

## Flupyrazofos(KH-502)의 토양 중 용탈 및 흡착

양재의 · 조부연<sup>1)</sup> · 유경렬<sup>1)</sup>

강원대학교 농화학과, <sup>1)</sup>성보화학(주) 연구소

### Leaching and Adsorption of Flupyrazofos(KH-502) in the Soil

Jae E. Yang, Boo-Yeon Cho<sup>1)</sup> and Kyoung-Youl You(Dept. of Agric. Chem. Kangwon National University, Chuncheon, Korea 200-701 ; <sup>1)</sup>Sung-Bo Chemicals Co., Ltd. Research Institute, Ann-San, Korea)

**Abstract :** Adsorption, leaching, and retention of the Flupyrazofos(KH-502), a new active ingredient for insecticide, in the soils under laboratory and field conditions were investigated to provide the basic data for the safety use and to assess a secondary impact of this insecticide on soil and water environments. A significant power function relation was found between the adsorbed KH-502 and time, representing that 45% of the added KH-502 was adsorbed within 30 min. but a quasiequilibrium was reached after 6 to 12 hr with a slower adsorption. Adsorption phenomena followed the first-order kinetics and time required for 50% adsorption was 5.8 hr. The equilibrium adsorption isotherm was explained by the Freundlich equation and was classified as S-type. The amounts of KH-502 leached through the soil column (C) as compared to initial conc. (C<sub>0</sub>) were very low and these relative concentrations (C/C<sub>0</sub>) were 0.073 and 0.017 in SL and CL soils, respectively. The residual conc. of KH-502 in the surface soil was comparatively low and decreased with time. Half-lives of KH-502 in the surface soil was comparatively low and decreased with time. Half-lives of KH-502 under the field conditions were estimated to be 20 and 18 days in the SL and CL soils, respectively. The KH-502 cone, transported to the subsurface soils was extremely low. These results demonstrate that KH-502 has a low pollution risk potential to the surrounding environment as far as it is used following the recommended guideline.

## 서 론

최근 우리 나라에서 새로 개발된 신규 활성물질인 Flupyrazofos(KH-502)는 thio결합과 Alkoxide group을 가지고 있고, Aryl group에 1-phenyl-3-trifluoromethyl-5-pyrazoyl이 결합된 구조로서, 기존의 유기인계와 유사한 구조적 특징을 지니고 있는 살충제이다<sup>1)</sup>. 이 농약은 양배추, 배추, 유채꽃 등에서 배추좀나방 방제에 탁월한 선택성을 가질 뿐 아니라 기존의 유기인계 살충제에 대해 저항성이 있는 경우에도 효과가 있는 것으로 알려지고 있다<sup>2)</sup>.

작물의 생산량을 유지·향상시키기 위해 농약은 필수 불가결한 것이어서 사용량이 매년 증가되고 있는 추세이다<sup>3)</sup>. 농약은 살충, 제초, 살균 등의 목적을 다한 후에 사용된 토양환경으로 부터 소실되어야 하나 일부 농약은 약제의 물리적, 화학적 특성과 토양의 특성 등에 기인되어 토양에 잔류되거나 또는 강, 호수, 지하수 등의 수계환경으로 유입되어 환경오염문제를 초래하고 있는 실정이다<sup>4)</sup>.

토양환경에 사용된 농약은 작물에 의한 흡수, 유실, 吸·脫着, 기체상의 확산 및 수리 역학적 과정을 통해 이동되거나, 생물학적 분해, 무생물적 분해, 광화학적 분해

등에 의해 다른 화합물로 전환된다<sup>5)</sup>. 농약의 이동과 변형과정의 상대적 중요성은 농약의 물리화학적 특성, 농약이 접하게 될 토양과 물의 특성 및 기후 등과 같은 자연환경 조건에 의존하게 된다. 이 중 이동성 및 변형에 영향을 줄 수 있는 약제의 주요한 물리화학적 특성은 용해도, 이온화, 壽命, 휘산, 용매추출성(Extractability) 및 토양과의 반응성에 의해 좌우될 수 있기 때문에 이들을 'SILVER'라는 略成語로 표현하고 있다. 한편 토양 및 물의 주요한 특성은 구조적 특징, 점토광물의 종류 및 함량, 유기물 함량 및 특성, 수산화물의 함량 및 특성, 고체-액체 경계면 용액의 pH, 토양수분 함량 등으로 이들을 'SCOOPS'라는 略成語로 나타내고 있다.

이들 여러가 요인들은 토양에서 상호작용 등의 복잡한 반응을 거쳐야 하므로 약제나 토양의 특성 중 어느 것이 농약의 이동성과 변형에 더 중요하게 작용하는지를 결정하기는 매우 어려운 실정이다. 그러므로 토양에 사용된 농약의 動態를 결정하는 연구방법은 농약의 시용(투입 : input), 반응과정 後의 결과, 영향 등으로 분류하여 원인-결과 관계분석에 의존하고 있는 실정이다<sup>6)</sup>. 따라서 새로운 활성물질을 개발하여 농약으로서의 사용을 위해서는 약제의 약효, 물리화학적 특성 등을 規定하는 것 이외에 환경에서의 이동성 및 動態를 조사하여 신규 농

약이 환경에 미치는 영향을 평가할 필요성이 매우 크다. 농약이 환경에 미치는 영향을 평가하기 위해서는 생물체에 대한 영향 뿐 아니라 흡착, 지표수 및 지하수로의 이동성, 휘산성, 토양-수질환경에서의 물리화학적 반응성, 감시방법, 모델링 등의 무생물적 평가가 반드시 수반되어야 한다<sup>7)</sup>.

본 실험의 목적은 신규 활성물질인 Flupyrazofos(KH-502)의 토양에서의 흡착성, 용탈성 및 잔류성을 실내조건과 포장조건하에서 연구하여 본 공시약제의 안전사용을 위한 기초자료를 제공하고 토양-수질환경에 미칠 영향을 예측 평가하는 것이다.

재료 및 방법

공시재료

공시 농약은 최근 새로 개발된 신규활성물질인 Flupyrazofos(KH-502) O,O-diethyl O-(1-phenyl-3-trifluoromethyl-5-pyrazoyl) thiophosphoric acid ester)로서<sup>2)</sup>, Batch 흡착시험의 경우 Flupyrazofos표준품(98.2%)을 사용했고, 토양관(column) 용탈(leaching)시험과 포장에서의 잔류 및 용탈시험의 경우 Flupyrazofos 유제를 만들어 사용했다.

