

DDVP, Malathion 및 Diazinon유제의 경시변화 특성

유주현* · 박창규**

Decomposition Characteristics of DDVP, Malathion and Diazinon Emusifiable Concentrates

Ju-Hyun Yu* and Chang-Kyu Park**

Abstract

DDVP, malathion and diazinon ECs which differ in chemical compositions and moisture contents were formulated with nine emulsifiers, three solvents(xylene, cyclohexanone and DMF) and epichlorohydrin. For the studies of decomposition characteristics, these technicals and ECs were subjected to the test under elevated temperature at 54°C for 15 days and 38°C for 90 days respectively.

DDVP technical was rapidly decomposed in early stage of thermoaccelerated test at 54°C, but the decomposition rate slowed down with time. As for malathion and diazinon technicals, the longer they were incubated, the more decomposed. The decomposed AI in ECs increased with solvent polarity. The increment of moisture content in ECs accelerated the decomposition of AI, and that was remarkable especially in diazinon ECs. Addition of emulsifiers increased the moisture content to be accelerated the decomposition of AI, but the decomposition of AI was more affected by the kind of emulsifier than by the moisture content of emulsifier. Stabilizing effect by epichlorohydrin was distinguished in malathion and diazinon ECs, but there was no effect in other solvent-based formulation except xylene.

* 한국화학연구소 농약활성연구실

Agrochemical Screening Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon, Korea

** 서울대학교 농업생명과학대학 농화학과

Department of Agricultural Chemistry, College of Agricultural and Life Science, Seoul National University, Suwon, Korea

서 론

일반적으로 농약의 제제형태중에서 경시변화가 가장 큰 것은 분제이며 유제가 가장 안정하다^{1,2)}. 농약의 주된 분해요인으로 원제자체의 안정성^{1,3)}, 온도^{4,5,6)}, 수분^{7,8)}, 광선^{9,10)}, 용매 등 증량제의 이화학적 특성^{8,11,12)} 및 원제중의 불순물¹³⁾ 등이 알려져 있다. 유기인계 농약은 에스테르 화합물이므로 다른 농약에 비하여 불안정하여 가수분해되기 쉬우며, 특히 알칼리 존재하에서 분해가 쉽게 일어나는데 구조에 따라 안정성의 차이가 커서 유제의 경우에도 약제에 따라 경시변화정도가 매우 다르다¹⁴⁾.

DDVP(O, O-dimethyl-2, 2-dichlorovinylphosphate)는 1954년 Mattson¹⁵⁾에 의해 trichlorfon의 불순물중에서 발견되었으며, 현재 우리나라에서 50% 유제로 생산되고 있는 살충제이다. Melnikov¹⁶⁾에 의하면 DDVP원제는 가수분해되어 산성분해산물을 생성하여 분해가 촉진되므로 원제중에 epichlorohydrin을 2-4% 첨가한다고 하였다. Gillett 등¹³⁾에 의하면 DDVP는 150°C 이하에서 열에 안정하며, Lowry 등¹⁷⁾은 DDVP의 가수분해가 vinyl phosphate와 o-methyl phosphate group에서 일어난다고 하였다. Miles 등⁸⁾은 분제에 있어서 증량제의 수분함량에 따라 경시변화 특성이 매우 달라진다고 하였다.

Malathion(O, O-dimethyl-S-(1, 2-carboethoxy)ethyl phosphorodithioate)은 1950년에 개발된 후 우리나라에서 1950년부터 50% 및 70% 유제로 생산되었으나 현재는 생산되지 않는 농약이다. Malathion은 pH 7.0 이상, pH 5.0 이하에서 매우 신속하게 가수분해된다¹⁸⁾. Melnikov에 의하면 150°C에서 malathion이 이성질화하여 thiolo이성체로 되며, trimethyl dithiophosphate와 dimethyl dithiophosphoric acid를 함유하는 불순물에 의해 분해가 촉진된다. 또한 철이나 철함유물 및 중금속에 의해 분해가 촉진된다고 알려져 있다¹⁹⁾. Orth 등⁷⁾은 유제에 있어서 malathion의 주된 분해요인은 온도와 수분이라 하였다.

