

## Phosphamidon과 Profenofos의 가수분해속도 상수의 측정

민경진<sup>†</sup> · 하영득\* · 서설\*\* · 차춘근 · 박장우 · 이승곤\*

계명대학교 공중보건학과 · \*계명대학교 식품가공학과 · \*\*대구보건대학 임상병리과

### Determination of Hydrolysis Rate Constants on Phosphamidon and Profenofos

Kyung-Jin Min<sup>†</sup>, Young-Duck Ha\*, Seol Seo\*\*, Chun-Geun Cha, Jang-Woo Park and Seung-Gon Lee\*

Department of Public Health, Keimyung University, Taegu 704-701

\*Department of Food Science and Technology, Keimyung University, Taegu 704-701

\*\*Department of Clinical Pathology, Taegu Health College, Taegu 702-260, Korea

**ABSTRACT** – The present study was performed to determine the hydrolysis rate constants and degradation products of phosphamidon and profenofos by the OECD method. Hydrolysis rate constants of phosphamidon in pH 4, pH 7, and pH 9 buffer solutions at 25 and 40°C were 0.0020, 0.0022, 0.0049 and 0.0040, 0.0050, 0.0150, respectively. Hydrolysis rate of phosphamidon was accelerated by temperature change under same pH conditions, and half-life of phosphamidon in pH 9 at 40°C was 3 times faster than that at 25°C. Hydrolysis rate of phosphamidon in alkaline solution(pH 9) was 2~4 times faster than that in acidic solution(pH 4) and neutral solution(pH 7) under same temperature. Hydrolysis rate constants of profenofos in pH 4, pH 7, and pH 9 buffer solutions at 25 and 40°C were 0.0022, 0.0047, 0.0860 and 0.0035, 0.0086, 0.1245, respectively. Hydrolysis rate of profenofos was accelerated by temperature change under same pH conditions. Hydrolysis rate of profenofos in alkaline solution(pH 9) was 15~40 times faster than in acidic solution(pH 4) and neutral solution(pH 7) under same temperature condition, and half-life of profenofos was very fast within 8 hours. The hydrolysis rate of profenofos was faster than that of phosphamidon. In order to identify hydrolysis products, the extracts of degradation products were analyzed by GC/MS. The mass spectra of hydrolysis products of phosphamidon were at m/z 153 and 149, those of the profenofos were at m/z 208 and 240, respectively. The hydrolysis products of phosphamidon were O, O-dimethyl phosphate(DMP) and N, N-diethylchloroacetamide, and those of profenofos were 4-bromo-2-chlorophenol and O-ethyl-S-propyl phosphate.

**Key words** □ Hydrolysis rate constant, Phosphamidon, Profenofos,

농약은 환경에 노출된 후 그 특성에 따라 물리적·화학적 및 생물학적 인자에 의해 수계, 대기, 토양으로 분포되고 분해되면서 환경과 인간에게 주요한 영향을 미치기 때문에 환경내 동태와 관련된 시험기준과 방법의 마련은 국내적으로 그 필요성이 크다고 할 수 있다.<sup>1)</sup>

농약의 분해성은 자연계에 살포된 후 물리적, 화학적 및 생물학적 분해과정을 통하여 좀 더 단순한 형태로 변화되며 이러한 변화정도는 농약의 물리화학적 성질에 좌우되며,

화학적 분해, 광분해, 미생물에 의한 생분해로 대별된다.<sup>2)</sup>

화학적 분해로 주된 것은 가수분해로 농약의 안정성 및 분해에 영향을 미치는 기본인자인 농약의 무생물적 분해 중 가장 일반적인 분해경로로 알려져 있으며, 농약의 환경 중 운명을 예측할 수 있는 필수자료로서 중요하다.<sup>3-6)</sup> 특히, 농약의 가수분해 시험은 국내적으로 공인 시험법이 아직까지 마련되지 않은 실정이다.<sup>7)</sup> 이런 이유로 국내에서는 농약의 안전성을 평가하는 가수분해에 관한 연구는 미약한 실정이며 분해과정에 따른 분해산물의 연구도 거의 찾아보기가 어렵다. 최근 OPPTS(The Office of Prevention, Pesticides

<sup>†</sup> Author to whom correspondence should be addressed.

and Toxic Substances)에서는 USEPA<sup>6)</sup> 와 OECD의 가수분해 시험법<sup>3)</sup>을 조화시킨 표준시험지침<sup>5)</sup>을 마련하고 EPA의 농약에 대한 자료 요구사항에 있어 실험방법의 차이로 인하여 발생할 수 있는 변동요인을 최소화하려는 노력을 기울이고 있다.

한편, 유기인계농약들은 이전에 사용했던 유기염소계에 비해 잔류기간이 짧고 저독성임에도 불구하고 이들 농약의 사용량 증가로 인해 하천, 호소 및 지하수 오염의 심각성이 더해 가고 있어,<sup>8,9)</sup> 수환경에서의 농약의 운명을 예측할 수 있는 가수분해연구는 필수적이라 할 수 있다.

