

## 농약의 물리화학적 특성 연구 (II) Flupyrzofos의 수용성, 가수분해, 증기압, 옥탄올/물 분배계수

김 균\* · 김정한 · 김용화

한국화학연구소 안전성연구센터 환경독성연구팀

**초록** : 국내에서 최초로 합성, 개발된 유기인계 살충제인 flupyrzofos(KH-502)의 물리화학적 특성으로 수용성, 가수분해, 증기압, 분배계수를 EPA와 OECD 방법에 준하여 측정하였다. 수용성은 25°C에서 0.80 ppm으로 낮았고 가수분해 반감기는 25°C에서 266.5시간(pH 4.0), 180.0시간(pH 7.0), 120.9시간(pH 9.0)으로 알칼리 조건에서 불안정하였으며 40°C에서는 25°C보다 2~4배 정도 가수분해가 빠르게 진행되었다. 상온(25°C)에서의 증기압은  $2.81 \times 10^{-5}$  torr로 측정되었고, 다른 두 온도(35, 45°C)에서 증기압을 측정하여  $\log P = 0.673 - (1565.4/T)$ 라는 관계식을 구하였다. Flupyrzofos의 상온(25°C)에서의 증기압은 diazinon과 유사한 수준이었고, DDVP보다는 약 1,000배 정도 낮은 수치로 휘발에 의하여 환경에 영향을 미칠 가능성은 낮을 것으로 판단되었다. Flupyrzofos의 옥탄올/물 분배계수치를 보면( $\log Kow = 5.24$ ) 먹이연쇄를 통한 생물농축이 예상되나 비교적 가수분해가 빠르기 때문에 비록 수계에 노출된다고 하여도 그 가능성은 매우 낮을 것으로 사료된다.(1996년 10월 12일 접수, 1996년 11월 6일 수리)

### 서 론

식량증산을 위해 병해충, 잡초 방제용으로 살포된 농약의 대부분은 환경내에 유입되어 이동, 분포, 분해, 잔류되며 이와 같은 현상의 정도와 범위에 영향을 미치는 인자중 중요한 것의 하나로 농약의 물리화학적 특성을 꼽을 수 있다. 이러한 특성들은 농약 자체의 특성으로서 중요할 뿐만 아니라 농약의 환경중 운명을 예측할 수 있는 필수자료로 빼놓을 수 없는 항목이므로 새 농약의 등록시에 필수적으로 제출하도록 하고 있다. 이들 물리화학적 특성중 대표적인 것으로 수용성, 가수분해성, 증기압, 옥탄올/물 분배계수 등을 들 수 있는데 수용성은 농약의 환경내 이동과 생체내로의 침투에 중요한 인자이고 가수분해는 그 물질의 안정성 및 분해에 영향을 미치며 증기압은 농약이 대기중 증발되는 정도를 예측할 수 있고 옥탄올/물 분배계수는 환경 중 생물축적의 지표로 사용되고 있어 이들 물리화학적 특성은 농약의 환경독성 평가 및 환경 중 동태예측에 필수적인 자료이다. 하지만 그 수치들이 측정하기에 너무 작고 실험방법들의 신뢰성 범위 등에서 어려움이 있어 정확한 결과를 도출하기 위해서는 국제적 수준의 시험법이 확립 되어야 한다. 이에 따라 본 실험실은 이상의 물리화학적 특성 측정법을 OECD 및 EPA의 지침에 따라 표준 측정법으로 확립하였고 이미 몇가지 농약에 대해 결과를 보고하였다.<sup>1,2)</sup>

특히 본 연구의 대상인 flupyrzofos(KH-502, Fig. 1)는 1987년 한국화학연구소에서 최초로 합성, 개발된 유기인계 살충제로 유기인계 농약에 저항성인 배추 좀나방 방제를 위하여 상용화(10% 유제, 성보화학) 과정에 있어 국내에서 개

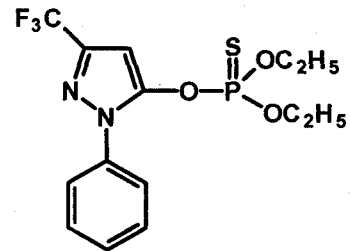


Fig. 1. Chemical structure of flupyrzofos (KH-502).

발한 신농약의 기원이 되었다. 따라서 그 물리화학적 특성(수용성과 가수분해, 증기압, 옥탄올/물 분배계수)의 측정은 학계 최초의 시도이고 이는 국내의 등록을 위한 자료 확보 및 환경독성학적 측면의 예측을 위해 연구를 수행하였다.

### 재료 및 방법

#### 재료 및 시약

Flupyrzofos(KH-502, 순도 98% 이상) 표준품은 성보화학에서 분양받아 사용하였으며 기타 실험에 사용한 증류수 및 시약, XAD-4 수지, 실험장치 등은 김 등<sup>3)</sup>과 같았다.

