

# 최 종 보 고 서

최      종  
연구보고서

생분해성수지를 이용한 방출조절형 농약제형의  
연구개발과 산업화

Development of the controlled-release pesticidal  
formulation using biodegradable polymers and  
the process development for production

연 구 기 관

한국화학시험연구원

농 립 부

# 제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 “생분해성수지를 이용한 방출조절형 농약제형의 연구개발과 산업화에 관한 연구” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2002 년 12 월 1 일

주관연구기관명 : 한국화학시험연구원

총괄연구책임자 : 곽 기 주

연 구 원 : 박 길 종

연 구 원 : 권 용 환

연 구 원 : 안 병 두

연 구 원 : 임 향 식

연 구 원 : 김 태 형

연 구 원 : 이 충 협

협동연구기관명 : 충남대학교

협동연구책임자 : 이 규 승

협동연구기관명 : 신젠타코리아

협동연구책임자 : 김 용 환

# 요 약 문

## I. 제 목

생분해성수지를 이용한 방출조절형 농약제형의 연구개발과 산업화

## II. 연구개발의 목적 및 필요성

### 1. 연구개발의 목적

농약제제로써 수지를 이용한 방출조절형 농약제형의 경우 일반적으로는 방출조절형 제형의 원료로써 범용 난분해성/생분해성/수용성 수지를 사용하기 때문에 가공 및 원가 측면에서는 일부 특수 목적의 사용에 국한되어 있다. 난분해성수지의 경우 사용 후 환경오염 및 함유 농약의 방출지연에 따른 독성이 인축에 계속적으로 폭로될 가능성이 있으므로 폐수지의 수거가 필요하다. 또한 범용 생분해성 또는 수용성 수지를 사용하는 경우 그 물성이 범용플라스틱의 성질에 맞추어져 있기 때문에 제형 작업 시 가공조건이 열악하여 별도의 가공시설 및 농약원제의 열봉피를 초래할 수 있다. 분해성 수지가 일반적으로 고가이고 농민이나 제형약제를 생산하는 제조자가 분해성 수지의 사용환경에 따른 분해 메카니즘과 분해기간 등에 대해 숙지해야되는 어려움이 있다. 따라서 분해성 수지의 가격이 저렴하고, 수지의 분해작용 메카니즘에 따라 농약성분의 방출조절을 가능하게 함으로써 약효지속기간을 연장할 수 있고, 살포자에 대한 위해성 경감 및 수지로 인한 환경오염을 방지할 수 있도록 하는 것이 본 과제의 궁극적 목적이라 할 수 있다. 또한 세부목적으로는 방출조절용 제형을 만들고 이의 상용화를 위한 본 연구로 방출조절형 약제로 경제성과 병해충 방제효과를 극대화할 수 있는 육묘상처리용 방출조절형 복합제재의 개발에 연구의 주안점을 두었다.

## 2. 연구개발의 필요성

### 가. 기술적 측면

농산물의 원활한 생산, 공급을 위하여 단위면적당 수확량을 증대시킬 수 있는 기술개발이 절실히 요구되고 농업에 종사하는 노동인력이 감소·노령화되면서, 농업생산성을 향상시키고자 영농형태가 미곡위주의 고전적 영농에서 고소득작물 재배로 바뀌었고 작물 재배 양식도 농지 재배에서 비닐 하우스 재배 및 시설재배가 보편화되었다. 이와 더불어 농산물의 생산성 향상에 크게 영향을 미치는 병해충 및 잡초를 방제하기 위하여 농약의 안전성 및 살포 노동력 문제와 관련하여 농민들의 농약 살포 기피현상이 두드러지면서 근본적으로 살포작업이 간편하면서도 안전하게 사용할 수 있는 농약의 개발이 시급히 요청되고 있으나 개발 기술상의 어려움 때문에 이와 같은 문제점들을 개선하기 위한 노력이 방출조절형 농약제형의 개발로 연구방향을 전환하고 있다. 근본적으로 농약은 농업생산성 향상을 위해 지대한 공헌을 하였지만, 농약의 약효 지속기간이 짧기 때문에 농약의 살포 약량 및 살포횟수가 증가되었고 이러한 농약의 과다한 사용으로 인한 농업생산비 부담비용증가, 환경오염, 농산물 잔류독성, 병해충과 잡초에 대한 저항성 증대 및 그로 인한 자연생태계의 파괴 등 커다란 부작용이 발생하게 되었다. 이와 같은 기존의 농약들이 갖고있는 문제점들을 개선하기 위해 적은 약량으로 약효를 지속하고, 안전성을 증대시킬 수 있는 합성 고분자 물질을 이용한 방출조절형 농약제형의 개발이 이루어 졌으며, 고분자 합성수지에 대한 개발연구가 활발해 지면서 의료용 약물전달체계(DDS)에 대한 연구와 더불어 생분해성 수지를 이용한 농약의 방출조절(controlled release)형 제제에 대한 부분적인 개발이 이루어지고 있다.

### 나. 경제·산업적 측면

농약은 현대 농업에서 필수적인 농용 자재로서 절대적인 위치를 차지하고 있으나 독성을 지니고 있기 때문에 생태계에 유익성과 위해성을 동시에 주는 양면성을 갖고 있다. 따라서 개발중인 농약제형은 병해충·잡초 일괄 방제용 약제, 단위면적당 투입되는 약량을 줄이면서 효과가 우수한 약제, 방출조절형 약제, 살포자에 대한 위해성 및 인축독성이 적은 약제 등에 초점을 맞추어 고시 또는 등록되어 있으나 가격, 시장성, 생산기술 낙후 등의 문제로 인해 생산 및 보급이 지연되고 있다. 따라서 상

품 경쟁력이 있는 농약제형을 만들기 위해서는 적은 양의 농약성분을 사용해 약제 목적물에 대하여 적기에 약효가 발현되게 함으로써 농작물의 생산성 향상을 도모할 수 있는 방출조절 제형의 개발이 경제적 측면을 고려할 때 바람직하다고 볼 수 있다.

생분해성 수지를 이용한 방출조절형 제형개발은 수지가공성, 제형가공성 등을 고려해 작업공정을 최적화 시킴으로써 질 좋고 상품가치가 높은 제품을 생산할 수 있기 때문에 이익창출을 극대화 할 수 있다. 또한 생분해성 수지를 이용한 농약제형의 가격결정에 있어서 수지가 차지하는 가격 부분이 가장 높기 때문에 적은 수지사용량으로 방출조절 할 수 있는 제형기술을 개발함으로써 가격 경쟁력을 확보할 수 있다고 본다. 현재 일본의 소화고분자, 한국의 선경 등에서 판매하고 있는 생분해성 수지의 경우 1킬로(kg)당 만원정도에 판매되고 있는데 본 연구팀이 개발하고자 하는 제형에 적합한 생분해성 수지는 그 이상의 경제성을 가질 수 있으므로 수출을 통한 외화획득에도 일익을 할 수 있다고 본다. 또한 현재 개발한 생분해성 수지는 미생물에 의해서만 분해되기 때문에 제형농약의 보관, 이동, 살포방법 등이 용이하여 기존의 제형농약에 비해서 농약사용저감, 환경오염 방지, 위해성 및 인축독성 경감 등에 엄청난 효과를 볼 수 있을 것이다.

#### 다. 사회·문화적 측면

환경은 크게 자연의 상태인 자연환경과 일상생활과 밀접한 관계가 있는 재산의 보호 및 동·식물의 생육에 필요한 생활환경으로 구분되고 있다. 자연환경은 다시 대기, 물, 토양 및 자연 생태계로 나눌 수 있는데 환경오염이란 인간의 활동에 수반하여 발생하는 유해물질 또는 에너지가 물, 공기, 토양을 매개로 하여 계속적인 상태로 공중의 건강 또는 지역의 자연환경에 피해를 주는 것으로 정의된다. 우리나라는 고도 산업화의 국가적 지향의 결과로 얻은 경제성장의 결실에 못지 않은 환경오염이라는 대가를 치러야 했고, 생활수준의 향상과 식생활의 변화로 인해 농작물의 소비량이 지속적으로 증가하면서 농작물의 생산성 향상이 우선적으로 요구되었다. 그러나 최근 국내의 농경지 면적은 1998년도에 1백 91만ha로서 1990년도의 2백 10만ha에 비하여 현저히 감소하였고, 감소하는 농경지 면적당 농작물의 생산성 향상을 위해 농약의 사용량은 증가될 수밖에 없었다. 단위농경지 면적당 수확량을 증대시키기 위해 시설재배지 농작법이 활성화되면서 1990년대 단위경작지당 농약사용량이 세계

2위라는 오명을 누리게 되었다. 또한 국민의 전반적인 생활수준이 향상되면서 농산물의 량보다는 양질의 농산물에 대한 요구가 증대되면서 식품의 농약잔류 문제가 커다란 사회문제로 대두되었고, 농약의 안전성 및 살포노동력 문제와 관련하여 농민들의 농약살포 기피현상이 두드러지게 나타나고 있다. 따라서 본 연구과제에서는 국가적 문제가 되고 있는 농약과다 사용문제를 생분해성 수지를 이용한 방출조절형 약제를 개발하여 농약과다 사용으로 인한 환경오염 및 농약독성문제를 극소화하는 연구를 수행하려고 한다. 본 과제가 성공적으로 수행되면 현재 농약 과다사용으로 인해 사회적으로 큰 문제로 대두되고 있는 잔류농약 문제와 환경문제를 해결함과 동시에 부가가치가 높은 기능성 농약제형의 산업화를 통하여 농업분야의 국가 경쟁력 증진과 선진 농약 제조기술의 종속에서 벗어나 선진 농업의 목표를 구현함으로써 농약에 대한 사회·문화적 인식의 전환과 환경독성의 문제를 해결해 줄 것이다.

### III. 연구개발 내용 및 범위

본 연구는 3년에 걸쳐 수행된 것으로 위의 목적을 달성하기 위하여 아래와 같이 생분해성 수지합성 및 수지 제형기술 연구, 약제의 안정 및 안전성에 관한 연구, 약제의 제형 및 특성에 관한 연구의 세부내용 및 연구를 수행하였다.

#### 1차년도

- 생분해성 수지의 합성 및 특성규명(저융점/무정형)
- 적용가능한 농약의 조사(수도용 살균, 살충제/발살충제)
- 적용가능한 제형의 조사(수지량 5%이하, 단일공정 중심)
- 제제의 안전성 및 안정성 검색
- 합성수지의 분해 특성 규명

#### 2차년도

- 제형과정 및 제형별 특성규명
- 제형의 수중 용출성 분석
- 농약의 분해특성 규명
- 실내 시험중 농약의 잔류특성 규명
- 실내 시험중 약제의 방제효과 규명

#### 3차년도

- 실외에서의 방출조절형 약제의 방제효과 규명
- 제형공정의 문제점 분석 및 해결방안 강구
- 생분해성 수지의 공급체계 구축
- 제품의 양산체계 확립
- 시제품의 실외 포장에서의 잔류특성 조사

## IV. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

### 가. 연구개발결과

현 제형설비 또는 시설을 이용해 손쉽게 제품을 생산할 수 있고, 제형생산 시 낮은 온도에서 작업이 가능(농약원제의 열분해 방지)하고, 농약살포 시의 인력/시간절약을 위하여 묘판에 살포하도록 함으로써 이앙기를 통하여 식물의 뿌리근처에 제형이 분포될 수 있도록 전체적인 윤곽을 설계하였다. 현 제형설비에 적용시키기 위하여 평형믹서기 내에 모래를 회전교반하면서 용융수지에 농약이 혼합된 수지를 믹서기 내에 넣어 모래표면에 수지가 코오팅 되도록 하였다.

침투이행성 농약의 경우 가수분해 후 식물에 흡수되는 중간체 구조로 바뀌기 때문에 농약원제의 열분해 온도가 높다하더라도 중간체의 열안정성은 실제로 낮기 때문에 70~80℃에서 용융작업이 가능한 수지를 채택하여 원제의 열분해를 방지하였고, 용융 후 응고속도를 빠르게 하여 제품생산 시간을 단축하도록 하였다. 농약살포 시의 인력/시간문제를 해결하기 위해 농약살포 시기/농약살포 방법을 이묘 전 묘판에 살포하도록 함으로써 별도농약 살포에 따른 횡수단축(1/3), 이앙기를 통하여 벼의 뿌리 부분에 분포하도록 함으로써 침투이행성 농약의 약효를 극대화하도록 하였다.

#### 1. 방출조절형 생분해성 수지의 합성과 특성

다양한 물성의 생분해성 고분자를 방출조절의 매개체로 이용하기 위해 succinic acid(SA)와 1,4-butanediol과의 축중합 반응에 adipic acid(AA)의 재료투입 비를 달리하면서 생분해성 공중합체를 합성하였고, 제형의 기초자료로 활용하기 위해 공중합 폴리에스테르의 조성비, 분자량, 열적성질을 조사하였다. 합성된 생분해성 고분자 중 제형 가공성을 고려하여 용점 70~40℃의 공중합체로 선택하였고, 가수분해 실험결과 강알카리성(pH 10이상) 이외의 용액에서는 안정한 것으로 확인되었다. 또한 매립실험, 논토양 배양액실험 및 퇴비화실험을 통하여 선택된 수지의 우수한 생분해성을 확인하였다. 최종적으로 방출조절 농약제형의 조절매체인 생분해성수지



는 제형설비에 적용해본 결과 저융점의 수지(PBSA 65℃, 60℃, 54℃)가 적용 가능한 것으로 나타났으며, 수지 생산시간, 수지단가 및 작업성을 고려해 볼 때 PBSA 1/9(54℃)의 수지가 제품의 품질관리 및 경제성 면에서 가장 우수한 것으로 판단되어 방출조절제제의 매개체로 사용하였고, PBSA 10/90 고분자의 생분해도를 실험한 결과 완전 생분해성을 확인하여 방출조절형 수지로 기준화하였다.

## 2. 침투이행성 농약의 특성

우리나라 전국에서 가장 보편적으로 이루어지고 있는 수도작의 이상적인 재배를 위해서 도열병류와 벼물바구미의 방제에 주목적을 두고 방출조절용 농약의 제제를 개발하기 위해 도열병류(살균제)와 벼물바구미류(살충제)를 방출조절형 농약제형의 주목적 병해충으로 정하였고, 입제형에 쓰이고 있는 농약 중에서 반감기가 6주가 넘지 않는 것을 선정하여 토양에 오래 잔존하지 않도록 하였다. 또한 식물체내로 침투 이행력이 있는 살균제가 효과가 좋기 때문에 이점 또한 고려 대상이 되었다. 식물체내로 뿌리에서부터 흡수되더라도 식물체 내로의 이행이 이루어져 도열병의 예방과 치료에 효과가 있어야 하고, 또한 살충효과에 있어서는 접촉독에 의하여 살충효과를 나타내고 신경계에 침투하여 활성을 억제시키는 효과도 겸비한 농약을 선정하는 것이 타당하므로 살충제 Thiamethoxam와 살균제 Acibenzoar-S-methyl제를 실험약제로 선정하였다. 이중 Thiamethoxam은 묘대기에 물바구미 방제제로 효과가 큰 약제이며 Acibenzoar-S-methyl제는 식물활성제(plant activator)로 개발되어 수도용 살균제로 개발하고자 하는 신농약이다.

## 3. 농약제제의 제형특성

본 과제에의 농약제제로 사용한 입제는 생분해성 PBSA 수지와 약제를 70℃에서 미리 혼합하여 준비하였고, 믹서기 내에 모래 또는 석재 분(16~30 $\mu$ m)을 넣어 회전시키면서 수지약제 혼합물을 넣어 회전 용융코팅을 실시하였다. 이때 PBSA 수지는 각 제형이 2%가 되도록 구성하여 수지사용에 따른 원가문제와 농약잔류의 위험성을 극

소화하였고, 수중용출을 고려하여 방출조절의 인자로서 미생물 분해인자에 수용성 분해인자를 일부 고려하였다. 즉 실험에서의 용출속도를 조절하기 위해 hydrophilic(친수성)한 에틸렌글리콜의 도입도 고려하였다. 약제의 양은 단일제형과 복합제형으로 구성하여 단일제형으로 Thiamethoxam과 Acibenzola-S-methyl은 1~3%의 범위에서 구성하였고, 복합제형은 단일제형의 실험결과를 바탕으로 일반 농약 입제로 육묘상처리 시와 동일한 양의 Thiamethoxam 0.8% GR과 분담처리 시의 수도작물의 침투이행량을 고려하여 Acibenzola-S-methyl 2% GR로 구성하였다. 수지의 모래표면 코팅두께는 약 3 $\mu$ m정도로 구성하여 방출속도와 제제의 단가를 고려하였다.

#### 4. 제제의 균일성 확보

기존 코팅입제에 사용하는 모래의 경우 16~48mesh (1~0.3mm)로 채택하고 있으나, 입도 분포에 있어서 굵은 것이 많을 경우와 가는 것이 많을 경우 도달된 원부재료의 균일성을 확보 할 수 없었다. 따라서 분포의 균일성을 확보하기 위하여 16~30mesh (1~0.6mm)로 모래의 입도를 조절하여, 입도 치우침을 방지하도록 제형을 설계·관리하여 본 과제에 적용하였다. 또한 제조된 제형의 증량제의 입자크기(입자크기 대-얇은 막 형성, 입자크기 소-두꺼운 막 형성)에 따라 조금씩 다른 양의 수지가 코오팅 되도록 하였고, 코오팅 두께에 따라 다른 방출형태(얇은 막-단기 방출, 두꺼운 막-장기 방출)를 띠면서도 모래입자의 분포관리를 통하여 제제의 균일성을 갖도록 설계하였다.

#### 5. 농약제제의 농약방출 특성

합성 PBSA(poly(butylene succinate-co-butylene adipate))는 단일제형에서 방출 특성이 규명된 수지로 이는 제형탐에서 두 가지 농약을 대상으로 복합제형을 만드는데 사용되었고, 본 연구에서는 이 복합제형을 적용하여 단일제형과 복합제형의 농약의 방출속도와 영향에 대하여 규명하고자 하였다.

단일제형으로 구성된 Thiamethoxam과 Acibenzoar-S-methyl제제의 수중 용출된 농약농도를 제재율 0.8wt%와 2wt%를 100%로하여 용출농도를 나타내었다.

Thiamethoxam제형은 농약원제의 용해도가 높아(4g/L) 제형형태에 따라 조금은 다르지만 초기에 전량 용출되는 형태를 보였고, Acibenzoar-S-methyl제형은 농약원제의 용해도가 상대적으로 낮아(7.7mg/L) 제형형태에 관계없이 제형의 겉표면에 묻어 있는 농약을 제외하고는 수지자체가 농약입자를 감싸고 있는 것으로 나타났다.

복합제형으로 구성된 Thiamethoxam과 Acibenzoar-S-methyl제제의 경우 Thiamethoxam의 높은 용해도에 근거해 Acibenzoar-S-methyl의 수중 용출량이 2~5%(단일제형)에서 5~7%(복합제형)로 증가되었으나 약해실험결과 커다란 약해는 나타나지 않았고, 오히려 Thiamethoxam자체의 용출량이 증대된 것으로 분석되었다. 따라서 복합제제로 구성하여도 단일제제에서 의도한 농약 방출속도에는 별다른 영향이 없는 것을 예측할 수 있다.

수중 용출실험에서의 결과를 바탕으로 미생물 존재 하에서의 방출 거동을 확인하기 위해 농토양 배양액법을 이용하여 플라스크 내에 미생물을 접종하여 방출형상을 관찰조사 하였다. 복합제형의 경우 초기에 Thiamethoxam제의 80~90%가 방출되기 때문에 미생물 배양이 불가능하여 Acibenzoar-S-methyl 단일제형에 대해서만 플라스크 내의 방출실험을 실시하였다. Acibenzoar-S-methyl제형의 경우는 용출실험에서와는 다른 패턴을 보였고, 가우시안 분포곡선의 초기유형을 나타냄으로서 방출조절제형의 가능성을 제시하였다.

## 6. 복합제제의 약해실험

살충제로 이용되는 Thiamethoxam은 작물체내 2-3주, 토양에서는 약 2개월 정도의 지속기간을 가진 약제로 다른 약제에 비하여 다소 약효지속기간이 긴 특성이 있고, 살균제로 이용되는 Acibenzoar-S-methyl은 제형에 있어서 긴 방출속도를 이용해 한 가지 제형에 두 가지 약제로 살충제와 살균제를 적용하면 약제의 반감기와 약제의 약효 방출시간이 서로 다르기 때문에 한번 살포로 살충과 살균효과를 기대할 수 있으나 일반적으로 약해의 우려가 있다. 따라서 본과제에서는 일품과 동진의 두가지 벼품종에 대하여 개발제형별로 약해실험을 실시하였다. 이묘전 시용을 목적으로 제

형별 제제와 PVA코팅된 일본개발 제제를 묘판 당 50g과 100g으로 나누어 실시하였다. 묘판 당 100g을 살포한 경우 50g을 살포한 경우에 비하여 전체적으로 벼의 성장속도가 낮은 것으로 나타났고, 50g을 살포한 경우 제형 작업 중에 가공성을 부여하기 위해 PEG(polyethylene glycole)를 첨가한 제제에서 성장속도가 낮은 것으로 나타났다. PEG를 적용한 제형의 경우 PEG자체의 물용해도에 근거해 약제가 일시에 방출됨으로써 작물의 성장속도에 영향을 준 것으로 해석되나, 전체적으로 무처리한 벼의 속도와 비교하였을 때 약해 측면에서 아주 약해가 적은 것으로 판단되었다.

#### 7. 복합제제의 약효실험

본과제의 개발 복합제제의 벼작물에 대한 약효를 검증하기 위해 묘판에 복합제제를 사용하여 이앙후 벼물바구미와 잎도열병 방제에 대한 약효실험을 실시하였다. 벼물바구미 방제의 경우 약제(Thiamethoxam)의 초기방출에 근거해 완벽한 방충성능을 발현하였고, 잎도열병의 경우 시용 후 10일과 40일로 나누어 방제효과를 조사하였다. 이때 비교대상으로는 벼물바구미와 잎도열병 동시방제를 목적으로 시판되고 있는 타사제품을 채택하였다. 제제의 시용량은 10a당 38kg으로 하였으며, 벼품종은 일품으로 하였다. 시용 10일묘와 40일 묘에서 유사한 약효를 보였으며, 타사제품에 비하여 아주 뛰어난 약효를 나타내었다. 또한 발병도(disease severity)에 영향을 받지 않고 뛰어난 약효를 나타내는 것으로 조사되었다.

#### 8. 경제성 평가

현재 육묘상처리제는 매년 성장하고 있으며, 특히 잎도열병과 물바구미의 동시방제용 육묘상처리제는 2005년경에는 200억 이상으로 성장될 것으로 예측된다. 기존 약제의 경우, 약효 부족 및 사용시기의 한정 등으로 주목받지 못하고 있으나, 개발중인 약제는 이러한 문제점이 없기 때문에 크게 성장될 것으로 기대된다. 또한 농약살포인력 등을 감안할 때 본답처리제 보다는 육묘처리제의 사용이 증가할 것으로 예측된다.

기존 모래를 증량제로 사용한 입제와 생분해성 수지를 사용한 입제의 제조단가를 비교하면, 생산원가 측면에서 PBSA생분해성 수지의 가격에 의해 단가의 증감이 큰 폭으로 영향을 받으나 열가소성 수지 2~3g 정도로 접착제 대용의 작용이 있고, 대량 생산에 따른 kg당 수지단가를 8,000원에서 6,000으로 낮출 수 있기 때문에 기존 입제와도 가격경쟁력을 가질 수 있을 것이다.

기존의 본답처리제와 비교하여보면 육묘처리제로 사용 시 10a당 본답처리제의 경우 3kg의 농약제제 살포량을 필요로 하나, 육묘관에서 살포하여 이앙기를 통한 사용 시에는 작물주위의 농약분포가 증대되기 때문에 1.5kg로 살포량을 저감할 수 있다. 따라서 본답처리제와 비교하여 볼 때 상당한 가격경쟁력을 확보할 수 있다. 또한, 우리 농업인력의 부족 및 사용 시 노동비용을 감안할 때 육묘처리를 통하여 수도작물의 잎도열병 및 물바구미의 동시 방제가 가능하고, 농약의 사용을 줄여 환경오염의 방지효과가 있기 때문에 경제성 분석에 있어서 이러한 요소들이 가산된다면 수도작물의 방출조절형 농약제제제를 사용한 수익성은 일반 재배보다 많이 높아질 것으로 판단된다.

## 9. 활용에 대한 건의

연구결과 본 연구에서 개발된 방출조절형 복합농약제제는 수중환경의 비작물에 있어서도 효과적임을 확인하였다. 따라서 밭작물이나 시설재배지에서도 농약중독, 농약 잔류, 경제성, 환경오염방지 측면에서도 기존의 생분해성 수지를 이용한 방출조절제제의 단점을 충분히 극복할 가능성을 보였다. 이러한 방출조절형 농약제제의 새로운 농약원제나 작물의 적용에 있어서 주의를 요하는 사항으로 약효의 적기발현을 위해서는 생분해성 수지, 제형특성 및 원제에 대한 충분한 물성 검토가 이루어져야 한다는 점을 강조하고 싶다.

## SUMMARY

Development of controlled-release pesticidal formulations should emphasize not only residual effect, but also efficiency in economic view, environmental pollution, and decrease in crop injury. In order to improve the weakness of pesticides presently used these formulation should include the following function : Effective and slow release of formulating components from formulations by using natural or synthetic polymers, resulting in protection excessive release and promoting the residual effect of pesticides.

Thus, this study was purposed to develop the controlled-release complex formulation for treatment of raising seedling using biodegradable polymers in order to maximize the control effect of pest and the economical efficiency.

PBSA (poly(butylene succinate-*co*-butylene adipate)) polymer was used in this study because of good soil degradation and low melting point. New controlled-release formulation was made of Thiamethoxam and Acibenzola-S-methyl because Thiamethoxam is one of potent insecticides for rice plant weevil and Acibenzola-S-methyl is one of potent fungicides for rice blast.

To fulfill these objectives studies on such topics were carried out.

1. The synthesis and the characterization of controlled-release biodegradable resins
2. The characterization of systemic pesticide
3. The characterization of pesticide formulation
4. The acquisition of formulation uniformity
5. The release characterization of pesticide formulation
6. The phytotoxicity experiment of complex formulation
7. The efficacy experiment of complex formulation
8. Economical analysis

The results are as follows. Considering the processing property of formulations

among synthesized biodegradable polymers, the copolymer of resin (PBSA 65°C, 60°C, 54°C) with low melting point was selected and its mineralization was confirmed after biodegradability test.

In order to ideally cultivate rice which are most widely used in Korea, insecticide Thiamethoxam and plant activator Acibenzola-S-methyl in the aspect of solution for leaf blast and rice water weevil were selected as pesticide. The granule used as pesticide formulation in this study were prepared after melt-mixing biodegradable PBSA polymers and pesticide at 70°C, the minerals were inputted into a mixer and melt-coating were carried out with the mixture. In order to minimize the residual hazard of pesticide and the cost, PBSA were composed with 2% for each formulation.

Considering leaching in water, some water soluble factor were considered to microorganism degradable factor as decomposition factor. And also, considering the release rate and the cost of formulation, the coating thickness of minerals in resin were regulated to about 3 $\mu$ m. In order to acquire the uniformity of coating granule, the particle size of mineral was controlled to 16~30mesh (1~0.6mm) and formulation were designed and controlled in order to prevent the unevenness of particle size. And also, according to the particle size of minerals in produced formulation, a bit different amount of resin were designed to be coated and the uniformity of formulation through distribution control of sand particle were acquired in spite of different release pattern according to the thickness of coating.

In the case of Thiamethoxam and Acibenazola-S-methyl formulation with complex formulation, on the basis of high solubility of Thiamethoxam, the water solubility of Acibenzola-S-methyl was increased from 2~5% (single formulation) to 5~7% (complex formulation) but severe phytotoxicity was not observed.

To verify the efficacy of the complex formulation on rice, efficacy test on pest control against rice water weevil and rice blast after rice transplanting using complex formulation on nursery plant ports was carried out. In the case of pest control on rice water weevil, excellent efficacy was observed on the basis of initial release and in the case of rice blast, pest control effect at 10 days and 40

days after application was observed. Similar efficacy was observed on 10 days and 40 days after field treatment and it was confirmed that it has excellent efficacy without being affected from disease severity.

The market of pesticide using nursery plant port is expected to grow more than twenty billion in the year of 2005, and also, considering the cost of labor, the amount of port treatment pesticide would increase comparing to field treatment pesticide. In the aspect of production cost, although the cost of PBSA biodegradable polymers greatly affect the total cost, 2~3g of the thermal polymer can be used instead of binders and the cost can be lowered from 8,000 won to 6,000 won through mass production, and therefore, it would have price competitiveness against existed commercial granule formulations. Comparing to the existed field treatment pesticide, 3 kg of the existed field treatment pesticide is needed for 10a, but when it is used for the port treatment its amount can be reduced to 1.5 kg. Therefore, we can conclude that it has great price competitiveness comparing to field treatment pesticide, and also considering the shortage of cultural labor and labor cost, port treatment can simultaneously solve both rice blast and rice water weevil of rice and reduce the use of pesticide. Consequently port treatment can protect environmental pollution and its profits are expected to increase comparing to commercial cultivation.

As the results of this study, the controlled-release complex formulation developed in this study was effective to the control of pest on rice. The sufficient property review on biodegradable resins and the characterization of formulation and pesticide should be required for time-controlled appearance of efficacy required for application of new pesticide or target crop.



# CONTENTS

Chapter 1 Introduction	20
Section 1 Purpose	20
Section 2 Necessity	22
Section 3 Scope	28
Chapter 2 Present status	31
Section 1 Controlled-release formulation using PVA	31
Section 2 Controlled-release formulation using Pulp	31
Section 3 Controlled-release formulation of PGA and P(GA/LA)	32
Section 4 Controlled-release of P(3HB-co-3HV)	32
Section 5 Controlled-release of PBSA	33
Section 6 Controlled-release of low mp PBSA	34
Chapter 3 Results and Discussion	39
Section 1 Synthesis of biodegradable polymers and formulation technology	39
Section 2 Stability and safety of pesticidal formulation	52
Section 3 phytotoxicity and efficacy of controlled-release complex formulation	75
Chapter 4 Objectiveness attainment and Contribution	94
Section 1 Attainment of study objectiveness	94
Section 2 Contribution of relevant fields	95
Chapter 5 Application plan	98
Chapter 6 Economical Analysis	99
Chapter 7 References	102

# 목 차

제 1 장 연구개발과제의 개요	20
제 1절. 연구개발의 목적	20
제 2절 연구개발의 필요성	22
1. 기술적 측면	22
가. 현 기술의 내용 및 문제점	22
나. 현재 생분해성 수지를 이용한 방출조절형 농약제제의 제형방법	23
다. 생분해성 수지를 이용한 새로운 방출조절형 농약제제의 기술개발	24
2. 경제·산업적 측면	25
3. 사회·문화적 측면	26
제 3절 연구개발의 범위	28
제 2 장 국내외 기술개발 현황	31
제 1 절 PVA를 이용한 방출제형	31
제 2 절 펄프수지를 이용한 방출제형	31
제 3 절 PGA, P(GA/LA)를 이용한 방출제형	32
제 4 절 P(3HB-co-3HV)를 이용한 방출제형	32
제 5 절 PBSA를 이용한 방출조절제형	33
제 6 절 본 연구의 PBSA를 이용한 방출조절제형	34
1. 방출 조절형 농약제형 연구개발을 위한 생분해성 수지의 개발 및 최적화	35
가. 농약 방출조절형 생분해성 수지 개발	35
나. 생분해성 수지의 제형기술 개발	35
다. 생분해성 수지의 분해도 시험 및 평가	36
라. 수중 용출성 시험 및 안전성 평가	36
2. 흡유·수성 무기 충전제와 생분해성 수지를 이용한 기능성 방출조절형 제형의 연구개발	37
가. 무기 충전제의 흡유·수성능 연구	37



2) 실험 방법	63
나. 결과 및 고찰	65
1) 묘판 실험결과	65
2) 필드 실험결과	69
3) 고찰	73
제 3절 방출조절 복합제제의 약해 및 방제효과에 관한 연구	75
1. 포트에서의 복합제제의 약해에 관한 연구	75
가. 포트에서의 약해 실험	75
나. 포트에서의 약해 실험 결과	76
2. 필드실험에서의 복합제제의 방제 및 약해에 관한 연구	77
가. 제제개발 단계의 포장에서의 방제효과 실험	77
나. 포장실험에서의 복합제제의 Acibenzola-S-methyl(Bion) 약해 및 방제효과 실험	80
다. 포장실험에서의 복합제제의 Thiamethoxam(Actara)의 방제효과 및약효 실험	86
제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도	94
제 1 절 연구 목표 달성도	94
1. 생분해성 수지합성 및 수지 제형기술 연구	94
2. 약제의안정및안전성에관한연구	94
3. 약제의 제형 및 특성에 관한 연구	95
제 2 절 관련분야의 기여도	95
1. 기술적 측면	95
2. 경제·산업적 측면	96
제 5 장 연구개발결과의 활용계획	98
제 6 장 제제의 경제성분석	99
제 7 장 참고문헌	102

# 제 1 장 연구개발과제의 개요

## 제 1절. 연구개발의 목적

농약제재로써 수지를 이용한 방출조절형 농약제형의 경우 일반적으로는 방출조절형 제형의 원료로써 범용 난분해성/생분해성/수용성 수지를 사용하기 때문에 가공 및 원가 측면에서는 일부 특수 목적의 사용에 국한되어 있다. 난분해성수지의 경우 사용 후 환경오염 및 함유 농약의 방출지연에 따른 독성이 인축에 계속적으로 폭로될 가능성이 있으므로 폐수지의 수거가 필요하다. 또한 범용 생분해성 또는 수용성 수지를 사용하는 경우 그 물성이 범용플라스틱의 성질에 맞추어져 있기 때문에 제형 작업 시 가공조건이 열악하여 별도의 가공시설 및 농약원제의 열봉괴를 초래할 수 있다. 분해성 수지가 일반적으로 고가이고 농민이나 제형약제를 생산하는 제조자가 분해성 수지의 사용환경에 따른 분해 메카니즘과 분해기간 등에 대해 숙지해야되는 어려움이 있다. 따라서 분해성 수지의 가격이 저렴하고, 수지의 분해작용 메카니즘에 따라 농약성분의 방출조절을 가능하게 함으로써 약효지속기간을 연장할 수 있고, 살포자에 대한 위해성 경감 및 수지로 인한 환경오염을 방지할 수 있도록 하는 것이 본 과제의 궁극적 목적이라 할 수 있다. 또한 세부목적으로는 방출조절용 제형을 만들고 이의 상용화를 위한 본 연구로 방출조절형 약제로 경제성과 병해충 방제효과를 극대화할 수 있는 육묘상처리용 방출조절형 복합제재의 개발에 연구의 주안점을 두었다.

