

농약 Chlorothalonil 과 Command 의 수용성 및 증기압

김 균·김 영 배·김 용 화·노 정 구*

(1987. 11. 10 접수)

Water Solubilities and Vapor Pressures of Chlorothalonil and Command

Kyun Kim, Yong Bae Kim, Yong Hwa Kim and Jung Koo Roh*

Abstract

The water solubilities and vapor pressures of chlorothalonil and Command were measured following the guidelines of the U.S. EPA and OECD.

Water solubility of the two compounds is consistent with respective values in the literature. However, the vapor pressures of Chlorothalonil and Command were 5,000 times (2×10^{-7} torr at 25°C) and 100 times (1×10^{-6} torr at 45°C) lower than the literature values, respectively. Courteous use of the vapor pressure values in the handbooks is suggested.

With this study, experimental difficulties involved were recognized. Based on the low vapor pressure of Command, the cause of the accidental bleach of non-target plants in the United States might not be attributed to the volatilization of Command, but to the drift during the application of the herbicide.

These approaches will be utilized to predict the environmental fate of new chemicals under development, to screen the potential environmental pollutants among chemicals already in use, and to assess measures to minimize the hazards.

I. 서 론

화학물질이 환경내에 유입되었을 때 대기, 수계, 동식물계, 토양계로 이행되는데 이를 지배하는 그 화학물질의 기본적인 이화학적 특성으로서는 수용성, 증기압, 옥타놀-물 분배계수, 토양흡착계수 등을 들 수 있다.

이러한 특성들을 측정하는 방법은 그 수치가 커서

정량이 용이할 때에는 거의 문제가 없다. 그러나 환경에서 문제를 일으켰던 대부분의 화학물질들은 그 수치가 작아서 종래에 사용하던 방법으로는 정확한 자료를 얻기가 힘들게 되므로 새로운 방법과 기구들이 개발되고 있다.

예를 들면 손쉽게 느껴지는 수용성의 경우, 일정량의 화학물질을 칭량하여 일정량의 물에 넣고 흔들어서 녹지 않고 남은 양을 측정한다든지 물에 녹은 양을 측정하면 되는 것으로 짐작되지만 이것은 10ppm 이상의

* 한국 화학연구소 안전성 연구센터(Toxicology Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daedeogdanji, Daejeon, Chungnam)

수용성을 측정할 경우에 적용이 가능하고 그 이하에서는 다른 방법인 column elution method를 사용해야 한다.²⁾ 증기압의 경우도 0.75 torr 이상의 경우는 isoteniscope를 사용하지만 그 이하에서는 gas saturation method나 effusion method를 사용하는 것이 정확한 것으로 알려지고 있다.^{1,2)}

문제는 인간이 사용해 온 화학물질 중에서 환경오염 물질로 알려진 것은 대부분이 낮은 수용성과 증기압을 가지고 있어서 특수한 기구 및 방법을 사용하여야 한다는 점이다.

이에 따라 상당한 주의를 기울여서 실험을 수행하여야만 신뢰할 만한 자료를 얻을 수가 있다.

이러한 특성들의 측정 및 환경에의 응용 연구는 국내에서는 아직 없는 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서는 이미 많은 연구자에 의하여 알려진 화학물질과 현재 관심이 되고 있는 두가지 농약을 선정하였고 이에 대한 이화학적 특성치를 측정하였던 바 문헌치와의 흥미있는 차이점을 발견하였으므로 이에 보고하고자 한다.

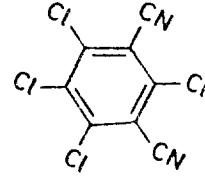
II. 재료 및 방법

1. 대상 농약의 선정

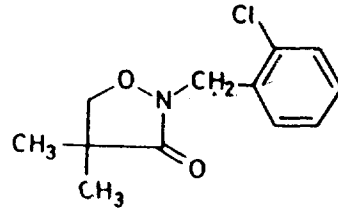
현재 국내에서 사용되는 200여종의 농약 중 대전지역에서 여름에도 사용될 뿐 아니라 겨울철 시설재배에 빈번히 사용되는 농약을 조사한 결과 Table 1과 같은 결과를 얻었다. 그리고 이들에 대한 제반사항(휘발성, 법적규제, 독성학적 및 분석가능성등)을 고려해 본 바 휘발에 의한 오염의 가능성이 높은 제초제인 chlorothalonil이 선정되었다.

Chlorothalonil은 rat를 이용한 동물실험에서 발암 물질로 판명되었을 뿐 아니라,³⁾ 문헌치에 따른 계산에 의한 Henry's law constant로 볼 때 수중에서의 휘발성이나 건조한 상태에서의 휘발성이 diazinon보다는 월등히 높아야만 되는 것으로 나와 있으나 U-tube를 이용한 간이 실험장치에서 살포액으로부터 공기로 확산되는 chlorothalonil의 양은 1/10에 불과한 것으로 나타나 이제까지의 문헌치에 분계가 있는 것으로 판단되어 그 정확한 자료를 알아보는 것은 흥미있는 일이라 생각되었기 때문이다.

