

N-(butoxymethyl)-2-chloro-2',6'-diethylacetanilide (Butachlor) 製劑의 安定性

洪鍾旭 · 李政勳 · 金章億

慶北大學校 農科大學 農化學科

The Stability of N-(butoxymethyl)-2-chloro-2',6'-diethylacetanilide (Butachlor) formulation

Hong, Jong Uck · Lee, Jung Hoon · Kim, Jang Eok

Dept. of Agric. Chemistry, Coll. of Agric., Kyungpook Natl. Univ.

Summary

This experiment was carried out to investigate the effects of distilled water, pH, uv-irradiation, carrier, emulsifier and organic solvent on the stability of butachlor formulations in the course of storage.

The uv-irradiation increased the decomposition rate of butachlor formulations in the order of emulsifiable concentrate, sand coated granular and zeolite adsorbed granular.

Decomposition of butachlor emulsion was not affected by water and pH.

Decomposition of butachlor emulsifiable concentrate which were prepared with various organic solvents at 50°C was higher in the polar organic solvents than in the non-polar organic solvent.

Decomposition of butachlor-emulsifiable concentrate emulsified in Tween-60 was higher than in Hy-620C or Newkalgen-MC.

緒 論

現代農業에서 農藥은 農産物의 增産에 必須의 條件이 되어 있으며 특히 農村人力 不足現象으로 省力除草手段인 除草劑의 需要는 날로 增加하고 있으며 그 製劑의 形態에 있어서도 漸次

的으로 多樣化되어 가고 있는 實情이다.^{2), 7), 10)}

農藥을 製劑化 할 때는 製劑의 形態에 따라 化學的 安定성과 藥效가 相當히 重要한 問題로 擧頭되는데 一般적으로 乳劑의 境遇에는 乳化劑의 種類에 따라 그리고 粒劑의 境遇는 어디다 吸着시키는 가에 따라 安定성과 藥效가 相當히 影

響을 받는 것으로 알려져 있다.^{8,11,12)}

Acetanilide系 除草劑인 butachlor는 1969年 Monsanto Co. (U. S. A.)에서 開發된 雜草發生前 土壤處理劑로서 水稻作 및 田作의 一年生 雜草防除에 가장 많이 사용되고 있으며,⁹⁾ 現在 乳劑와 粒劑로서 製劑化되고 있다.

Butachlor를 製劑化할 때 乳劑는 原體, 乳劑化劑 및 溶劑를 重量比로 混合하여 調製하는데 乳劑化劑로서는 現在 Hy-620 C 및 Newkalgen-MC 등이 많이 사용되고 있으며 粒劑는 原體를 燒成 zeolite에 吸着시켜 製劑化하고 있다. Butachlor 製劑의 安定性 및 藥效에 影響을 미치는 要因으로서는 乳劑의 境遇에는 原體, 乳劑化劑 및 溶劑가 있고 粒劑는 擔體(carrier)인 zeolite의 燒成程度에 따른 吸油價로 나타나고 있다.

따라서 本人들은 butachlor劑의 安定性維持에 對한 研究의 一環으로서 水分, pH, 擔體, 乳劑化劑 및 有機溶劑 등으로 製劑組成을 달리 했을 때와 紫外線照射時의 主成分의 經時變化에 미치는 影響을 調査하여 보다 安定하고 藥效가 優秀한 製劑를 調製할 수 있는 資料를 마련하고자 本 研究을 遂行하였다.

材料 및 方法

1. 供試藥劑

本 實驗에 使用한 Butachlor 除草劑의 理化學的 性質은 Table 1과 같고 標準品 및 原體는 Monsanto Co. (U. S. A.)에서 分讓받았다.

2. 供試材料

가. 乳劑化劑

1) Hy-620 C : (polyoxyethylene arylphenyl ether, polyoxyethylene alkylphenyl ether, alkylbenzene sulfonate, aromatic solvent)

2) Newkalgen-MC : (polyoxyethylene alkyl aryl ether)

3) Tween-60 : (polyoxyethylene sorbitan monstearate)

나. 有機溶劑

iso-propyl alcohol, benzene, xylene은 모두 G. R. grade (Rots Chem. Co.)를 使用하였다.