### ○ 방출조절형 농약제형에 적합한 생분해성 수지의 개발 및 산업화

수지의 조성성분, 물성, 가공성, 분해도별로 다양한 수지를 개발하고, 제조공정의 표준화를 통하여 원가절감 및 생산성 증대를 이룬다.

- 제형가공온도 및 생분해 속도를 고려한 70℃이하의 저융점 혹은 무정형 등의 2~3가지 생분해성 폴리에스터 공중합체의 합성
- 타 분해성 고분자와의 경제성 비교
  - 수용성 PVA는 서방형
  - 생분해성 PCL의 1/2가격(수입제품, 단일물성)

- 가수분해성 PGA, P(GA/LA)의 1/3가격(생체흡수성)
  - 국산 생분해성 PBSA포장재질의 2/3가격(저가원료 조성물, 저분자량)
- 약제 방출조절이 용이한 제형형태의 개발 및 산업화
- 제형의 형태별 장·단점을 방출속도 조절 목적과 경제성을 갖춘다.
- 수도용 입제제형의 방출조절형으로 개발수지의 사용량을 전체무게의 5%이하로 극소화
- 생분해성 수지와 농약의 제형기술의 개발 및 산업화
- 수지와 농약의 제형에 따른 농약의 안전성을 확보하고 최적의 제형 기술을 확보한다.
- 농약제형의 안전성 확보를 위한 단일제조공정의 제형기술 개발
- 실제 농산물 경작지, 경작물, 경작 방법에 적용할 수 있는 방출조절형 농약제형의 개발 및 산업화
- 논·밭, 농작물, 재배지 별로 환경조건에 맞는 표준화 작업을 통한 제형선택의 합리성을 확보한다.
- 수도용 살균·살충제형을 중심으로 한 3~4가지의 기능성 제형 개발
  - 적용병해충 및 대상약제
    - 수도용 살균(도열병)(Pyroquilon, Acibenzola-S-methyl)
    - 수도용 살충(물바구미)(Thiamethoxam)
- 농약 안전·안정성을 확보할 수 있는 환경 친화적인 제형의 개발 및 산업화
- 개발제형의 보관, 이송, 취급 및 사용상의 문제점 및 사용 후에 우려되는 문제들에 대한 총체적인 검증 및 확인을 통한 실용성을 확보한다.
- 농약제형의 안전성 확보 및 잔류농약의 위험으로부터 안정성을 확보할 수 있는 완벽한 방출조절제형의 개발

## 제 2절 연구개발의 필요성

### 1. 기술적 측면

농산물의 원활한 생산, 공급을 위하여 단위면적당 수확량을 증대시킬 수 있는 기술개발이 절실히 요구되고 농업에 종사하는 노동인력이 감소·노령화되면서, 농업생산성을 향상시키고자 영농형태가 미곡위주의 고전적 영농에서 고소득작물 재배로 바뀌었고 작물 재배 양식도 농지 재배에서 비닐 하우스 재배 및 시설재배가 보편화되었다. 이와 더불어 농산물의 생산성 향상에 크게 영향을 미치는 병해충 및 잡초를 방제하기 위하여 농약의 안전성 및 살포 노동력 문제와 관련하여 농민들의 농약 살포 기피현상이 두드러지면서 근본적으로 살포작업이 간편하면서도 안전하게 사용할 수 있는 농약의 개발이 시급히 요청되고 있으나 개발 기술상의 어려움 때문에 이와 같은 문제점들을 개선하기 위한 노력이 방출조절형 농약제형의 개발로 연구방향을 전환하고 있다. 근본적으로 농약은 농업생산성 향상을 위해 지대한 공헌을 하였지만, 농약의 약효 지속기간이 짧기 때문에 농약의 살포 약량 및 살포횟수가 증가되었고 이러한 농약의 과다한 사용으로 인한 농업생산비 부담비용증가, 환경오염, 농산물 잔류독성, 병해충과 잡초에 대한 저항성 증대 및 그로 인한 자연생태계의 파괴 등 커다란 부작용이 발생하게 되었다. 이와 같은 기존의 농약들이 갖고있는 문제점들을 개선하기 위해 적은 약량으로 약효를 지속하고, 안전성을 증대시킬 수 있는 합성고분자 물질을 이용한 방출조절형 농약제형의 개발이 이루어 졌으며, 고분자 합성수지에 대한 개발연구가 활발해 지면서 의료용 약물전달체계(DDS)에 대한 연구와 더불어 생분해성 수지를 이용한 농약의 방출조절(controlled release)형 제제에 대한 부분적인 개발이 이루어지고 있다.

#### 가. 현 기술의 내용 및 문제점

방출조절형 농약제제로써 난분해성 수지를 이용하는 경우 제형의 원료로써 범용수지를 사용하기 때문에 가공 및 원가절감에 유효하나 사용 후 수거의 경비가 추가되고 수지로 인한 환경오염 및 함유농약의 방출지연에 따른 독성이 인축에 계속적으로 폭로되는 문제가 있다. 분해성 수지를 사용하는 경우 수지가 분해작용 메카니즘에

따라 분해되면서 농약성분의 방출조절을 가능하게 하기 때문에 약효지속 기간을 연장할 수 있고 살포자에 대한 위해성 경감 및 수지로 인한 환경오염을 야기할 걱정이 없는 반면, 분해성 수지가 일반적으로 고가이고 농민이나 제형약제를 생산하는 제조자가 분해성 수지의 사용 환경에 따른 메카니즘 및 분해기간 등에 대해 숙지하지 않으면 안 되는 어려움이 있다.

분해성 수지의 분해 메카니즘별로 구분하면 수용성 수지, 가수분해성 수지, 광분해성 수지, 미생물 분해성(생분해성) 수지 등으로 분류할 수 있으며 수용성 수지를 이용한 약제는 수분 접촉에 대한 풀립 현상에 의해 약물을 방출함으로 약물 방출 속도를 조절할 수 없기 때문에 일시에 약물이 방출되고, 약제의 장기간 보관상에 문제가 있다. 가수분해성의 경우 pH 및 이온 화합물에 의해 분해가 진행되기 때문에 의료용으로 개발이 활발하게 이루어지고 있으나, 원료의 가격이 비싸고 약제 보관 중에 가수분해가 진행되기 때문에 보관상에 어려움이 있다. 광분해성 수지는 태양광의 빛 에너지에 의해 붕괴가 진행됨으로 노출약제의 방출조절에 적합하나 약물방출 속도를 조절하기 어렵고, 광붕괴 후에는 조각형태로 잔류하기 때문에 미생물 분해성 수지에 첨가해서 사용되고 있는 실정이다. 미생물 분해성 수지(생분해성 수지)는 자연상태에 존재하는 균, 곰팡이, 효소 등의 미생물 활동에 의해 분해되는 수지로서 가수분해에 의한 영향이 적기 때문에 장기보관이 용이하고, 수지의 분자량 조절이 가능하기 때문에 미생물에 의한 분해속도를 조절할 수 있고 수지의 퇴비화가 용이하기 때문에 환경 친화적이다. 반면에 생분해성 수지의 합성에 대한 선행기술을 필요로 하고, 범용 플라스틱의 물성에 맞추어 개발된 상태이기 때문에 약물방출 조절능력 및 가공성이 열악한 상태이고, 수지의 생산단가가 고가이어서 농약제재로의 응용이 제대로 이루어지고 있지 않다. 따라서 가장 바람직한 생분해성 농약제형 개발법은 농약의 방출조절이 가능하여 농약 사용량을 절감할 수 있으며, 열악한 농약제 기술의 한계를 극복하기 위한 기능성 농약제형을 개발함으로써 환경 친화적이며, 농약 살포시 인축 위해성 으로부터 안전하고, 농작물의 생산성 향상을 도모하며, 선진국의 농약개발 기술수준과 견주어 볼 때 대외 경상수지의 개선에도 지대한 공헌을 할 농약의 물성에 적합한 수지개발 및 제형개발 연구가 필수적이라 생각된다.

나. 현재 생분해성 수지를 이용한 방출조절형 농약제재의 제형방법  
방출조절형 농약제형의 중요한 기술은 생분해성 수지와 농약의 제형(formulation)에



있으며, 이 제형기술이 농약과 수지의 물성을 충분히 만족시킨다면 미생물에 의한 수지의 분해속도를 조절할 수 있고, 농약성분의 적기발현과 약효지속으로 농약사용량이 저감될 수 있다. 생분해성 수지의 분해속도는 환경적으로 미생물의 활동에 의해 좌우됨으로 온도, 습도, pH 등에 의해 영향을 받기 때문에 인위적 조절이 불가능하나, 수지자체의 물성개량을 통하여 다양한 속도조절 인자를 부여 함으로써 인위적 방출조절을 피할 수 있다. 생분해성 수지의 분해속도에 관여하는 요소들은 분자량, 결정성, 용점, 공중합, 가소제, 첨가제 등에 의해 결정되며 일반적으로 수지의 분자량, 결정성, 용점이 높으면 생분해 속도가 느린 경향을 나타낸다. 또한 가공성 면에서 용점과 결정성이 높으면 농약과의 제형성이 떨어지고 농약원제의 열붕괴를 초래하기 때문에 수지선택에 제약을 받게 된다.

방출조절형 농약제형에 있어서 생분해성 수지는 기존의 범용 플라스틱 재료로 사용 가능한 고분자량, 높은 용점에 물성이 맞추어진 상용의 생분해성 수지를 이용하고 있기 때문에 제형 가능한 농약의 종류에 제약을 받고, 약제 방출시기를 조절할 수 없기 때문에 지속적인 약물방출과 농작물예의 잔류농약 위험성을 안고 있다. 또한 사계절이 뚜렷하고 경작 지역이 좁은 나라에서는 밀폐된 공간에서 작업이 이루어지는 시설 재배지에 사용이 한정될 수밖에 없고, 수지의 가격 면이나 약물 방출조절 면에서 비효율적이고 경제성이 떨어진다.

#### 다. 생분해성 수지를 이용한 새로운 방출조절형 농약제형의 기술개발

최근 많이 시도되는 생분해성 수지를 이용한 농약제형 기술은 상품화된 수지를 스프레이 코팅(spray coating), 열용융가공(hot melting), 캡슐(capsule), 함침(filler)화하여 미생물 분해에 의해 약물 방출조절(controlled release)하는 제형방법이다. 농약 방출조절형 제재에 이용되는 생분해성 수지는 범용 플라스틱 재질로써 상용화되어 완전 자연분해 되는 물질로 알려져 있다. 방출 조절형 생분해성 수지의 연구개발 분야에서는 화학 합성제가 천연자원이 부족한 우리의 현실에 가장 적합할 것으로 추정되며, 본 연구팀은 농약과의 제형, 미생물에 의한 분해속도, 가공온도 등을 고려하여 다양한 물성(용점 30~120℃, 결정화도 20~80%)의 수지를 합성하고, 농약과의 가공성을 고려한 후 선택된 수지를 이용하여 농약 방출조절 제형개발의 최적화 연구를 수행할 계획이다.

본 과제에 있어서 일차적으로 다양한 물성의 생분해성 수지의 개발이 선행되어야

하며 개발된 수지의 기계적, 이화학적 특성을 규명하고자 한다. 또한 농약제형에 있어서 가공방법에 따라 필요로 하는 물성을 파악하고, 상기에서 분석된 자료를 토대로 분자량, 구성성분별로 다양한 물성의 수지를 합성함으로써 폭넓은 제형개발의 기반을 마련하고자 한다. 경제성을 갖춘 기능성 농약제형을 개발하기 위해서는 생분해성 수지의 제조 공정 표준화에 의한 원가절감과 무기충진제 첨가에 의한 지력 증강 및 수지 사용량 절감을 꾀하기 위해 수지합성 제형 개발 팀을 구성하여 기술력 향상과 원가 저감 효율을 높이려 한다. 본 연구팀은 이러한 생분해성 수지의 제조에 대한 특허 출원을 마친 상태이기 때문에 수지기능의 다양화를 이룰 수 있으며, 개발한 농약제형의 작물시험을 통해서 약물 방출을 시험하는 팀을 구성하여 믿을 수 있는 품질을 확보함으로써 농경지의 단위면적당 농약 살포량을 줄이고, 기능성 농약제형 개발을 통해 농약분야의 기술종속을 막을 수 있을 뿐만 아니라 새로운 기술 우위를 확보할 수 있을 것이다.

이 연구과제의 목적인 생분해성 수지를 이용한 방출조절형 농약제형을 성공적으로 개발함으로써, 농약과다 사용으로 인한 환경오염, 농산물 잔류독성, 인축독성, 병해충 및 잡초에 대한 저항성 유발 문제를 해결할 수 있고, 근원적으로 농약사용량을 절감할 수 있다고 본다. 또한 농약 방출조절제형을 이용한 중요 농산물의 상품생산에 있어 적정시비 방법 및 식물생장과 상품의 품질에 미치는 효과를 분석하고 수중 및 토양내 물리화학적 특성을 분석하여 방출조절 농약제형 생산에 필요한 기초자료를 얻고자 한다.

## 2. 경제·산업적 측면

농약은 현대 농업에서 필수적인 농용 자재로서 절대적인 위치를 차지하고 있으나 독성을 지니고 있기 때문에 생태계에 유익성과 위해성을 동시에 주는 양면성을 갖고 있다. 따라서 개발중인 농약제형은 병해충·잡초 일괄 방제용 약제, 단위면적당 투입되는 약량을 줄이면서 효과가 우수한 약제, 방출조절형 약제, 살포자에 대한 위해성 및 인축독성이 적은 약제 등에 초점을 맞추어 고시 또는 등록되어 있으나 가격, 시장성, 생산기술 낙후 등의 문제로 인해 생산 및 보급이 지연되고 있다. 따라서 상품 경쟁력이 있는 농약제형을 만들기 위해서는 적은 양의 농약성분을 사용해 약제

목적물에 대하여 적기에 약효가 발현되게 함으로써 농작물의 생산성 향상을 도모할 수 있는 방출조절 제형의 개발이 경제적 측면을 고려할 때 바람직하다고 볼 수 있다.

생분해성 수지를 이용한 방출조절형 제형개발은 수지가공성, 제형가공성 등을 고려해 작업공정을 최적화 시킴으로써 질 좋고 상품가치가 높은 제품을 생산할 수 있기 때문에 이익창출을 극대화 할 수 있다. 또한 생분해성 수지를 이용한 농약제형의 가격결정에 있어서 수지가 차지하는 가격 부분이 가장 높기 때문에 적은 수지사용량으로 방출조절 할 수 있는 제형기술을 개발함으로써 가격 경쟁력을 확보할 수 있다고 본다. 현재 일본의 소화고분자, 한국의 선경 등에서 판매하고 있는 생분해성 수지의 경우 1킬로(kg)당 만원정도에 판매되고 있는데 본 연구팀이 개발하고자 하는 제형에 적합한 생분해성 수지는 그 이상의 경제성을 가질 수 있으므로 수출을 통한 외화획득에도 일익을 할 수 있다고 본다. 또한 현재 개발한 생분해성 수지는 미생물에 의해서만 분해되기 때문에 제형농약의 보관, 이동, 살포방법 등이 용이하여 기존의 제형농약에 비해서 농약사용저감, 환경오염 방지, 위해성 및 인축독성 경감 등에 엄청난 효과를 볼 수 있을 것이다.

### 3. 사회·문화적 측면

환경은 크게 자연의 상태인 자연환경과 일상생활과 밀접한 관계가 있는 재산의 보호 및 동·식물의 생육에 필요한 생활환경으로 구분되고 있다. 자연환경은 다시 대기, 물, 토양 및 자연 생태계로 나눌 수 있는데 환경오염이란 인간의 활동에 수반하여 발생하는 유해물질 또는 에너지가 물, 공기, 토양을 매개로 하여 지속적인 상태로 공중의 건강 또는 지역의 자연환경에 피해를 주는 것으로 정의된다. 우리나라는 고도 산업화의 국가적 지향의 결과로 얻은 경제성장의 결실에 못지 않은 환경오염이라는 대가를 치러야 했고, 생활수준의 향상과 식생활의 변화로 인해 농작물의 소비량이 지속적으로 증가하면서 농작물의 생산성 향상이 우선적으로 요구되었다. 그러나 최근 국내의 농경지 면적은 1998년도에 1백 91만ha로서 1990년도의 2백 10만ha에 비하여 현저히 감소하였고, 감소하는 농경지 면적당 농작물의 생산성 향상을 위해 농약의 사용량은 증가될 수밖에 없었다. 단위농경지 면적당 수확량을 증대시키기

위해 시설재배지 농작법이 활성화되면서 1990년대 단위경작지당 농약사용량이 세계 2위라는 오명을 누리게 되었다. 또한 국민의 전반적인 생활수준이 향상되면서 농산물의 량보다는 양질의 농산물에 대한 요구가 증대되면서 식품의 농약잔류 문제가 커다란 사회문제로 대두되었고, 농약의 안전성 및 살포노동력 문제와 관련하여 농민들의 농약살포 기피현상이 두드러지게 나타나고 있다. 따라서 본 연구과제에서는 국가적 문제가 되고 있는 농약과다 사용문제를 생분해성 수지를 이용한 방출조절형 약제를 개발하여 농약과다 사용으로 인한 환경오염 및 농약독성문제를 극소화하는 연구를 수행하려고 한다. 본 과제가 성공적으로 수행되면 현재 농약 과다사용으로 인해 사회적으로 큰 문제로 대두되고 있는 잔류농약 문제와 환경문제를 해결함과 동시에 부가가치가 높은 기능성 농약제형의 산업화를 통하여 농업분야의 국가 경쟁력 증진과 선진 농약 제조기술의 종속에서 벗어나 선진 농업의 목표를 구현함으로써 농약에 대한 사회·문화적 인식의 전환과 환경독성의 문제를 해결해 줄 것이다.

## 제 3절 연구개발의 범위

본 연구는 3년에 걸쳐 수행된 것으로 위의 목적을 달성하기 위하여 아래와 같이 생분해성 수지합성 및 수지 제형기술 연구, 약제의 안정 및 안전성에 관한 연구, 약제의 제형 및 특성에 관한 연구의 세부내용 및 연구를 수행하였다.

### 1차년도

- 생분해성 수지의 합성 및 특성규명(저융점/무정형)
- 적용가능한 농약의 조사(수도용 살균, 살충제/발살충제)
- 적용가능한 제형의 조사(수지량 5%이하, 단일공정 중심)
- 제제의 안전성 및 안정성 검색
- 합성수지의 분해 특성 규명

### 2차년도

- 제형과정 및 제형별 특성규명
- 제형의 수중 용출성 분석
- 농약의 분해특성 규명
- 실내 시험중 농약의 잔류특성 규명
- 실내 시험중 약제의 방제효과 규명

### 3차년도

- 실외에서의 방출조절형 약제의 방제효과 규명
- 제형공정의 문제점 분석 및 해결방안 강구
- 생분해성 수지의 공급체계 구축
- 제품의 양산체계 확립
- 시제품의 실외 포장에서의 잔류특성 조사

세부과제명	연구개발 범위	세부 연구개발의 범위
<p>○ 생분해성 수지 합성 및 수지 제형 기술 연구</p>	<p>○ 제형 제조과정 및 제형별 특성 규명</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 제조과정에서의 제조공정, 형태에 따른 특성 규명</li> <li>- 제형가공에 따른 수지와 농약의 특성을 분석</li> </ul> <p>○ 적정 수지 및 제형 선정</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 적정 수지(2~3가지)의 pilot 생산(50kg 규모)</li> <li>- 적정 제형(2~3가지)의 생산라인 적용 조사</li> </ul> <p>○ 농약 및 제형의 분해 특성 규명</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 농토양 추출액 시험에 의한 수지 분해에 따른 제형별 플라스크 내에서의 약물 방출 속도 조사</li> </ul> <p>○ 제제의 경제성 분석</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 농약제형의 수지원료 중심의 경제성 검토</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 제조공정 상 현 시스템을 이용할 수 있도록 낮은 온도의 제형공정을 채택</li> <li>- 생산라인에 직접 적용할 수 있는 열용융코팅 제형(광물지지체에 수지와 농약의 용융 함침형)</li> <li>- 수도용 제형으로 증량제의 크기를 16~48mesh로 관리함으로써 농약제제의 균질성 확보</li> <li>- 작물과의 접촉표면적 및 제형작업이 용이하도록 모래에 용융수지(2wt%) 및 농약원제(2~3wt%)를 용융시킨 코팅형을 채택</li> <li>- 수지와 농약의 상용성이 떨어지기 때문에 농약의 용해도를 최대 활용(Thiamethoxam, Acibenzola-S-methyl(물용해도 4g/L, 7.7mg/L))</li> <li>- 원제의 물용해도 특성을 이용한 묘판살포용 복합제형의 개념정립</li> <li>- 25kg scale(PBSA 65℃, 60℃, 54℃) 중 수지 생산 시간, 수지단가 및 작업성을 고려</li> <li>- PBSA 1/9(54℃)의 단일 물질로 생산라인에 적용하고, 수지제품의 품질관리 및 신뢰성 확보를 위한 방안 마련</li> <li>- 100℃ 이하에서 작업이 용이하고, 실온 냉각 시에도 별도의 냉각시설 없이 작업이 용이</li> <li>- 농토양 추출액 시험에 의한 단일제형 및 복합제형의 약물 방출 속도 확인</li> <li>- Acibenzola-S-methyl(잎도열병 방제)의 서방 방출 형태 및 Thiamethoxam(물바구미 방제)의 빠른 방출 확인</li> <li>- 제형의 주 단가를 차지하는 수지원료 중심의 경제성 검토(수지는 제형 전체의 2-3% 점유)</li> <li>- 기존 입제와의 부가재 단가 비교</li> </ul>

세부과명	연구개발 범위	세부 연구개발의 범위
○ 약제의 안정 및 안전성에 관한 연구	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 제형의 수중 용출성 조사               <ul style="list-style-type: none"> <li>- 제형별·농약 혼입률별 수중 용출성 분석</li> </ul> </li> <li>○ 제형의 보관 안정성               <ul style="list-style-type: none"> <li>- 농약제제의 보관조건에 따른 안정성을 시간별로 분석비교</li> </ul> </li> <li>○ 실내시험 중 농약의 잔류 특성 규명               <ul style="list-style-type: none"> <li>- 수도용 포트시험에서의 농약방출속도와 잔류량 조사</li> </ul> </li> <li>○ 약제의 방제효과               <ul style="list-style-type: none"> <li>- 실내포트 시험에서 제형별·농약혼입률별로 논토양에서의 살균, 살충효과 규명</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 수용액 중 단일제형의 약물용출 특성</li> <li>- 수용액 중 복합제형의 약물용출 특성</li> <li>- 단일제형의 온도/시간별 안정성 분석</li> <li>- 복합제형의 온도/시간별 안정성 분석</li> <li>- 단일/복합제형의 포트시험에서의 농약방출속도</li> <li>- 단일/복합제형의 포트시험에서의 잔류량 분석</li> <li>- 단일제형 살균효과 규명</li> <li>- 복합제형의 살균, 살충효과 규명</li> </ul>
○ 약제의 제형 및 특성에 관한 연구	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 약제의 방제효과               <ul style="list-style-type: none"> <li>- 제형별로 논에서의 살균, 살충효과 규명</li> <li>- 벼잎도열병 및 물바구미 혼합농약제형의 방제효과 및 작물실험</li> </ul> </li> <li>○ 농약제제의 양산시설 및 체계 준비               <ul style="list-style-type: none"> <li>- 농약제형의 대량 생산체계 조사</li> </ul> </li> <li>○ 제제의 경제성분석               <ul style="list-style-type: none"> <li>- 농약제형의 완제품 중심의 경제성 검토</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 단일제형의 살균효과 규명</li> <li>- 복합제형의 논에서의 살균, 살충효과 규명</li> <li>- 육묘처리시의 복합제형의 가능성 확인</li> <li>- 방출조절 농약제제의 대량생산체계 및 시스템 조사/준비</li> <li>- 방출조절 농약제제의 완제품 중심의 경제성 검토 (일반 입제농약 대비 효율성/경제성 분석)</li> <li>- 육묘상처리제 및 복합제제의 시장성 조사</li> <li>- 본답처리와 육묘처리시의 부자재 단가 비교</li> </ul>

## 제 2 장 국내외 기술개발 현황

현재 개발된 생분해성 수지를 이용한 방출조절형 농약제형은 생분해성 수지의 종류별로 구분되며, 각 연구개발 내용 및 취약점은 아래와 같다.

### 제 1 절 PVA를 이용한 방출제형

미국에서 화학비료 분야의 방출제형 기술을 응용해 개발한 방법으로 PVA(poly vinyl alcohol)수용성 수지를 DDT입체에 코팅시킨 방출조절형 농약제형 방법이다.

이 방법의 취약점은 다음과 같다.

- 수용성 수지의 코팅제형이기 때문에 방출조절이 어렵다.
- 수지 용해 후 일시에 농약이 방출되기 때문에 농약성능 발현 및 기능성이 반감된다.
- 수용성이어서 보관, 취급이 어렵다.

이 방법은 현재 비료분야에서만 산업화가 이루어졌고, 농약제형에는 불가라는 결론을 내렸다.

### 제 2 절 펄프수지를 이용한 방출제형

미국에서 연구 발표된 방법으로 펄프수지를 이용해 종이를 만드는 공정 중에 제초제를 투여하여 방출조절형 조성물을 만든 후 다시 코팅하여 보관을 용이하게 하는 방법이다.

이 방법의 문제점은 다음과 같다.

- 미생물 분해보다는 수용성의 제형으로 방출조절이 어렵다
- 제조 공정이 너무 길고 까다로워 비생산적이다.
- 펄프를 이용한 제지기술이 필수적으로 요구된다.

이 방법은 실험실 규모의 제형에 한정되어 연구가 진행되고 있어 산업화가 불투명하다.



### 제 3 절 PGA, P(GA/LA)를 이용한 방출제형

가장 최근(1998)에 미국에서 개발한 내용으로 생체흡수성 재료로 유명한 PGA (Poly(glycolic acid)), P(GA/LA) (Poly(glycolic acid-co-lactic acid))를 흡착제로 구성된 제형물을 캡슐, 코팅화한 화학물질의 방출조절형 제형기술이다.

이 방법의 취약점은 다음과 같다.

- 생체흡수성 재료로써 가격이 비싸다.
- 수지용점이 너무 높고, 딱딱하기 때문에 용도에 맞게 물성을 조절하기 어렵다.
- 가수분해성 수지로써 장기보관이 어렵다.

이 방법은 생체의 약물전달체계(DDS)를 응용한 기술로 기술의 난이도는 높으나 산업·경제적 측면에서 상용화가 어려운 기술로 판단된다.

### 제 4 절 P(3HB-co-3HV)를 이용한 방출제형

일본에서 개발된 살충제 및 살균제의 방출조절형 제형방법으로 흡유율이 뛰어난 광물질에 농약성분과 Biopol이라는 생분해성 수지를 용제하에 섞어서 제조하는 방법이다.

이 방법의 취약점은 다음과 같다.

- 약제 방출속도 조절이 수지의 분해속도 및 광물질의 흡유율에 의해 결정되기 때문에 약제의 장기간 방출 염려와 경제성이 떨어진다.
- 살포시 제형표면의 약제와 인축의 접촉위험성이 있다.

이 방법은 방출속도 조절의 어려움 때문에 제한적 용도로 사용되고 있다.

## 제 5 절 PBSA를 이용한 방출조절제형

일본과 농업과학기술원에서 개발한 방법으로 Bionolle과 Sky green이라는 상품명으로 상용화된 PBSA(Poly(butylene succinate-co-butylene adipate))공중합체 수지에 살충·살균제를 도포 하거나 열압출 해서 만든 압출제형 및 줄제형이다.

이 방법의 취약점은 다음과 같다.

- 생분해성 범용플라스틱 재료를 사용하기 때문에 농약제 적용종류에 제약을 받는다.
- 수지물성의 조절이 어렵기 때문에 약제 제형에 있어서 방출속도를 조절하기 어렵고, 고난이도의 제형 기술을 필요로 한다.

이 방법은 범용플라스틱 재질에 맞추어진 수지의 물성을 방출조절형 제형에 적합한 물성으로 조절할 수 있다면 경제성이 있는 방법이라 사료된다.

이상과 같은 생분해성 수지를 이용한 농약의 방출조절형 제형은 생분해성 수지의 개발현황에 따라 제형기술이 개발되고 있으나, 일반적으로 수지분야와 농약분야의 기술적 협력이 잘 이루어지지 않기 때문에 제형개발에 어려움을 겪고 있다. 따라서 본 연구과제에서는 수지·농약분야의 상호 유기적인 개발체계를 이끌어 냄으로써 상기의 문제점들을 해결하고, 개발제형에 대한 안전·안정성을 확보하여 본 과제의 소기목적을 달성하고자 하였다.

### ※ 생분해성 수지의 합성과 생분해성 시험결과

#### A. 물리적·이화학적 성질이 다양한 생분해성 수지 합성

- 열가소성 수지로서 공중합에 의한 다양한 분자량(Mw 3~20만), 용점(30~114℃), 조성성분(국내 생산가능 원료)을 갖는다.
- 기계적 성질이 다양하다.

#### B. 사출·압출 및 필름성형 기술

- 의료용 기구 및 포장재 용도로 성형기술을 기보유
- 포장재 필름으로 기능별 강도·두께 조절이 용이

### C. 합성 물성별 생분해 속도조절

- 구성 성분별, 생분해 속도별 데이터 보유
- 물성별(분자량, 용점 등) 생분해도 데이터 보유
- 퇴비화(composting)기술 보유

### D. 방출조절형 수지에 필요한 다양한 조성·물성 조절가능

- 제형에 필요한 물성 조절이 가능하다.
- 방출조절을 위한 수지가공이 가능하다.
- 다양한 수지의 자체 생산이 가능하고 물성 조절이 용이하기 때문에 경제성이 높다.

본 연구팀이 기 확보한 생분해성 수지에 대한 기초 데이터를 중심으로 협동연구기관의 농약제형 기술을 접목시킴으로써 핵심기술인 방출조절형제형 연구개발의 목표를 용이하게 달성하도록 하였다.

## 제 6 절 본 연구의 PBSA를 이용한 방출조절제형

본 연구 과제에서는 크게 세부분으로 나뉘어 연구가 수행되었다.

첫째는 기 특허 출원한 생분해성 수지를 농약 방출조절형 제형에 맞추어 수지의 조성, 물성을 조절하고 수지의 가공방법을 최적화 하는 것이며,

둘째는 흡유·수성 무기 충전제와 생분해성 수지를 이용한 기능성 방출조절형 제형의 개발이며,

셋째는 작물시험을 통한 농약 방출조절형 제형의 품질을 평가하고 최적의 사용조건을 찾아내는 것이다.

## 1. 방출 조절형 농약제형 연구개발을 위한 생분해성 수지의 개발 및 최적화

본 연구에서는 농약 방출조절형 제형에 필수적인 생분해성 수지를 농약제형의 특성과 연계하여 가공성이 우수하고 방출조절이 용이한 다양한 수지를 합성하여 최적의 생분해성 수지를 개발하고자 하였다. 생분해성 수지는 이미 화학시험연구원에서 개발하여 범용 생분해성 플라스틱 재료로 중소기업에 기술이전을 하여 생산중이나, 기 개발 수지는 범용 플라스틱 재료의 물성에 맞추어져 있어 적용에 어려움이 있으므로 농약제형 및 방출조절에 적합한 수지로는 사용이 곤란하다. 그러나 조성물질의 개질 및 공중합을 통하여 수지 물성을 바꿀 수 있기 때문에 기 보유기술의 발판아래 방출조절형 농약제형에 적합한 고분자를 합성하도록 하였다.

### 가. 농약 방출조절형 생분해성 수지 개발

현재 생분해성 수지를 이용한 방출조절형제형 개발과정에서는 상용화된 생분해성 범용 플라스틱 재료를 사용하고 있기 때문에 방출조절이 어렵다는 점과 가공성이 떨어지는 것이 최대 난제이다. 본 연구팀이 개발한 생분해성 수지 제조법은 디카르복실산과 디올의 화학반응에 의해 합성할 수 있으며, 투입 모노머의 몰비를 조절함으로써 다양한 물성의 수지를 만들 수 있는 기술이다. 따라서 다양한 수지의 제조와 물성 분석을 통하여 농약의 방출조절형 제형에 최적화 된 수지 개발 연구를 수행 하였다.