Diazinon(O, O-diethyl O-2-isopropyl-6-methylpyrimidin-4-yl phosphorothioate)은 1952년

Gysin에 의해 발견되었고, 우리나라에서는 1954년부터 이화명나방의 방제에 사용되기 시작하였으며¹⁴⁾ 현재 여러가지 제제형태중 유제는 34%로 생산되고 있다. Diazinon은 열에 불안정하고 산화되기 쉬우며¹⁹⁾ 산과 알칼리 존재하에서 빠른 속도로 분해된다¹⁶⁾. 특히 산성조건과 수분의 존재하에서 가수분해가 촉진된다고 알려져 있다¹⁹⁾.

이 실험에서는 유기인계 유제의 경시변화 특성을 구명하기 위해 국내에 널리 알려져 있고, 특정조건하(pH 6.0 buffer-ethanol 수용액, 70°C)에서 가수분해속도(DDVP > malathion > diazinon)¹⁸⁾가 서로 다른 원제 3종, 극성이 서로 다른 공업용 용매 3종, 현재 사용하고 있거나 과거에 사용하였던 유화제중 각 약제별로 3종씩 선택하고 분해방지제로 epichlorohydrin을 사용하여 성분조성과 수분함량이 서로 다른 시험용 유제를 조제하였다. 원제 및 시험용 유제를 54°C 및 38°C에서 고온대처리(高温虐待處理)한 후 분석하여 유제의 경시적 변화요인과 분해방지제의 첨가효과를 검토하였다.

재료 및 방법

1. 공시재료

DDVP원제(90.0%)는 (주)한정화학, malathion(98.7%)과 diazinon(96.9%)은 서울농약(현 성보화학), 공업용 xylene, cyclohexanone 및 DMF는 한국삼공(주)로부터 분양받았다. 유화제는 polyoxyethylene alkyl aryl ether와 organic sulfonate를 주제로 하는 것 9종을 국내 유화제생산회사로부터 분양받았으며, 이들을 A부터 I까지 명명하였다. 연구결과가 특정상품의 양·불량을 판정하는 근거가 될 수 있으므로 유화제의 명칭은 밝히지 않았음). Epichlorohydrin은 일급시약을 사용하였다.

2. 실험방법

공업용 xylene에 P₂O₅를 가하여 1시간 동안 교반하고 136-140°C에서 증류하였다. Cyclohexanone은 CaCl₂와 MgSO₄로 건조한 후 155-156°C

에서 분별증류하였다. DMF는 benzene을 가하고 가열하여 공비점을 이용하여 수분을 제거한 후 $MgSO_4$ 를 넣고 정치하였다가 감압증류하였다^{20,21)}. 유화제중 A, D 및 G등 3종은 110°C, 감압하(10 mmHg)에서 1시간동안 건조하였다.

각 유제는 Table 1과 같이 조성을 달리하여 제제하였으며, 유효성분함량은 DDVP와 malathion 유제의 경우 50%(w/w), diazinon유제의 경우 34%로 제제하였다. 유화제는 10%, epichlorohydrin은 1% 첨가하였다. 유화제는 DDVP의 경우 A, B 및 C를, malathion의 경우 D, E 및 F를, diazinon의 경우 G, H 및 I를 사용하였다. 제제중에 증류수를 가할 경우 수분함량이 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 및 0.25%가 되도록 제한하여 달아넣었다.

유제의 제제에 사용한 재료와 유제는 수분측정기(Karl-Fisher Automat)로 수분함량을 측정하였다. Cyclohexanone과 이를 함유하는 유제는 GLC(detector : TCD)로 수분을 정량하였다²²⁾.

