

농약 살포작업의 생력화를 위한 투척처리용 점보제의 연구개발에 관하여

유주현 · 임희경 · 조광연

Use of Jumbo Formulation for Paddy-applicable Pesticides

Ju-Hyun Yu, He-Kyoung Lim and Kwang-Yun Cho

Abstract

Recent development in Japan on jumbo formulation of pesticides for paddy application by hand throw was reviewed. In addition, the diffusion of liquid formulations in water was examined to establish the research strategy for the jumbo formulation. Research on jumbo formulation in Japan has been focused on gas-generating formulations and self-emulsifiable formulations. Although continuous efforts to minimize the problem of pesticide deposit on the treated site have been made for the gas-generating formulations, much work is still needed to establish a generally acceptable formulation method and to commercialize a herbicide formulation. The self-emulsifiable jumbo formulations have recently been investigated. These formulations could simply be processed and showed relatively high biological efficacy. The emulsifiable concentrate was more diffusible than the suspension concentrate in water. The diffusion of the emulsifiable concentrate was not greatly disturbed by floating obstacles. And the diffusion rate was high when the specific gravity was lower than one.

서 론

현재 무논에서 가장 많이 사용되는 농약입제는 넓은 면적에 균일하게 살포하기 위하여 논의 전지역을 돌아다니며 손으로 흩어뿌려야만 하는 제제로, 장시간의 고된 작업이 요구될 뿐만 아니라 농약의 접촉 혹은 흡입에 의한 중독사고의 위험이 따른다. 이러한 위험성과 노동량을 경감하고 노동시간을 단축하기 위하여 제품 그대로 던져 뿌리는 액상제제가 일부 실용화되어 있으나 그 용도는 매우 한정적이다.^{1,2)} 즉 무논 수면처리용 유제의 경우에는 확산성은 양호하지만 폭이 좁은 논에서 사용할 때 효과적이며, 폭이 넓어질수록 농약 유효성분의 분포가 불균일해지므로 규모가 큰 논에서는 역시 농약살포자가 직접 무논에 들어가서 작업해야만 한다. 이러한 단점은 액상수화제의 경우에도 마찬가지로 적용된다. 따라서 광범위한 면적에 제품 몇개만 던져넣거나 물꼬에 처리하여 균일한 농약살포효과를 나타낼 수 있는 제형으로 점보제의 연구가 일본과 국내에서 활발히 진행되고 있다.

농약 점보제는 특수한 농약 살포기를 사용하지 않고 짧은 시간에 간단히 손으로 논의 물꼬에 떨어뜨리거나 무논에 일정한 간격으로 투척하면 제제에서 농약이 방출 확산되어 광범위한 지역에 균일한 농약살포효과를 나타내는 농약제형의 한가지이다. 이러한 점보제는 논 10a당 수개 내지 수십개 정도의 덩어리 제제를 투척하여 논 전역에 농약이 고르게 확산 분포되게 할 수 있어야 하므로 제제의 이화학적 성질이 기존의 제형과는 매우 다르다. 제품 자체가 기존의 입체나 정제보다 외형적으로 매우 크다는 것 때문에 '점보제'라 통용되고 있지만, 형태, 크기 및 성능면에 있어서 매우 다른 제제가 현재 국내외에서 개발중에 있다.

본 연구에서는 최근까지 일본에서 공개된 특허를 검토하여 점보제 연구동향을 파악하고, 실용적인 견지에서 점보제의 제제방식의 장단점을 비교하여 향후 점보제의 연구방향을 설정하고자 하였다.

재료 및 방법

점보제에 관한 일본 공개특허공보의 분석

Key word로 농약, 제초제, 살충제, 살균제, 점보제, 정제 및 캡슐을 조합하여 1970년부터 1995년 4월까지 공개된 일본 공개특허공보를 검색하였다. 이들 특허에 명시된 점보제의 종류, 조성, 제조방법 및 장단점을 비교하였다.

유제와 액상수화제의 수중 확산성의 측정

한변이 10m인 정사각형의 콘크리트 연못 두 곳에 수도물을 평균 수심 6cm로 채웠다. 이 연못의 중앙에 빔 액상수화제(tricyclazole 41.7%, 동양화학공업(주)제품) 30.0g과 시니나 유제(diazinon 34%, 영일화학공업(주)제품) 17.0g을 각각 부어주었다. 약제처리 6, 24 및 48시간후에 네 귀퉁이와 중앙에서 물을 채취한 다음 HPLC로 수중 유효성분 농도를 측정하였다. 수중 유효성분 농도분포를 척도로 하여 유화확산과 현탁분산의 차이를 비교하였다.