#### ※ 기존 생분해성 수지의 단점

- 가공 온도(100℃이상)가 높기 때문에 농약 제형의 열분해 우려가 큼.
- 제형 형태 및 분자량에 따른 분해속도 예측이 불가능하기 때문에 방출속도 조절의 실패위험성이 큼
- 가수분해성이나 물 용해성이 크기 때문에 장기 보관이 어렵다.

#### ※ 개발한 생분해성 수지의 장점

- 가공온도를 자유롭게 바꿀 수 있다(30℃~120℃, 무정형)
- 방출속도 조절이 자유롭다(2주~3년)
- 미생물 분해수지 임으로 장기 포장보관이 용이하다.

#### 나. 생분해성 수지의 제형기술 개발

제조한 생분해성 수지의 조성별 물리화학적 특성을 분석한 자료를 기초로 경작지 형태별, 대상 농작물 및 대상 농약제재별로 적합한 수지 중심의 제형기술을 개발하였다. 제형형태는 코팅(스프레이, 열용융), 캡슐(capsule), 함침(filler)형 별로 미생물 접촉표면적, 기하학적 특성, 분해속도 등을 고려하여 제형기술의 세분화 방안을 모색하였다. 또한 본 연구팀이 축적한 수지가공기술을 이용해 방출조절형 제형기술 개발에 극대화를 꾀하고 산업적 측면에서 재료의 원가 저감기술을 모색하였다..

#### ※ 제형기술의 장단점 및 보완점

##### - 코팅

스프레이 장 점 : 막 두께 조절이 용이 (방출조절이 세밀)

단 점 : Methylene Chloride, Chloroform 등의 저비점 용제 사용

보완점 : 용제 차폐시설 및 용제 회수 시설

열용융 장 점 : 저온 용융으로 제형 신속, 간단

단 점 : 막 두께를 조절할 수 있는 수지 가공기술 필요

##### - 캡슐

장 점 : 성형가공성이 뛰어나

단 점 : 캡슐 충전 장치 필요

##### - 함침(입제, 펠릿, 구형)

장 점 : 대상 작물 형태별 기능성부여

단 점 : 형태에 대한 기하학적 기술이 요구

보완점 : 원가 저감방법 및 압출 기술

#### 다. 생분해성 수지의 분해도 시험 및 평가

제조한 수지의 가공형태 및 제형형태별 수지의 분해거동 및 분해속도를 측정하여 농약 방출속도의 조절을 추론한다.

##### - 논토양 추출액 시험

임의의 논 토양액과의 병행실시

##### - 토양매립시험

임의의 밭 토양과의 병행실시

##### - 시편의 두께, 물성에 따른 분해 비교 평가

#### 라. 수중 용출성 시험 및 안전성 평가

농약제형품의 수중 용출성 시험을 통하여 제형제품중의 농약성분 유출정도를 평가함으로써 제형의 보관, 이송, 사용에 따른 안전성을 확보하고자 하였다.

- 제형별 증류수에서의 용출량 측정
- 기간별 용출량 추이 분석
- 인축 접촉 시의 유의사항 제시

### 2. 흡유·수성 무기 충전제와 생분해성 수지를 이용한 기능성 방출조절형 제형의 연구개발

농약제형에 있어서 광물지지체를 사용하기 때문에 광물의 흡유·수 성능을 이용하여 생분해성 수지와 제형을 통한 복합적인 방출조절형 제형을 개발하여 제형의 기능성을 부가시키고자 하였다. 이때 광물질의 종류, 입도, 흡유·수 성능을 고려하여 농약 방출조절 능력을 조사하고, 제형구성 성분비 및 가공운전 조건 등의 산업적 측면을 종합적으로 검토하여 원가절감 방법을 모색하였다. 또한, 생산된 제형에 대해 실험결과를 고려하여 작물별, 생육시기별로 최적사용량을 규명하고 간이 재배시설을 선정하여 실내포트시험을 실시한다.

#### 가. 무기 충전제의 흡유·수성능 연구

점토, 벤토나이트, 규조토, 탈크, 제오라이트, 버뮤큐라이트 등의 광물지지체와의 제형성을검토하고 본 연구팀이 목적하고자 하는 방출조절이 용이한 광물질을 조사한다. 조사된 연구결과를 바탕으로 지지체의 입도별 흡유·수 성능의 비교 평가를 실시하였다.

#### 나. 기능성 무기 충전제와 생분해성 수지를 이용한 방출조절형 제형 개발연구

상기의 무기 충전제와 생분해성 수지의 가공성, 방출조절 능력, 산업성 등을 종합적으로 조사하여 다기능 농약 방출조절형 제형 개발 연구를 수행하였다.

### 3. 기존의 제제(PVA, PGA, P(GA/LA), P(3HB-co-3HV), PCL, PBS)와 새로 개발된 제제의 장단점 분석

#### 가. PVA를 이용한 방출제제

미국에서 화학비료 분야의 방출제형 기술을 응용해 개발한 방법으로 PVA(poly vinyl alcohol)수용성 수지를 DDT입제에 코팅시킨 방출조절형 농약제형 방법이다.

#### 나. PGA, P(GA/LA)를 이용한 방출제제

최근(1998)에 미국에서 개발한 내용으로 생체흡수성 재료로 유명한 PGA (Poly(glycolic acid)), P(GA/LA)(Poly(glycolic acid-co-lactic acid))를 흡착제로 구성된 제형물을 캡슐, 코팅화한 화학물질의 방출조절형 제형기술이다.

#### 다. P(3HB-co-3HV)를 이용한 방출제제

일본에서 개발된 살충제 및 살균제의 방출조절형 제형방법으로 흡유율이 뛰어난 광물질에 농약성분과 Biopol이라는 생분해성 수지를 용제하에 섞어서 제조하는 방법이다.

#### 라. PCL/PBS을 이용한 방출제제

화학합성 생분해성 고분자로 용점 60/114℃로 생분해 우수/생분해 미약하고 가공을 위한 용점 변화가 불가능하고, 기존 제제와 마찬가지로 방출조절 매체로 이용된다.

세계 시장이 모두 개방되어 자유무역주의를 제창하는 시점에서 세계최고 만이 경쟁에서 살아 남을 수 있기 때문에 본 연구팀은 한국 환경기술의 국제경쟁력 강화와 시장경제 논리에 능동적으로 대응할 수 있도록 최선의 노력을 경주하여 목표를 달성하고자 한다. 또한 국가의 경쟁력은 기업의 과학기술에 근간을 두고 있기 때문에 기능성 환경기술의 전망은 어느 때 보다도 절실한 시점이며 이미 본 연구팀이 특허 출원한 생분해성 수지의 제조기술을 이용해 방출조절형 농약제형을 개발함으로써 국제 환경규제·시장개방에 선두를 확보할 수 있다고 본다. 상기와 같이 방출조절이 용이하고 소량의 약제로써 최대의 약효를 발현할 수 있는 제형을 개발한다면 환경 친화적이고, 인축에 대한 위해성을 극소화할 수 있어서 새로운 환경산업시장이 급속히 확대되고 있는 세계적 추세에 비추어 볼 때 향후 연 10억불 이상의 수출까지도 가능하기 때문에 국가 경쟁력 강화에 크게 이바지할 것이라 기대된다.

## 제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

현 제형설비 또는 시설을 이용해 손쉽게 제품을 생산할 수 있고, 제형생산 시 낮은 온도에서 작업이 가능(농약원제의 열분해 방지)하고, 농약살포 시의 인력/시간절약을 위하여 묘판에 살포하도록 함으로써 이앙기를 통하여 식물의 뿌리근처에 제형이 분포될 수 있도록 전체적인 윤곽을 설계하였다. 현 제형설비에 적용시키기 위하여 평형믹서기 내에 모래를 회전교반하면서 용융수지에 농약이 혼합된 수지를 믹서기 내에 넣어 모래표면에 수지가 코오팅되도록 하였다. 이때 모래, 수지, 농약의 혼합비율은 무게로 정량적으로 투입하는 것이 아주 용이하였고, 제형율도 100%에 가깝게 나타났다.

침투이행성 농약의 경우 가수분해 후 식물에 흡수되는 중간체 구조로 바뀌기 때문에 농약원제의 열분해 온도가 높다하더라도 중간체의 열안정성은 실제로 낮기 때문에 70~80℃에서 용융작업이 가능한 수지를 채택하여 원제의 열분해를 방지하였고, 용융 후 응고속도를 빠르게 하여 제품생산 시간을 단축하도록 하였다. 농약살포 시의 인력/시간문제를 해결하기 위해 농약살포 시기/농약살포 방법을 이묘 전 묘판에 살포하도록 함으로써 별도농약 살포에 따른 횡수단축(1/3), 이앙기를 통하여 벼의 뿌리 부분에 분포하도록 함으로써 침투이행성 농약의 약효를 극대화하도록 하였다.

### 제 1절 생분해성 수지합성 및 수지제형기술연구

#### 1. 방출조절형 생분해성 수지의 합성과 특성

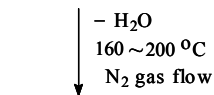
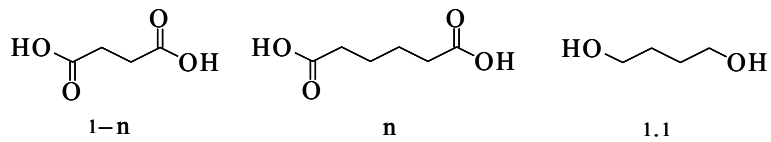
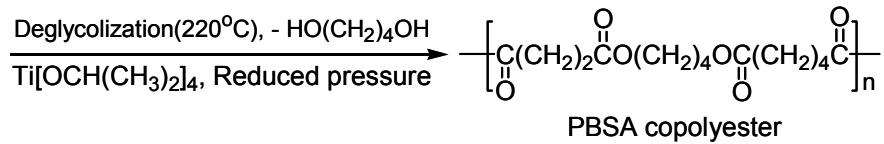
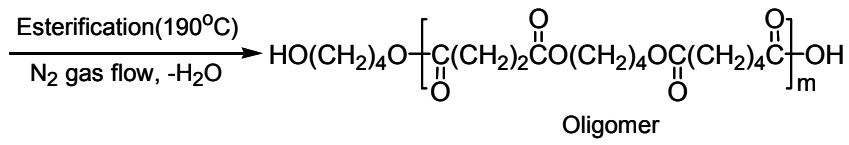
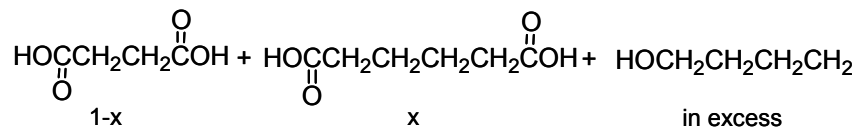
다양한 물성의 생분해성 고분자를 방출조절의 매개체로 이용하기 위해 succinic acid(SA)와 1,4-butanediol과의 축중합 반응에 adipic acid(AA)의 재료투입 비를 달리하면서 생분해성 공중합체를 합성하였고, 제형의 기초자료로 활용하기 위해 공중합 폴리에스테르의 조성비, 분자량, 열적성질을 조사하였다. 합성된 생분해성 고분자 중 제형 가공성을 고려하여 용점 70~40℃의 공중합체로 선택하였고, 가수분해 실험결과 강알카리성(pH 10이상) 이외의 용액에서는 안정한 것으로 확인되었다.



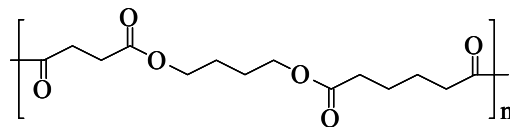
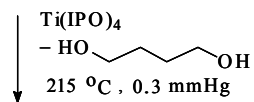
또한 매립실험, 논토양 배양액실험 및 퇴비화실험을 통하여 선택된 수지의 우수한 생분해성을 확인하였다. 최종적으로 방출조절 농약제형의 조절매체인 생분해성수지는 제형설비에 적용해본 결과 저용점의 수지(PBSA 65°C, 60°C, 54°C)가 적용 가능한 것으로 나타났으며, 수지 생산시간, 수지단가 및 작업성을 고려해 볼 때 PBSA 1/9(54°C)의 수지가 제품의 품질관리 및 경제성 면에서 가장 우수한 것으로 판단되어 방출조절제제의 매개체로 사용하였고, PBSA 10/90 고분자의 생분해도를 실험한 결과 완전 생분해성을 확인하여 방출조절형 수지로 기준화하였다.

#### 가. 생분해성 수지의 합성

PBSU, PBAD 단일 중합체 및 PBSA 공중합체는 온도조절기가 장착된 기름중탕에 4-구 플라스크를 설치하고, 전동교반기로 교반 시키면서 고압으로 감압할 수 있는 진공장치를 사용해 중합하였다. 시약은 succinic acid와 adipic acid(0.3 mole)를 몰비별로 취하였고, 1,4-butanediol은 dicorboxylic acid에 대하여 1 : 1.04~1.20 몰비로 과량 투입하였다. 반응온도는 질소기류 하에서 원료성분이 완전히 녹을 때까지 천천히 온도를 증가시켰다. 반응은 에스테르화와 탈글리콜의 2단계 반응공정으로 나누어 반응시켰으며, 에스테르화 반응은 기름중탕의 온도를 190°C에 고정시키고 질소가스를 흘려주면서 액체 트랩장치에 포집된 H<sub>2</sub>O(0.6 mol)의 양으로 반응을 종결하였다. 탈글리콜 반응은 반응온도 220°C에서 서서히 감압하면서 최종적으로 0.5torr 이하로 진공 감압하여 전동교반기의 부하 지시계를 기준으로 6~10시간 동안 반응시켰다. 이때 촉매는 titanium isopropoxide를 탈그리콜 반응 전에 올리고머에 대하여  $0.9 \times 10^{-4}$  mol의 양으로 질소분위기 하에서 투입하였다. 중합이 끝나 회수된 고분자는 24시간 동안 진공건조 시킨 후 데시케이터 안에 보관하였다.



Oligomer



PBSU, PBAD homopolyester  
/ PBSA copolyesters

그림 3-1 생분해성 폴리에스테르의 합성

나. 합성 생분해성수지의 특성

표 3-1 합성 생분해성 고분자의 열적성질 및 결정성( $\bar{M}_w$  : 4만,  $\bar{M}_n$  : 2만).

PBSA copolyesters Composition <sup>a</sup> [SA]/[AA]	Thermal properties <sup>b</sup>			Crystallinities	
	$T_m$ (°C)	$T_g$ (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	$X_c(\%)^c$ by DSC	$X_c(\%)^d$ by WAXD
100/0	114	-33	70	62	59
90/10	106	-37	62	55	54
79/21	92	-44	42	37	47
69/31	80	-49	37	33	43
59/41	65	-50	29	26	37
51/49	50	-51	28	25	34
38/62	32	-56	34	25	32
29/71	39	-57	36	27	35
20/80	46	-58	39	29	40
10/90	54	-58	48	35	42
0/100	60	-60	53	39	43

<sup>a</sup>Measured by <sup>1</sup>H-NMR, <sup>b</sup>DSC at a Heating rate of 10°C/min, <sup>c</sup> $X_c$  was calculated by dividing the observed the heat of fusion from the melting endotherm by the theoretical value (113.4J/g) for a 100% crystalline PBSU (from 100/0 to 51/49 of polymer composition) and by the theoretical value (135.5J/g) for a 100% crystalline PBAD (from 38/62 to 0/100 of polymer composition), <sup>d</sup> $X_c$  from the X-ray method was calculated by peak separation of each composition.

Succinic acid(SA)와 1,4-butanediol과의 축중합 반응에 adipic acid(AA)의 재료공급 비를 달리하면서 공중합시킨 공중합 폴리에스테르의 조성비, 분자량, 열적 성질을 조사하였다.

합성한 PBSU, PBAD 단일 중합체 및 PBSA 공중합체의 조성, 분자량, 열적성질을 표 3-1에 결과를 정리하여 나타내었다. Succinic acid에 대하여 공단량체인 adipic acid의 재료공급 비를 10mol%씩 순차적으로 증가시키면서 공중합 반응을 진행 시켰으며, 공중합 폴리에스테르의 조성비는 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼 상의 methyl proton의 적분 비로 구하였다. 재료공급 비와 조성비는 특별한 차이를 보이지는 않았고 단량체의 비점 차이로 adipate unit의 조성이 약간 높게 나타났다. 합성한 PBSA 공중합 폴리에스테르와 PBSU, PBAD 단일 폴리에스테르의  $\bar{M}_w$ 는 4만 이상이었고, 분자량분

포( $\overline{M}_n/\overline{M}_w$ )는 2 정도로서 화학합성 된 다른 지방족 폴리에스테르에 비하여 좁은 분자량분포를 나타냈다.

공중합체의 조성별로 DSC와 TGA를 사용하여 용점, 용해열, 유리 전이 온도와 열분해 온도(50wt%)를 측정하였다. 본 연구에서 제조된 공중합 폴리에스테르는 결정성 고분자로  $T_m$ 이 각각 114°C와 60°C의 PBSU, PBAD 단일 폴리에스테르가 공중합체의 조성비가 증가되면서 PBSA4/6([SA]/[AA]=38/62)에서  $T_m$ 이 32°C까지 감소하는 경향을 보였고,  $\Delta H_m$ 도  $T_m$ 과 같은 거동을 보이는 고결정성 폴리에스테르의 용해열을 나타냈다.  $T_g$ 는 -33°C ~ -60°C로 adipate unit의 조성이 증가되면서 선형감소현상을 보였다.

시료의 무게감소율 50wt%때의 열분해 온도로 측정된  $T_d$ 는 404°C ~ 385°C로 단일 폴리에스테르에 비하여 공중합에 따른 특별한 열적 안정성은 관측되지 않았으나, 용점과 열분해온도 사이의 차이는 300°C 정도로 다른 지방족 폴리에스테르(폴리글리콜산의 경우 20°C 정도)에 비하여 열가공 안정성이 있음을 알 수 있다.

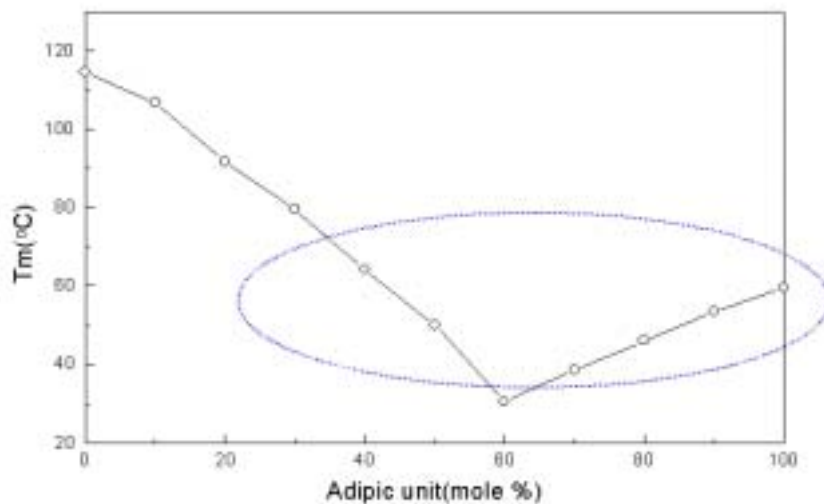


그림 3-2 합성 생분해성 고분자의 용점 및 방출조절용 공중합체의 범위( $\overline{M}_w$  : 4만,  $\overline{M}_n$  : 2만).

다. 합성고분자의 농도양 배양법에 의한 생분해도 측정

농도양 100g을 채취해 인산염 완충용액(pH 7.2)을 기초배지 1L에 넣어 교반시킨 후 42시간 정체시킨다. 그 상등액(부유액)을 미생물 원으로 기초배지 100ml에 부유액 1 ml를 접종하고, 20×20×0.4mm 크기의 시편을 넣어 30℃로 조절된 배양기 안에서의 미생물에 의한 분해를 시편의 무게감소를 측정하였다. 이때 사용된 배지용 stock solution과 test medium의 조성은 표 3-2에 나타내었다.

표 3-2 생분해도 실험에 사용된 Stock solution 과 test medium의 조성

Stock solution	Reagent	Concentration(g/L)
A solution	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	21.75
	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	8.5
	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> · 12H <sub>2</sub> O	44.6
	NH <sub>4</sub> Cl	1.7
B solution	MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	22.5
C solution	CaCl <sub>2</sub>	27.5
D solution	FeCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	0.25

Test medium	Amount(ml)
A solution	3.0
B solution	3.0
C solution	3.0
D solution	3.0
Distilled water	988.0

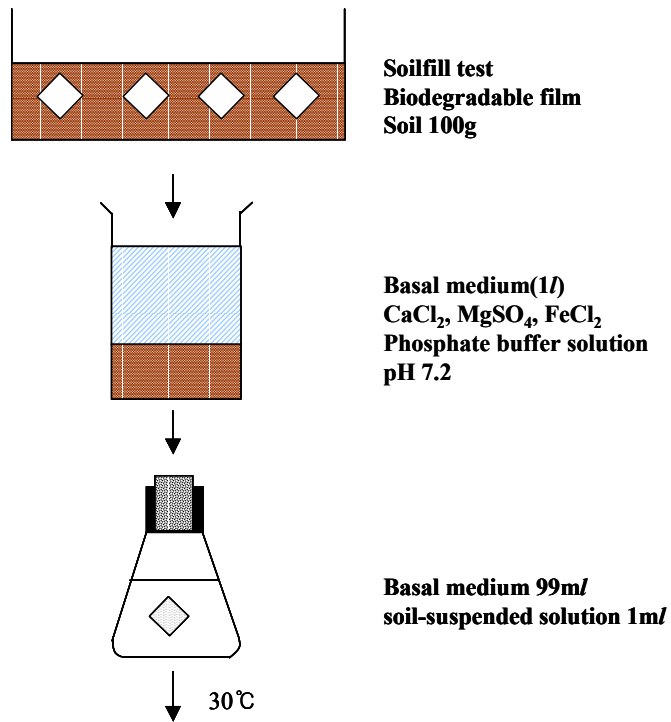


그림 3-3 논토양 배양법에 의한 생분해도 측정방법

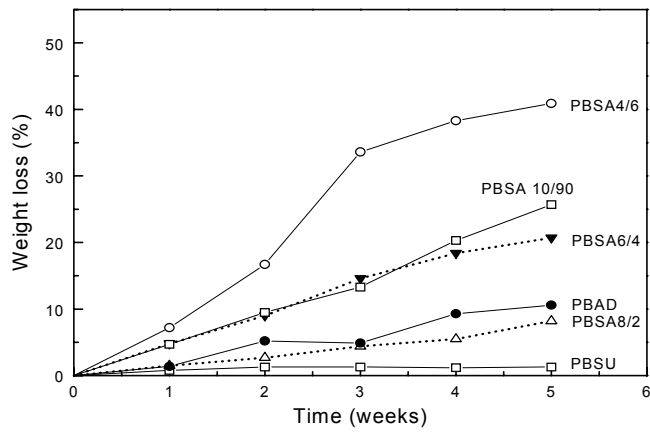


그림 3-4 합성 생분해성 고분자의 논토양 배양법에 의한 생분해도 측정결과(논에서  
 의 수지의 분해성 예측).

라. 퇴비화 조건에서의 합성 폴리머의 생분해도 측정

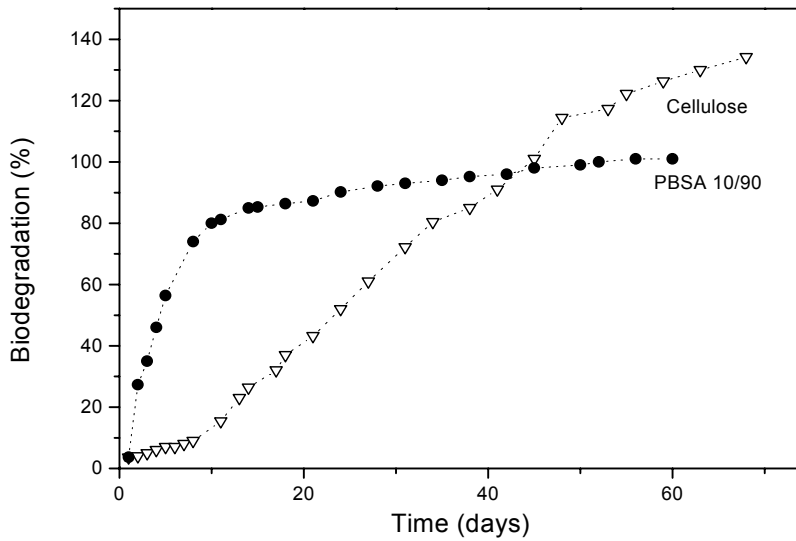


그림 3-5 퇴비화 실험 조건에서의 PBSA 10/90 폴리머의 완전 생분해성 예측결과. (ASTM D5209-92) (생분해도 104%로 제형에 사용된 수지는 생분해성을 갖는 것으로 확인됨: 공시체 cellulose는 주위의 유기물 분해를 촉진시켜 100%가 넘는 것으로 나타남)

## 2. 제형기술개발

합성 PBSA(poly(butylene succinate-co-butylene adipate))는 총괄연구과제에서 방출 특성이 규명된 수지로 이는 제형에서 두 가지 농약을 대상으로 제형을 만드는데 사용되었고, 본 연구에서는 이 농약의 제형을 직접 적용하여 농약의 방출 속도에 어떤 영향을 미치는지 실험하고자 하였다.

농약활성성분과 생분해성수지를 활성농약성분 및 방출조절물질이 균일하도록 저온상태에서 용융·혼합하는데, 100℃이하의 온도에서 용융·혼합하는 것이 바람직하다. 다음, 저온 용융·혼합공정을 통해 얻은 용융혼합물을 회전식 스크류설비 내에서 상

기 용융혼합물을 연속공정으로 0.3mm~3mm크기의 원형 광물지지체에 용융혼합물의 피막을 형성하도록 피복시킴으로써 방출조절형 농약제제를 제조하도록 하였다.

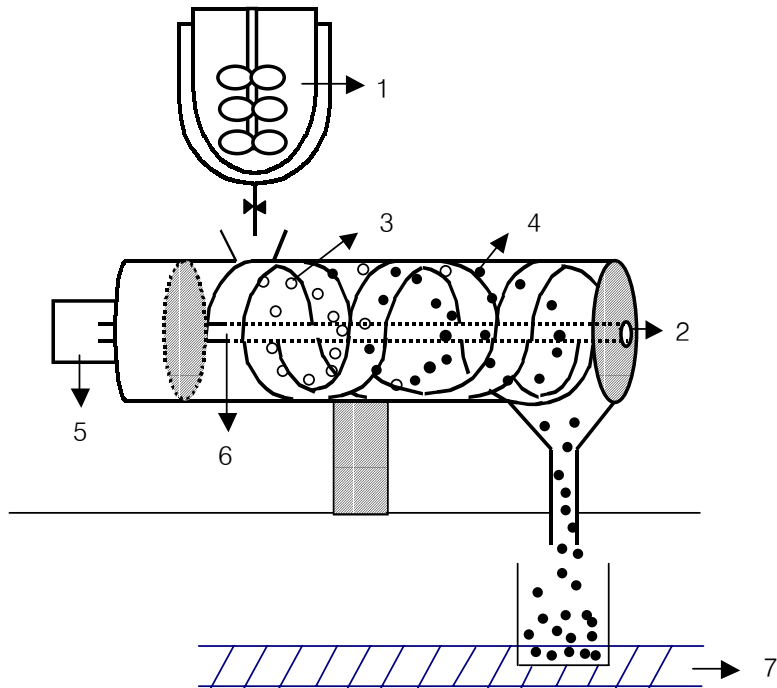


그림 3-6 방출조절농약제제의 제조공정 설비

- 1 : 용융·혼합기, 2 : 회전식 스크류 혼합기, 3 : 광물지지체, 4 : 고형화된 피복농약제제,  
5 : 회전모터, 6 : 회전식 스크류, 7 : 컨베이어 설비

제조방법에서는 농약제제 조성물의 용융·혼합공정과 광물지지체에의 피복공정으로 분리하여 연속공정으로 구성함으로써 제제의 조성혼합비를 정확하게 조절할 수 있게 되었고, 회전식 스크류설비내에서 연속적으로 농약조성물의 피막을 광물지지체에 일정한 두께로 피복하도록 하였다. 본 발명의 방출조절형 피복농약 입제의 제조방법을 보다 자세히 설명하면, 저융점의 열가소성고분자를 바인더로하는 피막재료 농약원제 및 방출조절보조제를 용융시킨 후 교반하여 농약원제 분말의 분포를 일정하게 한 혼합·용융액을 회전식 스크류설비내에 부어서 광물지지체의 표면에 일정한 두께로 피막재료를 피복하였다. 제조방법에 사용할 수 있는 피복설비에 대하여 그림 3-6에 나타내었고, 용융·혼합기(1)내의 온도를 생분해성 고분자의 용융온도 이상으



로 조절한 후 생분해성고분자, 방출조절보조제 및 농약원제를 넣어 혼합하고, 광물지 지체(3)가 들어있는 회전식 스크류 혼합기(2)내에 일정한 속도로 용융·혼합기(1)내의 용융·혼합물을 상부에서 유입시키고, 회전식 스크류(6)의 회전속도를 조절하면서 자연냉각식으로 고형화된 피복농약제제(4)를 형성하게 되어 포장용 컨베이어설비(7)를 통한 연속제형작업이 가능하도록 하였다.

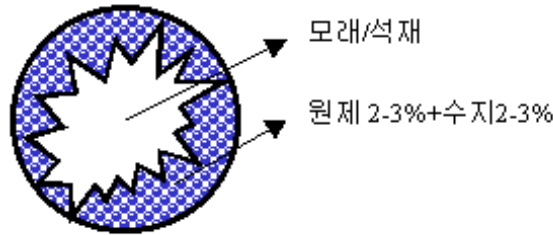


그림 3-7 용융믹서기를 사용해 제조한 농약제형의 단면모양

본 과제의 농약제제로 사용한 입제는 생분해성 PBSA 수지와 약제를 70℃에서 미리 혼합하여 준비하였고, 믹서기 내에 모래 또는 석재 분을 넣어 회전시키면서 수지 약제 혼합물을 넣어 회전 용융코팅을 실시하였다. 기존 코팅입제에 사용하는 모래의 경우 16~48mesh (1~0.3mm)로 채택하고 있으나, 입도 분포에 있어서 굵은 것이 많을 경우와 가는 것이 많을 경우 도말된 원부재료의 균일성을 확보 할 수 없었다. 따라서 분포의 균일성을 확보하기 위하여 16~30mesh (1~0.6mm)로 모래의 입도를 조절하여, 입도 치우침을 방지하도록 제형을 설계·관리하여 본 과제에 적용하였다. 또한 제조된 제형의 증량제의 입자크기(입자크기 대-얇은 막 형성, 입자크기 소-두꺼운 막 형성)에 따라 각각 다른 양의 수지가 코오팅 되도록 하였다. 코오팅 두께에 따라 다른 방출형태(얇은 막-단기 방출, 두꺼운 막-장기 방출)를 띄도록 설계하였다. 이때 PBSA 수지는 각 제형이 2%가 되도록 구성하여 수지사용에 따른 원가문제와 농약잔류의 위험성을 극소화하였고, 수중용출을 고려하여 방출조절의 인자로써 미생물 분해인자에 수용성 분해인자를 일부 고려하였다. 즉 실험에서의 용출속도를 조

절하기 위해 hydrophilic(친수성)한 에틸렌글리콜의 도입도 고려하였다. 약제의 양은 단일제형과 복합제형으로 구성하여 단일제형으로 Thiamethoxam과 Acibenzola-S-methyl은 1~3%의 범위에서 구성하였고, 복합제형은 단일제형의 실험결과를 바탕으로 일반 농약입제로 육묘상처리 시와 동일한 양의 Thiamethoxam 0.8% GR과 본답처리 시의 수도작물의 침투이행량을 고려하여 Acibenzola-S-methyl 2% GR로 구성하였다. 수지의 모래표면 코팅두께는 약 3 $\mu$ m정도로 구성하여 방출속도와 제제의 단가를 고려하였다.

모래표면에 코팅된 제제단면의 주사전자현미경(SEM) 사진을 그림 3-8 에 나타내었다.

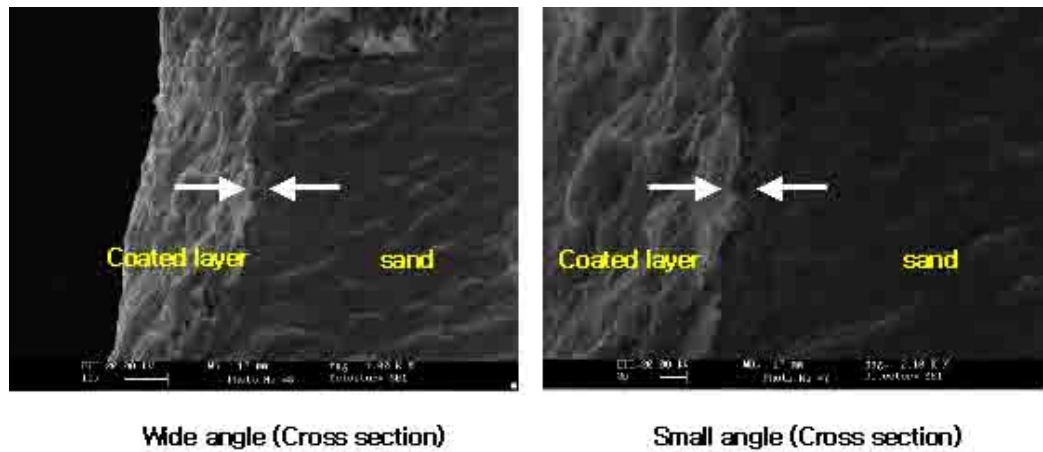


그림 3-8 제제단면의 주사전자현미경(SEM) 사진.