원제와 유제는 5 ml ampoule에 넣고 밀봉한 후 38°C에서 90일, 54°C에서 15일간 항온처리²³⁾하였으며, 38°C의 경우 30일, 54°C의 경우 5일 간격으로 시료를 채취하고 유효성분함량을 측정하였다.

용량플라스크(25 ml-용)에 시료 0.25 g을 달아넣

Table 1. Compositions of emulsifiable concentrates

Formulation No.	Composition
1.	Technical
2.	Technical+solvent
3.	Technical+emulsifier ^{a)} +solvent
4.	Technical+dried emulsifier ^{a)} +solvent
5.	Technical+emulsifier ^{b)} +solvent
6.	Technical+dried emulsifier ^{a)} +dried solvent+distilled water
7.	Technical+emulsifier ^{a)} +solvent+epichlorohydrin

^{a)} emulsifier A for DDVP EC, D for malathion EC and G for diazinon EC

^{b)} emulsifier B and C for DDVP EC, E and F for malathion EC, H and I for diazinon EC

고, internal standard로 DDVP의 경우 diphenyl-ethyl acetate 용액(3700 ppm), malathion과 diazinon의 경우 di-n-butylphthalate-ethyl acetate용액(각각 4500 ppm, 1250 ppm) 10 ml를 첨가하였다. Ethyl acetate로 채운 후 GLC(Tracor

Table 2. GLC operating parameters for the analysis of DDVP, malathion and diazinon

	DDVP	Malathion	diazinon
Column ^{a)}	DC-550(20%) ^{b)} , 70cm	OV-210(5%), 180cm	SE-30(10%), 80cm
Detector	FID	FID	FID
Injection port(°C)	220	235	240
Column oven(°C)	160	180	180
Detector(°C)	220	255	240
Flow rate(ml/min)			
nitrogen	50	40	40
hydrogen	40	30	40
air(SCFH)	1	1	1
Injection volume(μ l)	3	3	3
Electrometer			
sensitivity(AUFS)	3.2×10	6.4×10	6.4×10

^{a)} i. d. 0.4mm

^{b)} Chromosorb WHP(80-100mesh) was coated with DC-550.

Model 222)로 유효성분함량을 분석하였다. 유효성분 분석시 GLC 분석조건은 Table 2와 같았다.

유효성분 정량후 각 제제를 상호 비교하여 경시변화요인과 그 크기를 계산하였다.

결과 및 고찰

원제의 경시변화 특성

원제의 수분함량은 DDVP 0.01%, malathion 0.03% 및 diazinon 0.02%였으며, 54°C 항온에서 15일간 보관한 후 DDVP는 전 유효성분량의 3.7%, malathion은 4.1% 및 diazinon은 36.9%가 분해되어 diazinon의 경시변화율이 가장 컸다. DDVP는 초기에 분해가 비교적 컸으나 경시적으로 분해속도가 완만해져 분해산물에 의해 분해가 촉진되었다는 Melnikov의 보고¹⁾와는 상이하였다. Malathion은 초기에 분해된 양이 적었으나 경시적으로 분해가 촉진되었다. Diazinon의 경시변화량은 시간에 비례하여 증가하였는데, 분해산물중의 산에 의한 경시변화촉진효과와 diazinon의 열에 대한 상대적인 불안정이 주요인으로 판단되었다. (Fig. 1).

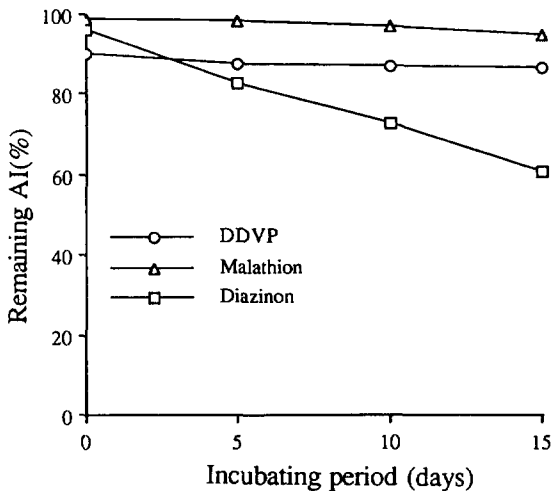


Fig. 1. Effect of elevated temperature(54°C) on the decomposition of technicals.

