

## Sumithion 분제의 성분 변화에 영향을 미치는 증량제의 특성에 관한 연구

우기대\* · 한성식\* · 금소승\* · 안신훈\*\* · 이춘영\*\*

Studies on the Characteristics of Mineral Diluents Affecting the Decomposition  
of Sumithion in the Dust Formulations

K.D. Wuh\*. S.S. Han\*. S.S. Keum\*. S.H. Ahn\*\*. C.N. Lee\*\*

### Abstract

In order to find out the decomposing factors of Sumithion in mineral diluents, the physical and chemical properties of the diluents such as talcs, bentonites, diatomaceous earth and other clay minerals was studied in relation to the decomposition rate of Sumithion in dust formulations.

The total base, moisture adsorption capacity, pH, specific surface, water contents, active  $Fe^{++}$ , ignition loss and cation exchange capacity were analyzed as the properties of mineral diluents, and these properties were correlated with the stability of Sumithion in dust formulations.

And in hope of finding out the main factors among those properties of diluents, the decomposed products of Sumithion in dust formulations prepared with standard Sumithion were separated by the methods of column chromatography and investigated by thin layer chromatography.

The following results were obtained;

1. The total base, moisture adsorption capacity, specific surface, water contents, active  $Fe^{++}$  and cation exchange capacity of mineral diluents were found to be highly effective on the rate of decomposition of Sumithion in dust formulations.
2. Decomposed products of Sumithion in dust formulations were found to be dimethylphosphorothionate, 3-methyl-4-nitro phenol and its derivatives. And one fraction was not dissolved in n-hexane and ethylether, but was soluble in methylalcohol and ethylalcohol.
3. The most highly correlated properties of diluents with the decomposition rate of Sumithion in dust were found to be the total base and water contents.
4. In regard to the kind of diluents, it was found that the rate of decomposition of Sumithion in dust formulations was higher in order of bentonite, diatomaceous earth, kaolin and talc.

\* 농촌진흥청 식물환경 연구소

\*\* 서울대학교 농과대학

\* Institute of Plant Environment, O.R.D.

\*\* College of Agriculture, S.N.U.

## 서 론

유기인제는 비교적 불안정한 화합물로서 증량제의 특성에 따라 주성분 변화에 크게 영향을 받는다. 그러므로 분제 제조에 사용되는 증량제는 될 수 있는대로 주성분 변화에 영향을 적게 미치는 것이어야 한다. 그러나 실제 분제 제조에 있어서 주성분 변화에 영향을 전혀 미치지 않는 증량제란 있을 수 없으므로 주성분의 표시성분량보다 다소 과량 첨가해서 제제해야 한다<sup>22)</sup>.

유기인제를 분제로 제조했을 때 주성분에 영향을 미치는 증량제의 특성에 대하여 많은 보고가 있다. 그 예로서 Malathion 및 Methyl parathion 분제의 주성분 분해에 영향을 미치는 증량제의 특성은 표면산성, 1,7,8,9,10, 18) 수분함량<sup>6)</sup>, 염기, 7,8,9,10,15,16,21) pH<sup>12,14)</sup> 표면적<sup>6)</sup> 등이라 보고되고 있다.

Sumithion의 경우는 활성철의 함량에 크게 영향을 받는다는 보고가 있을 뿐 주성분 분해의 요인이 되는 증량제의 대표적 특성은 아직도 파악하지 못하고 있다. 따라서 본 시험은 각종 증량제를 종류별로 수집하여 이화학적 특성을 조사하고 또 이들을 공시하여 Sumithion 분제를 제조한 후 주성분의 경시변화율(經時變化率)을 측정해서 특성과 분해율을 검토하여 Sumithion 분제의 주성분분해 요인을 구명하고 또 Sumithion 분제 제조용 증량제의 선택 조건을 제시코져 한다.

## 재료 및 방법

### 가. 공시재료

증량제는 60  $\mu$  이하의 미분말을 사용하였으며 종류 및 산지는 Table 1 과 같다.

