

Cadmium pentachlorophenolxanthate의 合成 및 殺菌作用에 관한 研究

都雲會*·李成煥*·姜寅穆**

Studies on the Synthesis and Fungicidal Activity of Cadmium
Pentachlorophenolxanthate

Un Hoi Do*, Sung Hwan Lee*, In Mok Kang**

Summary

Cadmium pentachlorophenolxanthate has been synthesized with pentachlorophenol, carbondisulfide, sodium hydroxide and cadmium chloride and its fungicidal activity was tested to *Pyricularia oryzae* and *Cochliobolus miyabeanus*.

The results are summarized as follows;

- 1) The sample V synthesized by acidifying the crude PCP-xanthate solution at pH 8, then treated with BaCl₂ and CaCl₂ showed the highest purity, and the yield was 85.1%.
- 2) The same sample of 50% wettable dust formulation inhibited conidial germination of *P. oryzae* and *C. miyabeanus* completely at 10 and 20 ppm, respectively. (Fig. 1)
- 3) The sample of 1.5% dust formulation inhibited mycelial growth of *P. oryzae* and *C. miyabeanus* with 96 and 65%, respectively. The results were similar to those obtained by Ceresan calcium (Fig. 2)
- 4) Both dust and wettable powder formulations had no phytotoxicity on rice seedlings.

I. 緒 論

농산물 생산증대를 위하여 농약의 사용이 격증함에 따라 농약의 殘留毒性問題가 크게 대두되게 되었으며 최근 水銀中毒症으로서 Minamata disease⁽¹⁾가 발표된 이래 세계 각국에 있어 농산물에 대한 수은의 독성문제에 有機水銀劑의 사용이 크게 규제를 받게 되었다. 특히 水稻의 稻熱病을 비롯한 각종 病害防除에 특효적 존재이던 有機水銀劑에 대치될 非水銀系 殺菌劑의 개발이 각국에서 활발히 진전되어 pentachlorobenzene의 유도체인 barium pentachlorophenolate(5-B 劑)⁽²⁾, pentachlorob-

enzylalcohol(PCBA 劑), pentachlorophenylacetate(CPA 劑), pentachloromandelonitrile(PCMN 劑)⁽³⁾와 같은 有機鹽素劑와 IBP(Kitazin 劑), ESPB(Inezin 劑), ED DP(Hinosan 劑) 및 Cereton⁽⁴⁾을 비롯한 일련의 有機磷系 殺菌劑 그리고 Bla-S 劑⁽⁵⁾와 Kasugamycin⁽⁶⁾ 등의 農用抗生劑 등이 등장되어 큰 성과를 거두고 있다.

著者は 국내생산이 가능한 pentachlorophenol(PCP)을 원료로 하여 이의 유도체의 하나인 pentachlorophenolxanthate를 합성하고 이의 각종 금속염을 만들어 水稻의 중요 병해인 稻熱病菌에 대하여 살균력을 검정하였던바 우수한 살균작용을 갖춘 동시에 벼에 약해작용이 없었으므로 이의 결과를 보고하는 바이다.