제제용 용매에 의한 경시변화

용매와 혼합된 원제는 Table 3과 같이 대체로 용매의 극성이 증가할수록 더 많이 분해되었다. 특히 cyclohexanone과 혼합된 DDVP는 고온대처리중에 ampoule이 폭발할 정도로 불안정하였다. Malathion은 DMF에 대하여 극히 불안정하였으며, GLC 분석시 isomalathion이 검출되어 malathion의 분해와 동시에 이성질화가 진행된 것을 알 수 있었다. Diazinon은 고온대처리 초기에는 DMF에 의한 경시변화가 가장 컸으나 후기에는 cyclohexanone에 의한 분해가 가장 심하였으며, cyclohexanone에 의한 분해산물이 diazinon의 분해를 촉진하는 듯하였다.

Table 3. Decomposition of DDVP, malathion and diazinon in solvents

Solvents	Decomposed ratio(%)		
	DDVP	Malathion	Diazinon
Xylene	3.0	2.6	6.0
Cyclohexanone	100.0	8.5	26.0
DMF	17.8	100.0	64.5

유화제가 첨가된 유제의 경시변화

유제중에 유화제가 첨가되었을 때 제제의 수분함량과 경시변화율이 모두 증가하였으나, 건조된 유화제가 첨가된 유제는 수분함량과 경시변화율이 매우 감소하였다(Fig. 2). Diazinon유제는 건조된 유화제로 조제하여도 유화제가 첨가되지 않은 유제보다 경시변화율이 현저하게 증가하여 유화제내에 수분을 제외한 경시변화 요인이 있는 것으로 추측되었다.

첨가되는 유화제의 종류에 따라서 각 유제의 경시변화율이 Fig. 3과 같이 변화하였다. 각 제제간에 수분함량에는 큰 차이가 없는데 비하여 경시변화율의 변화는 매우 심하였다. 따라서 유화제 자체도 경시변화에 중요한 요인으로 작용하고 있음을 알 수 있었다.