Table 1. Kinds of mineral diluents and the places of production

Number	Name of diluent	Place of production
1	Talc A	Chungnam Yesankun Shinyoungmyun
2	Talc B	Chungnam Yesankun Shinyoungmyun
3	Talc C	Chungnam Kongjookun Youkumyun
4	Talc D	Chungbuk Chungju
5	Talc E	Chungbuk Chungju
6	Talc F	Chungnam Yesankun Pyungankwangub Co.
7	Talc G	Chungbuk Chungju
8	Talc H	Chungnam Kongjukun Youkumyun
9	Talc I	Chungbuk Chungju
10	Talc J	Chungnam Kongjukun Youkumyun
11	Serpentine A*	Chungnam Kongjukun Youkumyun
12	Serpentine B*	Chungnam Kongfukun Youkumyun
13	Diatomaceous earth A	Kyungbuk Yuongilkun Chunghamyun
14	Diatomaceous earth B	Kyungbuk Wolsungkun youngbukmyun
15	Diatomaceous earth C	Kyungbuk Youngilkun Dongheamyun
16	Kaoline A	Kyungbuk Kyungju
17	Kaoline B	Kyungnam Habchunkun Kayamyun
18	Bentonite A	Kyungnam Uljukun Kangdongmyun
19	Bentonite B	Pusan Donghwa Agr. Chemicals Co.
20	Bentonite C	Kyungbuk Youngilkun Dongheamyun
21	The others A*	Chungnam Kongjukun Youkumyun
22	The others B**	Chungnam Kongnam Kongjukun Youkumyun
23	The others C**	Chungnam Kongjukun Youkumyun
24	The others D***	Kyungki Suwon

\* It is separated from talc after mining and abandoned.

\*\* Mineral powder above talc beds, which is abandoned.

\*\*\* Ash of briquette

## 나. 시험 방법

### 1) Sumithion 분제의 경시변화

3%의 Sumithion 분제를 조제하여 15 ml 용 유리병에 넣어 밀폐한 다음 58±1°C의 항온으로 9일간 보존하였고, Sumithion의 분해율은 3-methyl-4-nitrophenol 비색법(比色法)<sup>13)</sup>으로 측정하였다.

### 2) 증량제의 이화학적 특성 조사

수분 함량은 상법(常法)에 의하여 구하였고, 흡착수는 800°C의 전기로에서 5시간의 작열감량(灼熱減量)에서 수분 함량을 뺀 값으로 표시하였다. 단 이 방법으로 구한 흡착수 중에는 흡착수분 외의 가열감량도 포함되어 있다.

pH는 1:5 증류수 현탁액을 초자전극 법으로 측정하였다. 또 Cation Exchange Capacity (CEC)는 CHAMPAN<sup>®</sup>의 방법으로 측정했고 염기총량은 Ammonium acetate 침출법<sup>14)</sup>으로 구하였다.

흡습성은 20°C의 포화온도 하에 건조 시료를 두고 함량이 될 때까지 방치한 후 증량적으로 구했으며 활성철은 O-phenanthrolin 법, 표면적은 Ethylene glycol 법<sup>15)</sup>에 준하였다.

### 3) Sumithion 분제의 분해 생성물

각 공시 증량제를 사용하여 Sumithion 표준품으로 3%의 분제를 조제하고 이를 15ml 용 유리병에 넣어 밀폐한 후 9일간 항온 (58±1°C)으로 보존했다. 이것을 ethyl ether로 추출하여 chromatograph 용 시료로 했고 Sumithion의 표준품 조제는 Sumitomo 사(社)의 방법<sup>16)</sup>에 준하고 이의 동정(同定)은 thin layer chromatogram으로 spot를 확인 하였다.

