

新規 殺蟲劑인 O, O, O-Diethyl-O-(1-phenyl-3-trifluoro- methyl-5-pyrazoyl)thiophosphoric acid ester의 熱에 의한 分解性

조부연* · 한대성**

Thermal Decomposition of A New Insecticide KH-502 [O, O-Diethyl O-(1-phenyl-3-trifluoromethyl-5-pyrazoyl) thiophosphoric acid ester]

Boo-Yeon Cho, Dae-Sung Han

Abstract

Thermal decomposition was conducted to investigate the influence of the various factors on stability of a new insecticide, [O, O-Diethyl O-(1-phenyl-3-trifluoromethyl-5-pyrazoyl) thiophosphoric acid ester : KH-502], in view of those informations applicable for industrial exploitation. In the thermal decomposition experiment, KH-502 was, after mixing with Fe, Cu and adjustment of moisture and pH conditions, subjected to three temperatures, 25, 50, and 100°C. Results for stability, and degradation pattern of KH-502 from the above experiment can be summarized as follows:

1. Main products of the thermal decomposition when this was conducted in the closed system were identified as following five compounds: O, O, O-Triethylthiophosphoric acid (TEPA), 1-Phenyl-3-trifluoromethyl-5-ethoxypyrazole (PTMEP), 1-Phenyl-2-ethyl-3-trifluoromethyl-5-hydroxypyrazole (PETMHP), O, O-Diethyl O-(1-phenyl-3-trifluoromethyl-5-pyrazoyl)phosphoric acid ester (KH-502 oxo form), O, S-Diethyl O-(1-phenyl-3-trifluoromethyl-5-pyrazoyl)phospho rothiolate (S-ethyl KH-502). However, compounds such as oxo form and S-ethyl KH-502 were not identified when the thermal decomposition was proceeded in the open system.
2. KH-502 was stable at 25 and 50°C, but it was decomposed at 100°C following the first-order kinetics at the early stages of decomposition.
3. Rate constants for the thermal decomposition of KH-502 at 100°C were in the orders of Cu powder addition 0.344 > Cu plate addition 0.21 > moisture addition 0.05 > closed system = open system = iron addition = pH 5.5 adjustment 0.04 > pH 8.5 adjustment 0.027 day⁻¹, representing KH-502 was decom-

* 성보화학(주)

SungBo Chemicals Co., Ltd. Research Institute Ansan, Korea

** 강원대학교 농화학과

Department of Agricultural Chemistry Kangwon National University Chunchon, Korea

posed fast at Cu powder treatment and slow at pH 8.5 adjustment.

4. Half-life for the thermal decomposition of KH-502 at 100°C was in the orders of Cu powder addition 2.02 < Cu plate addition 3.3 < moisture addition 14.5 < open system 16.3 = pH 5.5 adjustment 16.3 < iron addition 17.3 = closed system 17.3 < pH 8.5 adjustment 25.9 days.
5. KH-502 was converted into S-ethyl isomer and oxo form due to oxidation of P=S bond at the early stage of the thermal decomposition, and those intermediates were decomposed to PTMEP, PETMHP, and TEPA compounds continuously by cleavage of the molecular structure with time.

緒 論

食糧 増産의 必需的 要素인 農약중 殺蟲劑는 1938년 DDT가 發見되기 이전까지 天然產物 및 無機農약을 이용하였으며 그 以後 유기염소계, 유기인계, 카바메이트계 등 기능의 特性을 가지고 있는 農藥들이 發見되었다.⁽¹⁾ 그러나 유기인계 農약은 有機鹽素系 農약보다 適用 spectrum이 좁아지는 傾向이 있으며 活性의 지속력도 점차 짧아지고, 사용시 低抗性이 나타나는 등, 農약의 目的과 相反된 傾向을 보이고 있다. 그러므로 農藥活性物質의 요구되는 效果를 달성기 위하여는 適切한 半減期, 多目的 適用性 및 低抗性 해충에 의해 활성이 低下되지 않는 新 化合物의 개발이 要求되고 있다.⁽²⁾ 新規 農藥활성물질의 개발과정은 合成, 毒性실험, 活性실험, 適用실험 등의 과정을 거쳐야 한다.^(3,4) 最終 목표인 市場에 있어서 新물질의 毒성과 生化學的인 影響 등의 情報는 販賣와 매우 밀접하게 관련되어 있으므로 새로운 農藥활성물질에 대한 分解產物의 究明이나 分解類型의 연구는 必須不可缺한 기본요소인 것이다.

農약의 產業的 반응은 基底狀態에 열어 공급되어 惹起되는 열화학반응이 主 反應으로써⁽⁵⁾ 유기인 殺蟲劑는 열에 의해 생물적 活性의 변화를 초래함이 연구되었으며⁽⁶⁾ 製造工程 및 保管 등의 과정에서도 열에 의한 변화가 可能하기 때문에 農약에 열이 加해지는 경우에 발생할 수 있는 여러가지 要因 즉 금속의 添加, pH의 變化, 수분함량의 변화 등에 의한 安定성과 분해유형에 대한 연구도 遂行되어야 할 必要性이 있다.

유기인계 살충제의 毒性은 cholinesterase의 阻害로써, 酵素와 阻害物質의 反應에 의해 일어나며 이는 유기인 분자의 反應성에 起因한다고 Aldridge⁽⁷⁾, Fukuto⁽⁸⁾ 등은 보고하였다. 이는 유기인계 화합물

의 物理, 化學的 特性이 이들의 藥效나 藥害에 크게 影響을 주고 있다는 것을 示唆해 주고 있다.