공시 토양 실내조건에서의 공시농약의 흡착과 용탈 시험은 砂壤土(경기도 고양시)와 埴壤土(경기도 시흥시)를 밭에서 채취하여 陰乾한 후 2mm체를 통과시킨 시료를 사용했으며, 포장조건하에서 공시농약의 잔류 및 용탈 시험은 공시토양을 채취한 밭 포장에서 수행했다. 농촌진흥청 표준분석법<sup>8)</sup>에 의한 공시 토양의 주요 특성은 (표 1)과 같다.

Table 1. Physical and chemical properties of the experimental soils.

| pH   | EC<br>(1:5) | OM<br>(1:5) | T-N<br>(%) | T-P<br>(%) | Exchangeable |      |      |      | CEC  | texture |
|------|-------------|-------------|------------|------------|--------------|------|------|------|------|---------|
|      |             |             |            |            | Ca           | Mg   | K    | Na   |      |         |
|      | dS/m        | %           | %          | %          | cmol(+)/kg   |      |      |      |      |         |
| 5.16 | 0.038       | 1.29        | 0.10       | 0.021      | 1.58         | 0.82 | 0.57 | 0.05 | 7.18 | SL      |
| 4.90 | 0.059       | 1.75        | 0.16       | 0.035      | 1.49         | 0.80 | 0.76 | 0.07 | 9.85 | CL      |

EC : Electrical conductivity ; OM : Organic matter ; T-N : Total nitrogen ; T-P : Total phosphorus ; CEC : Cation Exchange Capacity ; SL : Sandy Loam ; CL : Clay Loam

시험 방법

흡착시험

시간의 영향 : Flupyrazofos의 흡착에 미치는 시간의 영향을 조사하기 위한 Batch시험은 공시토양 1g에 Flupyrazofos를 함유(2µg/ml)한 용액 100ml를 가한 후 혼합액을 0.5~16시간 동안 진탕하여 1,200g에서 원심분리시켰다. 용액 중에 반응하고 남은 Flupyrazofos는 분석방법(용액 중 Flupyrazofos의 추출)에 따라 Hexane으로

추출한 후 Gas Chromatograph로 분석했다. 흡착된 Flupyrazofos의량은 처리한량과 용액 중 남은량의 차이로 계산했다. Batch시험 시 토양의량 및 토양 : 용액의 비율은 예비시험을 통하여 흡착된 결과를 기준으로 하여 설정했다. 시험에 사용한 공시농약의 수용액으로 부터의 회수율은 86%였다. 시간에 따른 Flupyrazofos의 흡착결과는 梁 등<sup>9)</sup>이 보고한 Kinetics Model을 도입하여 평가했다.

농도의 영향 : Flupyrazofos의 처리농도에 따른 흡착량 변화를 알아보기 위해 토양 1g을 Flupyrazofos용액 10ml에 넣고 2시간동안 진탕했다. 용액 중 Flupyrazofos의 농도는 0.05~10µg/ml의 범위였다. 진탕한 후 용액을 1,200g에서 원심분리시켰다. 용액 중에 반응하고 남은 Flupyrazofos는 Flupyrazofos의 추출방법으로 추출한 후 G.C.로 정량하여, 처리한량과 용액 중 남은량의 차이를 흡착된 Flupyrazofos의량으로 계산했다. 농도에 따라 Flupyrazofos의 흡착은 Freundlich 흡착등온식 (식 1)과<sup>10)</sup> Giles 등<sup>11)</sup>의 흡착등온식 분류방법에 따라 평가했다.

$$x/m = K \times C_e^{1/n} \tag{1}$$

x/m = 토양에 흡착된 Flupyrazofos의량

C<sub>e</sub> = 용액 중 Flupyrazofos의 평형농도

K and 1/n = 상수

토양 관 용탈 시험

Chromatography용 column(직경 2.3cm)의 하단부에 glass wool을 깔고 공시토양 20g을 bulk density가 약 1.2 g/cm<sup>3</sup>(SL=1.23 ; CL=1.18)가 되도록 충전했다. 토양 column의 총 공극률(total porosity : S<sub>t</sub>)은 다음 식 (2)에 의해 산출했고 column의 pore volume은 SL의 경우 9 ml, CL의 경우 9.4 ml에 상응했다.

$$S_t = [1 - (D_b/D_p)] \times 100$$

D<sub>b</sub> = soil dry bulk density

D<sub>p</sub> = soil particle density

토양을 column에 충전한 후 脫炭酸 증류수를 토양 column이 교란되지 않도록 column의 하부로부터 상부로 매우 느리게 이동시켜 토양을 포화시킨 다음 평형을 유지했다. 이 과정을 2회 반복했다. 토양 column의 상부 물의 높이를 약 2cm 정도로 유지시킨 후 공시농약을 용출시키기 시작했다. 공시농약의 농도는 포장에서 밭 작물에 대한 사용예측량을 기준으로 하여 Flupyrazofos를 10% 유제로 조제한 후 이를 1,000배 희석하여 사용했다. 공시농약 용액을 변형시킨 Mariotte용기<sup>12)</sup>에 넣고 이를 column의 상단부에 고정하여 용출시켰다. Column의 하부에는 peristaltic pump를 연결하여 flow rate를 약 0.8 ml/min으로 유지시켰다. 용출시킨 용액은 토양 column pore volume의 약 15배에 상응하는 양이었다. Column을 통과한 용액을 10ml씩 분별수거했고, 이 용액 중 공시

농약은 용액 중 Flupyrazofos의 추출의 방법에 따라 추출한 후 G.C로 정량했다. 공시용액의 회수율은 103%였다. Flupyrazofos의 용탈성은 激變曲線(breakthrough curve : BTC)을 사용하여 평가했다.