다. 擔體(carrier)

1) 燒成 zeolite (粒度; 16-42 mesh, 水分; 1.0% 以下)

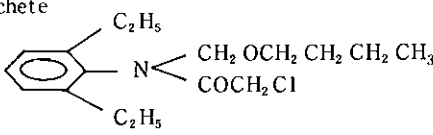
2) sand (粒度; 16-42 mesh, 水分; 0.3% 以下)

3. 試驗方法

가. Butachlor 製劑의 經時變化

乳劑는 Butachlor, 乳劑化劑 및 xylene을 60:

Table 1. Physico-chemical properties of butachlor

Chemical name	: N-(butoxymethyl)-2-chloro-2',6'-diethylacetanilide
Common name	: Butachlor
Trade name	: Machete
Formula structure	: 
Boiling point	: 196 °C/0.5 mm Hg
Solubility	: 20 mg/ℓ water (at 20 °C)
Color	: Light yellow oil
Toxicology	: Acute oral : LD 50 rats 3300 mg/kg Acute dermal : LD50 rabbits 4000 mg/kg
Use	: Preemergence herbicide

10:30 (w/w)의 比率로 調製하였다.

이 乳劑를 acetone 으로 1000倍 稀釋하여 2 ml를 取하여 petri dish (pyrex, ϕ : 9 cm)에 均一하게 撒布한 다음 acetone 을 揮撒시켜 經時變化를 調査하였다.

물에 依한 乳劑의 影響을 調査하기 爲해 蒸溜水로 300, 600, 1000倍 液으로 調製한 後 各各 2 ml를 petri dish에 取했다.

pH에 依한 乳劑의 影響을 調査하기 爲해 0.1 N HCl 溶液과 0.1N NaOH 溶液을 加하여 pH를 2.0, 4.0, 10.0, 12.0 으로 調節하여 300倍 液으로 한 다음 이를 2 ml씩 petri dish에 加했다.

乳劑는 供試藥劑를 zeolite 에는 吸着, sand 에는 被覆시켜 約 1,000 mg을 取하여 petri dish에 分布하였다.

以上과 같이 各 製形別로 調製한 試料를 暗室內(25±3°C)에서 2, 4, 8, 16 時間 後 主成分 經時變化率을 調査하였다.

나. 紫外線照射의 影響

上記와 같이 調製한 試料를 incubator 內에서 (溫度: 35~38°C, 相對濕度: 60~70%) 試料面과 紫外線(UV-lamp, Toshiba Co., 2537 Å Model Lx GL-15, 60 erg/sec/mm² at 30 cm) 과의 距離를 21 cm로 固定하고 2, 4, 8, 16 時間 後 經時變化率을 調査하였다.

다. 乳劑에서 有機溶劑 및 乳化劑의 影響

使用한 butachlor와 有機溶劑를 60:40 (w/w)의 比率로 調製하여 各各 100 ml褐色瓶에 注入하고 polyethylene film으로 密封하여 50°C의 incubator에서 7, 15, 30, 45 日 後 經時變化率을 調査하였다.

라. 分析方法

1) 乳劑 및 粒劑의 分析

Butachlor 乳劑는 主成分으로서 0.13 gr을 平量하고 內部標準溶液(0.5% Di-n-butylphthalate in acetone) 10 ml를 加하여 均一하게 稀釋하였고 粒劑는 主成分으로서 約 1.0 gr을 平量하여 內部標準溶液 10 ml를 加하고 30分間 振盪시켜 濾過(Toyo, No 5 C filter paper 使用) 하였다.

以上과 같이 調製된 分析試料를 1.0 μ l씩 GLC에 注入하여 分析하였다.

