

製劑方法別 混合粒劑 農藥의 特性과 藥効

吳秉烈 · 朴英善 · 沈載琬 · 姜昌植 · 李炯來

農村振興廳 農藥研究所
(1986년 3월 12일 수리)

Chemical Characteristics and Efficacy of Combined Pesticide Granules Formulated by Different Ways

B.Y. Oh, Y.S. Park, J.W. Shim, C.S. Kang, and H.R. Lee

Agricultural Chemicals Research Institute, Rural Development Administration,
Suwon, Korea

Abstract

A comparative study of chemical characteristics, efficacy and relative merits of extruded and coated granules, containing fungicide and insecticide, was conducted under laboratory and field conditions. Probenzole(3-allyloxy-1,2-benzisothiazole 1,1-dioxide) and carbofuran(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl methyl carbamate) were chosen as toxicants for rice blast(*Pyricularia oryzae*) and brown planthopper (*Nilaparvata lugens*) control, respectively. Stability of active ingredients in coated granule was superior to the extruded one under accelerated temperature. Active ingredient dissolution of coated one into distilled water showed slow release pattern. Pesticide residues in rice (*Oryzae sativa*, Chucheongbyeon) shoot applied with extruded one at the dosage of 3kg/10a retained higher levels than those with coated one on two days after application, while the residue levels were a reversed tendency on eight days after application. Efficacy on rice blast exhibited minute differences between the granules, on the other hand efficacy on brown planthopper by coated one was of higher rank than that by extruded one. Production cost of the combined pesticide granule by coating method could be cut down by 6% as compared to extrusion method.

緒 論

農藥의 劑型中 粒劑의 製造方法으로는 濕式法 (押出造粒法), 乾式法, 被覆法, 吸着法, 電動造粒

法, 噴霧造粒法等이 利用되고 있으나 主劑의 物理化學的 性狀, 經濟性面에서 大部分의 粒劑農藥이 濕式法, 被覆法 및 吸着法으로 製造되고 있는 實情이다.¹⁾

濕式法은 粘結性, 可塑性, 膨潤性, 造粒性, 硬

度, 水中崩壞性等の 向上을 위하여 주로 Na型 bentonite가 使用된다. 또한 濕式法은 原劑의 性狀(固體 또는 液體)에 關係없이 粒劑化가 可能하고, 水中崩壞性等の 物理性的 調節이 可能하나 加水, 乾燥工程이 隨伴되므로 加水分解性, 熱分解性 및 揮發性인 主劑에는 適用이 困難하다. 被覆法은 非吸油性 粒狀礦物에 接着劑를 添加하여 原劑를 被覆시키는 方法으로서 工程이 簡便하고 加水, 乾燥過程이 不必要하므로 水分, 溫度의 影響을 받지 않는 長點이 있으나 高濃度의 製劑가 困難하고 水中崩壞性이 低下하는 短點이 있다. 吸着法은 硅藻土, 沸石等 吸油性이 높은 天然礦物을 選別하여 原劑를 吸着시키는 方法으로서 製造工程이 簡便하고 施設費, 製造經費가 廉價이나 液狀化가 어려운 原劑는 適用이 困難하다.²⁾

우리나라에 登錄되어 있는 粒劑農藥을 製造方法에 따라 分類하면 硅藻土나 沸石과 같이 吸油價가 높은 增量劑에 吸着시켜 製造되는 藥劑가 14種, bentonite와 talc를 粘結劑로 하여 押出造粒法으로 製造하는 藥劑가 15種, 모래에 適當한 接着劑를 使用하여 被覆法으로 生産되는 藥劑가 20餘

種에 이른다.

農村振興廳 農藥研究所에서 稻熱病과 벼멸구 同時防除用 混合劑로 開發한바 있는 베나카粒劑 (probenazole 6%+carbofuran 3%)는 濕式法으로 製造하였으나 製造工程이 複雜하고 乾燥過程이 隨伴되어 製劑費用이 上昇하는 短點이 있어 모래를 增量劑로 하고 適當한 接着劑를 使用하여 被覆法으로 製劑化가 可能한지를 室內 및 圃場試驗으로 調査하였기에 그 結果를 報告하는 바이다. 本研究을 隨行함에 있어 供試材料를 供給하여 준 美成農藥株式會社에 謝意를 表하는 바이다.

材料 및 方法

1. 供試農藥의 製造處方

本試驗에 使用한 probenzole+carbofuran(6+3%) 粒劑의 製造處方은 表 1과 같다.