유제의 수중 확산에 미치는 부유물의 영향

위의 실험과 동일한 크기의 콘크리트 연못 두 곳에 물을 채우고, 하나의 연못에는 수면이 거의 덮이도록 10cm 길이로 자른 벗짚을 넣었다. 두 연못의 중앙에 시니나 유제 17g을 각각 부어주고 6, 24 및 48시간후에 물시료를 채취하였다. 수중 유효성분의 농도를 HPLC로 측정한 다음 평균농도와 각 지점 농도의 표준편차(χ_{σ_n})를 구하여 수면 장애물의 유무와 유효성분 농도분포의 균일성을 비교하였다.

유제의 수중 확산에 미치는 유제 비중의 영향

콘크리트 바닥에 U자 모양으로 벽돌을 세우고 비닐을 깔 다음 수도물을 채워서 폭 43cm, 편 길이 1860cm, 평균수심 6cm의 수로 두개를 마련하였다. 수로의 중앙에 부타 유제(58.8%, 비중 1.01, (주)동방아그로 제품) 2.7g, 시니나 유제(비중 0.97) 1.32g

을 각각 부여 주었다. 약제처리 21시간과 45시간후에 처리지점으로부터 1m의 간격으로 물시료를 채취하였다. HPLC로 유효성분농도를 측정하고 수중농도분포를 상호 비교하였다.

결과 및 고찰

제법에 따른 점보제의 분류

“水田用 除草性 粒劑, 錠劑”라는 제목³⁾으로 1972년에 일본에서 특허가 출원된 이래 최근까지 참고할 수 있는 무는 투척처리용 점보제에 관한 특허관련 문헌은 30편 이상에 달하였다. 이들 문헌은 점보제의 범용적인 제법 혹은 특정 농약을 주제로 하는 점보제의 제법을 명시하고 있었으며, 확산하는 원리에 따라서 대략적으로 발포성 제제(gas-generating formulation), 자기유화성 혹은 강한 현탁성 제제(self-emulsifiable or strongly-dispersible formulation in wrap, 이하 ‘액상농약 포장점보제’라 약함) 및 기타 등으로 나눌 수 있었다(Table 1). 특허문헌의 2/3 이상은 발포성 점보제에 관한 내용을 담고

있었으며, 나머지는 대부분 액상농약 포장점보제에 관하여 기술하고 있었다.

발포성 점보제의 조성과 개량

초기의 발포성 점보제의 조성과 각 성분들의 역할은 Table 2와 같았다.

이러한 조성은 최근에 이르러서도 거의 변하지 않았지만, 점보제의 이화학적 성질을 개선하기 위하여 많은 아이디어가 부가되었다.

小川康夫 등^{4,5)}의 출원서에는 위와 같은 조성의 농약 혼합분말을 수용성 캡슐에 넣어 사용하거나 정제형태로 타정하는 방법이 명시되어 있으며, 10a 당 점보제의 처리수는 10개 내지 200개, 중량으로는 200g 내지 1,500g이라고 하였다. 이들이 고안한 제제는 수중에서 이산화탄소 가스를 발생하면서 미립자화되므로 제제중의 입자의 크기는 1 내지 100미크론 정도이고, 먼 거리까지의 확산은 주로 원제가 용해된 후 분자상태로의 확산에 의한다고 하였다. 캡슐의 재료는 셀룰로스 혹은 젤라틴을 주성분으로 하는 혼합물이며, 정제의 모양은 구상 혹은 타원구

Table 1. Classification of jumbo formulations according to their driving force of active ingredient dispersion.

Classification	Shape of contents	Wrapping material
Gas-generating formulation	Tablet Granule Wettable powder Water dispersible granule Resurfacing tablet Emulsifiable dust	Water-soluble film Water-soluble capsule
Self-emulsifiable or dispersible formulation	Emulsifiable concentrate Oil-miscible suspension Emulsifiable dusts	Water-soluble film Water-soluble capsule
Others	Water-soluble granule Water-soluble tablet Resurfacing granule Water dispersible granule	Water-soluble film Water-soluble capsule

Table 2. Composition of gas-generating jumbo formulations and the role of components³⁾.

Components of formulation	Role of components in the formulation
Pesticide technical reagent	Active ingredient
Surfactants	Endowment of wettability Emulsification or dispersion of active ingredient
Gas-generable materials	Generation of carbon dioxide gas Disintegration and atomization of formulation in water Offer of driving force for dispersion of active ingredient
Binders	Adhesive for tableting or granulization of AI mixture
Carriers	Dilution of AI mixture Absorption of liquid toxicant
Water-soluble film or capsule	Primary wrapping of pesticide mixture

상이라고 하였다.

