

방출조절형 dicamba 입제의 물리화학적 및 생물효과

오경석* · 오병렬 · 박승순 · 이재구¹

농업과학기술원 작물보호부, ¹충북대학교 농과대학 농화학과

요약 : Dicamba (3,6-dichloro-*o*-anistic acid)의 부작용을 최소화하고, 약효지속효과를 증진시키기 위하여 전분을 중합매체로 하여 유효성분의 용출속도를 조절할 수 있는 방출조절형 dicamba 입제를 제조하였으며, 이들 입제에 대한 이화학적 특성 및 생물활성을 연구하였다. Dicamba 입제는 호화전분 또는 옥수수 전분의 특성을 이용한 입상화법으로 2종, 호화전분과 kaolin을 중합매체로 하여 전분비율에 따라 압출조립법으로 4종을 제조하였다. 제조방법별 dicamba 입제의 제제율은 90.0~96.3%이었으며, 제조방법별 유효성분의 incorporation 비율은 입상화법이 89.5~94.5%, 압출조립법이 46.7~82.0%를 나타내었다. Dicamba 입제의 팽윤성은 옥수수 전분을 사용하여 제조한 DG-2가 가장 높았다. 한편 부유성은 DG-2가 가장 낮았으며, 호화전분인 Miragel 463으로 제조한 DG-1이 가장 높았다. Dicamba 입제중 유효성분의 경시적 안정성은 50℃에서 처리 90일 후에 DG-1과 2가 5% 이하가 분해된 반면에 호화전분인 Mirasperse로 제조한 DE-1은 5% 이상이 분해되었다. Dicamba 입제중 유효성분의 수중용출성은 약 2주일만에 100% 용출되었다. 온실조건에서 dicamba 입제의 제초효과는 처리 30일 후까지도 90% 이상의 높은 방제지속효과가 있었다.(1999년 1월 11일 접수, 1999년 4월 30일 수리)

Key words : Dicamba, 입제, 전분, 호화전분.

서론

방출조절형 농약은 유효성분의 저 투입, 약효지속 기간의 연장, 인축 및 환경에 대한 안전성을 향상시킬 목적으로 유효성분의 방출을 조절할 수 있는 농약이며, 이러한 방출조절형 농약 개발에 관한 연구(Kydonieus, 1980; Vollner 등, 1985; Wilkins, 1987; Schreiber, 1989)가 활발하게 진행되고 있다. 방출조절형 농약은 원제의 물리화학적 특성, 방제대상, 방제시기 및 제품의 물리화학적 특성을 고려하여 유효성분을 천연 또는 합성 고분자의 중합매체내에 화학적인 결합 또는 물리적으로 encapsulation 또는 incorporation시킨 제형으로 입제, 정제, microcapsule제 등이 있고, 합성 수지를 이용한 film제 (Bahadir, 1983), 방제시기별로 대상병해충 및 잡초를 방제할 수 있는 다층박판제(Kydonieus, 1980)등이 있으며, 최근에는 곤충의 섭식 생리를 고려하여 고분자물질과 먹이성분을 혼합한 미끼제 (Cohen, 1983; Lie, 1984), 진공섬유 (hallow fiber)

를 이용한 제제 (Dunn 등, 1981; Burnside 등, 1989) 등 사용목적에 따른 제제형태 및 그 활용범위도 점차 확대되어 가고 있는 추세이다.

Dicamba (3,6-dichloro-*o*-anistic acid)는 1961년에 미국 Velsicol Chemical사에서 개발하여 미국 Sandoz사에서 생산하고 있는 auxin형태의 arenecarboxylic acid계 선택성 호르몬이행형 제초제 (Tomlin, 1994)로서 우리나라에서는 1984년부터 잔디, 화분과 목초 및 비농경지에서 클로버 등 광엽잡초와 잡목 (아카시아 등) 제거에 사용 (농약공업협회, 1992)되고 있다.

Dicamba의 방출조절형 제제화에 관한 연구는 Tefft 등(1993)이 ethyl cellulose와 polyarylsulfone을 사용하여 용매증발법 (solvent evaporation)과 분무건조법 (spray drying)으로 polymeric microspheres (MSs)를 20~40 μ m 크기로 제조한 후 soil column irrigation release 실험을 하여 dicamba의 방출조절능에 대하여 검토한 결과 ethyl cellulose의 분자량과 ethyl cellulose와 polyarylsulfone의 조합비율에 따라 dicamba의 방출을 조절할 수 있었다고 하였다.