실험에 사용한 유기인계 농약은 식물의 잎 등을 통한 침투이행성 살충제로서, 국내에서 1998년 기준 240톤 이상 생산되어 사과와 진딧물과 소나무의 솔잎혹파리 제거용 살충제로 널리 이용되고 있는 phosphamidon과 다양한 과수와 작물의 진딧물제거용 살충제로서 사회중독효과 및 접촉독에 의한 살충효과를 나타내며 어독성 1급에 해당하는 profenofos를 선정하였다.<sup>10)</sup>

이 연구는 두 가지 농약에 대하여 국제적으로 권장하고 있는 시험방법인 OECD guideline에 의한 실험방법<sup>3)</sup>을 준용하여 가수분해연구를 수행함으로써, 국내 가수분해시험법의 개발을 모색하고 농약의 가수분해 과정에 따른 분해생성물의 연구도 함께 수행함으로써 농약의 안전성평가에 도움을 주고자 시도하였다.

**재료 및 방법**

**실험재료**

**실험농약** - 실험농약은 현재 국내에서 시판되는 유기인계 농약인 phosphamidon [2-chloro-2-diethyl carbamoyl-methyl vinyl dimethyl phosphate, 98%, (주)경농]과 profenofos [O-4-bromo-2-chlorophenyl O-ethyl S-propyl phosphorothioate, 98%, (주)경농]를 사용하였다.

**기기 및 시약** - 실험에 사용한 기기로는 phosphamidon 과 profenofos의 정량을 위해 FPD(flame photometric detector, phosphorus mode)가 장착된 gas chromatograph (Shimadzu, GC-14A)를 사용하였고, 가수분해산물의 분자구조를 확인하기 위해서 Hewlett Packard(HP) 6890 gas chromatograph에 연결된 HP 5972A Mass Selective Detector를 사용하였다. 회전증발농축기(Rikakikai, NE-IS), pH meter(TOA, HM-20S), 화학천칭(Chyo, JL-180) 및 그 외 실험실에서 사용하는 일반기기를 사용하였다. 사용된 시약으로는 anhydrous sodium sulfate, boric acid, calcium chloride, disodium hydrogenphosphate · 12H<sub>2</sub>O, hydrochloric

acid, potassium chloride 및 potassium phosphate monobasic는 Junsei사(일본), potassium biphthalate 및 sodium hydroxide는 Kanto사(일본), acetonitrile, dichloromethane, ethyl acetate, ethyl ether 및 n-hexane은 Wako 사(일본)에서 구입하여 사용하였다. 탈 이온수로는 MILLI-Q-PLUS(Millipore) 순수제조장치를 이용하여 실험시 제조하여 사용하였다.

**실험방법**

**농약의 가수분해 실험조건** - 농약의 가수분해 실험은 OECD guideline 1113)에 따라 실험 기간동안 빛과 산소를 배제하고 멸균 조작된 실험을 하였다.

농약의 가수분해 예비실험은 온도 50±0.5°C, pH 4 (phthalate buffer), pH 7(phosphate buffer) 및 pH 9 (borate buffer)에서 5일 실험 후 가수분해율을 측정하였다. 실험농약의 농도는 phosphamidon과 profenofos 각각 10ppm 농도로 조제하였고, 부용매로는 acetonitrile을 사용하였고 그 농도는 0.1 ml/10 ml로 제한하였다.

5일 가수분해 예비실험 결과 10% 이상의 분해 농약에 대해 pH 1.2(37±0.5°C) 조건과 pH 4, 7 및 9(온도 25±0.5°C와 40±0.5°C)의 실험조건에서 실험을 하였다. 실험에 사용된 완충용액의 조성은 Table 1과 같다.

각 농약의 가수분해실험은 전술한 방법에 의하여 pH 완충용액을 조제한 후 각각의 용액에 acetonitrile로 녹인 농약시험용액을 첨가하여 설정한 실험농도로 하였다. 완충용액 조제 시 미생물의 영향을 배제하기 위하여 0.2 µm filter를 사용하여 여과한 용액을 사용하였다. 실험농도로 조제된 용액 10 ml를 취하여 멸균된 15 ml 용량의 마개 달린 시험관에 채워 넣은 후 각각의 설정온도에서 incubator에 넣어 가수분해 실험을 하였다.