#### 기기 및 조건

시료의 분석은 ECD가 장착된 Varian model 3700 개스크로마토그래프를 사용하였으며, DB-1(0.25 mm id×30 m) column을 사용하였다. Oven 온도는 210°C, 주입구는 250°C, 검출구는 250°C였고, carrier gas는 N<sub>2</sub>(60 ml/m)를, split ratio는 1:9로 하였다. 수용성 측정을 위한 flupyra-

찾는말 : Flupyrzofos(KH-502), 수용성, 가수분해, 증기압, 분배계수, 미국 EPA, OECD

\*연락처

zofos의 도포는 rotary evaporator(Fisher Sci. Co.)를 사용하였고, 수용성과 증기압 측정을 위한 온도조절은 항온수조(Forma Sci. Inc., Marietta, OH, Model 2905)를 사용하였으며, 가수분해와 분배계수 측정을 위한 온도조절은 BOD incubator (Vision Scientific Co., 국산)를 사용하였다.

**실험방법**

**수용성 측정**

수용성 측정은 OECD 방법<sup>3)</sup>에 준하여 column elution method를 이용하였고 flupyrzofos 0.3 g을 5 ml의 acetone에 녹여 김 등의 방법<sup>1)</sup>을 따라 Chromosorb W에 도포한 후 도포된 충전제를 micro column에 충전하였다. 콕크를 조절하면서 유속이 25 ml/hr 이하가 되도록 하여 3 ml씩 시험관에 받은 뒤 헥산으로 3회 추출하였다. 추출액을 모아 감압농축하여 최종부피를 1 ml로 맞춘 뒤 1 µl를 취해 GC로 분석하였다.

**가수분해 측정**

가수분해 실험은 OECD 방법<sup>3)</sup>과 미국 EPA 방법<sup>4)</sup>에 준하여 실험을 수행하였다. pH가 4.0, 7.0, 9.0인 완충용액을 조제하여 각각의 완충용액에 flupyrzofos의 농도가 0.4 ppm이 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 ml중 5 ml를 취하고 헥산 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 수행하였다.

**증기압 측정**

증기압 측정은 김 등의 방법<sup>1)</sup>에 따랐으며 flupyrzofos 0.6 g을 100 g의 석영사에 도포하였다. 도포된 석영사의 일정량을 증기압 측정장치 하부에 채워 넣고 상부의 관에는 헥산이 채워진 mess cylinder에 연결이 되도록 하였다. 정량이 가능한 시간만큼 질소개스를 흘려 보낸 후 상부의 관에 연결된 mess cylinder를 분리하여 헥산을 농축하여 1 ml로 정용한 후 1 µl를 GC에 주입, 분석하였다.

**분배계수 측정**

분배계수 측정은 OECD<sup>3)</sup> 및 미국 EPA<sup>4)</sup> 방법에 준하여 김 등의 방법<sup>1)</sup>에 따라 옥탄올에 flupyrzofos를 녹인 시험용액 3 ml(0.01, 0.001 M 농도)를 사용하였다.

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 rpm으로 1시간 진탕하였다. 진탕이 끝난 후 이 액을 50 ml 용량의 원심분리관에 옮겨 25°C, 20,000 g에서 20분간 원심분리하였다.

원심분리한 액을 옥탄올과 물층으로 분리한 후 물층 20 ml를 취하여 헥산 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 0.2 ppm에서 98%였고 (Table 1) 가수분해 측정을 위한 회수율도 각 완충용액의 pH 별로 모두 90% 이상이었다(Table 2). 증기압 측정을 위한 회수율 실험에서 flupyrzofos는 대부분이 회수되었고, 흡착효율도 101%였다(Table 3).

**수용성**

각 시간별로 채취한 시료중 flupyrzofos의 농도로 F-test를 수행한 결과 1시간에서 47시간까지는 연속된 5개 지점에서 유의성이 나타나지 않았고 63시간 이후 연속된 5개 시료에서 유의성이 나타났으므로 이때의 농도 평균인 0.80±0.12 ppm을 flupyrzofos의 수용성으로 결정하였다(Table 4). 수용성 실험시 초기 농도가 다소 높게 나온 이유는 Chromosorb W에 흡착된 flupyrzofos가 용해되어 나온 것이 아니라 표면에 약하게 흡착된 물질이 용출된 결과라고 판단되었다.