미국 FMC가 1983년에 개발한 제초제 Command가 휘발, 혹은 비산에 의한 주위작물(non-target crops)에 미친 역효과는 이해하기가 힘들다.⁴⁾ 즉 하나의 제품이 개발되어 시장에 나올때는 필히 그 제품의 환경오염의 가능성을 자체 평가는 물론 그 등록 업무 부서에서 평가되어 졌으리라 생각되는데 이러한 사고가 발생하였



Chlorothalonil(tetrachloroisophthalonitrile)



(2-(2-chlorobenzyl)-4,4-dimethyl-1,2-oxazolidin-3-one)

Fig. 1. Structures and chemical names of selected pesticides

다는 것은 의외의 사건이라 생각된다. 따라서 이 화학물질이 국내에서 개발되었다고 가정할 때 환경오염 평가를 하는 방법을 적용하여 그 원인의 찾아낸다는 것은 앞으로의 응용면에서 크나큰 이점이 될 것이라고 생각되었다.

본 연구가 시작될 당시에는 문헌상에서 Command 자체의 물리화학적 성질이 알려져 있지 않았으므로 미지의 특성을 찾으려는 의도였으나 최근에 발간된 자료⁵⁾에서 그 특성치가 알려지므로서 본 연구결과와 비교해 볼 수 있게 되었다.

본 연구실에서의 실험 신뢰도를 검사하는 표준물질로서 수용성은 diazinon, 증기압은 hexachlorobenzene이 선정되었는데 이는 문헌치가 잘 나와 있고 분석이 용이한 때문이었다.

선정된 상기 두가지 화합물의 구조식은 Figure 1과 같다.

2. 시 약

사용된 살충제 diazinon은 분석용 시약으로서 U.S. EPA(Research Triangle Park, NC)에서 공급받았으며 정제없이 그대로 사용하였다. 명시된 순도는 99.4%(Lot No. E 507)이었다. 제초제 Command는 본 화학

Table 1. Criteria for selecting chemicals

Pesticides ^a	Usage in greenhouse ^b	Henry's law const. ^c	Regulation in U.S.A. ^d	Toxicological significance ^e	Analytical feasibility ^e
Insecticides			(TLV;mg/m)		(by G.C.)
DDVP	13	1.2×10^{-6}	1	Teratogen	Cl ₂ , P ₁
Endosulfan	3	— ^f	0.1	non-carcinogen (NCI)	Cl ₆ , S ₁
Demeton-S-methyl	3	2.32×10^{-8}	—	—	B ₂ , P ₁
Deltamethrin	3	1.5×10^{-7}	—	—	Br ₂ , N ₁
Diazinon	3	3.38×10^{-6}	0.1	non-carcinogen	N ₂ , P ₁ , S ₁
Fungicides					
Mancozeb	9	—	—	Teratogen(ETU)	S ₃ , N ₂
Procymidone	7	2.33×10^{-5}	—	—	Cl ₂ , N ₁
Thiophanate	5	—	—	—	N ₄ , S ₂
Chlorothalonil	5	2.03×10^{-3}	—	Carcinogen(NCI)	Cl ₄ , N ₂
Propineb	3	—	—	Teratogen	S ₃ , N ₂

- a. Top 5 insecticides and fungicides frequently recommended for three main crops(Chinese cabbage, cucumber, and strawberry) grown in greenhouses by 10 pesticide retailers in Daejeon area.
- b. Number of total recommendation for the three main crops.
- c. Henry's law constant = $\frac{\text{torr(vapor pressure)}}{\text{ppm(water sol.)}}$ is an indicator for volatilization of a chemical in air-water interphase. Ref. 6.
- d. Ref. 3.
- e. Aiming at the analysis of submicrogram level by utilizing electron capture, thermionic, or flame photometric detectors.
- f. Data are not available.

연구소 유기 1 부 제 1 연구실에서 합성 분리한 것을 분양받아 사용하였는데 GC-FID 에 의한 순도는 98%였다. 살균제 chlorothalonil 은 본 연구소 화학공학 연구부 제 2 연구실에서 생산된 technical(97%)을 그대로 사용하였다. 단 수용성 측정을 위하여 사용한 diazinon 은 S 농약에서 분양받은 technical 로서 GC-FID 에 의한 순도는 97%였다. Hexachlorobenzene 은 Aldrich 제 시약(97%)을 정제없이 사용하였다. 수용성 측정에 사용한 증류수는 1 차 증류수를 초자로 된 증류장치에서 제차 증류한 후 갈색병에 넣어 상온에서 저장하면서 실험에 제공하였다.

중기압측정을 위하여 사용한 XAD-4 수지는 Rohm & Haas(Philadelphia, PA)제였고 사용하기 전에 0.1N HCl, 0.1N NaOH, 증류수 약 3 배량으로 차례로 12 시간씩 세척한 후 Soxhlet 장치에서 메타놀, 에칠아세테이트 그리고 에테르로 하루씩 세척하였다. 마지막으로 활성탄과 정제된 XAD-4 를 통과시킨 깨끗한 공기로부터 에테르를 날려 보낸 뒤 갈색병에 넣어 저장하면서 실험에 사용하였다.

사용한 용매 에칠아세테이트는 Shinyo Chem. Co

(일본)의 GR(special grade)였고, 헥산은 일급품을 초자로 된 증류장치에서 증류하여 사용하였다. 그의 톨루엔, 에테르, 디클로로메탄, 아세톤, 아세토니트릴, 에타놀 등은 1 급 및 특급시약을 사용하였으나 분석하려는 화합물에 방해를 주지는 않았다.

