

新規 殺蟲劑인 KH-502 [O,O-Diethyl O-(1-phenyl-3-trifluoromethyl-5-pyrazoyl) thiophosphoric acid ester]의 光에 의한 分解性

조부연* · 한대성** · 양재의**

Photolysis 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, and Jae E. Yang

Abstract

Photolysis experiments were conducted to investigate the stability of a new insecticide, [O,O-Diethyl O-(1-phenyl-3-trifluoromethyl-5-pyrazoyl) thiophosphoric acid ester: KH-502] under the various conditions. In the photolysis experiment, KH-502 was, after being added into the acetone or acetonitrile solution, irradiated under the sunlight or UV lamp (300~350nm), where acetone or acetonitrile solution was varied with water and O₂ contents and was treated with humic acid, rosebengal or tryptophan. Results for stability and degradation pattern of KH-502 from the above experiment can be summarized as follows:

1. The significant difference in KH-502 decomposition due to photolysis was shown for between KH-502s irradiated at 300~350 nm and non-irradiated. KH-502 was photolyzed in the acetone by the sensitizing effect, but was stable in the acetonitrile.
2. The degradation pattern of KH-502 in the photolysis was different as compared to that in the thermal decomposition, and the decomposed products were 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)phosphorothiolate(S-ethyl KH-502), 1-Phenyl-3-trifluoromethyl-5-hydroxy pyrazole (PTMHP) and several unknown compounds.
3. Treatments of acetone or acetonitrile solution with humic acid, rosebengal or tryptophan revealed no-sensitizing effect on the photolysis of KH-502. Dissolved oxygen in the acetone played as a co-sensitizer with acetone competitively to enhance the photolysis of KH-502.
4. Treatments of acetone with humic acid or paddy soil water collected from fields decreased the photolysis of KH-502.

* 성보화학(주) 연구소: Sugn-Bo Chemicals Co., Ltd. Research Institute, Ann San, Korea

** 강원대학교 농화학과: Department of Agricultural Chemistry, Kangwon National University, Chun Chon, Korea.

緒 論

現在 사용되고 있는 大部分의 農藥들은 有機合成 化合物으로써 一般 有機化合物과 마찬가지로 이들의 구조는 빛, 溫度, 空氣 및 溶媒 등과 같은 요인에 의해 변화될 수 있으며, 그 중 構造轉換을 惹起하는 강력한 요인은 太陽광선이다.⁽¹⁾ 農藥에 대한 광화학적 연구의 의의는 단지 잔류물의 안정성 평가에만 있는 것이 아니고, 분해경로와 반응기구를 광화학적 측면에서 해석함으로써 해충방제 기술을 개선하는 자료로 이용하는데 있다.^(2,3,4) 또한 農藥의 安定성과 有效性 때문에 光化學的 검토가 충분히 이루어져야 하며, 多樣한 조건을 부여한 광화학 반응에 관한 연구는 製劑 側面에서도 매우 價値가 높다.^(4,5) 環境中에서 農藥이 받는 광화학반응의 중요한 기작은 酸化, 異性化, 結合의 開裂 등인데, 이들의 결과는 農藥의 종류나 이에 미치는 다양한 環境요인의 影響에 의해 크게 變化된다. 따라서 農藥의 光分解에 影響을 미치는 環境요인에 대해서는 광범위하게 研究되어 왔다. 이를 나열해 보면 부식산^(4,5,7), 홀브산⁽⁴⁾, 미생물⁽⁶⁾, 광중감물질^(5,8) 용매종류^(5,6,9,10,11), 용존산소^(5,7,10,11), 및 pH⁽⁹⁾ 등과 같이 다양하다. 그러나 요인들의 다양성 및 복잡한 상호작용으로 인해 이들이 農藥의 광분해에 미치는 일정한 경향을 찾기는 매우 어려운 일이다. 최근 광분해 산물에 관한 연구는 Edifenphos⁽³⁾, Parathion⁽¹²⁾, Diazinon⁽¹³⁾, Surecide와 Cyanox⁽¹⁴⁾, Sumithion⁽¹⁵⁾ 등이 주이며 이들 실험에는 몇가지의 環境요인 만이 고려되고 있을 뿐이다.