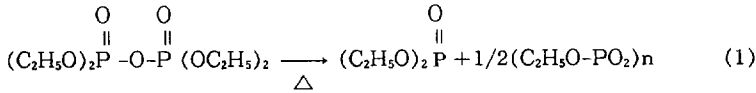
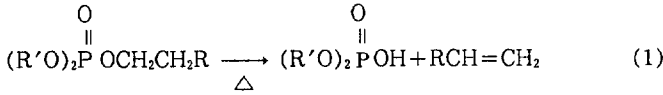
Alkylphosphorothioate의 熱分解는 최초로 Emmett⁽⁹⁾에 의해 O, O, O-trimethylphosphorothioate를 密閉系에서 150°C로 加熱시켰을때 O, O, S-trimethylphosphoro thioate로 異性化된다고 보고되었다.

Gamrath⁽¹⁰⁾ 등은 alkyl aryl 유기인계 農약을 100~150°C에서 熱分解시켜 두 층으로 분리되는 分解性を 보았으며, 上層은 有機層이고 下層은 물과 섞이는 물질이었다고 보고하였다.

Metcalf와 March⁽¹¹⁾는 parathion을 150°C로 加熱하면 3개의 末 同定物質과 paraoxon, p-nitrophenol, bis(p-nitrophenyl)thiophosphate, S-ethyl parathion 등이 分解 生成物임을 보고하였고, malathion, methyl-parathion, parathion-isopropyl 同族體, EPN 등의 熱에 의한 分解도 보고하였다. 또한 Benjamini⁽¹²⁾ 등은 fensulfthion에 대하여 보고했는데 分解 過程中 S-methyl 異性體가 生成되며 母體化合物보다 實驗管內에서 anticholine-sterase의 活性이 더 큰을 알아냈고, 200°C 以上에서도 분해된다는 사실을 밝혀냈다. Methyl-parathion은 s-methyl 異性體로 異性化되고 이어서 dimethyl sulfide와 sulfur oxide, polyarylmata-phosphate의 混合物로 分解됨을 보고하였다.

McPherson⁽¹³⁾은 methyl parathion이 두 段階로 분해되는 機作을 발표하였는데 첫 段階는 dimethyl sulfide, sulfur dioxide의 生成과 polyarylmata-phosphate를 含有한 混合物의 生成이며, 두번째 段階에서는 탄소를 함유한 잔사로 分解된다고 하였다.

유기인계 화합물 중 간단한 alkyl과 aryl phosphate도 熱의 影響을 받아서 分解되는데 100~200°C에서는 두가지 形態의 반응이 일어난다고 하였다. 첫째는 식 1에서와 같이 diarylalkyl-phosphate



의 加熱은 不飽和 aliphatic hydrocarbon과 diaryl-phosphate를 生成한다고 하였다.

다른 하나는 식 2에서와 같이 pyrophosphate bond가 있는 物質은 熱에 의해 소실되거나 轉位되는 경향이 있으며, 이러한 반응은 산에 의해서 促進되며 소량의 물의 存在하에서는 더욱 쉽게 이루어진다고 하였다.

Maeda⁽¹⁴⁾ 등은 dimethoate의 熱分解에 대하여 報告하였는데 sumithion과 마찬가지로 密閉系가 開放系보다는 分解速度가 빠르며, 이를 自家 觸媒的 熱分解라 하였고, S-methyl 異性化가 일어난 후 이것이 분해되어 dimethylsulfide가 생성됨으로써 異性化를 加速化시켰고 carbonyl group에 의해서 S-methyl 異性化가 일어난다고 하였다.

Kozo⁽¹⁵⁾ 등에 의하면 sumithion을 熱分解시키면 sumioxon, sulfur dioxide, S-methyl sumithion, polymetaphosphate, dimethyl sulfide, dimethyl disulfide, ethane 등이 生成되며 phenol 고리가 carbonization된다고 하였다.

Benjamini⁽¹²⁾ 등은 O, O-p-methylsulfinylphenyl phosphorothionate의 熱, 加水分解 및 酸化에 의한 化學的 安定性を 검토하였는데, 이 화합물은 쉽게 sulfone으로 酸化되며 熱에 의한 분자내 酸化-還元에 의하여 sulfide를 생성하고 S-ethyl 異性體로 쉽게 변화되었으며, 酸化와 異性化는 수용액상(곤충체)에서도 일어남을 보고하였다.

Honda⁽¹⁶⁾ 등은 malathion乳劑에 대한 實驗에서 乳化劑의 水分이 0.5% 이하일 경우에는 분해에 影響이 없었으나 1% 이상일 경우에는 현저한 影響이 있었고, pH 2.7과 4.5인 경우에는 별 影響이 없었으나 pH 7 이상에서는 분해에 큰 影響을 주었다고 보고하였다.

Yamauchi⁽¹⁷⁾ 등은 malathion은 水分을 함유한 強酸, 強鹽基에 의해서는 극히 안정하나 水分이나 金屬, 또는 金屬鹽에 의해서는 영향을 받았는데 이는 O, O-dimethyl dithiophosphoric acid와의 親和力과 密接한 관계가 있다고 보고하였다. 鹽化物의 親和

力은 $HgCl_2 > CuCl_2 > HgNO_3 = Bi(NO_3)_3 > Hg(NO_3)_2 > CuCl = AgNO_3 > PbCl_2 > SnCl_2 > Hg_2Cl_2 > CdCl_2 > NiCl_2 > FeCl_3 > SnCl_4 > FeCl_2 = CoCl_2$ 의 順으로 減少하였고, $CrCl_2, ZnCl_2, CaCl_2, BaCl_2, MgCl_2, AlCl_3$ 는 親和力이 없었다. 또 金屬은 $Cu > Pb > Hg > Sn$ 의 順으로 分解率이 減少하였으며, Zn, Al, Fe는 低級 鹽化物과 유사하게 영향이 없었다고 보고하였다.