**농약의 추출과 분석** - 실험농약의 표준용액 조제와 검량선 작성 및 GC의 조건은 일본위생시험법 주해<sup>11)</sup>와 PAM (Pesticide analytical manual)<sup>12)</sup>에 따랐다. Phosphamidon과 profenofos를 ethyl acetate 10 ml에 녹여 각각 1000 mg/ml

**Table 1. Preparation of buffer system for hydrolysis test**

Buffer type	Composition <sup>†</sup>
pH 1.2	32.25ml 0.2N HCl+25ml 0.2N KCl to 100ml
pH 4	0.40ml 0.1N NaOH+50ml 0.1M potassium biphthalate to 100ml
pH 7	29.63ml 0.1N NaOH+50ml 0.1M monopotassium phosphate to 100ml
pH 9	21.30ml 0.1N NaOH+50ml 0.1M boric acid in 0.1M KCl to 100ml

<sup>†</sup> Buffer mixtures of Clark and Lubs.<sup>2)</sup>

**Table 2. GC and GC/MS conditions for analysis of pesticides**

Item	GC	GC/MS
Instrument	Shimadzu GC-14A	Hewlett-Packard 6890
GC conditions		
Column	DB-17 capillary 30 m×0.53 mm(I.D)	HP-5MS capillary 30 m×0.25 mm(I.D)
Temperature	Col. † 220, 240 °C  Inj.* 240, 250 °C Det. 270 °C	Col. initial temp. 70 °C initial time 3min rate 20 °C/min final temp. 250 °C final time 5min  Inj. 280 °C
Carrier gas	N <sub>2</sub> , 2 ml/min	He, 0.8 ml/min
Air	60 kPa	-
Hydrogen	60 kPa	-
Type of injection	Splitless	Split(1/10)
Injection volume	1 µl	1 µl
Detector	FPD	-
MS conditions		
MS		HP 5972A MSD
ionization mode		Electron impact
Mass range		50~550 m/z
Electron energy		70 eV

† Column temp. : phosphamidon(220°C), profenofos(240°C)

\*Injection temp. : phosphamidon(240°C), profenofos(250°C)

되게 stock solution을 조제한 후 각 단계별로 희석하여 0.5, 1, 5, 10 mg/ml가 되게 표준용액을 조제하였다. 조제된 각 농도별 표준용액을 1 µl씩 GC에 주입하여 peak 면적법에 의하여 검량선을 작성하였다. 각 농약의 측정을 위한 GC의 분석조건은 Table 2와 같다.

실험농약의 추출은 시료용액을 일정 시간마다 채취하여 전체시료 10 ml중 5 ml를 취하고 phosphamidon의 경우는 dichloromethane 5 ml, profenofos의 경우는 hexane:ethyl ether(4 : 1) 혼합용매 5 ml로 3회 추출한 후 무수 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> column(내경 20 mm, 높이 50 mm)을 통과시켜 탈수하였다. 다시 column을 n-hexane 2 ml로 씻어내고 이것을 35°C에서 회전증발농축기로 약 0.5 ml되게 농축시킨 후 마지막 최종액은 질소가스를 불어 넣어 건조시켰다. 농축잔류물을 ethyl acetate에 녹여 표준용액과 같은 방법으로 시료를 조제한 후 GC-FPD로 분석하였다.

시료채취는 가수분해율이 20~70% 범위 내에서 6회 이상 하였으며 28일 동안 농약의 잔류농도를 측정하고 가수분해 속도 상수와 반감기를 구하였다.

농약의 가수분해 반응속도상수와 반감기의 측정<sup>3)</sup> - 각

농약의 가수분해 반응속도상수는 다음의 식에 따라 계산하였다.

$$k=2.303/t \log_{10}(C_0/C)$$

여기서 C<sub>0</sub>는 각 농약의 초기농도(µg/ml)이고, C는 일정 시간(t)이 지난 시점에서의 각 농약의 잔류농도(µg/ml)이며, k는 가수분해 반응속도상수이고, t는 시간을 나타낸다. 각 농약의 반감기는 다음의 식을 사용하여 구하였다.

$$t_{1/2}=0.693/k$$

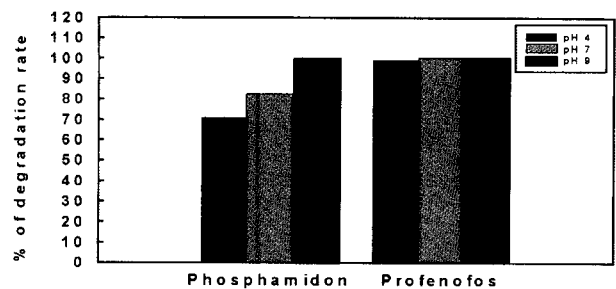
각 실험을 같은 조건으로 3회 반복한 실험결과의 평균값으로 농약의 가수분해 반응속도상수와 반감기를 구하였다.

**농약의 가수분해 반응생성물의 확인 실험** - 농약의 가수분해 반응생성물의 확인을 위해 pH 9조건에서 실험용액 500 ml를 조제하여 전술한 실험방법에 의거하여 실험한 후 반감기 시점을 기준으로 시료를 채취하고 전술한 추출용매 100 ml로 2회 추출, 농축하였다. 농축잔류물을 ethyl acetate 1 ml에 녹여 Elizabeth와 James의 방법<sup>13)</sup>에 따라 tetrabutylammonium hydroxide(TBAH) 40 µl로 dialkyl phosphate로 유도체화 한 후 GC/MS로 분석하였다. GC/MS의 분석조건은 Table 2와 같다.