새로운 農藥을 개발하는 여러가지 단계중에서 農藥의 光分解性을 究明하는 것은 그 農藥의 적용성, 製劑시험, 독성, 합성공정 및 보관 등의 물리적, 화학적, 생물학적 특성을 규정하고 실용성을 결정짓는 중요한 과정이므로 반드시 수반되어야 할 단계로 간주된다. 본 실험에서는 光照射가 신규 살충제인 KH-502의 분해에 미치는 影響과 環境요인 中 용매종류, 산소, 수분 및 광관여제의 효과를 조사하고, 이 때 생성되는 光分解產物을 分離, 同

定하였다.

材料 및 方法

1. 供試材料

공시재료인 KH-502의 物理的 特性은 조와 한⁽⁷⁾ 이 보고한 것과 동일하였다.

2. 光分解(Photolysis)

(1) 光의 照射(Irradiation)

1) 光源(Lamp) 및 Cell

光照射를 하기 위하여 石英 cell(GL Science: C-32, cylindrical cell with glass stopper, light path way: 50mm, volume 87ml)에 각각 조제된 시료용액을 80ml씩 넣고 마개로 密封하였다.

光源은 Toshiba chemical lamp FL40BL-40W와 FLR40S.W-E/M-40W를 photochemical optical bench⁽⁸⁾ 형으로 製作하여 사용하였으며 光照射效果를 檢討하기 위하여 동일하게 조제된 액을 暗所에서도 處理하였다.

2) 光의 照射

光源으로부터 15cm 위치에 30° 정도 경사지게 놓고, 溫度는 실내 온도를 조절하여 25°C ± 2°C가 되도록 調節하였으며, 照射時間은 가장 많이 分解되는 조건에서, 始初濃度의 10% 정도가 分解될 때까지 72시간 동안 조사하였다. 太陽光에서의 照射는 西方이 開豁된 建物の 옥상에서 太陽을 향하여 30° 정도 경사지게 配置하고 2시간마다 太陽과 直角이 되도록 方向을 조정하였으나 온도 조절은 하지 않았다. 太陽光의 照射時間은 아침 7시 30분부터 日没前까지 총 露出時間을 합하여 24시간 동안 실시하였다. (照射期間은 5월 1일~5월 25일, 8월 5일~8월 20일 사이에 실시하였다.)

(2) 試料液의 調劑

1) 水分 含量 變化에 의한 分解 試料

處理용액 조제시의 물은 HPLC용 물과 이 물을 窒素가스로 3시간동안 酸素를 제거시킨 물, 그리고 10곳의 논에서 採取하여 混合한 눈물을 사용하였다. 이 물을 각각 acetone과 acetonitrile에 水分 含量이 0%, 5%, 30%가 함유되도록 첨가하였고 각 溶液 80ml 中에 KH-502의 濃度가 400ppm이 되도록 調整하였다.

2) 光關與 物質 添加에 의한 分解試料

水分 含量 變化에 따른 分解 실험에서와 동일하게 調整한 용액에, 광關與 物質을 最大 吸收 波長에서 10% 이하의 遮斷效果가 있도록 하기 위하여, 腐植酸은 10ppm, rosebengal과 tryptophan은 1ppm의 濃度로 添加하였다.

3. 分析 方法

(1) 光分解 物質의 分析 方法

① 光分解시킨 試料溶液을 각각 100ml 丸底-플라스크에 옮긴 후, 水分을 가하지 않은 試料는 진공下 물증탕(30~35°C)에서 거의 乾燥될 때까지 溶媒를 除去했고, 水分을 가한 시료는 각각 4 ml, 24ml 정도가 남을 때까지 濃縮하였다.