#### 포장에서의 용탈 및 잔류시험

공시토양을 채취한 고양시 및 시흥시의 밭 시험포장에 Flupyrazofos 10% 유제용액을 물로 1,000배 희석시킨 후 200ℓ/10a비율[0.02kg(a.i.)/10a]로 시험 처리구에 1회 전면살포했다. 처리구의 면적은 무처리구의 경우 20m<sup>2</sup>, 처리구의 경우는 40m<sup>2</sup>였으며 무처리구와 처리구 사이에는 2m<sup>2</sup>의 경계면을 두었다. 약제를 처리한 후 0~30일 사이에 처리구 당 10개 지점으로부터 토양시료를 auger를 사용하여 30cm 깊이로 채취했다. 토양시료를 깊이별로 表土(0~15cm)와 深土(15~30cm)로 분획시킨 후 2mm체에 통과시켰다. 이 시료를 실험실로 운반후 즉시 분석했으나 그렇지 못한 경우는 시료는 분석할 때까지 냉동고(-60℃)에 보관했다. 토양의 수분함량을 측정하여 토양시료의 무게를 보정했다. 토양 중 Flupyrazofos의 농도는 분석 방법은 토양 중 Flupyrazofos의 추출에 따라 acetone-hexane으로 추출한 후 GC로 정량했다. 포장조건에서 Flupyrazofos의 잔류량, 반감기, 深土로의 용탈성을 평가했다. 공시토양에 Flupyrazofos를 0.05, 1.0 mg/kg처리한 후 회수율을 측정 한 결과 SL 토양에서는 98.1%, CL 토양에서는 102.8%의 평균 회수율을 보여주었다.

#### 분석방법

용액 중 Flupyrazofos의 추출 흡착 및 토양관 용탈 시험의 시료 용액(20ml 기준)을 분액여두에 넣고, 여기에 포화식염수 3ml와 Hexane 8ml를 가한 후 5분간 격렬하게 진탕하여 Flupyrazofos를 추출했다. Hexane층을 無水 sodium sulfate가 깔린 glass funnel을 통과시켜 탈수시켰다. 水層에 다시 hexane 8 ml를 가하여 반복 추출한 후 동일한 방법으로 탈수시켜 미리 추출된 hexane층과 혼합시켰다. 無水 sodium sulfate층을 hexane으로 세척하여 시료와 혼합했다. 이 시료를 rotary evaporator를 사용하여 40℃의 수욕조상에 농축시켰다. 농축잔유물을 hexane 2ml에 용해시켜 Flupyrazofos를 GC로 정량했다. 추출에 사용된 모든 시약은 잔류분석용이었다.

토양 중 Flupyrazofos의 추출 토양 20g(乾土기준)에 증류수 10ml, acetone 100ml를 넣고 1시간 동안 진탕시킨 후 감압여과했다. 여과액을 분액여두(500ml)에 옮기고 증류수 100ml, 포화식염수 30ml, hexane 80ml를 가한 후 5분간 격렬하게 진탕시켰다. Hexane층을 無水 sodium sulfate에 통과시켜 수분을 제거했다. 수층에 다시 hexane 80ml를 가하여 반복 추출한 후 동일한 방법으로 탈수시켜 미리 추출된 hexane층과 혼합했다. 이후 용액중 Flupyrazofos의 추출 방법과 동일하게 수욕조상에서 감압농축시켰다. 농축잔유물을 hexane 2ml에 용해시켜

Flupyrazofos를 GC로 정량했다.

기기분석 Flupyrazofos 정량에 사용한 Gas chromatograph(Shimadzu GC 14-A)의 분석 조건은 다음(표 2)와 같다. Flupyrazofos 표준품을 acetone에 녹여 표준용액을 만들고 peak높이를 기준으로 검량선을 작성하여 시료중 공시농약을 정량했다. 주입한 시료는 2μℓ였으며, 최소검출량은 0.1ng, 검출한계는 0.005 ppm이었다.

Table 2. Analytical conditions of the gas chromatograph.

|                                 |  |
|---------------------------------|--|
| 1. Detector                     | : FPD(P mode)                            |
| 2. Column                       | : 2% OV-17 on Gaschrom Q<br>(80~10 mesh) |
| 3. Temperature : Injection port | : 250℃                                   |
| Column oven                     | : 200℃                                   |
| Detector Block                  | : 250℃                                   |
| 4. Flow rate : Nitrogen         | : 40 ml/min                              |
| Hydrogen                        | : 0.7 kg/cm <sup>2</sup> (ca. 60ml/min)  |
| Air                             | : 0.7 kg/cm <sup>2</sup> (ca. 60ml/min)  |
| 5. Sensitivity                  | : 1×2mv/ful scale                        |

## 결과 및 고찰

### Flupyrazofos의 토양 흡착

시간의 영향 그림 1은 Flupyrazofos의 흡착에 미치는 시간의 영향을 보여주고 있다. 2가지 공시토양에서 시간(t)과 Flupyrazofos의 흡착량(Q) 사이에는 유의성 있는 power function( $Q=a \times t^b$ ) 또는 parabolic diffusion( $Q=a+t^{1/2}$ )의 상관관계가 있었다. 이러한 상관관계를 갖는 Flupyrazofos가 초기에 빨리 흡착되고, power function의 계수(b)가 0.12~0.16로 낮은 값을 갖기 때문에 시간이 경과할수록 점근적(parabolic)으로 흡착량이 증가하는 경향임을 의미하고 있다. 공시농약의 회수율을 고려할 때, 반응 30분 후에 가한 농약의 약 45%가 흡착되었고, 반응 6~12시간 이후에는 흡착량이 다소 증가하면서 의사평형에 도달했고, 이때 가해준 量의 50~73%가 흡착되었다. 반응시킨 후 6시간 이후에는 흡착량에 유의성 있는 차이가 없었다. 이와 같이 Flupyrazofos가 토양에 흡착이 잘되는 경향은 물에 대한 용해도( $0.8 \pm 0.12 \mu\text{g/ml}$ )가 낮은 반면 높은 분배계수[ $\log K_{ow}=5.24$ ]를 갖는 특성<sup>2)</sup>과 밀접한 관련이 있기 때문으로 사료된다. 그러나 Flupyrazofos는 열에는 비교적 안정하나 光에 의해 분해되고, 용매종류, 용존산소, 토양유기물 등의 상호작용으로 인해 다른 분해산물로 전환될 수 있을 뿐 아니라<sup>12)</sup> 포장토양에서의 반감기는 7일<sup>13)</sup>이기 때문에 이 농약을 토양에 사용했을 경우 흡착잔류에 따른 환경 위해성은 낮은 것으로 판단된다.