特開平4-226901⁶⁾에서는 발포성 혼합물을 첨가한 수면전개제, 수화제, 수화성 입제 및 정제를 일차적으로 셀룰로스 유도체, PVA, polyalkylene oxide 혹은 전분을 주성분으로 하는 수용성 필름으로 포장하는 방법을 도입하였다. 또한 다공성 담체에 소수성을 부여하거나 소수성 물질을 제제에 첨가하여 점보제가 수중에서 부력을 크게 받아서 수면 혹은 수중에 뜨게 함으로써 유효성분의 수중 분산성을 강화하는 동시에 처리지점에 유효성분이 고농도로 집적되는 현상을 최소화하였다. 이러한 점보제는 10 a당 3개 내지 20개를 사용하면 적당하다고 하였으며, 논담수처리용 제초제, 침투이행성 살충살균제, 수중 혹은 수면에 서식하는 해충 방제용 살충제 및 수중 혹은 수면 감염병 방제용 살균제에 적용할 수 있다고 하였다.

小川康夫 등⁷⁾은 발포성 정제의 제조에 있어서 액상원제를 미립상무정형이산화규소, 전분가수분해물, 구조토, 점토광물, 초미립자무수산화알루미늄 등의 흡유성 담체에 흡수시켜서 분말상의 포장제제로 제조하거나 정제화하였다.

小川雅男 등⁸⁾은 가비중이 1 이상인 발포성 조성물을 수용성 필름으로 포장한 제제를 명시하였으며, 포장된 상태에서도 시간이 지남에 따라서 스며드는

습기에 의해 서서히 제제의 발포력이 감소하는 현상을 극복하기 위하여 건조제로 산화붕소 혹은 산화바륨을 첨가하였다. 수용성 필름의 재료에 대하여 상세히 거론하였으며, 제제중 발포성 조성물의 구성비를 조절하여 발포력을 강화하였다. 또한 정제의 직경을 3cm로 작게 하거나 과립형태로 하여 발포성과 확산성을 향상시켰다.

발포성 점보제는 제제중에 산과 알칼리가 혼재하므로 화학적으로 안정성이 저하되기 쉬우므로 안정화제를 첨가한 특허⁹⁾, 정제의 제조시 통상 타정하는데 비하여 혼합물중에 계면활성제를 5-30% 첨가한 압출조립식 입제, 과립제, 정제 혹은 수화제를 수용성 필름으로 포장한 특허¹⁰⁾, 제제의 보관중 기체발생을 억제하기 위하여 산화알루미늄, 실리카겔, 황산나트륨 등의 건조제를 고체산과 탄산염의 3% 내지 30% 첨가한 특허¹¹⁾, 계면활성제를 상온에서 액상인 농약원제 혹은 고비점 유기용매와 혼합하고 calcium silicate나 aluminium silicate 등 합성실리카에 흡수시킨 다음 타정하여 정제의 강도를 강화한 특허¹²⁾ 등이 있었다. 이러한 발포성 점보제의 실용화에 있어서 가장 개선하기 어려운 문제중의 하나가 점보제의 처리지점에 농약이 고농도로 잔류하는 현상이라는 것을 여러개의 특허에서 알 수 있었다. 즉, 松本直樹 등¹³⁾은 타정을 용이하게 하는 동시에, 수

중에서 발포후 잔사를 없애기 위하여 정제의 중앙에 외경의 0.1배 내지 0.5배 크기의 구멍을 만들었다. 藤本昌彦 등¹⁴⁾은 수면부상성 입제를 수용성 봉지에 30g 내지 120g씩 넣어 제조한 점보제(特願平3-129577)는 바람에 의해 유효성분이 불균일하게 분산될 수 있다고 지적하면서 정제 한개의 중량이 0.05g 내지 10g인 점보제를 수용성 봉지에 30g 내지 300g (5-30개/10a)씩 포장함으로써 생략적이면서도 농약의 부유분산을 촉진할 수 있었다고 하였다. 和田 讓 등¹⁵⁾은 점보제의 무는 투척후 수면으로의 부상을 도모하기 위하여 정제에 흡을 만들고 수용성 필름을 붙여서 제제의 가비중이 0.85 내지 0.95가 되도록 제제하여 처리지점에 농약이 고농도로 집적되는 현상을 피하고자 하였다. 國友昭彦 등¹⁶⁾은 점보제 처리지점에서의 농약의 고농도 집적과 유효성분의 불균일한 분포를 극복하기 위하여 시도되었던 방안, 즉 발포제의 중량, 산과 알칼리의 종류 및 배합비의 조절, 고행제제류의 경도를 하향조정, 발수제의 채용, 부유성을 가지도록 변형하거나 부유할 수 있도록 재료를 사용, 수면에서 움직이게 하는 방법 등을 열거하였다. 또한 기존 제형은 수용성 필름의 적절하지 못한 용해성으로 인하여 수면확산에 지장이 있다고 주장하였다. 따라서 정제가 수면에 부상할 수 있도록 구성분의 종류와 배합비를 조정하는 동시에 1mm 내지 5mm의 구멍이 뚫려 있는 PVA봉지에 점보제를 30g 내지 120g씩 넣고 포장하여 수면에서의 붕괴 분산을 용이하게 할 수 있었다고 하였다. 小川雅男 등¹⁷⁾은 정제의 중앙에 구멍이나 흡을 만들어서 수중에 처리되었을 때 내부에 기포를 가지도록 하여 수면이나 수중에 부상할 수 있게 함으로써 처리지점에 농약이 고농도로 집적되지 않게 할 수 있었다고 하였다.