② 水分이 들어가지 않은 試料는 플라스크를 n-hexane 20ml씩 3회 세척하여 25ml trap이 달린 플라스크에서 0.5ml 가 될 때까지 30~35°C 물증탕에서 濃縮하여 分析 試料溶液으로 하였다.

③ 水分이 있는 試料는 각각 100ml 분액 깔때기에 옮긴 후, 염화나트륨을 0.4g, 2.4g을 각각 넣고 n-hexane 20ml를 넣어 강하게 흔들어서 정지시켜 分液하고, 이와 같이 4회 抽出한 액을 ②에서와 같이 濃縮하여 分析 시료용액으로

하였다.

④ 分析試料溶液은 ②와 같은 條件에서 얻은 시료 中 1.0μl 를 G.C.에 주입하여 총 면적비로서 分解物質의 變化를 비교하였다.

⑤ Gas chromatography의 條件은 조와 한¹⁷⁾ 이 보고한 방법과 같다.

(2) KH-502 및 分解產物의 同定

1) KH-502, KH-502 oxo형 및 PTMHP

分解物質의 분석방법과 동일 條件하에서 標準品 및 合成한 既知의 物質을 주입하여 peak의 동일 머무름시간으로 同定하였고, G.C-mass 로써 mass fragment를 비교하여 동일 fragment의 양상을 갖는 물질로서 確認, 同定하였다.

2) S-ethyl KH-502 및 未知物質

① <그림1>에 의한 未知 peak 1, 5, 6의 G.C-mass spectrum의 mass fragment 解釋에 의해 確定하였다.

② G.C-MS의 條件: 조와 한¹⁷⁾ 이 보고한 방법과 동일하였다.

結果 및 考察

1. 光分解(Photolysis)

(1) 處理條件에 따른 影響

KH-502는 光吸收 스펙트럼이 234nm의 物質로서 KH-502 自體로는 광분해가 어려운 물질이기 때문에 直接 光分解실험대신 間接의 光分解인 光關與 효과 실험이 필요하였다. 따라서 溶媒로서는 光關與 효과가 없는 acetonitrile⁹⁾을 使用하였으며, 光關與劑^{5,8)}로서는 天然水와 腐植酸, rosebengal, tryptophan, 산소의 有無 등에 따라 실험을 행하였다.

그 결과 KH-502는 acetonitrile을 溶媒로 사용한 처리구와 위의 다양한 光關與劑를 첨가한 경우에도 安定하였으나, 다만 acetone 溶

液中에서 acetone의 光關與 効果에 의해 分解가 일어 났다(Table 1, 2).

그러나 腐植酸을 첨가하였을 때는 오히려 光 分解를 阻害하였는데 Mabey등⁹⁾의 결과와 같이 이는 아마도 腐植酸에 의한 光線의 차단효과나, acetone이 흡수하여 傳達하려는 에너지를 腐植酸이 흡수하였기 때문인 것으로 思料되며, 논물의 경우도 腐植酸과 마찬가지로 分解의 阻害를 나타내었다. 이는 논물중에 많은 金屬이온 및 有機物이 용해되어 있기 때문에(Table 3) 腐植酸과 유사한 원인에 의해서 이와 같은 결과가 나온 것으로 推測되었다. Rosebengal 처리시는 處理 溶液의 붉은색이 光分解를 받아 消失은 되었으나 KH-502의 分解에 影響을 미치지지는 못하였는데 이는 rosebengal이 吸收, 傳達하는 에너지가 KH-502를 分解시킬 정도로 충분치는 못한 것으로

推定되었다.

Acetone 處理區에 있어서 KH-502의 光分解는 光조사와 비 조사구의 處理間에 全體적으로 매우 높은 유의성있는 차이를 나타내었으나 acetonitrile 溶媒 처리구에서는 아무런 영향도 미치지 못하였다. 그러므로 KH-502가 分解된 것은 acetone의 光關與 能力에 의해 光 에너지를 吸收하여 化學 에너지로 轉換하고 이 에너지가 KH-502에 傳達 되므로써 分解시켰음을 추정할 수 있었다.