2) 乳濁液 中の 分析

Petri dish에 撒布된 乳濁液을 蒸溜水 200 ml와 acetone 50 ml로 溶解시켜 500 ml의 separatory funnel에 넣고 飽和 NaCl 溶液 20 ml와 n-Hexane 50 ml로 2回 抽出하여 n-Hexane 層을 無水 Na₂SO₄로 脫水시킨 다음 40°C에서 rotary evaporator로 濃縮시켰다. 이 濃縮液을 內部標準溶液(0.005% Di-n-butylphthalate in acetone) 10 ml로 稀釋하여 1.0 μ l씩 GLC에 注入하여 分析하였다.

Table 2. Gasliquid chromatographic condition for analysis of butachlor

Specification		
Instrument	Hitachi: 663-50 equipped with FID detector	
Column	1 m × 3 mm (i, d) u-tube glass column	
Packing material	5% ov-17 on chromosorb WHP 80-100mesh	
Temperature	Column oven	210°C
	Injection port	240°C
	Detector	240°C
Carrier gas	He 70 ml/min	
Hydrogen	40 ml/min	
Air	400 ml/min	
Chart speed	2.5 mm/min	
Retention time	5.6 min	

3) 回收率試驗

上記分析法에 의한 butachlor 乳濁液의 回收率은 40 ppm 및 80 ppm 處理水準에서 各各 96 % 및 97 %이었다.

이때의 GLC 分析條件은 Table 2와 같고 主成分 含量은 內部標準法에^{5,6)} 따라 計算하였다.

結果 및 考察

1. 製劑形態에 依한 經時變化

Butachlor의 劑形인 乳劑 및 粒劑를 暗室保管 및 紫外線을 照射한 다음의 主成分 經時變化率을 調査한 結果는 Table 3 및 Table 4와 같다.

Butachlor 製劑를 暗室에 保管했을 때는 Table 3에서와 같이 製劑의 形態에는 相關없이 그 分解率이 16時間 後까지도 1% 以下로 安定함을 나타내었다.

紫外線照射에 依한 butachlor의 分解는 Table

Table 3. Decomposition of butachlor formulations in dark room

Formulations	Decomposition (%)		
	Emulsifiable concentrates	Granular	
Hour		sand-coated	zeolite-adsorbed
2	0.40	0.42	0.51
4	0.51	0.64	0.48
8	0.50	0.70	0.46
16	0.81	0.68	0.62

Table 4. Effects of uv-irradiation on the decomposition of butachlor formulations

Formulations	Decomposition (%)		
	Emulsifiable concentrate	Granular	
Irradiation Time (hr)		sand-coated	zeolite-adsorbed
2	50.8	7.8	1.0
4	60.2	9.0	1.9
8	65.8	12.1	2.2
16	72.2	20.2	3.1

4에서와 같이 顯著하게 나타났으며 劑形에 따라 經時變化率은 相當한 差異를 나타내었으며 乳劑 > sand 被覆粒劑 > zeolite 吸着粒劑의 順으로 變化率이 減少하였다.

특히 乳劑의 境遇에 있어서는 紫外線照射 2時間 後 約 50%가 分解되었는데 이는 朴等¹⁰⁾의 carbonate系 農藥인 BPMC劑에 對한 安定性의 研究結果와 比較해 보면 butachlor는 半減期가 빠름을 알 수 있으며 Chen等¹¹⁾은 acetone에 溶解시킨 butachlor에 紫外線을 48時間 동안 照射한 結果 24時間 後 約 95%의 分解가 일어났으며 48時間 後에는 GLC 分析 結果 約 7個의 代謝產物이 生成되었다는 報告로 미루어 볼 때 butachlor 乳劑의 安定性은 紫外線에 相當한 影響을 받는 것으로 나타났다.

粒劑의 境遇에는 zeolite 吸着 粒劑가 가장 分解率이 낮은 것으로 나타났는데 이는 zeolite를 燒成시킬 때 粒子內 水分의 蒸發로 空隙이 生成되어¹²⁾ 吸着力을 上昇시키므로 butachlor가 強하게 吸着되어 zeolite 表面의 主成分 分解는 紫外線 照射로 빠르게 일어났으나 粒子內部의 것은 紫外線이 透過하지 못하여 分解가 緩慢하게 일어난 것으로 생각된다.