## 결과 및 고찰

### 가수분해 예비실험

Phosphamidon과 profenofos에 대한 가수분해 예비실험으로 50°C, pH 4, 7 및 9에서 5일 경과 후 가수분해율을 측정한 결과는 Fig. 1과 같다. Phosphamidon은 pH 4, 7 및 9에서 각각 70.8, 82.2 및 99.4%의 가수분해율을 나타냈으며, 산성과 중성조건보다는 염기성조건에서 더 불안정한 것을 알 수 있었다. Profenofos는 각각 99.0, 99.6 및 100%의 가수분해율을 나타냈으며, 산성과 염기성조건 모두



**Fig. 1. Hydrolysis rates of pesticides in pH 4, pH 7 and pH 9 buffer solutions at 50°C**

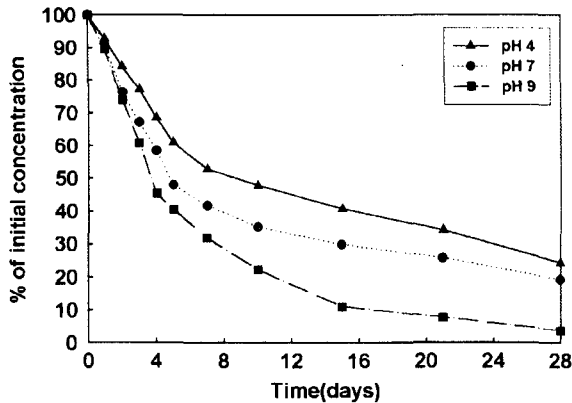


Fig. 2. Hydrolysis rates of phosphamidon in pH 4, pH 7 and pH 9 buffer solutions at 25°C.

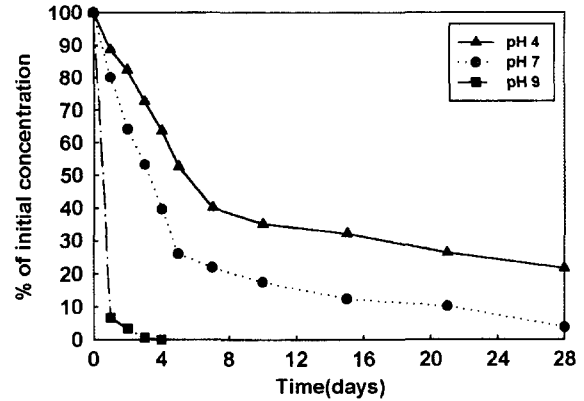


Fig. 4. Hydrolysis rates of profenofos in pH 4, pH 7 and pH 9 buffer solutions at 25°C.

에서 매우 불안정함을 알 수 있었다.

가수분해 본실험

Phosphamidon의 가수분해 본실험으로 25°C와 40°C(pH 4, 7, 9) 및 37°C(pH 1.2)에서 가수분해율을 측정 한 결과는 Fig. 2 및 Fig. 3과 같다. 가수분해속도상수는 25°C, pH 4, 7 및 9에서 각각 0.0020, 0.0022 및 0.0049이었고, 반감기는 각각 14.4, 13.0 및 6.0일로 측정되었고, 40°C에서 가수분해속도상수는 각각 0.0040, 0.0050 및 0.0150이었고, 반감기는 7.3, 5.7 및 2.0일로 측정되었다. Phosphamidon의 가수분해는 같은 pH 조건에서 온도가 높을수록 촉진되었고, pH 9의 염기성조건에서는 15°C 상승에 반감기가 약 3 배 정도 빨랐다. 또한 같은 온도조건에서 산성(pH 4)과 중성조건(pH 7)에 비해 염기성조건에서 가수분해반응이 약 2~4배 정도 빨랐다. 그리고 위장산도를 고려하여 생리활성적으로 중요한 조건인 37°C, pH 1.2에서의 가수분해속도상

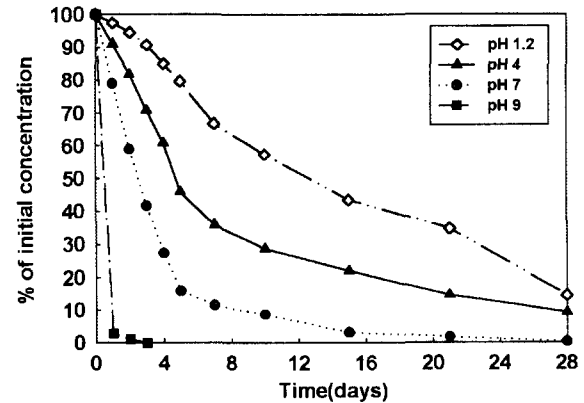


Fig. 5. Hydrolysis rates of profenofos in pH 1.2 at 37°C, and in pH 4, pH 7 and pH 9 buffer solutions at 40°C.