이러한 결과는 腐植酸의 光關與 効果에 대하여 Eto⁽⁵⁾, Mill⁽⁷⁾, Yamamoto⁽⁴⁾ 등이 보고한 결과와는 相異하였으며, tryptophan, rosebengal에 대한 Eto⁽⁵⁾의 報告와도 相異한 결과이었다.

溶存酸素量이 8.7ppm인 물을 사용한 APL 처리구와 溶存酸素가 0.13ppm인 물을 사용한 ADL 처리구에서 酸素含量의 차이에 의한 결과를 비

Table 1. Percentage of the unchanged KH-502 in the photolysis where KH-502 was under the various conditions of acetonitrile media being subjected to light or without light treatment.

Light	Conditions		Unchanged KH-502 (%)											
	Moi- sture %		ANPL		ANPS		ANPHL		ANPWL		ANPRL		ANPTL	
With light	0	a ※	99.39±0.08	B	99.06±0.13	A	99.30±0.06	A	98.94±0.71	A	99.61±0.11	A	99.49±0.25	A
	5		99.31±0.08	B	98.38±0.91	A	99.10±0.08	A	99.11±0.21	A	99.26±0.37	A	99.71±0.10	A
	30		98.25±0.01	A	98.68±0.48	A	99.48±0.39	A	97.66±1.70	A	99.23±0.04	A	99.16±0.24	A
Without light	0		99.27±0.22	A	98.77±0.06	A	99.22±0.03	A	99.33±0.13	AB	99.17±0.01	A	99.63±0.01	A
	5		99.31±0.14	A	98.24±0.45	A	98.37±1.07	A	98.90±0.45	A	99.08±0.06	A	99.53±0.67	A
	30		97.21±1.48	A	98.68±0.51	A	99.10±0.23	A	99.68±0.04	B	98.50±0.61	A	99.30±0.01	A
P-Value §			0.2903 ^{NS}		0.6745 ^{NS}		0.2306 ^{NS}		0.1974 ^{NS}		0.0588*		0.8725 ^{NS}	

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

ANPL : Acetonitrile, Pure Water, Lamp irradiation

ANPWL : Acetonitrile, Paddy water, Lamp irradiation

ANPS : Acetonitrile, Pure water, Sunlight irradiation

ANPRL : Acetonitrile, Pure water, Rosebengal, Lamp irradiation

ANPHL: Acetonitrile, Pure water, Humic acid, Lamp irradiation

ANPTL : Acetonitrile, Pure water, Tryptophan, Lamp irradiation

§ : P-Value from the T-test by orthogonal comparisons between light and without light treatment.

※ : Means within columns followed by the same letter are not significantly different based on the T-test at 5% significance level.

* : Significant at P<0.05

NS: Not significant.

교하였는데, ANOVA에 의한 檢定結果는 $F = 31.19$ $P = (0.0000)$ 으로서 KH-502의 분해에 미치는 酸素 含量의 영향이 고도의 유의성을 나타냈다(Table 2). 이 結果는 水中에 용존된 酸素에 의한 광 관여효과가 있음을 보고한 바와 같이¹⁵⁾ 산소가 acetone의 광관여 효과와 競爭의으로 KH-502를 分解시켰음을 알 수 있었다. 이는 溶存酸素가 三重項 상태로 있기 때문에 光關與劑로서의 役割과 消光劑로서의 役割을 할 수 있는 兩面性을 가지고 있는데^{15, 8)} 本 實驗에서는 光關與劑로써 작용한 것으로 추정되었다.