HPLC 용으로 사용한 용매 메타놀과 아세토니트릴은 Merck Co. 제를 Whatman membrane filter(0.5 μ)로 필터한 뒤 사용하였다. 무수황산소다는 Duk San Pharmaceutical Co.(일본)제를 그대로 사용하였다.

3. 기기 및 조건

1) 수용성 측정

가. Flask method

OECD 방법¹⁾에 준하여 Figure 2 와 같은 용량병을 이용하였고, Pasteur pipet 과 glass fiber filter 를 이용한 기구를 사용하여 포화용액을 취하였다. 이 때 사용한 glass fiber filter 는 Reeve Angel 934AH 였다.

나. Column elution method

OECD 방법¹⁾에 준 하였다. 다만 유출 속도를 조절하기 위하여 0.5mm 짜리 모세관을 사용하였다. Micro

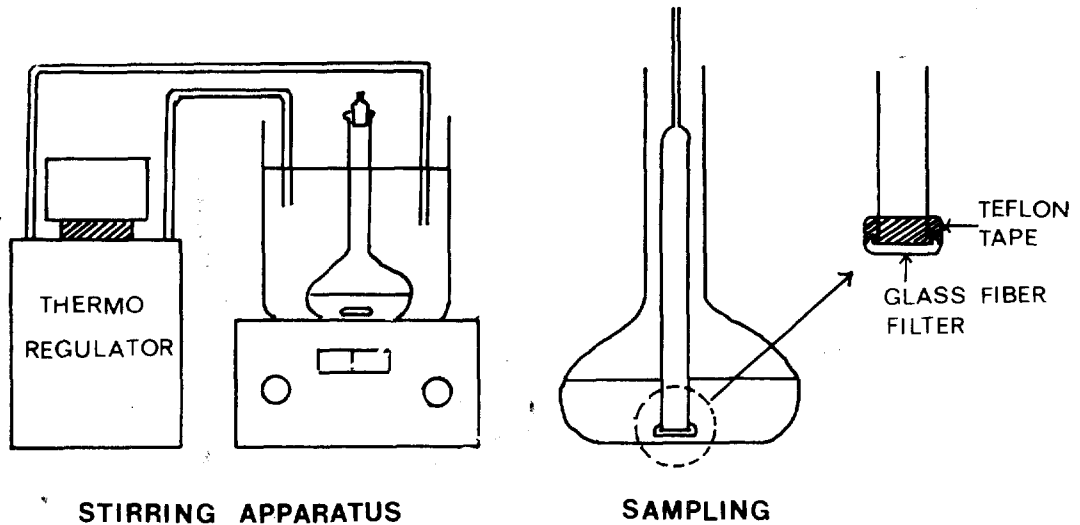


Fig. 2. Apparatus for water solubility(flask method)

column에 충전한 충전제는 Chromosorb W/AW(60~80 mesh)로서 국내 Dong Myung Sci. Co. 제품이었다. 도포하기 위해서는 rotary evaporator(Fisher Sci. Co.)를 사용하였다.

2) 증기압 측정(Gas saturation method)

U.S. EPA²⁷⁾ 및 OECD 방법¹³⁾에 준하되 온도조절이 공기 중이 아니라 수욕(water-bath)속에서 행하는 Ferreira와 Seiber의 방법¹³⁾에 따라 제작한 장치를 이용하였다.

3) 온도 조절

수용성 및 증기압 측정을 위해서는 항온수조(Forma Sci. Inc., Marietta, OH, model 2095)로서 온도차이가 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 로 유지되게 하였다. 이로써 온도차이에 의한 측정치의 편이를 최소화 하였다.

4) 분석 기기

가. 개스크로마토그래프

Varian사 모델 3700을 사용하였으며 분석조건은 다음과 같았다.

검출기 : TSD(diazinon 분석) 및 ECD(Command, chlorothalonil, hexachlorobenzene 분석)

칼럼 : 12m BP-1 fused silica capillary(0.25mm I.D.)

온도 : 칼럼 ; 220°C (Command 및 diazinon 분석)

200°C (chlorothalonil 분석)

180°C (hexachlorobenzene 분석)

주입기 ; 250°C

검출기 ; 250°C

담체개스 : N_2 ; 30ml/min

H_2 ; 4ml/min(TSD)

air ; 175ml/min(TSD)

Split ratio, 1 : 18

나. HPLC

JASCO사 Familic-300s pump를 사용하였다.

분석조건은 다음과 같다.

칼럼 : Micropak MCH-5(4mm I.D.×15cm)

이동상 : 메타놀/아세토니트릴/물(64 : 9 : 27)

유속 : 1.0ml/min

검출기 : UV 214nm, 0.4 AUFS

차트속도 : 0.5cm/min

다. Spectrophotometer

Shimatzu(일본)사의 Model UV-265 spectrophotometer를 사용하였다.

4. 실험 방법

1) 수용성 측정

가. Flask method

세 화합물 중 Command는 flask method로 수용성을 측정하였다. 0.1g의 Command를 50ml volumetric flask에 넣고 증류수 20ml를 가하였다. 25°C 에서 magnetic stirrer를 작동시켰다. 이때 회전수는 약 20rpm으로 하여 과회전에 의한 유탁액 형성이 억제되도록 하였다.