濕式法에서는 加水와 乾燥時의 主成分 分解率을 考慮하여 原劑의 仕入基準率을 probenzole 6.6%, carbofuran 3.3%로 하였고 粘結劑로서 bentonite, 界面活性劑, 安定劑 및 着色劑를 添加

Table 1. Formulation recipes of combined pesticide granules formulated by different ways

Component	Formulation recipe as weight %	
	Extrusion method	Coating method
Technical		
Probenazole	6.6	6.2
Carbofuran	3.3	3.1
Surface active agent		
Polyoxyethylene alkylaryl sulfate & modified aromatic sulfonate	0.2	0.5
Polyoxyethylene alkylaryl ether & polyoxyethylene alkyl ether & calcium alkyl benzene sulfonate	—	0.8
Binder		
Bentonite	63.4	3.0
Talc	—	3.0
Adhesive		
Spindle oil	—	3.5
Pigment		
Thymolblue	0.07	0.025
Carrier		
Talc	Rest	—
Sand	—	Rest

하여 製劑하였다. 被覆法에서는 原劑의 仕入基準率을 probenazole 6.2%, carbofuran 3.1%로 調節하고 接着劑로서 spindle oil, 被覆劑로서 bentonite 와 talc, 界面活性劑, 着色劑를 使用하여 100~300 μ 의 모래에 被覆劑製하였다.

2. 主成分의 經時變化

製劑方法別 供試試料 5g을 ample에 넣고 密封하여 50 \pm 2 $^{\circ}$ C의 恒溫器에 保管하면서 經時的으로 ample을 採取하여 試料 2g을 秤取하였다. 秤取試料는 probenazole과 carbofuran을 acetonitrile로 抽出하여 di-n-butylphthalate와 n-hexadecane을 各各 內部標準物質로 選定, 公定分析法³⁾에 의하여 GLC로 定量하였다.

3. 主成分의 水中 溶出速度

Teflon cork가 附着된 硝子 column(直徑 5cm \times 길이 30cm)에 蒸留水 100ml를 넣고, 試料 200mg을 소형 polyester 網紗주머니(2cm \times 3cm)에 取하여 column內 蒸留水 中央部位에 定置시켜, 1, 3, 6, 12, 24 時間後의 水中 主成分 溶出量을 分析하였다.

4. 水稻體中 農藥殘留濃度

出穗 20日前의 秋晴벼(區當面積 25m²)에 供試藥劑를 3kg/10a 水準으로 均一撒布하고 藥劑處理後 2, 4, 8 日에 水稻體 地上部를 採取하여 probenazole과 carbofuran의 殘留量을 分析하였다.

5. 病害虫 防除効果

出穗 20日前의 秋晴벼(區當面積 100m²)에 供試藥劑를 3kg/10a 水準으로 撒布하고 稻熱病에 對한 藥効는 藥劑處理 14日後에, 벼멸구에 對한 藥効는 藥劑處理 10日後에 各各 病斑面積率과 生虫率로 調査하여 防除價를 計算하였다.

6. 水中 및 水稻體中 殘留農藥分析

1) 水中 溶出速度: 蒸留水中에 溶出된 農藥主成分은 蒸留水를 1000ml 分液濾斗에 옮기고 飽和 NaCl 溶液 25ml를 加하여 50ml의 chloroform으로 2回 抽出한 後 無水 Na₂SO₄로 脫水시켰다. Chloroform 層은 35 $^{\circ}$ C의 水槽上에서 減壓濃縮하고 殘渣를 acetonitrile 10ml에 溶解한 後 0.45 μ 의 milipore filter로 濾過시켜 HPLC用 試料로 하였다. HPLC는 Spectra-Physics 8100을 使用하였

고 試料液은 10 μ 씩 Rheodyne injector로 注入하여 Spherisorb 10 ODS column으로 分離하였다. 溶出溶媒는 acetonitrile/H₂O(60/40, v/v)을 1.0 ml/min의 流速으로 하였고 UV/vis(284nm)로 檢出하였다. 上記 分析法에 의한 probenazole과 carbofuran의 retention volume은 各各 3.5ml와 4.7ml 이었으며 20ppm 處理水準에서의 回收率은 各各 98.6%, 99.4%이었다.