이상에서와 같이 유기인계농약의 熱分解는 폭넓게 研究되어져 왔으며 이러한 資料들이 농약들의 環境內에서의 變化過程과 體內에서의 代謝過程을 究明하는데 크게 寄與했을 뿐만 아니라, 使用方法의 改善이나 産業化에 必要한 資料로서도 크게 活用되었다.

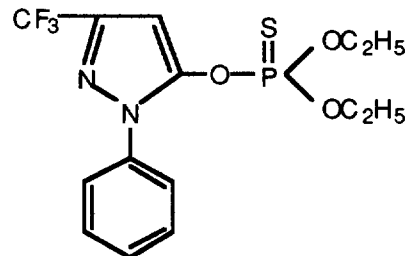
本 實驗에서는 비생물학적 條件인 열처리에서 原劑에 金屬의 첨가, 수분함량과 pH를 調節하였을 때에 溫度變化에 의한 영향과 각각의 處理區에서 분해산물을 分離, 同定하여 분해되는 經路와 反應機構를 究明함으로써 HK-502의 實用化 단계에서 적용시험, 제제시험, 독성시험, 합성공정 및 보관 등에 관한 基本的 資料로 사용하기 위하여 이 실험을 遂行하였다.

II. 材料 및 方法

1. KH-502의 物理的 特性

(1) 化學名 : O, O-Diethyl O-(1-phenyl-3-trifluoro-methyl-5-pyrazoyl)thiophosphoric acid ester

(2) 構造式 :



- (3) 分子式 : $C_{14}H_{16}F_3N_2O_3PS$
- (4) 分子量 : 380.33
- (5) 比重 : $1.2692g/cm^3(10^\circ C, 99.5\%)$
- (6) 水溶性 : $0.8 \pm 0.12ppm^{(18)}$
- (7) 性狀 : 微黃色 液體(室溫) : Gardner No.4
- (8) 毒性 : LD₅₀ : 經口(mouse) ♂ 186mg/Kg, ♀ 115mg/Kg⁽¹⁸⁾

2. 分析 方法

(1) Gas chromatography의 條件

Column : 25m, ID 0.2mm, Packing : Shimadzu CBP5
 Detector : FID, Detector temp. : 250°C, Injector temp. : 250°C
 Column temp. : 60—220°C, 1 : 2min., R. : 10°C/min., E. : 12min.
 Carrier gas : He 1.0ml/min., H₂ 0.5 Kg/cm², Air 0.5Kg/cm²
 Chart speed : 5mm/min., Atten. : 2

(2) G. C-MS의 條件

Column : 60—220°C, Separator : 250°C, Ion source : 250°C
 Ion source energy : 70eV., Vacuum IG : <3.0x10⁻⁶ PGI : <3.0x10⁻³
 Solvent cut time : 3.0min., Column : 25mxID 0.2mm., Shimadzu CBP5

3. KH-502 및 分解產物의 同定

1) KH-502, TEPA, PTMEP, PETMHP 및 PTMHP

分解物質의 분석방법과 동일 조건하에서 標準品 및 合成한 既和의 물질(KH-502, TEPA, PTMEP, PETMHP, PTMHP)을 주입하여 동일 머무름 시간으로 同定하고, G. C-mass로써 mass fragment를 비교하여 동일 fragment의 양상을 갖는 물질로서 確認, 同定하였다.

2) KH-502 oxo型, S-ethyl KH-502 및 未和物質
 Figure 1에 의한 unknown peak 4, 5의 G. C-mass spectrum의 mass fragment 解析에 의해 推定하였다.

4. 熱 分解(Thermal decomposition)

(1) 溫度의 變化에 따른 分解

처리온도는 25°C, 50°C, 100°C였다. 각 試料를 2ml 容量의 ampule에 각각 1g씩 넣고 密封하여 25°C, 50°C 처리시료는 온도가 調節된 incubator, 100°C 처리시료는 送風機가 달린 oven의 oil bath에 기울어지지 않도록 固定하여 각각 5, 10, 15, 20, 35일째 되는 날에 꺼내어 이미 기술한 분석법에 따라 分析하였다.^(6,14)

(2) 水分의 含量變化에 의한 分解

물의 混濁상태가 현저히 분리하지 않은 程度인 0.2%로 調節하였다. HPLC용 물을 첨가하면서 自動 水分分析機로 分析하여 수분의 含量을 조절하였다. 이와 같이 調整한 시료는 온도에 의한 試料와 동일 條件의 방법으로 處理하였다.⁽¹⁶⁾

(3) 鐵 및 구리 添加에 의한 分解

각 ampule에 鐵은 片狀, 구리는 片狀과 粉末을 각각 500mg씩 넣고 1일 1회씩 攪拌하여 주며 온도에 의한 分解試料와 동일하게 處理하였다.^(6,17)

(4) pH變化에 의한 分解

pH 調節은 pH 5.5는 98%-H₂SO₄, pH 8.5는 NaOH 粉末로 調節하였으며, 磁力攪拌機에서 교반하면서 소량씩 첨가하여 pH를 確認하였는데 5%-水溶液으로 pH를 測定하였다. 이와 같이 調整한 시료는 온도변화에 의한 시료와 동일하게 處理하였다.⁽¹⁶⁾

Ⅲ. 結果 및 考察

1. KH-502 및 分解產物의 同定

合成한 KH-502와 分解產物(Figure 1)을 분석법에 따라 동정한 결과 Table 1와 같이 동정되었다.