이상의 발포성 점보제의 제제에서 주로 사용되는 재료는 Table 3과 같았다. 계면활성제는 유제, 수화제 및 액상수화제의 제제에 주로 첨가되는 것들을 사용하였으며, 첨가비율은 5% 내지 30% 정도였다. 발포제는 탄산염과 고체산의 중량비가 1 : 10 내지 10 : 1(바람직하게는 1 : 3 내지 3 : 1)이 되게 하여

제제중에 5% 내지 90% 첨가하였다. 결합제는 수용성으로 수중에서 제제가 쉽게 붕괴할 수 있게 하였으며, 사용할 수 있는 중량제는 매우 다양하였다.

액상농약 포장점보제의 조성과 개량 액상농약 포장점보제의 일반적인 조성은 Table 4와 같았다.

액상농약 포장점보제는 액상농약, 즉 용매에 용해되어 있는 상태의 유화성 혼합물, 원제가 미립자 상태로 수난용성 유기용매에 현탁되어 있는 유상 현탁액 등을 분상의 흡수제에 흡수시키거나 그대로 수용성 필름 혹은 캡슐에 넣어 밀봉하여 점보제화하는 방법이 일반적이었다. 또한 발포성 점보제보다 시기적으로 개발이 늦게 시작되었으며, 출원된 특허의 수도 비교적 적었으나 특허마다 우수한 성능을 보여 주었다고 주장하였다.

徳永洋紀 등¹⁸⁾은 유제 혹은 유성 현탁액을 저온에서의 수용성, 강도, 보존성이 향상된 캡슐에 넣어서 1ml 내지 50ml 용량의 캡슐형 점보제를 제제하였다. 유제 내용물은 비중을 조절하여 수중 확산성을 강화하고, 유성현탁액은 점도를 조절하여 안정화하였다. 이러한 점보제는 무논에 처리되었을 때 수분 내지 수십분후에 수용성 필름이 용해되고, 내용물이 수면으로 떠올라서 확산하는 동시에 수중에서 유화 분산되며, 10a당 20개 내지 50개의 점보제를 처리할 수 있는데, 10개 정도가 적당하다고 하였다.

直原一男 등¹⁹⁾은 유제 혹은 유성 현탁액을 10ml 내지 100ml씩 수용성 필름에 넣은 점보제를 명시하였는데, 중합도가 500 내지 2,500이고, 겹화도가 82.0몰% 이상이며, 막두께 20 내지 40미크론의 polyvinyl alcohol 재질의 수용성 필름에 대한 상세한 설명을 부가하였다. 유기용매에 난용성인 원제와 thixotropy제를 유제와 혼합한 후 습식분쇄하는 방법으로 유성 현탁액을 제조하였다. 이러한 점보제는 10a당 3개 내지 30개를 처리할 수 있으며, 6개 내지 10개가 적당하다고 하였다.

梶綺光敏 등²⁰⁾은 수난용성 액상 유효성분, 붕괴조제의 역할을 하는 수난용성 용매의 혼합물을 분상 혹은 입상의 무수규산염광물에 흡수시킨 다음 타정하거나 수용성 필름으로 포장한 유화용출형 점보제

Table 3. Materials being used for the formulation of gas-generable jumbo formulation.