2) 水稻體中 殘留農藥分析: 水稻體를 1cm 內外로 細切한 後 10g을 採取하여 acetonitrile 100ml로 waring blender에서 磨碎, 抽出한 後 Bücher 濾斗上的 celite層을 通하여 吸引濾過하였다. 殘渣를 50ml의 acetonitrile로 洗滌하여 濾液과 洗滌液을 1l의 分液濾斗에 옮겨 25ml의 飽和 NaCl 溶液과 500ml의 蒸留水를 加하고, 50ml의 chloroform으로 2回 抽出하였다. Chloroform層은 無水 Na₂SO₄로 脫水시킨 後 35 $^{\circ}$ C의 水槽上에서 減壓濃縮시키고 少量의 acetonitrile에 溶解하였다. 여기에 凝結溶液(2g의 NH₄Cl과 4ml의 磷酸을 360ml의 蒸留水에 溶解하여 製造) 50ml와 1~2g의 celite를 加하여 震盪시킨 後 濾過하였다. 濾液은 250ml의 分液濾斗에 옮겨 25ml의 chloroform으로 2回 抽出하고 脫水시켜 減壓濃縮器에서 蒸發, 乾固시켰다. Probenazole은 殘渣를 acetonitrile에 溶解하여 0.45 μ 의 milipore filter로 濾過시킨 後 HPLC로 分析하였고 carbofuran은 吳等⁴⁾의 方法에 準하여 分析하였다.

上記 分析法에 의한 probenazole과 carbofuran의 回收率은 5ppm 處理水準에서 各各 89.5%, 98.1%이었다.

結果 및 考察

probenazole(6%)+carbofuran(3%) 粒劑의 製劑方法에 따른 製品の 經時 安定性을 調査하기 위하여 50 $^{\circ}$ C의 恒溫器에 保管하면서 經時的인 製品の 主成分含量을 分析한 結果는 表 2와 같다.

表濕式法에 의한 製劑 直後의 粒劑中 probenazole과 carbofuran의 含量은 各各 6.42%, 3.14%로서 仕入基準率인 6.60%, 3.20%에 比하여 各各 0.18%, 0.06%가 製劑工程에서 消失된 것으로 나타났다. 이와 같은 濕式法에 있어서의 製劑工程上 主成分의 減少는 加水에 의한 造粒, 加溫에 의한 乾燥工程이 隨伴되기 때문에 물에 의한 加水分解, 熱에 의한 分解 및 揮散에 의하여 惹起된 것

Table 2. Changes of active ingredient contents of probenazole and carbofuran in the combined granules formulated by different ways

Formulation method	Active ingredient	Active ingredient content(% , w/w) after weeks*					Degradation rate(-k)**
		0	1	2	4	8	
Extrusion	Probenazole	6.42	6.25	6.11	5.49	5.36	0.02389
	Carbofuran	3.14	3.12	3.09	3.04	3.02	0.00496
Coating	Probenazole	6.18	6.16	6.13	6.00	5.88	0.00659
	Carbofuran	3.10	3.09	3.10	3.07	3.06	0.00171

* Samples were stored at 50±2°C

** Degradation rates (k) were produced from the single exponential regression($Y=Ae^{-kt}$).

Table 3. Dissolution rates of probenazole and carbofuran of the combined granules formulated by different ways into distilled water

Formulation method	Active ingredient	Dissolution rate(k)*	r	% of dissolved amount after 24hr
Extrusion	Probenazole	0.226	0.656	0.68
	Carbofuran	5.342	0.979	23.66
Coating	Probenazole	0.162	0.964	0.74
	Carbofuran	3.111	0.928	14.82

* Dissolution rates(k) and regression coefficient(r) were produced from the single logarithmic regression($Y=A+k \cdot \ln t$).

으로 推定된다. 被覆法에 의한 粒劑製劑後의 probenazole과 carbofuran의 含量은 各各 6.18%, 3.10%로 製劑過程中 主成分의 損失은 probenazole에서 만이 0.02%로 造粒法에서 보다 輕微하였다.

Probenazole의 經時分解率은 處理 8週後의 含量이 被覆法에서는 5.88%인데 反하여 濕式法에서는 5.36%로서 濕式法이 被覆法보다 높았다. 濕式法에 의한 probenazole의 經時分解가 被覆法에서 보다 높았던 것은 粘結劑로 使用한 bentonite가 一般的으로 主成分의 分解를 促進시킨다⁵⁾는 報告로 미루어 濕式法에 多量(63.37%) 使用한 bentonite에 基因된 것으로 보인다. 그러나 carbofuran의 分解는 매우 輕微하였고 經時分解率도 낮았으며 製劑方法間에도 差異를 認定할 수 없었다.