수와 반감기는 각각 0.0034 및 8.6일로 측정되었다.

Profenofos의 가수분해율을 측정 한 결과는 Fig. 4 및 Fig. 5와 같다. 가수분해속도상수는 25°C에서 각각 0.0022, 0.0047 및 0.0860이었고, 반감기는 각각 13.2, 6.2 및 0.3 일로 측정되었고, 40°C에서 가수분해속도상수는 각각 0.0035, 0.0086 및 0.1245이었고, 반감기는 8.2, 3.4 및 0.2일로 측정되었다. Profenofos의 가수분해는 phosphamidon과 마찬가지로 같은 pH 조건에서 온도가 높을수록 촉진되었고, 같은 온도조건(25°C와 40°C)에서 산성(pH 4)과 중성조건(pH 7)에 비해 염기성조건(pH 9)에서 가수분해반응이 약 15~40배 정도 빨랐고 반감기가 모두 8시간 이내로 가수분해반응이 현저하게 일어났다. 그리고 37°C, pH 1.2에서의 가수분해속도상수와 반감기는 각각 0.0029 및 9.8일로 측정되었다. 이상의 결과에서 가수분해속도는 profenofos가 phosphamidon보다 빠른 것을 알 수 있었다.

가수분해는 농약이 수중으로 유입되었을 때의 환경 내 지

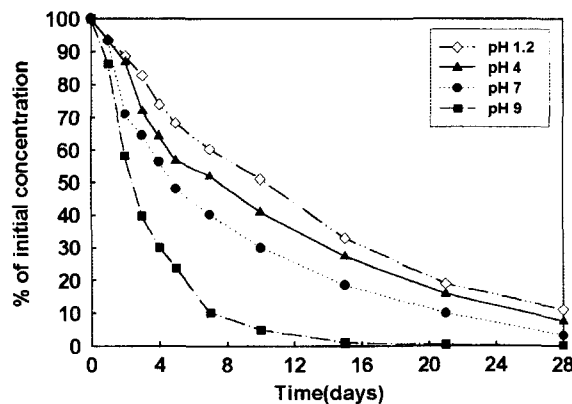


Fig. 3. Hydrolysis rates of phosphamidon in pH 1.2 at 37°C, and in pH 4, pH 7 and pH 9 buffer solutions at 40°C.

속성을 결정하는 가장 일반적인 무생물적 반응들 중의 하나로 농약의 운명을 예측할 수 있는 필수자료로서 중요하다. 가수분해시험법은 국외적으로 ASTM guideline,<sup>4)</sup> USEPA guideline<sup>6)</sup> 및 OECD guideline<sup>3)</sup>이 일반적으로 이용되고 있다. 그러나, 우리나라에서는 농약의 가수분해시험법이 전혀 마련되지 않은 실정이며,<sup>7)</sup> 이로 인해 국내적으로 농약에 대한 가수분해 연구를 찾아보기가 매우 어렵다.

최근, 농약에 대한 가수분해 연구는 北森 成治 등<sup>14)</sup>이 diazinon을 비롯한 12종의 농약에 대한 가수분해율을 측정 한 바 있고, Lacorte 등<sup>15)</sup>은 diazinon을 비롯한 10종 농약의 실제 수중환경에서의 분해산물에 대한 연구를 하여 10종의 농약과 그 분해산물의 반감기를 측정하였다. Bhushan 등<sup>16)</sup>은 카르바메이트계 농약 3종과 유기인계 농약 3종에 대한 가수분해실험에서 pH와 용존유기물질 함량의 증가가 가수분해반응속도를 촉진시키는 것으로 보고하였다. 위의 보고들은 주로 농약의 가수분해산물에 대한 연구와 실제 환경중에서의 가수분해반응을 파악하는데 노력을 기울였으나 실제 환경을 그대로 재현하는 실험은 매우 어려움이 있다.

국제적으로 인정하고 있는 가수분해시험법은 실험실내에서 모든 조건을 조절하여 빛과 미생물이 존재하지 않는 수중조건에서 화합물이 물과의 반응에 의해서만 가수분해되는 모화합물의 분해속도와 반감기를 구하는 것으로 규정하고 있고, 분해산물에 대해서는 연구의 필요성은 인정하고 있으나 특별한 실험방법이 마련되어 있지 않다.

