

Benzoylphenylurea 계 살충제 Bistrifluron의 물리화학적 특성

김 균* · 장희라 · 양규완¹⁾ · 정봉진¹⁾ · 김용화

한국화학연구원 부설 안전성평가연구소, ¹⁾동부한농 기술연구소
(2007년 4월 28일 접수, 2007년 6월 30일 수리)

Physicochemical Properties of Bistrifluron, Benzoylphenylurea Insecticide

Kyun Kim*, Hee-Ra Chang, Kyu-Wan Yang¹⁾, Bong-Jin Jeong¹⁾, and Yong-Hwa Kim (Analytical Research Center, Korea Institute of Toxicology, 100 Jangdong, Yuseong, Daejeon, 305-343 Korea, ¹⁾Dongbu Hannong Chemicals Co. Ltd., 103-2, Moonji-dong, Daeduck Science Town, Daejeon, 305-708, Korea)

ABSTRACT: Several physicochemical properties including water solubility, vapor pressure, and hydrolysis of bistrifluron, benzoylphenylurea insecticide developed in Korea, were measured based on OECD guidelines for testing of chemicals and Toxic Substances Control Act Test guidelines. Water solubility was low showing 30 µg/l at 25°C and in hydrolysis study, half-life at 20°C was 10.9 days (pH 9.0) and was stable in pH 7.0 solution. At 40°C hydrolysis rate was 20.6 days (pH 7.0) and 1.5 days (pH 9.0). The vapor pressure of bistrifluron was not obtained from vapor pressure experiments at 25°C because the bistrifluron was not detected. Therefore, the vapor pressure was determined to be $\leq 2.05 \times 10^{-8}$ torr which was calculated to apply the detection limit (50 ng) of bistrifluron. And this value suggests it would not give environmental contamination by volatilization.

Key Words: Bistrifluron, Water solubility, Hydrolysis, Vapor pressure, US EPA, OECD guidelines

서 론

사람에게 해가 되는 생물을 화학적으로 제어함에 있어 화학 물질이 환경내로 유입되었을 때 인체 및 여타 관리대상 생물에 독성을 나타낼 만한 일정량이 그 생물체에 노출되어야 한다. 화학물질이 환경에 유입된 직후부터 생물체에 도달하기까지의 경로와 노출된 화학물질이 생체 내에서 독작용을 일으키게 되기까지의 경로를 추적하는 것이 환경화학적 접근 방법이 될 것이다. 국내에서 이러한 연구는 주로 농약에 대하여 수행되어 왔고 작물체에서의 잔류연구, 방사성 동위원소를 이용한 작물체에서의 동태연구, 환경시료에서의 잔류연구 등이 주류를 이루어 왔다.

이러한 연구는 환경화학적 평가에 필수적 단계이긴 하지만 소요되는 시간과 경비가 적지 않음에도 불구하고 실험조건의 조절에 난점이 있거나 실험물질 조작에 어려움이 있어서 다양한 실제 환경에서의 경로 및 동태를 추정하기에는 제한

점을 가지고 있다. 그러므로 이를 보완할 수 있는 많은 간편한 실험실적인 연구방법들이 시도되었고 화학물질을 평가하는데 이러한 자료들이 미국, 유럽, 일본 등 선진국에서는 필수적으로 요구되고 있는 것이다.

야외 및 모의환경계에서 얻을 수 있는 자료의 제한점은 환경 내에서 일정 화합물의 동태 파악은 가능하지만 그 원인에 대하여는 전혀 해답을 주지 못한다. 원인이나 기작에 의한 의문이 해결되지 않을 때는 그 자료가 화합물 자체 혹은 그 시험 조건 및 방법에 국한된 결론 밖에 도출될 수 없다. 야외 및 모의환경시험에 투입된 노력에 비하여 그 화합물의 환경 내에서의 행적에 관하여는 너무나 제한된 정보만을 우리에게 제공하게 되는 것이다. 따라서 그러한 직접적인 실제시험과 아울러 결과에 도달하게 되는 요인에 대한 기본시험이 필요하게 된다.

환경동태 요인시험은 주로 화학물질의 물리적인 특성을 대표하는 수용성, 증기압, 토양흡착계수 등이 있고, 생물학적인 농축을 대표하는 옥탄올/물 분배계수, 화학적인 변화의 요인인 가수분해, 광분해, 해리상수 등이 있다¹⁾.