### 3. 농약제제의 농약방출 특성

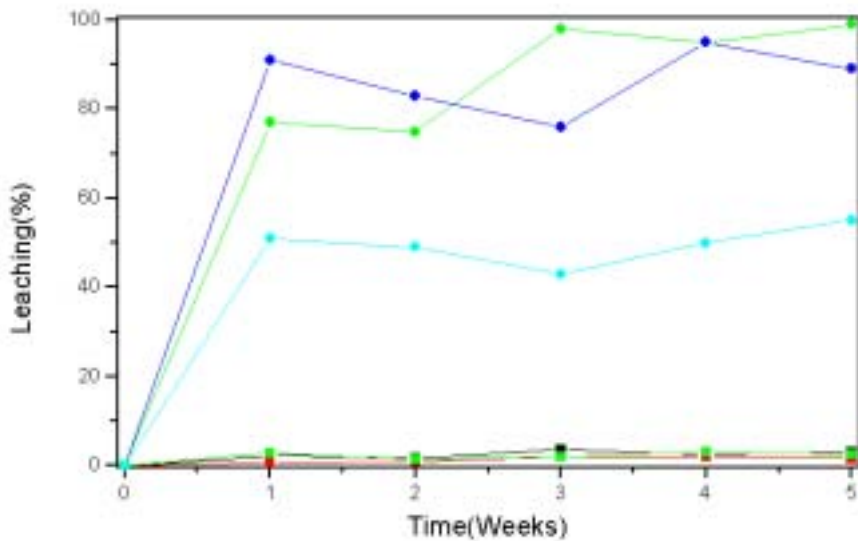


그림 3-9 물에서의 용출실험에 의한 살충제(Thiamethoxam) (●, 제형방법 별)와 살균제(Acibenzola-S-methyl) (■, 제형방법 별)의 농약 용출형태.

합성 PBSA(poly(butylene succinate-co-butylene adipate))는 단일제형에서 방출 특성이 규명된 수지로 이는 제형팀에서 두 가지 농약을 대상으로 복합제형을 만드는 데 사용되었고, 본 연구에서는 이 복합제형을 적용하여 단일제형과 복합제형의 농약의 방출속도와 영향에 대하여 규명하고자 하였다.

단일제형으로 구성된 Thiamethoxam과 Acibenzoar-S-methyl제제의 수중 용출된 농약농도를 제재율 0.8wt%와 2wt%를 100%로하여 용출농도를 그림 3-9에 나타내었다.

Thiamethoxam제형은 농약원제의 용해도가 높아(4g/L) 제형형태에 따라 조금은 다르지만 초기에 진량 용출되는 형태를 보였고, Acibenzoar-S-methyl제형은 농약원제의 용해도가 상대적으로 낮아(7.7mg/L) 제형형태에 관계없이 제형의 겉표면에 물이 있는 농약을 제외하고는 수지자체가 농약입자를 감싸고 있는 것으로 나타났다.

복합제형으로 구성된 Thiamethoxam과 Acibenzoar-S-methyl제제의 경우

Thiamethoxam의 높은 용해도에 근거해 Acibenzoar-S-methyl의 수중 용출량이 2~5%(단일제형)에서 5~7%(복합제형)로 증가되었으나 약해실험결과 커다란 약해는 나타나지 않았고, 오히려 Thiamethoxam자체의 용출량이 증대된 것으로 분석되었다. 따라서 복합제제로 구성하여도 단일제제에서 의도한 농약 방출속도에는 별다른 영향이 없는 것을 예측할 수 있다.

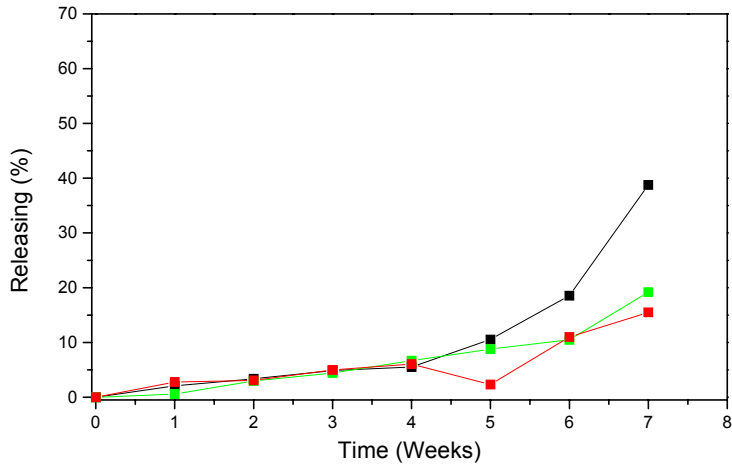


그림 3-10 논토양 부양액 실험에 의한 살충제(Thiamethoxam) (●, 증류수에서의 용출량과 동일)와 살균제(Acibenzoar-S-methyl) (■, 제형방법 별)의 농약 방출형태.(7주 후의 실험은 플라스크 내의 실험이 불가능)

수중 용출실험에서의 결과를 바탕으로 미생물 존재 하에서의 방출 거동을 확인하기 위해 논토양 부양액법을 이용하여 플라스크 내에 미생물을 접종하여 방출형상을 관찰조사 하였다. 복합제형의 경우 초기에 Thiamethoxam제의 80~90%가 방출되기 때문에 미생물 배양이 불가능하여 Acibenzoar-S-methyl 단일제형에 대해서만 플라스크 내의 방출실험을 실시하였다. Acibenzoar-S-methyl제형의 경우는 용출실험에서와는 다른 패턴을 보였고, 가우시안 분포곡선의 초기유형을 나타냄으로서 방출조절제형의 가능성을 제시하였다. 수중 실험에서와 다르게 초기 농도부터 방출성을 보였고, 6-7주 후에는 최고 40%의 방출량을 나타내었지만, 플라스크 내의 실험한계 때문에 7주 후의 방출량 실험은 어려운 것으로 판단되었다.

## 제 2절 약제의 안정 및 안전성에 관한 연구

일반적으로는 방출조절형 제형의 원료로써 난분해성 수지를 이용하는 경우 범용수지를 사용하기 때문에 가공 및 원가 절감의 측면에서는 유효하나, 사용 후 환경오염 및 함유 농약의 방출지연에 따른 독성이 인체에 계속적으로 폭로될 가능성이 있으므로 폐수지의 수거가 필요하다. 그러나 분해성 수지를 사용하는 경우 수지가 분해작용 메카니즘에 따라 분해되면서 농약성분의 방출조절을 가능하게 하기 때문에 약효 지속기간을 연장할 수 있고 살포자에 대한 위해성 경감 및 수지로 인한 환경오염을 야기할 우려가 없다. 그런 반면, 분해성 수지가 일반적으로 고가이고 농민이나 제형 약제를 생산하는 제조자가 분해성 수지의 사용환경에 따른 분해 메카니즘과 분해기간 등에 대해 숙지하지 않으면 안되는 어려움이 있다.

따라서 방출조절용 제형을 만들고 이의 상용화를 위한 연구의 기초로 방출조절적용을 약제로 개발이 가능한 농약의 탐색과 실제로 분해성수지를 사용하여 제조한 방출조절형 제제의 특성을 조사하는데 연구의 목적을 두었다.

### 1. 수도용 살균제 및 살충제의 조사

우리나라 전국에서 가장 보편적으로 이루어지고 있는 수도작의 이상적인 재배를 위해서 적합한 수도작 농약의 검색으로 국내에서 사용되고 있는 농약을 기준으로 살균, 살충제를 조사하였다.

표 3-3에서 보는 바와 같이 1994년도 이래로 수도용 살균제와 살충제가 꾸준히 증가하여 1994년에 살균제의 생산량이 2477톤이던 것이 1999년 2710톤으로, 살충제의 생산량이 1994년에 2597톤이던 것이 1999년에는 4836톤으로 증가하였다.

이렇게 수도용으로 쓰이는 살균제와 살충제의 증가에 따라 쓰이는 농약의 제형에는 어떤 종류가 어느정도 분포되어 사용되는지도 조사하였다.

표 3-3 수도용 살균제 및 살충제의 생산과 출하량의 조사

성분량(active ingredient Q'ty) M/T 2000. 농약공업협회

		1994	1995	1996	1997	1998	1999
살균제	생산	2477	2083	1922	2679	2415	2710
	출하	2533	1982	2016	2573	2422	2617
살충제	생산	2597	2879	2936	3859	4594	4836
	출하	2979	2885	3057	3953	4327	4638
계	생산	5074	4962	4858	6538	7009	7546
	출하	5512	4867	5073	6526	6749	7255

표 3-4 수도용 살균제별 제형분포

구분	수도용 살균제
입제 (7)	메토미노스트로빈, 베나솔, 아이비, 이소란·트리졸, 이소란, 치푸루자마이드, 카프로파미드,
수화제 (26)	가드, 라브사이드, 라브사이드바리신액상, 라브사이드액상, 베노람, 에디라브, 에디졸·지오판, 이소란·트리졸, 자바라, 잘자바, 지오람, 지오판액상, 카프로파미드·이미다클로프리드·후루디옥소닐중자처리, 테람, 트리졸·아이비, 트리졸, 트리졸액상, 파이론, 펜시쿠론, 펜시쿠론액상, 폴리옥신디, 프탈라이드·트리싸이클라졸, 후루디옥소닐중자처리, 휘나진, 휘림존·라브사이드, 휘림존·트리졸
분제 (10)	가스신, 네오진, 다찌가렌, 다찌밀, 라브사이드, 메로닐, 바리신, 젯트보르도, 트리졸·아이비, 폴리옥신디
유제 (8)	아이비, 에디펜, 이소란, 이소브라, 카프로파미드·에디펜포스, 프로라츠, 프루토닐, 헥사코나졸
액제 (6)	가스신, 네오진, 다찌가렌, 다찌밀, 바리신, 부라딘

본 과제의 목적에 연관되는 도열병류(살균제)와 벼 물바구미류(살충제)를 한 제형에 선택하여 방출조절형 제형에 적합한 수지를 선택하고자 하였다. 수도용 살균제의 경우 수화제가 단연 많은 비중을 차지하고 있지만 살충제의 경우 입제의 비중이 수화제보다 훨씬 큰 것을 알 수 있다.

표 3-5 수도용 살충제별 제형분포

구분	수도용 살충제
입제 (23)	그로메, 그로포, 다수진, 다이아박, 모노포, 베나카, 벤즈, 실라푸루오펜, 싸이크로프로스린, 에카룩스, 에토펜프록스·다이아지논, 에토펜프록스, 이미다클로프리트·테부페노자이드, 이소펜포스, 카보설펜·프로베나졸, 카보설펜, 카보, 칼탐·에토펜프록스, 칼탐, 파라치온, 푸라치오카브, 피프로닐
수화제 (12)	메톡시페노자이드액상, 벤설택, 부로엠, 부로피, 이미다클로프리트종자처리, 지오신, 카보·엠아이피씨, 칼탐·부프로페진, 테부페노자이드·부프로페진, 테부페노자이드·비피, 테부페노자이드, 하나로
분제 (9)	가스메, 다수진, 부로멸, 부로피, 비피, 비피포스, 카드라, 파비, 피리엠
유제 (14)	그로메, 다수진, 디메칠빈포스, 메프, 비피, 실라푸루오펜·메프, 실라푸루오펜, 싸이크로프로스린, 에토펜프록스·피리다, 이소피, 파프, 펜치온, 피리다비, 피리다
액제 (1)	이미다클로프리트

여기에 입제형으로 쓰이고 있는 농약중에서 반감기가 6주가 넘지 않는 것을 선정하여 토양에 오래 잔존하지 않도록 하는 것이 중요하다. 또한 식물체내로 침투 이행력이 있는 살균제가 효과가 좋기 때문에 이점 또한 고려 대상이 되었다.

표 3-6 수도용 살균·살충제별 토양 잔류반감기에 따른 구분

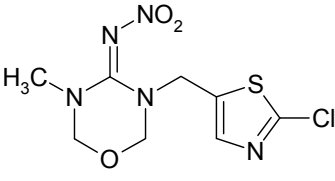
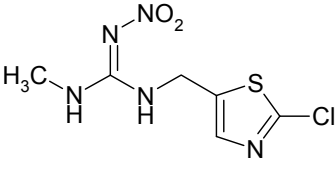
DT <sub>50</sub> 농약명 (성분함량)	<1d	1d - 1w	1w - 6w	6w -
살균제	Probenazole Validamycin-A Benomyl Thiram Probenazole		Etridiazole Thiophanate-methyl	
살충제	Benfuracarb Ethofenprox Imidacloprid Thiocyclam- Hydrogenoxalate Phenthoate	Monocrotophos Carbosulfan Cartap hydrochloride	BPMC Carbofuran Bensultap Buprofezin Isoprocarb Pyridaphenthion Fenitrothion Silfluofen Quinalphos Fenprothrin Thiamethoxam	Diazinon Chlorpyrifos

최종적으로 위 사항까지 고려한 결과 토양 잔류 반감기가 6주 이하의 약제로서 줄기, 잎 등으로부터 흡수되어 식물체내에 침투이행하여 곤충의 체내에 침입해 약효를 발휘하는 침투성 살충제인 Thiamethoxam을 선정하였다. Thiamethoxam은 묘대기에 물바구미 방제제로 효과가 큰 약제이다. 또한 Acibenzola는 침투성 살균제로서 식물활성제(plant activator)로 개발되어 수도용 살균제로 개발하고자 하는 신농약이다. 위 두 약제를 본 과제의 약제로 선정하였다.

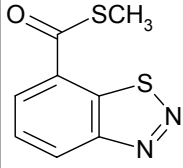


2. 농약별 이화학적 특성, 독성 데이터 조사

가. Thiamthoxam

<b>분류</b>		insecticide	
<b>Nomenclature</b>		<b>Common name</b> : Thiamethoxam	
	CGA293343	<b>IUPAC name</b> : 3-(2-chloro-thiazol-5-yl-methyl)-{1,3,5}oxadiazinan-4-ylidene-4-nitroamine Development codes CGA 293343	
	CGA322704	<b>IUPAC name</b> : N-(Chloro-thiazol-5-yl-methyl)-N'-methyl-N''-nitroguanidine Development codes CGA 322704	
<b>Physical chemistry</b>		<b>Mol. wt.</b> 291.71 <b>M.f.</b> C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PS	
		<b>Mol. wt.</b> 249.68 <b>M.f.</b> C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> Cl	
		<b>Form</b> Slightly cream fine crystalline powder <b>M.p.</b> 139.1°C <b>V.p.</b> 6.6 x 10 <sup>-9</sup> Pa(25°C) <b>K<sub>ow</sub></b> logP = -0.13(25°C) <b>Solubility</b> in water 4.1 g/l (25°C), in hexane 0.18, toluene 630, Ethylacetate 5740 (mg/l, 20°C), in acetone 42.5, methanol 10.2, dichloromethane (g/l, 20°C)	

나. CGA 245704

분류	Plant activator	
Nomenclature	<p><b>Common name</b> : Acibenzola  <b>IUPAC name</b>          : S-methyl benzo[1,2,3] thiadiazole          -7-carbothioate  <b>CAR RN</b> [135158-54-2]  <b>Development codes</b> CGA245704</p>	
Physical chemistry	<p><b>Mol. wt.</b> 210.3  <b>M.f.</b> C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>OS<sub>2</sub>  <b>Form</b> white to beige fine powder with a burnt-like odour  <b>M.p.</b> 132.9°C  <b>B.p.c.</b> 267°C  <b>V.p.</b> 4.4 x 10<sup>-1</sup> mPa(25°C)  <b>K<sub>ow</sub> logP</b> = 3.1(25°C)  <b>Solubility</b> in water 7.7 mg/ℓ (25°C)          in methanol 4.2, ethyl acetate 25, <i>n</i>-hexane 1.3, toluene 36,  <i>n</i>-octanol 5.4, acetone 28, dichloromethane 160 (all in g/ℓ, 25°C)  <b>Stability</b> Hydrolysis          ; DT<sub>50</sub> (20°C), 3.8y(pH5), 23w(pH7), 19.4h(pH9)</p>	
Application	<p><b>Mode of action</b> activates the plant's natural defence mechanism.          Has no intrinsic  <b>Uses</b> for use against a range of fungal infections of wheat. Must be applied as a protective treatment or early in the disease progress. Under development against a range of diseases in rice, bananas, vegetables and tobacco.  <b>Formulation types</b> WG</p>	
Mammalian Toxicology	<p><b>Oral</b> Acute oral LD<sub>50</sub>, for rats &gt;2000 mg/kg  <b>Skin and eye</b> Acute percutaneous LD<sub>50</sub> for rats &gt;2000 mg/kg, Non-irritating to skin and eyes (rabbits)  <b>Inhalation</b> LC<sub>50</sub> (4h) for rats &gt;5000 mg/m<sup>3</sup> air.  <b>Toxicity class</b> WHO (a.i.) III</p>	
Ecotoxicology	<p><b>Birds</b> LD<sub>50</sub> (14d) for mallard ducks and bobwhite quail &gt;2000 mg/kg. Eight-day LC<sub>50</sub> for mallard ducks and bobwhite quail &gt;5200 mg/kg.  <b>Fish</b> LC<sub>50</sub> (96) for rainbow trout 0.4.  <b>Bees</b> LD<sub>50</sub> (48h)(oral) 128.3 μg/bee, (contact) 100μg/bee,  <b>Worms</b> LD<sub>50</sub> (14d) for Eisenia foetida ground beetle and parasitic wasp.</p>	

살충제로 이용되는 Thiamethoxam은 작물체내 2-3주, 토양에서는 약 2개월정도의 지속기간을 가진 약제로 다른 약제에 비하여 다소 약효지속기간이 긴 장점을 가지고 있다. Acibenzola-S-methyl은 반감기가 원제는 하루도 되지 않지만 약효를 나타내는 대사물(CGA 210007)의 경우는 8일이다. 한가지 제형에 두가지 약제로 살충제와 살균제를 적용하면서 약제의 반감기가 서로 다르면 한번 살포로 두가지 효과를 지속하게 될 것이다. 여기에 더한 것으로 본 과제 목적이라고도 할 수 있는데, 한번 살포한 약제의 약효의 방출이 서로 다르다면 한번 살포로 다른 효과를 적절한 목적시기에 나타낼 수 있으므로 일석이조의 효과를 예견할 수 있는 것이다. 전자의 목적은 벼 물바구미의 방제이고 후자의 목적은 벼도열병으로 각각 방제 시기가 다르므로 시기마다의 살포로 방제를 해 왔던 게 현실이다. 따라서 본 과제를 통하여 한번의 살포로 적절한 시기에 두 가지 방제를 한번의 살포로 동시에 효과를 기대할 수 있을 것이다.

### 3. 예비 농약제형의 수중 용출량 시험

#### 가. 실험재료

실험재료에 사용된 농약은 두 가지로 살충제 Thiamethoxam(99.4%)과 살균제 Acibenzola-S-methyl (99.8%)이다. Thiamethoxam은 살충제로 국내에서는 'Actara'라는 상품명으로 판매되고 있으나 수도용으로는 제조나 판매가 시행되고 있지만 수도작에 적용하는 첫 시도라 할 수 있다. 또한 Acibenzola-S-methyl은 이미 오래전부터 국내에서도 'Biron'이라는 상품명으로 판매되고 있는 농약으로 수도용에서는 침투성 살균제로 사용되고 있고 제형에는 수화제 형태가 있다.

PBSA(poly(butylene succinate-co-butylene adipate))는 총괄연구과제에서 방출 특성이 규명된 수지로 이를 제형팁에서 두 가지 농약과 함께 제형을 혼합하는데 사용되었고 본 연구에서는 이의 농약의 제형이 직접 적용하여 농약의 방출 속도에 어떤 영향을 미치는지 실험하고자 하였다.

수중 용출 실험에 직접 사용한 입제는 PBSA 수지가 도포된 입제에 약제 두 가지 약제를 혼합하여 준비한 type A입제(Thiamethoxam 1% GR)와 type C입제(Acibenzola-S-methyl 2% + Thiamethoxam 0.8% GR)이다. 이때 PBSA 수지는 각

제형이 2%가 도포되었다.

나. 실험방법

제형 type A와 type C를 OECD의 수중용출시험방법에 따라 수행하였다.

0.1g + 100 ml in volumetric flask

↓ 20 rpm, 30 °C

sampling(time)

↓ filtering 0.45 μm membrane filters

sampling 수시로 HPLC에 20 μl 주입, 분석

다. 실험결과 및 고찰

방출조절 예비 제형으로 만든 type A와 type C에서 Thiamethoxam과 Acibenzola-S- methyl의 용출된 수중농도를 아래 그림 3-11과 같이 나타내었다. type A의 thiamethoxam의 초기 농도는 1%이기 때문에 10mg/kg이지만 제형의 조제 시에 혼합 코팅과 mesh 통과시에 입제의 크기에 차이가 있기 때문에 약간의 이상 농도가 나타났다.

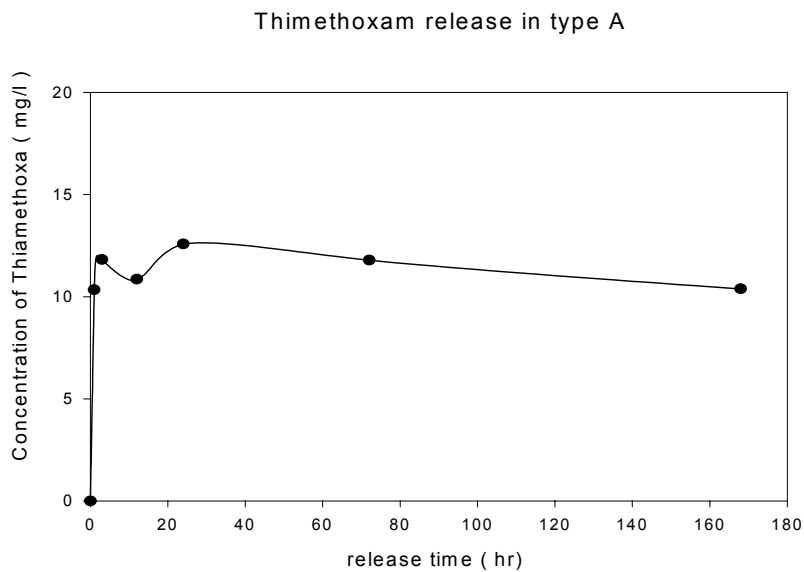


그림 3-11 type A제형에서의 Thiamethoxam의 수중에서의 용출량

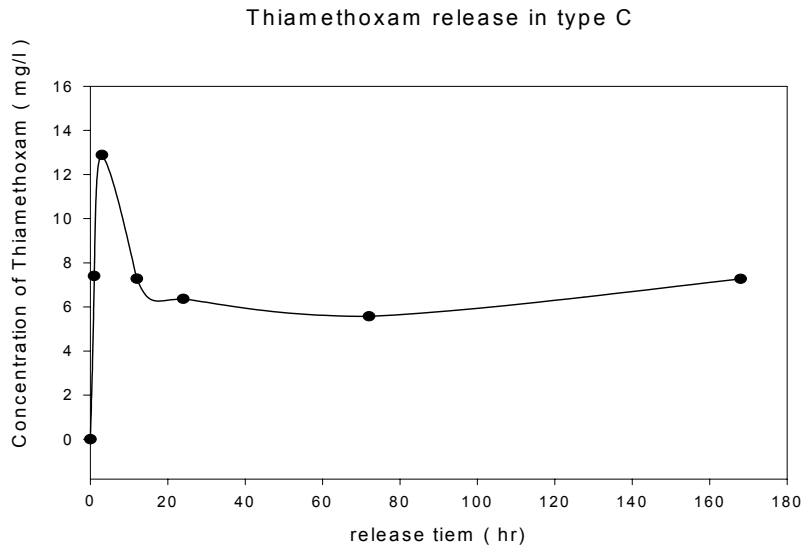


그림 3-12 type C제형에서 Thiamethoxam의 수중에서의 용출량

type C제형에서는 Thiamethoxam과 Acibenzola-S-methyl 두가지가 혼합되어 있어 방출되었는데 Thiamethoxam의 방출율이 type A와는 약간 다른 형태를 보여주고 있다. type A에서 Thiamethoxam은 초기에 초기농도 이상의 양이 방출되고 그 후에도 지속적으로 전량이 다 방출된 것으로 보아 PBSA 수지의 2%가 도포된 것으로는 thiamethoxam의 방출에 조절효과를 주지 못한다고 사료된다. 그러나 Acibenzola-S-methyl의 방출을 보면 대사물이 약효를 나타내기 때문에 대사물만을 분석하였다. 초기 농도 20mg/kg의 수중 용출 하여 7일간을 확인한 결과 대사산물은 7일간 약 15mg/kg으로 Acibenzola-S-methyl의 경우 방출에 조절효과가 있었다.

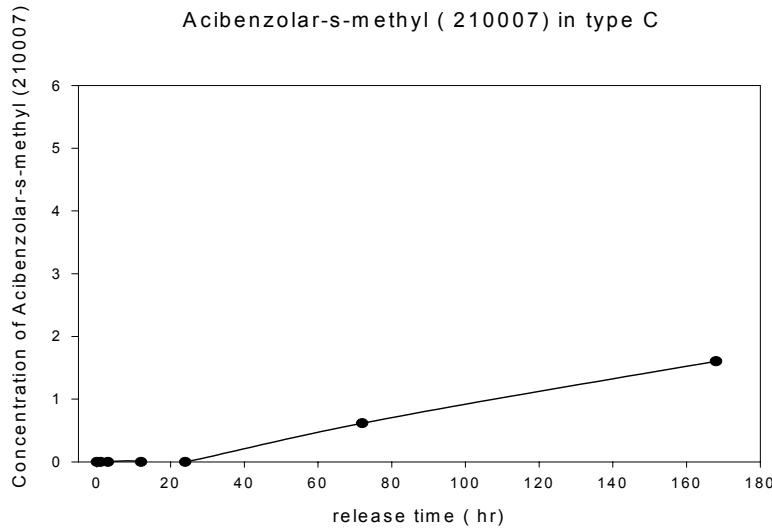


그림 3-13 type C제형에서 Acibenzolar-S-methyl(대사물)의 수중에서의 용출량

#### 4. 제제의 안정성에 관한 연구

제제의 보관안정성을 시험하기 위하여 Thiamethoxam(0.8%)과 Acibenzoar-S-methyl(2%)의 복합제제에 대하여 실시하였다. 복합제제 100g을 무게측량 유리병에 넣어 유리마개로 밀봉한 후 50°C의 항온기에 보관하면서 무게변화율, 외관관찰, 경시적으로 농약성분의 제재율 구하였다. 안정성실험 주기는 2, 4, 6주의 시간대별로 실시하였다. 무게변화율, 외관관찰, 제재율변화에서 특별한 변화는 분석되지 않았으며, 제재율변화에 있어서의 변화량은 0~0.3%로 시료샘플링 및 코팅제형에 근거한 오차 범위에 들어가는 것으로 판단되었다. 추가로 실외에서 자연광에 노출된 시료의 경우 착색제 고유의 색(파란색계통)이 변색현상을 나타내었기 때문에 시제품의 포장 시 변색방지를 위한 포장기법을 적용하기로 하였다.

5. 제제의 안전성에 관한 연구

가. 재료 및 방법

공시약제로 neonicotinoid계 살충제 Thiamethoxam(0.8%함유)과 plant activator로 알려진 Acibenzola-S-methyl(2%)를 함유한 입제를 사용하였고, 실험 작물로는 서안벼를 사용하였다.

1) 약제처리 및 시료채취

가) 묘판 실험 : · 과종 : 4월 1일

· 약제처리 : 4월 9일

· 처리구 : 묘판 한 상자 당 25g, 50g, 100g 처리. (3회 반복)

· 시료채취 : 줄기와 뿌리로 나누어 분석함.

날짜	4월 9일	4월 12일	4월 16일	4월 23일	4월 30일	5월 9일	5월 20일
처리후 경과일	0	3	7	14	21	30	41

나) 필드 실험 : · 약제처리 : 5월 20일

· 포장 크기 : 한 처리구 당 6평

· 처리구(3회 반복) : 1차 기준량 (50g 처리), 1차 배량 (100g 처리)

2차 기준량 (7월 23일 다시 한번 처리, 30g)

· 시료채취 :

	6월 20일	7월 6일	7월 23일	8월 6일	8월 20일
1차 기준량	○	○	○	○	○
1차 배량	○	○	○	○	○
2차 기준량			●	●	●

○ 줄기와 뿌리로 나누어 분석함.

● 줄기-상, 줄기-중, 뿌리로 나누어 분석함.

2) 실험 방법

< Thiamethoxam과 Acibenzola-S-methyl >

Sample 10g MeOH+DW(1+1) 100ml	Extraction	Vigorous shaking for 30min
MeOH+DW(1+1) 50ml	Filtering	Filter paper(Waters No. 1)
20ml with MeOH+DW(1+1)	Fill-up	
Sat. NaCl soln. 50ml DCM 50ml×2	partition	1L Separate funnel
	Evaporation	40℃ low vaccum to dryness
Condition Hex+Ace(8:2) 5ml loading Hex+Ace(8:2) 1ml waste Hex+Ace(8:2) 1ml Collect Hex+Ace(8:2) 3ml waste Hex+Ace(8:2) 1ml waste Hex+Ace(6:4) 10ml Collect Hex+Ace(6:4) 15ml	Silica Clean-up	Silica Cartridge Alltech 1g  Acibenzola-S-methyl  Thiamethoxam
	Evaporation	40℃ low vaccum to dryness
	Dissolution	ACN (2~10ml)
	HPLC	UV detector 255nm



< CGA210007 >

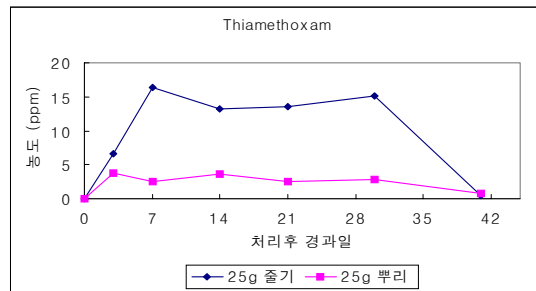
sample 10g MeOH 100ml+CaCl <sub>2</sub> 2g	Extraction	Vigorous shaking for 30min
	Filtering	Filter paper(Waters No. 1)
	Evaporation	50°C low vaccum
DW4ml×2 wash Sat. NaCl soln. 10ml Hex+TBME(7+3) 20ml×3	Alkaline Partition	collect acq. Layer. waste org. layer
85% phosphoric acid 3ml Hex+TBME(7+3) 20ml×3	Acidic partition	waste acq. layer collect org. layer
condition TBME+MeOH (85+15) 5ml loading TBME+MeOH (85+15)3ml waste TBME+MeOH (85+15) 10ml Collect TBME+MeOH (5+5) 15ml	Silica clean-up	Silica Cartridge Alltech 1g  Thiamethoxam
	Evaporation	50°C to dryness (N <sub>2</sub> )
	Dissolution	2ml
	HPLC	UV detector 235nm

나. 결과 및 고찰

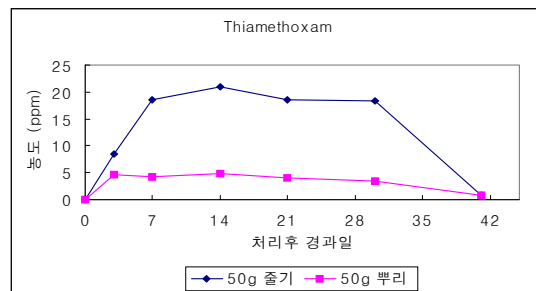
방출조절 제형으로 만든 Thiamethoxam과 Acibenzola-S-methyl과 그 대사산물 (CGA210007)을 묘판과 필드에 처리하여 그 약제 안전성을 조사하였다.

1) 묘판 실험결과

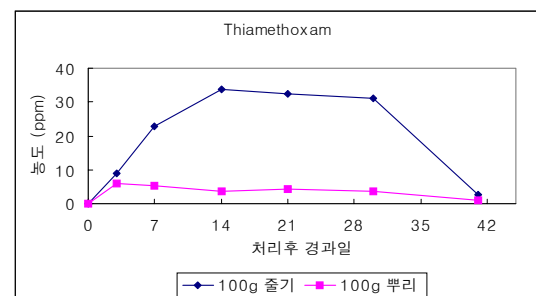
3개의 처리구에 25g, 50g, 100g의 입제를 처리하여 Thiamethoxam과 Acibenzola-S-methyl과 그 대사산물(CGA210007)의 용출량 알아보았다.