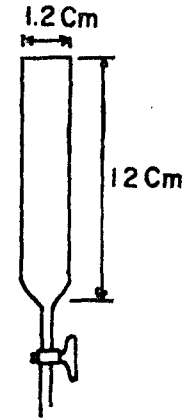


Fig. 1 Column for Chromatography

### 가) Column Chromatography

E. Merk 제 silica-gel G 15g에 n-hexane 소량을 가

Table 2. Characteristics of diluents and decomposition rate of Sumithion

No.	Name of diluents	Ignition loss	Water contents	Hygroscopic water	pH	Moisture adsorption capacity	CEC	Active Fe <sup>++</sup>	Total base	Specific surface	Decomposition rate after 9 days at 58 ±10°C
		%	%	%		g/100g	me/100g	%	me/100g	m <sup>2</sup> /g	%
1	Talc A	13.32	0.12	13.2	8.5	0.61	0.83	0.50	1.25	59.41	13.1
2	Talc B	6.09	0.19	5.9	9.4	0.69	0.72	0.40	1.46	57.83	16.9
3	Talc C	10.31	0.21	10.1	8.7	0.60	0.69	0.35	0.45	52.48	16.8
4	Talc D	25.20	0.10	25.1	8.1	0.74	0.49	0.17	3.12	44.24	17.9
5	Talc E	10.38	0.38	10.0	8.2	1.54	2.56	0.15	2.45	58.10	18.1
6	Talc F	5.72	0.12	5.6	8.7	1.12	1.11	0.17	3.95	64.07	18.1
7	Talc G	12.42	0.12	12.3	8.1	1.13	0.48	0.19	2.77	66.98	18.7
8	Talc H	5.76	0.16	5.6	8.5	0.62	1.21	0.19	3.94	57.85	25.1
9	Talc I	6.37	0.27	6.1	8.5	1.21	6.50	0.31	9.50	72.45	26.1
10	Talc J	7.47	0.07	7.4	8.5	0.64	0.67	0.29	0.70	28.20	33.9
11	Serpentine A	10.46	0.06	10.4	8.7	0.68	0.73	0.52	0.59	58.66	22.9
12	Serpentine B	13.08	0.08	13.0	8.2	0.59	0.84	0.17	0.50	42.65	17.5
13	Diatomaceous A	14.15	6.65	7.5	8.1	18.96	22.97	0.55	8.72	266.34	41.8
14	Diatomaceous B	15.84	7.44	8.4	7.1	6.75	7.59	0.27	2.27	154.88	42.1
15	Diatomaceous C	15.32	4.92	10.4	7.9	17.29	23.27	0.33	8.21	922.42	57.6
16	Kaoline A	2.36	0.06	2.3	8.8	0.59	4.92	0.32	0.42	201.97	14.8
17	Kaoline B	13.40	2.70	10.7	8.4	7.89	14.19	0.95	15.70	132.37	52.4
18	Bentonite A	9.28	4.08	5.2	7.2	13.96	21.62	0.74	3.90	281.64	54.7
19	Bentonite B	25.60	14.90	10.7	8.1	18.20	74.54	0.87	18.34	876.16	60.3
20	Bentonite C	10.84	5.44	5.4	7.6	16.34	24.75	0.92	7.02	362.60	65.2
21	The others A	24.89	0.06	24.8	8.1	0.52	0.77	0.20	6.77	41.42	16.7
22	The others B	6.66	1.56	5.1	8.3	4.00	22.50	0.61	4.45	177.71	18.7
23	The others C	11.20	3.82	7.38	8.0	0.94	35.64	1.13	16.15	272.45	30.9
24	The others D	7.61	0.71	6.9	7.5	2.48	1.74	0.78	1.35	—	23.9

하여 gel 상(相)이 되게 한 것을 Fig.1 과 같은 column 관에 충전하였다. 용출용매는 n-hexane:ethylether(7 : 3v/v)를 사용하였고 stop cock 는 용매가 대분 1 ml 의 속도로 유하되도록 조절하였다.

나) Thin layer chromatography

0.25 mm 의 silica-gel G (E. Merk 제) 박층으로 전개용매 n-hexane: ethyl acetate (7 : 3 v/v)를 써서 column chromatography 에 의한 각 fraction 을 전개하였고 chromatogram 상의 분해산물을 다음 정색반응(무色反應)으로 검색하였다.

3-methyl-4-nitrophenol: 1% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액을 분무해서 황색으로 발색시켜 확인하였고,

Sumithion: methylalcohol 성 1N-KOH 용액을 분무하고 80~100°C 로 3 분간 가열하여 3-methyl-4-nitrophenol 을 황색으로 발색시켜 확인하였다.