한편 sand 被覆粒劑는 butachlor가 sand의 表面에 被覆되어 있어서 zeolite 吸着粒劑에 比較 分解率이 높은 것으로 나타났다. 따라서 紫外線 照射時 劑形에 따른 分解率의 差異는 擔體(carrier)의 調製 條件과 紫外線의 照射量에 依한 것으로 생각되며 添加되는 補助劑의 揮發¹³⁾도 主成分 分解의 原因이 되는 것으로 思料된다.

2. 물에 依한 乳劑의 影響

乳劑를 撒布濃度에 準하여 蒸溜水로서 300, 600, 1000 倍의 乳濁液으로 調製하여 暗室保管 및 紫外線을 照射한 다음 分解率을 調査한 結果는 Table 5 및 Table 6과 같다.

乳濁液을 暗室保管時 撒布濃度에 따라 分解率

Table 5. Decomposition of butachlor emulsion in dark room

Dilution Hour	Decomposition (%)		
	× 300	× 600	× 1000
2	1.0	1.2	1.5
4	1.4	1.6	1.9
8	2.0	2.3	2.2
16	3.2	3.4	3.8

Table 6. Effects of uv-irradiation on the decomposition of butachlor emulsion

Dilution Irradiation Time (hr)	Decomposition (%)		
	× 300	× 600	× 1000
2	48.8	49.2	49.3
4	60.4	60.6	60.9
8	63.9	64.7	65.2
16	72.7	73.3	74.9

이 Table 5에서와 같이 약 3% 정도로 나타났는데 이는 릿 등이¹⁴⁾ butachlor가 土壤水分의變化에 따라 殘留期間에 큰 差異가 없다고 한 報告로 미루어 볼 때 butachlor는 물의 極性構造와 凝集現象에 의한 影響을 크게 받지 않는 것으로 생각된다.

Table 6에서는 各 濃度別 乳濁液의 分解率을 나타내었는데 그 傾向은 비슷하며 稀釋率이 높을수록 分解率이 若干 높아짐을 알 수 있다.

따라서 紫外線 照射時 稀釋倍率에 따른 分解率의 差異는 照射 對象物質의 濃度에 따라 主成分의 光活性에 미치는 集積線量의 差異에 의한 것으로 推測된다.

3. pH에 의한 乳劑의 影響

乳劑를 撒布濃度別로 紫外線을 照射하여 分解率을 調査한 結果 300倍 乳濁液이 가장 安定한 것으로 나타났으므로 이 濃度에서 pH別로 乳濁液을 調製하여 暗室保管 및 紫外線 照射後 butachlor의 分解率을 調査한 結果는 Table 7 및 Table 8과 같다.

Table 7. Decomposition butachlor emulsion with different pH in dark room

pH Hour	Decomposition (%)			
	2.0	4.0	10.0	12.0
2	1.1	1.2	1.1	1.3
4	1.6	1.5	1.7	1.5
8	2.1	2.2	2.2	2.2
16	3.4	3.6	3.5	3.6

Table 8. Effects of uv-irradiation on the decomposition of butachlor emulsion with different pH

pH Irradiation Time (hr)	Decomposition (%)			
	2.0	4.0	10.0	12.0
2	47.8	48.0	47.5	47.9
4	59.2	59.2	58.9	59.3
8	63.2	63.8	64.2	64.0
16	73.2	74.4	73.8	73.5

Table 7에서 보면 暗室保管時 pH變化에 따른 butachlor의 分解率이 약 3% 정도로 pH에 크게 影響을 받지 않는 것으로 나타났다. 이는 Chen 등이²⁰⁾ 實驗室 條件과 圃場 條件에서 pH를 달리 했을 때 약 3個月間 butachlor의 pH에 對한 影響을 調査하여 安定하다고 報告한 結果와 잘 一致하였다.

Table 8에서는 紫外線이 butachlor의 經時變化를 促進시키는 活性化劑 作用을 한다는 것을 再確認할 수 있었다.