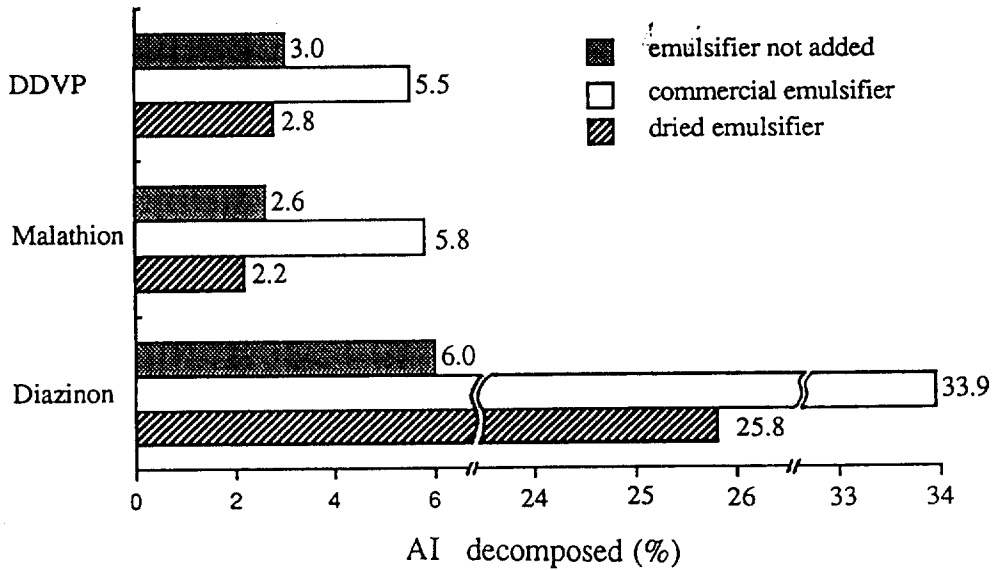


Fig. 2. Effect of dried emulsifiers on the decomposition of AI in EC formulations. thermoaccelerated test conditions : 15 days at 54°C, solvent : xylene

유화제가 첨가된 DDVP-cyclohexanone유제, malathion-DMF 유제 및 diazinon-cyclohexanone유제는 54°C와 38°C에서 보관중에 유효성분

전량 혹은 대부분이 분해되어 GLC분석시 검출되지 않았다.

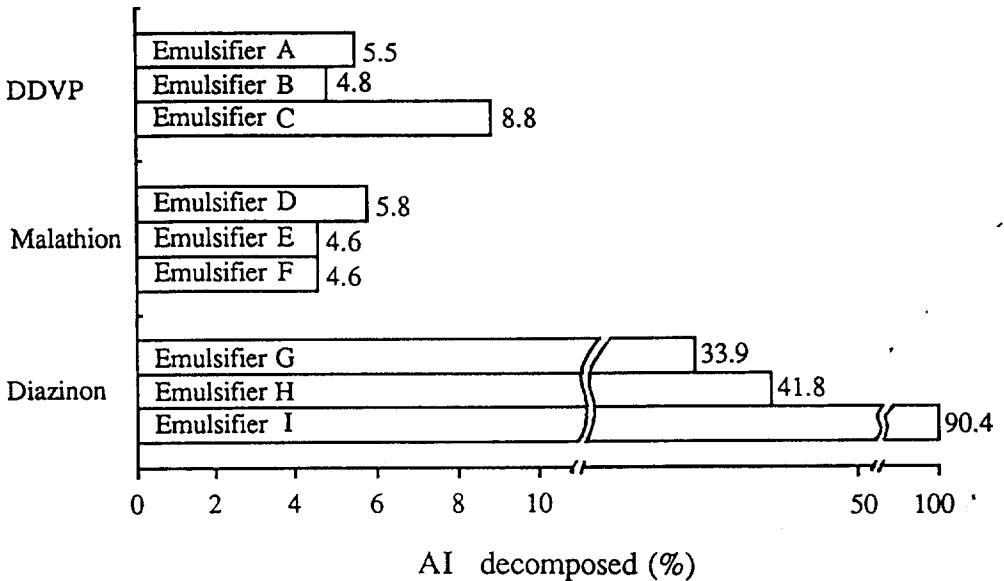


Fig. 3. Effect of commercial emulsifiers on the decomposition of AI in EC formulations. thermoaccelerated test conditions : 15 days at 54°C, solvent : xylene

유제중의 수분함량에 따른 경시변화

중류수를 가하여 수분함량을 인위적으로 조절한 유제는 수분함량이 증가할수록 경시변화율이 증가하였다. Xylene을 용매로 한 제제에서 DDVP와 malathion은 수분함량증가에 따른 경시변화율의 증가폭이 비교적 작았지만 diazinon은 0.13%의

수분함량에서도 54°C에서 15일후에 전유효성분의 79.3%가 분해되었다(Fig. 4). DMF로 제제한 DDVP유제는 수분함량이 0.21%일 때 전유효성분의 23.7%가 분해되었으며, malathion-cyclohexanone제제(수분함량 0.26%)는 28.4%, diazinon-DMF제제(수분함량 0.29%)는 92.2%가 분해되었다(Table 4).