**가수분해**

가수분해에 의한 flupyrzofos의 반감기는 25°C, pH

Table 1. Recovery of flupyrzofos for water solubility measurement

Spiked level (ppm)	% Recovery*
0.2	98±10

\*Average and standard deviation of triplicate

Table 2. Recovery of flupyrzofos for hydrolysis experiment

pH	Spiked level (ppm)	% Recovery*
4.0	0.4	114±7
7.0	0.4	102±22
9.0	0.4	95±19

\*Average and standard deviation of triplicate

Table 3. Recovery of flupyrzofos for vapor pressure measurement

Spiked level	% Recovery	Trapping efficiency (%)*
1.8 µg	101±7	101±8

\*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 of flupyrzofos concentration in water during water solubility experiment

Sampling Time (hour)	Concentration (ppm)*
1	3.67±0.40
2	1.63±0.32
3	1.37±0.12
4	0.90±0.26
5	1.4±1.1
6	1.83±0.14
17	1.73±0.25
18	0.83±0.15
21	0.80±0.10
23	1.10±0.10
41	0.59±0.07
44	0.83±0.02
47	1.27±0.06
63*	0.64±0.07
64*	0.80±0.03
65*	0.92±0.19
66*	0.81±0.12
67*	0.78±0.22
68	0.61±0.06
69	0.87±0.20

\*Equilibrium point

Table 5. Hydrolysis rate of flupyrzofos

Temp.(°C)	pH	Rate constant (Kh)	t <sub>1/2</sub> (hr)
25	4.0	0.0026	266.5
	7.0	0.00385	180.0
	9.0	0.00573	120.9
40	4.0	0.005	138.6
	7.0	0.0136	51.1
	9.0	0.0183	37.8

4.0에서 266.5시간, pH 7.0에서 180.0시간, pH 9.0에서 120.9시간으로 알칼리 조건으로 갈수록 가수분해가 빠르게 일어나며, 온도가 증가할수록 가수분해도 빠르게 일어나 15°C 온도 상승에 반감기가 pH 4.0에서는 약 2배 이상, pH 7.0에서는 3배, pH 9.0에서는 4배정도 증가되어 전체적으로 flupyrzofos는 가수분해가 빠른 화합물로 판단되었다 (Table 5).

### 증기압

25°C, 35°C 및 45°C에서 5, 10 ml/min 유속으로 증기압을 측정 후 (Table 6,7,8) 이 세 온도에서의 증기압에서 직선식  $\log P = 0.673 - (1565.4/T)$ 을 얻을 수 있었으며, 이 식을 통하여 원하는 온도에서의 증기압  $2.81 \times 10^{-5}$  torr(25°C)를 계산하였다(Fig. 2). Flupyrzofos의 증기압은 diazinon의 증기압과 유사한 수준이었고, DDVP보다는 약 1,000배 정도 낮은 수치로 휘발에 의하여 환경에 영향을 미칠 가능성은 낮은 것으로 판단되었다.

### 분배계수

Flupyrzofos의 옥탄올/물 분배계수치는 약 10배 차이가

Table 6. Vapor pressure of flupyrzofos (25°C)

Time (hr)	N <sub>2</sub> flowrate (ml/min)	V.P. ( $\times 10^{-5}$ torr)	Avg.±S.D. ( $\times 10^{-5}$ torr)
24	4.54	3.69	3.56±0.4
	3.98	3.07	
	4.36	3.92	
	10.6	2.12	
	10.8	1.95	
	9.8	2.09	
Average			2.81

Table 7. Vapor pressure of flupyrzofos (35°C)

Time (hr)	N <sub>2</sub> flowrate (ml/min)	V.P. ( $\times 10^{-5}$ torr)	Avg.±S.D. ( $\times 10^{-5}$ torr)
24	5.26	2.89	4.17±1.2
	3.86	5.21	
	4.33	4.40	
	10.77	3.71	
	8.68	3.01	
	9.39	3.72	
Average			3.82

Table 8. Vapor pressure of flupyrzofos (45°C)

Time (hr)	N <sub>2</sub> flowrate (ml/min)	V.P. ( $\times 10^{-5}$ torr)	Avg.±S.D. ( $\times 10^{-5}$ torr)
24	4.68	10.1	8.48±1.6
	4.15	8.54	
	4.67	6.84	
	10.1	4.14	
	10.1	4.88	
	11.3	4.11	
Average			6.44

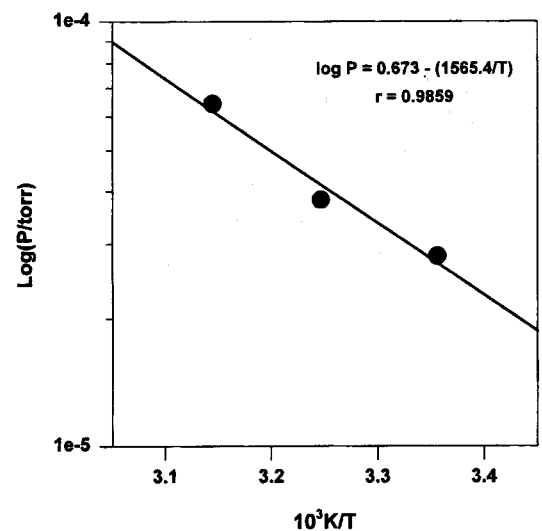


Fig. 2. Vapor pressure-temperature relationship of flupyrzofos.