(A) 25g 처리



(B) 50g 처리

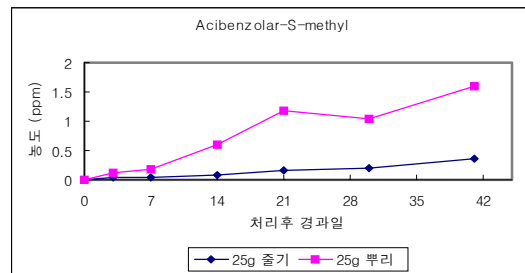


(C) 100g 처리

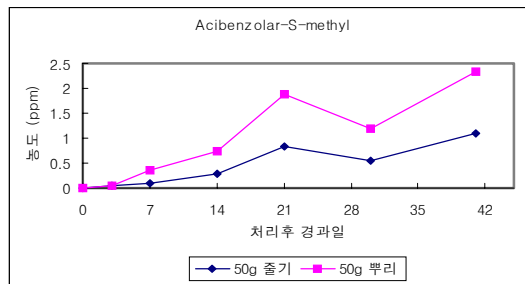
그림 3-14 묘판 처리구에서의 Thiamethoxam의 식물체 흡수량

줄기의 경우 (A), (B), (C) 처리구 모두 약제 처리 후 7일부터 약제의 흡수량이 급격히 증가하였다. 그리고 약제의 흡수와 유지가 어느 정도 일정수준으로 유지하다가 41일에 가서는 농도가 급격히 줄었다. 처리 후 7~30일까지 (A)의 경우는 평균  $14.55 \pm 1.47\text{mg/kg}$ , (B)는  $19.11 \pm 1.24\text{mg/kg}$ , (C)는  $30.06 \pm 4.89$ 를 유지하였다.

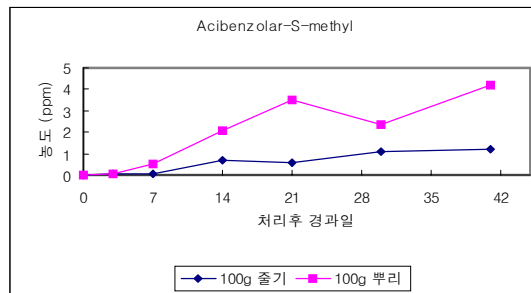
뿌리의 경우 그림 3-14의 (A), (B), (C) 경우 모두 초기에 흡수가 증가하다가 일정수준을 유지하였다. (A)의 경우는 처리후 3~30일까지 평균  $3.05 \pm 0.64$ , (B)의 경우는  $4.22 \pm 0.55$ , (C)의 경우는  $4.54 \pm 1.03$ 을 유지하였다. 이상과 같이 줄기나 뿌리에서 약제 처리량이 많을수록 식물체 흡수량이 증가하는 경향이 나타났다.



(A) 25g 처리



(B) 50g 처리



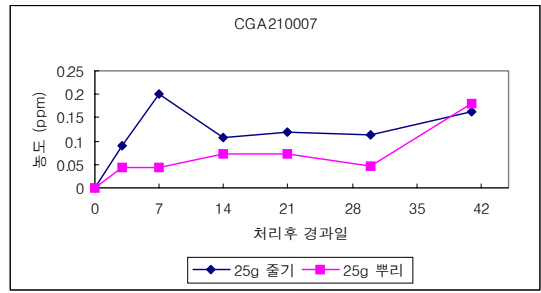
(C) 100g 처리

그림 3-15 묘판 처리구에서의 Acibenzolar-S-methyl의 식물체 흡수량

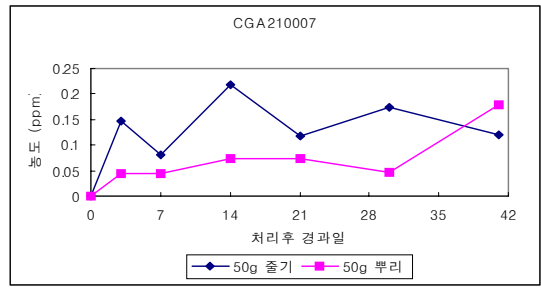
줄기의 경우 약제 처리 후 3일부터 약제의 흡수가 꾸준히 증가하여 41일에 가서 최고치에 이르렀다. 이 기간동안의 평균 약제 흡수량은 (A)는  $0.15 \pm 0.59 \text{mg/kg}$ , (B)는  $0.48 \pm 0.89 \text{mg/kg}$ , (C)는  $0.62 \pm 0.63 \text{mg/kg}$ 을 나타냈다.

뿌리의 경우 줄기와 마찬가지로 3일부터 약제의 흡수가 꾸준히 증가하여 42일에 가서 최고치에 이르렀다. 이 기간동안의 평균 약제 흡수량은 (A)는  $0.79 \pm 0.59 \text{mg/kg}$ , (B)는  $1.09 \pm 0.89 \text{mg/kg}$ , (C)는  $2.11 \pm 1.63 \text{mg/kg}$ 이 나타났다.

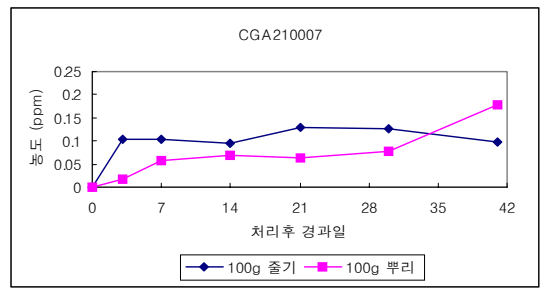
이상과 같이 Acibenzola-S-methyl의 경우 줄기보다 뿌리에 더 많은 양이 잔류하는 것으로 나타났다.



(A) 25g 처리



(B) 50g 처리



(C) 100g 처리

그림 3-16 묘판 처리구에서의 CGA210007의 식물체 흡수량

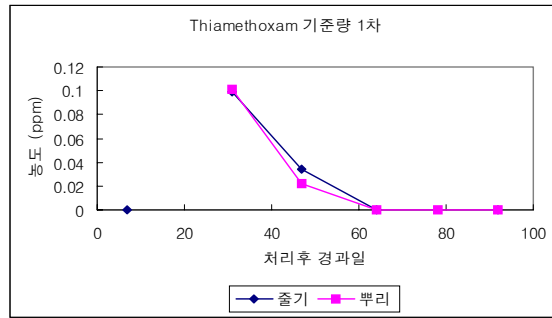
줄기는 약제 처리 후 3일부터 CGA210007이 급격히 증가하였다. 그리고 약제의 흡수와 유지가 어느 정도 일정수준으로 유지하였다. 처리 후 3~41일까지 (A)의 경우는 평균  $0.13\pm 0.04\text{mg/kg}$ , (B)는  $0.14\pm 0.05\text{mg/kg}$ , (C)는  $0.11\pm 0.01$ 를 유지하였다.

뿌리도 줄기와 같이 3일 후부터 꾸준히 증가하여 일정한 농도를 유지하여 41일 후에 최고치를 기록하였다. 처리 후 3~41일까지 (A)의 경우에는 평균  $0.08\pm 0.05\text{mg/kg}$ , (B)는  $0.07\pm 0.03\text{mg/kg}$ , (C)는  $0.08\pm 0.05$ 를 유지하였다.

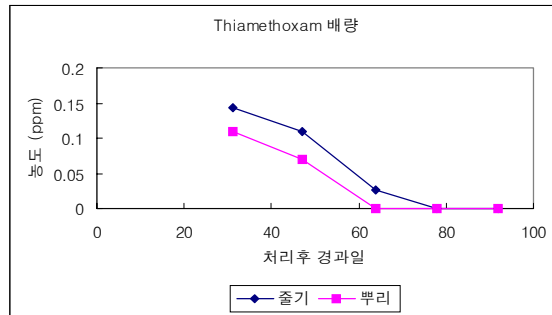
이상과 같이 줄기에서의 농도가 뿌리보다 다소 높았다. 하지만 줄기, 뿌리 모두에서 약제 처리량을 증가시킨다고 해서 전환량이 크게 증가하는 경향은 나타나지 않았다.

2) 필드 실험결과

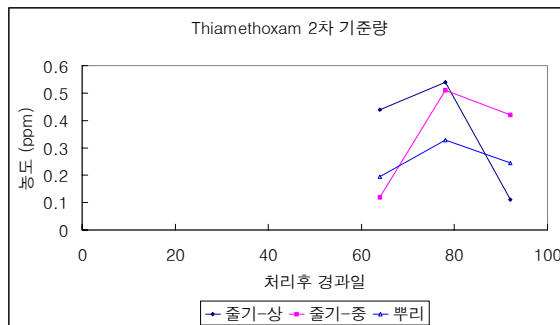
3개의 처리구에 1차 기준량(25g), 1차 배량(50g), 2차기준량(25g+30g)의 입제를 처리하여 Thiamethoxam과 Acibenzola-S-methyl과 그 대사산물(CGA210007)의 용출량 알아보았다.



(A) 기준량 1차



(B) 기준량 1차 배량



(C) 기준량 2차

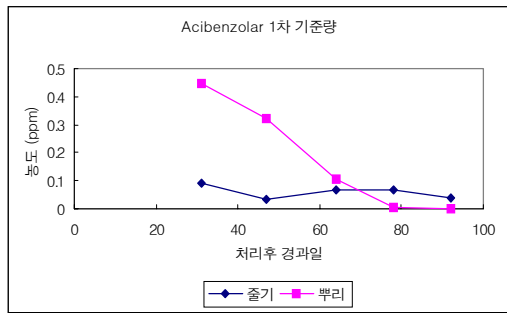
그림 3-17 필드 처리구에서의 Thiamethoxam의 식물체 흡수량

(A)의 경우 약제 처리 후 41일 후에는 뿌리와 줄기 모두에서 0.1mg/kg이 나타났으나 47일후에는 각 0.03, 0.02로 급격히 줄었으며 64일 이후에는 검출되지 않았다.

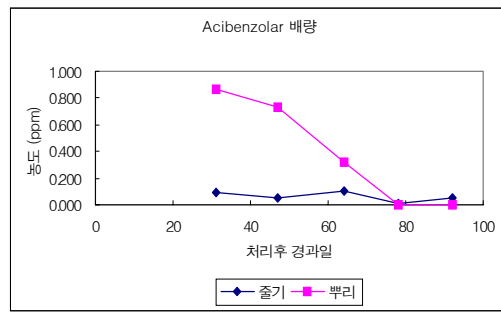
(B)의 경우는 (A)보다 다소 많은 양이 검출되었으며 줄기의 경우는 65일후에 0.03mg/kg이 검출되어 배량이 조금 더 오랜 시간 약제가 유지됨을 알 수 있었다. 또한 약제처리후 31~64일후의 평균은 줄기가 0.09±0.06, 뿌리가 0.06±0.06으로 줄기에서 더 많이 검출 되었다..

(C)의 경우 약제를 중간에 한 번 더 처리한 경우로서 다른 (A), (B)의 경우보다 많은 양이 검출되었다. 평균 약제농도를 살펴보면 줄기-상은 0.36±0.22mg/kg, 줄기-중은 0.35±0.21mg/kg, 뿌리는 0.26±0.07mg/kg을 나타냈으며 줄기보다 뿌리에 잔류되는 양이 적었다.

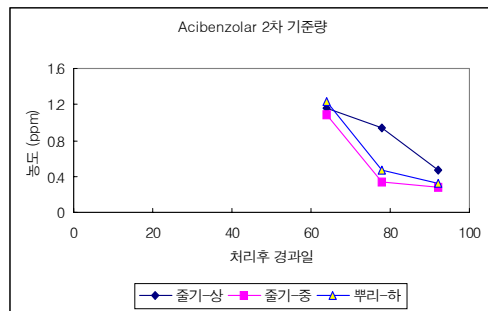
이로서 (A)의 경우 줄기와 뿌리에서 비슷한 농도를 보이거나 (B), (C)에서는 비록 처리 후 경과일이 다르지만 묘판실험(25g)의 결과 중 줄기가 뿌리보다 많이 잔류한다는 면에서는 유사하다고 할 수 있다.



(A) 기준량 1차



(B) 기준량 1차 배량

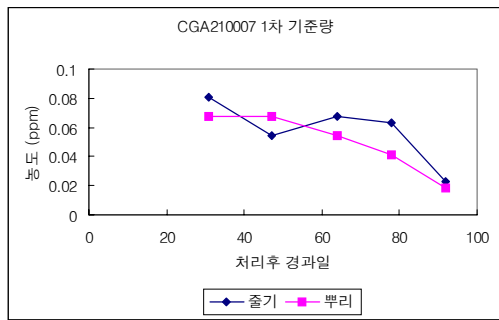


(C) 기준량 2차

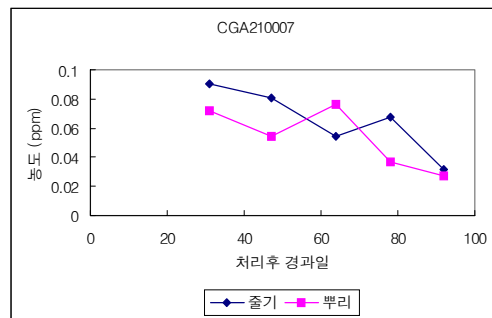
그림 3-18 포장 처리구에서의 Acibenzola-S-methyl의 식물체 흡수량

(A)의 경우 줄기에서 약제 처리 후 31~92일 사이의 잔류량이 평균  $0.06 \pm 0.02$ 으로 비슷하였다. 하지만 뿌리의 경우 31일 후에  $0.40 \text{mg/kg}$ 에서 서서히 감소하여 92일 후에는 검출되지 않았다. (B)의 경우에서도 줄기에서는 약제처리 후 31~92일 사이의 잔류량이 평균  $0.06 \pm 0.04$ 으로 비슷하였고 뿌리의 경우 31일 후에  $0.80 \text{mg/kg}$ 에서 92일 후에는 검출되지 않았다. (A), (B)의 결과 중 줄기에서의 잔류량은 비슷하였고 뿌리에서만 기준량 배량이(평균  $0.383 \text{mg/kg}$ ) 기준량 1차(평균  $0.175 \text{mg/kg}$ )보다 다소 많이 검출되었다.

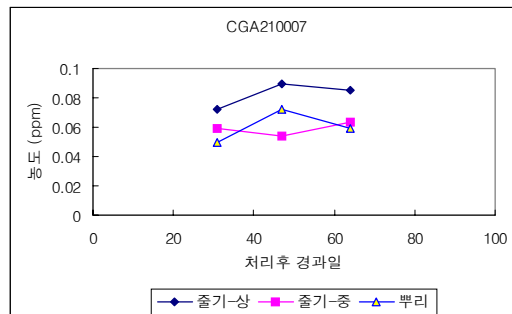
(C)의 경우 약제를 중간에 한 번 더 처리한 경우로서 다른 (A), (B)의 경우보다 많은 양이 검출되었다. 평균 약제농도를 살펴보면 줄기-상은  $0.86 \pm 0.36 \text{mg/kg}$ , 줄기-중은  $0.57 \pm 0.45 \text{mg/kg}$ , 뿌리는  $0.68 \pm 0.49 \text{mg/kg}$ 을 나타냈으며 처음에 증가하였으나 점차 감소하는 경향이 보였다.



(A) 기준량 1차



(B) 기준량 1차 배량



(C) 기준량 2차

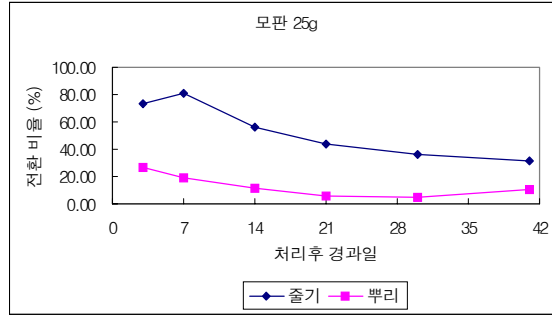
그림 3-19 포장 처리구에서의 CGA210007의 식물체 흡수량



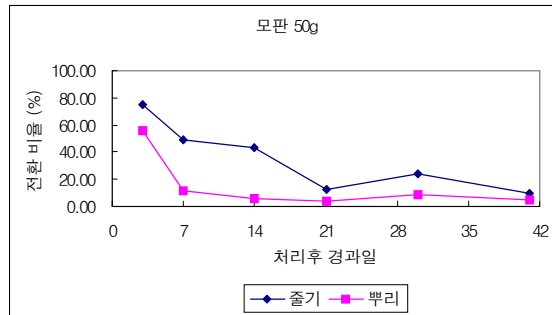
(A)의 경우 줄기에서 약제 처리 후 31~92일 사이의 잔류량이 평균  $0.06 \pm 0.02$ 으로 처음에 증가하였다가 점차 감소하는 경향을 보였다. 그리고 뿌리도 31~92일 사이의 잔류량이 평균  $0.09 \pm 0.06$ 으로 처음에 증가하였다가 점차 감소하는 경향을 보였다. (B)의 경우에도 (A)와 마찬가지로 처음에 증가하였다가 점차 감소하는 경향을 보였다. (C)의 경우 약제를 중간에 한 번 더 처리한 경우로서 다른 (A), (B)의 경우보다 많은 양이 검출되었다. 평균 약제농도를 살펴보면 줄기-상은  $0.08 \pm 0.01 \text{mg/kg}$ , 줄기-중은  $0.06 \pm 0.00 \text{mg/kg}$ , 뿌리는  $0.06 \pm 0.01 \text{mg/kg}$ 을 나타냈으며 비슷한 수준으로 농도가 유지되는 경향을 보였다.

3) 고찰

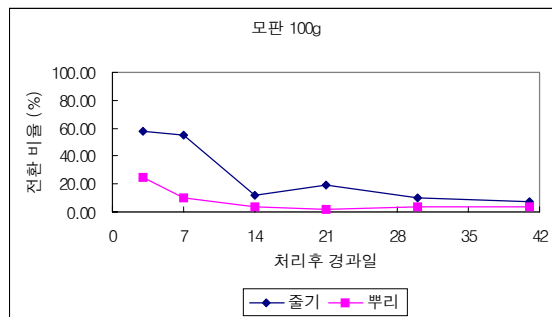
약제를 묘판과 포장에 처리하였을 경우 전체 흡수량에서 전환량의 비율을 알아 보았다.



(A) 25g 처리



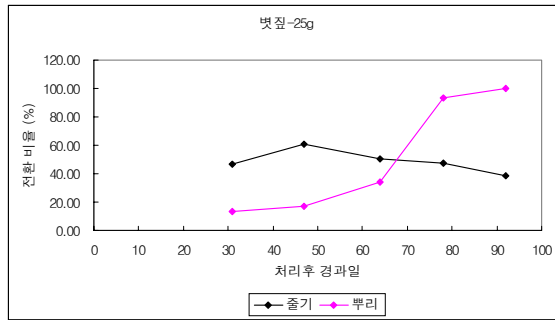
(B) 50g 처리



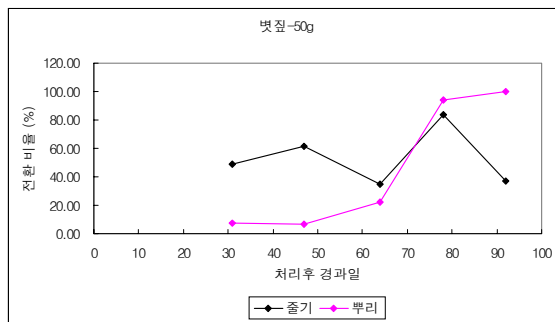
(C) 100g 처리

그림 3-20 묘판 처리구에서 대사산물로의 전환 비율

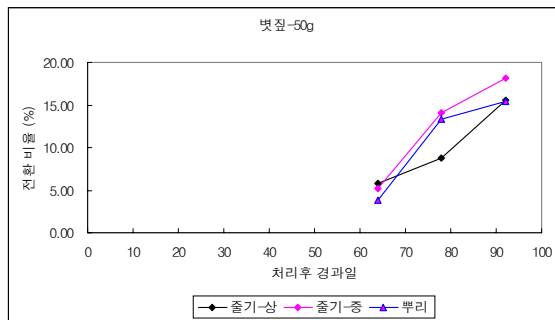
묘판에 처리한 결과에서의 전환비율을 보면 위의 그림 (A), (B), (C) 모두에서 처음에 전환률이 증가하였다가 감소하는 경향이 나타남을 알 수 있다. 이는 그림 3-15와 그림 3-16에서 같이 Acibenzola-S-methyl는 시간이 흐름에 따라 점차 흡수량이 증가하는 반면에 CGA210007의 전환량이 일정수준 유지됨에 따라 전환률이 떨어진 것으로 판단된다. 그리고 (A), (B), (C) 모두에서 줄기의 경우 처리 후 14일 후부터 뿌리는 7일 후부터 비교적 일정한 수준의 농도를 나타냈다.



(A) 기준량 1차



(B) 기준량 1차 배량



(C) 기준량 2차

그림 3-21 포장 처리구에서 대사산물로의 전환 비율

묘판에서 처리한 결과에서 보면 (A)의 경우 줄기는 평균  $48.81 \pm 0.02\%$ 으로 시간 경과 후에도 비슷한 전환률을 보였다. 뿌리는  $0.09 \pm 0.06\%$ 으로 전환률이 점차 증가하는 경향을 보였다. (B)의 겨우도 (A)와 마찬가지로 줄기는 평균  $53.17 \pm 20.06\%$ 으로 시간 경과 후에도 비슷한 전환률을 보였다. 뿌리는  $46.15 \pm 46.87$ 으로 전환률이 점차 증가하는 경향을 보였다. (C)의 경우도 처음보다 시간이 흐를수록 전환률이 증가하는 경향을 보였다. 평균 전환률은 줄기-상에서  $10.04 \pm 4.99\%$ , 줄기-중에서  $12.44 \pm 6.22$ , 뿌리에서  $10.87 \pm 6.15$  이었다.

이상과 같이 처리후 경과 일이 지날수록 대사산물의 전환률이 증가한 것은 수도작물의 성장과 Acibenzola-S-methyl의 분해와 식물체내 대사산물의 안정한 흡수량에 근거한다.

### 제 3절 방출조절 복합제제의 약해 및 방제효과에 관한 연구

#### 1. 포트에서의 복합제제의 약해에 관한 연구

일품과 동진 벼품종에 대하여 개발제제별로 이묘 당일 묘판 당 50g을 살포하여 약해실험을 실시하였다. 비교예로는 무처리벼와 PVA를 이용한 9겹 코팅제제로 하였고, 또한 이묘 당일 묘판 당 100g을 살포한 제제에 대해 약해를 비교하였다. 묘판 당 100g을 살포한 경우 50g을 살포한 경우에 비하여 전체적으로 벼의 성장속도가 낮은 것으로 나타났고, 50g을 살포한 경우 제형 작업 중에 가공성을 부여하기 위한 첨가제의 양이 다량 포함되거나, 생분해성 바인더의 양이 적을 때에 성장속도가 낮은 것으로 나타났다. 전체적으로 무처리한 벼의 성장속도와 비교하였을 때 약해 측면에서 아주 약해가 적은 것으로 나타났다.

#### 가. 포트에서의 약해 실험

살충제로 이용되는 Thiamethoxam은 작물체내 2-3주, 토양에서는 약 2개월 정도의 지속기간을 가진 약제로 다른 약제에 비하여 다소 약효지속기간이 긴 특성이 있고, 살균제로 이용되는 Acibenzola-S-methyl은 제형에 있어서 긴 방출속도를 이용해

한가지 제형에 두 가지 약제로 살충제와 살균제를 적용하면 약제의 반감기와 약제의 약효 방출시간이 서로 다르기 때문에 한번 살포로 살충과 살균효과를 기대할 수 있으나 일반적으로 약해의 우려가 있다. 따라서 본과제에서는 일품과 동진의 두가지 벼품종에 대하여 개발제형별로 약해실험을 실시하였다. 이묘전 시용을 목적으로 제형별 제제와 PVA코팅된 일본개발 제제를 묘판 당 50g 과 100g으로 나누어 실시하였다.

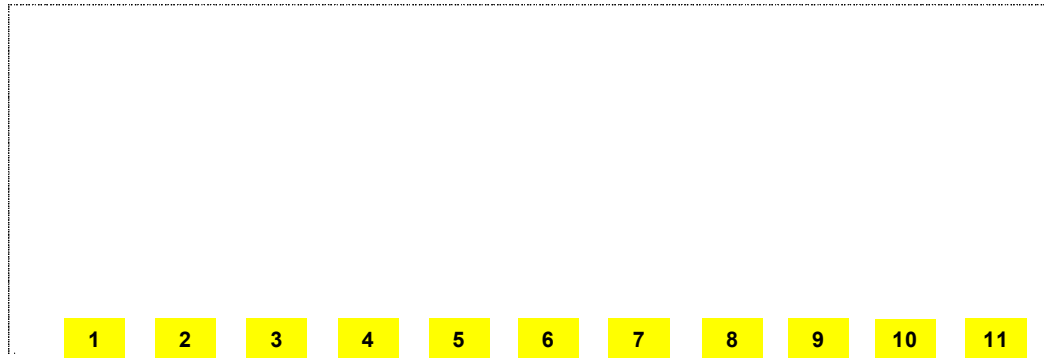


그림 3-22 제재별 벼의 생육상태를 비교한 약해실험 사진

1. 무처리
2. Thia+Aciben 복합제제 (본제형, 시용량 50g/box )
3. Thia+Aciben 복합제제 (본제형, 시용량 100g/box)
4. Thia+Aciben 복합제제 (수지다량, 시용량 50g/box )
5. Thia+Aciben 복합제제 (수지다량, 시용량 100g/box)
6. Thia+Aciben 복합제제 (수지다량, 시용량 50g/box )
7. Thia+Aciben 복합제제 (수지다량, 시용량 100g/box)
8. Thia+Aciben 복합제제 (PEG 첨가제형, 시용량 50g/box )
9. Thia+Aciben 복합제제 (PEG 첨가제형, 시용량 100g/box)
10. Aciben 단일제제(PVA코팅, Japan, 시용량 50g/box )
11. Aciben 단일제제 (PVA코팅, Japan, 시용량 100g/box)

#### 나. 포트에서의 약해 실험 결과

묘판 당 100g을 살포한 경우 50g을 살포한 경우에 비하여 전체적으로 벼의 성장속도가 낮은 것으로 나타났고, 50g을 살포한 경우 제형 작업 중에 가공성을 부여하기 위해 PEG(polyethylene glycole)를 첨가한 제제에서 성장속도가 낮은 것으로 나타났다. PEG를 적용한 제형의 경우 PEG자체의 물용해도에 근거해 약제가 일시에 방출됨으로써 작물의 성장속도에 영향을 준 것으로 해석되나, 전체적으로 무처리한 벼의 성장속도와 비교하였을 때 약해 측면에서 아주 약해가 적은 것으로 판단되었다. 아래에 개발/외국제제의 약해실험 결과를 나타내었다.

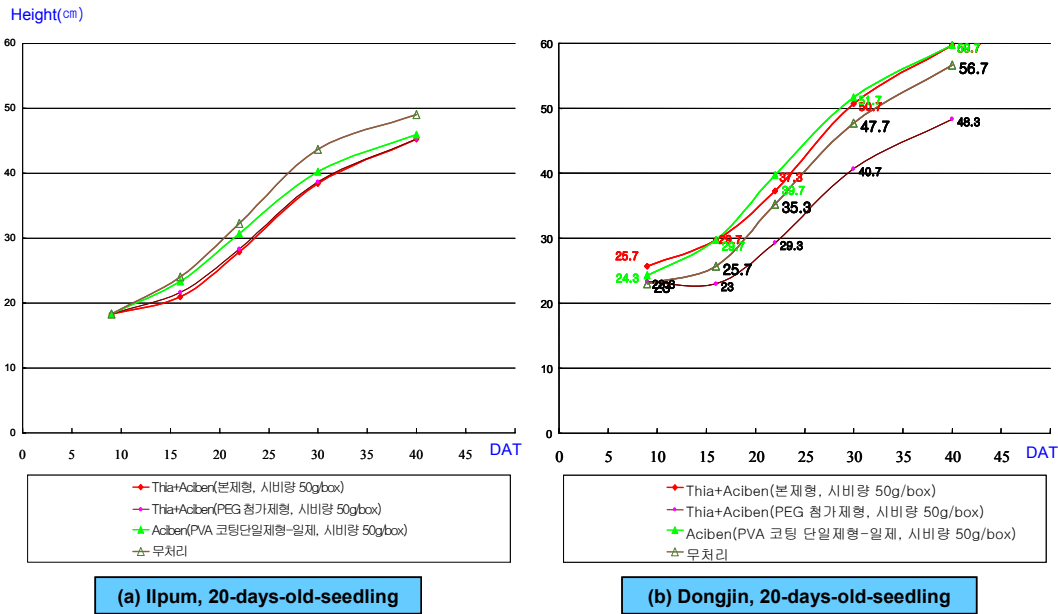


그림 3-473 벼품종별(a:일품, b:동진) 복합제재의 사용에 따른 생육상태 중심의 약해 실험 결과.

## 2. 필드실험에서의 복합제재의 방제 및 약해에 관한 연구

본과제의 개발 복합제재의 벼작물에 대한 약효와 약해를 검증하기 위해 묘판에 복합제재를 사용하여 이양후 벼물바구미와 잎도열병 방제에 대한 약효실험을 실시하였다.

### 가. 제재개발 단계의 포장에서의 방제효과 실험

벼물바구미 방제의 경우 약제(Thiamethoxam)의 초기방출에 근거해 완벽한 방충성능을 발현하였고, 잎도열병의 경우 사용 후 10일, 40일, 50일로 나누어 방제효과를 조사하였다. 이때 비교대상으로는 벼물바구미와 잎도열병 동시방제를 목적으로 시판되고 있는 기존제품을 채택하였다. 복합제재의 사용량은 묘판 당 50g으로 하였으며, 벼품종은 일품으로 하였다.

Bion+Actara/Leaf blast/Rice

Crop:Rice(Ipum)

BBCH:13

Site:Chinchon

Application:May.15

Object:Effect of Bion+Actara 2+0.8 GR against leaf blast on rice by seedling box treatment

Trial method:

- Transplanting ; May. 16
- Topdressing at tillering stage ; 19kg/10a
- Early infestation ; Jul.03
- Evaluation ; Jul.05, Jul.16, Jul.26
- Field condition ; Natural infestation

Result:Bion+Actara GR > Competitor

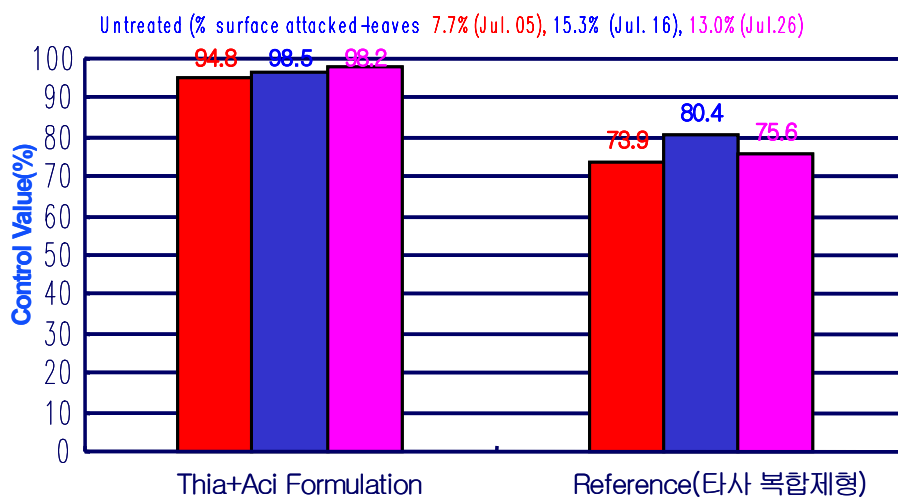


그림 3-24 시용량을 19kg/10a으로하여 10일묘에서의 잎도열병 방제효과.

Bion+Actara /Leaf blast/Rice

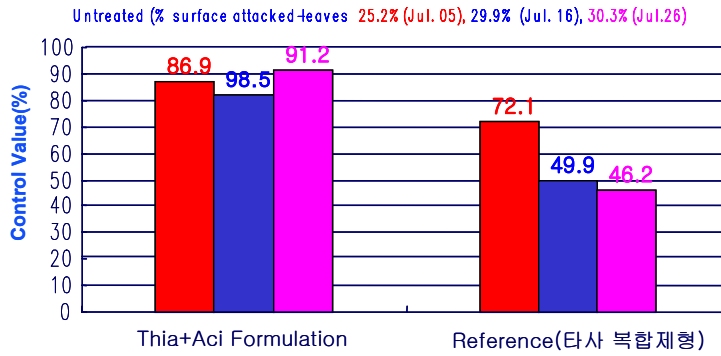
Crop:Rice (Ipum)

BBCH: 13

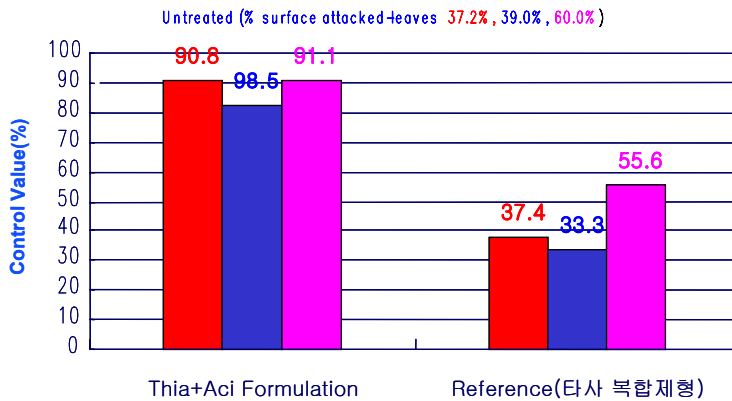
Site:Chinchon

Application:May. 08

Object:Effect of Bion+Actara 2+0.8 GR against leaf blast on rice by seedling box treatment



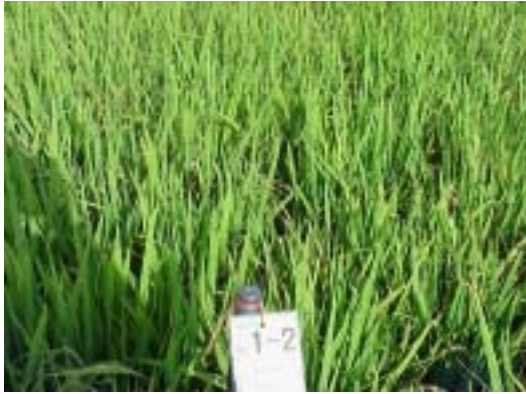
(a) 10-days-old seedling



(b) 40-days-old seedling

그림 3-25 시용량을 38kg/10a으로 실시한 10일묘(a)와 40일묘(b)에서의 잎도열병 방제효과.