*서울대학교 農科大學 : College of Agriculture, Seoul National Univ., Suwon, Korea

**농촌진흥청 식물환경연구소 : Inst. of Plant Environment, Office Rural Development, Suwon, Korea

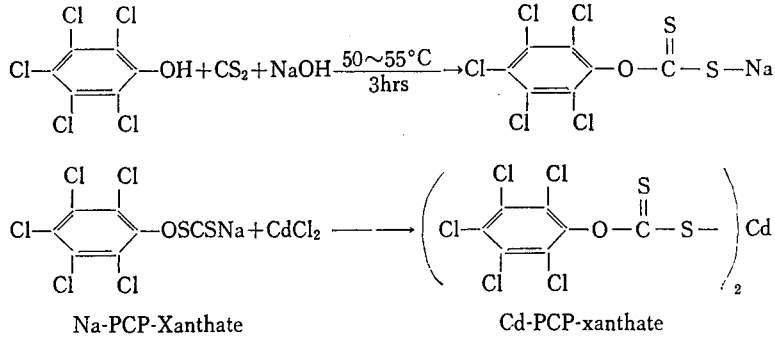
II. 材料 및 方法

材料; Cadmium pentachlorophenolxanthate

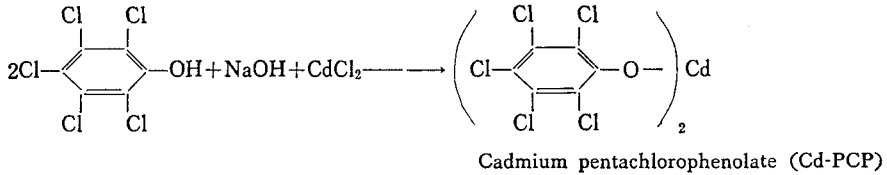
(Cd-PCP-Xanthate)

方法;

主反應;



副反應;



가. Sodium pentachlorophenolxanthate의 합성

方法 A;

精製 PCP 10g 을 three-necked flask 에 넣고 이에 10% NaOH 20ml 을 가하고 교반하면서 서서히 가열하여 PCP 를 완전히 용해시킨 다음 reflux condenser 를 통해 30ml 의 CS₂ 를 서서히 가하면서 50~55°C에서 3 시간 mercury sealed cell 로 교반, 반응시킨다. 반응액을 실온까지 냉각한 후 分液漏斗로 과잉의 CS₂ 를 분리 제거함.

方法B;

精製 PCP 10g 을 three-necked flask 에 넣고 이에 pyridine 5~8ml 및 10% NaOH 16ml 를 가한 후 PCP 를 완전히 용해시키고 이에다 CS₂ 30ml 를 注加하여 50~55°C에서 3 시간 교반 반응시킨다. 반응액은 냉각후 分液漏斗를 가지고 과잉의 CS₂ 를 분리 제거함.

나. Cadmium pentachlorophenolxanthate의 합성

Sample I ;

方法 A 에서 얻은 반응액에다 10% CdCl₂ 40ml 을 가하여 반응 시키면 橙黄色의 침전이 생기며 이것을 Büchner funnel 上에 濾取하여 증류수로 충분히 세척한 후 50ml 의 acetone 으로 2 회 세척, 50°C에서 건조시킴.

수량(收量) 15.10g (收率 101.2%)

1. Cadmium pentachlorophenolxanthate

의 합성

下記 合成反應式에 따라 pentachlorophenol(PCP), CS₂ 및 NaOH 를 가지고 우선 sodium pentachlorophenolxanthate 를 합성한 다음 이에다 CdCl₂ 용액을 가하여 Cd-PCP-xanthate 를 합성하였다.

Sample II ;

方法 A 에서 얻은 반응액에 10% BaCl₂ 를 가하여 생성된 침전을 濾別한 濾液에 10% CdCl₂ 7ml 를 가하면 橙黄色 침전이 생긴다. 이를 물과 acetone 으로 세척한 후 50°C에서 건조함.

收量 14.13g (收率 94.8%)

Sample III .

方法 B 에서 얻은 반응액을 pH 7.0 이 되도록 10% CH₃COOH 로 조절한 후 즉시 침전을 濾去하고 10% CdCl₂ 용액을 가하여 생성된 침전을 물과 acetone 으로 세척한 다음 건조함(50°C)

收量 10.05g(收率 67.4%)

Sample IV

方法 B 에서 얻은 반응액을 pH 9.0 이 되도록 10% CH₃COOH 로 조절한 다음 즉시 10% BaCl₂ 10ml 를 가해서 생성된 침전을 여거한다. 이 濾液에 10% CdCl₂ 를 가하여 교반한 후 생성물을 물과 acetone 으로 세척한 다음 50°C에서 건조함.

