ppm) |
|---------------|---------------------|
| 1 hr | 2.23 |
| 2 hr | 2.13 |
| 3 hr | 2.45 |
| 4 hr | 2.09 |
| 5 hr | 2.28 |
| AV±S.D. | 2.24±0.14 |

Table 5. Hydrolysis rate of captafol

| Temp. (°C) | pH* | Rate constant (Kh) | t _{1/2} (hr) |
|------------|-----|--------------------|-----------------------|
| 25 | 3.0 | 0.0089 | 77.8 |
| | 7.0 | 0.11 | 6.54 |
| | 8.0 | 0.96 | 0.72 |
| 40 | 3.0 | 0.010 | 69.0 |
| | 7.0 | 0.81 | 0.86 |
| | 8.0 | -** | -** |

*Buffer mixtures of Clark and Lubs. ** Hydrolysis was too rapid to calculate.

수용성

시간에 따른 captafol의 수증농도는 변화가 거의 없어 빠른 시간내에 최대 용해도에 도달한 것으로 판단되었으며 (Table 4) 이에 따라 수용성은 평균치를 취하여 2.24 ppm으로 결정하였다. 이 결과는 문헌 자료⁸⁻¹⁰⁾와 다소간의 차이가 있었으나 이것은 온도에 의한 차이때문이라 사료되었고, 전체적으로 문헌치와 유사한 것으로 판단된다. 그러나 문헌치의 대부분이 측정온도를 명시하지 않아서 정확한 비교는 불가능하기 때문에 앞으로 수용성을 표기할 때는 측정방법과 측정온도를 정확히 기록해야 할 것이다.

가수분해

온도가 증가할수록 가수분해는 빠르게 일어나 pH 7.0에서는 15°C 온도 상승에 반감기는 약 7배 이상 빨랐다. 그러나 pH 3.0의 산성조건에서는 온도상승에 따라 현저한 차이를 보이지 않아 captafol이 산 용액에서 안정한 화합물임을 시사하였다. 알칼리 용액인 pH 8.0에서는 가수분해가 빠르게 일어나 25°C에서는 반감기가 1시간 미만이었으며, 40°C에서는 30분이 되기전에 거의 모든 양이 분해되어 반감기를 구하지 못하였다 (Table 5).

이런 결과는 농약편람의 수치와 일치하나^{8,10)} 산과 알칼리 조건에서 빨리 분해된다는 상이한 자료도 일부 발견되고 있다.⁹⁾ 그러나 대부분의 기존자료에서 반감기의 오차범위가 크고 명확한 수치로 표시한 것이 아니라 정확한 비교는 할 수 없었다.

Table 6. Hydrolysis rate of diazinon at 40°C

| pH | Rate constant (Kh) | t _{1/2} (day) |
|-----|--------------------|------------------------|
| 3.0 | 0.315 | 0.092 |
| 7.0 | 0.045 | 15.24 |
| 9.0 | 0.041 | 16.78 |

Table 7. Vapor pressure of captafol by different temperature

| Temp. (°C) | Vapor pressure (×10 ⁻⁷ torr) | Avg.±S.D. (×10 ⁻⁷ torr) |
|------------|---|------------------------------------|
| 40 | 0.78 | 0.83±0.1 |
| | 0.94 | |
| | 0.77 | |
| | 2.01 | |
| | 1.41 | |
| 50 | 2.09 | 1.89±0.26 |
| | 1.83 | |
| | 1.93 | |
| | 2.08 | |
| | 3.15 | |
| 60 | 4.74 | 5.61±1.5 |
| | 6.04 | |
| | 5.46 | |
| | 7.52 | |
| | 6.76 | |

본 실험의 표준물질로 사용한 diazinon은 중성과 알칼리 용액에서 안정하였고 산성용액에서는 분해가 빠르게 일어났으며 (Table 6), 가수분해 측정치를 OECD guideline⁶⁾과 비교해 보면 pH 7.0에서는 반감기가 guideline에 제시된 범위안에 있었고, pH 3.0에서는 평균치와 거의 일치함을 볼 수 있어 본 실험실의 가수분해 측정기법은 신뢰성이 있음이 증명되었다.

증기압

본 실험에서 40°C, 50°C 및 60°C 조건과 10 ml/min 유속으로 증기압 (Table 7)을 측정후 이들 3 수준의 온도에서 증기압에 의한 직선식을 구하여 log P=6.94-(4401.6/T)의 식을 얻을 수 있었고 (Fig. 1), 이 식을 이용하여 20°C에서 증기압은 8.27×10⁻⁹ torr로 계산되었다.