1일 및 2일에 시료를 채취하여 $5\mu\text{l}$ 를 직접 HPLC로 분석하였다. HPLC용 표준용액은 에칠아세테이트에 녹인 100ppm용액을 증류수로 희석하여 2, 5, 10, 20ppm으로 만들었다.

나. Column elution method

0.3g의 화합물을 3.0g의 Chromosorb W에 도포

(coating)하였다. 대상 화합물이 액체 상태인 경우는 Chromosorb W에 직접 떨어뜨려서 round bottom flask에서 도포하였다. 도포하는 시간은 액체 상태일 때는 감압없이 2시간 소요되었고 고체일 경우는 소량(0.5 ml)의 acetone에 녹여 약한 감압하에서 3시간 소요되었다.

도포된 충전제는 0.68g을 과량의 증류수가 든 비커에서 기포를 제거한 뒤 이미 증류수로 채워진 micro-column에 부어서 수중에서 자유낙하되어 충전되도록 하였다. 콕크를 조절하면서 유속이 25ml/hr 이하 되도록 하여 10ml씩 시험관에 받았다. Diazinon과 chlorothalonil의 정량을 위해서는 2ml씩을 취하여 n-hexane 2ml로서 15ml 용량의 cap 달린 시험관에서 Vortex로 1분간 진탕하여 추출한 뒤 Pasteur pipet으로 상층을 취하여 무수황산소다가 채워진 깔때기를 통과시켰다. 다시 2ml씩으로 2회 추출하는 과정을 반복하여 유출액을 모아서 질소개스를 통과하면서 hexane을 날려 보냈다. 1ml의 에칠아세테이트로 채우고 이를 개스크로마토그래프 시료로 하였다.

2) 증기압 측정

도포하는 화합물은 0.6g을 취하여 250ml round bottom flask 내에서 50ml의 acetone에 녹인 후 100g의 석영사(quartz sand)를 가한다. 감압하에서 3시간동안 rotary evaporator에서 용매를 날려 보냈다. 일정량으로 장치의 하부에 있는 관에 채운다. 상부의 관(tube)에는 아래쪽에 glass wool을 넣고 3g의 XAD-4를 채운다. 상·하부의 관을 연결한 뒤 일정량의 질소개스를 흘려 보낸다. 정량이 될만한 시간만큼 질소개스를 흘려 보낸 후 상층의 흡착관을 분리하여 XAD-4를 20ml로 씻어내어 갈색병(9cm×3.2cm(I.D.))에 옮긴 후 회전식 진탕기(rotary shaker : Lab-line Instruments Inc., Mellose park, IL, model 13520)를 사용하여 200 rpm에서 1시간 진탕하였다.

추출액을 10g의 무수황산소다가 채워진 깔때기를 통하여 감압농축용 플라스크에 받았다. 다시 10ml의 에칠아세테이트를 XAD-4에 넣어 1시간 진탕한 후 깔때기에 붓고 이러한 과정을 1회 더 반복하였다. 이것을 5ml 이하로 감압농축하고 10ml 혹은 25ml 용량

병(volumetric flask)에 채우거나 용매를 질소개스로 완전히 날려보낸 후 1ml로 채워서 개스크로마토그래프 시료로 하였다. 회수율은 Ferreira와 Seiber의 방법에 따라 U-tube와 흡착제로서 XAD-4를 사용하여 측정하였다.

5. 계산 방법

수용성은 개스크로마토그래프에서 검출된 양을 공식된 시료용액에서의 농도로 표시하여 ppm으로 나타내었다.

증기압은 개스크로마토그래프에서 검출된 양으로부터 포집된 전체양을 계산하고,

$$PV=nRT$$

를 이용하여 증기압을 계산하였다.

이때 단위로는

$$P=atm$$

$$V=L$$

$$n=g/mol$$

$$R=0.082 atm-L/K-mol$$

$$T=K$$

를 사용하였다.

III. 결 과

1. 회 수 율

1) 수용성 측정을 위한 회수율

수용성 측정을 위한 회수율은 Table 2와 같았다. 정량을 위하여 Command의 UV-visible spectrum을 조사해 본 바 214nm에서 최대흡수 peak가 존재함을 알아서 그 후의 HPLC 정량은 이 파장에서 수행하였다.

2) 증기압 측정을 위한 회수율

증기압 측정을 위한 XAD-4로부터의 대상농약의 회수율은 Table 3과 같았다. Command와 hexachlorobenzene의 경우는 거의 다 회수되었으나 chlorothalonil의 경우 다소 낮은 회수율을 보여서 74%였다. 종래 많이 사용하던 에칠아세테이트를 추출용매로 사용하였을 때는 38%밖에 회수되지 않아서 좀 더 적합한 용매를 선정해 본 바 톨루엔이 에칠아세이트보다 월등한

Table 2. Recovery of pesticides for water

Chemical	Spiked level	% Recovery ^a	Method of analysis
Diazinon	0.5ppm	89±12	GC-TSD
Command	—	—	directly injected into HPLC
Chlorothalonil	0.5ppm	93±15 ^b	GC-ECD

a. average and one standard deviation of triplicate determination

b. 89±11% and 83±13% with toluene and dichloromethane as solvents, respectively

Table 3. Recovery and trapping efficiency of pesticides for XAD-4 and U-tube

Chemical	Spiked level	Recovery(%)	Trapping efficiency(%) ^a
Hexachlorobenzene	0.1 μ g	89.9 \pm 10.0	86.6 \pm 14.6
Command ^b	1 μ g	98.2 \pm 4.0	96.5 \pm 7.5
Chlorothalonil ^c	0.1 μ g	74.0 \pm 3.7	70.6 \pm 3.7