2. 熱 分解

(1) 處理條件에 따른 影響

KH-502를 각 열처리조건에서 處理溫度 25°C와 50°C에서는 多樣한 처리조건에서도 分解하지 않고 安定함을 보여 주었다(Table 2). 반면 100°C 처리시 각 條件에서는 5일차까지는 SAS(statistical

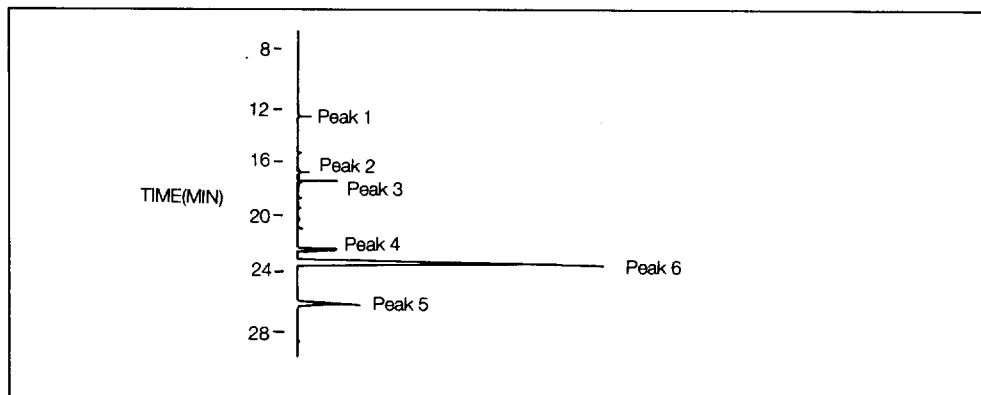


Figure 1 : Typical gas chromatogram of by-products derived from the thermal degradation of KH-502 at 100°C

Table 1 : Summary of identified and unknown by-products of KH-502 in the thermal degradation and photolysis, using GC and GC-Mass spectroscopy

Peak No.	I. D.	IUPAC Name
1	TEPA	O, O, O-Triethylphosphoric acid
2	PTMEP	1-Phenyl-3-trifluoromethyl-5-ethoxypyrazole
3	PETMHP	1-Phenyl-2-ethyl-3-trifluoromethyl-5-hydroxypyrazole
4	KH-502-oxo form	O, O-Diethyl O-(1-phenyl-3-trifluoromethyl-5-pyrazoyl) phosphoric acid ester
5	S-Ethyl KH-502	O, S-Diethyl O-(1-phenyl-3-trifluoromethyl-5-pyrazoyl) phosphorothiolate
6	KH-502	O, O-Diethyl O-(1-phenyl-3-trifluoromethyl-5-pyrazoyl) thiophosphoric acid ester

Table 2 : Percentage of the unchanged KH-502 in the thermal degradation at 25, 50°C under various experimental conditions

Conditions		Unchanged KH-502(5)							
Days	Temp.	C. S.	O. S.	M. A. C.	I. A. C.	P1. C.	P2. C.	C. P1. C.	C. P2. C.
0	25°C	98.41 ± 0.01	98.41 ± 0.01	98.41 ± 0.01	98.41 ± 0.01	98.41 ± 0.01	98.41 ± 0.01	98.41 ± 0.01	98.41 ± 0.01
	50°C	98.41 ± 0.01	98.41 ± 0.01	98.41 ± 0.01	98.41 ± 0.01	98.41 ± 0.01	98.41 ± 0.01	98.41 ± 0.01	98.41 ± 0.01
5	25°C	99.00 ± 0.04	99.21 ± 0.13	97.67 ± 0.07	98.90 ± 0.01	99.22 ± 0.17	98.59 ± 0.09	98.97 ± 0.06	98.59 ± 0.49
	50°C	99.02 ± 0.11	99.05 ± 0.03	99.04 ± 0.11	99.51 ± 0.05	98.92 ± 0.01	98.92 ± 0.03	98.72 ± 0.06	98.92 ± 0.23
10	25°C	98.90 ± 0.02	98.01 ± 0.06	98.93 ± 0.07	98.66 ± 0.01	99.07 ± 0.01	99.01 ± 0.01	98.94 ± 0.07	98.01 ± 0.01
	50°C	98.94 ± 0.05	99.24 ± 0.01	99.11 ± 0.14	99.04 ± 0.03	98.78 ± 1.21	98.93 ± 0.09	98.97 ± 0.09	98.73 ± 0.39
15	25°C	98.77 ± 0.01	99.29 ± 0.09	98.96 ± 1.21	98.98 ± 0.01	99.05 ± 0.01	99.03 ± 0.01	99.04 ± 0.04	98.03 ± 0.01
	50°C	98.75 ± 0.02	98.87 ± 0.08	98.53 ± 0.01	98.96 ± 0.04	98.69 ± 0.04	98.44 ± 0.01	97.99 ± 0.01	98.94 ± 0.71
35	25°C	98.95 ± 0.06	98.67 ± 0.01	99.00 ± 0.41	98.95 ± 0.51	99.00 ± 0.01	98.95 ± 0.02	98.90 ± 0.07	98.95 ± 1.02
	50°C	99.05 ± 2.11	99.43 ± 1.92	99.05 ± 0.04	99.02 ± 0.01	99.07 ± 0.21	99.03 ± 0.88	96.64 ± 1.88	98.03 ± 0.88