收量 13.32g (收率 88.1%)

Sample V

方法 B 에서 얻은 반응액을 pH 8.0 이 되도록 10%

CH₃COOH 로 조절한 후 즉시 10% BaCl₂ 10ml 을 가하여 생긴 침전을 濾別하고 즉시 10% CdCl₂ 를 가하여, 생긴 침전을 물과 acetone 으로 세척한 후 50°C 에서 건조함.

收量 12.75g (收率 85.5%)

2. 化學分析

각 Sample 의 純度를 결정하기 위해 燃燒法⁽⁷⁾에 준하여 분해한 후 total sulfur 는 重量法⁽⁸⁾, total chlorine 은 Mercuriciodide 法⁽⁹⁾, total cadmium 은 EDTA 法⁽¹⁰⁾에 따라 분석하였으며 각 3 회에 평균치로 함유량을 결정하였다.

3. 供試藥劑의 調製

가. 50% 水和劑:

Sample V 에서 얻은 Cd-PCP-xanthate 와 적당량의 精製 caolin, 그리고 이에나 乳化劑로 Triton X-120 과 Oratan 을 각각 全量의 4% 및 6% 가 되도록 혼합하여 50% 水和劑를 만듦.

나. 1.0% 및 1.5% 粉劑:

Sample V 에서 얻은 Cd-PCP-xanthate 와 300 mesh 이 상되는 taic 粉末로 調製함.

4. 生物 檢定

가. 殺菌力 檢定試驗

(1) 供試藥劑

50% Cd-PCP-xanthate 水和劑

1% 및 1.5% Cd-PCP-xanthate 粉劑

5 BM 粉劑(PMA 0.17% 와 PCP-Ba 2.5% 의 혼합제, 도열병 培養용 시판품)

세레스산 石灰 (PMA 3% 함유한 市販品)

PMA 乳劑 (PMA 5% 함유한 市販品)

(2) 供試菌

도열병균(*Pyricularia oryzae*)

깨씨무늬병균(*Cochliobolus miyabeanus*)

(3) 檢定方法

가) 分生孢子 發芽抑制 試驗⁽¹¹⁾

미국 식문병리학회 표준검정법인 slide 上 분생포자발아시험법으로 실시하였다. 즉 50% 水和劑는 소정농도(1000, 100, 10ppm)의 현탁액을 조제하고 1% 및 1.5% 粉劑는 殺菌력을 비교하기 위해 시판되는 5-BM 粉劑를 供試하여 깨씨무늬병균에 대한 분생 포자발아 억제시험을 하였으며, 供試粉劑의 산균력의 강약은 供試菌을 접종시킨 slide glass 上에서 供試粉劑의 접촉시간의 長短

과 산균력과 관계로 표시하였다. 이들에 대한 시험결과 는 표 2 와 같다.

나) 菌絲伸長 억제시험⁽¹²⁾

분제는 Settling Tower 를 이용하는 방법으로 세레스산 석회를 대조로 공시약제 1g 을 20 파운드 압력으로 5 초동안 분출시키고 30 초 동안 침강시킨 다음 지시시간(10 초, 20 초, 30 초)동안 감자-寒天培地를 넣은 샐레에 부착시킨 다음 깨씨무늬병균 및 도열병균을 접종하였으며, 수화제는 PMA 유제를 대조로 공시약제의 지시농도(1, 10, 100ppm)를 미리 준비한 감자-寒天培地 상에 소형 수동식 분무기로 처리한 후 깨씨무늬병균을 접종하였다.

병원균의 접종은 감자-한천배지에서 배양한 병원균의 균사를 직경 5mm 의 cork borer 로 떼어 공시약제를 부착시킨 寒天培地 상에 접종하고 5 일 후에 조사하였다. 이의 결과는 표 3 및 표 4 와 같다.