이 결과는 농약편람의 수치⁹⁾인 약 1.7×10⁻⁹ torr와 비교할 때 5배 정도 차이가 났으나 다른 자료¹⁰⁾에서는 증기압이 상온에서 거의 무시할 수 있다고 하였다. 이러한 현상은 1970년대 증기압에 대한 중요도가 인식되지 않았을 때 농약생산자에 의하여 제시되었고 문헌상으로 알려지지 않은 수치가 handbook 등에 그대로 게재되고 있음을 알 수 있다. 본 연구에서와 같이 상온에서의 비교적 정밀한 측정치는 1980년대에 선진국에서 농약에 대한 환경화학적 규제가 강화됨으로써 개발, 채택되어진 방법 및 기구를 사용하여야 가능해진 것으로 보인다.

한편, 증기압 측정시 온도를 상온이 아닌 40°C 이상에서 수행한 이유는 captafol의 증기압이 비교적 낮은 수치이므로 상온으로 실험을 수행하는 경우 기기의 검출한계를 고려해 볼 때 실험기간이 30일 이상이 되므로 온도가 5°C 증

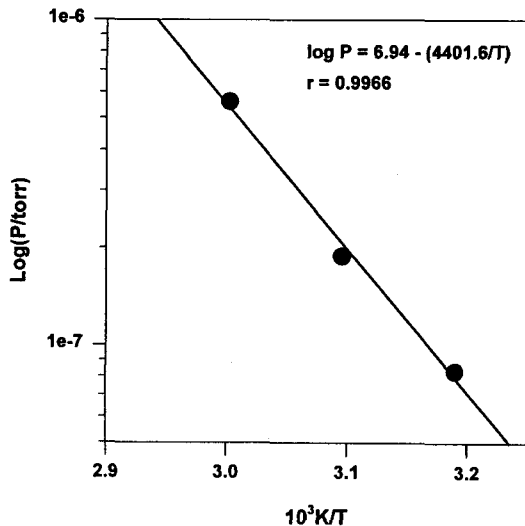


Fig. 1. Vapor pressure-temperature relationship of captafol.

가할 때 증기압이 2배 증가한다는 통념을 감안하여 40°C에서 실험을 수행하였다.

분배계수

Captafol의 옥탄올/물 분배계수치는 약 10배 차이가 나는 서로 다른 두 농도에서 실험을 수행하였고 두 농도간에 큰 차이가 없었으므로 dissociation이나 association에 의한 영향은 없는 것으로 판단되었다(Table 8).

본 실험에서 구한 분배계수의 평균치는 1,523으로 이 농약이 환경에 노출될 경우 생물농축이 가능함을 시사하고있다.¹¹⁾ EPA 문헌¹²⁾에서 보면 분배계수치와 수용성과의 관계를 다음과 같은 식으로 제시하여 분배계수와 수용성 그리고 생물농축과의 관계를 설명하였다.

$$\log Kow = 5.00 - 0.670 \log S$$

$$\log BCF = 0.935 \log Kow - 1.495^{13)}$$

Kow=옥타놀/물 분배계수

S=수용성 ($\mu\text{mol/l}$)

이 식에서 log Kow 값이 높으면 상대적으로 수용성이 낮아지게 되며 결과적으로 생물농축계수가 높아지게 되는 것이다. 즉 화학물질이 물층과 분배되어 잘 용해되지 않고 어류의 지방 즉 hydrophobic phase로 침투된다는 의미이며 log Kow 값이 낮으면 수용성이 높아지고 생물농축계수가 낮아지므로 화학물질이 물층에 남아있게 되고 어류의 지방으로 분배되지 않음을 의미하는 것이다.

이상의 연구결과로 농약의 물리화학적 특성을 측정할 수 있는 표준시험법이 확립되었고 측정된 captafol의 물리화학적 특성을 고려하였을 때 환경중에 노출된다면 증기압이 낮아 휘발로 인한 오염은 가능하지 않고, 분배계수가 높으며 수용성이 낮아 생물농축의 가능성을 예측할 수 있었다. 그러나 수중에서의 가수분해가 pH에 관계없이 빨라 수계에서의 생물에 대한 영향은 크게 문제시 되지 않을 것으로

Table 8. Octanol/water partition coefficient of captafol

| C octanol (mol/L) | C water (mol/L) | Kow | Avg. \pm S.D. |
|-----------------------|-----------------------|-------|-----------------|
| 5.00×10^{-3} | 3.09×10^{-6} | 1,671 | 1607 ± 111 |
| | 3.09×10^{-6} | 1,671 | |
| | 3.38×10^{-6} | 1,478 | |
| 4.81×10^{-4} | 3.38×10^{-7} | 1,478 | 1439 ± 54 |
| | 3.29×10^{-7} | 1,461 | |
| | 3.49×10^{-7} | 1,337 | |

판단되었다. 따라서 분배계수, 수용성 만으로는 생물농축의 가능성을 예측할 수 없으므로 가수분해 속도를 고려한 환경중 생물농축 simulation model의 개발이 시급한 연구과제라 생각되었다.