본 연구는 이들 요인들 중에 수용성, 증기압, 가수분해 시험을 OECD 및 미국 EPA의 시험지침^{2,3)}에 따라 측정하여 대

*연락처:

Tel: +82-42-860-7494 Fax: +82-42-860-7399
E-mail: kkim@kitox.re.kr

상 시험물질의 환경동태를 예측하고자 하였다.

시험대상물질인 bistrifluron(DBI-3204, Fig. 1)은 동부한농에서 개발한 benzoylphenylurea 계통의 IGR(Insect Growth Regulators) 살충제로서 2006년 국내에 등록되었다. 이 농약은 whitefly larve와 lepidopterous insect pests(*Spodoptera exigua*(Noctuidae), *Plutella xylostella*(Yponomeutidae), *Stathmopoda masinissa*(Sathmopodidae), *Phyllonorycter ringoniella*(Gracilariidae))에 대한 방제효과가 우수한 살충제로서⁴⁾ 본 연구를 통하여 bistrifluron의 물리화학적 특성을 최초로 규명하고자 하였다.

재료 및 방법

재료 및 시약

Bistrifluron(순도 95% 이상) 표준품은 동부한농에서 분양 받아 사용하였으며, 각 시험에 사용한 시약 및 재료는 다음과 같았다.

- Methanol, Hexane, Acetone, Methylene Chloride, Acetonitrile, Ethyl acetate, water: HPLC grade, Burdick & Jackson, USA
- Sodium chloride, Potassium biphthalate, Sodium sulfate anhydrous: Kanto Chem. Co., Japan
- Sodium hydroxide: GR grade, Junsei, Japan
- Monopotassium phosphate, Potassium chloride: GR grade, Showa, Japan
- Boric acid: Merck, 99.8%
- Quartz sand(15~20 mesh): Junsei, Japan
- Chromosorb W: AW 60~80mesh
- XAD-2 resin: Supelco, 200/400 mg resin tube

기기 및 조건

수용성 측정을 위한 bistrifluron의 도포를 위하여 rotary evaporator(Fisher Sci. Co.)를 사용하였고, 수용성과 증기압 측정을 위한 온도조절은 항온수조(Forma Sci. Inc., Marietta, OH, Model 2905)를 사용하였으며, 수용성은 $25\pm 0.5^\circ\text{C}$, 증기압은 $25\pm 0.1^\circ\text{C}$ 에서 측정하였다. 가수분해 측정을 위한 온도조절은 BOD incubator(Vision Scientific Co., 국산)를 사용

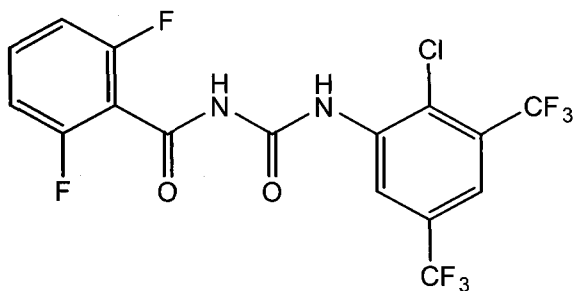


Fig. 1. Chemical structure of bistrifluron.

하였다. Bistrifluron의 분석은 HPLC를 사용하였으며, 분석조건은 다음과 같았다.

- o HPLC: Thermo Separation Products(tsp), HP1100 G1311A Pump; Spectra System P4000, HP Quaternary Pump
- Detector; Spectra System UV 3000, G1315A, DAD
- Column: Waters μ -Bondapak C-18, Phenomenex, Luna 5 μ , C-18 column
- Mobile phase: Methanol/water(90/10, 75/25, v/v)
- Flow rate: 1.0 ml/min
- Wavelength: 245 nm
- Injection volume: 20 μ l

실험방법

수용성 측정

수용성 측정은 OECD 방법²⁾에 준하여 column elution method를 이용하였고 순환속도와 대상물질의 흡착을 최소화하기 위하여 2 mm의 teflon관을 사용하였다(Fig. 2).