P=S 화합물: 2,6-dibromo-n-chloro-p-quinon-eimine (DCQ) 의 1% cyclohexane 용액을 분무하고 110°C 에서

5 분간 가열하여 담홍색의 발색으로 P=S 화합물을 검색하였다.

인산 ester: ammonium molybdate 과염소산시약<sup>17)</sup>을 분무하고 80°C 에서 5 분간 가열한 후 자외선을 조사하여 청색 spot 를 검색하였다.

결과 및 고찰

Sumithion 분제의 주성분 분해율은 증량제의 종류에 따라 큰 차이를 보였으며 일반적으로 활석(滑石)은 규조토, 카오린 및 벤토나이트 보다 분해율이 낮았다. 공시 증량제의 특성과 분해율을 측정된 결과는 Table 2 와 같다. 그리고 이들 특성과 분해율과의 관계를 검토한 결과 Fig. 2 에서와 같이 활성철, 수분함량, CEC, 흡습성, 전염기, 표면적 등이 분해율과 고도의 유의적 정상관계를 보였다.

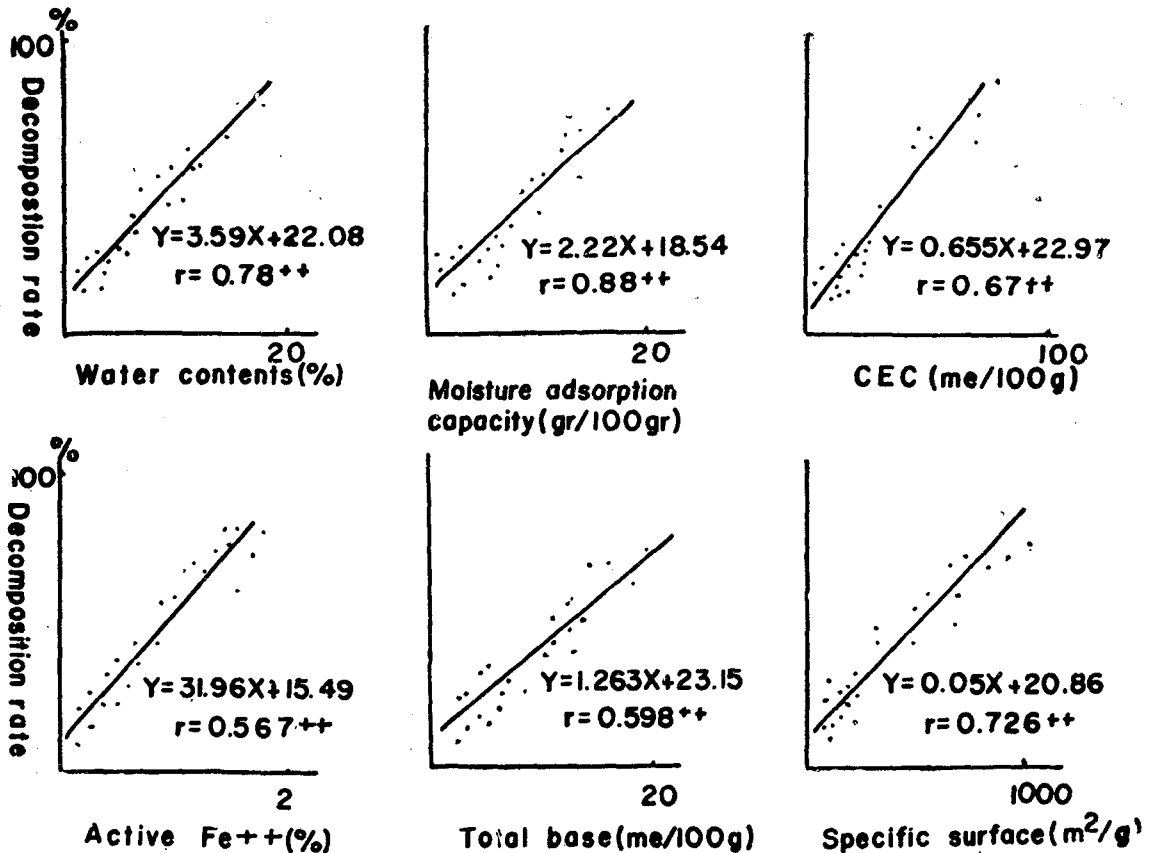


Fig. 2 Correlation between characteristics of diluents and Sumithion decomposition rate in dust formulation.