4. 乳劑에서의 有機溶劑의 影響

Butachlor 原體와 非極性 有機溶劑인 xylene, benzene 그리고 極性有機溶劑인 iso-propyl alcohol을 60:40(w/w)의 比率로 混合 調製하여 50°C에서 經時變化率을 調査한 結果는 Table 9와 같이 나타났다.

經時變化率은 非極性有機溶劑보다 極性有機溶劑인 iso-propyl alcohol로 調製한 乳劑쪽이 더욱 높은 分解率을 나타내었다.

이러한 結果는 申 등이¹⁶⁾ 極性有機溶劑로 調製

Table 9. Stability of butachlor-organic solvent mixtures at 50 °C

Organic solvent Days of storage	Decomposition (%)		
	Iso-propyl alcohol	Benzene	Xylene
7	1.20	1.10	0.72
15	2.10	1.23	0.88
30	3.41	1.40	1.02
45	3.82	1.66	1.16

Formulation : butachlor (technical grade) :
organic solvent 60 : 40 (w/w)

Table 10. Effects of the different emulsifiers on the decomposition of butachlor emulsifiable concentrates at 50 °C

Emulsifier Days of storage	Decomposition (%)		
	Hy-620C	Newkalgen -MC	Tween-60
7	0.32	0.30	1.64
15	0.50	0.48	2.52
30	0.72	0.74	4.50
45	0.99	1.03	4.86

Formulation : butachlor (technical grade) :
emulsifier : xylene 60 : 10 : 30
(w/w)

한 乳劑가 非極性有機溶劑로 調製한 乳劑보다 不安定하다고 報告한 結果와 一致하였다.

誘電恒數(dielectric constant)와 雙極子能率(dipole moment)¹⁾이 큰 iso-propyl alcohol 로 調製한 乳劑가 誘電恒數와 雙極子能率が 작은 xylene 및 benzene 으로서 調製한 乳劑보다 分解率이 높게 나타났는데 이는 alcohol 과 같은 極性有機溶劑는 그 自體의 極性때문에 solvolysis 作用에²⁾ 依해 分解가 促進되는 것으로 생각된다.

5. 乳劑에서의 乳化劑의 影響

乳劑의 製調에 많이 使用되고 있는 非이온性 界面活性劑인 Hy-620 C, Newkalgen -MC 및 Tween-60 으로 乳劑를 調製하여 50 °C에서 經時變化率을 調査한 結果는 Table 10 과 같다.

Table 10에서 보는 바와 같이 Tween-60 로 調製한 乳劑가 調製後 45日이 經過한 다음의 分解率이 Hy-620 C 및 Newkalgen -MC로 調製한 乳劑보다 높게 나타났다.

이러한 現象은 butachlor 劑가 油溶性이므로 乳濁液 狀態로 調製하기 위해 물에 溶解시킬 때 물의 極性構造에 依한 水素結合(hydrogen bond)이 일어날 可能性이 있는 o/w型(oil in water type)이며 w/o型(water in oil type)³⁾이 아니므로 Hy-620 C 및 Newkalgen-MC의 HLB (hydrophile-lipophile balance)值가 兩者 모두 20인데 비해 Tween-60은 14.9이며 HLB와 誘電恒數 및 雙極子能率은 서로 關聯이 있으므로 Tween-60 으로 乳劑를 調製하였을 때 分解率이 높은 原因은 液體間의 水素結合에 關여하는 親水性基와 疎水性基의 均衡에 影響을 미치는 極性基의 分極作用에 依한 것으로 생각된다.

要 約

Butachlor 를 乳劑와 粒劑로 製劑化한때 化學的 安定성과 藥效에 影響을 미치는 要因中 水分, pH, 擔體, 乳化劑 및 有機溶劑等으로 製劑組成을 달리 했을 때와 紫外線照射時의 主成分 經時變化에 미치는 影響을 調査한 結果는 다음과 같았다.