a Each value is a mean and one standard deviation of triplicate analysis

C.S. : Closed system I.A.C. : Iron addition, C. S. C.P1.C : Cu powder addition, C. S.
 O.S. : Open system P1. C. : pH 5.5 control, C. S. C.P2.C. : Cu plate addition, C. S.
 M.A.C. : Moisture addition(0.2%), C. S. P2. C. : pH 8.5 control. C. S. :

analysis system)에 의한 LSD(0.05) 검정에서 보는 바와 같이 시간에 따른 KH-502의 分解가 유의성은 없었으나 10일 이후부터는 각 處理條件에서 매우 유의성이 있었다(Table 3, 4). 水分 0.2% 添加는 15일차 이후 급격한 변화를 보였는데 이는 수분의 존재시 有機磷劑의 加水分解가 촉진된다는 Gamrath⁽¹⁰⁾ 등의 보고와 일치하는 경향을 보였다. 全 處理區중 pH 8.5로 調節하였을 때가 약간의 안정성을 보였는데 이는 diazinon이 pH 8.5~9에서 安定性⁽²⁰⁾을 보인 것과 비슷한 것으로 alkali성하에서도 安定함을 보였다(Table 3). 銅의 첨가시는 片型이나 粉末型 첨가시 모두 뚜렷한 분해 촉진 효과를 보였는데, 粉末型일 경우가 片型보다 매우 빠르게 分解시키는 傾向을 보였다(Table 4). 이는 Yamauchi⁽¹⁷⁾ 등이 malathion의 열분해시 銅의 첨가가 일반 金屬中 가장 심한 分解效果를 보인 것과 유사한 結果이었으며, KH-502도 有機磷系 化合物이므로 親和力이 큰 powder형이 보다 큰 분해효과를 나타낸 것으로 思料되었다. 鐵 添加가 分解에 미치는 영향은 전혀 없었으며 이러한 結果는

Yamauchi⁽¹⁷⁾ 등이 鐵을 malathion에 첨가하여 熱分解 실험을 하였을 때 분해에 전혀 影響을 미치지 않았다는 보고와 일치하였다.

1) Kinetics

① First order kinetics

熱分解시 분해되는 양상이 first order kinetics에 接近하는 지를 검토하기 위하여 아래와 같은 方程式⁽²¹⁾에 의해 直線방정식 $\ln(\% \text{ unchanged KH-502}) = kt$ 을 얻었다(식 17~24).

즉 $dc/dt = -k[c] \dots \dots \dots$ First order kinetics

$$\frac{dc}{c} = -k \cdot dt \quad \therefore \int \frac{dc}{[c]} = -k \int dt$$

따라서 $\ln[c]_t - \ln[c]_0 = -kt$

$$\therefore \ln \frac{[c]_t}{[c]_0} = -kt \dots \dots \dots (3)$$

$[c]_t$ = Concentration at time t

$[c]_0$ = Initial concentration

k = Rate constant (time⁻¹)

t = Time (days)

이 된다.

식 (3)의 $\ln(\% \text{ unchanged KH-502})$ 를 시간

Table 3 : Percentage of the unchanged KH-502 in the thermal degradation at 100°C under the various experimental conditions

conditions Days	Unchanged KH-502 (%)					
	C. S.	O. S.	M. A. C.	I. A. C	P1. C.	P2. C.
0	98.41±0.01*	98.41±0.01	98.41±0.01	98.41±0.01	98.41±0.01	98.41±0.01
5	93.35±0.21	97.87±0.48	95.35±0.14	96.90±0.86	96.29±0.52	96.29±0.29
10	84.17±0.04	89.12±0.45	88.12±2.47	83.59±8.70	80.20±5.57	87.71±0.01
15	58.92±2.25	76.36±0.93	46.01±11.6	64.69±12.8	51.83±0.53	75.13±4.16
20	45.68±7.05	38.66±4.07	9.57±2.07	44.28±3.85	33.83±0.97	57.30±2.78
35	0.66±0.01	—	0.38±0.07	0.26±0.01	0.31±0.01	0.58±0.04
LSD# (0.05)	8.61	5.54	15.20	18.94	7.09	5.32
§ F § Value	108.18***	309.47***	99.57***	22.75***	246.33***	157.74***

a Each value is a mean and one standard deviation of triplicate analysis

Least significant difference at p<0.05

F Value from the analysis of variance(ANOVA),

*** significant at p<0.01

C. S. : Closed system

O. S. : Open system

M. A. C. : Moisture addition (0.2%), Closed system

I. A. C. : Iron addition, Closed system

P1. C. : pH 5.5 control, Closed system

P2. C. : pH 8.5 control, Closed system

Table 4 : Percentage of the unchanged KH-502 in the thermal degradation at 100°C as affected by the dif-ferent kinds of copper addition

Conditions Days	Unchanged KH-502(%)	
	Copper powder addition	Copper plate addition
0	98.41 ± 0.01 ^a	98.41 ± 0.01
1	86.97 ± 2.91	93.84 ± 0.03
1.5	68.03 ± 3.48	89.64 ± 1.07
2	48.17 ± 2.63	81.99 ± 0.57
2.5	21.79 ± 5.28	67.00 ± 0.26
3	14.16 ± 1.94	58.85 ± 5.15
3.5		49.26 ± 1.72
LSD(0.05) #	8.69	4.76
F-Value §	205.89***	187.31***