Schreiber 등 (1994)은 dicamba, atrazine 및 metol-

*연락저자

achlor를 혼합하여 전분을 중합매체로 한 입제와 시판 약제간에 어저귀, 매꽃, 독말풀 등 4종에 대해 방제효과를 비교한 결과 입제와 시판약제간에 동등한 약효를 나타냈다고 하였다.

따라서 본 연구에서는 천연고분자 및 생분해성 지방족 폴리에스테르 수지를 중합매체로 이용하여 기존 dicamba 액제의 단점인 용탈을 억제시키고, 농약처리 시 비산을 방지할 수 있는 농약제형을 개발하고자 본 실험을 수행하였다.

재료 및 방법

시험화합물

방출조절형 입제 제조에 사용된 dicamba (3,6-dichloro-*o*-anisic acid, 순도 88.0%)는 성보화학주식회사로부터 분양 받았으며, 본 실험의 대조약제로 사용된 dicamba 액제는 dimethylamine 염의 형태로 제조된 시판품을 시중에서 구입하여 사용하였다.

제제용 부자재

부자재로 사용한 Mirasperse[®]와 Miragel 463[®] (이하 Miragel)은 미국 A. E. Staley사에서 분양 받았으며, Mirasperse의 물리화학적 성질은 수분이 4~8%, pH가 5~7, 점도 10,000 CPS, 입자크기가 100 mesh 이상에서 98% 통과, 그리고 Miragel은 수분이 5%, pH가 5.5, 입자크기가 100 mesh 이상에서 95% 통과된 제품이었다.

제제방법

입상화법 (granulation method)과 압출조립법 (extrusion method)에 의해 제조된 방출조절형 dicamba 입제

의 제조처방은 표 1에서 보는 바와 같다. DG-1은 Miragel이 물과 alcohol의 부가에 의해 입상으로 되는 성질을 이용하였으며, DG-2는 전분과 NaOH와의 중합원리를 이용하여 입상화법으로 제조하였다. DG-1의 제제방법은 호화전분인 Miragel 9.6 g을 비이커에 취한 다음 dicamba 원제 0.4571 g을 isopropyl alcohol 2 ml에 녹여 증류수 2.5 ml에 섞은 후 상기 호화전분에 첨가한 다음 빠르게 혼합하였다. 이 때 혼합물은 입상의 형태가 되며, 입상화된 입제는 사각받드에 고르게 분산시킨 다음 이를 1일간 통풍건조하여 10~40 mesh 크기의 입제를 선별하여 본 실험에 사용하였다. DG-2는 옥수수 전분 45 g을 비이커에 취한 다음 dicamba 2.2 g을 isopropyl alcohol 15 ml에 녹인 후 이것을 옥수수 전분에 붓고 고르게 혼합한 후 NaOH 6 g을 증류수 25 ml로 용해한 용액을 전분에 넣고 빠르게 철저히 혼합하였다. 이 때 혼합하게 되면 입자가 형성되며, 이 입상화된 입제를 사각받드에 고르게 분산시킨 다음 1일간 통풍건조하여 10~40 mesh 크기의 입제를 선별하여 본 실험에 사용하였다.

한편 DE-1~4는 압출조립법에 의하여 제조하였으며, 제조시 첨가된 sucrose 용액이 분산성 증대 및 입제가 토양중의 물과 접촉하였을 때 입자중의 sucrose가 물에 녹아 dicamba의 용출을 용이하게 하기 때문에 sucrose의 농도를 일정하게 하고 Mirasperse는 4 수준 그리고 kaolin은 3 수준으로 하여 제제하였다. 이들 입제에 대한 제제방법은 dicamba 원제를 소량의 acetone에 녹여 sucrose 용액과 혼합된 용액을 Mirasperse와 kaolin이 혼합된 용기 내에 넣고 철저히 혼합한 다음 과립제조기 (KAR-76, Tsutsui Scientific Co. Ltd., Japan)를 이용하여 입경 1 mm로 사출시켜 1

Table 1. Quantities of active ingredient and inert materials used in the granular formulations of dicamba for controlled release

Formulation code	Composition (%)						
	Dicamba	Miragel	Corn starch	NaOH	Mirasperse	Kaolin	Sucrose
DG-1	4.0	96.0	-	-	-	-	-
DG-2	4.0	-	85.0	11.0	-	-	-
DE-1	4.0	-	-	-	77.0	-	19.0
DE-2	4.0	-	-	-	67.0	10.0	19.0
DE-3	4.0	-	-	-	57.0	20.0	19.0
DE-4	4.0	-	-	-	47.0	30.0	19.0

일간 통풍건조한 다음 1~3 mm 길이로 절단하여 본 실험에 사용하였다.