製劑形態에 따른 經時變化率은 暗室保管時에는 製劑에 相關없이 16時間 後까지 安定하였으나 紫外線照射時에는 主成分 分解率(乳劑 > sand 被覆粒劑 > zeolite 吸着粒劑)의 順으로 나타났다.

물과 pH를 調節한 後의 乳濁液狀態에서는 主成分의 分解가 거의 일어나지 않았다.

有機溶劑로 乳劑를 調製하여 50 °C에서 保管시킨 後의 主成分 分解率은 極性有機溶劑인 benzene, xylene 이 非極性有機溶劑인 iso-propyl alcohol 보다 높은 것으로 나타났다.

乳化劑의 種類에 따른 主成分 分解率은 Tween 60 이 Hy-620 C 및 Newkalgen-MC에 비해 높게 나타났다.

引 用 文 獻

1. B. R. Baker. 1967. Design of active-site directed irreversible enzyme inhibitors. A wiley interscience pub., New York. pp. 150-152.
2. 千葉馨. 1982. 最近의 農藥製劑에 對하여, 粉體와 工業. 14 (1).
3. G. B. Beestman and J. M. Deming. 1974. The half life of butachlor in viable soil. J. Agron. 66;308.
4. Glenn, C. Klingman and Flyod, M. Ashton. 1982. Weed science (2ed), A wiley interscience pub., New York. pp. 148-150.
5. Grob, R. L. 1977. Modern practice of gaschromatography. A wiley interscience pub., New York. pp. 166-171.
6. Gunter, Zweig and Joseph, Sherma. 1977. Gas chromatographic analysis. Academic pub., New York. pp. 115-130.
7. Hiroshi Fuyama, Goro Shinjo and Kozo Tsuji. 1984. Microencapsulated fenitrothion-formulation and characteristics. J. Pesticide Sci. 9 (3); 511-516.
8. 洪鍾旭·崔延. 1973. 化산회토가 PCV吸着 및 그 活性에 미치는 影響. 慶大論文集 17 ;31-36.
9. 百武. 1978. 除草劑의 選擇殺草性. 植物防疫 33;43-48.
10. 張南日, 崔延, 張淳德. 1978. 韓國產 天然沸石의 開發에 關한 研究. 農村과 科學 1; 47-56.
11. 近内誠登. 1971. 除草劑의 各種形態와 效果. 雜草研究 12;7-13.
12. 鐵塚昭三. 1973. 除草劑의 土壤中における 殘留와 消長. 植物防疫 29;13-19.
13. 村井敏信, 田中後彦. 1969. 空中微量撒布にする 藥劑의 落下. 農藥生產技術 20;30-33.
14. 吳秉烈, 鄭永浩, 李秉武. 1981. 土壤 中 butachlor 와 nitrofen 의 分解에 關한 研究. 韓國農化學會誌 24 ;117-118.
15. 朴鉉錫, 洪鍾旭. 1977. BPMC (o-sec-butylphenyl -N-methylcarbamate)劑의 安定性에 關한 研究. 韓國農化學會誌 21;31-34.
16. 申鉉和, 洪鍾旭. 1982. 4-chloro- α -(4-chlorophenyl) - α -(trichloromethyl) benzyl alcohol (Dicofol)의 各種 有機溶媒中에서 의 安定性. 韓國農化學會誌 25;177-181.
17. Thomas, H. Lowry, Kathleen, Schueller, and Richardson. Mechanism and theory in organic chemistry, Harper & Row. pub., San Francisco. pp. 213-214.
18. Toshiharu Uejima. 1983. On new formulations of pesticides in Japan. J. Pesticide Sci. 8 (1); 125-130.
19. W. Van, Valkenburg. 1968. Solvent properties of surfactant solutions. Dekker pub., New York. pp. 65-70.
20. Y. L. Chan and J. S. Chen. 1979. Degradation and dissipation of herbicide in paddy fields. J. Pesticide Sci. 4;431-438.
21. Y. L. Chen and C. C. Chen. 1978. Photodecomposition of a herbicide butachlor. J. Pesticide Sci. 3;143-148.