濕式法과 被覆法으로 製劑한 probenazole+carbofuran 粒劑의 水中 主成分 溶出速度를 調査한 結果는 表 3과 같다.

農藥主成分의 水中 溶出速度(k)는 濕式法이 被覆法보다 probenazole은 40%, carbofuran은 72% 程度 迅速하였고 處理 24時間後의 probenazole과 carbofuran의 溶出率을 보면 濕式法에서는 總投與藥量의 0.98%, 23.66%가 各各 水中으로 溶出

된 反面 被覆法에서는 0.74%, 14.82%이었다. 水中 主成分 溶出速度가 製劑方法間에 顯著한 差異를 나타낸 것은 濕式法에 의한 粒劑는 水中에서 容易하게 粒子가 崩壞, 擴散되므로서⁶⁾ 主成分의 溶出이 迅速하였던 反面 被覆法에 의한 粒劑는 接着劑가 添加되므로서 加水時 增量劑 表面에 附着된 主成分의 離脫이 緩慢하였던 것으로 보인다.

Probenazole과 carbofuran의 水中 溶出速度는 製劑方法에 關係없이 carbofuran이 probenazole보다 約 20倍以上 迅速하였고 處理 24時間後의 溶出率도 20~24배 높았다. 이와 같은 現象은 各 藥劑의 물에 대한 溶解度(probenazole 150ppm⁷⁾, carbofuran 700ppm⁸⁾)의 差異에서 비롯된 것으로 判斷된다. 또한 處理 24時間後의 水中 主成分 溶出量을 濃度로 換算하면 probenazole이 2.3~3.2 ppm, carbofuran이 23~37ppm으로서 各 藥劑의 물에 대한 溶解度에 훨씬 未達되는 水準이었다. 이와 같은 結果는 粒劑가 다른 劑型에 比하여 主成分의 溶出이 遲延되므로서 作物部位에의 到達이 緩慢하다⁹⁾고 하는 一般的인 概念으로 미루어 濕式法이나 被覆法에 의한 粒劑도 主成分의 溶出을 遲延시키는 效果가 있음이 立證된 것이라 할

수 있다.

濕式法과 被覆法에 의하여 製劑한 probenazole + carbofuran 粒劑를 出穗 20日前的 秋晴벼에 撒布하고 水稻體 地上部中 probenazole 과 carbofuran의 殘留量을 經時的으로 分析한 結果는 그림 1 과 같다.

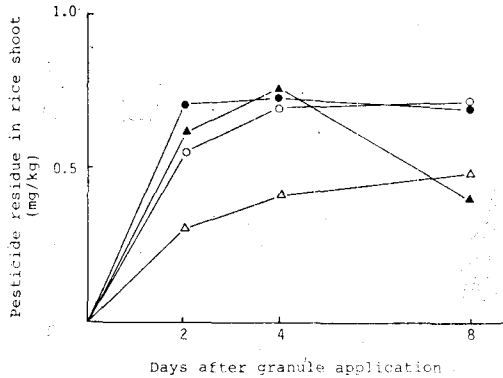


Fig. 1. Pesticide residues in rice shoot at heading stage applied with the combined granules formulated by different ways

- : Probenazole by extruded granule
- ▲-▲ : Carbofuran by extruded granule
- : Probenazole by coated granule
- △-△ : Carbofuran by coated granule

藥劑處理 2日後의 水稻體中 probenazole과 carbofuran의 殘留量은 濕式法에서 各各 0.71ppm, 0.62ppm이었고, 被覆法에서는 0.56ppm, 0.31ppm으로서 濕式法에 의한 粒劑 處理區가 被覆法에 의한 粒劑보다 높았다. 藥劑處理 4日과 8日後에는 probenazole이 0.69ppm~0.73ppm, carbofuran이 0.41ppm~0.49ppm으로서 製劑方法間에 큰 差異를 認定할 수 없었다. 藥劑處理 初期의 水稻體中 藥劑의 殘留濃度가 濕式法에 의한 粒劑에서 높았던 것은 水中 主成分 溶出速度에서 본바와 같이 濕式法이 被覆法보다 主成分의 溶出이 迅速하였던데 基因된 것으로 思料된다.

製劑方法을 달리한 probenazole+carbofuran粒劑의 稻熱病과 벼멸구에 대한 防除效果를 比較하기 위하여 圃場試驗을 實施한 結果는 表 4 와 같다.