국내적으로 농약에 대한 가수분해 연구는 김등<sup>17)</sup>이 증류수, 수돗물 및 방류수에서 pH 변화에 따른 유기인계 농약 5종의 분해실험을 하였다. 증류수조건에서 diazinon은 약산성(pH 4)에서 빠른 분해가 일어났으며 중성(pH 7)에서 모든 유기인계 농약들이 7일 후 거의 분해되었으며 수돗물이나 방류수에서는 보다 빠른 분해를 나타냈다고 보고하였다. 그러나, 이들의 연구는 국제적으로 권장하는 가수분해시험법에 따라 실험을 하지 않아 가수분해속도와 반감기를 다른 연구자들의 보고와 비교하기는 어려움이 있다. 최근 김등<sup>18-19)</sup>은 USEPA방법과 OECD방법에 준하여 captafol과 flupyrazofos의 가수분해도를 측정하였다. 이들의 보고<sup>18)</sup>에 의하면 captafol의 가수분해는 염기성조건으로 갈수록 매우 빠르게 진행되었고, 온도 15°C 상승에 반감기도 7배 이상 매우 짧았다. Flupyrazofos는 산성조건에서는 안정하였으나 염기성조건에서는 매우 빠르게 분해되었다. 이 연구의 실험 농약인 phosphamidon과 profenofos는 captafol보다는 분해속도가 느렸으나 flupyrazofos보다는 분해속도가 빠른 것을 알 수 있었다. 이는 김등<sup>18-19)</sup>이 보고한 pH가 높을수록, 온도가 상승할수록 가수분해가 빠르게 진행되었다는 결과와 일치하였다. 성등<sup>20)</sup>은 살충제 buprofezin을 dioxane 수용액

중에서 온도변화와 용매조성에 따른 반응속도상수와 반감기를 구하여 pH 8이상의 염기성조건에서 더욱 안정한 화합물임을 보고하였다. 박등<sup>21)</sup>은 유기인계 농약 3종에 대하여 가수분해실험을 하여 iprobenfos의 가수분해는 pH의 영향보다는 온도의 영향이 크고, iprothiolan은 반감기가 100일 이상으로 안정한 화합물이었고, diazinon은 여러 연구자들의 보고와 일치하였다. 이상의 가수분해 연구는 국내적으로 표준화된 시험법이 마련되지 않아 통일된 시험법에 따라 실험을 하지 않음으로써 자료의 일반화에 어려운 점이 많고 분해산물에 대한 연구는 거의 이루어지지 않고 있어 신뢰성 있는 농약의 안전성 평가자료를 산출하는데 어려움이 있다.

### 농약의 가수분해생성물의 확인

Phosphamidon의 가수분해 실험 후 분해생성물을 확인하기 위해 GC/MS로 분석한 total ion chromatogram은 Fig. 6과 같다. 가수분해 실험 후 분해생성물은 각각 7.8분과 11.3분에서 같은 peak를 확인할 수 있었다. Fig. 6의 각 실험별 peak 1은  $m/z=153$ 으로 *O*, *O*-dimethyl phosphate (DMP)로 추정되며, 그 mass spectrum 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Peak 2는  $m/z=149$ 로 mass spectrum은 Fig. 7과 같고, *N*, *N*-diethylchloroacetamide로 추정된다. Profenofos의 가수분해 실험 후 분해생성물을 확인하기 위해 GC/MS로 분석한 total ion chromatogram은 Fig. 8과 같다. 가수분해 실험 후 분해생성물은 각각 9.5분과 16.1분에서 같은 peak를 확인할 수 있었다. Fig. 8의 각 실험별 peak 1은  $m/z=208$ 로 mass spectrum은 Fig. 9와 같고 4-bromo 2-chloro phenol로 추정되며, peak 2는  $m/z=240$ 으로 mass spectrum은 Fig. 9와 같고 *O*-ethyl *S*-propyl phosphate로 추정된다.

농약의 분해산물에 대한 연구는 모화합물 자체의 독성 뿐만 아니라 환경중에서 중간대사산물 및 최종분해생성물의 독성이 더 강하여 작물이나 가축 또는 사람에게 해를 끼치거나 발암성을 갖는 예도 많기 때문에 농약이 환경중에 살

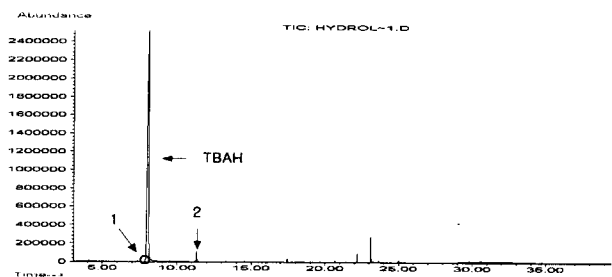


Fig. 6. Total ion chromatograms of degradation products of phosphamidon by hydrolysis.