Dicamba 입제의 제제율

시료의 일정량을 유발에 넣고 마쇄한 다음 각각 0.5 g씩 정확하게 취하여 50 ml screw capped Erlenmeyer flask에 넣고 500 ppm α -amylase 용액 (Sigma, U. S. A.) 20 ml를 부가하고 37°C 항온기내에서 1시간 동안 전분을 분해시켜 추출하였다. 추출액은 각각 0.45 μ m membrane filter (aqueous solution용, cellulose acetate membrane, 녹십자의료공업주식회사)로 여과하였다. 이 여액 1 ml를 10 ml volumetric flask에 취한 다음 내부표준물질로 4000 ppm 4-bromophenol 1 ml를 넣은 후 HPLC (Waters HPLC, Column; μ Bondapak C18 (10 μ m, 3.9 mm \times 30 cm), Wavelength; 280 nm, Eluent; CH₃CN : 0.1M KH₂PO₄ = 4 : 6 (v/v), flow rate; 2.0 ml/min)를 이용하여 분석하였다.

Dicamba 입제중 incorporation 비율

시료 1 g을 취한 다음 입자표면에 묻어 있는 유효성분을 제거하기 위하여 증류수 10 ml로 각각의 시료를 2회 세척한 후 그 세척액을 모아서 HPLC로 분석하였다.

Dicamba 입제의 입도분포

시료 10 g을 정확히 취하여 sieve (10, 20, 40 mesh)에 올려 놓은 후 20초간 진탕하여 각각 크기별로 분리한 다음 무게 백분율로 조사하였다.

입제의 팽윤성(Swellability) 및 부유성(Floatability)

팽윤성은 시료 0.2 g을 취하여 10 ml graduated cylinder에 넣고 증류수 4 ml를 가한 후 30°C의 항온기에 방치하였다. 이 때 처음 3시간 동안은 여러 번 서서히 흔들어서 주었으며, 24시간 후에 팽윤된 높이를 측정하였다. 한편 부유성은 250 ml용 비이커에 증류수 100 ml를 넣고 실온에서 시료 1.0 g을 서서히 떨어뜨린 다음 5분 후에 부유된 입자를 수거하여 건조시킨 후 입자의 무게를 측정하였다.

입제중 전분의 물에 대한 용해도

조제수 (Na₂CO₃ : 192 mg, CaSO₄ · 2H₂O : 120 mg,

MgSO₄ : 120 mg, KCl : 8 mg, 증류수 : 1 l) 200 ml을 250 ml 용 비이커에 넣고 시료 1 g을 첨가한 후 20°C의 항온기내에서 6, 12, 24, 48시간 동안 항온하였다. 각 시간별로 시료를 취한 다음 Büchner funnel에 여지 (Whatmann No. 6)를 깔고 감압여과하여 용해되지 않은 전분을 취하였다. 100°C의 건조기내에서 3시간 동안 건조한 다음 입제중의 전분함유에 대한 무게를 측정하여 무게 백분율로 전분의 물에 대한 용해도를 산출하였다.

Dicamba 입제의 유효성분의 경시안정성

시료 일정량을 취하여 50 ml screw capped Erlenmeyer flask에 넣고 50°C 항온기내에서 30, 60, 90일간 방치한 다음 경과일수 별로 시료를 채취하여 제제율 분석방법과 동일하게 분석하였다.

Dicamba 입제중 유효성분 수중용출성

Petri dish (I.D. 11 cm)에 sea sand 15 g을 넣고 증류수 20 ml를 부가한 다음 사각 silk screen (12 \times 12 cm, 325 mesh 이하)을 올려놓았다. 이 silk screen 위에 시료 1 g을 처리하고 20°C 항온기내에 방치하면서 수중으로 용출되어 나오는 dicamba의 양을 경시적으로 시료를 채취하여 HPLC로 분석하였다.