- a. Amount in resin divided by the difference between the amount spiked to the U-tube and the amount remaining in the U-tube
- b. Extraction solvent was ethyl acetate
- c. Extraction solvent was toluene

Table 4. Concentration(ppm) changes of diazinon by flow rates

Eluate fraction	flow rate(ml/min)		AV. \pm S.D.
	0.33	0.17	
1	43.5	49.5	
2	47.5	44.5	
3	51.5	45.5	
4	38.5	45.5	
5	43.5	41.5	
AV. \pm S.D.	44.9 \pm 4.9	45.3 \pm 2.9	45.1 \pm 3.8

Table 5. Concentration(ppm) changes of chlorothalonil in water by flow rates

Eluate fraction	flow rate(ml/min)		AV. \pm S.D.
	0.33	0.17	
1	0.35	0.52	
2	0.53	0.49	
3	0.60	0.56	
4	0.57	0.54	
5	0.68	0.51	
6	0.65	0.49	
7	0.62	0.47	
8	0.64	0.50	
9	0.63	0.53	
10	0.65	0.47	
AV. \pm S.D.	0.62 \pm 0.046	0.51 \pm 0.03	0.57 \pm 0.04

추출능을 보였고 앞의 회수율은 아마 톨루엔의 추출회수율의 한계치에 달한 듯하다. 따라서 Command와 hexachlorobenzene의 경우는 회수율을 감안하지 않고 증기압을 계산하였으나 chlorothalonil은 흡착능(trapping efficiency)을 고려하여 증기압을 계산하였다.

Table 6. Concentration(ppm) changes of Command in water by times

Time sampled	Concentration(ppm) ^a
1 day	1295
2 day	1305
AV.	1300

- a. Triplicate determination

2. 수용성

Diazinon의 유속에 따른 수증함량의 변화는 Table 4와 같다. 유속에 의한 평균 수증농도 차이는 유의적이지 아니므로 이의 평균 값인 45.1ppm이 diazinon의 수용성으로 계산된다. 이는 문헌치들과 비교할 때 유사한 결론을 내릴 수 있었으므로 본 실험의 조건이 정상임을 확인할 수 있었다.

Chlorothalonil의 유속에 따른 수증함량의 변화는 Table 5와 같다. 여기에서 plateau로 생각되는 부분의 평균 값을 수용성으로 취하면 각각 0.62ppm, 0.51ppm이 된다. 이의 평균값 0.57ppm이 chlorothalonil의 수용성이라 생각된다.

Command의 flask method에 의한 1일과 2일 사이의 농도는 Table 6에서 보는 바와 같이 1295, 1305ppm이었고 평균치는 1300ppm이었다.

3. 증기압

증기압 측정의 표준물질로 사용된 hexachlorobenzene의 20, 30, 40°C에서의 증기압은 Figure 3에 나타난 바와 같이 OECD에서 실험된 수치와 거의 일치하므로 본 실험실 측정조건이 정상임을 확인할 수 있었다.

일정 온도에서 유속에 따른 chlorothalonil 증기압의 변화는 Table 7과 같다. 5ml/min와 10ml/min에서는 유의적인 차이가 없었으나 1ml/min에서는 다른 두 유속에서와는 달리 상당한 차이를 나타내었다. 따라서 5ml/min의 유속에서 포화된 상태라고 생각된다. 1ml/min의 비정상적인 고농도는 김⁹⁾이 thiobencarb와 유