참고 문헌

- 이성규 (1994. 7,8) 농약정보. pp. 32-39.
- Fugita, T, J. Iwasa, and C. Hansch (1964) A new substituent constant, II. Derived from partition coefficients. *Am. Chem. Soc. J.* **86**, 5175-5180.
- Neely, W. B., D. R. Branson, and G. E. Blaw (1974) Partition coefficient to measure bioconcentration potential of organic chemicals in fish. *Environ. Sci. Technol.* **8**, 1113.
- 김 균, 김영배, 김용화, 노정구 (1987) 농약 Chlorothalonil 과 Command의 수용성 및 증기압. *한국환경농학회지*, **6**(2), 84-93.
- U. S. EPA (1985) Toxic Substances Control Act Test Guidelines: Final Rules, Federal Register. 50(188).
- OECD (1981) OECD guidelines for testing of chemicals. Paris.
- Ferreira, G. A. L. and J. N. Seiber (1981) Volatilization and exudation losses of three N-methyl carbamate insecticides applied systematically to rice. *J. Agric. Food. Chem.* **29**, 93-99.
- Spencer, E. Y.(Eds.) (1973) Guide to the chemicals used in crop protection. Research Branch, Agriculture Canada.
- Hartley, D. and H. Kidd(Eds.) (1984) The Agrochemicals Handbook, Royal Society of Chemistry, Nottingham.
- Tomlin C.(Ed.) The Pesticide Manual, Incorporating The Agrochemicals Handbook(10th Ed.) British Crop Protection Council, Suffolk, U.K.
- Umweltbundesamt (1986) Heft 6 Grundzuge der Bertung UBA-TEXTE 26/86, in Chemikaliengesetz, West Germany, p17.
- Anonymous (1980) Octanol water partition coefficient, in Support document test data development standards EPA-560/11-80-027, U. S. EPA, Washington D.C. pp79-120.
- Kenaga, E. E. and C. A. I. Goring (1980) Relationship between water solubility, soil sorption, octanol-water partitioning, and concentration of chemicals in biota. In: Aquatic toxicology, J. G. Eaton, P. R. Parrish, and H. C. Hendricks(eds.), Proceedings of the 3rd Annual Symposium on Aquatic Toxicology, ASTM, Philadelphia. p.78-115.

Study on Physicochemical Properties of Pesticide. (I) Water Solubility, Hydrolysis, Vapor Pressure, and n-Octanol/Water Partition Coefficient of Captafol

Kyun Kim*, Jeong-Han Kim, Sung Kyu Lee and Yong-Hwa Kim (*Toxicology Research Center, Environmental Toxicology Team, Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejeon 305-606, Korea*)

Abstract : Important physicochemical properties of captafol[N-(1,1,2,2-tetrachloro-ethylthio)cyclohex-4-ene-1,2-dicarboximide], water solubility, vapor pressure, hydrolysis and octanol/water partition coefficient(Kow) were measured based on the standard EPA and OECD methods. Water solubility of the chemical was 2.24 ppm at 25°C. Half-life by hydrolysis at 25°C in the buffer solution of pH 3.0, pH 7.0, and pH 8.0 was 77.8 hr, 6.54 hr and 0.72 hr, respectively, demonstrating instability in alkaline solution. The half-life in acid condition was not significantly different by temperature change, however, that in neutral or alkaline solution became shorter at 40°C. Hydrolysis study with a reference compound, diazinon, proved that the experimental method of the present study is reliable. Vapor pressure of captafol, 8.27×10^{-9} torr at 20°C, was calculated from the equation, $\log P = 6.94 - (4401.6/T)$ plotted on the experiment results under different temperature conditions, 40, 50, and 60°C. Judging from this vapor pressure of captafol, the contamination of captafol would not happen easily in environment by vaporization. High Kow value of 1,523 was observed and this might result in bioconcentration through food chain when captafol was exposed. However, affecting human health through aquatic bioaccumulation is not likely to occur due to its rapid hydrolysis in the environment.

*Corresponding Author