Bistrifluron 0.6 g을 60 ml acetone에 녹인 후 김 등의 방법⁵⁻⁷⁾에 따라 6 g의 chromosorb W(60/80 mesh)에 감압농축기를 사용하여 도포하였다. 도포된 충전제 약 0.7 g을 6개의 microcolumn에 각각 충전한 후 2시간 동안 중류수를 흘려주어(25 ml/hr) 불순물을 제거한 후, 수용성 시험을 실시하였다. 시험온도는 $25\pm 0.5^\circ\text{C}$, 유속은 25 ml/hr 이하였고, 시료채취

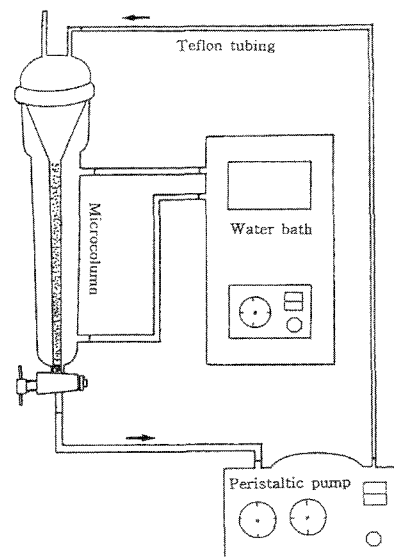


Fig. 2. Apparatus arrangement for the determination of solubility in water²⁾.

는 18, 24, 48, 72, 96, 120, 144시간 간격으로 하였다. 물에서의 추출효율을 확인하기 위해 회수율 시험을 수행하였고, 시료의 추출은 10 ml의 시료에 8 ml의 n-hexane을 첨가한 후, 진탕기로 10분간 추출(250 rpm)하였고, 상기의 과정을 2회 반복하여 수행한 후, 추출액을 모아 질소개스로 n-hexane을 완전히 제거한 뒤 methanol 1 ml로 정용하여 HPLC로 분석하였다.

가수분해 측정

가수분해 실험은 OECD 시험방법²⁾에 따라 수행하였고, 미국 EPA 및 김 등의 방법^{3,5,6)}을 참고하였다. 가수분해 시험에 사용한 모든 용기는 멸균하여 사용하였고, 증류수와 완충용액은 0.22 µm cellulose acetate filter system을 통과시켜 사용하였다. 광에 의한 영향을 배제하기 위하여 알루미늄 호일로 시험용기를 씌운 상태에서 시험하였고, 산소의 영향을 배제하기 위해 시험용액을 질소개스로 5분간 purge한 후 시험을 수행하였다. 물 층에서의 회수율을 측정하기 위하여 물 30 ml에 0.4 ppm 농도의 bistrifluron 용액 1 ml 처리한 후 methylene chloride 15 ml를 가하고 10분간 rotary-shaker로 추출하였다. 이 과정을 2회 반복하고, 다시 10 ml를 첨가하여 총 3회 반복 추출하였다. 추출액을 모아 감압농축하고 최종 부피를 1 ml로 하여 HPLC로 정량 분석하였다.

가수분해 예비시험은 50°C에서 pH 4.0, 7.0, 9.0의 완충용액에서 5일간 수행하였다. 시료의 처리는 50 ml 용량의 screw cap tube에 15 µg/l로 조제된 시험용액을 넣고 알루미늄 호일로 씌운 후 50°C incubator에 넣고 0일과 5일차 2회에 걸쳐 시료를 채취하여 회수율실험과 동일한 방법으로 추출, 분석하였다.

가수분해 본시험은 3개의 서로 다른 pH 조건(pH 4.0, 7.0, 9.0)과 2개의 서로 다른 온도(20°C, 40°C)에서 수행하였다. 시험용액의 조제는 bistrifluron 수용해도의 반 이하인 15 µg/l로 조제하였고, 시험물질이 물에 쉽게 용해되지 않아 소량의 acetonitrile(전체의 0.3% 농도)을 사용하여 시험용액을 조제하였다.

시료의 처리는 50 ml 용량의 screw cap tube에 15 µg/l로 조제된 시험물질을 처리하고 알루미늄 호일로 씌운 후 20°C와 40°C의 incubator에 넣고 일정한 시간 간격으로 pH 별로 3개씩 채취하여 회수율실험과 동일한 방법으로 시료를 추출하여 HPLC로 정량 분석하였다.

증기압 측정

증기압 측정은 OECD 방법²⁾에 따라 수행하였고, 김 등의 방법^{5,7)}을 참고하였다(Fig. 3).