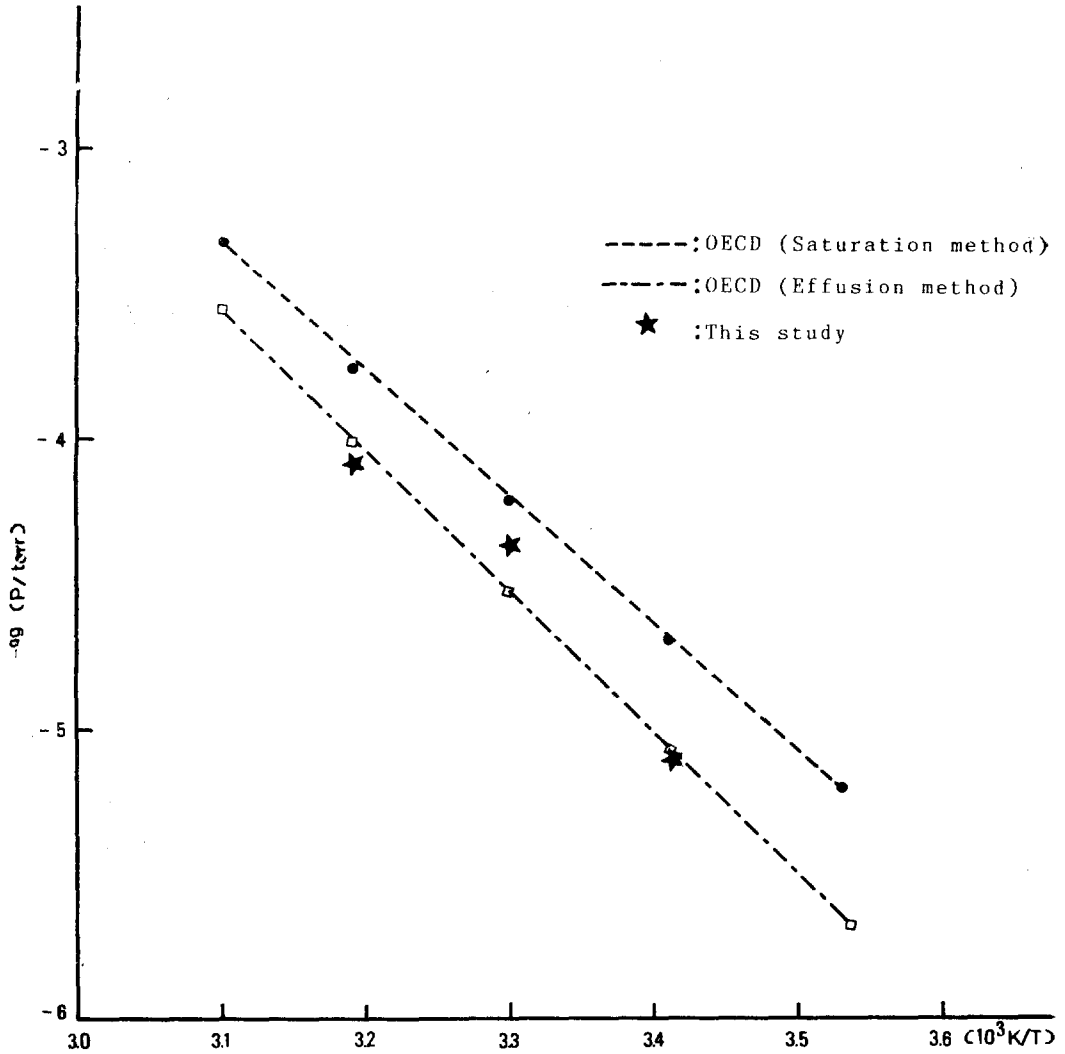


Fig. 3. Vapor pressure-temperature relationship of hexachlorobenzene

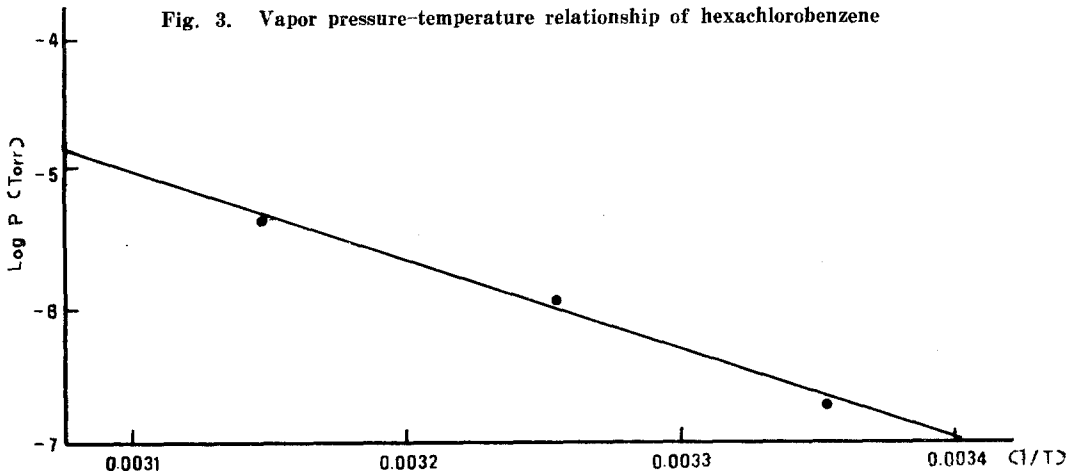


Fig. 4. Vapor pressure-temperature relationship of chlorothalonil

Table 7. Vapor pressure of chlorothalonil

Temperature (°C)	flow rate (ml/min)	V.P.(torr) (\pm S.D.)
25.2	1.09	$8.30(\pm 2.5) \times 10^{-7}$
25.2	5.13	$1.83(\pm 0.5) \times 10^{-7}$
25.2	10.19	$1.50(\pm 0.8) \times 10^{-7}$
34.1	5.03	$1.12(\pm 0.1) \times 10^{-6}$
44.7	5.06	$4.33(\pm 0.4) \times 10^{-6}$

Table 8. Vapor pressure of Command

Temperature (°C)	N ₂ flow rate (ml/min)	V.P.(torr)
25.2	4.83 ± 0.39	$< 8.0 \times 10^{-6}$
35	1.09 ± 0.02	$< 5.1 \times 10^{-6}$
45	8.40 ± 1.01	$< 7.6 \times 10^{-7}$

기염소계 농약실험에서 발견된 것과 일치하며 그 이유에 대하여는 앞으로 좀 더 추궁하여야 될 것이다.

35°C 및 45°C에서 5ml/min 유속에서의 증기압은 Table 7에서와 같다. 이 세 온도에서의 증기압을 Figure 4와 같이 plot 하면 $\log P = 15.60 - (6646.6/T)$ 의 식을 얻을 수 있었고 상온 근방의 증기압은 이 식을 이용하여 얻을 수 있게 되었다.