水分의 양에 따른 분해는 뚜렷한 結果를 보이지 않았으나, ADL구에서 水分의 增加에 따라 lamp 하에서는 분해가 감소되었다. 그러나 강한 에너지

를 갖고 있는 太陽光下에서는 APS구에서 분해속도를 增加시키는 경향을 보였는데 이는 높은 에너지상태에서는 加水分解에 의한 분해도 促進시킴을 유추할 수 있었다. 이러한 結果는

Table 3. Chemical properties of paddy water used in the photolysis experiments

Item	Contents	Item	Contents
Ca ⁺⁺	41.87 mg/ℓ	NH ₄ -N	54.87 mg/ℓ
Mg ⁺⁺	22.45 mg/ℓ	Cl	114.7 mg/ℓ
K ⁺	19.81 mg/ℓ	COD	22.4 mg/ℓ
Na ⁺	74.05 mg/ℓ	Chlorophyll a	0 mg/ℓ
PO ₄ -P	0.031 mg/ℓ	Total N	73.68 mg/ℓ
NO ₃ -N	0.214 mg/ℓ		

Table 2. Percentage of the unchanged where KH-502 was under the photolysis where KH-502 was under the various conditions of acetone media being subjected to light or without light treatment.

Conditions Moisture %		Unchanged KH-502 (%)									
		APL		APS		APHL		APWL		ADL	
With light	0	85.84 ± 1.00	A ※	65.46 ± 1.20	A	91.60 ± 1.75	A	96.59 ± 0.71	A	91.93 ± 0.77	A
	5	91.54 ± 1.43	B	78.79 ± 0.87	B	97.70 ± 0.88	A	96.56 ± 1.62	A	97.90 ± 0.06	B
	30	97.09 ± 0.71	C	59.37 ± 5.40	A	94.23 ± 5.47	A	98.91 ± 0.51	B	98.72 ± 0.17	B
Without light	0	95.44 ± 0.17	A	86.79 ± 5.45	B	98.28 ± 0.52	A	97.86 ± 1.02	A	98.61 ± 0.49	A
	5	98.13 ± 0.12	B	65.73 ± 6.46	A	98.76 ± 0.73	A	98.43 ± 0.38	A	99.04 ± 0.01	A
	30	98.14 ± 0.46	B	84.80 ± 4.67	B	98.96 ± 0.01	A	98.85 ± 0.28	A	99.05 ± 0.03	A
P-Value §		0.0000***		0.0110***		0.0233***		0.0160***		0.0000***	

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

APL : Acetone, Pure Water, Lamp irradiation

APWL : Acetone, Paddy water, Lamp irradiation

APS : Acetone, Pure water, Sunlight irradiation

ADL : Acetone, Pure water, N₂ purge, Lamp irradiation

APHL : Acetone, Pure water, Humic acid, Lamp irradiation

§ : P-Value from the T-test by orthogonal comparisons between light and without light treatment.

※ : Means within columns followed by the same letter are not significantly different based on the T-test at 5% significance level.

***: Significant at P<0.0001.

UV나 太陽光 照射時 Murai⁽¹³⁾에 의한 Edifenphos의 水溶反應, Mikami⁽¹⁴⁾에 의한 Surecide와 Cyanox의 水속에서의 分解, Smith⁽¹⁵⁾에 의한 Dursban의 水溶液中에서의 分解반응을 보고한 바와 일치되는 것이었다.

(2) 光分解產物의 동정, 分解類型 및 經路의 推定

〈그림 1〉은 KH502의 광분해 산물에 대한 전형적인 결과를 보여주고 있으며, 각 Peak는 조와 한⁽¹⁷⁾의 방법에 따라 동정했다. 〈표 4〉는 그 결과를 보여주고 있다. 熱分解의 경우와는 전혀 다르게 光分解產物은 각처리구에서 5가지 물질만 典型的으로 나타났다.