나. 약해 검정시험

本藥 5 枚 이내 水稻幼苗 및 本藥 5 枚 내외의 콩에 분제는 잎을 살짝 일힐 정도로 살분하고 수화제는 1000, 2000, 3000 배로 희석 살포해서 약해의 유무정도를 육안으로 관찰하여 그 病斑의 出現유무로 표시한다.

Ⅲ. 시험 결과

1. 각 시료의 수량 및 분석치

각 합성법에 따른 Cadmium pentachlorophenolxanthate 의 수량 및 이의 분석치는 다음 표와 같다.

Table 1.

The yields and analytical results.※

Sample	Yields	% of yield	Analytical results			Purity
			Total Cl	Total Cd	Total S	
	(g)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
I	15.10	101.2	39.51	25.92	3.80	23.6
II	14.13	94.8	36.70	22.59	4.79	29.8
III	10.05	67.4	40.96	17.12	7.53	46.8
IV	13.32	88.1	43.72	20.54	6.32	39.3
V	12.75	85.5	49.88	15.92	8.06	50.1
Tchor.	14.91	100	44.63	14.13	16.10	

※ 50% Cd-PCP-xanthate+50% Cd-PCP 의 분석치 Cl; 49.96%, Cd; 15.80% S; 8.05%

2. 생물검정 결과

가) 분생포자 발아억제 효과

50% 수화제 및 1%, 1.5% 분제의 水稻 깨씨무늬병균에 대한 분생포자 발아억제효과는 다음의 표 2 와 같다.

Table 2.

Inhibitory effect of conidial germination in *Cochliobolus miyabeanus*.

Chemicals	Application	No. of conidia		% of conidia non-germin.
		Germinated	non-germin.	
Cd-PCP-Xanthate 1% dust	10 sec. dusted	429	21	4.7(%)
	20 "	321	129	28.7
	30 "	177	273	60.7
Cd-PCP-xanthate 1.5% dust	10 "	315	115	25.6
	20 "	199	251	56.8
	30 "	0	450	100.0
5-BM dust (PMA 0.17% + Ba-PCP 25%)	10 "	437	13	2.9
	20 "	226	224	50.0
	30 "	121	329	73.1
Cd-PCP-xanthate 50% Wettable powder	1000ppm	0	450	100.0
	100	0	450	100.0
	10	0	450	100.0
Check		450	0	0

나. 균사신장 억제효과

수도 깨씨무늬병균에 대한 1%, 1.5% 분제 및 50% 수화제의 균사신장 억제효과는 표 3, 도열병균에 대한 분제의 균사신장 억제효과는 표 4 와 같다.

Table 3.

Inhibitory effect of mycelial growth in *Cochliobolus miyabeanus*.

Chemicals	Application	Mycelial length, mm %	Mycel. length in mycel. i-check	% of inhibition
Cd-PCP-xanthate 1% dust	10 sec. dusted	9.1	63.2	36.8
	20 "	8.9	61.8	38.2
	30 "	6.8	47.2	52.8
Cd-PCP-xanthate 1.5% dust	10 "	8.6	59.7	40.3
	20 "	6.8	47.2	52.8
	30 "	5.1	35.4	64.5
Ceresan	10 "	7.6	52.8	47.2
Calcium (0.3% PMA)	20 "	5.9	41.0	59.0
	30 "	4.8	33.3	66.7

Cd-PCP-xanthate 50% Wettable powder	1 ppm	8.4	58.3	41.7
	10 "	6.9	47.9	52.1
	100 "	3.5	24.3	75.7
PMA emulsifiable concentrate (5% PMA)	1 "	11.0	76.4	23.6
	10 "	6.5	45.1	54.9
	100 "	2.1	14.6	85.4
Check		14.4	100	0

Table 4.

Inhibitory effect of mycelial growth in *Pyricularia oryzae*.

