

Malathion 乳劑의 包裝容器에 따른 經時變化

李東碩 · 李智榮 · 李成煥*

農林部振興廳植物環境研究所

(1966年 1月 5日 受理)

Effect of Containers on the stability of Malathion emulsion concentrates (E.C.)

D.S. Lee, J.Y. Lee, S.H. Lee

Institute of Plant Environment Office of Rural Development

Suwon, Korea.

SUMMARY

In order to investigate the stability of the major component of malathion E.C. product, dimethyl S-(1, 2-dicarboxyethoxyethyl) dithiophosphate, toward the quality of glasswares as container, the amount of extractable inorganic components, change of pH and decomposition of the major component of the product were examined during the storage in brown-colored bottles of 100 ml. volume from 3 different companies in comparison with that in a Pyrex flask.

1. Malathion E.C. product was put in three containers A, B and C, and any changes occurring in storage were analyzed at three intervals of 60, 120 and 240 days.
2. It was shown that the amounts of Si, Mg, K, Ca, and Na extracted during these periods of storage differed markedly depending on the quality of container. Container A revealed ten times higher extraction of Na and Ca than container B and C in a 8-month period.
3. Three commercial containers revealed the shift of pH from 6.5 to alkaline reaction in the storage whereas the Pyrex flask did not show any detec-

table change. In particular, the pH in container A changed to 9.2 in 60 days and 9.9 in 240 days.

4. The decomposition of malathion was the greatest in container A which showed the decomposition of 7.37% in 240 days. On the other hand, 0.5 % was decomposed in the Pyrex flask.
5. The decomposition of malathion had a high correlation with the change of pH of water in the same container, r^2 being 0.899.

From the above results, it is concluded that about 10% of malathion E.C. product is decomposed in a year due to the alkaline metallic salts extracted from the container when it is stored in glassware bottles of lower quality.

緒 言

Malathion은 American Cyanamide Co.에서 1950年開發시킨⁽¹⁾有機磷劑로서 우리나라에서도 輸入해서 分包裝 或은 混合劑로 加工하여 123 M/T(1963年度 消費實積)⁽²⁾에 達하는 量이 使用되고 있는 重要한 位置의 殺虫劑다.

Malathion의 몇가지 理化學의 性質을 보면 빛에 是 比較的 安定하나, 熱에 對해서는 不安定하며,

* 서울大學校 農科大學 (College of Agriculture, S.N.U)

光分析⁽⁷⁾

다. Ca의 定量: Flame photometer에 의한 焰光分析⁽⁸⁾

라. K의 定量: Flame photometer에 의한 焰光分析⁽⁹⁾

마. Na의 定量: Flame photometer에 의한 焰光分析⁽¹⁰⁾

바. Si의 定量: Ammonium molybdate에 의한 比色定量⁽¹¹⁾

사. Malathion의 定量^(2,12): 試料(0.05 mg/ml) 10 ml 및 ethyl alcohol (99.5%以上) 15 ml를 正確히 300 ml容 分液濾斗에 取하고 잘 混合시킨 다음 N/2 NaOH 溶液 2 ml를 加하여 混合시켜 2分間放

置 後에 鹽化第二鐵溶液($FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 0.29g에 HCl 8 ml를 加하여 H_2O 로 1 l로 한다) 75 ml를 加하여 混合시키고 5分間 放置하여 四鹽化炭素 25 ml와 黃酸銅溶液(1% 水溶液) 2 ml를 正確히 加하여 1分間 흔들어 20分間 放置 後에 四鹽化炭素를 對照로 하여 波長 420 m μ 에서 吸光度를 測定한다(標準 曲線의 製作은 上記에 準하여 미리 製作하였음).

結 果

1) 중류수를 넣어진 容器로 부터 溶出되는 主要成分量 및 pH.

所定期間中에 供試容器에서 溶出되는 몇가지 無機成分 및 pH의 變化를 보면 다음 표 1과 같다.

표 1. 所定期間中 溶出되는 主要成分의 量(ppm) 및 pH.