시간에 따른 Flupyrazofos의 토양 흡착기작을 이해하기 위해 梁<sup>9)</sup>과 같이 zero-, first- 및 second-order kinetic models을 도입하여 평가했다. 모델식 중 식 (3)과 같은

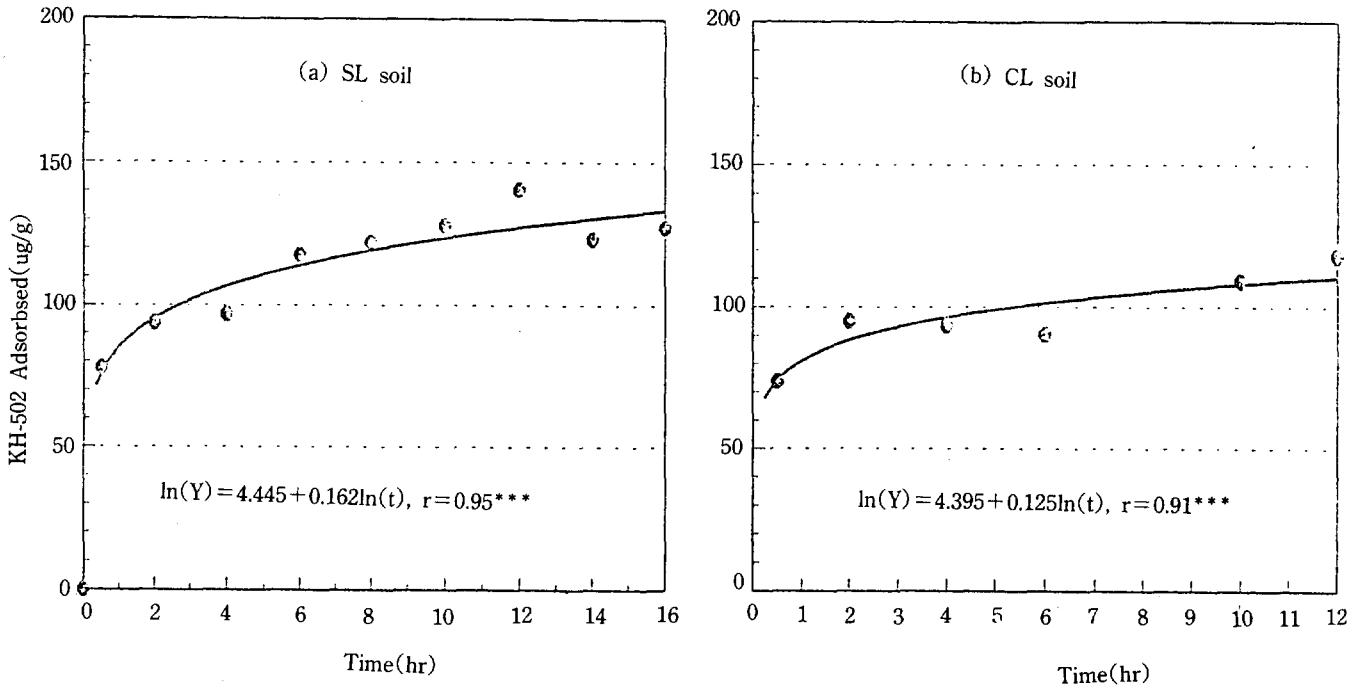


Fig. 1. Relationships between the amount of KH-502 adsorbed and time.

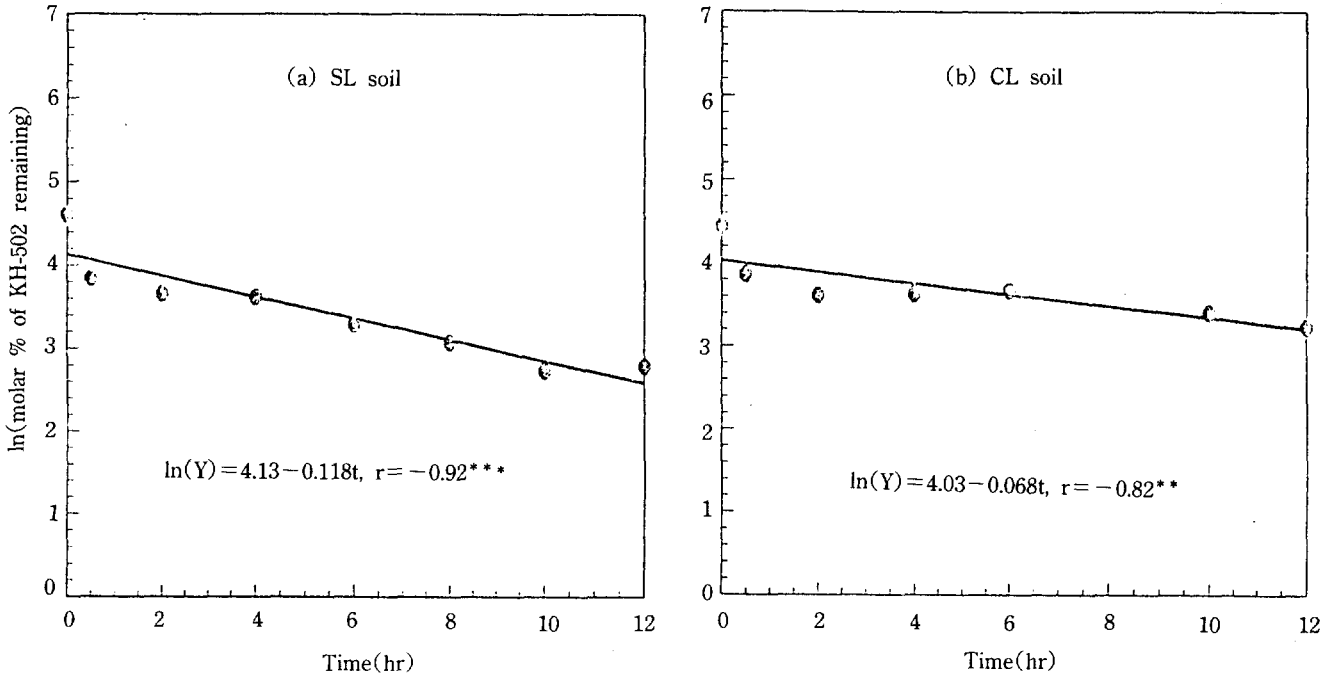


Fig. 2. Rate curve of the first-order kinetics for KH-502 adsorption.