무처리

복합제재 시비

그림 3-26 방출조절형 살충(Thiamethoxam 0.8%)·살균(Acibenzola-S-methyl 2%) 복합제재의 사용에 따른 벼의 잎도열병 방제효과 사진.

시용 10일 묘, 40일 묘와 50일 묘에서 유사한 약효를 보였으며, 기존제품이 50%정도의 방제효과에 비하여 아주 뛰어난 약효를 나타내었다. 또한 발병도(disease severity)에 영향을 받지 않고 뛰어난 약효를 나타내는 것으로 나타났다. 10일, 40일 및 50일의 조사시에 90%이상의 잎도열병 방제효과를 나타내었다.

시용량을 38kg/10a으로하여 10일묘와 40일 묘에서의 약효실험결과를 윗 그림3-25에 나타내었다. 또한 시용량을 19kg/10a으로하여 10일묘에서의 약효실험결과도 윗 그림3-26에 나타내었다

나. 포장실험에서의 복합제재의 Acibenzola-S-methyl(Bion)의 약해 및 방제효과 실험

벼 잎도열병에 대한 Bion+Actar 복합제형의 벼 잎도열병의 약제방제 효과 및 약해실험

#### 1) 시험목적

육묘상 처리에 의한 벼 잎도열병에 대한 약해 및 방제효과를 구명하기 위하여 포장시험을 실시 하였다.

2) 시험방법

가) 대상병해 : 잎도열병 (Magnaporthe grisea), 이묘시의 물바구미는 완전방제 확인

나) 시험작물 및 장소 : 벼 (일품), 충북 진천

다) 처리내용

시 험 약 제	주성분 함량 (%)	약 효 기 험		약 해 시 험	
		희석배수 및 사용량	처리시기 및 방법	기준량	배 량
Bion+Actara GR	2.8 (2+0.8)	50g/box	이앙 당일 육묘상 처리	50g/box	100g/box
대조약제 (타사복합제형)	7.1 (3.6+3.5)	50g/box	이앙 당일 육묘상 처리	-	-
무처리	-	-	-	-	-

라) 경종개요

5월 5일에 파종하여 15일 자란 묘를 5월 20일에 정식 하였고, 그 외는 농가 관행재배에 준하여 행함

마) 시험구 배치 및 면적

구 분	처리수	반복수	총구수	구당면적	소요면적	총소요면적
약 효	3	3	9	10 m <sup>2</sup>	90 m <sup>2</sup>	135 m <sup>2</sup>
약 해	3	3	9	5 m <sup>2</sup>	45 m <sup>2</sup>	

바) 약제 살포 전후 기상상황

약효, 약해에 영향을 미칠만한 기상변화는 없었음

3) 조사방법

구 분	조사항목	조사횟수	조 사 방 법
약효시험	병반면적을	1~3회	구당 30주에 대한 병반면적을 조사
약해시험	약해유무	3회	경엽의 약해유무 달관조사

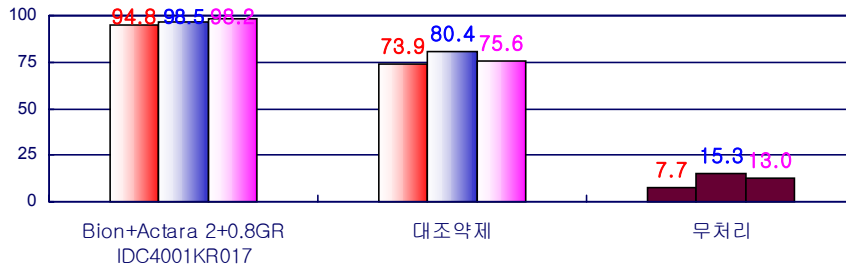
4) 실험결과 및 고찰

가) 약효시험

시험약제는 대조약제보다 탁월한 약효를 보였고, 시험약제는 90% 이상의 방제효과를 나타내어 실용성이 높은 것으로 나타났다. 또한 2년 동안의 방제효과 면에서도 제현성있는 방제효과를 나타내었고, 10일 묘뿐만이 아니라 40일 묘에서는 타사의 복합제형보다도 탁월한 잎 도열병 방제효과를 나타내었다.

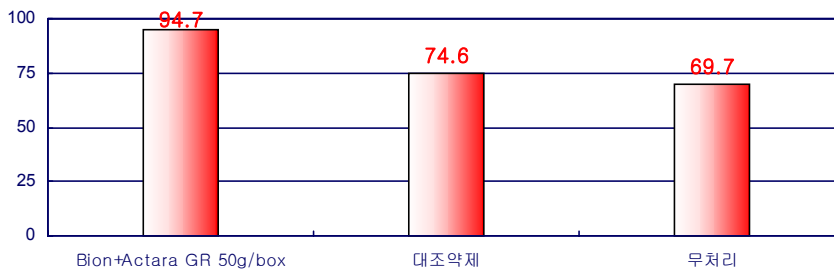
2001년 벼 잎 도열병에 대한 10일 묘에서의 약제방제 효과 (7/5, 7/16, 7/26에 조사)

-초기 발병이 7월 초로 자연적으로 발병됨



2002년 벼 잎 도열병에 대한 10일 묘에서의 약제방제 효과 (7/9에 조사)

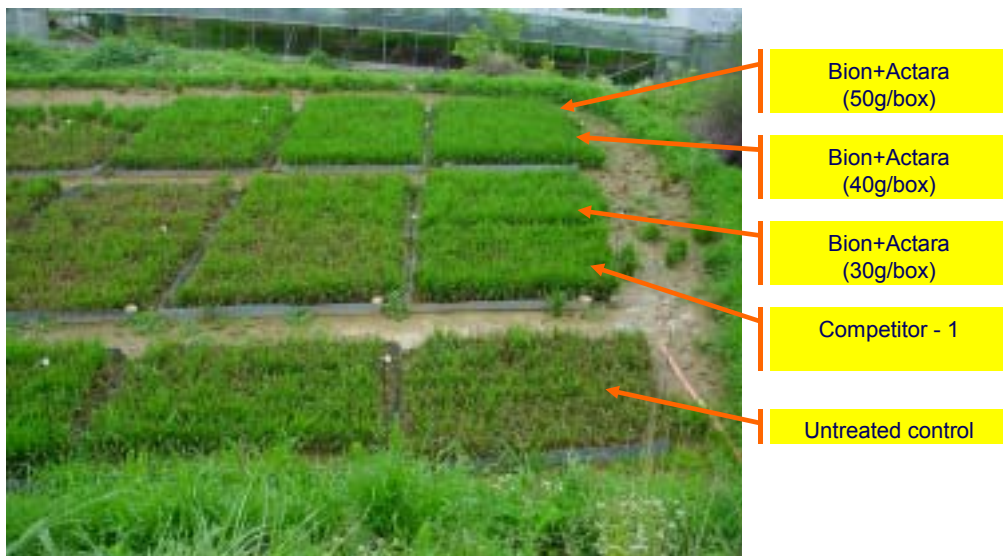
-초기 발병이 6월 하순으로 자연적으로 발병됨



나) 약해시험(약제처리 후 7, 14, 28일차 조사)

시험약제는 포장실험에서의 기준량, 배량에서 경엽의 약해가 관찰되지 않았음.

시험약제	시험작물	약해정도 (0 - 5)		비고
		기준량	배량	
Bion+Actara	벼 (일품)	0	0	약해없음



Rice / Leaf blast by seedling box treatment

5) 부록 : 사진

○ 묘 준비



묘판



상토매트



상토매트치상



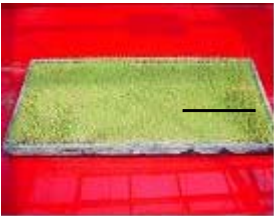
파종



파종도니 묘판상자



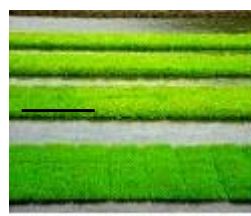
묘판상자 흙덮기



4일된 묘



34일된묘



못자리

○ 약제처리



○ 포장 조성 및 전경



정식 및 약제 혼입 방지를 위한 블록작업



포장 전경

다. 포장실험에서의 복합제제의 Thiamethoxam(Actara)의 방제효과 및 약효 실험

벼물바구미(*lissorhoptrus oryzophilus*)와 벼갈따구(*chironomus oryzae*)에 대한 Bion+Actar 복합제형의 방제효과 및 약효 실험

1) 벼물바구미(Rice Water Weevil, RWW, *lissorhoptrus oryzophilus*)에 대한 방제효과 및 약효 실험

가) 실험조건

- Target crop: TP rice (KwangAn-Byu)
- Target pest: Rice water weevil (*lissorhoptrus oryzophilus*)
- Seeding date: 3rd, May 2002
- Transplanting date: 15th, May 2002
- Application date: 15th, May 2002
- Trial site: Chinchon Station
- Assessment: - Leaf damaged by RWW adult  
- Number of larva and pupa

나) 처리조건

Tr. No.	Treatment (seeding box)	Formulation	g FP/Box	Remarks
1	Untreated	-	-	
2	Actar+Bion (TMX/ASM)	GR 0.8+2 (유묘상 처리)	50	SB Application Watering
3	Competitor - 1	GR 3.6+0.5	50	"
4	Competitor - 2	GR 1	50	"
5	Competitor - 3	GR 3	100	Official standard

다) 포장실험에서 복합제제인 Thiamethoxam(Actara) 방제효과 및 약효 시험 결과

1. 벼에 대한 약효 시험

벼에 복합제제인 Thiamethoxam(Actara)의 사용 후 15일, 30일 경과 후 무처리구, 처리구, 대조구 등의 각 900 벼 잎 조사 관찰 하였다. 그 결과 무 처리구에서는 현저하게 15일, 30일에서 큰 피해를 받았으며, 처리구 및 대조구에서는 벼 잎에서 피해를 받지않아 큰 약효를 보이고 있다. 그림 3-27은 사용 후 15일, 30일 후의 벼 잎에 대한 약효 시험 결과를 나타내었다.

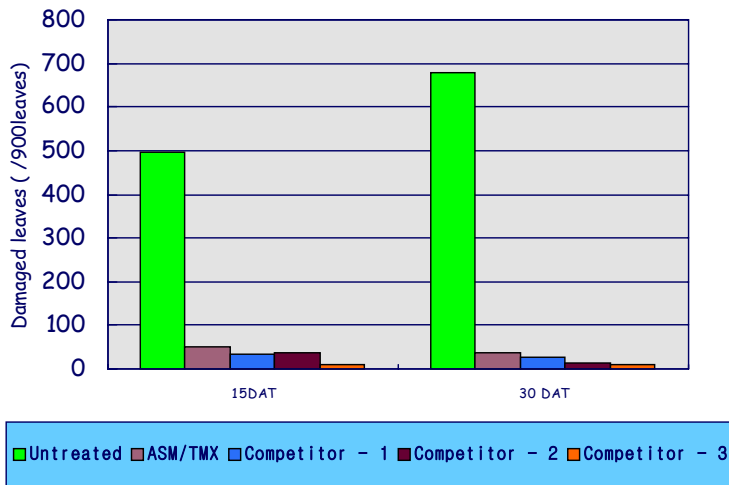


그림 3-27 15일 벼와 30일 벼에서의 약해시험결과

2. 물바구미의 유충과 번데기의 방제 효과 시험

시험 포장에 Thiamethoxam(Actara)를 사용 후 49일후 각 처리구의 5골에서 벼



물바구미 유충과 번데기의 수를 조사한 결과 무처리구에서는 물바구미 유충이 약 340여마리, 번데기 약 40여마리가 발견되었다. 그러나 처리구 및 대조구에서는 큰 방제효과가 있음을 시험 결과 나타냈다. 그림 3-28는 시용 후 49일 후에 벼 물바구미 유충과 번데기의 수의 조사결과를 나타내었다.

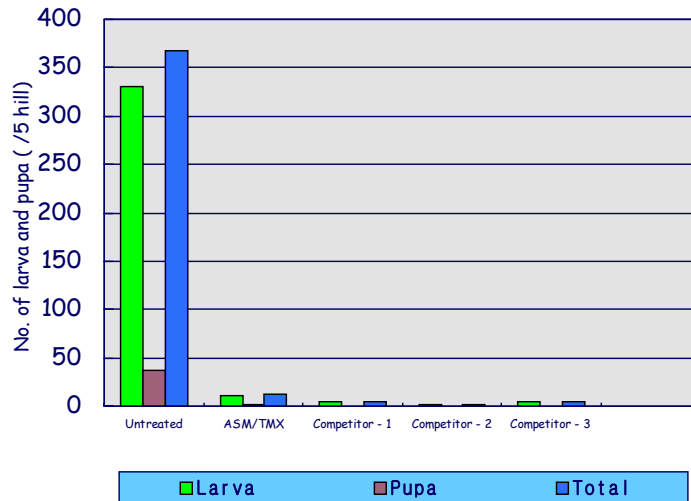


그림 3-28 49일 벼에서의 물바구미 유충(Larva)과 번데기(Pupa)의 수

### 3. 처리 시용 방법에 따른 살충효과

현재사용중인 물바구미의 방제를 위하여 사용하는 농약의 시용방법은 통상 이묘 후에 살포하도록 되어 있으나 TMX/ASM의 경우 묘판에 살포하여 노동력 절감을 꾀하고자 하므로 이앙과 동시에 살포하도록 기존의 방법과는 달리 하였다.

그림 3-29는 물바구미 방제를 위하여 통상 처리하는 세가지 대조구와 비교를 하였다. 그림 3-29에서와 같이 기존의 시용방법과 비교하여도 물바구미의 방제효과는 큰 차이를 보이고 있지는 않다.

본 연구과제에서 개발한 TMX/ASM의 경우 물바구미에 대한 방제효과는 기존의 약제와 큰 차이가 없었다. 그러나 시용방법이 묘판에 직접처리 함으로써 노동력의 절감 효과를 가져왔다.

또한, Thiamethoxam(Actara)의 함량으로서 TMX/ASM의 합제의 경우 3처리구보다 Thiamethoxam(Actara)함량이 0.8%로 소량이지만, 약제의 방제효과는 3.6%, 3%, 1%의 다른 처리구와 큰 차이가 없었다.

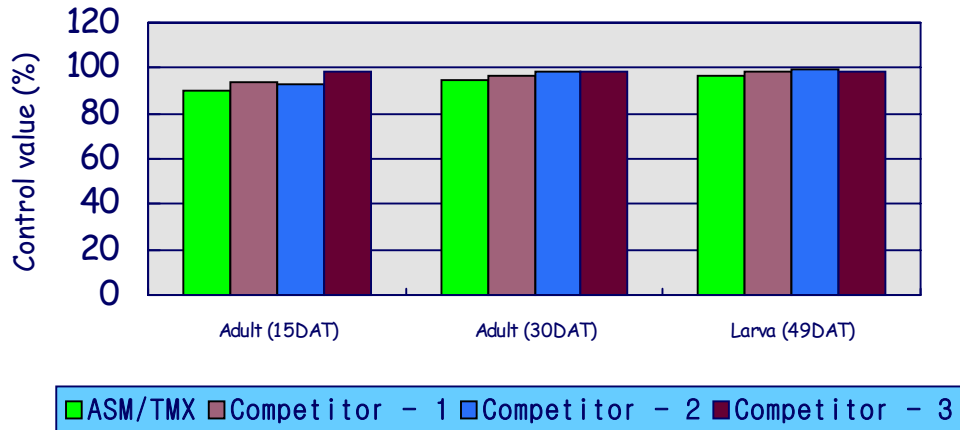


그림 3-29 약해실험 및 살충효과 그래프

TMX/ASM	1/0.4	90.1	94.7	96.7
Competitor - 1	1.8/0.25	93.4	96.1	98.8
Competitor - 2	0.5	92.4	98.1	99.7
Competitor - 3	3	98.0	98.6	98.8
UNT	-	497	679	368

LEGEND :

TESTED RATES	POOR	Marginal	BEST
--------------	------	----------	------

그림 3-30 약해실험 및 살충효과 종합

라) 약해 및 살충효과 고찰

벼 물바구미에 대한 방제효과는 매우 좋은 효과를 나타내며 물 바구미 유충과 번데기의 살충효과도 있는 것으로 사료된다.

본 과제에 사용된 합제의 벼 물 바구미에 대한 육묘상 처리는 벼 물 바구미의 살충효과와 노동력 절감의 효과를 가져온다.

2) 벼갈따구(Rice midge, *chironomus oryzae*)에 대한 방제효과

가) 실험조건

- Target crop: DSWS (DeaAn-Seosan, KwangAn-Station)
- Target pest: Rice midge (*Chironomus oryzae*)
- Seeding date: 14th, May 2002 (Seosan), 8th, May 2002 (Station)
- Trial site: Station and Seosan, Chungnam
- Assessment: Number of Rice midge larva  
% of standing

나) 처리조건

Tr. No.	Treatment	Formulation	g FP/Box	Remarks
1	Untreated	-	-	
2	Actar+Bion (TMX/ASM)	GR 0.8/2 (육묘상 처리)	50	In-to water(0 DAS) Watering
3	Competitor - 1	GR 1	50	"
4	Competitor - 2	GR 1	50	"
5	Competitor - 3	GR 4	50	In-to water(1 DBS)

다) 벼 갈따구에 대한 방제효과 시험

1) 방제효과 시험

Thiamethoxam(Actar)의 벼 갈따구의 방제효과를 보면 서산과 진천의 두 곳에서 같은 효과를 나타내고 있다. 그림3-31, 32에서와 같이 다른 대조구의 경우보다 살충 효과는 떨어진다. 이것은 원제의 비율이 다른 대조구보다 적은 비율이므로 효과는 떨어지는 경향이 있다. 하지만, 육묘상 처리로서 벼 갈따구의 방제효과는 노동력 절감 효과가 매우 크다

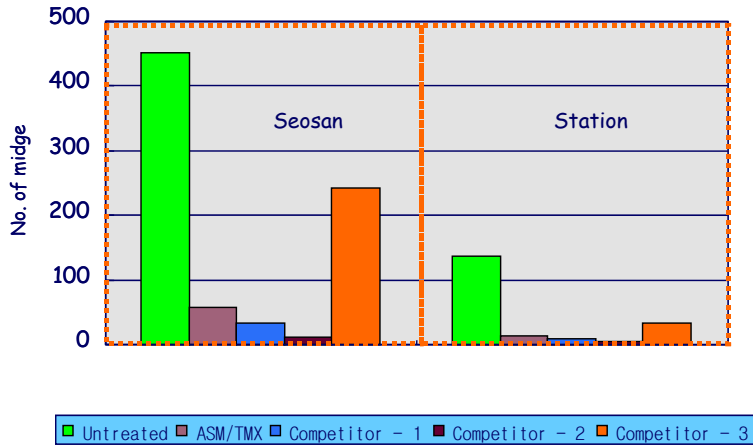


그림 3-31 충남 서산과 진천에서의 15일 벼의 벼갈따구의 수

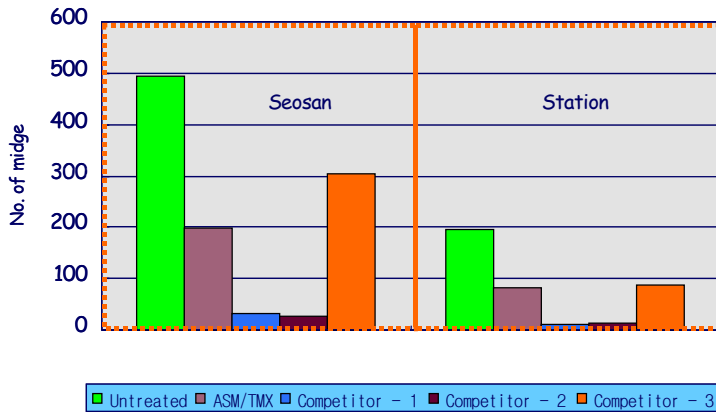


그림 3-32 충남 서산과 진천에서의 30일 벼의 벼갈따구의 수

2) 벼의 성장

시험 약제의 약해 유무를 판단을 위해 벼의 성장을 관찰 하였다. 그림 3-33과 같이 대조구 및 TMX/ASM합제의 시험 포장의 벼 성장을 보면 벼의 성장이 매우 양호하므로 약제에 의한 약해는 없는 것으로 판단할수 있다.

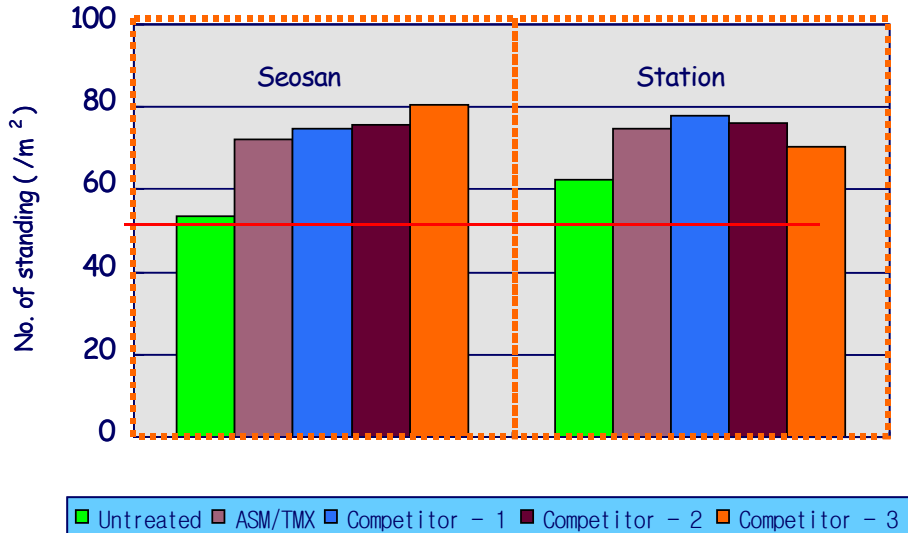


그림 3-33 충남 서산과 진천에서의 30일 벼의 성장속도

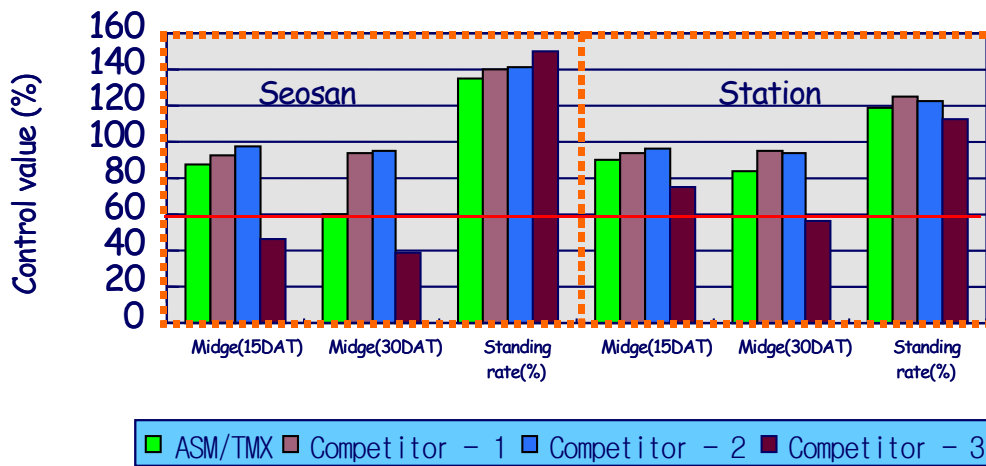


그림 3-34 충남 서산과 진천에서의 약해실험 및 살충효과 그래프

PRODUCTS	RATES	No. of midge		Standing rate
	gai/box	15 DAT	30 DAT	30 DAT
TMX/ASM	1/0.4	88.8	71.9	126.6
Competitor - 1	0.5	93.3	94.3	132.1
Competitor - 2	0.5	97.1	94.1	131.7
Competitor - 3	0.2	60.7	47.4	131.2
UNT	-	293.5	345.5	100.0

**LEGEND :**

TESTED RATES	POOR	Marginal	BEST
--------------	------	----------	------

그림 3-35 약해실험 및 살충효과 종합

라) 약해 및 살충실험 결과

본 과제에 사용된 TMX/ASM 합제의 벼 갈따구에 대한 방제 효과가 있으며, 육묘상 처리를 함으로써 벼 갈따구 방제효과와 기존의 농약과는 다른 시용 방법으로 노동력 절감 효과가 있다고 사료된다.

3) 포장전경



## 제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

수도작물의 육묘상처리용 방출조절형 복합제제 개발의 연구를 생분해성 수지합성 및 수지 제형기술 연구, 약제의 안정 및 안전성에 관한 연구, 약제의 제형 및 특성에 관한 연구로 나누어 진행하였다.

### 제 1 절 연구목표 달성도

#### 1. 생분해성 수지합성 및 수지 제형기술 연구

- 제형 제조과정 및 제형별 특성규명
  - 제조과정에서의 제조공정, 형태에 따른 특성 규명
  - 제형가공에 따른 수지와 농약의 특성을 분석
- 적정수지 및 제형 선정
  - 적정 수지(2~3가지)의 pilot 생산(50kg 규모)
  - 적정제형(2~3가지)의 생산라인 적용
- 농약 및 제형의 분해특성 규명
  - 논토양 추출액 시험에 의한 수지분해에 따른 제형별 플라스크 내에서의 약물방출 속도조사
- 제제의 경제성분석
  - 농약제형의 수지원료 중심의 경제성 검토

#### 2. 약제의 안정 및 안전성에 관한 연구

- 제형의 수중 용출성 조사
  - 제형별 · 농약 혼입률별 수중 용출성 분석
- 제형의 보관 안정성
  - 농약제제의 보관조건에 따른 안정성을 시간별로 분석비교

- 실내시험 중 농약의 잔류특성 규명
  - 수도용 포트시험에서의 농약방출속도와 잔류량 조사
- 약제의 방제효과
  - 실내포트 시험에서 제형별·농약혼입률별로 논토양에서의 살균, 살충효과 규명

### 3. 약제의 제형 및 특성에 관한 연구

- 약제의 방제효과
  - 제형별로 논에서의 살균, 살충효과 규명
  - 벼잎도열병 및 물바구미 혼합농약제형의 방제효과 및 작물실험
- 농약제재의 양산시설 및 체계 준비
  - 농약제형의 대량 생산체계 조사
- 제재의 경제성분석
  - 농약제형의 완제품 중심의 경제성 검토

## 제 2 절 관련분야의 기여도

### 1. 기술적 측면

- 생분해성 수지를 이용한 농약 방출조절형 제형을 개발함으로써 그 동안 농약의 무분별한 남용으로 인한 인축독성, 환경오염, 농산물 잔류독성, 병해충 및 잡초에 대한 저항성 유발 등의 부작용 발생을 억제시킬 것이며, 농약의 안전성 및 살포노동력 문제를 해결할 수 있으므로 농민들의 농약 살포 기피현상을 일시에 불식시키고 영농과학화의 초석을 제공할 것이다.
- 물성 개량이 다양한 생분해성 수지를 이용한 농약제형의 개발은 적은 약량으로 약효 지속효과와 안전성을 확보할 수 있기 때문에 새로운 농약제재 개발의 한계를 극복할 수 있고, 화학비료 등 농업 전 분야의 고도기술개발에 기초원



리를 제공할 것이다.

○ 방출조절형 농약제형 방법은 개발된 생분해성 수지의 개발한계 때문에 개발이 부진하였으나, 다양한 물성의 수지를 생산함으로써 기능성을 부여한 제형 개발이 가능하기 때문에 국가과학기술 및 환경기술 선진화에 기여할 수 있다.

○ 개발된 방출조절형 농약제형은 농업전반에 걸친 많은 분야에 파급효과를 가져올 것이고, 그로 인하여 우리 영농산업 뿐만 아니라 농약생산 기업의 국제경쟁력 강화에 한층 더 기여할 것이다.

## 2. 경제 · 산업적 측면

○ 신농약 개발의 산업화 가능성 및 경제성과도 견주어 볼 때 생분해성 수지를 이용한 방출조절형 제형 개발은 기능성 뿐 만 아니라 기 개발 사장된 농약의 산업화도 가능하기 때문에 혁신적인 농약제재 개발 이상의 수익성을 확보하리라 기대된다..

○ 방출조절형 제형의 산업화는 농약사용량 및 농산물의 농약잔류량이 급격히 감소할 것이므로 국민 식생활의 안전성 및 농가소득 증대에 크게 기여할 것이다.

○ 선진국에서도 아직 개발단계에 있는 생분해성 수지를 이용한 농약제형 개발은 기본적으로 다양한 물성의 생분해성 수지가 본 연구팀에 의해 개발되어 생산이 가능하기 때문에 농약의 1천 60만불에 달하는 수입 대체효과는 물론 현재 140만불에 불과한 수출증대와 안전성을 확보한 농산물의 수출 가능성도 기대할 수 있다.

○ 본 기능성 농약제형의 상품화는 기존 농약의 대체효과 및 환경친화력이 우수하기 때문에 농약, 비료 부분의 국제경쟁력은 물론 고품질의 식품 및 농산물

의 부가가치를 창출함으로써 농촌경제가 좋아질 것이다.

- 본 연구를 통하여 제품의 개발과 함께 산업화가 본격화되면 농촌에 1, 2, 3차 산업이 고루 형성되는 여건이 마련되므로 열악한 환경에 있는 1차 산업의 활력은 물론 2, 3차 산업이 고루 발달하여 균형 잡힌 농촌경제가 될 것이다.
- 농약 뿐 만 아니라 비료 등과의 기능성 복합체를 개발함으로써 영농 노동인력의 절감 및 환경보호에서 탁월한 전천후 살충·균 및 영양제 제형의 산업화가 기대된다.
- 자연 친화적인 제품으로 지구환경보전 운동에 기여하는 바 크기 때문에 국제 사회에서의 우리의 위상 및 관련산업의 수출증대에 지대한 공헌을 하리라 사료된다.

## 제 5 장 연구개발결과의 활용계획

세계 자유무역 시대에 들어선 현 상황에서 세계적으로 경쟁력 있는 제품을 생산하는 기업만이 치열한 경쟁에서 살아남을 수 있게 되었다. 세계 일류기업으로 생존하면서 국가 경제에 기여하기 위해서는 부가가치가 크며 기술력이 인정되는 첨단 의 제품을 생산하여야 한다. 본 연구개발의 기술축적에 따른 농약의 방출조절 뿐만 아니라 타 분야의 기능성 제형에 축적된 기술력의 응용 및 보급이 용이하기 때문에 그 파급효과는 지대할 것이며, 고부가가치 창출 및 산업화의 많은 잠재력을 갖고 있다고 사료된다. 연구개발의 내용 면에서 생분해성 수지와 기능성 농약의 복합기술의 조화로써 고부가가치 창출을 통한 산업화를 목적으로 하고 있으나, 그 활용효과가 전 농산물에 끼치는 영향이 지대하기 때문에 우리 식생활의 주요식품의 안전성을 확보할 수 있고 신기술의 자원화를 통하여 농촌경제의 안정 및 활성화를 꾀함은 물론 지방자치 경제와 국가경제 발전에 지대한 공헌을 하리라 사료되기 때문에 다음과 같은 활용계획을 마련하였다.

- 본 연구과제를 통하여 얻은 기술적 자료를 실제 작물생산에 이용할 수 있도록 체계화, 표준화, 지도·교육자료를 마련하고, 기후환경조건이 비교적 일정한 수도(벼) 재배지 또는 시설재배지 보급을 통한 우수성을 확보하여 현장 확대 보급 방안을 마련한다.
- 생분해성 수지의 생산공정을 단순화, 표준화를 이루어 양질의 생산체계를 확보하고, 제형의 기능·형태별 우수성을 확보함으로써 기존농약과의 가격경쟁 및 실용화를 추진한다.
- 생분해성 수지의 농업분야 활용가능성은 무궁무진하며 본 연구과제를 통해 이룩한 개발기술을 발판으로 전천후 농약, 비료 복합체 제형개발에 적용하고자 한다.
- 농·화학 관련 분야에 본 과제의 고도기술 접목을 시도하고 환경보존형 영농교육에 활용하고자 한다.

## 제 6 장 제재의 경제성분석

현재 육묘상처리제는 매년 성장하고 있으며, 특히 잎도열병과 물바구미의 동시방제용 육묘상처리제는 2005년경에는 200억 이상으로 성장될 것으로 예측된다. 기존 약제의 경우, 약효 부족 및 사용시기의 한정 등으로 주목받지 못하고 있으나, 개발중인 약제는 이러한 문제점이 없기 때문에 크게 성장될 것으로 기대된다. 99년도 국내 농약 판매실적을 육묘처리제와 본답처리제로 구분하여 아래 표 6-1에 나타내었다. 농약살포인력 등을 감안할 때 본답처리제 보다는 육묘처리제의 사용이 증가할 것으로 예측된다.