Dicamba 입제의 생물활성

클로버 (white clover, *Trifolium repens* L.; 초장 10~15 cm), 소리쟁이 (curly dock, *Rumex crispus* L.; 초장 20~25 cm), 쑥 (mugwort, *Artemisia princeps* Pamp.; 초장 15~20 cm), 망초 (horseweed, *Erigeron canadensis* L.; 초장 7~10 cm) 및 개망초 (annual fleabane, *Erigeron annuus* (L.) Pers.; 초장 12~17 cm)를 공시잡초로 하여 pot (500 cm²)에 이식한 후 온실내에서 제초효과를 경과일수 별로 달관 조사하였다.

결과 및 고찰

Dicamba 입제의 제제율

Dicamba 입제를 제조하여 제제율을 분석한 결과는 표 2에서 보는 바와 같이 90.0~96.3%의 제제율을 보였다.

Table 2. Formulation efficiency of dicamba in/on dicamba granular formulations

Formulation code	Added (%)	Found (%)	
		In/on granules	Efficiency
DG-1	4.0	3.60 ± 2.75 ^{a)}	90.0
DG-2	4.0	3.62 ± 3.25	90.5
DE-1	4.0	3.85 ± 1.25	96.3
DE-2	4.0	3.79 ± 1.00	94.8
DE-3	4.0	3.85 ± 1.25	96.3
DE-4	4.0	3.72 ± 2.55	93.0

^{a)}Mean ± SE (n = 3).

Dicamba 입제중 incorporation 비율

Dicamba 입제의 incorporation 비율을 분석한 결과는 표 3에서 보는 바와 같이 DG-1과 DG-2가 각각 89.5% 및 94.5% 이었다. 이것은 제제공정에서 dicamba를 사용된 전분과 미리 혼합하고 isopropyl alcohol 및 NaOH 용액을 부가한 후 빠르게 혼합하여 증합시킴으로써 상대적으로 많은 양이 incorporation 된 것으로 보인다. 한편 DE-1~4의 경우에서는 kaolin이 첨가되지 않은 DE-1에서 incorporation 비율이 82.0%였을 뿐, 나머지 DE-2~4에서는 약 47~55%만이 incorporation 되었다. 이와 같은 현상은 전분의 함량이 증가될수록 전분의 점성이 높아짐에 따라 전분과 dicamba가 물리적으로 결합하는 힘이 강하게 작용되어 나타내는 현상으로 보여진다.

Table 3. Distribution of dicamba in and on granular formulations

Formulation code	% Active ingredient	
	Adhered	Incorporated
DG-1	10.52	89.48
DG-2	5.53	94.47
DE-1	17.96	82.04
DE-2	45.87	54.13
DE-3	53.32	46.68
DE-4	44.63	55.37

입제의 입도분포

Dicamba 입제의 입도분포를 측정한 결과 표 4에서 보는 바와 같이 DG-1과 DG-2의 10~40 mesh 사이 입자크기는 DG-1과 DG-2가 각각 80.8%와 73.2%였다.

이것은 입상화법으로 제제할 경우에 제제화 전 과정이 수작업으로 수행되었기 때문에 혼합속도가 느려서 발생한 결과로 추측되며, 이것은 제조공정이 기계화 공정으로 바뀔 경우에는 이러한 문제점이 해결될 것으로 기대된다. 한편 DE-1~4의 경우에는 입자크기를 조절할 수 있는 screen (직경 1 mm)을 부착하여 압출조립하여 제조하므로 입제크기에 대한 영향은 없었다.

입제의 팽윤성 및 부유성

팽윤성은 입제가 토양에 처리되었을 때 전분이 토양수분을 흡수하여 팽윤되는 정도를 예측하여 농약 유효성분이 용출될 수 있는 정도를 알아보기 위하여 수행하였다. 그림 1에서 보는 바와 같이 DE-1~4와 DG-2를 비교하였을 때, 일반 옥수수 전분으로 제제된 DG-2는 13.7배가 팽윤된 반면에 호화전분으로 제제된 DG-1 및 DE-1~4에서는 약 5.5~6.2배가 팽윤된 것으로 나타났다. 이러한 현상은 호화전분이 물을 흡수하는 능력이 작기 때문에 일반 옥수수 전분보다 팽윤이 감소된 것으로 생각된다.