흡습성에 대하여서는 같은 유기인계인 Malathion 분제의 주성분 분해를 촉진시킨다는 보고가 있다<sup>7,15,16)</sup>. 그런데, 흡습성 자체가 직접 Sumithion의 주성분 분해에 관여하는 것이라고는 생각되지 않으나 흡습성이 클수록 상대적으로 수분보유 가능성이 증가하기 때문에 제품의 품질 관리면에서 증량제의 선택 조건으로 고려해야 할 성질의 하나라고 생각된다.

C.E.C.에 대하여서도 Malathion의 주성분 분해와 유의적인 정상관 관계가 있다는 보고가 발표된 바 있다.<sup>15)</sup>

작열감량과 분해율 간에는 역상관의 관계를 보였으나 유의차는 없었다. 그러나 Malathion에 대하여서는 증량제의 작열감량이 클수록 분해율이 낮았다는 보고<sup>2,14)</sup>가 있다.

표면적도 클수록 분해율이 컸다. 이는 표면적이 직접적인 분해 요인이 된다고보다 표면적이 크면 주성분과 증량제의 주성분 분해 요인이 되는 인자와의 접촉면이 많아지므로 분해를 촉진하게 된다고 생각된다.

활성철에 대하여서는 여러 보고<sup>9,12,14)</sup>가 있으나 다소 차이를 보이고 있다.

Malathion에 대하여 증량제의 활성철함량과 분해율과는 관계가 없다고 한 보고<sup>14)</sup>가 있는가 하면, 활성철의 함량과 유의적 역상관의 관계가 있다는 보고<sup>12)</sup>도 발표되었다.

Sumithion에 대하여서는 분해율과 활성철 함량 간에 고도의 유의적 정상관 관계가 있다는 보고가 최근 발표되었다.<sup>9)</sup>

전염기에 대하여서는 Malathion 및 Methyl parathion 분제의 주성분 분해에 크게 영향을 미친다는 보고가 많이 발표되어 있다.<sup>1,7,12,15,16,18,21)</sup>

이상의 Sumithion 분제 주성분 분해율과 유의적 상관관계를 보인 요인 중 주요인을 구명하기 위하여 Sumithion 표준품으로 분제를 제조하여 동일한 방법으로 처리한 후 ethyl ether로 추출하여 thin layer chromatography를 행한 결과 Fig. 3과 같이 24종의 공시 증량제가 모두 동일하게 4개의 spot를 보였다. 이들을 column chromatograph를 행하여 Fig. 4와 같이 4개의 fraction을 분리하고 이들에 대하여 다시 thin layer chromatograph를 행하여 여러 가지 방법으로 정색반응을 검토하였다.

A,B,C는 용매에 의하여 용출되어 나왔으나 D는 강하게 흡착된 채 이동하지 않았다. 이것을 methyl alcohol로 진탕추출 하였다. 각 fraction의 thin layer chromatogram 상의 spot의 정색반응을 검토한 결과 1