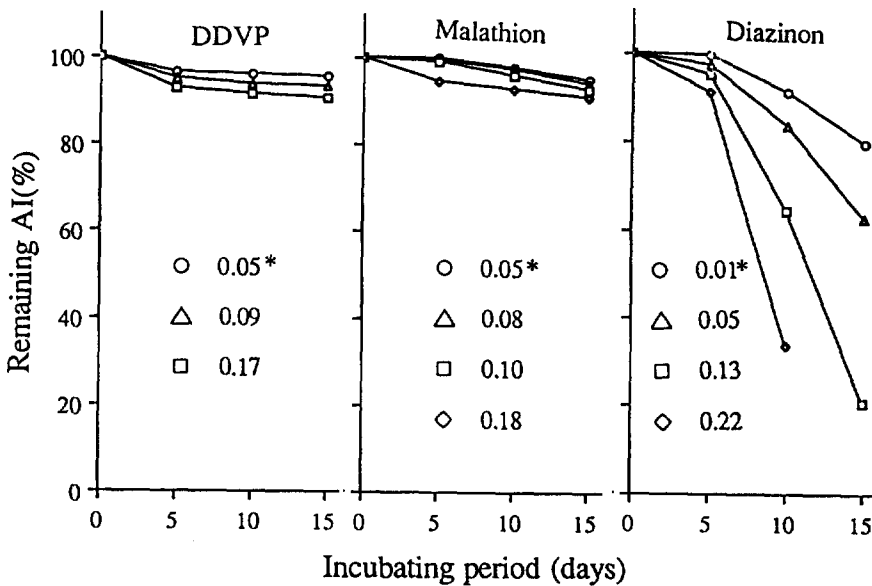


Fig. 4. Effect of total moisture content on the decomposition of AI in EC formulations at 54°C
 formulation : technical + emulsifier + xylene + distilled water
 emulsifier : A for DDVP EC
 D for malathion EC
 G for diazinon EC
 *total moisture content

분해방지제 첨가효과

Xylene을 용매로 하고 분해방지제로 epichlorohydrin을 첨가한 DDVP유제는 비첨가유제와 비교해 경시변화율이 약간 감소하였으나, malathion과 diazinon유제는 경시변화율이 크게 감소하여 분해방지효과가 현저하였다(Fig. 5). 이는 산성조건에

서 경시변화가 촉진되는 유기인계 농약의 가수분해 산물중 인산과 epichlorohydrin이 결합하여 유제가 산성화되는 것을 방지함으로써 경시변화가 억제된 결과¹⁴⁾이므로, 가수분해산물에 의한 경시변화 촉진 정도는 diazinon에서 가장 크고, DDVP에서 비교적 작은 것으로 판단되었다. 반면에 다른 용매로 제제한 유제에서는 분해방지효과가 거의 없었다.