first-order kinetic model이, 반응초기부터 의사평형에 도달하는 시간사이에서의 Flupyrzofos 흡착반응을 가장 유의성있게 설명해 주었다(그림 2).

$$\ln\left(\frac{[Y]_t}{[Y]_0}\right) = -k \times t$$

$[Y]_t$  = t시간후 반응하고 남은 Flupyrzofos의 molarity  
 $[Y]_0$  = 반응초기 (t=0)의 Flupyrzofos의 molarity

$k$  = 반응비 상수(rate constant),  $hr^{-1}$

이는 흡착되는 Flupyrzofos가 반응시킨 Flupyrzofos 물 농도의 1차승에 비례하고 있음을 시사해 주고 있다. 모델식의 반응비상수( $k$ )는 기질의 반응속도와 반감기 ( $t_{1/2}$ )를 평가하는 중요한 변수로서<sup>9,10)</sup> 농약의 動態를 평가하는데 널리 활용되고 있다. Flupyrzofos의 50%가 흡착되는 시간은, 관계식  $t_{1/2} = 0.693/k$ 으로 부터 예측했고,

SL 토양이 약 6시간, CL토양이 약 10시간이었다. 이와 같은 결과는 Flupyrzofos가 토양에 빨리 흡착됨을 뒷받침해 주고 있다.

**농도의 영향** Flupyrzofos의 토양 흡착에 미치는 농도의 영향을 알아보기 위해 Freundlich 흡착등온식(식 1)을 사용했고, Giles 등<sup>11)</sup>의 방법에 의해 등온식을 분류하여 흡착특성을 평가했다. Giles 등은 유기화합물의 흡착기작, 흡착된 용질의 토양 표면에서의 배열, 흡착된 용질의 생물유효성 등을 규정하기 위해, 등온식을 초기의 기울기와 이후의 곡선의 모양을 기준으로, S-형, L-형, H-형, C-형 4가지로 분류했다. Weber와 Miller<sup>5)</sup>, Sparks<sup>10)</sup> 등은 4가지 등온식의 특징, 원리 및 광범위한 종류의 농약과 유기화합물에 대한 흡착형태를 분류하여 자세하게 고찰해 놓았다. 농약의 흡착 실험결과에 가장 적합한 등온식을 찾을 때는 Nonlinear regression(least squares) 방법이 선호되고 있으나<sup>14)</sup>, S-, L-, C-형의 흡착등온식에는 편리상 경험식인 Freundlich식을 자주 적용하고 있다.

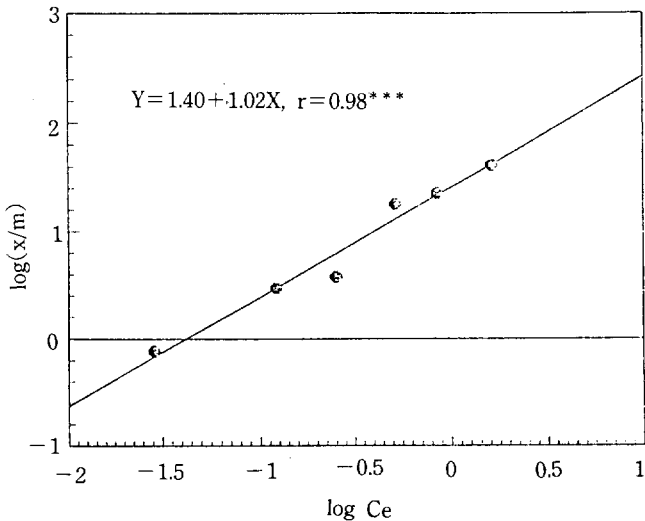


Fig. 3. The Freundlich isotherm for Flupyrzofos adsorption in CL soil.

(그림 3)은 CL토양에서 Flupyrzofos의 흡착에 대한 Freundlich등온식을 보여주고 있다. SL토양에서도 공시 농약의 흡착은 유의성있게 Freundlich등온식에 부합되었다. ( $\log(x/m) = 1.62 + 1.142 C_e$ ,  $r = 0.94***$ ). 이는 농도에 따른 Flupyrzofos의 토양흡착이 최대치에 도달하는 한계값이 없고, 높은 농도에서 최대 흡착을 보여주는 Langmuir 등온식과는 상이함을 의미한다. 흡착의 강도 및 非線形度(degree of nonlinearity)를 설명하는 상수는  $1/n$  값은 CL토양의 경우 1.02, SL토양의 경우 1.14이었다. Weber와 Miller<sup>5)</sup>에 의하면 S-형의 등온흡착식을 갖는 화합물의 경우는  $1/n > 1$ 이고, L-형의 등온식은  $1/n > 1$ 이며, C-형은  $n = 1$ 이라고 설명하고 있다. 이를 기준으로 할 때, Flupyrzofos의 흡착은 S-형의 등온식을 갖는 것으로

사료된다. S-형 등온식은  $x/m$ 과  $C_e$  관계를 도시할 때, 흡착초기의 기울기가 X축 쪽으로 볼록한(convex) 非線形性(nonlinear)이고, 낮은 농도에서의 흡착은 적으나, 표면에 흡착된 용질이 증가할 수록 흡착량도 증가하는 특징을 나타낸다<sup>5,10)</sup>. 이는 흡착된 분자들이 나란히(side-by-side) 회합되는 경우(cooperative sorption)를 나타내는 것으로, 흡착되는 물질이 單機能性(monofunctional; one point attachment)이고, 분자간에 어느 정도의 친화력을 갖고, 흡착될 때 다른 용매나 용질과 경쟁을 하는 특성을 갖을 때 가능하며, 예를 들어 親脂質性 유기분자가 친수성 표면에 흡착되는 경우가 이에 해당된다<sup>5)</sup>. Flupyrzofos농약의 경우도 이러한 특성을 갖는 것으로 판단된다.

토양에 의한 대부분의 농약의 흡착은 L-형 등온식을 갖는다고 보고되고 있다<sup>5,10,11)</sup>. L-형은 Langmuir type의 흡착식이라 불리는데, 등온식의 초기 기울기가 X축 쪽으로 오목한(concave) 非線形性이고, 흡착되는 화합물이 다른 용매나 용질에 비해 우선적으로 흡착되나, 흡착이 진행될 수록 흡착부위의 제한으로 인해 흡착량은 증가하지 못하고 최대 한계치에 도달하는 경우를 지칭한다<sup>5,11)</sup>. Alachlor, Atrazine, 2,4-D, DDT, Diquat, Paraquat 등의 토양 흡착이 이에 해당되는 예이나<sup>5)</sup>, Flupyrzofos의 흡착은 이들 농약과는 다른 양상을 보여 주었다.