Peak 3은 KH-502의 oxo형으로 同定되었으나, peak 1은 分子量 100인 未知物質, peak 2는 PTMHP, peak 6은 미지물질로 同定되었으며 광의 照射시간을 연장하여 480시간을 照射하였어도 oxo형이 32%, KH-502 42%, 未知物質 (Un.A) 22% 정도로 分解되었다. 다만 Figure 1에서와 같이 peak 2와 peak 5(S-ethyl KH-502)도 微量 檢出되었고 peak 6도 生成됨을 보였는데 이들은 長時間 照射時 거의 消失되었으며 분해초기에도 生成된

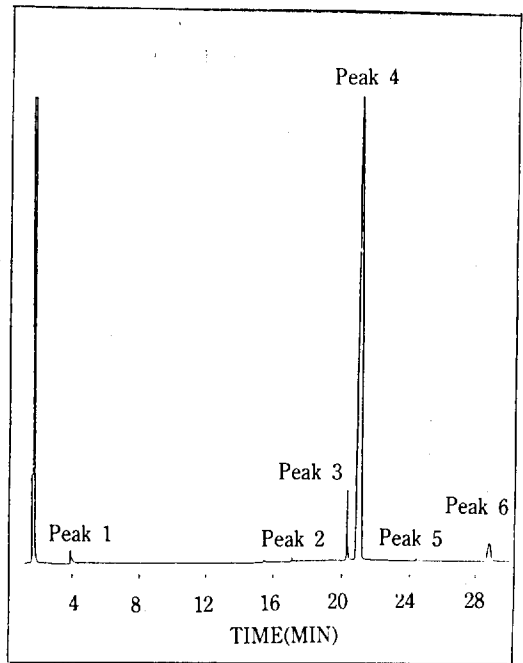


Figure 1. Typical gas chromatogram of by-products derived from the photolysis of KH-502, where the KH-502 in acetone was irradiated with lamp and sunlight

Table 4. Summary of identified and unknown by-products of KH-502 in the photolysis.

Peak No.	I.D.	IUPAC Name
1	Un. A	Unknown material A
2	PTMHP	1-Phenyl-3-trifluoromethyl-5-hydroxy pyrazole
3	KH-502-oxo form	O,O-Diethyl O-(1-phenyl-3-trifluoro methyl-5-pyrazoyl) phosphoric acid ester
4	KH-502	O,O-Diethyl O-(1-phenyl-3-trifluoro methyl-5-pyrazoyl) thiophosphoric acid ester
5	S-Ethyl KH-502	O,S-Diethyl O-(1-Phenyl-3-trifluoro methyl-5-pyrazoyl) phosphorothiolate
6	Un.B	Unknown material B

量은 無視할 만큼 적은 양이었다.

따라서 KH-502는 光分解時 분해되어 PTMHP와 S-ethyl KH-502가 生成되기는 하나 이 物質이 광에 불안정하여 生成과 동시에 분해되어 消失되는 것으로 생각되었으며, PTMHP와 함께 生成될 수 있는 O,O-diethylphosphoric acid가 檢出되지 않은 것은 시료용액의 抽出을 n-hexane으로 하였기 때문에 溶解도가 적어서 抽出되지 않았거나, 光에 不安定하여 水溶性인 phosphoric acid로 분해되어 抽出이 안되어 檢出되지 않은 것으로 推測되었다.

이는 Sumithion이나 Parathion, Diazinon 등 대개의 有機磷系 농약은 광에 의해 轉位반응이 일어나 S-ethyl 이성체가 생긴다고 보고한 바와^(2, 4, 5, 18) 同一한 結果이었으며, Greenhalgh 등⁽¹⁹⁾이 Sumithion, Okawa 등⁽²⁰⁾이 EPN의 光分解時, P=S 結合이 開裂되어 P=O 결합으로 酸

화된다는 보고와 일치한 결과를 보였다. 또한 Pardue 등¹⁹⁾에 의해 보고된 바와 같이 Diazinon이加水分解되어 CTP 부분과 pyrimidine 부분으로構造가 開裂되는 반응과 類似하였고, Mikami 등²⁰⁾이 acetone 溶液中에서 Surecide와 Cyanox가 UV조사에 의해 P=S의 P=O로의 酸化, P-O-Aryl 結合, P-O-Alkyl 結合의 開裂을 보고한 것과 유사한 經路로 分解되었다.