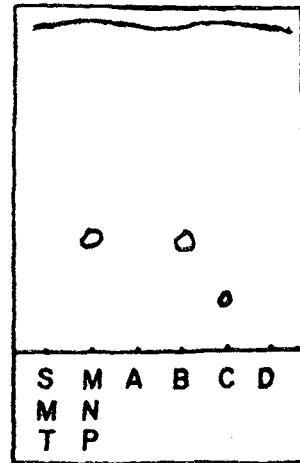


Fig. 5 Spots by 1% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

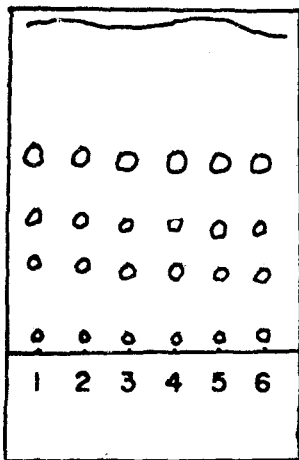


Fig. 3 Spots by 10 dine



Fig. 4 Column Chromatogram

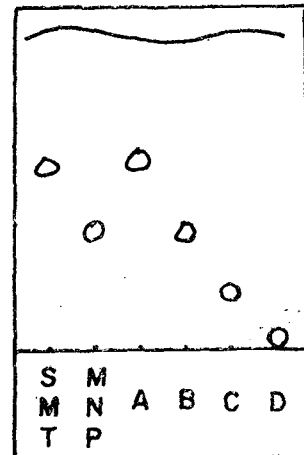


Fig. 6 Spots by Me-OH-KOH

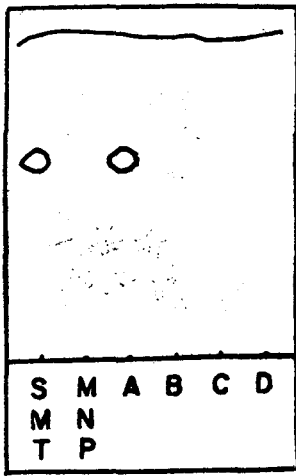


Fig. 7 Spots by DCQ

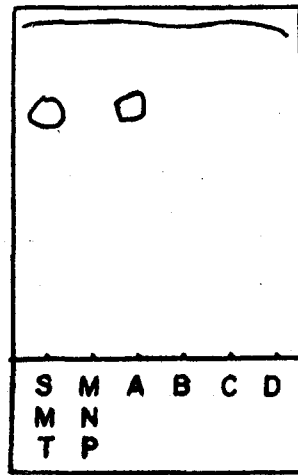


Fig. 8 Spots by Han's reagent

Table 3. Rf value of each fraction and their presumptive chemicals

Reagent sample	1% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Me-OH-KOH	DCQ	Han's reagent	Presumptive chemical
A	—	0.59	0.58	0.58	SMT
B	0.32	0.33	—	—	MNP
C	0.19	0.19	—	—	no P=S bond
D	0.021	0.02	—	—	—
SMT	—	0.59	0.59	0.58	—
MNP	0.33	0.33	—	—	—

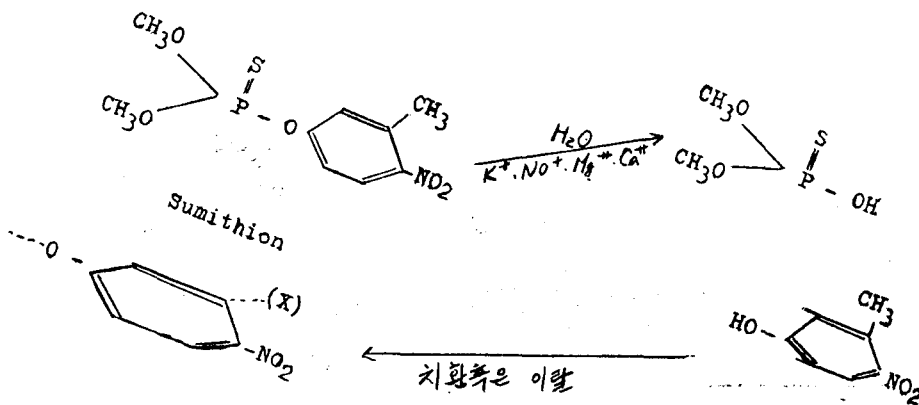
% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>에 의해서는 Fig. 5와 같이 B와 C만이 황색으로 발색되었고 B의 Rf치는 3-methyl-4-nitrophenol(MNP)과 동일했다.

methyl alcohol성 IN-KOH 용액에 의하여서는 Fig. 6과 같이 A,B,C,D, 모두 황색으로 발색되었는데 A는 Sumithion, B는 MNP와 동일한 Rf치를 보였고, C는

MNP보다 낮은 Rf치를 보였으며, D는 거의 이동하지 않았다.

DCQ, Han's 시약에 의하여서는 Fig. 7,8과 같이 A만이 sumithion과 동일 Rf치의 황색 및 청색으로 발색되었다.

이들 각 fraction의 Rf치와 추정화합물은 Table 3에



Presumptive decomposition mechanism of Sumithion in dust formulation.