유속 및 온도에 따른 Command의 증기압은 Table 8과 같다. 여기에서 검출된 양은 blank 군의 양과 비교하여 유의적인 차이가 없는 것으로 보아 거의 포집이 안된 것으로 나타나서 온도를 35°C 및 45°C로 상승시키면서 유속도 10ml/min에 가깝게, 또한 시간도 24시간으로 늘였으나 역시 blank 군에서 나타난 peak와 별차이 없는 양을 나타내었으므로 증기화가 거의 일어나지 않아서 본 연구에서의 실험조건에서는 검출이 불가능하였다. 따라서 Command의 증기압은 45°C에서 1×10^{-6} torr 보다 낮은 것으로 결론지었다.

IV. 고 찰

1. 수 용 성

본 연구에서 측정된 수용성을 문헌에 나타난 자료와 비교해 보면 Table 10과 같다.

표에서 나타난 바와 같이 flask method를 사용한 Command나 column elution method를 사용한 diazinon과 chlorothalonil 모두 문헌치와 유사한 결과를 보여 주었다. 다만 문헌치의 대부분이 측정온도를 명시하지 않아서 정확한 비교는 불가능하였다.

Table 10. Water solubilities in literature

Chemical	Water solubility(ppm)		Authors and reference
	Value	temperature measured(°C)	
Chloro-thalonil	0.6	room temp. (20~25)	Hartley and Graham-Bryce ¹⁰⁾
	0.6	25	Spencer ¹¹⁾
	0.6	—	Hartley ¹²⁾
	0.6	25	Worthing ⁵⁾
	0.57	25.0	This study
Command	1100	—	Worthing ⁵⁾
	1300	25.0	This study

앞으로 수용성의 표기시에 사용한 방법과 측정온도는 주의하여 나타내야 할 것으로 생각된다.

본 실험을 통하여 flask method를 적용할 때 glass fiber filter를 사용하는 간단한 방법이 착안되었고 문제점으로 지적되었던 것은 stirring 시간의 연장으로 인하여 생성되는 유탁 및 현탁액에 의한 방해가 관찰된 것이다. Bowman과 Sans¹³⁾의 diazinon 수용성이 다소 높은 것으로 나타났는데 그들의 방법이 centrifuge에 의한 것이라 유탁 및 현탁에 따른 방해에 의하여 높아진 것이 아닌가 생각된다. 이에 대해서는 방법상의 비교실험에 의하여 앞으로 좀 더 연구되어야 할 것이다.

2. 증 기 압

본 연구에서 측정된 증기압을 문헌에 나타난 자료와 비교해 보면 Table 11과 같다.

Chlorothalonil의 증기압은 본 연구에서의 수치인 2×10^{-7} torr와 세 handbook의 수치인 약 1×10^{-8} torr와 비교할 때 5,000배의 차이가 나게 된다. 그러나 De Pablo¹⁴⁾의 effusion method와 비교할 때는 약 2.5배의 차이밖에 나지 않아서 거의 일치함을 알 수 있다.

De Pablo의 최저 측정온도가 90°C였고 Clausius-Clapeyron 식에 의하여 외삽(extrapolate)한 수치의 비교에 의한 것이므로 상온에서 측정한 본 연구의 결과와는 상이할 것이라는 추측을 할 수 있겠다.

여기에서 추론할 수 있는 것은 1970년대 증기압에 대한 중요도가 인식되지 않았을 때 농약 생산자에 의하여 제시되었고 문헌상으로 알려지지 않은 수치와 handbook 등에 그대로 게재되고 있음을 알 수 있고 본 연구에서와 같은 상온에서의 비교적 정밀한 측정치는 1980년대에 선진국에서 농약에 대한 환경화학적 규제가 강화되므로써 개발되어진 적합한 방법 및 기구를 사용하였을 때 가능하게 되어 그 차이가 5,000배라는

Table 11. Vapor pressure in literature

Chemical	Vapor pressure(torr)		Authors and reference
	Value	temperature measured(°C)	
Chlorothalonil	1.2×10^{-3}	room temp. (20~25)	Hartley and Graham-Bryce ¹⁰⁾
	1.3 Pa(= 9.8×10^{-3})	40	Worthing ⁹⁾
	$<1.3 \times 10$ mbar(= 9.8×10^{-3})	40	Hartley ¹²⁾
	4.8×10^{-7a}	25	De Pablo ¹⁴⁾
	$\log P=12.65-(5652.84/T)$	(90~145)	
	2.0×10^{-7a}	25	This study
	$\log P=15.60-(6646.6/T)$	(25.2~44.7)	
Command	19.2mPa(= 1.44×10^{-4})	25.0	Worthing ⁹⁾
	$<1 \times 10^{-6}$	25, 35, 45	This study

a. Extrapolated from the equation

엄청난 차이로 문헌상에 나타나고 있음을 알 수 있다.

Command의 증기압은 본 연구에서는 45°C에서 10⁻⁶ torr 이하라는 결론만을 내렸는데 이는 증기압의 유일한 참고가 되는 최근에 출판된 handbook의 수치보다는 100배가 낮은 것이어서 chlorothalonil의 경우와 마찬가지로 문헌치의 신뢰성에 문제점을 제기하게 된다. 또한 본 연구를 시작할 때 Command가 가진 vapor pressure 때문에 증기화와 병행한 확산에 의하여 미국에서 문제를 일으키지 않았을까 하는 가정을 하였으나 실제 증기압이 문헌치와 다르고 이를 근거로 하여 살포시 및 살포 후의 증기화를 예측하여 보면 거의 chlorothalonil과 같은 확산양상을 보일 것으로 추정이 되고 따라서 문제가 일어난 이유는 살포시 drift에 의한 직접적인 피해일 가능성이 높은 것으로 생각된다.