따라서 光分解時 KH-502의 分解經路는 <그림 2>와 같이 推定되었다. 그러나 더욱 자세한 分解經路 및 代謝物質을 추정하기 위해서는 本實驗의 抽出溶媒인 hexane 층외의 水溶液層의 分解産物에 대한 심층적인 調査가 병행되어야 하며, 보다 低濃度(용해도 부근이나 그 농도의 1/2 정도)에서 放射性同位元素 標識化合物을 使用하여 실시하는 것이 바람직한 것으로 思料되었다.

摘 要

신규 살충제인 KH-502의 안전성을 조사하기 위하여 다양한 조건하에서 光分解 실험을 수행하

였다. 이 실험에서 KH-502를 acetone 또는 acetonitrile 용액에 첨가한 뒤 태양광선 또는 자외선 (300~350nm)을 照射하였고, acetone 또는 acetonitrile 용액에는 수분함량, 산소함량이 달랐으며, 부식산, rosebengal 또는 tryptophan이 첨가되었다. KH-502의 안전성 및 분해경향에 대한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. KH-502의 光分解는 자외선을 照射한 경우와 그렇지 않은 경우에 매우 유의성있는 차이를 보여 주었다. KH-502는 acetone 용매에서 광관여효과에 의해 光分解되었으나, acetonitrile 용매下에서는 광분해되지 않았다.
2. KH-502의 광분해 경향은 열 분해 경향과 판이하게 달랐으며, 광분해産物은 KH-502 oxo형, S-ethyl KH-502, PTMHP 및 몇가지 미지물질 등이었다.
3. acetone 또는 acetonitrile에 첨가된 부식산, rosebengal, tryptophan은 KH-502의 광분해에 광관여효과를 나타내지 않았다. acetone 용매의 용존산소는 acetone과 함께 경쟁적으로 광관여효과를 나타내어 KH-502의 분해를 촉

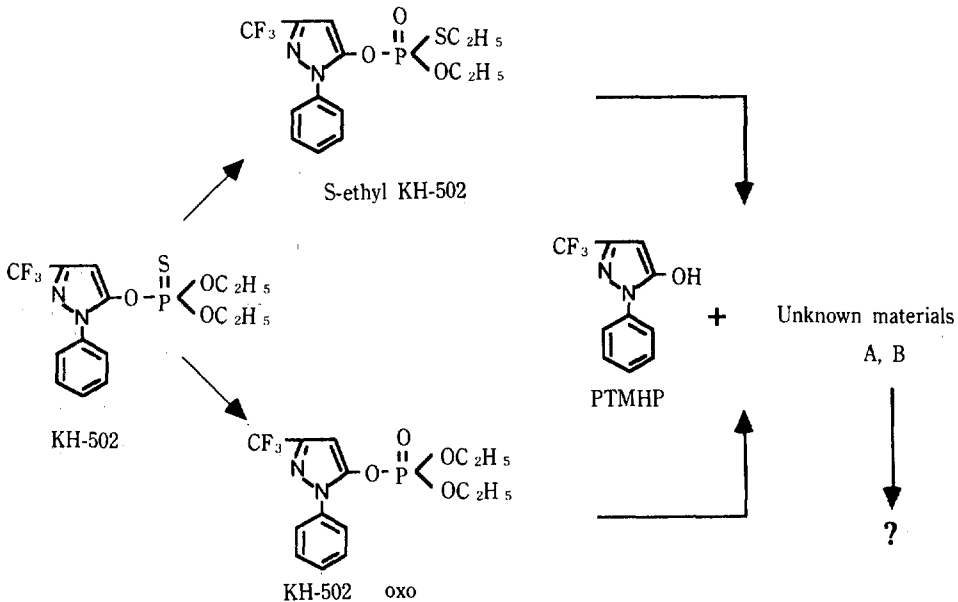


Figure 2. Proposed pathway of the KH-502 decomposition by photolysis.