포집제인 XAD-2 resin에서의 추출효율 측정을 위하여 메탄올에 녹인 시험물질(10 mg/l, 100 µl)을 XAD-2 resin에 첨가한 후 10 ml ethyl acetate로 진탕기에서 1시간 추출(100 rpm)하였고, 상기의 과정을 2회 반복하였다. 추출액을 모아 감압농축 후 1.0 ml methanol로 정용하여 HPLC로 정량하였다.

포집효율 측정을 위하여 U-tube에 메탄올에 녹인 시험물질(100 mg/l, 1.0 ml)을 넣고, sand bath(135~145°C)에서 질소개스(유속: 1 l/min)를 3시간 동안 흘려보내면서 XAD-2 resin tube에 포집하였다. U-tube의 잔류량 및 XAD-2 resin tube(회수량)를 상, 하층으로 분리한 후 추출효율시험과 동일한 방법으로 추출, 정량분석하였다. 증기압측정은 bistrifluron 0.6 g을 100 g의 석영사에 도포 후 측정장치에 일정량의 석영사(A)와 포집제인 XAD-2 resin tube(B)를 장치한 후, 수욕조 상에서 25±0.1°C로 유지하면서, 질소개스의 유량은 9.9±0.3 ml/min의 조건으로 7일간 XAD-2 resin tube에 포집하였다. XAD-2 resin tube(회수량)를 상, 하층으로 분리한 후, 추출효율시험과 동일한 방법으로 추출, 정량분석하였다.

결과 및 고찰

회수율

수용성 측정을 위한 회수율은 16 µg/l에서 111±7%였고, 가수분해 측정을 위한 회수율도 116±3.6%였다. 증기압 측정을 위한 회수율은 102±3%였다(Table 1).

수용성

수용성 측정결과 시험온도는 25°C로 변화가 없었으며, 유

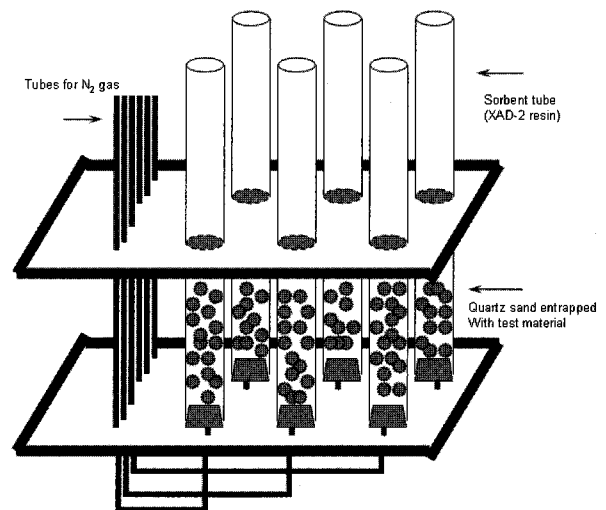


Fig. 3. Apparatus for the determination of vapor pressure by gas saturation method²⁾.

Table 1. Recovery of bistrifluron from relevant test trials

| Test trial | Spiked level (µg) | % Recovery* |
|------------------|------------------------|-------------|
| Water Solubility | 1.6 × 10 ² | 111 ± 7 |
| Hydrolysis | 4 × 10 ⁻¹ | 116 ± 3.6 |
| Vapor Pressure | 9.1 × 10 ⁻¹ | 102 ± 3 |

*average with standard deviation of triplicate determination

속도 22~23 ml/hr로 시험조건을 만족시켰다. 각 시간별 채취한 시험물질을 정량한 결과 bistrifluron의 수증농도는 18, 24시간에서는 다소 높은 수준을 보였으나, 48시간 이후에는 평형상태에 도달하여 연속된 5개 지점(48, 72, 96, 120, 144시간)에서의 평균농도인 30 ± 4 ppb를 bistrifluron의 수용해도로 결정하였다(Table 2). 초기 농도가 다소 높게 나온 이유는 Chromosorb W에 흡착된 bistrifluron이 물에 용해되어 나온 것이 아니라 표면에 약하게 흡착된 시험물질이 용출된 결과라고 판단되었다.