표 6-26 99년도 병해충 방제용 국내 농약 판매실적

병해충명	99년도 국내 농약 판매액(원)			비고
	육묘상처리제	본답처리제	계	
벼 잎도열병	21억	237억	258억	
벼 물바구미	250억	231억	481억	
잎도열병+물바구미	30억	-	30억	2005년 200억이상 예상
벼 목도열병	-	257억	257억	
벼 문고병	-	335억	335억	
벼멸구	-	654억	654억	
계	301억	1,714억	2,015억	

기존 모래를 증량제로 사용한 입제와 생분해성 수지를 사용한 입제의 제조단가를 비교한 결과는 아래 표 6-2와 같다. 생산원가 측면에서 PBSA 생분해성 수지의 가격에 의해 단가의 증감이 큰 폭으로 영향을 받으나 열가소성 수지 2~3g 정도로 접착제 대용의 작용이 있고, 대량 생산에 따른 kg당 수지단가를 8,000원에서 6,000으로 낮출 수 있기 때문에 기존 입제와도 가격경쟁력을 가질 수 있을 것이다. 일반 모래

에 코팅된 입제와 수지를 사용한 입제의 부자재 생산단가 비교한 결과는 아래 표 6-2와 같다.

표 6-27 모래에 코팅된 일반입제와 수지를 사용한 입제의 부자재 생산단가 비교

제재구성 부자재	일반 Sand coated 입제		생분해성 수지를 이용한 입제		비고
	사입률(%)	가격(원)	사입률(%)	가격(원)	
계면활성제	0.5 ~ 1	50	-	-	
접착제	1 ~ 3	50 ~ 150	1.5 ~ 3	120 ~ 240 90 ~ 180	PBSA : 8,000원 6,000원
착색제	0.05 ~ 0.1	10 ~ 20	0.05	10	
Clay	2 ~ 5	5 ~ 10	5	10	
Sand	90 ~ 95	40 ~ 50	90 ~ 92	40 ~ 50	
제품 kg당 부 자재 단가(원)		155 ~ 280		180 ~ 310 150 ~ 250	PBSA : 8,000원 6,000원

기존의 본답처리제와 비교하여 보면 육묘처리제로 시용 시 10a당 본답처리제의 경우 3kg의 농약제제 살포량을 필요로 하나, 육묘판에서 살포하여 이양기를 통한 시용 시에는 작물주위의 농약분포가 증대되기 때문에 1.5kg로 살포량을 저감할 수 있다. 따라서 본답처리제와 비교하여 볼 때 상당한 가격경쟁력을 확보할 수 있다. 모래에 코팅된 일반입제와 수지를 사용한 입제의 본답처리와 육묘처리시의 부자재 생산단가를 비교한 결과는 아래 표 6-3과 같다.

또한, 우리 농업인력의 부족 및 시용 시 노동비용을 감안할 때 육묘처리를 통하여 수도작물의 잎도열병 및 물바구미의 동시 방제가 가능하고, 농약의 사용을 줄여 환경오염의 방지효과가 있기 때문에 경제성 분석에 있어서 이러한 요소들이 가산된다면 수도작물의 방출조절형 농약제제제를 사용한 수익성은 일반 재배보다 많이 높아질 것으로 판단된다.

표 6-28 모래에 코팅된 일반입제와 수지를 사용한 입제의 분담처리와 육묘처리시의  
부자재 생산단가 비교

구 분	분담처리제 (모래에 코팅된 일반입제)	육묘처리제 (생분해성 수지를 이용한 입제)
제품 kg당 부자재 단가(원)	155 ~ 280	180 ~ 310(PBSA 8,000원 기준)
10a(300평)당 농약제재 살포량	3kg	1.5kg(육묘판당 50g살포×30판)
10a(300평)당 부자재 단가(원)	465 ~ 840	270 ~ 465

## 제 7 장 참고문헌

1. J. E. Glass, G. Swift, In: *Agricultural and Synthetic Polymers*(Biodegradability and Utilization), American Chemical Society, Washington DC, 1990
2. E. Takiyama and T. Fujimaki, In: *Biodegradable Plastics and Polymers*(Studies in Polymer Science 12), Elsevier Science B. V., Amsterdam, 1994
3. 土肥 義治, 生分解性 高分子材料, 工業調査會, 1990
4. 오경석, 농약정보(생분해성 줄제형 농약), 농약공업협회, 3·4월호, 1999
5. 土肥 義治등, 生分解性 플라스틱 핸드북, 生分解性 플라스틱 硏究會, 1995
6. G. G. Allan etc., *Nature*(셀룰로스 펄프섬유를 이용한 흡착성능), **225**, 175(1970)
7. P. Laban etc. US Pat.4055974, 1977
8. K. H. Sweeny etc., US Pat.3871906, 1975
9. G. Hennart etc., US Pat.4015970, 1977
10. W. A. Thaler etc., US Pat.4979980, 1990
11. 酒井 五十治등, 日本 特開平6-116103, 1994
12. 高橋 嚴등, 日本 特開平5-85902, 1993
13. 안병두, 日本 石油學會 교토大會(폴리글리코라이드 共重合體의 合成과 生分解性), pp 228(1996)
14. 안병두, 한국 고분자학회 추계발표문(생분해성 고분자의 합성과 분해거동), pp 232, 233(1998)
15. D. Lemoine etc., *Biomaterials*, **17(22)**, 2191(1996)
16. Z. W. Gu etc., *J. Contr. Rel.*, **22**, 3(1992)
17. J. M. Conrad etc., *J. Contr. Rel.*, **9**, 133(1989)
18. 島健太郎, *의료용 고분자재료의 개발과 응용*, CMC, 1998
19. Z. Amjad, *Water Soluble Polymers*, Plenum press, NY, 1998
20. C. Tomlin, *The pesticide manual*, 11th edition, Crop production publications, 195-196. 1998

21. C. D. Read, Greatly accelerated microbial degradation of aldicarb in re-treated field soil, in flooded soil and in water. *J. Econ Entomol*, **80**, 156-163, 1987
22. D. C. Jones, The efficacy of Acibenzola-S-methyl, an inducer of systemic acquired resistance, against bacterial and fungal diseases of tobacco, *Crop Protection*, Volume 18, Issue 4, Pages 267-273, 1999
23. H. R. Pappu, A. S. Csinos, R. M. McPherson, D. C. Jones and M. G. Stephenson, Effect of Acibenzola-S-methyl and imidacloprid on suppression of tomato spotted wilt Tospovirus in flue-cured tobacco, *Crop Protection*, Volume 19, Issue 5, Pages 349-354, 2000
24. Desiree L. Cole, The efficacy of Acibenzola-S-methyl, an inducer of systemic acquired resistance, against bacterial and fungal diseases of tobacco, *Crop Protection*, Volume 18, Issue 4, May 1999, Pages 267-273
25. B. D. Ahn, S. H. Kim, Y. H. Lee and J. S. Yang, Synthesis and characterization of the biodegradable copolymers from succinic acid and adipic acid with 1, 4-butanediol, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 82, Iss. 11, page 2808-2826, 2001



부록 1

특허출원 명세서

## 【요약서】

### 【요약】

본 발명은 저융점 또는 무정형의 열가소성 생분해성 고분자를 이용한 방출조절형 피복농약입제에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 광물지지체와 상기 광물지지체에 피복된 피막층으로 구성되는 피복농약입제로서, 상기 피막층은 1종 이상의 농약활성성분 및 용점이 40~70℃이거나 무정형의 열가소성 생분해성 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 방출조절형 피복농약입제 및 그 제조방법에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 시설재배지 및 발작물에 국한되어 사용되는 기존의 방출조절형 농약제제와 달리 방출조절 성능이 뛰어나 수중의 물벼재배에서도 방출조절성능이 우수하기 때문에 시용분야, 대상작물과 대상 병해충에 대하여 활용도가 높은 효과가 있다. 따라서, 본 발명은 한번 살포로 대상 병해충을 효과적으로 방제할 수 있어 노동력 절감효과가 뛰어나고, 중독위험성, 환경오염 등의 문제를 크게 감소시킬 수 있는 우수한 방출조절형 피복농약입제인 것이다.

또한, 본 발명은 피복농약입제의 제조공정을 용융혼합공정과 광물지지체에의 피복공정으로 분리함으로써, 제제의 조성혼합비를 정확하게 조절할 수 있고, 또한 회전식 스크류설비를 이용함으로써 연속적으로 피막조성물을 광물지지체에 피복시키고, 일정한 두께의 방출조절형 피복농약입제를 제조할 수 있는 효과가 있다.

### 【대표도】

도 4

### 【색인어】

방출조절형, 피복농약입제, 생분해성 고분자, 연속제형공정.

## 【명세서】

**【발명의 명칭】**

저융점 또는 무정형의 생분해성 고분자를 이용한 방출조절형 피복농약입제 및 그 제조방법{CONTROLLED RELEASE PESTICIDAL GRANULES COATED WITH BIODEGRADABLE POLYMER OF LOW MELTING POINT OR AMORPHOUSNESS AND A PROCESS FOR THE PRODUCTION THEREOF}

**【도면의 간단한 설명】**

- 도 1은 호박산과 아디픽산의 조성비 별로 1,4-부탄디올과의 공중합에 따른 PBSA공중합체의 용점거동을 나타낸 것이다.
- 도 2는 호박산과 아디픽산의 조성비 별로 에틸렌글리콜과의 공중합에 따른 PESA공중합체의 용점거동을 나타낸 것이다.
- 도 3은 본 발명의 방출조절형 피복농약입제의 제조장치를 나타낸 것이다.
- 도 4는 주사전자현미경으로 촬영한 피복단면의 사진이다.
- 도 5는 증류수에서의 용출시험에 의한 실시예 3의 살충·살균 복합제재 중의 티아메톡삼(-●-)과 아씨벤졸라(-■-)원제의 용출형태를 나타낸 것이다.
- 도 6은 농토양 부양액 실험에 의한 실시예 1의 단일제재인 살균제(아씨벤졸라)의 농약방출형태를 나타낸 것이다.
- 도 7은 PBSA고분자의 생분해도를 나타낸 것이다.

**【발명의 상세한 설명】**

**【발명의 목적】**

**【발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술】**

본 발명은 저융점 또는 무정형의 생분해성 고분자를 이용한 방출조절형 피복 농약입제에 관한 것이다. 보다 상세하게는 농약활성분 및 용점이 40~70℃이거나 무정형의 열가소성 생분해성 고분자를 포함하는 피막층과 상기 피막층이 피복되는 광

물리지체로 구성되는 피복농약입제 및 그 제조방법에 관한 것이다.

종래의 농약 살포는 재배기간을 통하여 병해충에 유효한 농약을 적기에 살포해야만 하기 때문에, 수확에 걸쳐서 과다한 농약을 사용하는 문제가 있었다. 또한, 농업인력의 고령화, 농업의 기피풍조 및 취농인구의 감소에 따른 농업환경의 열악화가 지속됨에 따라 시급한 노동력절감 방법 및 농업환경 개선책이 마련될 필요가 있었다.

특히, 수도작물의 경우 농약살포횟수와 약제의 종류가 많기 때문에 상대적으로 과량의 농약을 살포하게 되고, 인체에는 농약중독을 야기할 수 있으며, 또한 환경오염의 유발 및 농약을 살포하는 작업이 번거롭고 과도한 노동력을 요구하는 등의 문제점이 있었다.

수확에 걸친 각종농약의 살포를 단 한번에 가능하면 과중시 혹은 이묘시 살포함으로써 완전 방제, 노동절약 및 환경친화적인 농약사용에 대한 노력의 일환으로, 적기 농약방출을 목적으로 생분해성수지를 이용한 방출조절형 농약제재 또는 서방형 농약제재가 가장 유력한 방법으로 대두되었으며, 이러한 방법들은 노동력절감 및 환경친화적 방제법을 실현할 수 있는 유용한 수단으로 인식되고 있다.

이와같이 생분해성고분자를 이용하여 방출조절형으로 제재함으로써 병해충을 방제하고자 하는 시도로, 일본공개특허공보 평 5-85902호에는 상용화된 고용점, 고분자량의 생분해성 고분자와 농약원제를 클로로포름에 용해한 후 입상 제올라이트에 흡착시키고 가열·감압하여 클로로포름을 증발시켜서 만든 입상 농약제재의 제조방법이 제시되어 있으며, 일본공개특허공보 평6-116103호에는 상용화된 고용점, 고분자량의 생분해성 필름을 제조한 후에 농약원제를 메틸렌클로라이드(MC)에 녹여 필름위에 도포시킴으로써 유기용제 휘발에 따른 다공성 필름제형, 입제형, 판상형, 편형, 줄제형 등의 다양한 서방형 농약제재의 제조방법에 대하여 제시되어 있다.

그러나, 이러한 농약제재의 제조방법은 제조시 메틸렌클로라이드와 같은 유기용제를 사용해야만 하는 단점과 서방형의 주체가 생분해성 고분자가 아닌 유기용제의 휘발에 의해 형성된 다공성에 기인해서 방출조절이 가능하기 때문에 다공성의 숫자를 조절하는 것이 실질적으로 불가능하고, 제조공정이 복잡하여 제조단가가 실용적이지 못하며, 제조공정이 복잡하여 제조단가가 실용적이지 못하다는 것이 문제점으로 지적되었다.

이러한 문제점을 해결하기 위하여 대한민국 특허 제316145호에서는 상용화된

고융점, 고분자량의 생분해성 고분자와 농약활성성분을 직접 혼합하고, 여기에 제조 단가를 낮추기 위한 목적으로 방출조절제 미분체를 혼합·사출성형하여 방출속도를 조절하는 방출조절 농약제제의 제조하는 방법이 제시되고 있으며, 대한민국 특허공개공보 제2002-58999에서는 농업용뿐만이 아니라 가정, 정원, 시설하우스 등에서도 사용할 수 있도록 살포작업성을 고려한 방출조절형 핀형 농약제제에 대한 것으로, 생분해성수지와 농약활성성분을 직접 혼합하고, 여기에 제조단가를 낮추기 위한 목적으로 전분 또는 탄산칼슘을 혼합·사출성형하여 핀형 방출조절 농약제제를 제조하는 방법에 대하여 제안되었다.

하지만, 상기 농약제제는 고융점의 생분해성 고분자를 일반 플라스틱 가공법인 사출성형식을 통하여 제조하였기 때문에, 원료배합의 분포가 불균일하여 농약활성성분의 서방 또는 방출조절을 기대하기 어려운 문제가 있었고 또한, 사출가공 온도는 고분자의 용융온도보다 50℃ 이상 높기 때문에 사출가공시 농약원제의 열분해에 의한 열화를 유발함으로써 농약활성을 저해할 가능성이 높은 문제가 있었다.

특히, 침투이행성 농약과 같은 기능성 농약원제의 경우, 보관 또는 시용시의 인체위해성 및 안전성을 확보하기 위해 원제자체가 가수분해 후 작물체에 흡수 또는 병해충에 접촉하여 농약활성을 발현되는 것인데, 종래의 사출성형의 경우 열분해에 의한 약효반감 및 안전·안정성의 위험이 잔존해 있다. 수분이 적은 발작물에 시용시 사출성형에 의해 만들어진 판상, 직경이 굵은 입제형, 핀형 형태로 제제의 심부에 함침된 농약성분은 심부까지 물분자가 침투할 수 없고, 외부의 생분해성 고분자가 미생물에 의해 분해되면서 심부의 농약활성물질이 방출됨으로 농약성분이 계속적으로 방출, 잔류할 가능성이 높다. 또한 물벼와 같이 항시 수중에 놓이게 되면 물분자의 침투에 의해 조기방출 및 일시방출의 가능성이 높아 방제효과가 반감되는 것은 물론 생육장해(약해)가 발생하는 문제점이 있다. 비교적 고가인 생분해성수지의 사용량을 줄이면서도 방출속도를 조절할 목적으로 광물질 흡착제 및 무기물 증량제를 도입하였으나, 여전히 고온, 고분자량의 생분해성 고분자를 사용하였고, 생분해성 고분자의 사용량이 전체구성의 최소 40%를 상회하여 제조단가가 높다는 등의 문제가 있었다.

농약활성성분을 바인더인 저융점의 생분해성 고분자를 이용해 혼합·용융시키고, 유기용제나 고온가열 없이 혼합·용융 농약조성물을 회전식 스크류 믹서 내의 광물지지체에 얇게 도포시키는 연속피복 제조공정, 이러한 제조공정에 따라 만들어

진 단일피복 농약입제나 복합피복 농약입제를 농약원제의 물용해도에 의해 방출속도를 조절하여 작물 내에 침투이행 되도록 설계한 물벼(수도)작물의 재배방법 및 물벼의 이묘전에 피복농약제제를 살포하고, 이앙기를 통하여 작물체 주변의 토양, 수중으로 농약성분이 일정기간 내에 농약성분이 유효량 방출되게 한 살포노동력을 절감시킨 방출조절형 피복 농약제제에 관한 것이다.

#### 【발명이 이루고자하는 기술적 과제】

본 발명자는 상기 문제점들을 고려하여, 농약활성성분의 열분해를 방지하고, 농약제제의 조성 혼합비를 정확하게 조절하고, 제제의 제조공정이 용이하고, 경제성을 확보하기 위하여는, 분자량이 조절된 용점이 70℃이하나 무정형(용점 없음)의 생분해성의 열가소성 고분자를 방출조절 바인더로 도입하는 것이 바람직하다는 것을 발견하였다.

따라서, 본 발명은 농약활성물질의 바인더로써 저용점(40~70℃) 또는 무정형의 생분해성 열가소성 고분자를 사용함으로써, 농약 제형작업시 농약활성성분의 열분해를 방지하고, 제형작업이 용이하며, 생분해성 고분자의 소량사용에 따른 경제성이 우수한 방출조절형 피복농약입제를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

본 발명은 방출조절의 원리으로써, 농약활성물질과 바인더로 사용된 생분해성 고분자의 상용성에 의존한다는 것과 소수성인 생분해성 고분자인 경우 방출속도는 농약활성물질의 물용해도에 의해서 방출속도를 조절할 수 있다는 점을 고려하여, 농약 방출속도가 조절된 방출조절형 피복농약입제를 제공하는 것을 목적으로 한다.

또한, 본 발명은 피복농약입제의 제조공정을 용융혼합공정과 광물지지체에의 피복공정으로 분리함으로써 제제의 조성혼합비를 정확하게 조절할 수 있고, 회전식 스크류설비를 이용함으로써 연속적인 피복이 가능하고, 피복층의 두께를 일정하게 조절할 수 있는 방출조절형 피복농약입제의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

#### 【발명의 구성 및 작용】

본 발명은 광물지지체와 상기 광물지지체에 피복된 피복층으로 구성되는 피복

농약입제에 있어서, 상기 피막층은 농약활성성분 및 용점이 40~70℃이거나 무정형의 열가소성 생분해성 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 방출조절형 피복농약입제를 제공한다.

또한, 본 발명은 농약활성성분과 용점이 40~70℃이거나 무정형의 열가소성 생분해성 고열가소성 생분해성 고분자를 포함하는 피막 조성물을 용융·혼합하는 단계; 광물지지체에 상기 피막조성물을 피복시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방출조절형 피복농약입제의 제조방법을 제공한다.

이하, 본 발명의 방출조절형 피복농약입제 및 그 제조방법을 보다 상세하게 설명한다.

본 발명은 광물지지체와 상기 광물지지체에 피복된 피막층으로 구성되는 피복농약입제에 있어서, 피막층이 농약활성성분 및 용점이 40~70℃이거나 무정형의 열가소성 생분해성 고분자를 포함하는 것을 특징으로 한다.

상기 비활성 광물지지체(Core granule)의 종류로는 모래(Sand), 퓨마이스(Fumice), 입상 제오라이트 (Granular Zeolite), 입상규조토 (Granular Diatomite) 등을 들 수 있으나, 이들로 한정된 것은 아니며, 필요에 따라서 2종이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 피복 조성물을 광물지지체에 피복시, 광물지지체 입자크기가 작을 경우 코팅이 두껍게 되고, 입자 큰 경우 얇게 코팅되어, 입자크기가 너무 차이가 나면 방출속도가 상이해져서 약효의 적기발현이 어려운 점이 있으므로, 농약피복입제에서 지지체의 입자크기는 피복공정 및 방출성능을 고려해 0.3mm~3mm의 입자크기를 갖는 원형형태가 바람직하다.

광물지지체에 피복되는 피막층은 농약활성성분 및 생분해성 고분자를 포함하여 구성되며, 상기 광물지지체에 피복되는 피막층의 두께가 얇은 것은 농약활성성분이 빨리 방출되고 두꺼운 것은 느리게 방출되며, 농약잔류의 위험성이 있기 때문에, 일정한 피막두께(바람직하게는 1~20 $\mu$ m)의 유지가 필요하다.

본 발명에서 농약활성성분(농약원제)은 일반적인 농약 입제를 제조하는 데 널리 사용되는 것으로서, 본 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게는 농약의 용도, 물에 대한 용해도에 따라 그 성분을 용이하게 선택하여 제조할 수 있다. 농약활성성분은 주로 살충, 살균, 제초, 기피제, 유인제 및 식물성장조절 등의 작용을 갖는 성분을 선택적으로 포함하나, 그 종류에 제한 없이 이용할 수 있다.

농약활성성분 자체의 수용성 정도에는 특별히 제한은 없으나, 물용해도는 농약

활성성분의 방출속도를 조절할 수 있는 중요한 인자가 되므로, 물용해도에 따라 농약제제의 구성을 달리하는 것이 바람직하다.

본 발명에서 사용할 수 있는 농약원제는 하기 예시에 한정되는 것은 아니다. 하기 농약활성성분은 대상 병해충을 방제하는 역할을 하는 것으로 침투이행성 농약원제가 바람직하며, 제형가공온도인 60~90℃에서 농약원제가 열분해를 일으키지 않는 것이 좋다.

예로써, 아씨벤졸라(Acibenzola ; S - methyl benzo [1,2,3] thiadiazole - 7 - carbothioate), 티아메톡삼(Thiamethoxam ; 3 - (2 - chloro - thiazol - 5 - yl - methyl) - [1,3,5] oxadiazinan - 4 - ylidene - 4 - nitroamine), 퀴알포스(Quinalphos ; O,O - diethyl O - quinoxalin - 2 - yl phosphorothioate), 아족시스트로빈(Azoxystrobin ; (E) - 2 - {2 - [6 - (2 - cyanophenoxy) pyrimidin - 4 - yloxy] phenyl} - 3 - methoxyacrylate), 트리싸클라졸(Tricyclazole ; 5 - methyl - 1,2,4 - triazolo [3,4-b] benzo - thiodiazole), 프탈라이드(Phthalide ; 4,5,6,7 - tetrachlorophthalide), 프로베나졸(Probenazole ; 3 - allyloxy - 1,2 - benz [d] isothiazole 1,1 - dioxide), 파이로퀼론(Pyroquilon ; 1,2,5,6 - tetrahydropyrrolo [3,2,1-ij] quinolin - 4 - one), 푸라치오카브(Furathiocarb ; butyl 2,3 - dihydro - 2,2 - dimethylbenzofuran - 7 - yl N,N - thiodicarbamate), 디아지논(Diazinon ; O,O - diethyl O - 2 - isopropyl - 6 - methyl pyrimidin - 4 - yl phosphorothioate), 벤푸라카브(Benfuracarb ; ethyl N - [2,3 - dihydro - 2,2 - dimethyl benzofuran - 7 - yloxy carbonyl (methyl) amino thio] - N - isopropyl - β - alaninate), 아세타미프리트(Acetamidiprid ; (E) - N<sup>1</sup> - [(6 - chloro - 3 - pyridyl) methyl] - N<sup>2</sup> - cyano - N<sup>1</sup> - methyl acetamidine), 아세페이트(Acephate ; O,S - dimethyl acetyl phosoremide thioate), 이미다클로프리트(Imidacloprid ; 1 - (6 - chloro - 3 - pyridyl methyl) - N - nitro imidazolidin - 2 - ylideneamine), 카보설펜(Carbosulfan ; 2,3 - dihydro - 2,2 - dimethyl benzofuran - 7 - yl (dibutyl amino thio) methyl carbamate), 카보퓨란(Carbofuran ; 2,3 - dihydro - 2,2 - dimethyl benzofuran - 7 - yl methyl carbamate), 포스파미돈(Phosphamidon ; 2 - chloro - 2 - dieghyl carbomoyl - 1 - methyl vinyl dimethyl phosphate), 피메트로진(Pymetrozine ; (E) - 4,5 - dihydro - 6 - methyl - 4 - (3 - pyridyl methylene amino) - 1,2,4 - triazin - 3(2H) - one), 피프로닐(Fipronil ; (±) 5 -



amino - 1 - (2,6 - dichloro - a,a,a - trifluoro - p - tolyl) - 4 - trifluoro methyl sulfinyl pyrazole - 3 - carbonitrile), 프로폭서(Propoxur ; 2-isopropoxyphenyl methyl carbamate) 등을 들 수 있다.

또한, 본 발명의 피복용 농약입제의 조성은, 농약활성성분을 유효성분으로 하는 것이면 특별히 한정되지는 않으며, 농약활성성분은 단일성분 또는 2종이상의 복합성분을 포함할 수도 있다.

농약활성성분의 방출속도와 관련하여, 물용해도에 따라 농약활성성분의 방출속도가 다르기 때문에, 농약원제의 방출속도를 유효하게 조절할 수 있고, 경제적인 농약의 방출속도를 예상할 수 있으며, 농약 제제의 살포시기를 결정할 수 있다. 또한, 농약방출제에 있어서 방출속도를 결정하는 주요인자는 원제의 물용해도 뿐만 아니라 농약입자를 피복하는 생분해성 고분자의 피복량에 의한 피복밀도이므로, 생분해성 고분자의 피복량 농약방출속도를 조절할 수도 있다.

피복체내로의 물분자의 침투속도와 바인더의 생분해속도를 고려해 볼 때 물분자의 침투속도가 바인더의 생분해속도보다 빠른 것을 알 수 있고, 일정 피막두께 이상의 피막내부에 존재하는 농약입자는 물분자의 도달이 어렵기 때문에 피복체 표면의 미생물분해 또는 가수분해에 의한 물분자의 침투가 이루어짐으로서 농약방출이 이루어지는 것으로 생각할 수 있다.

따라서, 본 발명의 바인더인 생분해성 고분자는 농약입자를 광물지지체에 피복하는 주요 기능 외에도 실질적으로 농약활성 성분의 방출속도에 영향을 주게된다. 피복두께가 아주 두꺼운 농약제제나 사출성형된 농약제제의 경우, 초기 수분용출에 의한 농약방출 후 지속적인 농약방출에 의해 농약잔류현상을 나타내는 것은 이러한 생분해성 지지체의 분해에 의한 느린 혹은 지속적인 방출현상의 결과라 할 수 있다.

예를 들면, 물용해도가 7.7mL/L(25℃)인 아씨벤졸라원제와 4.19g/L(25℃)인 티아메톡삼원제를 본 발명에서 제안한 제형방법에 의해 방출조절농약제제를 만들어 수중용출시험을 실시한 결과 티아메톡삼의 경우 초기 1 주일내에 제제농약성분의 80~90무게%가 용출되었고, 아씨벤졸라의 경우 용출시험 후 5 주후에도 제제 농약성분의 3무게%내의 수중 용출량을 나타내었다. 아씨벤졸라제제의 경우 제형표면의 농약성분이 용출되어 나온 후 생분해성 바인더의 분해에 의한 농약방출이 논물시험에서 확인되었다.

또한, 농작물은 파종에서 수확까지의 사이에 다양한 병충해의 공격 및 잡초와

의 영양분 경쟁상태에 놓인다. 병충해와 잡초의 발생시기는 그 종류에 따라서 다양하며, 사용하게 되는 농약의 종류도 그에 따라서 모두 달라지게 된다. 따라서 병해충 방제를 위해 적기에 필요한 농약활성성분을 유효하게 발현시키기 위해서는 방출억제 기간 및 종류가 상이한 농약활성성분을 함유하는 2종이상의 피복농약입제를 사용하는 것이 바람직하다.

2종 이상의 피복농약입제를 사용하기 위해서 본 발명에서는 농약활성시기가 상이한 2종이상의 농약원제로 구성된 혼합피복농약입제와 2종이상의 단일피복농약입제를 혼합한 단일피복농약입제의 혼합물을 사용하여 농약살포의 노동력절감효과가 아주 큼을 확인하였다. 즉, 물용해도가 큰 것(g/L)은 빠른 방출속도 및 일시방출의 방출패턴을 나타내고, 물용해도가 작은 것(mg/L)은 느린방출속도의 방출패턴을 나타내므로, 농약원제의 물성특성을 고려하여 2종이상의 농약원제를 혼합하여 피복농약입제를 제조할 수 있다.

예를 들어, 물벼의 재배에 있어서 2종의 혼합피복농약입제 또는 2종의 단일피복농약입제의 혼합물을 육묘개시기에 육묘상에 사용하여 농약활성물질이 방출후 물벼에 침투이행하도록 함으로써 물벼 활착기의 물벼바구미방제 및 성숙기의 잎도열병 방제를 완벽하게 달성하게 되는 것이다.

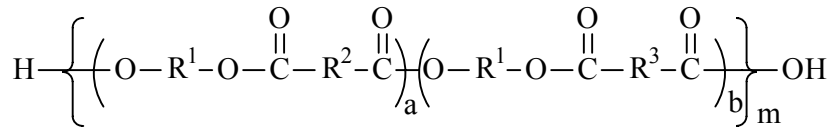
본 발명에 사용되는 열가소성 생분해성 고분자는 바인더로서의 작용을 하며, 용점이 70℃~40℃ 또는 무정형으로서, 바람직하게는 하기 화학식 1의 생분해성 지방족 폴리에스테르 또는 화학식 2의 폴리카프로락톤(PCL)이 있다.

상기 생분해성 지방족 폴리에스테르는 1종의 디카르복실산과 1종의 글리콜과의 중합반응에 의해 제조된 단일폴리에스테르, 2종이상의 디카르복실산과 2종이상의 글리콜과의 반응에 의해 하기 화학식 1로 표시되는 공중합폴리에스테르와 폴리에스테르 중합체에 이소시아네이트를 결합시킨 생분해성 폴리에스테르 우레탄 등을 포함하며, 바람직하게는 PBSA(Poly(butylene succinate-co-butylene adipate)) 공중합체, PESA(Poly(ethylene succinate-co-ethylene adipate)) 공중합체, PBA(Poly(butylene adipate)) 단일중합체 및 PEA (Poly(ethylene adipate)) 단일중합체 등이 있다.

생분해성 고분자의 함량이 피복농약입제 100중량부에 대하여 1중량부 미만인 경우에는 바인더로서의 역할을 기대할 수 없고, 농약성분의 일시방출의 우려가 있고, 10중량부를 초과하는 경우에는 제재가공상의 제형성능이 떨어지고, 농약잔류의 위험

성 및 경제성이 떨어지는 문제가 있으므로, 바람직한 생분해성 고분자의 함량은 피복농약입제 100중량부에 대하여 1~10중량부이다.

<화학식 1>



여기에서 a, b는 상기식의 지방족 폴리에스테르의 수평균분자량( $\bar{M}_n$ )이 2~4만이 되는데 필요한 중합도로써 0 또는 1이상의 수로 a+b는 30이상이고, m은 1 이상의 자연수이다. 또한 R<sup>2</sup> 와 R<sup>3</sup>는 디카르복실산류 중의 하나이고, R<sup>1</sup>은 디올류 중의 하나이다.

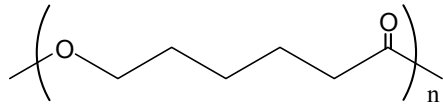
상기 R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>는 서로 독립적으로 호박산, 무수호박산, 말로닉산, 말레익산, 글루타릭산, 아디픽산, 서베릭산, 아젤라인산, 세바식산, 도데카노익산, 피멜릭산 등의 디카르복실산 중의 하나이고, 또한 상기 R<sup>1</sup>는 지방족 디올로써 1,4-부탄디올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,6-헥산디올, 1,10-데칸디올, 네오펜틸글리콜, 트리메틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 1,4-사이클로헥산디메탄올 등의 디올 중의 하나이다.

도 1은 호박산과 아디픽산의 조성비 별로 달리한 2종의 디카르복실산과 1,4-부탄디올을 중합반응시킨 PBSA공중합체의 용점거동을 나타낸 것인데, 점선으로 표시한 저용점 영역의 열가소성 생분해성 고분자를 이용하는 것이 바람직하다.

도 2는 호박산과 아디픽산의 조성비별로 달리한 2종의 디카르복실산과 에틸렌글리콜을 중합반응시킨 PESA공중합체의 유리전이온도 및 용점의 거동을 나타낸 것인데, 본 발명에서는 점선으로 표시한 저용점 및 무정형 영역의 고분자를 이용하는 것이 바람직하다.

상기 PCL은 하기 화학식 2의 구조를 가지며, 용점 60℃, 유리전이온도(T<sub>g</sub>) -60℃로 수평균분자량( $\bar{M}_n$ ) 2~4만 인 것이 바람직하다.