한편 부유성은 입제를 토양에 처리하였을 때 강우 또는 유거수에 의해 입제의 손실이 야기되는 지를 예측하기 위해 수행하였다. DE-1~4의 경우에는 전분 함량이 증가될수록 입자의 부유율이 높아 졌으며, DG-1에서 14.41%로 부유율이 가장 높았다.

반면에 DG-2에서 1.14%로 가장 낮은 부유율을 나타내었다. 이러한 결과로 볼 때, DG-1을 토양에 처리하였을 경우에는 강우 또는 유거수에 의해 가장 큰 손실이 야기될 것으로 예측되며, DG-2가 상대적으로 가장 안전한 제제로 생각되었다.

Table 4. Particle distribution of dicamba granules formulated with starch for controlled release

Formulation code	Particle distribution ^{a)} (%)			
	<10 mesh	10 - 20 mesh	20 - 40 mesh	>40 mesh
DG-1	6.6	50.6	30.2	6.3
DG-2	11.9	31.9	41.3	14.9
DE-1	0.2	80.9	16.3	2.5
DE-2	1.4	64.9	25.4	8.3
DE-3	2.7	85.0	10.9	1.2
DE-4	3.8	86.4	7.9	1.9

^{a)} Average of triplicate analyses.

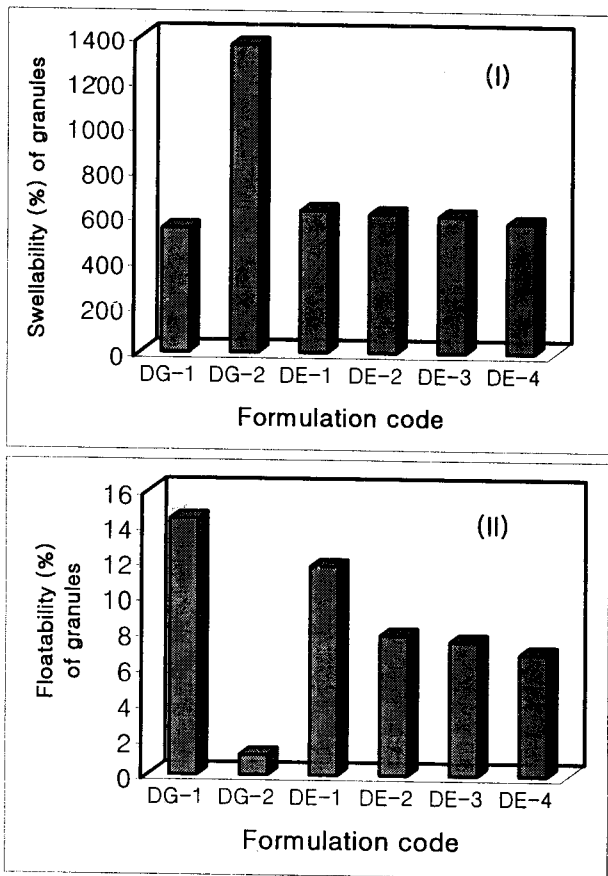


Fig. 1. Swellability (I) and floatability (II) of dicamba granules formulated with starch for controlled release. Temperature was kept at 30°C during the experiment.

입제중 전분 수용해성

본 실험은 전분을 사용한 입제를 토양에 처리하였을 때 토양수분에 의한 dicamba의 용출을 예측하기

위하여 수행하였다. 그림 2에서 보는 바와 같이 DG-2는 처리 6시간 후에 약 34%, 처리 48시간 후에 약 39%가 물에 용해되었다. 한편 대조구인 옥수수 전분의 물에 대한 용해성은 처리 6시간 후에 7.6%이었고, 처리 48시간 후에 10.8%에 불과하였다. 이러한 결과는 본 실험에 사용된 옥수수 전분의 물에 대한 용해성이 25°C에서 25%라는 점을 감안할 때, 대조구의 경우에는 온도의 차이에 기인하여 용해도가 감소된 것으로 추측되어지며, 입제중 전분의 물에 대한 용해성이 증가된 것은 입제 제조시 전분이 호화과정을 거쳐 퇴화되어 전분의 본래 성질을 잃음으로 해서 용해도가 증가되는 것으로 추측된다.