가수분해

예비시험 결과 bistrifluron은 산성조건에서는 가수분해에 대해 안정한 화합물로 판정하여 더 이상의 시험을 수행하지 않았으며, 20°C와 40°C의 pH 7.0과 9.0 조건에서 본 시험을 수행하였다. 시험결과(Table 3) bistrifluron의 가수분해 반감기($t_{1/2}$)는 20°C pH 7.0 조건에서는 전혀 분해가 안되었고, pH 9.0에서는 10.9일이었다. 40°C pH 7.0 조건에서는 20.6일, pH 9.0에서는 1.5일이었다. 이와 같은 결과로 볼 때 bistrifluron은 알칼리 조건에서는 가수분해가 빠르게 진행되나 산성 및 중성조건에서는 가수분해 속도가 빠르지 않은 물질로 판단된다. 이와 같이 산성 및 중성조건에서 가수분해가 일어나지 않는 이유로는 대상 시험물질의 구조상 amide group(-N-C(=O)-C-

과 urea group(-N-C(=O)-N-)을 포함하고 있기 때문인 것으로 판단된다. Amide group과 urea group을 포함한 화합물의 가수분해 반감기는 1년 이상으로 보고된바 있다⁸⁾.

증기압

Bistrifluron의 증기압 측정을 위한 포집효율시험 결과(Table 4) 하단부의 XAD-2 resin층에서는 $64.0 \sim 88.4 \mu\text{g}$, 상단부의 XAD-2 resin층에서는 bistrifluron이 검출되지 않았다. 회수율은 $94 \pm 11\%$ 로 대부분이 XAD-2 resin에 흡착되었으며, 상단부의 XAD-2 resin층에서는 bistrifluron이 검출되지 않았다.

Bistrifluron의 증기압 측정은 예비시험 결과 2.43×10^{-5} torr 이하의 낮은 값으로 계산되어 검출이 가능할 것으로 예상되는 25°C 조건에서 9.9 ± 0.3 ml/min의 flow rate로 실험하였다. 실험 결과(Table 5) bistrifluron이 상, 하단부의 XAD-2 resin층 모두 검출되지 않았으며, bistrifluron의 검출한계(50 ng)를 적용하여 계산한 $\leq 2.05 \times 10^{-8}$ torr를 bistrifluron의 증기압으로 결정하였다. 이와 같은 bistrifluron의 증기압을 볼 때 이 물질은 국내에서 훈증제로 많이 사용하고 있는 DDVP의 증기압 1.58×10^{-2} torr⁹⁾ 보다 10^6 배 정도 증기압이 낮고, 보통의 증기압을 가진 것으로 알려진 diazinon의 증기압 9.0×10^{-5} torr⁹⁾ 보다 10^3 배 증기압이 낮아 휘발에 의해서 환경 중에 영향을 미칠 가능성은 매우 낮을 것으로 사료되었다.

Table 2. Bistrifluron concentration in water after elapsed time of solubilization experiment

| Elapsed hrs | Concentration (ppb)* |
|-------------|----------------------|
| 18 | 81.5 ± 3.5 |
| 24 | 54.0 ± 1.4 |
| 48 | 27.5 ± 0.7 |
| 72 | 26.0 ± 1.4 |
| 96 | 28.5 ± 0.7 |
| 120 | 31.5 ± 4.9 |
| 144 | 36.5 ± 0.7 |

*Mean \pm error of duplicate determination

Table 3. Hydrolysis rate of bistrifluron

| Temp. (°C) | pH* | Rate constant (Kh) | $t_{1/2}$ (day) |
|------------|-----|--------------------|-----------------|
| 20 | 4.0 | ** | > 1 yr |
| | 7.0 | ** | > 1 yr |
| | 9.0 | 0.06329 | 10.9 |
| 40 | 4.0 | ** | > 1 yr |
| | 7.0 | 0.0014 | 20.6 |
| | 9.0 | 0.01877 | 1.5 |

* Buffer mixtures of Clark and Lubs

**Hydrolysis was too slow to calculate

Table 4. Total recovered amount of bistrifluron from XAD-2 resin trapped under sand bath with N₂ gas for three hours

| Added amount (μg) | Recovered amount (μg) | | | % Recovery ^{b)} |
|--------------------------------|------------------------------------|------------|------------------|--------------------------|
| | Residue | XAD-2 tube | | |
| | | Upper | Lower | |
| | 14.9 | 77.4 | ND ^{a)} | |
| 96.3 | 11.8 | 88.4 | ND | 94 \pm 11 |
| | 15.1 | 64.0 | ND | |