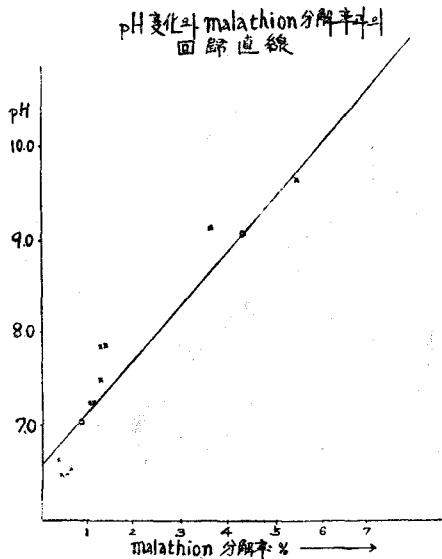
瓶種類	日數 成分	當 日						6 0 日 後					
		pH.	Si.	Mg	K.	Ca	Na	pH	Si	Mg	K	Ca	Na
A		6.5	—	—	—	—	—	9.2	2.5	—	—	20.5	22.1
B		6.5	—	—	—	—	—	7.2	0.21	—	—	trace	trace
C		6.5	—	—	—	—	—	6.5	—	—	—	—	—
Pyrex flask		6.6	—	—	—	—	—	6.5	—	—	—	—	—
瓶種類	日數 成分	2 0 日 後						2 4 0 日 後					
		pH	Si	Mg	K	Ca	Na	pH	Si	Mg	K	Ca	Na
A		9.6	6.2	trace	1.5	43.5	4.5	9.9	8.5	85	3.3	1.308	105.8
B		7.65	0.5	—	0.1	18.0	19.0	7.7	0.6	165	1.0	167	19.3
C		7.2	trace	—	0.15	7.0	7.0	7.4	—	50	0.9	156	9.2
Pyrex flask		6.5	—	—	—	—	—	6.7	—	—	Trace	5	0.4

2) Malathion 乳劑의 經時變化
供試容器에 Malathion 乳劑를 넣어서 所定期間貯

藏했을 때 일어나는 Malathion의 分解程度를 보면 다음 표와 그림 1과 같다.

표 2. Malathion 乳劑의 經時變化

瓶種類	日數 成分	製造當日	6 0 日 後		1 0 0 日 後		2 4 0 日 後	
		Mal. %	Mal. %	分解率%	Mal. %	分解率%	Mal. %	分解率%
A		11.81	11.40	3.47	11.17	5.42	10.94	7.37
B		11.81	11.68	1.10	11.65	1.35	11.65	1.35
C		11.81	11.74	0.59	11.70	0.93	11.69	1.02
Pyrex flask		11.81	11.77	0.34	11.75	0.51	11.75	0.51



考 察

Malathion 乳劑의 經時變化에 對한 研究은 오래前부터 研究되어 American Cyanamide Co. 의 J.F. Yost (13) 等은 1955 年에 이르러 Malathion 의 製劑化에 있어서 保存中에 相當量의 主成分이 分解되어 商品價値를 低下시키므로 이를 防止하기 爲하여 粉劑에 있어서는 0.5%를 乳劑에 있어서는 2%를 增加製劑하지 않으면 안된다고 報告하고 있으며, 1959 年 山内(14) 等의 報告에 依하면 日本에 있어서도 이와 비슷한 量을 增加 製劑하여 品質保全을 하고 있으며 製劑의 分解防止法의 確立이 極히 要望된다고 하였다.

그리고 松本(8) 氏는 1956~1959 年에 이르기 까지 實施한 Malathion 乳劑의 安定性에 關한 綜合報告에서 Malathion 乳劑의 經時變化를 이르기게 하는 主原因은 乳化劑, 有機溶劑의 種類, 製劑中の 水分 및 貯藏溫度等에 있다고 지적하였고 有機溶劑로서는 無極性的의 溶媒인 xylene, benzene 等이 가장 좋으며 poly-oxyethylene glycol 系統의 乳化劑가 Malathion 分解에 큰 關係가 있음으로 이러한 乳化劑의 使用量을 減少시키는 것도 分解防止의 한가지 手段이 될 수 있다고 하였다.

筆者들은 이와 같이 이미 알려진 Malathion 乳劑의 分解促進 或은 助長의 諸要因 即 乳化劑, 有機溶劑의 種類, 製劑中の 水分 및 貯藏溫度等을 同一한 條件下에 두고 다만 包裝容器의 質에 따른 Malathion 의 分解程度를 究明하고자 몇가지 試驗을 하였던바 表 I에서 보는 바와 같이 증류수를 넣어둔 유리병

에서는 溶出되는 Si, Mg, K, Ca, Na 等의 量과 pH 의 變化가 貯藏期間이 길어짐에 따라 현저히 증대될 뿐만 아니라 병種類에 따라서는 差異가 顯著하였다. 特히 供試容器 A 에 있어서는 pH 變化에 큰 影響을 주는 Na 와 Ca 의 溶出量이 다른것에 비해 約 10 倍나 되며 이에 따라 Malathion 의 分解率도 約 6 倍나 됨을 볼수 있고 pyrex flask 에 있어서는 240 日後에도 溶出되는 K, Ca 및 Na 의 量과 pH 에 큰 變化가 없다.

그리고 溶出되는 成分中에서 Malathion 의 分解와 pH 變化에 크게 影響하는 것은 溶出量이 많은 Na, Ca, Mg 中에서 Na 와 Ca 에 크게 影響되는 것 같다.

