

BPMC(O-sec-Butylphenyl-N-Methylcarbamate)劑의 안정성에 관한 研究

朴 玹 錫·洪 鍾 旭

慶北大學校 農化學科

(1977년 10월 22일 수리)

The Stability of BPMC(O-sec-Butylphenyl-N-Methylcarbamate) Formulations.

Hyeon-Suk, Park and Jong-Uck, Hong

Department of Agricultural Chemistry, Kyungpook National University

(Received Oct. 22. 1977)

SUMMARY

The stability of active ingredient of BPMC formulation under ultraviolet lights and sunlights was investigated using dust, emulsifiable concentrate and granular.

The active ingredient of BPMC dust was more rapidly degraded by irradiation with ultraviolet lights than emulsifiable concentrate or granular tested. In the case of BPMC emulsions, the degree of degradation was increased in the order of granular, emulsifiable concentrate, dust by irradiation with ultraviolet lights.

BPMC was unstable in alkaline solution and ultraviolet lights had highly significant relation to the decomposition of its active ingredient.

緒 論

Carbamate劑는 Gysin⁽¹⁾에 의하여 殺蟲劑로 開發되었다.

1952年 Swiss의 Ciba Geigy社에서 Dimetan, Pyrolan, Isolan等の 殺蟲劑를 開發하였으나 人畜에 對한 毒性때문에 널리 使用되지 못하다가 1958年 美國의 Union Carbide社에서 低毒性인 NAC를 市販하면서 부터 殺蟲劑로서 本格的인 利用을 보게되었다. BPMC劑는 日本 Kumiai 化學에서 開發하여 1969년부터 水稻의 멸구류 防除用⁽²⁾으로 使用되어졌으며 우리나라에서는 1974년부터 全國의 으로 보급되어 1976年度에는 全體殺蟲劑 使用量의 約 22.4%⁽³⁾라는 큰 비중을 차지하고있다.

지금까지 많은 Carbamate系 殺蟲劑의 藥効⁽⁴⁻¹²⁾

및 그 安定性⁽¹³⁻¹⁷⁾에 관한 報文들은 있으나 BPMC劑에 대한 報文은 거의 볼 수 없는 실정이다.

따라서 本人들은 BPMC劑의 安定性維持에 관한 研究의 一環으로, 이 藥劑를 圃場에 使用할경우, 植物體나 蟲體에 부착하거나, 토양에 흡착되어 日光, 水分, 氣溫 및 기타 자연환경의 제반 要因들에 의하여 그 主成分의 分解가 일어날 것으로 推察하고 이러한 要因들이 BPMC劑의 安定성에 미치는 影響을 調査하여 그 結果가 나왔기에 報告하는 바 이다.

材料 및 方法

1. 供試藥劑

가. o-sec-butylphenyl-n-methylcarbamate 純品
(Kumiai Chem. Ind. Co. Ltd.,)

- 나. Emulsifier(Polyoxy ethylene glycol type)
- 다. 燒成 Zeolite(16-32 mesh)
- 라. Talc(250mesh)
- 마. White carbon

2. 實驗方法

가. 乳劑(50%)

BPMC:Emulsifier:xylene을 重量比로 50:15:35의 比率로 調製하였다.

① 乳劑를 Methanol로서 1000배 희석한 후 희석액 2ml을 직경 9cm의 petri dish에 取하여 Methanol을 室溫에서 증발시켜 petri dish바닥에 均일하게 集積시켰다.

② 乳劑의 관용살포농도는 1000~1500배의 乳化液으로 使用되므로 再증류수로 1000, 1500 倍液으로 희석한 후 각각 2ml씩을 직경 9cm의 petri dish에 取하였다.

③ pH에 依한 影響을 조사하기 위하여 Britton-Robinson buffer solution으로서 pH를 1.8, 5.0, 9.0, 12.0으로 조절한후 1000倍液으로 희석하고 각각 2ml씩을 직경 9cm의 petri dish에 取하였다.

나. 粉劑(2%)

BPMC:Talc:White Carbon을 重量比로 2:95:3의 比率로 소형 mixer에서 均一하게 混合調製한 후 約 100mg을 秤量하여 100mesh의 sieve를 통과시키면서 직경 9cm의 petri dish에 均一하게 分散시켰다.

다. 粒劑(4%)

BPMC : Zeolite를 4:96의 比率로 混合調製하고 約 100mg을 取하여 직경 9cm의 petri dish에 고르게 分散시켰다. 以上과 같이 調製된 試料들을 각 試料當 petri dish 8個씩을 利用하여 4個는 대조구로 하고 나머지 4個는 Incubator內에 설치된 紫外線燈에 1, 2, 4, 8時間 照射시킨후 可視部比色法⁽¹⁸⁾으로 分析하였다. 이때 試料表面과 紫外線源(UV-lamp, Toshiba Co, 2537A°, Model 1×GL-15, 60erg/sec/mm² at 30cm)과의 距離는 21cm로 固定하였다.