잎稻熱病과 목稻熱病에 대한 防除效果는 濕式法에 의한 粒劑가 各各 66.6%, 85%, 被覆法에 의한 粒劑가 各各 68.7%, 83.4%로서 製劑方法間에 큰 差異가 없었으나 벼멸구에 대한 防除效果

Table 4. Efficacy of the combined granules formulated with probenazole and carbofuran in different ways to rice blast and brown planthopper

Formulation method	Efficacy(%)*		
	Rice blast		Brown planthopper
	Leaf	Panicle	
Extrusion	66.6	85.0	87.6
Coating	68.7	83.4	99.0

* Dosage was 3kg/10a of the granule for rice blast and 4kg/10a for brown planthopper.

는 濕式法에 의한 粒劑가 87.6%인데 反하여 被覆法에 의한 粒劑는 99%의 높은 防除價를 나타냈다. 被覆法에 의한 粒劑의 벼멸구 防除效果가 濕式法에서 보다 높게 나타난 것은 藥効調査時期가 藥劑處理後 10日이었음을 減案하면 水稻體中 carbofuran의 殘留濃度가 被覆法에 의한 粒劑處理에서 多少 높게 維持되었던데 基因한 것으로 推定된다.

濕式法과 被覆法으로 製劑한 probenazole+carbofuran 粒劑의 3kg 包裝單位當 生産經費를 比較하면 表 4 와 같다.

Table 5. Production cost (won/3kg) of the combined granules formulated with probenazole and carbofuran in different ways

Component	Extrusion (A)	Coating (B)	Ratio (B/A)
Technicals	4,530.23	4,265.10	0.94
Additives	200.00	270.00	1.35
Processing & labor	221.24	116.14	0.53
Package	90.45	90.45	1.00
Total	5,051.92	4,741.69	0.94

被覆法에 의한 粒劑는 濕式法에 비하여 主劑의 仕入基準率이 다소 낮았던 關係로 原劑의 費用이 約 6% 節減된 反面 被覆에 所要되는 副材料의 種類가 多樣하여 副材費用은 35%가 높았다. 한편 濕式法의 製劑經費는 造粒과 乾燥工程이 隨伴되므로서 被覆法이 濕式法에 비하여 約 47%가 節減되었다. 全體的인 粒劑 3kg當 生産經費는 濕式法이 5,051.92원이고 被覆法은 4,741.69원으로서 被

覆法에 의한 粒劑는 濕式法에 의한 粒劑보다 約 6%의 生産費節減效果를 期待할 수 있었다.

劑의 生産費는 濕式法의 境遇보다 約 6%의 節減效果가 있었다.

要 約

粒劑農藥의 製劑方法에 따른 化學的 特性과 病 害虫 防除效果를 比較하기 위하여 濕式法과 被覆 法으로 製造한 probenazole + carbofuran(6%+ 3%)粒劑를 供試藥劑로 하여 室內 및 圃場試驗을 實施하였던 바 다음과 같은 結果를 얻었다.

1. 被覆法에 의한 粒劑는 濕式法에 의한 粒劑 보다 主成分의 經時安定性이 良好하였으며 水中 主成分 溶出速度도 緩慢하였다.

2. 藥劑處理初期의 秋晴벼 地上部中 農藥殘留 濃度는 濕式法에 의한 粒劑가 被覆法에서 보다 높 게 維持되었으나, 藥劑處理 8日後에는 反對의 傾 向을 나타냈다.

3. 稻熱病의 防除效果는 粒劑의 製劑方法間에 큰 差異가 없었으나, 벼稈구의 防除效果는 被覆法 에 의한 粒劑가 優秀하였다.

4. 被覆法에 의한 probenazole+carbofuran 粒

引 用 文 獻

1. 中村利家, 造粒便覽, Ⅲ編 6章, p.519, 日本 粉體工業協會編, オーム社(1975).
2. 安達亮一: 日本農藥學會誌, 7: 211(1982).
3. 國立農業資材檢査所: 農藥의 檢査方法, p. 1- 13-13, 2-3-2. (1983).
4. 吳秉烈, 鄭永浩, 朴英善: 韓國環境農學會誌, 1: 14(1982).
5. 長澤正雄·石井義男: 農藥の化學, p.170 大 日本圖書(1975).
6. 近藤俊夫: 日本農藥學會誌, 7: 403(1982).
7. 尹彩赫: 農藥總覽, p.513. 一麥社(1983).
8. Meister, R.T.: Farm Chemical Handbook, pc48, Meisler Publishing Co. (1985).
9. Furmidge, C.F.L.: Pesticide Sci. 3: 745 (1972).