Classification of components		Name of materials
Pesticide technical reagent		Herbicide, insecticide, fungicide
Surfactants	Nonionic	Polyoxyethylene(POE) alkyl ether POE alkylaryl ether POE styrylaryl ether POE POP block copolymer Sorbitan fatty acid ester POE sorbitan fatty acid ester POE glyceryl fatty acid ester Glyceryl fatty acid ester
	Anionic	Sodium laurylsulfate Triethanolamine laurylsulfate Ammonium alkylsulfate Sodium alkylbenzene sulfonate Sodium alkyl-naphthalene sulfonate Sodium alkylsulfosuccinate Sodium alkyl-diphenyl ether sulfonate Sodium alkyl ester phosphate Sodium alkylphenyl ether phosphate Sodium POE alkyl ether sulfate ester Sodium POE alkylphenyl ether sulfate ester Sodium β -naphthalene sulfonate formaline condensate Sodium polycarboxylate Sodium polystyrene sulfonate Sodium lignosulfonate
Gas-generating materials	Solid acid	Organic acid : citric, tartaric, oxalic, succinic, maleic, phthalic, malic, adipic, etc. Inorganic weak acid : NaH_2PO_4 , KH_2PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, KHSO_4 , $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
	Carboxylic acid salt	Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CaCO_3 , MgCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NaHCO_3 , KHCO_3
Binder(water-soluble polymer)		Carboxymethylcellulose, dextrine, polyethylene glycol, polyvinyl alcohol, polyalkylene glycol, polyvinylpyrrolidone, sodium lignosulfonate, arabic gum, starch, sugar
Inert materials	Carrier	Amorphous silicate, starch hydrolysate, talc, diatomite, calcium silicate, calcium carbonate, aluminium oxide, magnesium silicate, basic magnesium carbonate
	Diluents	Bentonite, clay, talc, diatomite, amorphous silicate, calcium carbonate, magnesium carbonate, glucose, sugar, lactose, CMC, starch derivatives, crystalline cellulose, saw dust, sodium sulfate, ammonium sulfate, potassium chloride, urea, etc.
Water-soluble film or capsule		CMC, PVA, polyalkylene oxide, dextrine, Flurane, etc.

Table 4. Composition of self-emulsifiable or dispersible jumbo formulation and the role of components¹⁸⁾.

Components of formulation	Role of components in the formulation
Pesticide technical reagent	Active ingredient
Surfactants	Endowment of wettability Emulsification or dispersion of active ingredient
Solvent or liquid media	Solubilization of pesticide or surfactant Dispersing medium of finely-pulverized active ingredient Offer of driving force for active ingredient dispersion
Viscosity builders	Stabilization of AI suspension
Carriers	Volume increment of AI mixture volume Absorption of liquid toxicant
Water-soluble film or capsule	Primary wrapping of pesticide mixture

Table 5. Materials being used for self-emulsifiable or dispersible jumbo formulation.

Classification of components		Name of materials
Pesticide technical reagents		Herbicide, insecticide, fungicide
Surfactants	Nonionic	Polyoxyethylene(POE) nonylphenyl ether POE styrylphenyl ether Safinol, etc.
	Anionic	Sodium dodecylbenzene sulfonate Sodium lignosulfonate POE alkylaryl ether sulfate, etc.
Solvent or dispersing media		Xylene, toluene, chlorobenzene, cyclohexane, solvesso, cyclohexanone, plant oil, machane oil, paraffin oil, etc.
Inert materials	Water-soluble carrier	Glucose, lactose, starch hydrolysate, cellulose derivatives, urea, protein, synthetic polymer, sodium sulfate, sodium chloride, potassium chloride, ammonium sulfate, etc.
	Water-insoluble carrier	Amorphous silicate, cellulose, etc.
Water-soluble film or capsule	Capsule	Gelatin, water-soluble collagen, starch derivatives, cellulose, dextrine, pectin, oligosaccharide, glycerin, sorbitol, propylene glycol, polyethylene glycol, organic acid, arabic gum, etc.
	Film	PVA, CMC, dextrine, hydroxymethylcellulose, gelatine, etc.

에 관하여 명시하였다. 여기에는 알카리의 수산이온이 규산염의 실라놀에 결합된 유분의 흡착력을 약화시켜서 이탈을 촉진할 수 있는, 즉 담체로부터 유효성분이 분리되기 쉬운 제제조성이 특징적으로 기술되어 있었다. 이러한 점보제는 무논에 처리되었을 때 농약이 유적형태로 수면으로 부상하고, 수면에서 확진한 다음 휘발성분이 휘발함에 따라서 비중이 증가하여 수중에 침강하면서 유화 확산된다고 하였다. 笠 秀一 등²¹⁾은 수면확전성 혹은 수중분산성이 강화된 유제를 발포제가 혼합되어 있는 흡유성 dextrine과 같은 수용성 담체에 흡수시킨 다음 수용성 binder를 사용하여 정제로 성형하거나 수용성 필름에 넣어서 포장함으로써 토양 잔류물이 없는 점보제를 고안하였다. 이들은 수중 확산성과 분산성을 조절할 수 있는 계면활성제의 조제방법에 대하여 상세하게 언급하였다.

松本直樹 등²²⁾은 용매를 사용하지 않고 액상원제에 sulfonylurea 원제를 용해시키고 유화제를 첨가한 다음 수용성 필름이나 캡슐에 넣어 포장함으로써 고농도의 점보제를 제제하는 방법을 명시하였다.