Chemicals	Dusted for sec.	Mycelial length, mm	Mycelial length in % of check	% of mycelial inhibition
Cd-PCP-xanthate 1% dust	10 sec dusted	9.3	58.1	41.9
	20 "	4.5	28.1	71.9
	30 "	2.9	18.1	81.9
Cd-PCP-xanthate 1.5% dust	10 "	6.5	42.6	59.4
	20 "	3.5	21.9	78.1
	30 "	0.7	4.4	95.6
Check		16.0	100	0

다. 약해시험 결과

1) 水稻幼苗(5葉期)에서는 분제 및 수화제 공히 약해를 인정할 수 없었음.

2) 大豆幼植物(5葉期の 長端白目)에서는 분제의 경우 산분한지 3일 경과 후 枯死하였으며 수화제의 경우 엽면적의 1/6~1/2 이 藥害에 의한 黃化현상을 보였다.

IV. 고찰 및 결론

Cadmium pentachlorophenolxanthate의 수율과 순도는 합성조건에 따른 xanthate의 수율과 순도에 따라 결정된다.

Xanthate의 합성은 방법 A와 방법 B를 택하였으며 전자는 일반 xanthate 합성법에 준한 것으로 합성물은 양호하나 부생되는 sodium pentachlorophenolate, Na₂CS₃⁽¹³⁾과 未반응의 NaOH로 인하여 Cd鹽 합성시 부산물로 여러가지 Cd鹽이 混入하게 된다.

후자는 pyridine이 PCP의 용해도를 증대시키고 또한 반응액의 액성을 염기성으로 유지시켜주므로서 xanthate의 생성을 촉진함과 아울러 안정성을 높여주고 있다.

Sodium pentachlorophenolxanthate와 CdCl₂로 Cd-

PCP-xanthate를 합성하는데 있어서 가장 중요한 점은 sodium pentachlorophenolxanthate 중에 混入된 미반응의 NaOH와 부생된 sodium thiocarbonate를 제거시켜가급적 Cd-PCP-xanthate의 합성률을 높이고 부생되는 Cd(OH)₂와 cadmium thiocarbonate (CdCS₃)의 양을 감소시켜야 한다.

각 합성법에 따른 Cd-PCP-xanthate의 순도관계를 보면 표 1에서와 같이 방법 A에 의해 합성된 시료 I은 수율은 높으나 분석치의 총유황량이 이론량의 약 1/4, cadmium 양이 약 2배, 염소량이 이론량보다 훨씬 낮은 결과로 미루어 볼 때 xanthate 합성시 과잉으로 사용된 NaOH가 CdCl₂와 반응하여 다량의 Cd(OH)₂를 생성하고 동시에 미반응의 Na-pentachlorophenolate로부터 Cd-pentachlorophenolate가 생성된 것으로 생각되며 유황물로 미루어 Cd-PCP-xanthate로 약 23.6%가 함유된 것으로 생각된다.

PCP-xanthate는 Cd 이외의 금속원소와는 불용성 금속염을 만들지 않는다. 그리하여 우선 PCP-xanthate에 다 BaCl₂를 작용시켜서 xanthate 중에 混入된 Na-PCP, NaOH 또는 Na₂CS₃ 등을 Ba鹽으로 해서 여별시킨 다음 여액에다 CdCl₂를 작용시켜서 Cd-PCP-xanthate를 만든 것이 시료 II이다. 시료 I과 시료 II를 비교하여 볼 때 후자는 수율과 Cd의 분석치가 약간 줄고, 유황의 분석치가 약간 증가된 것으로 미루어 Cd-PCP와 Cd(OH)₂의 생성이 약간 줄고 Cd-PCP-xanthate가 약간 증가되었다고 볼 수 있다.