<화학식 2>



본 발명의 저융점 또는 무정형의 생분해성 고분자는 수평균 분자량이 20,000 미만인 경우, 바이더로써의 성능 및 제재의 안정성이 떨어지게 되고, 수평균 분자량이 40,000 이상이면 농약잔류 및 제재 가공성이 떨어지게 되므로 수평균분자량은 GPC(gel permeation chromatography)측정에 의한 20,000~40,000이 바람직하다.

또한, 본 발명에 적합한 고분자의 물성은 농약성분의 방출 후 고분자 자체가 환경 중에 잔류하지 않도록 완전생분해성 고분자로 구성되어야하며, 물성면에서 융점은 40~70℃ 또는 무정형인 것이 바람직하다. 제조가공 및 방출성능면에서 융점 50~60℃, 수평균분자량( $\bar{M}_n$ )은 3만 정도(분자량분포( $\bar{M}_w$ )/( $\bar{M}_n$ )가 1.9정도)인 것이 보다 더 바람직하다

본 발명의 이점을 손상시키지 않는 범위에서 작업성 및 친수성을 부여하기 위해 1종이상의 방출조절보조제를 첨가해도 된다. 방출조절보조제로는 클레이, 폴리비닐 아세테이트, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리부틸렌 글리콜, 전분, 폴리비닐알콜, 유동파라핀, 계면활성제류, 셀룰로오스, 아라비아고무 등을 예시할 수 있다. 또한 상기 클레이의 종류로는 탈크 (Talc), 벤토나이트 (Bentonite), 카오린 (Kaoline), 실리카 (Silica), 파이로필라이트 (Phyrophillite), 탄산칼슘 (Calcium carbonate), 분말 제올라이트 (Zeolite clay), 규조토 (Diatomite) 등을 예시할 수 있다.

방출조절보조제의 첨가량은 특별히 한정되는 것은 아니나, 그 첨가비율은 피복 농약입제 100중량부에 대하여 1~10중량부가 바람직하다. 피막의 강도 및 방출성능면에서, 방출조절보조제를 너무 많이 사용하는 경우에는 물분자의 침투가 빨라져 방출조절이 불가능하게되고, 방출조절보조제를 너무 적게 사용하는 경우에는 제형공정의 작업성이 떨어지거나 농약활성입자의 분포조절이 나빠져 방출조절이 어렵게 됨으로 상기에서 제안한 범위내에서 생분해성 고분자 바인더와의 상용성을 고려하여 사용하는 것이 바람직하다.

이하에서는 본 발명의 방출조절형 피복농약입제의 제조방법을 설명한다.

본 발명의 방출조절형 피복농약입제의 제조는 농약활성성분 및 생분해성 고분

자를 포함하는 피막 조성물을 용융·혼합하는 단계 및 광물지지체에 상기 피막조성물을 피복시키는 단계를 포함하여 이루어진다. 이하에서는 각 제조단계별로 보다 구체적으로 설명한다.

우선, 상기한 농약활성성분 1종 이상과 상기한 생분해성수지를 활성농약성분 및 방출조절물질이 균일하도록 저온상태에서 용융·혼합하는데, 100℃이하의 온도에서 용융·혼합하는 것이 바람직하다.

다음, 저온 용융·혼합공정을 통해 얻은 용융혼합물을 회전식 스크류설비 내에서 상기 용융혼합물을 연속공정으로 0.3mm~3mm크기의 원형 광물지지체에 용융혼합물의 피막을 형성하도록 피복시킴으로써 본 발명의 방출조절형 농약제제는 제조된다.

본 제조방법에서는 농약제제 조성물의 용융·혼합공정과 광물지지체에의 피복공정으로 분리하여 연속공정으로 구성함으로써 제제의 조성혼합비를 정확하게 조절할 수 있게 되었고, 회전식 스크류설비내에서 연속적으로 농약조성물의 피막을 광물지지체에 일정한 두께로 피복하는 것이 달성된다.

본 발명에서의 피막의 피복방법은 유기용제를 사용하지 않는 저온가공방법으로 그 제형방법은 통상의 공개된 피복방법으로도 성형가공이 가능한 실용적인 방법이라 할 수 있다.

본 발명의 방출조절형 피복농약 입제의 제조방법을 보다 상세히 설명하면, 저용점의 생분해성 고분자를 바인더로하는 피막재료 농약원제 및 방출조절보조제를 용융시킨 후 교반하여 농약원제 분말의 분포를 일정하게 한 혼합·용융액을 회전식 스크류설비내에 부어서 광물지지체의 표면에 일정한 두께로 피막재료를 피복 한다. 상기 제조방법에 사용할 수 있는 제조공정 및 피복설비에 대하여 도3 에 나타내는 도면을 참조하여 설명한다.

용융·혼합기(1)내의 온도를 생분해성 고분자의 용융온도 이상으로 조절한 후 생분해성고분자, 방출조절보조제 및 농약원제를 넣어 혼합하고, 광물지지체(3)가 들어있는 회전식 스크류 혼합기(2)내에 일정한 속도로 용융·혼합기(1)내의 용융·혼합물을 상부에서 유입시키고, 회전식 스크류(6)의 회전속도를 조절하면서 자연냉각식으로 고형화된 피복농약제제(4)를 형성하게 되어 포장용 컨베이어설비(7)를 통한 연속제형작업이 달성되는 것이다.

농약성분의 방출 조절은 농약활성물질과 바인더로 사용되는 생분해성 고분자

의 상용성(miscibility)에 의존하고 있으며, 소수성(hydrophobic)인 생분해성 고분자인 경우 방출속도는 농약활성물질의 물용해도(water solubility)에 의해서 방출속도를 조절할 수 있으므로, 상기 스크류 단계에서 용융 혼합물의 양을 조절하여 피복두께를 1~20 $\mu\text{m}$ 로 조절할 수 있다. 이는 사출성형에 의한 방법보다 원료배합의 균일성을 향상시킬 수 있으며, 사출가공시 열분해에 의해 유발되는 열화 및 농약활성의 저해를 방지할 수 있어 농약활성성분의 방출조절을 용이하게 하는 것이다.

본 발명의 저용점 또는 무정형의 열가소성 생분해성수지는 극미량을 사용하더라도, 우수한 고분자 바인더로서의 역할뿐만 아니라, 농약활성성분의 방출조절기능을 갖고 있기 때문에 미량을 사용하고도 방출조절효과를 얻을 수 있고, 제조단가 면에서 기존 입제형 농약제제보다도 제조단가를 낮출 수 있는 효과가 있다.

상기 방법으로 제조된 방출조절형 농약제제는 물벼의 묘판 또는 밭토양에 처리하였을 때 생분해성수지와 결합되어 있던 농약활성성분이 물용해도에 의해 서서히 방출되어 식물체에 침투이행 되도록 함으로써 대상 병해충을 효과적으로 방제할 수 있는 효과가 있다.

#### [농작물의 재배방법]

농작물 재배방법은 본 발명의 방출조절형 피복농약입제를 이용한 재배방법이면 충분하다. 재배방법으로 작물의 재배시에 직접포장에 피복농약입제를 사용하는 방법 또는 육묘상에 본 발명의 피복농약입제를 사용하는 재배방법이어도 된다.

본 발명의 피복농약입제는 방출패턴 및 농약활성성분을 고려해서 단일피복농약입제, 2종이상의 농약활성물질로 구성된 혼합피복농약입제, 2종이상의 단일피복농약입제의 혼합물을 사용할 수 있다. 또 사용하는 시기도 한정되는 것은 아니며, 육묘개시시에 육묘상이나 육묘포트 등의 육묘용기에 사용해도 되며, 본토로 파종 혹은 이식함과 동시에 사용해도 된다.

또한, 본 발명의 방출조절형 피복농약입제의 사용방법에 있어서 대상작물이 물벼에 한정된 것은 아니며, 양배추, 시금치, 무우, 당근, 토마토, 오이, 호박, 옥수수, 감자류, 콩류, 원예작물, 화훼류, 잔디 등의 밭작물 및 시설재배지의 재배에도 이용할 수 있다. 특히, 기 공개된 발명의 생분해성 고분자를 이용한 방출조절형 농약제제에 있어서 농약활성성분의 지속적인 방출에 의한 농약잔류의 문제는 피막두께를 조절함으로써 용이하게 해결할 수 있어, 사용분야에 제약을 받지 않는다.

본 발명에 있어서 획기적으로 노동력을 절감하고, 살포횟수 절감 및 농약활성 극대화를 위한 방출조절형 농약입제의 시용방법 및 재배방법을 예시로 하면 아래와 같은 시용방법이 바람직하다.

물벼 재배시에 육묘상에 본 발명의 농약입제를 살포하여 살포면적 및 살포노동력을 최소화하고, 육묘상의 물벼의 뿌리부근에 농약제재를 착지하도록 함으로써, 이묘시 이양기를 통해 이양작업과 동시에 이양된 묘의 뿌리부근의 토양에 집중적으로 살포할 수가 있어 노동력 절감은 물론 환경오염방지를 위해 바람직한 농약시용방법이라 할 수 있다. 본 발명의 방출조절형 피복농약입제는 상기의 시용에 있어서 탁월한 효과를 거둘 수 있도록 적절한 방출조절능력 및 병해충 방제효과를 제공한다.

상술한 바와 같은 본 발명의 특징 및 기타의 장점은 후술되는 비한정적인 실시예에 의해 보다 명백하게 될 것이며, 본 발명은 이들 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

#### [실시예 1]

농약활성성분으로서 아씨벤졸라(S-메틸 벤조[1,2,3]티아디아졸-7-카르보티오산, 물용해도 7.7mg/L, 순도 99.8%)가 최종물인 피복농약입제 100중량부에 대하여 2중량부, 용점이 54°C이며 수평균분자량( $\bar{M}_n$ )이 30,000인 생분해성 PBSA(Poly(butylene succinate-co-butylene adipate))공중합체가 3중량부, 분자량이 400인 폴리에틸렌글리콜 3중량부, 클레이 5중량부를 70°C로 조절된 용융·혼합기 내에서 균일하게 혼합되도록 교반시킨다.

체가름을 통해 입자크기가 0.6~1mm로 조절된 모래 87중량부를 회전식 스크류 피복기에 넣어 공회전시키면서 상기의 용융·혼합물을 일정한 속도로 부어서 모래표면에 피복된 점성의 용융·혼합물을 서서히 냉각시켜 고형화되도록 한다.

상기의 방법에 의해 피복농약입제의 시제품을 제조하였으며, 주사전자현미경으로 촬영한 피복단면의 사진을 도 4에 실었다. 상기의 피복농약제재에 대하여 제제율, 농약활성성분의 저장안정성시험, 수중용출시험, 미생물배양에 의한 농약방출시험 및 약해시험을 실시하였으며, 재배시험으로는 물벼용 육묘상 시용에 의한 잎도열병 방제효과시험을 실시하였다.

[실시예 2]

농약활성성분으로서 티아메톡삼(3-(2-클로로-티아졸-5-일-메틸)-[1,3, 5]옥사디아지난-4-일리텐-4-니트로아민, 물용해도 4.1g/L, 순도 99.4%)을 0.8중량부를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법에 준하여 실시하였다. 재배시험으로는 물벼용 육묘상 시용에 의한 물바구미 방제효과시험을 실시하였다.

[실시예 3]

농약활성성분으로서 아씨벤졸라를 2중량부, 티아메톡삼을 0.8중량부를 혼합해서 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법에 준하여 실시하였다. 재배시험으로는 물벼용 육묘상 시용에 의한 잎도열병과 물바구미 동시방제효과시험을 실시하였다.

[실시예 4]

생분해성 고분자로써 PBSA공중합체 2중량부, 분자량이 400인 폴리에틸렌글리콜 1중량부, 클레이 8중량부, 폴리비닐아세테이트 3중량부를 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법에 준하여 실시하였다.

[실시예 5]

PBSA공중합체 2.5중량부를 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법에 준하여 실시하였다.

[실시예 6]

PBSA공중합체 3중량부를 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법에 준하여 실시하였다.



[실시예 7]

PBSA공중합체 1.6중량부, 분자량이 400인 폴리에틸렌글리콜 0.8중량부, 폴리비닐아세테이트 4중량부를 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법에 준하여 실시하였다.

[실시예 8]

실시예 1에 의해 제조한 아씨벤졸라제제와 실시예 2에 의해 제조한 티아메톡삼제제를 1:1 중량비로 섞어서 혼합제제를 제조한 후, 물벼용 육묘상 시용에 의한 잎도열병과 물바구미 동시방제효과시험을 실시하였다.

[시제품의 제제율시험]

실시예1 내지 8의 시제품을 각각 약 5g을 취하여 동결분쇄기로 분쇄한 후 농약유효성분으로써 0.01g에 해당하는 분쇄시료를 정확히 칭량하여 125ml용량의 마개달린 엘렌메이어 플라스크(Cap-stoppered Erlenmeyer flask)에 넣고 메틸렌클로라이드(Methylene Chloride) 100ml을 가한 다음 초음파 추출기로 30분간 추출한 후 여과한다. 잔사는 다시 메틸렌클로라이드 30ml를 이용하여 세정한 후 여액과 합하여 농축기(Rotary vacuum evaporator)를 이용하여 질소를 불어넣어 주면서 용매를 증발건고 시킨 후 내부표준용액(1000ppm dimethyl phthalate)을 함유한 메틸렌클로라이드 5ml로 정용한 후 가스크로마토그래피(FID)를 이용하여 분석한다. 시제품의 제제효율은 제조사의 농약삽입율에 대한 함량비로 표시하여 산출하였으며, 산출결과는 표 6-4)와 같다.

표 6-4) 농약제제의 제제율 시험결과

구분	시제품의 제제효율		
	사입치(%)	분석치(%)	제제율(%)
실시예 1	2.0	1.92	96.0
실시예 2	0.8	0.71	88.2
실시예 3	2.0	1.92	96.2
	0.8	0.72	90.2
실시예 4	2.0	1.92	95.8
	0.8	0.74	92.1
실시예 5	2.0	1.92	96.1
	0.8	0.72	90.5
실시예 6	2.0	1.92	96.2
	0.8	0.73	91.2
실시예 7	2.0	1.91	95.7
	0.8	0.72	90.0
실시예 8	2.0	1.80	90.2
	0.8	0.66	82.1

$$\text{제제율(\%)} = \frac{\text{표준품의 무게(g)} \times \text{시료의 피이크 면적비} \times \text{표준품의 순도(\%)}}{\text{시료의 무게(g)} \times \text{표준품의 피이크 면적비} \times \text{농약 삽입량(\%)}} \times 100$$

[시제품의 저장안정성시험]

실시예 1내지 8의 시제품 100g을 무게측량 유리병에 넣어 50℃의 항온기에 보관하면서 무게변화율, 외관관찰, 경시적으로 농약성분의 제제율 구하였다. 안정성시험 주기는 2, 4, 6주의 시간대별로 실시하였다. 무게변화율, 외관관찰, 제제율변화에서 특별한 변화는 분석되지 않았으며, 제제율변화에 있어서의 변화량은 0~0.3%로 시료샘플링 및 코팅제형에 근거한 오차범위에 들어가는 것으로 나타났다.

[수중 용출성시험]

125ml용 시험관에 증류수 100ml을 넣고 실시예 3의 시제품(약 1.6~1.8g)을 처

리한 후 20℃ 조건에서 경시적으로 수중으로 용출되어 나오는 농약유효성분 HPLC로 분석하였으며, 분석 후에는 다시 새로운 증류수로 보충하였다. 티아메톡삼(Thiamethoxam)제형은 농약원제의 용해도가 높아(4g/L) 제형형태에 따라 조금은 다르지만 초기에 전량 용출되는 형태를 보였고, 아씨벤졸라(Acibenzoar-S-methyl)제형은 농약원제의 용해도가 상대적으로 낮아(7.7mg/L) 제형형태에 관계없이 제형의 겉 표면에 묻어 있는 농약을 제외하고는 수지자체가 농약입자를 감싸고 있는 것으로 나타났다. 분석결과는 하기 도 5와 같다.

도 5는 증류수에서의 용출실험에 의한 실시예 3의 살충·살균 복합제제 중의 티아메톡삼(Thiamethoxam: -●-)과 아씨벤졸라(Acibenzoar-S-methyl: -■-)의 농약 용출형태를 도시한 것이다.

#### [미생물배양에 의한 방출시험]

수중 용출실험에서의 결과를 바탕으로 미생물 존재 하에서의 방출 거동을 확인하기 위해 농토양 부양액법을 이용하여 플라스크 내에 미생물을 접종하여 방출형상을 관찰조사 하였다. 실시예 2, 실시예 3, 실시예 4, 실시예 5, 실시예 6, 실시예 7, 실시예 8 제제의 경우 초기에 티아메톡삼(Thiamethoxam)제의 80~90%가 방출되기 때문에 미생물 배양이 불가능하여 아씨벤졸라(Acibenzoar-S-methyl) 단일제형에 대해서만 플라스크 내의 방출실험을 실시하였다. 실시예 1의 아씨벤졸라(Acibenzoar-S-methyl)제제의 경우는 용출실험에서와는 다른 패턴을 보였고, 가우시안 분포곡선의 초기유형을 나타냄으로서 방출조절제형의 가능성을 제시하였다. 수중 실험에서와 다르게 초기 농도부터 방출성을 보였고, 6-7주 후에는 최고 40%의 방출량을 나타내었다. 분석결과는 하기 도 6과 같다.

도 6은 농토양 부양액 실험에 의한 실시예 1의 단일제재인 살균제(Acibenzoar-S-methyl : -■-)의 농약 방출형태를 도시한 것이다.

#### [작물체 안전성시험(약해시험)]

일품 벼품종에 대하여 실시예의 개발제제별로 이묘 당일 묘판 당 50g을 살포하여 약해실험을 실시하였다. 비교예로는 무처리벼와 이묘 당일 묘판 당 100g을 살

포한 제제에 대해 약해를 비교하였다. 묘판 당 100g을 살포한 경우 50g을 살포한 경우에 비하여 전체적으로 벼의 성장속도가 낮은 것으로 나타났고, 50g을 살포한 경우 제형 작업 중에 가공성을 부여하기 위한 첨가제의 양이 다량 포함되거나, 생분해성 바인더의 양이 적을 때에 성장속도가 낮은 것으로 나타났다. 전체적으로 무처리한 벼의 속도와 비교하였을 때 약해 측면에서 아주 약해가 적은 것으로 나타났다. 약제 처리후 7일, 14일 및 28일차의 약해를 달관조사하여 약해평가 기준에 의해 판정하고, 그 결과를 하기 표 6-5)에 나타내었다.

표6-5) 물벼에 대한 약해시험 결과

구분	처리량(묘판)	약해정도(0-5등급)		
	기준량(g/박스)	7일차	14일차	28일차
실시예 1	50	0	0	0
실시예 2	50	0	0	0
실시예 3	50	0	0	0
실시예 4	50	0	0	0
실시예 5	50	0	0	0
실시예 6	50	0	0	0
실시예 7	50	0	0	0
실시예 8	50	0	0	0

[재배시험]

본 발명의 실시예 3, 실시예 4, 실시예 5, 실시예 6 실시예 7, 실시예 8의 복합 농약 제제의 벼작물에 대한 동시방제의 약효를 검증하기 위해 복합농약 제제를 이양 당일 묘판에 사용하여 이양후의 벼물바구미와 잎도열병 방제에 대한 약효실험을 실시하였다. 벼물바구미 방제의 경우 약제(Thiamethoxam)의 초기방출에 근거해 완벽한 방충성능을 발현하였고, 잎도열병의 경우 사용 후 10일, 40일, 50일로 나누어 방

제효과를 조사하였다. 이때 비교대상으로는 벼물바구미와 잎도열병 동시방제를 목적으로 시판되고 있는 기존제품을 채택하였다. 복합제제의 시용량은 묘판 당 50g으로 하였으며, 벼품종은 일품으로 하였다. 시용 10일 묘, 40일 묘와 50일 묘에서 유사한 약효를 보였으며, 기존제품이 50%정도의 방제효과에 비하여 아주 뛰어난 약효를 나타내었다. 또한 발병도(disease severity)에 영향을 받지 않고 뛰어난 약효를 나타내는 것으로 나타났다. 10일, 40일 및 50일의 조사시에 90%이상의 잎도열병 방제효과를 나타내었다.

[퇴비화 실험 조건에서의 PBSA 및 폴리에스테르우레탄 고분자의 생분해도]

방출조절 농약제형의 조절매체인 생분해성수지는 제형설비에 적용해본 결과 저용점의 수지(PBSA 65℃, 60℃, 54℃)가 수지 생산시간, 수지단가 및 작업성을 고려해 볼 때 제품의 품질관리 및 경제성 면에서 가장 우수한 것으로 판단되어 방출조절제제의 매개체로 사용하였고, PBSA 고분자의 생분해도를 실험한 결과 완전 생분해성을 확인하였다. 도 7은 퇴비화 실험 조건에서의 PBSA 및 폴리에스테르우레탄 고분자의 생분해도 시험결과(ASTM D 5209-92, -■- : 공시체 cellulose), -●-:폴리에스테르우레탄 고분자, -▲-:저용점 PBSA 고분자)를 나타낸 것이다.

#### 【발명의 효과】

본 발명의 방출조절형 피복농약입제는 저용점(40~70℃) 또는 무정형의 생분해성 고분자를 농약활성물질의 바인더로 이용함으로써, 농약 제형작업시 유기용제를 사용하지 않으며, 농약활성성분의 열분해를 방지하고, 제형작업이 용이하며 생분해성 고분자의 소량사용에 따른 원가절감의 탁월한 효과가 있다.

또한, 본 발명은 시설재배지 및 밭작물에 국한되어 사용되는 기존의 방출조절형 농약제제와 달리 방출조절 성능이 뛰어나 수중의 물벼재배에서도 방출조절성능이 우수하기 때문에 시용분야, 대상작물과 대상 병해충에 대하여 활용도가 높은 효과가 있다. 따라서, 본 발명은 한번 살포로 대상 병해충을 효과적으로 방제할 수 있어 노동력 절감효과가 뛰어나고, 중독위험성, 환경오염 등의 문제를 크게 감소시킬 수 있는 우수한 방출조절형 피복농약입제인 것이다.

또한, 본 발명은 피복농약입제의 제조공정을 용융혼합공정과 광물지지체에의 피복공정으로 분리함으로써, 제재의 조성혼합비를 정확하게 조절할 수 있고, 또한 회전식 스크류설비를 이용함으로써 연속적으로 피막조성물을 광물지지체에 피복시키고, 일정한 두께의 방출조절형 피복농약입제를 제조할 수 있는 효과가 있다.

【특허청구범위】

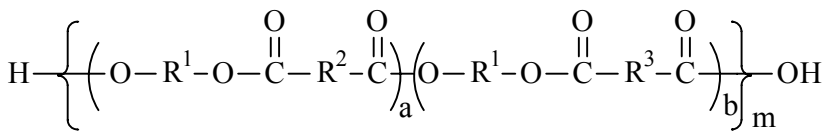
【청구항 1】

광물지지체와 상기 광물지지체에 피복된 피막층으로 구성되는 피복농약입제에 있어서, 상기 피막층은 1종 이상의 농약활성성분 및 용점이 40~70℃이거나 결정성이 없는 무정형의 생분해성 고분자를 포함하는 것임을 특징으로 하는 방출조절형 피복농약입제.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 저용점의 열가소성 생분해성 고분자 및 무정형의 생분해성 고분자는 하기 화학식 1의 지방족 폴리에스테르 중합체 또는 PCL(Polycaprolactone)임을 특징으로 하는 방출조절형 피복농약입제 :

<화학식 1>



여기에서, a, b는 상기식의 지방족 폴리에스테르의 수평균분자량( $\bar{M}_n$ )이 2~4만이 되는데 필요한 중합도로써 0 또는 1이상의 수로 a+b는 30이상이고, m은 1 이상의 자연수이고, R<sup>2</sup> 와 R<sup>3</sup>는 서로 독립적으로 디카르복실산류 중의 하나이고, R<sup>1</sup>은 디

올류 중의 하나이다.

**【청구항 3】**

제 2 항에 있어서, 상기 열가소성 지방족 폴리에스테르는 PBA (Poly(butylene adipate)) 단일중합체, PEA(polyethylene adipate)단일중합체, PBSA{Poly(butylene succinate-co-butylene adipate)}공중합체, PESA (Poly (ethylene succinate-co-ethylene adipate))공중합체 및 열가소성 지방족 폴리에스테르에 이소시아네이트를 결합시킨 생분해성 폴리에스테르 우레탄으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상임을 특징으로 하는 방출조절형 피복농약입제.

**【청구항 4】**

제 1 항에 있어서, 상기 생분해성 고분자는 피복농약입제 100중량부에 대하여 1~10중량부임을 특징으로 하는 방출조절형 피복농약입제.

**【청구항 5】**

제 1 항에 있어서, 상기 피막층은 방출조절 보조제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방출조절형 피복농약입제.

**【청구항 6】**

제 5 항에 있어서, 상기 방출조절 보조제는 클레이, 폴리비닐 아세테이트, 폴리 에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리부틸렌 글리콜, 전분, 폴리비닐 알콜, 유동 파라핀, 계면활성제류, 셀룰로오스 및 아라비아고무 클레이로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상임을 특징으로 하는 방출조절형 피복농약입제.

**【청구항 7】**

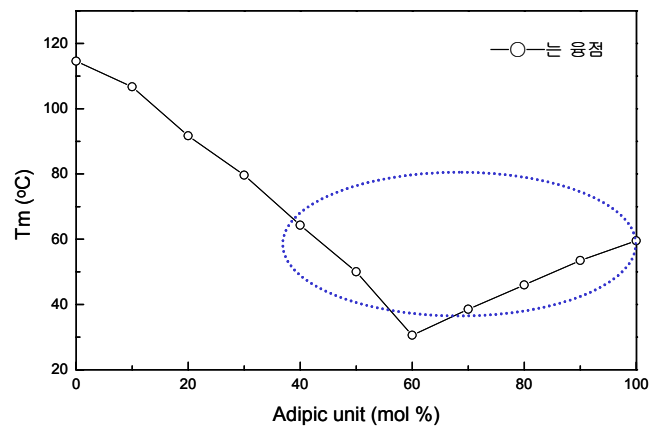
농약활성성분과 용점이 40~70℃ 이거나 또는 무정형의 열가소성 생분해성 고분자를 포함하는 피막 조성물을 용융·혼합하는 단계 ; 광물지지체에 상기 피막조성물을 피복시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방출조절형 피복농약입제의 제조방법.

【청구항 8】

제 7 항에 있어서, 상기 피막조성물은 100℃ 이하의 온도에서 용융·혼합하고, 상기 피막조성물의 피복은 회전식 스크류 장치를 이용하여 연속적으로 피막조성물을 광물지지체에 피복시키는 것을 특징으로 하는 피복농약입제의 제조방법.

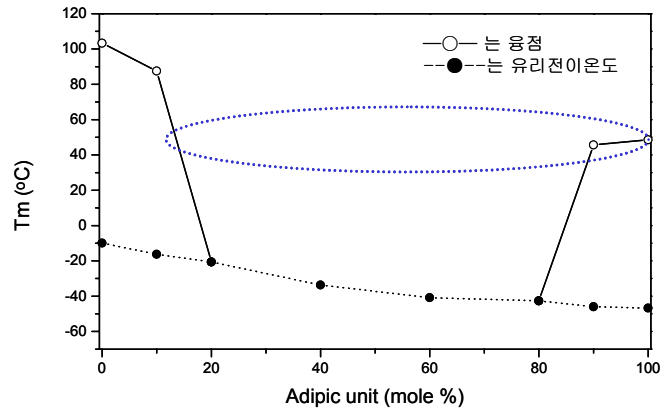
【도 면】

【도 1】

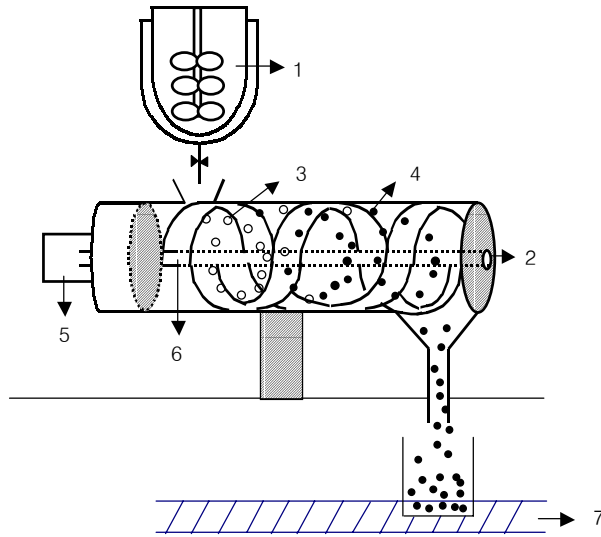




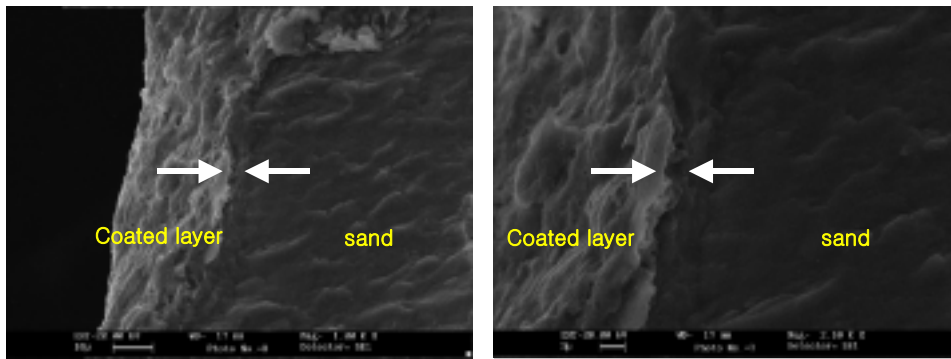
【도 2】



【도 3】



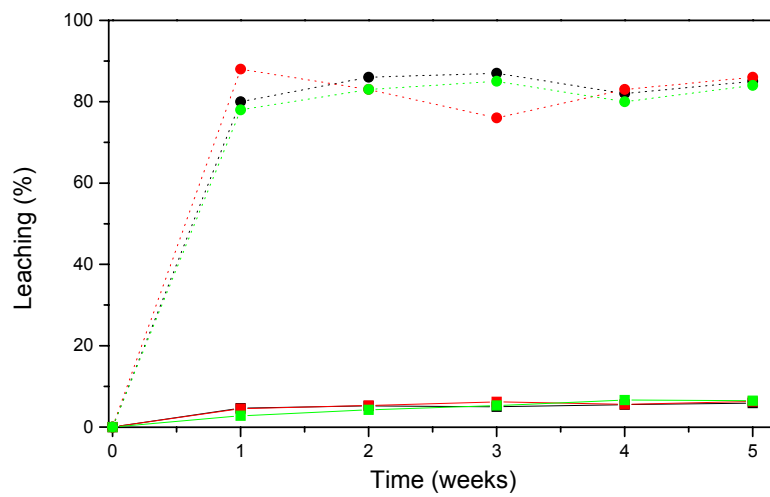
【도 4】



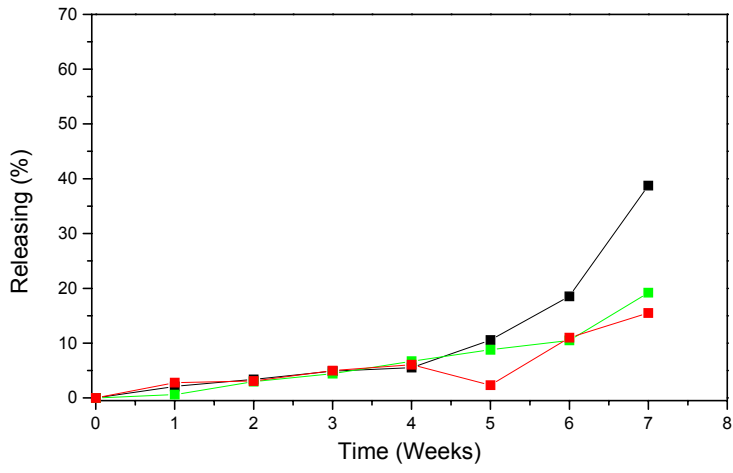
Wide angle (Cross section)

Small angle (Cross section)

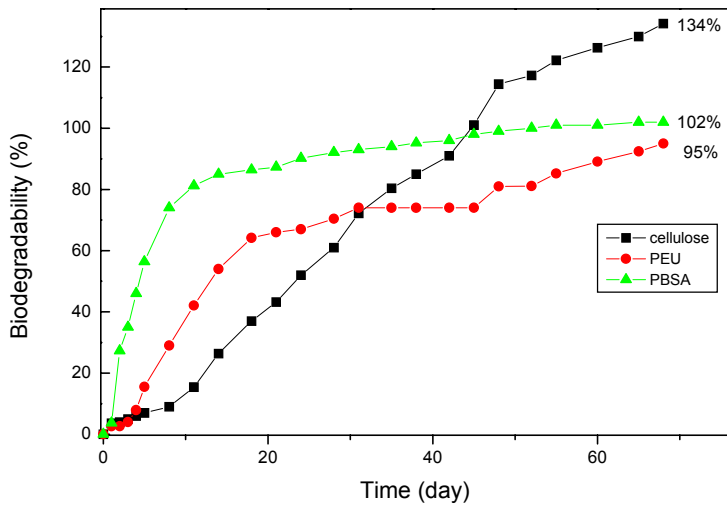
【도 5】



【도 6】



【도 7】



## 주 의

1. 이 보고서는 농림부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 농림부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.