a Each value is a mean and one standard deviation of triplicate analysis

Least significant difference at p<0.05

§ F Value from the analysis of variance (ANOVA),

*** significant at p<0.01

- 식 17 In Y=4.71-0.04t r=-0.96*** C. S. at 100°C,*** significant at P<0.01
- 식 18 In Y=4.77-0.043t r=-0.86** O. S. at 100°C,** significant at P<0.05
- 식 18 In Y=4.74-0.05t r=-0.96* M. A. C at 100°C,* significant at P<0.10
- 식 20 In Y=4.73-0.04t r=-0.95*** I. A. C at 100°C,*** significant at P<0.01
- 식 21 In Y=4.71-0.04t r=-0.92*** P1. C at 100°C,*** significant at P<0.01
- 식 22 In Y=4.68-0.027t r=-0.942*** P2. C. at 100°C,*** significant at P<0.01
- 식 23 In Y=4.69-0.344t r=-0.93** C. P1. C at 100°C,*** significant at P<0.05
- 식 24 In Y=4.73-0.21t r=-0.945*** C. P2. C at 100°C,*** significant at P<0.01

(days)으로 回歸曲線을 그렸을 때 直線이 얻어지고 식 (3)의 r(correlation coefficient)값이 유의성이 있을 경우를 근거로 하여 first order kinetics를 判定하였다(식 17~24).

全 處理區가 매우 유의성있게 影響을 미쳤으며 각 處理區에서 15~20일까지는 first order kinetics에 따랐다. 處理 後, 15~20일 이후의 分解樣相은 대체로 급격한 分해를 보였으나 first order kinetics에 따라 分해되는 傾向은 분석자료의 불충분으로 確實性은 없었다. 다만 수분을 0.2% 添加한 處理區는 In Y=-0.23t+7.19(r=-0.996***)과 銅粉末 處理區는 In Y=-1.22t+6.27(r=-0.986**)로써 first order kinetics에 따르는 傾向을 보였다.

全 處理區에서의 分해속도는 서로간에 差異가 있었으나 銅을 첨가한 處理區에서는 分解가 가장 빠르게 일어났음을 k(rate constant)값과 半減期의 比較에서 알 수 있었다(Table 5).

密閉系, 開放系, 鐵添加, pH 5.5 處理區에서는 비

Table 5 : Comparisons of rate constants(k) of the first-order kinetics and half-life for the thermal degradation of KH-502 under the various experimental conditions (at 100°C)

Conditions	k	Half-life, days
Closed system(C. S)	0.04	17.3
Open system(O. S.)	0.04	16.3
Moisture addition(M. A. C.)	0.05	14.5
Iron addition(I. A. C.)	0.04	17.3
pH 5.5 control(P1. C.)	0.04	16.3
pH 8.5 control(P2. C.)	0.027	25.9
Cu powder addition(C. P1. C.)	0.344	2.0
Cu plate addition(C. P2. C.)	0.21	3.3

스한 分解速度를 보였으므로 鐵添加나 pH 5.5로 조절한 처리구는 KH-502의 分解에 影響을 미치지 않았음을 알 수 있었다(Table 3).

이는 Yamauchi⁽¹⁷⁾ 등이 malathion의 열분해시 鐵의 添加는 影響이 없었다고 한 보고와 유사한 결과로써 KH-502는 産業化할 때에 鐵 드럼을 사용하여 製品을 包裝하고, 실온에서 長期間 보관하여도 분해에는 큰 影響이 없을 것으로 思料되었다.

본 실험에서의 pH調節에 의한 影響은 Honda⁽¹⁶⁾ 등이 malathion의 열분해시 pH 2.7과 4.5인 酸性의 境遇에는 별 影響이 없었다고 보고한 것과 비슷한 結果이었으나 pH 7 이상에서는 큰 影響을 미쳤다는 結果와 相反된 결과로서 오히려 安定性이 더 增加됨을 알 수 있었다. 또한 diazinon은 酸性에서는 不安定하나 알칼리성에서는 매우 안정한 성질을 가지고 있는 것과 比較한다면⁽²⁰⁾ KH-502는 酸性에서도 안정하며, 알칼리성에서는 安定性이 증가하는 물질임을 확인하였으므로 製品의 製劑시에는 pH가 알칼리성이 되도록 調節하여야 될 것으로 思料되었다.

또 dimethoate와 salithion, sumithion의 열분해시 密閉系가 開放系보다 分解速度가 빠르다고 한 Maeda^(14,22) 등의 보고에서와 같이 顯著的한 차이를 보이지는 않았다.

銅의 添加시는 KH-501의 分解에 매우 큰 影響을 미쳤음을 확인하였는데, 다른 처리보다는 分解速度가 5~10배 이상 빠르게 進行됨을 알 수 있었다.

이와 같은 影響은 Dauteman⁽⁶⁾에 의해 alkyl phosphorous ester의 열분해시 銅이 加水分解에 觸媒的 役割을 한다는 보고와 Yamauchi⁽¹⁷⁾ 등에 의해 malathion의 熱分解時 금속의 添加는 Cu>Pb>Hg>Sn의 순으로 分解率이 減少된다는 결과에 같이 銅에 의해 분해속도가 增加되는 結果와 一致하였다.

② 半減期(Half-life)

처음의 基質濃度の 1/2을 分解하는데 소요되는 시간 즉 반감기는 식 (3)로 부터 다음과 같은 식에 의해 求하였다.⁽²³⁾

따라서 $\ln 1/2 = -kt$ 이 되며 이 식은 다음과 같이 된다.

$$t = \ln 2/k \dots\dots\dots (4)$$

T=Half-life k=Rate constant from equation(3)

위 식 (4)에 의해 각 條件下에서의 半減期를 計算하였다(Table 5).