시료 III은 xanthate 중에 함유된 유리 NaOH를 묽은 초산으로 pH 7까지 중화시킨 다음 CdCl₂를 작용시켜서 Cd-PCP-xanthate를 만든 것으로 수율이 67.4%에 불과하나 염소와 유황의 양이 증대되고 CdCl₂량이 감소된 것으로 보아 시료 III 중에는 Cd-PCP와 Cd-PCP-xanthate의 양이 증대되고 Cd(OH)₂가 거의 없을 정도로 감소된 것으로 생각되며 Cd-PCP의 양이 Cd-PCP-xanthate의 양보다 많은 것 같다. 특히 이러한 이유로는 xanthate가 알카리에서는 안정하나 중성 또는 산성에서는 불안정하여 수시로 유화수소를 발생하면서 분해되는 것으로 입증될 수 있다.

시료 IV는 xanthate를 pH 9까지 醋酸으로 중화시킨 다음 CdCl₂를 작용시켜서 얻은 것으로, 분석치가 이론량과 비슷하나 Cd의 양이 많고 유황의 양이 적은 것으로 미루어 xanthate 중의 NaOH가 일부 殘溶되게 되어 시료중에 Cd(OH)₂가 상당량 함유된 것으로 생각된다.

시료 V는 xanthate를 pH 8까지 중화시킨 다음 BaCl₂를 가하여 유리의 NaOH와 일부의 Na-PCP를 Ba 염

로 제거시키고 CdCl₂를 작용시켜서 Cd-PCP-xanthate를 만든 것으로 염소, Cd 및 유황의 분석치로 미루어 볼 때 Cd-PCP와 Cd-PCP-xanthate가 동등 함유된 것으로 이론치와 거의 일치되므로 본 시료는 각 시료중에서 가장 Cd-PCP-xanthate가 많이 함유된 것이며 Cd-PCP와 Cd-PCP-xanthate가 약 50%씩 함유된 것으로 추정된다. 그리하여 본 시료를 공시약제 조제에 사용하였다.

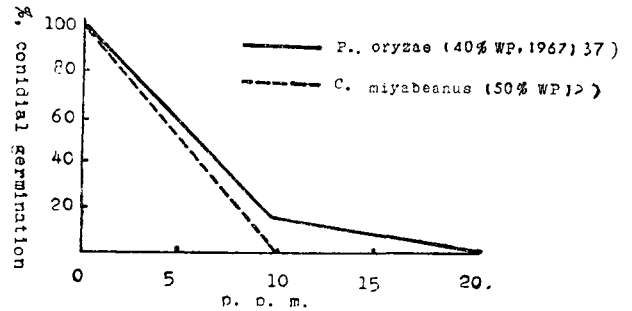


Fig. 1. Inhibitory effect of the Cd-PCP-xanthate wettable powder on conidial germination of *P. Oryzae* and *C. miyabeanus*

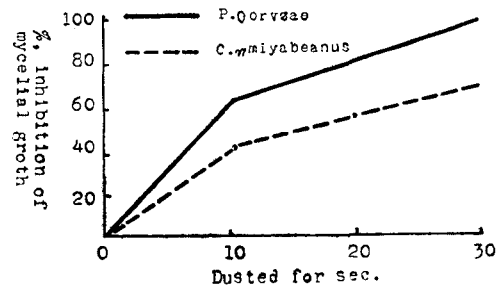


Fig. 2. Inhibitory effect of the Cd-PCP-xanthate dust on mycelial growth of *P. oryzae* and *C. miyabeanus*

다음 이 cadmium pentachlorophenolxanthate(시료 V)의 살균력 검정결과를 보면 표 2 및 Fig. 1에서 보는 바와 같이 수화제의 경우 수도의 깨씨무늬병균에 대한 발아 억제농도는 10ppm의 농도에서도 유효하며 일반 비수은계 살균제로 알려진 PCP-Ba 제, PCBA 제, CPA 제 PCMN제, 그리고 TBP제⁽³⁾를 비롯한 유기인계⁽⁵⁾ 살균제는 대체로 200 ppm에서 유효한데 비해 월등히 우수한 약 20배나 강력한 살균력을 보이고 있다. 또 1%, 1.5% 분제에 대한 공시균의 살균력에 있어서도 표 2에서 보는 바와 같이 현재 시판되는 우수한 살균제인 5-BM 분제와 비교하여 Cd-PCP-xanthate 분제는 1.5% 30초 부착구에서 깨씨무늬병균에 대해 100%의 발아억제율을 보이나 5-BM 분제는 30초 부착구에 있어서 73%의 포자발아억제율을 보이므로 약 1.5배의 강한 살균력을 가

진다.