表 II에서와 같이 Malathion 의 分解率도 병의 種類 및 貯藏期間에 따라 顯著한 差異가 있어 Malathion 의 分解率과 pH 變化의 相關關係를 求하였던 바 $r^2=0.899$ 라는 高度의 相關關係를 가지고 있어 Malathion 의 分解率이 높은 병일수록 pH 도 높았다. 그리고 알칼리金屬의 溶出量이 增加됨으로 pH 値가 增大되고 이에 相對되어 Malathion 의 分解率이 높아지는 傾向은 一般 에스테르 에서 알칼리의 增大가 加水分解를 促進시키는 現象과 一致된다.

이러한 事實로 미루어 볼때 包裝병의 種類에 따라 經時變化率의 差異가 생기는 것은 병에서 溶出되는 알칼리成分에 依한다는 것을 알수 있으며 알칼리에 極히 弱한 藥劑의 包裝容器에 있어서는 병에서 溶出되는 알칼리分을 充分히 考慮하여 좀더 質이 좋은 硬質의 瓶을 使用해야 할 것이다. 또한 溶媒의 選擇에 있어서도 水溶性이며 알칼리溶出力이 비교적 低級알콜과 같은 極性溶媒보다는 無極性에 가까운 溶媒를 擇하여야 할 것이며 松本氏가 이미 밝힌바 있는 Malathion 乳劑의 溶媒로서 Xylene 및 Benzene 等이 가장 좋았다는 것도 이들 溶媒가 無極성에 가까우며 물에 混用되지 않은 溶媒이므로 병에서의 알칼리性金屬鹽의 溶出을 減少시키고 溶出된 金屬鹽의 解離를 抑制시켜서 pH 의 變化를 招來치 않고 또한 Malathion 과의 接觸을 減少시키기 때문이다.

이러한 問題는 비단 Malathion 劑에만 局限되는 것이 아니고 Parathion 을 비롯한 고든 有機磷劑도 에스테르의 化合物이므로 溶媒, 乳化劑 및 容器等에 많은 影響을 받을 것이다.

要 約

유리製 包裝容器의 質이 Malathion 乳劑의 主成分 O-dimethyl S-(1, 2-dicarboxyethoxyethyl) di

-thiophosphate 에 미치는 經時的分解關係를 밝히기 爲하여 各各 다른 三個會社에서 使用하고 있는 100 ml 容 褐色瓶과 Pyrex flask 를 對照로 하여 貯藏期間中 容器로부터의 無機成分의 溶出量 pH 值의 變化 및 Malathion 主成分의 分解率을 比較 檢討하였다.

1. 供試容器 A, B, C 에다 Malathion 乳劑를 넣고 60 日, 120 日, 240 日後에 일어나는 여러가지 變化를 보았다.

2. 各期間中の Si, Mg, K, Ca, Na 의 溶出量을 보면 容器의 質에 따라 各成分의 溶出量이 顯著히 다르고 容器 A 는 B, C, 보다 Na 와 Ca 의 溶出量이 240 日間에 近 10 倍나 된다.

3. 各期間中の pH 變化는 pH 6.6 에서 모두 알칼리性으로 기울어지며 특히 容器 A 는 60 日後에 pH 9.2 에 달하여 240 日後에는 9.9 까지 이른다 그러나 Pyrex flask 에서는 거의 變化가 없다.

4. Malathion 의 經時變化率은 容器 A 에서 가장 크며 240 日後에는 7.37% 나 分解된다. 그러나 pyrex flask 에서는 0.51% 가 分解된다.

5. Malathion 分解率과 同一한 質의 容器에 넣어 둔 물의 pH 變化와의 相關關係는 $r^2=0.899$ 이다.

以上の 實驗結果로 보아 Malathion 乳劑는 이의

容器로서 軟質인 不良한 유리병에다 貯藏하게 되면 알칼리性 金屬鹽의 溶出로 Malathion 의 分解가 促進되어 1 年間에 約 10 나 分解됨을 알수 있다.

參考 文獻

- 1) Guide to the Chemicals used in Crop protection Reseach Branch Canada. Dep. of Agr. (1961)
- 2) 委託試驗 및 檢査報告 (農藥檢査編 第四輯) (1953)
- 3) 松本清藏 防蟲科學 24, III. 123~129 (1959)
- 4) 李成煥, 姜均探, 趙載武, 韓國農化學會誌 2, 45~52 (1961)
- 5) O'Brien, Eco. Entomol., 52, 1063 (1959)
- 6) Metcalf et al. Eco. Entomol., 49, 194 (1956)
- 7), 8), 9), 10), Homer. D. Chapman, Method of Analysis for Soils, Plants and Waters, 201~21, (1961)
- 11) 農藝化學實驗書 第1卷 131, (1957)
- 12) Specifications for Pesticides. W. H. O. 204 (1961)
- 13) J.F. Yost et al., J. Agr. Chem. 10. 43 (1955)
- 14) 山内正雄, 牟田一郎, 佐藤六郎, 防蟲科學 24 III (1959)