위 식 (4)에서 얻어진 각 처리구에서의 KH-502의 半減期는 P2. C.<I. A. C.<C. S.<O. S.=P1. C.<M. A. C.<C. P2. C.<C. P1. C.의 順으로 (Table 5). KH-502는 알칼리성에서 半減期가 25.9일로써 가장 길며, phosphoric acid group과 親和力이 큰 銅의 첨가시 100°C 이상의 熱處理에 의해서는 安定性에 큰 影響을 받아서 急速히 분해되는 결과를 얻었다.

(2) 分解類型 및 經路의 推定

1) 分解類型

分解初期에는 KH-502의 이성체인 S-ethyl型으로 轉位된 異性體(S-ethyl KH-502)가 많이 生成되었으며, 다음으로는 KH-502 oxo형(KH-502 oxo form)이 많이 生成되었다(figure 2).

分解初期에는 TEPA나 PTMEP는 少量씩 增加하는 傾向을 보였으며 20일째에 각 peak의 濃도가 增加된 것은 KH-502의 急速한 분해와 相關關係가 있는 것으로 보였다. 이러한 경향은 全 處理區에서 비슷한 결과를 나타내었으며 TEPA나 PTMEP, PETMHP 등의 增加되는 量이 적은 것은 이 物質이 열에 불안정하기 때문에 生成과 分解가 동시에 일어나는 것으로 推定할 수 있고 있었으며, KH-502 oxo형은 全 處理區에서 면적비로 10% 이상을 넘지 못하였는데 이는 아마도 처리시료내에 포함되어 있던 酸素의 양과 相關關係가 있는 것으로 推定하였다.

이러한 結果는 열분해 실험에서 Metcalf와 March⁽¹¹⁾에 의한 parathion이 S-ethyl parathion으로, Benjamini⁽¹²⁾에 의한 methyl parathion이 S-methyl parathion으로, Maeda⁽¹⁴⁾에 의한 dimethoate가 S-methyl dimethoate로, Kozo⁽¹⁵⁾에 의한 sumithion이 S-methyl sumithion으로 異性化가 일어난다는 보고와 일치되었다.

또한 Goto⁽²⁴⁾의 methyl parathion이 methyl paraoxon으로, Metcalf와 March⁽¹¹⁾의 parathion이 paraoxon으로, Kuraze⁽²⁵⁾의 diazinon이 diazoxon으로, Kozo⁽¹⁵⁾의 sumithion이 sumioxon으로 P=S 結合이 열에 의해 酸化되어 P=O로 변화되었다는 보고와 동일한 結果를 얻었다.

密閉系와 開放系에서의 큰 差異는 개방계에서는 S-ethyl 이성체나 oxo형이 生成되지 않고 분리

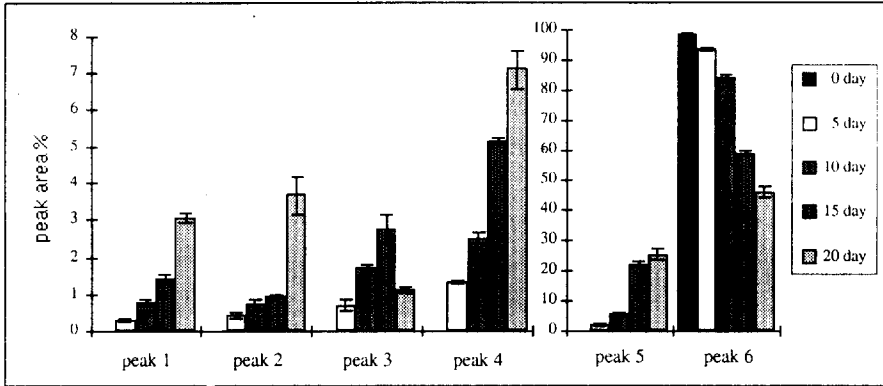


Figure 2 : Change of the peak area (%) for the KH-502(Peak 6) and the thermal by-products(Peak 1~5) at 100°C as a function of time(days)

Peak 1 : TEPA, Peak 2 : PTMEP, Peak 3 : PETMHP, Peak 4 : KH-502 oxo form
Peak 5 : S-ethyl KH-502, Peak 6 : KH-502.

매우 불량한 粘性물질로 분해하였는데 이는 Daut-emann⁽⁶⁾, McPherson⁽¹³⁾, Kozo⁽¹⁵⁾ 등에 의한 有機磷系 農약이 탄소를 함유한 물질과 polymetaphosphate 계통의 물질로 분해된다는 보고와 유사한 것으로 推定하였다.

2) 分解經路의 推定

이상에서 考察한 KH-502의 熱分解에 의한 分解經路를 도식하면 다음과 같이 推定할 수 있었다 (Figure 3).

KH-502는 分解 可能한 온도처리에서 우선 S-ethyl 이성체로 轉位되고, 反應系內에 존재하는 산

소에 의해 소량이 oxo형으로 分解되며, S-ethyl 이성체가 TEPA와 PTMEP, PETMHP, 未和物質로 분해되고 分解가 더 진행되어 TEPA는 最終 분해 산물인 H₃PO₄로 分解될 것이며, PTMEP와 PETMHP는 아직 밝혀지지 않은 經路로 분해될 것으로 推定된다. KH-502 oxo형은 S-ethyl 이성체와 유사한 경로를 거쳐 分解될 것으로 추정되나, 反應系內에서 O, O, O-triethylphosphoric acid가 檢出되지 않았기 때문에 어떠한 물질을 經由하여 분해되는 지는 推定할 수가 없었다.