또 벼깨씨무늬병균에 대한 균사신장 억제효과는 표 3 및 Fig. 2에서 보는 바와 같이 15. % 분제는 시판 세레산석회 10.3% PMA와 거의 비슷한 신장억제효과를 가지며 50% 수화제는 시판 PMA 유제(5% PMA)보다 약간 떨어진 억제효과를 보이거나 유의성 검정결과는 유의성이 없다.

도열병에 대해서는 표 4 및 Fig. 3에서의 같이 1.5% 분제 30초 부착구에서 96%에 가까운 좋은 억제효과를 보였다.

약해시험에 있어서 수도유묘의 경우 분제 및 수화제 공히 약해가 없으므로 안전하게 사용할 수 있으나 광엽 식물인 대두에서는 심한 약해가 일어났다.

이상의 결과로 미루어 보아 본 시료 V는 수도에 대하여 약해작용이 없으며 공시균에 대하여 예방적인 효과와 치료적인 효과를 지니고 있으며 앞으로 보다 광범위한 살균작용, 방제효과 및 안정성, 독성시험, 식물체 내에서의 대사관계에 관한 것들이 수행되면 우수한 수도용 살균제로 개발될 것으로 기대된다.

V. 摘 要

1. 수도용 비수은계 살균제의 개발을 위해 PCP와 CS₂ 및 NaOH를 가지고 sodium pentachlorophenolxanthate를 합성하고 이에다 CdCl₂를 작용시켜 cadmium pentachlorophenolxanthate (Cd-PCP-xanthate)를 합성하였다.

2. 시료 I, II, III, IV 및 V를 합성하여 화학분석한 결과 시료 V가 가장 순도가 높았으며, 이의 분석치는 Cd-PCP-xanthate와 Cd-PCP가 약 50%씩 함유된 것

과 동일하다.

3. 시료 V를 가지고 50% 수화제, 1.5% 및 1% 분제를 조제하였다.

4. 살균효과시험은 수도의 깨씨무늬병균과 도열병균에 대하여 분생포자 발아 억제시험 및 균사신장억제 시험을 한 결과 포자발아억제효과는 10~20ppm에서 유효하였고 균사억제효과는 1.5% 분제 30초 부착구에서 Ceresan 석회와 비슷한 결과를 보였다.

5. 수도에 대한 약해시험결과는 약해를 볼 수 없었다.

참 고 문 헌

1. 徳臣等. 1960. 熊本醫學會誌. 34(補 3) 490.
2. 里 見. 1964. 新農藥. 19(2) 1..
3. 吉 永. 農藥通信. 70(Kitazin 特集)
4. 山 本. 1966. 新農藥. 20 67.
5. 米原等. 1958. J. Antibiotics, Ser. A 11, 1.
6. 田 中. 1966. 化學と生物. 4 (4) 175.
7. 木下盛雄. 1965. 分析化學. 14 (4) 352.
8. Homer Methods of Analysis for Soils, Plants, and Waters, 136 Calif. Univ. Press.
9. 上野景平 キレート滴定法. 350(南江堂)
10. " キレート 滴定法. 215 南江堂
11. 農林部. 1960. 農藥檢査報告. 1 91
12. " 1962. 農藥檢査報告. 2 45
13. Therald Moeller. Inorganic Chemistry. 695 p. John Wiley & Sons.

본 연구는 1968년도 농촌 진흥청 연구보조비에 의해 수행되었기 밝혀둔다.