본 연구에서는 <1×10⁻⁶ torr 라는 미확정 결과만을 제시하였는데 이는 정량기기의 detection limit이 낮았기 때문이므로 이를 극복하려면 측정시간을 연장하는 것이 유일한 방법이 되지만 45°C에서 1×10⁻⁶ torr 이하로 측정될 때 1일이 소요되었으므로 대강 온도가 5°C 낮아질 때 1/2의 증기압이 감소한다는 통찰을 감안¹⁵⁾한다면 25°C에서 증기압을 측정하려면 적어도 16일 이상은 실험장치를 작동시켜야 한다는 계산이 된다.

이러한 낮은 증기압을 측정하는 데는 상당한 기간이 소요되고 부수되는 회수율의 측정이 어려운 점으로 나타나서 앞으로 이에 대하여 점진적으로 추구해 나갈 예정이다.

요 약

Chlorothalonil 과 Command의 수용성과 증기압을

미국 EPA 와 OECD의 방법에 준하여 측정하였다. 두 화합물의 수용성은 문헌치와 잘 일치하였다. 그러나 chlorothalonil의 증기압은 handbook에 나타난 수치보다 5,000 배 낮았고(25°C에서 2×10⁴torr)의 Command 증기압은 100 배 이상 낮음(45°C에서 1×10⁴ torr 이하)을 발견하였다. 따라서 handbook류의 문헌의 물리화학적 특성치를 이용하여 환경동태를 예측하는 데는 주의가 요한다.

이상의 실험을 통하여 실험상의 난점들을 파악할 수 있었고 미국내에서 Command가 주위작물에 준 표백 현상은 증기확산에 의한 것이라기 보다는 살포시 유실에 의한 현상일 가능성이 높을 것으로 추론하였다.

이러한 접근방법은 새로운 화학물질의 개발단계에서 환경동태의 예측, 기존 화학물질의 오염가능성 예측, 오염저감 대책의 제시에 기초가 될 것으로 사료된다.

감사의 말씀

본 연구는 과학기술처에서 시행한 특정 연구 개발사업 중 한·독 공동연구과제의 일환으로 수행되었읍니다. 이를 위하여 기술적 보조를 해 준 김 정철씨와 시료를 제공해 주신 여러분께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. OECD(1981) : *OECD guidelines for testing of chemicals* OECD, Paris, No. 104~5.
2. EPA(1980) : *Support Document Test Data Development Standards*. Physical/chemical and persistence characteristics: Density/relative density, melting temperatures, vapor pressure, Oct-

- anol-water partition coefficient, soil thin layer chromatography. Proposed rule, Section 4. Toxic Substances Control Act. EPA. Office of Pesticides and Toxic Substances, Washington, D.C. 20460. EPA-560/11-80027. October.
3. Lewis, R.J. Sr. and Tatken, R.L. (Eds.) (1979): *Registry of Toxic Effect of Chemical Substances*, U.S. Dept. of Health and Human Services, NIOSH, Cincinnati.
 4. Anonymous(1986) : FMC's Command causes problems in U.S., *AGROW*, **19**, 23.
 5. Worthing, C.R. (Ed.) (1987) : *The Pesticide Manual*. (8th Ed.) British Crop Protection Council, Suffolk, U.K.
 6. Hartley, D. and Kidd, .H. (Eds.) (1984) : *The Agrochemicals Handbook*, Royal Society of Chemistry, Nottingham.
 7. U.S. EPA(1985) : *Federal Register*, 50(188), 40 CFR Parts, 796, 797, 798.
 8. Ferreira, G.A.L. and Seiber, J.N. (1981) : Volatilization and exudation losses of three N-methyl carbamate insecticides applied systemically to rice. *J. Agric. Food. Chem.*, **29**, 93~99.
 9. Kim, Yong-Hwa(1985) : *Evaluation of a Gas Chromatographic Method for Estimating Vapor Pressures with Organic Pollutants*, Ph.D dissertation, U.C. Davis, p.109.
 10. Hartley, G.S. and Graham-Bryce, I.J. (1980). *Physical Principles of Pesticide Behavior*. The dynamics of applied pesticides in the local environment in relation to biological response, 2, Academic Press, London, pp.896~925.
 11. Spencer, E.Y. (Eds.) (1973) : *Guide to the chemicals used in crop protection*. Research Branch, Agriculture Canada.
 12. Hartley, D. (1983) : *The Agrochemicals Handbook*. Royal Society of Chemistry, Nottingham, U.K.
 13. Bowman, B.T. and Sans, W.W. (1979) : The aqueous solubility of twenty-seven insecticides and related compounds. *J. Environ. Sci. Health*, **B14(6)**, 925~634.
 14. De Pablo, R.S. (1980) : The vapor pressure of tetrachloroisophthalonitrile by the effusion method, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **13**, 313~319.
 15. Personal communication with Dr. Spencer, W.F. at U.C. Riverside(1984).