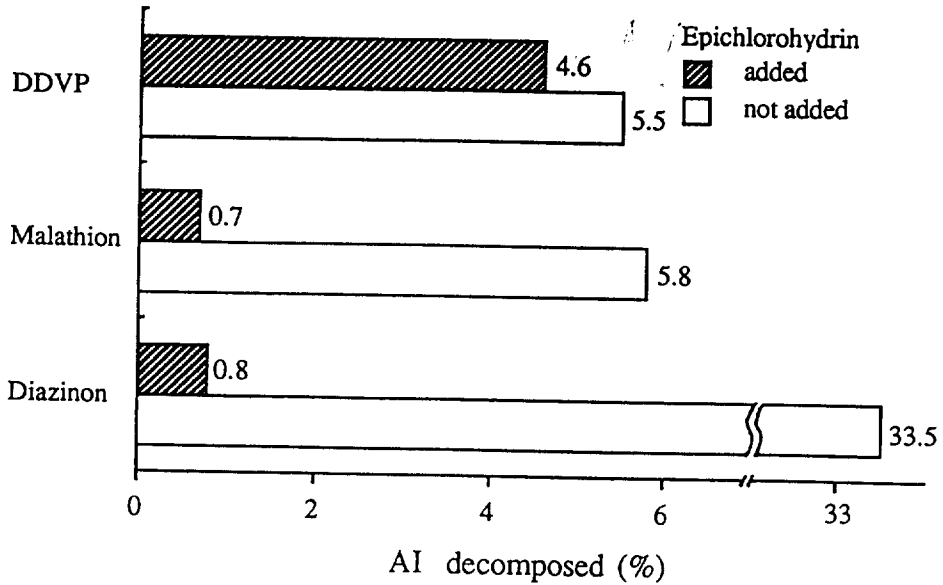


Fig. 5. Effect of epichlorohydrin on the decomposition of AI in EC formulations. thermoaccelerated test conditions : 15 days at 54°C solvent : xylene

고온확대처리조건과 경시변화특성

유제를 54°C 항온에서 15일간 확대처리한 경우와 38°C 항온에서 90일간 확대처리한 경우에 동일한 원제로 제제한 유제는 경시변화경향이 거의 일치하였으나, 38°C-90일 조건에서 경시변화율이 다소 크게 나타났다. 54°C-15일조건과 비교할 때 38°C-90일조건에서의 경시변화율이 DDVP유제의 경우 1-1.5배 이상 증가하였으며, malathion유제의 경우 2배 이상 증가하였다(Table 6). Diazinon유제는 54°C-15일조건에서만 시험하여 비교할 수 없었다.

요 약

유기인계 살충제 유제의 경시변화 특성을 구명하기 위하여 3종의 농약원제(DDVP, malathion 및 diazinon), 3종의 용매(xylene, cyclohexanone 및 DMF), 조제된 유화제 9종 및 분해방지제 epichlorohydrin을 재료로 조성과 수분함량을 달리

Table 4. Decomposition ratio of DDVP and malathion ECs according to thermoaccelerated test conditions

Formulation	Moisture content (%)	Decomposition ratio(%)	
		54°C-15days	38°C-90days
DDVP EC ^{a)}	0.06	12.5	17.2
	0.21	23.7	27.9
Malathion EC ^{b)}	0.05	26.3	59.8
	0.26	28.4	66.0

^{a)} DDVP+emulsifier A +DMF+distilled water

^{b)} malathion + emulsifier D + cyclohexanone + distilled water

하는 시험용 유제를 제제한 다음 54°C에서 15일간, 38°C에서 9일간 각각 고온확대처리하여 유효성분의 경시변화를 조사하고 상호비교하였다.

DDVP원제는 54°에서 초기에 크게 분해되었으나 경시적으로 분해속도가 완만해졌다. 한편 malathion과 diazinon은 점차 분해가 촉진되었으며, diazinon의 경시변화가 가장 심하였다. 유제중 유효성분의 경시변화는 사용한 용매에 따라 큰 차이가 있었으며, 대체로 용매의 극성이 증가할수록 경시변화가 현저하게 증가하였다. 유화제를 첨가한 유제는 수분함량과 경시변화율이 증가하였으며, 유화제의 종류에 따라 경시변화의 차이가 심하였다. 유제중의 수분함량이 증가할수록 경시변화율이 증가하였으며, 약제에 따라 차이가 있어서 DDVP가 수분함량증가에 대하여 가장 안정하였으며, diazinon이 가장 불안정하였다. Malathion과 diazinon유제는 epichlorohydrin에 의한 분해방지 효과가 탁월하였으나, DDVP유제에서는 그 효과가 매우 작았다. 고온대처리조건이 달라도 경시변화 경향은 유사하였으나, 38°C에서 90일간 보관한 유제의 경시변화율이 54°C에서 15일간 보관한 것보다 1-2배 크게 나타났다.