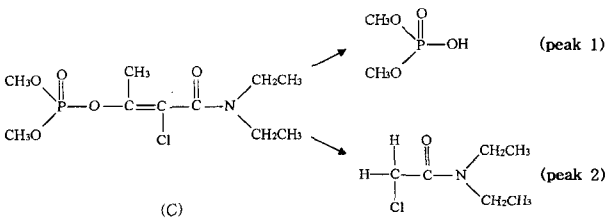
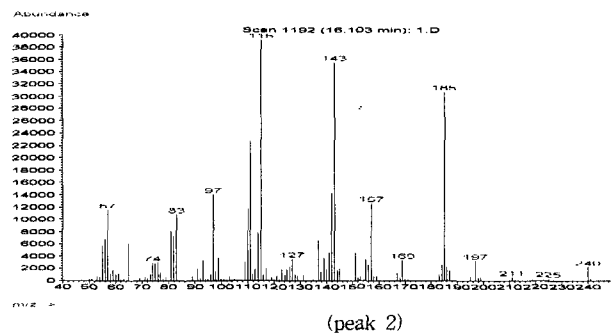
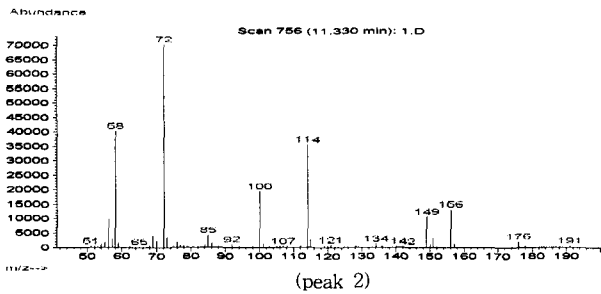
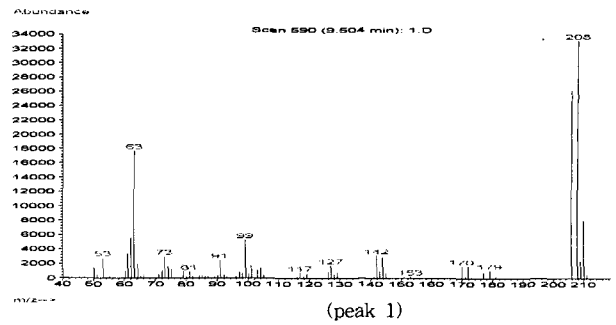
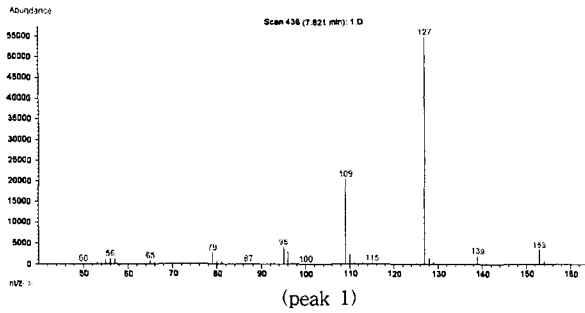


Fig. 7. Mass spectra of (peak 1) and (peak 2) of degradation products of phosphamidon and their proposed chemical structures(C).

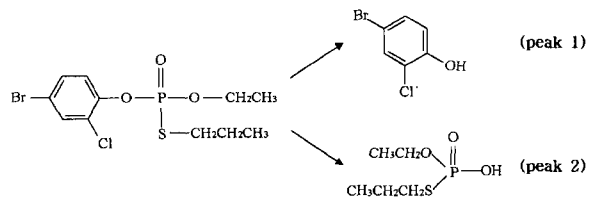


Fig. 9. Mass spectra of (peak1) and (peak2) of degradation products of profenofos and their proposed chemical structures(C).

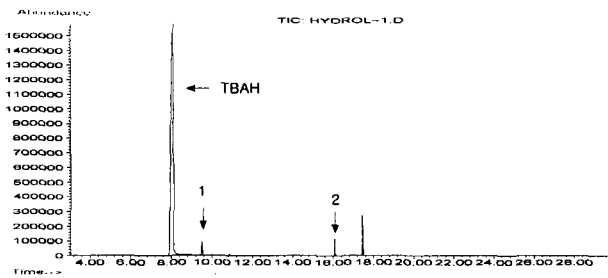


Fig. 8. Total ion chromatograms of degradation products of profenofos by hydrolysis.

포된 후 분해과정 및 그 분해산물의 독성을 파악하는 것은 매우 중요하다. 이상의 결과에서 phosphamidon과 profenofos 와 같은 유기인계 농약의 가수분해 생성물들은 주로 dialkyl phosphate로 확인되었다. Dialkyl phosphate의 확인은 이들 물질이 낮은 증기압과 수용성 및 극성이 크기 때문에 유도체화 하지 않고는 GC분석이 어렵기 때문에 tetrabutylammonium hydroxide(TBAH)로 butylation시켜서 확인할 수 있었다.