結果 및 考察

1. 製劑形態別 變化

BPMC劑는 粉劑(2%), 乳劑(50%), 粒劑(4%)의 形態로서 멸구방제용으로 作物에 처리되고있다.

따라서 製劑를 形態別로 調製하여 紫外線을 照射한 結果 主成分의 分解率은 Table I 과 같다.

BPMC劑는 紫外線에 露出된 時間이 경과될수록

Table 1. Degradation rates of BPMC formulations under irradiation with ultraviolet lights.

Irradiation time(hr)	Degradation(%)		
	Emulsifiable concentrate	Dust	Granular
1	12.9	14.1	8.9
2	26.1	27.8	16.5
4	28.8	33.9	24.9
8	40.1	46.3	28.7

分解率이 증가되었으며 製劑形態에 따라서도 그 分解率에 差異를 나타내고 있다.

즉 그 分解率은 8時間照射시켰을때 粉劑가 約 46%, 乳劑가 約 40%, 粒劑가 約 29%였다. 이 結果는 岡田⁽¹⁸⁾이 NAC劑에서 紫外線을 처리하여 그 經시적 安定性을 實驗한 結果와 거의 一致하였으나 유기인제⁽¹⁹⁾의 分解率에 比하면 BPMC 劑는 비교적 안정한 藥劑인 것으로 나타났다.

그리고 粒劑의 分解率이 가장 낮았는데 이는 Zeolite表面에 coating된 BPMC는 紫外線의 影響으로 分解가 일어났으나 그 内部에 흡착된 것은 紫外線의 투과억제로 分解가 어려웠으며, 粉劑와 乳劑는 그 露出面積이 컸기때문에 分解率이 높아진 것으로 推察된다.

이와같이 製劑形態에 따라 分解率에 差異를 나타내는 것은 調製條件이나 構成要素에 따라서 紫外線의 照射量이 틀리기 때문이라고 여겨지며, 主成分 및 添加되는 補助劑의 증발⁽²⁰⁻²²⁾ 역시 主成分 消失의 要因이 되었다고 思料된다.

2. 慣用撒布濃度內의 變化

粉劑나 粒劑의 경우는 製品 그 自體를 바로 作物에 처리하나 乳劑는 高濃度이므로 使用前, 통상 1000~1500배 乳化液으로 희석하여 使用한다.

그러므로 일단, 희석하여 使用할 때까지의 時間이나, 희석에 사용되어지는 물이 BPMC劑의 主成分에 影響을 미칠것으로 생각하고 慣用撒布濃度로 調製하여 紫外線을 照射시킨 結果는 Table 2와 같다.

Table 2는, 희석배수가 클수록 BPMC劑의 分解率이 증가됨을 나타내고 있다. 이와같이 희석배수의 차이에 따라 分解率이 틀리는것은 照射대상물 질의 濃度에 따라 主成分의 光活性化에 미치는 集積線量의 程度⁽²³⁾가 다르기 때문이라고 추측된다.

그리고 紫外線을 照射시키지 않는 狀態에서도 時間이 경과됨에 따라 상당히 分解가 유발되었음을 알 수 있는데 이는 물에 의해서도 分解가 된다는

Table 2. Degradation rates of BPMC emulsions under irradiation with ultraviolet lights.

Irradiation time(hr)	Dilution	Degradation(%)			
		×1000		×1500	
		Irradiation	Dark	Irradiation	Dark
1		7.8	1.6	11.8	2.1
2		15.7	2.5	29.4	4.1
4		25.5	4.1	47.1	7.3
8		43.1	12.2	58.8	17.0

것을 示唆하고 있다.

이러한 現狀은 물의 極性構造⁽²⁴⁾에 基因된 것이 아닌가 추측된다.

3. pH에 의한 影響

乳劑를 일정한 使用濃度로 희석할 경우, 사용되어지는 水質은 각 지역마다 다소의 차이가 있다.

따라서 이러한 水質中 특히 pH의 차이에 의한 BPMC劑의 安定性을 조사할 目的으로, pH를 조절하여 1000倍 乳化液으로 했을 때 BPMC劑의 分解率은 Table 3과 같다.

pH 12인 강알카리에서는 8時間 照射함으로써 分解率이 約 78%에 달하였는데 이는 강알카리성 용액 중에서는 BPMC劑가 상당히 不安定함을 示唆하는 것이다.

이러한 結果는 大部分의 Carbamate系 農藥이 알카리성에 不安定하다는 報告^(25,26)와 一致한다.

또한 紫外線照射有無에 따라 그 分解率에 상당한 차이가 있는데 이것은 紫外線이 BPMC劑의 分解를 촉진시키는 activator 作用을 하였다고 볼 수 있다.

4. 日光에 의한 影響

各 製劑를 實際圃場에 使用하는 形態別로 調製하여 9月 초 晴天의 日光에 노출시킨 結果 分解率은 Table 4와 같다.

Table 4. Degradation rates of BPMC formulations exposed to sunlights.