참고문헌

- Murdock, L.L and Hopkins, T.L. (1968) : Insecticidal, anticholinesterase, and hydrolytic properties of O,O-dialkyl S-aryl phosphorothioates in relation to structure, J. Agric. Food Chem., 16, 954.
- Norihara Umetsu, Frederick, H.G. and Reza Allahyari(1977) : Effect of impurities on mammalian toxicity of technical malathion and acephate, J.Agric. Food Chem., 25, 946.
- Fukuto, T.R. and Metcalf, R.L.(1956) : Structure and insecticidal activity of some diethyl substituted phenyl phosphates, J. Agric. Food Chem., 4, 930.
- Holloman, M.F., Hutto, F.Y., Kennedy, M.V.and Swanson, C.R.(1976) ; Thermal degradation of selected chlorinated herbicides, J. Agric. Food Chem., 24, 1194.
- Jackson, M.L.(1980) : Soil Chemical Analysis, Prentice Hall, p265.
- Mcpherson, J.B. and Johnson, G.A. (1956) : Thermal decomposition of some phosphorothioate insecticides, J. Agric. Food Chem., 4, 42.
- Orth, R.A. and William Minett(1975) : Iodometric analysis and shelf life of malathion in formulations, Pesti. Sci., 6, 217.
- Miles, J.W., Pearce, G.W. and Woehst, J.E.(1962) : Stable formulations for sustained release of DDVP, J.Agric. Food Chem., 10, 240.
- 박현석, 홍종욱(1978) : BPMC(O-sec-butyl-phenyl methylcarbamate)제의 안정성에 관한 연구, 한국농화학회지, 21, 31.
- 岡田清治, 野村要, 山本茂(1961) : 농약의 안정성에 관한 화학적 연구(1) : 1-naphthyl-N-methylcarbamate제제의 자외선에 의한 변화에 대하여, 일본농예화학회지, 35, 739.
- Morifusa Eto, Lee Chee Tan, Yasuyosi Oshima and Kei Takehara(1968) : The isomerization of alkyl phosphorothioates induced by carboxylic acid amide, J. Agric. Biol. Chem., 32, 656.
- 김용환(1982) : 증량제의 이화학적 특성이 carbaryl 및 parathion분제에 미치는 영향, 서울대학교 대학원 석사학위논문.
- Gillett, J.W., Harr, J.R., Lindstrom, F.T., Mount, D.A., Clair, A.D.S. and Weber, L.J.(1971) : Evaluation of human health hazard on use of dichlorvos (DDVP), especially in resin strips, Res. Rev., 44, 118.
- 이성환, 홍종욱(1980) : 개정농약학, 향문사, p180.
- Mattson, A.M., Spillane, J.T. and Pearce, G.W.(1955) ; Dimethyl 2,2-dichlorovinyl phosphate(DDVP), an organic phosphorus compound highly toxic to insects, J. Agric. Food Chem., 3, 319.

16. Melnikov, N.N. (1971) : Chemistry of pesticides, Res. Rev., 36, 310.
17. Lowry, O.H., Robert, N.R., Wu, M.L., Hixon, W.S. and Crawford, E.J. (1954) : J. Biol. Chem., 19, 207.
18. Morifusa Eto (1974) : Organophosphorous Pesticides : Organic and Biological Chemistry, CRC Press, p254.
19. Worthing, C.R. (1979) : The Pesticide Manual, 6th Ed, p506.
20. Riddick, J.A., Bunger, W.B. and Sakano, T.K. (1986) : Techniques of Chemistry, Vol.2, 4th Ed, John Wiley & Sons Press, p.1090.
21. Perrin, D.D., Armarego, W.L.F. and Perrin, D.R. (1980) : Purification of Laboratory Chemicals, 2nd Ed, Pergamon Press, p51.
22. Hogan, J.W., Engel, R.A. and Stevenson, H.F. (1970) : A versatile internal standard technique for gas chromatographic determination of water in liquids, Analytical Chemistry, 42, 249.
23. Niessen, H.J. (1975) : Importance of storage stability studies in the development of pesticide formulations, Pesti. Sci., 6, 181.