#### Flupyrzofos의 용탈

(그림 4)는 토양 column을 통과하여 지하부로 용탈된 Flupyrzofos를 설명하는 激變曲線(breakthrough curve : BTC). 격변곡선은 유기 또는 무기화합물의 토양에서의 이동성을 평가하는데 필수적인 자료로서, 농약의 지하수로의 용탈, 지하수 오염 위해성, 토양에서의 動態를 평가하는데 중요한 자료를 제공해 줄 수 있다<sup>15)</sup>. 이 곡선의 모양은 유기화합물의 물리화학적 특성, 토양의 물리화학적 특성, 농약의 농도, 흡착성 등과 매우 밀접한 관계가 있다.

용탈된 Flupyrzofos 농도(C)는 최초에 가해진 농도( $C_0$ )에 비해 매우 낮았다( $C/C_0$ ). 사양토의 경우, 상대적 공극부피(relative pore volume), 즉 토양의 공극부피( $V_0$ )와 용출시킨 용액의 부피(V)의 비( $V/V_0$ )가 약 1에서  $C/C_0$ 는 3%였고,  $V/V_0 = 3$ 범위에서  $C/C_0$ 는 최대치인 7.27%에 불과했고 이 이상에서는 감소했다. 한편 CL토양에서는  $V/V_0 = 1$ 에서  $C/C_0 = 0.97$ 로서 약 1%만의 Flupyrzofos가 용탈되었고,  $V/V_0 = 2$ 에서  $C/C_0$ 값이 매우 낮은 것은 Flupyrzofos가 토양에 잘 흡착되어 토양 중에서의 이동성이 매우 낮음을 말해주고 있다. 토양 column을 통해 용탈된 Flupyrzofos의 상대농도( $C/C_0$ )는 같은  $V/V_0$ 에서 SL토양이 CL토양보다 높았다. 이는 사질토양일수록 무기, 유기화합물의 흡착성이 낮고 용탈이 클 수 있다는 일반적인 특성과 일치하고 있다. Weber와 Miller<sup>5)</sup>는 많은 종류의 토양과 농약의 용탈성을 비교했는데 Atrazine의 경우 사

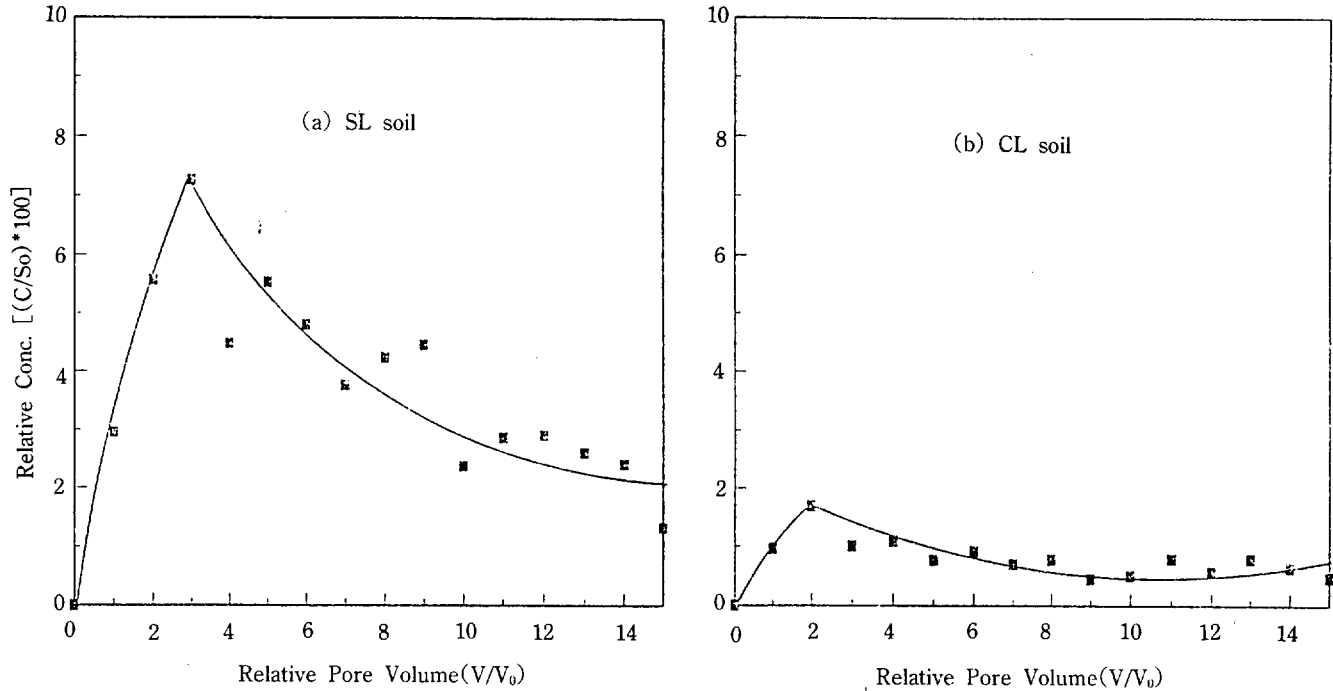


Fig. 4. Breakthrough curve(BTC) of the Flupyrzofos transport through the soil columns.

양토에서 42~78%가 용탈되고 8~20%가 표토 10cm에 잔류된 반면 식양토에서는 1%만이 용탈되고 78%가 표토 10cm에 잔류한다고 보고했다.

농약의 일반적인 격변곡선은,  $V/V_0=1$ 에 해당하는 용액을 용출시킨 후 증류수를 용출시킬 때, 정규분포 곡선(normal distribution curve)과 비슷하고  $V/V_0=1\sim 2$ 에서  $C/C_0=1.0(100\%)$ 를 갖는 경향이며, 최대치를 기준하여 좌우가 대칭인 특징을 가는데, 이는 물론 농약의 종류와 분산계수(dispersion coefficient) 등에 따라 다소 변이를 보여 줄 수 있다<sup>15)</sup>. Bouchard 등<sup>16)</sup>에 의하면 Atrazine, diuron, hexazone과 같은 유기화합물은  $V/V_0=1$ 에서 용탈되기 시작하여  $V/V_0=2$ 에서  $C/C_0=1.0(100\%)$ 였고 이후 감소했다. 그러나 Flupyrzofos의 격변곡선은 SL토양의 경우  $V/V_0=3$ 에서  $C/C_0=0.073$ 에 불과한 최대치를 가졌고, CL토양의 경우  $V/V_0=2$ 에서  $C/C_0=0.017$ 에 불과한 최대치를 가졌다.