島田武博 등²³⁾은 액상의 문고병 농약을 수면부상하여 확산할 수 있는 입체 혹은 정제로 만든 다음 수용성 필름으로 포장한 점보제에 대하여 기술하였다. 수면부상성의 부여를 위하여 상온에서 고체인 파라핀을 사용하였으며, 수용성 혹은 수중에서 쉽게 붕괴할 수 있는 담체를 사용하였다.

점보제의 규격 및 단위면적당 사용량

일본 공개특허공보에 명시되어 있는 발포성 점보제 혹은 액상농약 포장점보제의 규격은 서로 약간씩 달랐지만 대체로 정제 혹은 포장체제의 총중량은 200~1,500g/10a, 정제 혹은 포장체제의 투입수는 3~200개(바람직하게는 10~50개), 점보제 1개당 중량은 1~150g(바람직하게는 30~150g), 점보제 1개당 유효면적은 10~100m²이었다.

점보제의 수중 확산성 및 약효 약해시험

점보제의 수중 확산성의 측정에는 실내에 설치한 간이포장 혹은 실외 무논을 사용하였으며, 시험구의 규모는 직경 3.5m의 원형, 5m x 5m, 5m x 10m, 5m x 20m, 6m x 8m, 수심cm x 20m 등으로 매우 다양하였다. 실외 포장시험에서는 수심, 풍향, 풍속, 논물의 누수속도 등을 명시하기도 하였는데, 대체적으로 점보제의 확산에 극단적으로 지장을 초래할 수 있는 조건은 없었다. 보통 5m x 10m의 실내의 포장에 점보제 1개 내지 2개를 처리한 후 일정시간 간격으로 논물을 채취하여 수중 유효성분농도를 측정하거나 일정기간이 지난 후에 잡초 혹은 병해충 방제력을 측정하였다.

발포성 점보제의 수중 확산성 측정에는 대체로 작은 규모의 시험구가 사용되었으며, 점보제 처리 24시간 이내에도 수중 유효성분의 농도분포는 매우 균일하였다. 반면에 대부분의 특허에서 처리지점부근의 벼에 대한 얼마간의 약해를 기록하고 있었다. 액상농약 포장점보제의 경우 시험구의 규모가 발포성 점보제의 경우보다 대체적으로 큰 경향이어서 20m x 20m의 포장을 사용하기도 하였으며, 점보제 처리지점에서의 벼에 대한 약해도 경미한 것으로 기술하고 있었다.

점보제 개발의 경향 분석

발포성 점보제는 지난 10여년간 많은 아이디어가 가미되어 큰 진전을 이루었으나, 처리지점에서 발생하기 쉬운 농약의 고농도 집적현상을 극복하는 것이 가장 중요한 과제였다. 따라서 제초제 점보제의 실용화에는 보다 많은 연구가 필요하지만, 약해 위험성이 적은 살충 살균제 점보제의 실용화는 현단계에서도 가능할 것으로 판단되었다. 그러나 발포성 점보제의 제제환경이 산이나 알카리에 다소 불안정한 농약의 제제화에 제한요인으로 작용하여 적용 가능한 농약의 종류는 그리 많지 않을 것이다.

액상농약 포장정보제는 비교적 연구역사가 짧은 반면에 기존의 제제기술의 적용이 가능하고, 제조방법 또한 단순할 뿐만 아니라 발포성 점보제와 비교하여 약효와 약해면에서 우월하였다. 그러나 유화성 혼합물 혹은 유성 현탁액의 제조가 가능한 농약에만 적용할 수 있다는 단점을 가지고 있었다. 최근에 와서 일본에서 액상농약 포장정보제에 관한 특허출원이 많아지는 경향이었고, 특허의 내용을 분석하여 볼 때 우수한 물성을 가지는 점보제의 개발도 가능할 것으로 판단되었다.

액상제제의 수중 확산성

빔의 수용해도가 매우 크고, 입경 또한 매우 작다는 점을 고려하면 빔 액상수화제의 수중 확산성이 발포성 점보제에 비해서 크게 떨어지지 않을 것으로 판단되었으므로 발포성 점보제와 액상농약 포장 점보제의 수중 확산성을 간접적으로 비교하기 위하여 대용품으로 빔 액상수화제(*beam suspension conce-*

ntrate)와 시니나 유제(*diazinon emulsifiable concentrate*)를 사각형의 연못 중앙에 일점처리한 후 시간 경과에 따른 수중 유효성분 농도분포는 Table 6과 같았다. 빔 액상수화제의 처리 6시간후에 수중 농도분포는 비교적 균일하였으며, 시간이 흐를수록 더욱 균일해졌다. 시니나 유제처리구의 수중 유효성분 농도분포는 액상수화제보다 더 균일하여 처리 24시간 후에는 표준편차가 0.9%에 불과하였다.