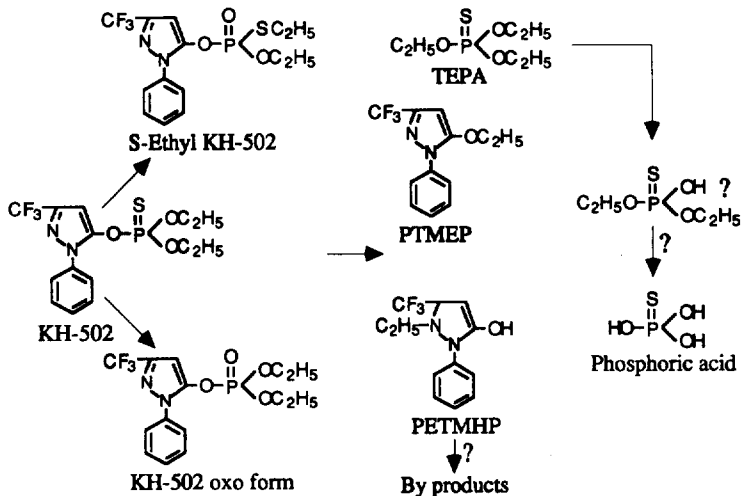


Figure 3 : Proposed pathway of KH-502 decomposition by the thermal degradation at 100°C under the various experimental conditions.

參考文獻

1. 鄭英浩, 朴英善 (1990): “農藥學”, 서울, 文善社.
2. Agrochemical Service, (1990) “Organophosphate insecticides”, *County Natwest Wood m. ac. London.* 34~35, June.
3. 安田康, 中田昭, 高橋榮光, 吉岡俊人, 永江祐治 (1987): “新農藥”의 開發と 市場展望”, CMC, Tokyo.
4. 永江祐治, 小坂璋吾, 山田富夫, 橋本章, 石川尙雄 (1983): “90年代의 農藥工業”, CMC, Tokyo.
5. Bloomfield, J. J. and D. C. Owsley (1984): “Photochemical technology”, *Encyclopedia of chemical Technology.* 3rd., 17 : 540~559.
6. Dauteman, W. C (1971): “Biological and nonbiological modifications of organophosphorus compound”, *Bull. WHO.* 44 : 133~151.
7. Aldridge, W. H. and A. N. Davison, (1952): “The inhibition of erythrocyte cholinesterase by triesters of phosphoric acid”, *Biochem. J.* 51 : 61~72.
8. Fukuto, T. R. and R. L. Metcalf, (1956): “Structure and insecticidal activity some diethyl substituted phenylphosphate”, *J. Agr. Food Chem.* 4 : 930~935.
9. Emmett, W. g. and H. O. Jones, (1911): “Isomeric mono thiophosphates”, *J. Chem. Soc.* 99 : 713~720.
10. Gamrath, H. R., R. E. Hatton and W. E. Weesner (1954): “Chemical and physical properties of alkylaryl phosphates”, *Industrial and Engineering Chemistry.* 46(1) : 208~212.
11. Metcalf, R. L. and R. B. March (1953): “The isomerization of organic thionophosphate insecticides”, *J. Econo. Entomology.* 46(2) : 288~294.
12. Benjamini, E., R. L. Metcalf and T. R. Fukuto, (1959): “The chemistry and mode of action of the insecticide O, O-diethyl O-p-methylsulfenylphenyl phosphorothionate and its analogues”, *J. Economic Entomology.* 52(1) : 94~98.
13. McPherson, J. B. and G. A. Johnson (1956): “Thermal decomposition of some phosphorothioate insecticides”, *Agr. and Food Chem.* 4 (1) : 42~49.
14. Maeda, T., M. Kawashima and K. Tsuji (1983): “Thermal decomposition of dimethoate”, *J. Pesticide Sci.* 8 : 339~346.
15. Kozo, T., F. Horide, M. Minobe, M. Sasaki, N. Shiraga and O. Hiroaki (1980): “Thermal decomposition of O, O-dimethyl O-(3-methyl-4-nitrophenyl)phosphorothioate(Sumithion)”, *J. Pesticide Sci.* 5 : 371~384.
16. Honda, H. and R. Yamamoto (1959): “Effect of emulsifiers and additional substance of malathion emulsifiable concentrates”, *Botyu-Kagaku.* 24(4) : 199~206.
17. Yamauchi, M., I. Muta and R. Sato (1959): “Effect of additives on decomposition of malathion”, *Botyu-Kagaku,* 24(3) : 168~173.
18. 韓國化學研究所 (1991): 新農藥 創出 研究 報告書, 大田.
19. Hwang, K. J. (1989) : US Patent 4822799.
20. Worthing, C. R. (1979) : “The pesticide manual. The British crop protection council”, London.
21. Burkard, N. and J. A. Guth (1976): “Photodegradation of atrazine, atraton and ametryn in aqueous solution with acetone as a sensitizer”, *Pestic. Sci.* 7 : 65~71.
22. Maeda, T., M. Kawashima, F. Horide and K. Tsuji (1983): “Thermal decomposition of 2-methoxy-4H-1, 3, 2-benzodioxaphosphorin-2-sulfide(Salithion)”, *J. Pesticide Sci.* 8 : 567~574.
23. Brewer, D. G., G. Wood and I. Unger (1974): “The photodecomposition of fenitrothion”, *Chemosphere.* 3 : 91~95.
24. Goto, S., I. Muta and R. Sato (1969): “Decomposition products of methylparathion in dust formulation system”, *Botyu-Kagaku.* 25(3) : 111~115.
25. Kuraze, M. (1957): “Biochemical studies on the degradation products of diazinon”, *Experientia.* 13(2) : 438~440.