^{a)}ND: ≤ 50 ng

^{b)}average with standard deviation of triplicate determination

Table 5. Vapor pressure of bistrifluron calculated from the trapped amount in XAD-2 resin with 10 ml/min flow rate condition of N₂ gas during 7 days experiment

| Flow rates of N ₂ gas | Trapped amount (ng) | | | V.P. ^{b)} ($\times 10^{-8}$ torr) |
|----------------------------------|---------------------|-------|-------|---|
| | XAD-2 tube | | | |
| | Upper | Lower | total | |
| 9.5 | ND ^{a)} | ND | ND | ≤ 2.12 |
| 9.9 | ND | ND | ND | ≤ 2.05 |
| 10.2 | ND | ND | ND | ≤ 1.98 |

^{a)}ND: ≤ 50 ng

^{b)}This values were calculated by ND (≤ 50 ng)

결 론

이상의 실험을 통하여 국내개발 농약인 bistrifluron의 물리화학적 특성을 측정하여 국내외 등록을 위한 자료를 확보하였고, 이 물질의 물리화학적 특성을 고려해 보면 bistrifluron이 환경 중에 노출되어도 증기압이 낮아 휘발로 인한 오염가능성은 매우 낮을 것으로 예측된다. 또한 수중에서의 가수분해도 알칼리 조건에서만 빠른 분해를 보이고 산, 중성조건에서는 가수분해 속도가 빠르지 않은 물질로 수계노출시 수중생물에 대한 급성독성적인 영향도 있을 것으로 예상되나 bistrifluron의 생태독성 자료와의 정밀한 비교, 검토가 필요할 것으로 판단된다.

이들 자료들은 bistrifluron의 환경 중 동태 및 노출농도 예측에 있어서 기본자료로 활용될 수 있으며, bistrifluron의 초기위해성 평가시 환경 중 노출농도를 예측할 수 있는 중요한 자료로 활용 가능할 것이다.

요 약

국내에서 합성, 개발된 유기인계 살충제인 bistrifluron의 물리화학적 특성으로 수용성, 가수분해, 증기압을 미국 EPA와 OECD 방법에 준하여 측정하였다. 수용성은 25℃에서 30 ppb로 낮았고 가수분해 반감기는 20℃에서 10.9일(pH 9.0)이었고 pH 7.0 조건에서는 전혀 분해가 안되었으며, 40℃에서는 20.6일(pH 7.0), 1.5일(pH 9.0)이었다. 상온(25℃)에서의 증기압 측정은 시험기간 중 bistrifluron이 검출되지 않아 bistrifluron의 검출한계(50 ng)를 적용하여 계산한 $\leq 2.05 \times 10^{-8}$ torr를 bistrifluron의 증기압으로 결정하였다. 이 수치를 보면 bistrifluron은 휘발에 의하여 환경에 영향을 미칠 가능성이 낮을 것으로 판단된다.

참고문헌

1. 김용화, 김균 (1990) 화학물질의 환경화학적 시험과 환경독성학적 평가, *화학공업의 진보*, 30(4), 244-245.
2. OECD (1996) OECD guidelines for testing of chemicals, Paris.
3. U.S. EPA (1985) Toxic Substances Control Act Test Guidelines: Final Rules, Federal Register. 50(188).
4. 정봉진, 김태준 (2007) New agrochemical development: Korea's perspective, 한국농약과학회 10주년 기념 국제 symposium 자료집, 73-90.
5. 김균, 김정환, 이성규, 김용화 (1997) 농약의 물리화학적 특성연구 (I), Captafol의 수용성, 가수분해, 증기압, 분배계수, *한국농화학회지*, 40(1), 71-75.
6. 김균, 김정환, 이성규, 김용화 (1997) 농약의 물리화학적 특성연구 (II), Flupyrazofos의 수용성, 가수분해, 증기압, 분배계수, *한국농화학회지*, 40(1), 76-79.
7. 김균, 김영배, 김용화, 노정구 (1987) 농약 Chlorothalonil과 Command의 수용성 및 증기압, *한국환경농학회지*, 6(2), 84-93.
8. Donald Mackay, Wan Ying Shiu, Kuo-Ching Ma and Sum Chi Lee (2006) *Handbook of Physical -Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals*, CRC Press, New York, USA.
9. CDS Tomlin (2006) *The Pesticide Manual*, BCPC, Hampshire, UK.
10. 通商産業省 (2003) 化學物質の審査及び製造等の規制に関する法律 (化審法).