Flupyrzofos의 용탈 격변곡선은 최대의  $C/C_0$  농도를 기준으로  $V/V_0$ 이 증가함에 따라 비대칭인 모양을 보여 주었다. Flupyrzofos의 용탈시험은  $V/V_0=15$ 배에 상응하는 양을 연속적으로 가해 주었기 때문에 용탈된 상대 농도는 ( $C/C_0$ )는 최대치에 도달한 후에 X축과 평행이 되게끔 변화되어야 한다. 그러나 Flupyrzofos의 격변곡선이 이러한 특성을 갖는 것은 이 공시농약이 물에서의 매우 낮은 용해도와 낮은 분산계수 및 높은 흡착성을 갖는 특징에 기인되었기 때문이다. 또한 공시농약의 유제는 dielectric constant가 매우 낮고, 疏水性和 높은 흡착 특성을 갖으므로, 용출되기 시작하여  $V/V_0=1$  이후에서는

토양 column의 macropore 및 micropore가 Flupyrzofos에 의해 흡착되고 포화되어 疏水性的의 colloid 입자들이 토양입자에 의해 걸러지는 효과 (sieving effect) 때문에 용탈이 안되는 것으로 사료된다. 일정한 flow rate을 유지시켰으나, 일정  $V/V_0$  이후에서는 flow rate이 감소되었고 토양의 양이 많을 경우는 약  $V/V_0=5$  이후에 flow rate이 현저하게 감소되는 결과가 이 거름효과를 간접적으로 뒷받침해 주고 있었고, 유속의 감소는 Flupyrzofos의 농도가 높을 수록 컸다.

Flupyrzofos의 예상 사용농도는 100mg/L를 10a 당 150ℓ를 사용하는 것이다<sup>17)</sup>. 300평 면적의 10cm 깊이 표토 토양의 무게는, 토양의 용적비중을 1로 간주했을 때, 100,000kg에 상응한다. 따라서 300평당 사용되는 Flupyrzofos의 양을 토양의 무게로 기준할 때 이는 15g(a.i.)/100,000kg로서 0.15ppm에 해당된다. 그러나 용탈시험에서는 토양 20g에 100mg/L용액 150ml를 가한 것이므로, 이는 토양을 기준으로 하여 750ppm을 가해준 것이다. 이와 같이 연구실험 결과를 도출하기 위해 소량의 토양에 비 현실적인 농약을 처리하여 실험한 경우에도 용탈된 Flupyrzofos의  $C/C_0$ 는 매우 낮은 값을 갖기 때문에 Flupyrzofos의 지하부로의 이동에 따른 지하수 오염 등의 환경위해성은 매우 낮은 것으로 판단된다.

Jury와 Ghodrati<sup>18)</sup>는 농약과 같은 유기화합물질의 환경에서의 動態를 평가하기 위해 유기용매에서의 분배계수 ( $K_{oc}$ : organic C partition coefficient)와 반감기( $t_{1/2}$ )와의 상관관계를 구하여 유기화합물의 환경오염 위해성을 평가할 수 있는 모델을 제시했다. 이에 의하면  $\log(t_{1/2})$  값이

1.6 이상이고  $K_{oc}$  값이 1 이하일 때는 환경오염위해성(high pollution risk potential)이 있고,  $t_{1/2}$  7일 이하이고  $K_{oc}$  값이 1 이상의 유기물질은 지하수 오염 위해성이 낮은 것으로 평가하고 있다. 이상의 결과를 근거로 볼 때 Flupyrzofos는 포장에서 반감기가 7일이고<sup>13)</sup>,  $K_{oc}$ 가 5.24<sup>2)</sup>임과 동시에, 토양에 잘 흡착되고, 토양 column을 통해 용탈되는 농도가 매우 낮으므로 Flupyrzofos가 토양에 사용되었을 경우, 용탈되어 지하수를 오염시킬 위해성의 우려는 적은 것으로 판단된다.

### 포장조건에서 Flupyrzofos의 이동

(그림 5)는 상용농도의 Flupyrzofos를 200ℓ/10a[0.02 kg(a.i.)/10a] 수준으로 밭 포장에 사용한 후 30일 동안

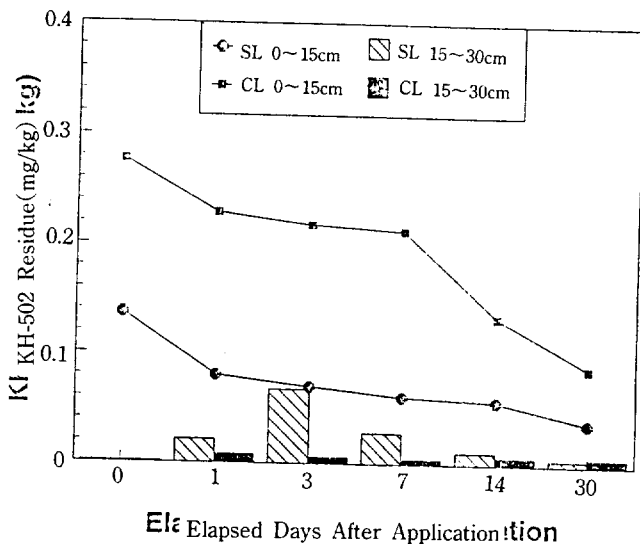


Fig. 5. The Flupyrzofos residues with time in the surface and subsurface soils.