나는 서로 다른 두 농도에서 실험을 수행하였고, 두 농도간에 큰 차이가 없었으므로 dissociation이나 association에 의한 영향은 없는 것으로 판단되었다(Table 9). 측정된 분배

Table 9. Octanol/water partition coefficient of flupyrzofos

C octanol (mol/L)	C water (mol/L)	log Kow	Mean±S.D.
1.0×10 <sup>-2</sup>	4.5×10 <sup>-8</sup>	5.35	5.32±0.03
	4.8×10 <sup>-8</sup>	5.32	
	5.1×10 <sup>-8</sup>	5.29	
1.0×10 <sup>-3</sup>	6.9×10 <sup>-9</sup>	5.16	5.16±0.05
	7.6×10 <sup>-9</sup>	5.12	
	6.2×10 <sup>-9</sup>	5.21	

계수(log Kow)는 높은 수준에 속해 환경오염 및 생물농축 측면에서 주목을 받을 것으로 예측되나 가수분해가 비교적 빠른 관계로 환경에 잔류될 가능성은 높지 않을 것으로 보인다.

결 론

이상의 실험을 통하여 국내개발 최초 농약인 flupyrzofos의 물리화학적 특성을 측정하여 국내외 등록을 위한 자료를 확보하였고, 그 물리화학적 특성을 고려해 보면 flupyrzofos가 환경중에 노출되어도 증기압이 낮아 휘발로 인한 오염은 가능하지 않고, 분배계수가 높으며 수용성이 낮아 생물농축의 가능성을 예측할 수 있었다. 그러나 수중에서의 가수분해가 빨라 수계에서의 생물에 대한 급성 독성적인 영향은 크게 문제시 되지 않을 것으로 판단되었

다. 또한 이들 자료외에도 flupyrzofos의 열에 의한 분해<sup>5)</sup>와 광에 의한 분해연구<sup>6)</sup>가 이루어졌으나 반감기 등에 대한 구체적인 자료가 명시되어 있지 않은 관계로 본 연구의 결과와 연관하여 환경중 동태를 예측하기에는 불충분하였다.

참 고 문 헌

1. 김균, 김영배, 김용화, 노정구 (1987) 농약 Chlorothalonil과 Command의 수용성 및 증기압. 한국환경농학회지, 6(2), 84-93.
2. 김균, 김정한, 이성규, 김용화. 농약의 물리화학적 특성연구-I, Captafol의 수용성, 가수분해, 증기압, 분배계수. 한국농화학회지, 투고중.
3. OECD (1981) OECD guidelines for testing of chemicals. Paris.
4. U.S. EPA (1985) Toxic Substances Control Act Test Guidelines : Final Rules, Federal Register. 50(188).
5. 조부연, 한대성 (1992) 신규 살충제인 O,O-Diethyl O-(1-phenyl-3-trifluoromethyl-5-pyrazoyl) thiophosphoric acid ester]의 열에 의한 분해성. 한국환경농학회지, 11(3), 225-234.
6. 조부연, 한대성, 양재의 (1993) 신규 살충제인 KH-502 [O, O-Diethyl O-(1-phenyl-3-trifluoromethyl-5-pyrazoyl) thiophosphoric acid ester]의 광에 의한 분해성. 한국환경농학회지, 12(2), 176-183.

Study on Physicochemical Properties of Pesticides. (II) Water Solubility, Hydrolysis, Vapor Pressure, and Octanol/Water Partition Coefficient of Flupyrzofos

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

Abstract : Several physicochemical properties such as water solubility, vapor pressure, hydrolysis and octanol/water partition coefficient(Kow) of flupyrzofos, the first organophosphorus insecticide developed in Korea, were measured based on EPA and OECD methods. Water solubility was low showing 0.80 ppm at 25°C and in hydrolysis study, half-life at 25°C was 266.5 hr(pH 4.0), 180.0 hr(pH 7.0) and 120.9 hr(pH 9.0) demonstrating instability in alkaline solution. At 40°C hydrolysis rate was 2~4 times higher than that at 25°C. The equation log P=0.673-(1565.4/T) was obtained from vapor pressure experiments at three different temperatures (25, 35, 45°C) and 2.81×10<sup>-5</sup> torr was obtained at 25°C. This value is similar to that of diazinon and 1,000 times lower than that of DDVP suggesting it would not give environmental contamination by volatilization. High log Kow(5.24) was observed and this might result in bioconcentration through food chain. However, its possibility is not likely to be high due to its relatively rapid hydrolysis.

\*Corresponding Author