콘크리트 연못의 중앙에 유제를 일점처리하였을 때 수면의 부유물 유무에 따른 유효성분의 수중 농도분포는 Table 6과 같았다. 약제처리 24시간후에는 수면에 벚짚을 가득 넣은 시험구의 농도분포 표준편차가 10.6%로 무처리구의 1.5%보다 커서 장애물에 의해 유제 유탁입자의 확산이 지장을 받는다는 사실을 알 수 있었다. 그러나 최고농도와 최저농도의 차이가 극단적으로 크지 않았으며, 또한 실제의 무논에 있을 수 있는 부유물은 그 정도가 덜하다는 것을 감안하면 유화용출형 점보제의 실용화 가능성은 높을 것으로 판단되었다.

Table 6. Concentration of active ingredient in water after the treatment of liquid formulation.

Formulation	Sampling places	Concentration of AI in water(ppm)	
		At 6 hours ^{a)}	At 24 hours
Beam suspension concentrate	Center	2.20	2.00
	Corner1	1.99	1.92
	Corner2	2.03	2.18
	Corner3	1.99	2.02
	Corner4	1.75	1.98
	Mean	1.99	1.98
	S.D.(%) ^{b)}	7.2	2.3
Diazinon emulsifiable concentrate	Center	0.80	0.80
	Corner1	0.84	0.81
	Corner2	0.84	0.81
	Corner3	0.84	0.79
	Corner4	0.81	0.80
	Mean	0.83	0.80
	S.D.(%)	2.1	0.9

a) Time after the treatment of formulation.

b) Standard deviation($x\sigma_n$)

Table 7. Distribution of diazinon in water after the treatment of emulsifiable concentrate.

Treatment	Sampling Places	Concentration of diazinon in water(ppm)		
		At 6 hours ^{a)}	At 24 hours	At 48 hours
Rice straw treatment	Center	1.22	1.44	1.33
	Corner1	0.95	1.14	1.27
	Corner2	1.97	1.33	1.25
	Corner3	1.30	1.12	1.15
	Corner4	1.41	1.13	1.18
	Mean	1.37	1.23	1.24
	S.D.(%) ^{b)}	24.5	10.6	5.1
No treatment	Center	2.01	1.12	1.21
	Corner1	1.23	1.13	1.18
	Corner2	1.40	1.12	1.19
	Corner3	1.19	1.08	1.22
	Corner4	1.08	1.11	1.19
	Mean	1.38	1.11	1.20
	S.D.(%)	23.9	1.5	1.1

a) Time after the treatment of formulation.

b) Standard deviation($x\sigma_n$)

비중이 각각 다른 유제가 좁고 긴 수로의 중앙에 처리된 후 시간의 경과에 따른 수중 유효성분의 농도분포는 Figure 1과 같았다. 약제처리 21시간과 45시간후에 수중 유효성분의 농도분포는 거의 같아서 유제 유효성분의 수중 확산은 거의 21시간 이내에 이루어진다는 것을 추측할 수 있었다. 비중이 1보다 작아서 유탁입자가 수면 혹은 수면 근처에서 확산하는 diazinon은 9m 떨어진 지점의 수중 유효성분 농도가 처리지점의 약 45%인데 반하여, 비중이 1보다 커서 유탁입자가 수저에 가라앉은 butachlor는 9m 떨어진 지점의 수중 유효성분 농도가 처리지점의 약 5%에 불과하여 유제의 수중 확산에 미치는 비중의 영향이 매우 크게 나타났다.

이상의 실험에 의해서 비중이 1보다 작은 유제를 유효용출형 점보제의 제제에 사용할 수 있다면 수중 확산성이 좋은 제제가 가능할 것으로 사료되었다.

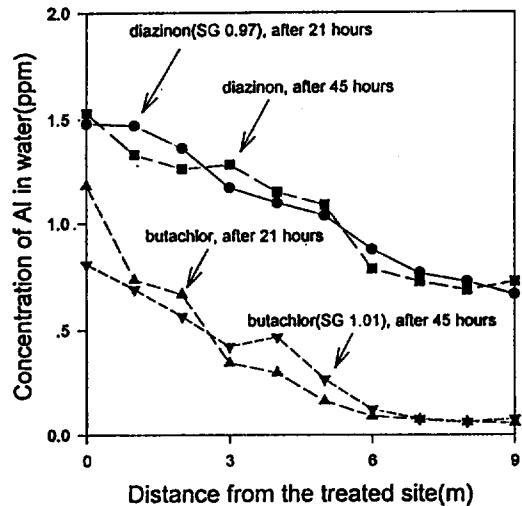


Fig. 1. AI distribution in water after the treatment of EC.