진시켰다.

4. acetone 용매를 부식산 또는 논물로 처리했을 때, KH-502의 광분해는 감소하였다.

参 考 文 献

1. Dauteman, W.C., (1971) "Biological and non-biological modifications of organophosphorus compound", *Bull. WHO*, **44**:133~151.
2. EPA, (1975) "Photochemical study", *Federal Register*, **40**(123):26883-26884.
3. Murai, T.(1977) "Photodecomposition of O-ethyl-S, S-diphenyl phosphorodithiolate(Edifephos)", *Agr. Bio. Chem.*, **41**(1):71~77.
4. Yamamoto, I. and J. Fukami, (1979) "Pesticide design, strategy and tactics", *Soft Science Inc.* Tokyo.
5. Eto, M., (1985) "Bioorganic chemistry of pesticide, research and development", *Soft Science, Inc.* Tokyo.
6. Kim, Y.H., K. Kim and J.C. Kim, (1987) "Development of environmental toxicological methods for the assessment of chemical compounds(II), KRICT.
7. Mill, T., W.R. Mabey, B.Y. Lan and A. Baraze, (1981) "Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water", *Chemosphere*, **10**(11/12):1281~1290.
8. Eto, M., C.T. Lee, Y. Oshima and K. Takehara, (1968) "The isomerization of alkyl phosphorothionates induced by carboxylic acid amides", *Agr. Biol. Chem.*, **32**(5) : 656~663.
- Mabey, W.R., T. Mill and D.G. Henry, (1982) "Test protocol for environmental process; photolysis in water", EPA Final Report, EPA 60013-82-022:49~102.
10. Greenhalgh, R. and W.D. Marshall, (1976) "Ultraviolet irradiation of fenitrothion and the synthesis of the photolytic oxidation products", *J. Agr. Food Chem.*, **24**(4): 708~713.
11. Cook, J.W. and N.D. Pugh, (1957) "Quantitative study of cholinesterase-inhibiting decomposition products of parathion formed by ultraviolet light", *Association of Official Agricultural Chemicals*, **40**(1):277~281.
12. Joiner, R.L. and K.P. Baetcke, (1974) "Identification of the photoalteration products formed from parathion by ultraviolet light", *J. A.O.A.C.*, **57**(2): 408~415.
13. Pardue, J.R., E.A. Hansen and R.P. Barron, (1970) "Diazinon residue on field sprayed kale, hydroxydiazinon-a new alteration product of diazinon", *J. Agr. Food chem.*, **18**(3): 405~408.
14. Mikami, N., H. Ohkawa and J. Miyamoto, (1976) "Photodecomposition of surecide (O-ethyl O-4-cyanophenyl phenylphosphonothioate) and cyanox (O,O-dimethyl O-4-cyanophenyl phosphorothioate)", *J. Pesticide Sci.*, **1**:273~281.
15. Okawa, H., N. Mikami and J. Miyamoto, (1974) "Photodecomposition of sumithion [O,O-dimethyl-O-(3-methyl-4-nitrophenyl)phosphorothioate]", *Agr. Biol. Chem.*, **38**(11): 2247~2255.
16. 韓國化學研究所, (1991) 新農藥 創出 研究 報告書, 大田.
17. 조부연, 한대성(1992): 신규 살충제인 O,O,O-Diethyl-O-(1-phenyl-3-trifluoromethyl-5-pyrazoyl) thiophosphoric acid ester의 열에 의한 분해성. *한국환경농학회지* **11**(3): 225~234.
18. Smith, G.N., (1968) "Ultraviolet light decomposition studies with dursban and 3,5,6-trichloro-2-pyridinol", *J. Economic Entomology*, **61**(3):793~799.
19. Payton, J., (1953) "Parathion and ultra-violet light", *Nature*, **171**(4347):355~356.