Exposure time (hr)	Formulations	Degradation(%)		
		Emulsion ×1500	Dust	Granular
1		5.9	5.2	3.4
2		14.7	9.9	7.0
4		20.6	15.2	11.8
8		29.4	22.3	14.6

즉 8時間 노출시킨 후 1500倍 乳化液에서 約 29%, 粉劑 約 22%, 粒劑 約 15% 정도 分解되었는데, 이 結果는 紫外線照射時와 比較해볼 때, 分解경향은 비슷하였으나 分解率은 훨씬 적었다.

이는 紫外線의 강도가 적은데 基因된 것으로 생각된다.

그리고 被照射物의 溫度^(27,28)가 比較的 높았기 때문에 그 分解가 다소 촉진되지 않았나 생각된다.

要 約

BPMC劑의 安定性維持에 관한 研究의 一環으로, BPMC劑를 圃場에 使用할 경우, 植物體나 蟲體에 부착되거나 또 土壤에 吸着된 후 日光, 水分, 氣溫 등의 主要因들에 의한 變化의 推移를 調査한 結果는 다음과 같다.

BPMC劑를 製劑形態別로 調製하여 紫外線을 照射시킨 結果, 照射時間이 경과될수록 그 主成分의 分解率은 증가되었으며 粉劑, 乳劑, 粒劑의 順이었다.

그리고 慣用撒布 乳化液의 경우는 희석배율이 클수록 分解率이 增加하였다.

또한 BPMC劑는 강알카리성 용액중액에서 상당히 不安定하였으며 紫外線은 BPMC劑의 分解促進劑 역할을 하였다.

Table 3. Degradation rates of BPMC emulsions with different pH under irradiation with ultraviolet lights.

Irradiation time(hr)	pH	Degradation(%)									
		1.8		5.0		6.7		9.0		12.0	
		Irr.	Dark	Irr.	Dark	Irr.	Dark	Irr.	Dark	Irr.	Dark
1		9.8	2.0	8.3	1.6	7.8	1.6	9.8	2.0	13.7	2.2
2		17.7	4.3	17.7	3.1	15.7	2.5	19.6	5.1	23.5	5.3
4		31.4	9.4	27.5	5.1	25.5	4.1	37.3	12.2	45.1	15.7
8		51.0	18.5	41.2	10.4	43.1	12.2	53.0	19.4	78.4	29.6

参 考 文 献

1. Gysin, Chimia (switz), 8, 205(1954)
2. 浅川勝, 農薬生産技術, 24, 1(1971)
3. 農薬工業協會, 農薬年報, 24, (1977)
4. Kolbezen, M. J. et al., J. Agr. Food Chem., 2, 864(1954)
5. Metcalf, R. L. et al., J. Econ. Entomol., 56, 862(1963)
6. Metcalf, R. L. et al., ibid., 55, 889(1962)
7. Georghiou, G. P. and R. L. Metcalf, J. Econ. Entomol., 55, 125(1962)
8. Kaeding, W. W., Shulgin, A.T., and E. E. Kenaga, ibid., 13, 215(1965)
9. Kohn, G. K., Ospenson, J. N., and J. E. Moore, J. Agr. Food Chem., 13, 232(1965)
10. Lemin, A. J., Boyack, G. A., and R. M. MacDonald, ibid., 13, 214(1965)
11. Metcalf, R. L., and T. R. Fukuto, ibid., 13, 221(1965)
12. Metcalf, R. L., Fuertes-Polo, G., and T. R. Fukuto, ibid., 56, 862(1963)
13. 岡田清治, 野村要, 山本茂, 日農化, 35, 739 (1961)
14. 小竹森正人, 三品良夫, 大林建三, 農薬生産技術, 25, 36(1971)
15. Kearney, P. C. J. Agr. Food Chem., 13, 561 (1965)
16. Ogawa, K. et al., J. Pesticide Sci. 2, 51 (1977)
17. Ishikawa, K. et al., ibid., 2, 17 (1977)
18. 鈴木照磨, 農薬公定検査法註解, 191, (1972)
19. 岡田清治, 野村要, 山本利武, 日農化, 3, 240 (1962)
20. Acree, Jr. F., M. Beroza, and M. C. Bowman, J. Agr. Food Chem., 11, 278(1963)
21. 村井敏信, 田中後彦, 農薬生産技術, 20, 30 (1969)
22. Starr, R. I., and R. E. Johnsen J. Agr. Food Chem., 16, 411(1968)
23. 朴勝熙, Fenitrothion製劑의 化學的 安定性에 關한 研究, 忠南大學校(1974)
24. 後藤廉平, 化學の領域, 7, 456(1953)
25. 松中昭一, 植物防疫, 23, 438(1969)
26. 河村雄司, 同上, 23, 71(1969)
27. Elkins, E. R., R. P. Farrow, and E. S. Kim, J. Agr. Food Chem., 20, 286(1972)
28. Henderson, G. L., and D. G. Crosby, J. Agr. Food Chem., 15, 888 (1967)