요 약

일본 공개특허공보에 명시된 내용을 주요 자료로 하여 무는 투척처리용 점보제의 연구동향을 파악하고, 액상제제의 수중 확산성 측정실험을 통하여 점보제의 연구방향을 설정하고자 하였다. 일본에서 점보제의 연구는 발포성 제제와 액상농약 포장제제를 중심으로 하여 이루어지고 있었다. 발포성 점보제의 연구는 처리지점에서 농약이 고농도로 집적되는 현상을 극복하는데 노력이 집중되고 있으나, 범용적인 제법의 확립과 실용화에는 더 많은 시일이 소요될 것으로 생각되었다. 반면에 액상농약 포장점보제는 비교적 최근에 유화용출형 제제를 중심으로 연구되어 왔으며, 제조방법과 제제의 성능면에서 발포성 점보제에 비하여 실용화 가능성이 더 큰 것으로 판단되었다.

유제의 수중 확산성은 액상수화제보다 좋았으며, 수면의 부유물에 의해 확산이 저해되었으나 그 정도는 크지 않았다. 또한 유제의 비중이 1보다 작을 때 수중 확산성이 우수하여 유화용출형 점보제의 개발 가능성은 충분한 것으로 사료되었다.

참고문헌

1. 정봉진(1993) : 생력화 논제초제 pyributicarb + bensulfuron-methyl(상표명 : 만수레) 액상수화제, 한국환경농학회지, **12**(1) : 81-84.
2. 농약공업협회(1995) : 농약사용지침서.
3. 片岡安克, 田邊洋介(1972) : 水田用除草性粒劑, 錠劑, 日本特許公報, 昭47-27930.
4. 小川康夫, 木村史雄, 木村 明, 前田和之(1991) : 水田除草投入用錠劑またはカプセル, 日本公開特許公報, 平3-173802.
5. 小川康夫, 木村史雄, 木村 明, 前田和之(1991) : 水田除草投入用錠劑またはカプセル, 日本公開特許公報, 平3-223203.
6. 坪田和彦, 佐飛 寛 등(1992) : 農藥組成物及び施用方法, 日本公開特許公報, 特開平4-226901.

7. 小川康夫, 坂下信行, 前田和之(1992) : 水田除草用錠劑またはカプセル, 日本公開特許公報, 平 4-297403.
8. 小川雅男, 眞部幸夫, 大坪敏朗(1993) : 農藥製劑, 日本公開特許公報, 特開平5-17308.
9. 富田 誠, 北川由美子, 進藤修光(1993) : 水田除草劑組成物, 日本公開特許公報, 特開平5-155710.
10. 松本直樹, 小甲利幸, 川島三夫(1993) : 水田用農藥固形製劑, 日本公開特許公報, 特開平5-255002.
11. 松本直樹, 小甲利幸(1993) : 安定化された水田用顆粒劑, 錠劑, 日本公開特許公報, 特開平 5-255003.
12. 松本直樹, 小甲利幸, 大岩本雅紀(1993) : 水田用顆粒劑 錠劑, 日本公開特許公報, 特開平 5-255004.
13. 松本直樹, 小甲利幸, 増山隆雄(1993) : 水田用農藥錠劑, 日本公開特許公報, 特開平5-255005.
14. 藤本昌彦, 坪田和彦 등(1993) : 農藥有效成分の成形物の集合體, 日本公開特許公報, 特開平 5-339106.
15. 和田 讓, 磯野邦博, 鎌田泰裕, 化木克彦(1993) : 新規投げ入り用農藥製劑, 日本公開特許公報, 特開平5-345701.
16. 國友昭彦, 坪田和彦 등(1994) : 農藥組成物, 日本公開特許公報, 特開平6-192004.
17. 小川雅男, 田上 學, 大坪敏朗(1994) : 農藥製劑, 日本公開特許公報, 特開平6-293603.
18. 徳永洋紀, 茂木武雄, 稻吉幸彦(1992) : 水面直接施用農藥カプセル劑, 日本公開特許公報, 平 4-134002.
19. 直原一男, 丸山俊城, 福井節也(1992) : 水田用除草錠劑, 日本公開特許公報, 特開平4-334302.
20. 酒綺光敏, 池田輝和(1993) : 水中易分散乳化性固形農藥又は防疫用藥劑用組成物とその使用方法, 日本公開特許公報, 特開平5-221803.
21. 笠 秀一, 大谷晴一, 淺井郁三 등(1994) : 省力散布型水田用農藥, 日本公開特許公報, 特開平 6-48902.

22. 松本直樹, 近内誠登, 一前宣正 등(1994) : 水田
用除草乳劑およびその散布方法, 日本公開特許公
報, 特開平6-157213.

23. 島田武博, 内黒羽子 徹, 望月寛人 등(1994) : 稻
紋枯病防除組成物, 日本公開特許公報, 特開平 6-
336402.