잔류량의 변화와 표토(0~15cm)와 심토(15~30cm)에로의 이동성을 보여주고 있다. 표토 중 Flupyrzofos의 잔류량은 시간이 경과할수록 감소했고, 이 경향은 first-order kinetics(식 3)에 의해 유의성있게 설명되었다(SL토양의  $r=0.85^{**}$ ; CL토양의  $r=0.97^{***}$ ), SL토양의 반응비 상수( $k$ )는 0.032, CL토양의  $k$ 값은 0.037( $\text{day}^{-1}$ )로서, 이를 통해 구한 반감기( $t_{1/2}$ )는 각각 20일, 18일에 해당되어 유<sup>13)</sup>, SBC<sup>17)</sup>의 결과보다 다소 길었다. 이는 본 시험을 위한 Flupyrzofos의 사용량이 유, SBC의 사용량보다 약 33% 많았고 환경조건이 달랐기 때문으로 사료된다. CL토양 표토에서의 잔류량은 SL토양 보다 높았다.

심토로 이동, 잔류된 Flupyrzofos의 농도는 두 토양에서 모두 매우 낮았다. SL토양의 경우 사용 3일 후 잔류량이 0.06mg/kg이었고, 이후에는 현저히 감소했다. CL토양의 심토에서 측정된 Flupyrzofos의 농도는 검출한계를 약간 상회하는 농도였다. 이런 결과는 실내조건이나

포장조건에서 Flupyrzofos를 상용농도로 처리했을 경우 Flupyrzofos의 지하부로의 용탈성은 매우 낮아서 사용에 따른 2차적 환경오염의 위해성은 낮은 것으로 판단된다.

## 요 약

신규 활성물질인 Flupyrzofos(KH-502)의 토양에서의 흡착성, 용탈성 및 잔류성을 실내조건과 포장조건하에서 연구하여 본 공시약제의 안전사용을 위한 기초자료를 제공하고 토양-수질환경에 미칠 영향을 예측 평가하기 위한 목적으로 수행한 연구결과는 다음과 같다.

1. Flupyrzofos의 흡착량과 시간과의 사이에는 유의성있는 power function 관계가 있어서, 흡착이 빨리 일어나서 반응 30분 후에 45%가 흡착되고, 6~12시간 이후에는 擬似평형에 도달했다.

2. Flupyrzofos의 흡착은 First-order kinetic model에 유의성있게 따랐고, 가해진 Flupyrzofos의 50%가 흡착되는 시간은 사양토의 경우 5.8시간이었다.

3. Flupyrzofos의 농도에 따른 흡착양상은 Freundlich 등온식으로 설명될 수 있었고, 등온식은 S-형으로 분류될 수 있었다.

4. 토양 column을 통해 용탈된 Flupyrzofos의 농도는 가해진 농도에 비해 매우 낮았다. 용탈된 Flupyrzofos의 농도는 사양토가 식양토보다 약간 높았다. 砂壤土에서 용탈된 최대 C/C<sub>0</sub> 값이 0.073, 埴壤土에서는 0.017에 불과했다.

5. 표토에서 Flupyrzofos의 잔류량은 낮은편이며 시간이 경과할수록 현저히 감소했다. 반감기는 사양토의 경우 20일, 식양토는 18일이었다. 심토로 이동·잔류된 농도는 매우 낮았다.

6. Flupyrzofos의 흡착시험, 용탈시험, 포장시험 결과와 약제의 물리화학적 특성을 근거로 판단할 때 공시농약은 토양에서 잘 흡착되고 이동·잔류성이 낮기 때문에, 상용농도를 사용할 경우 주변 환경에 미칠 수 있는 위해성은 낮은 것으로 판단된다.

## 참고문헌

1. 조부연, 한대성, 양재의(1993). 신규 살충제인 KH-502의 광에 의한 분해성. 한국환경농학회지, 12, 176~183.
2. 조부연(1992). 신규 살충제인 O,O-diethyl O-(1-phenyl-3-trifluoro-methyl-5-pyrazoyl) thiophosphoric acid ester (KH-502)의 산업화를 위한 합성방법과 열 및 광에 의한 분해. 강원대학교 대학원 박사학위 논문.
3. 농약연보(1994). 농약공업협회.
4. Sawhney, B.L. and Brown K.(ed). Reactions and movement of organic chemicals in soils. Soil Sci. Soc. Am. Spec. Pub. No. 22, Madison. WI. pp. 474.
5. Weber, J.B. and C.T. Miller(1989). Organic chemical mo-

- vement over and through soil. In Sawhney, B.L. and Brown, K.(ed.). Reactions and movement of organic chemicals in soils. Soil Sci. Soc. Am., Madison. WI. p. 305~334.
6. Cheng, H.H.(1990). Pesticides in the soil environment : Processes, impacts, and modeling. SSSA, Madison, WI.
  7. Madhun, Y.A and V.H. Freed(1990). Impact of pesticide on the environment. In Cheng(ed.), Pesticides in the soil environment. SSSA, Madison, WI., p. 429~466.
  8. 농촌진흥청(1988). 토양화학분석법.
  9. 양재의 박동식, 한대성(1995). 포장조건에서 kinetic models로 부터 구한 Benfuresate 및 Oxolinic acid의 토양 중 반감기 비교 평가. 한국환경농학회지, 14, 302~311.
  10. Sparks, D.L.(1986). Soil physical chemistry. CRC Press. pp. 308.
  11. Giles, C.H., T. H. MacEwan, S.N. Nakhwa, and D. Smith (1960). Studies in adsorption. Part XI. *J. Chem. Soc.*, 1960, 3973~3993.
  12. Constantz, J. and F. Murphy(1987). An automated technique for flow measurements from Mariotte reservoirs. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51, 252~254.
  13. 유경렬(1995). O,O-diethyl O-(1-phenyl-3-trifluoromethyl-5-pyrazoyl) thiophosphoric acid ester(KH-502)의 AChE 독성과 작물 및 토양 잔류성, 강원대학교 대학원 석사학위 논문.
  14. Kinniburgh, D.G.(1989). General purpose adsorption isotherms. *Environ. Sci. Technol.*, 20, 895~904.
  15. Jury, W.A. and M. Ghodrati(1989). Overview of organic chemical environmental fate and transport modeling approaches. In Sawhney and Brown(ed.) Reactions and movement of organic chemicals in soils. *Soil Sci. Soc. Am., Madison. WI.*, p. 271~304.
  16. Bouchard, D.C., C.G. Enfield and M.D. Powoni(1989). Transport processes involving organic chemicals. In Sawhney and Brown(ed.) Reactions and movement of organic chemicals in soils. *Soil Sci. Soc. Am., Madison. WI.*, p. 349~371.
  17. SBC(1992). 정보화학연구소 자료 No. II-Resid. SBC-1, 2.