국문요약

Phosphamidon의 가수분해속도상수는 25°C, pH 4, 7 및 9에서 각각 0.0020, 0.0022 및 0.0049이었고, 40°C에서 각각 0.0040, 0.0050 및 0.0150으로 측정되었다. 같은 pH에서 온도가 높을수록 촉진되었으며, pH 9의 열기성조건에서는 15°C 상승에 반감기가 약 3배 정도 빨랐다. 또한 같은 온도에서 산성(pH 4)과 중성조건(pH 7)에 비해 열기성조건에서 가수분해반응이 약 2~4배 정도 빨랐다. Profenofos의 가수분해속도상수는 25°C, pH 4, 7 및 9에서 각각

0.0022, 0.0047 및 0.0860이었고, 40°C에서 각각 0.0035, 0.0086 및 0.1245로 측정되었다. Profenofos의 가수분해는 phosphamidon과 마찬가지로 같은 pH에서 온도가 높을수록 촉진되었으며, 같은 온도에서 산성과 중성조건에 비해 염기성조건에서 가수분해반응이 약 15~40배 정도 빨랐고 반감기가 모두 8시간 이내로 가수분해반응이 현저하게 일어났다. Profenofos의 가수분해속도가 phosphamidon보다 빠른 것을 알 수 있었다. 가수분해에 의한 분해산물을 확인하고자 GC/MS분석을 한 결과 phosphamidon의 분해생성물은  $m/z=153$ 의 *O*, *O*-dimethyl phosphate(DMP)와  $m/z=149$ 의 *N*, *N*-diethylchloro acetamide로 추정된다. Profenofos의 분해생성물은  $m/z=208$ 로 4-bromo 2-chloro phenol과  $m/z=240$ 으로 *O*-ethyl *S*-propyl phosphate로 추정된다.

### 참고문헌

1. 김용화, 김균: 화학물질의 환경화학적 시험과 환경독성학적 평가. 화학과 공업의 진보, **30**, 244-255 (1990).
2. Blumhorst, M. R. and Weber, J. B.: Chemical versus microbial degradation of cyanazine and atrazine in soil. *Pestic. Sci.*, **42**, 79 (1994).
3. OECD: Hydrolysis as a function of pH, OECD Guideline 111 (1981).
4. ASTM: Determination of hydrolysis rate constants of organic chemicals in aqueous solution, E 895-83 (1985).
5. OPPTS: Hydrolysis as a function of pH, OPPTS Guideline 835.2110, The Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances (1997).
6. USEPA: Hydrolysis as a function of pH at 25°C, 40 CFR 796.3500 (1997).
7. 환경부: 화학물질의 유해성 심사 등에 관한 규정, 국립환경연구원고시 제 1998-34호, 환경부 (1998).
8. Pereira, W. E. and Hostettler, F. D.: Nonpoint source contamination of the Mississippi river and its tributaries by herbicides. *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 1542 (1993).
9. Burkart, M. R. and Kolpin, D. W.: Hydrologic and land-use factor associated with herbicides and nitrate in near-surface aquifers. *J. Environ. Qual.*, **22**, 646 (1993).
10. 농약공업협회: 99 ' 농약사용지침서. 농약공업협회 (1999).
11. 일본약학회편: 위생시험법주해. 금원출판사 (1986).
12. PAM: Pesticide analytical manual, USFDA (1991).
13. Elizabeth, R. R. and James, N. S.: Gas chromatographic determination of organophosphorus insecticides and their dialkyl phosphate metabolites in liver and kidney samples. *J. Agric. Food. Chem.*, **41**, 416-422 (1993).
14. 北森 成治, 石黒 靖尙, 大野 健治, 鳥羽 峰樹, 田中 義人, 近 紘之: 農藥の水環境における分解に及ぼす物理化學的・生物學的因子の影響. 用水と廢水, **34**, 477-484 (1992).
15. Lacorte, S., Lartiges, S. B., Garrigues, P. and Barcelo, D.: Degradation of organophosphorus pesticides and their transformation products in estuarine water. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 431-438 (1995).
16. Bhushan, R., Thapar, S. and Mathur, R. P.: Accumulation pattern of pesticides in tropical fresh waters. *Biomedical chromatography*, **11**, 143-150 (1997).
17. 김종향, 하대식: 몇 종류의 물에서 pH 변화에 의한 유기인계 살충제의 분해과정에 관한 고찰. 한국식품위생안전성학회지, **9**, 185-189 (1994).
18. 김균, 김정환, 이성규, 김용화: 농약의 물리화학적 특성연구; (I) Captafol의 수용성, 가수분해, 증기압, 옥탄올/물 분배계수. 한국농화학회지, **40**, 71-75 (1997).
19. 김균, 김정환, 김용화: 농약의 물리화학적 특성연구; (II) Flupyrzofos의 수용성, 가수분해, 증기압, 옥탄올/물 분배계수. 한국농화학회지, **40**, 76-79 (1997).
20. 성낙도, 유성재, 최경섭, 권기성: 살충제 buprofezin의 가수분해반응 메카니즘. 한국농약과학회지, **2**, 46-52 (1998).
21. 박병준, 최주현, 이병무, 임건재, 김찬섭, 박경훈: 몇가지 수증환경요인에 의한 iprobenfos, isoprothiolane 및 diazinon의 분해속도. 한국농약과학회지, **2**, 39-44 (1998).