서 보는 바와 같다.

fraction D는 n-hexane, ethyl ether 에 불용이고 ethyl alcohol, methyl alcohol 에 가용이었다.

이상의 결과로 보아 Sumithion 분체는 증량제 중에서 다음의 가상 도식에서와 같이 일차적으로 수분 존재 하에서 증량제의  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$  등의 양 ion의 작용으로 Dimethyl phosphorothionate 와 3-methyl-4-nitrophenol (MNP)로 가수분해되는 것으로 생각되며 MNP는 다시 Benzene 핵의 methyl기가 이탈 또는 타원자로 치환되는 것으로 추정된다.

요컨대 각종 증량제가 갖춘 여러 가지 이화학적 특성 중에서 Sumithion 분체의 주성분 분해에 영향을 미치는 요인 중 주인자는 수분과 염기라고 생각되며 이들의 Sumithion 에 대한 작용이 표면적, 활성철, 흡습성, C.E.C. 등에 의하여 가일층 촉진되는 것으로 생각된다.

## 적 요

증량제의 특성 중 Sumithion 분체의 주성분 분해에 영향을 미치는 요인을 밝힐 목적으로 시험하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

가. 증량제의 특성 중 수분함량, 흡습성, C.E.C. 활성철, 염기총량, 표면적 등이 Sumithion 분체의 주성분 분해에 영향을 미치는 요인이 됨을 알았고,

나. 증량제에 의한 Sumithion의 분해산물은 Dimethyl phosphorothionate 와 3-methyl-4-nitrophenol 및 이의 유연화합물, n-hexane, ethyl ether 불용, methyl alcohol, ethyl, alcohol 가용의 화합물이 있음을 알았다.

다. 증량제의 종류별로는 벤토나이트, 규조토, 카올린, 활석의 순으로 분해율이 높았다.

라. 그리고 증량제의 Sumithion 분체 주성분 변화에 영향을 미치는 특성 중 수분과 염기가 가장 대표적인 주성분 분해 요인으로 보인다.

## 참 고 문 헌

- 1) Benesi, H.A. J. Am. Chem. Soc., 78, 5490(1956)
- 2) Chapman, H.D. Methods of Soil Analysis, 894 (1965)
- 3) 竹原啓, 日農化會誌. 139, 442 (1965)
- 4) Menn. J.J.. J. Agr. Food Chem., 5, 605 (1957)
- 5) 川口桂三郎, 小烏懋. 農藝化學實驗書 1卷, 245 (1957) 京都大
- 6) 姜均探·李成煥·趙載武: 農化學會誌. 2, 45(1961)
- 7) 松木清藏·大久保達雄·上田一誠·烏飼嘉雄. 防蟲科學. 22, 327 (1957)
- 8) \_\_\_\_\_, ibid. 23, 211 (1958)
- 9) \_\_\_\_\_, ibid. 23, 81 (1958)
- 10) \_\_\_\_\_, 上田一誠, ibid. 23, 39 (1958)
- 11) Mortland, M.M. Kemper, W.D. Methods of Soil Analysis 540 (1965)
- 12) 長澤正雄·永水克美·上田一誠·望月清徳. 農技 No. 2 (1960)
- 13) 농림부. 농약의 이화학적 검사 및 생물학적 검사 방법 147 (1970)
- 14) 朴聖錫·李智榮·全寶鐸·李東碩. 농사시험연구보고 10집. 3권 129(1967) 농림부. 농사시험장
- 15) 佐藤六郎·久保博司·防蟲科學 24, 93 (1959)
- 16) \_\_\_\_\_, ibid, 24, 159 (1959)
- 17) 鈴木郁生·薄層クロマトグラフィーの實際. 9,181(1964)
- 18) Sumitomo Chemical Co. Promium Sumithion. 19 (1965)
- 19) Walling, C, J. Am. Chem. Soc., 72, 1164 (1950)
- 20) 우기대·김소승, 시험연구보고서(비료농약편) 1-87 (1967) 식환
- 21) 山内正雄·年田一郎·佐藤六郎·防蟲科學 24, 3 (1958)
- 22) Yost, J.E. Agr. Chemicals 10, 43 (1955)