DG-1의 경우에는 처리 6시간 후의 전분의 수용해성은 20.2%이었으나, 시간이 경과함에 따라 처리 24시간 후부터 입제중 전분의 수용해성이 Miragel의 자체 수용해도보다도 감소되었다. 이러한 결과는 Miragel의 특성이 물에 처리되었을 경우에 물과 접촉하여 탄력 있는 gel을 형성하기 때문에 더 이상의 수용해도가 진전되지 않는 것으로 생각되어진다.

한편 DE-1~4의 경우에는 처리 6시간 후에 약 50~69%가 물에 용해되었고, 호화전분 사용량이 감소하고 kaolin의 사용량이 증가할수록 전분의 용해도는 증가하는 경향을 보였다. 이와 같은 경향은 처리 48시간 후에까지도 지속되었으나, 시간의 경과에 따른 용해도의 증가는 6~10% 이내 였다.

그러나 Miraspense 자체만의 대조구에서 물에 대한 용해성은 처리 후 12시간까지는 제제한 입제에 비하여 물에 대한 용해도가 현저히 낮았으나, 처리 24시간 후에 96% 이상 되었으며, 처리 48시간 후에는 완

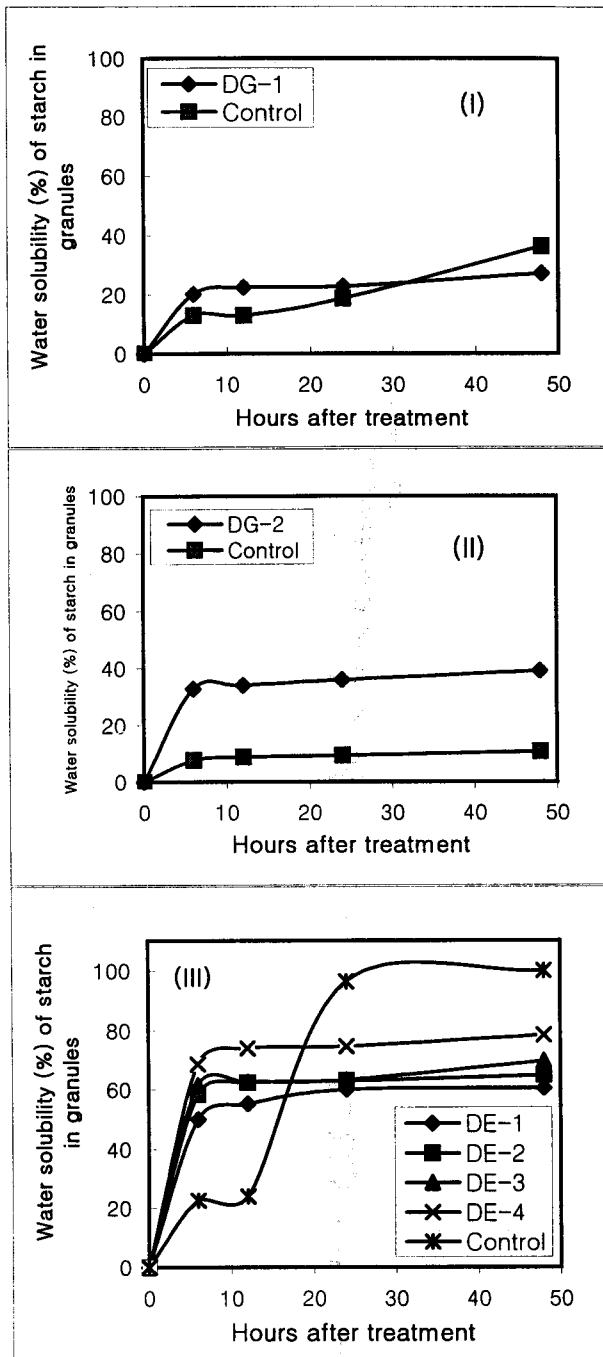


Fig. 2. Water solubility of starch (Mt/Mo) from the dicamba granules for controlled release formulated with corn starch (I) and pregelatinized starch, Miragel 463[®] (II) and Mirasperse[®] (III), into water. Temperature was kept at 20°C during experiment. Mt, the mass of starch dissolved at the time t, Mo the total mass of starch in the granules.

전히 용해되었다. 이러한 결과는 Mirasperse의 특성이 물에 희석되는 성질을 보유하고 있어 처리 48 시간 후에 완전히 물에 용해된 것으로 보이며, 입제의 경우에는 입제 제조과정중 원제 및 부제를 혼합한 후 물과 반죽한 다음 압출시켜 건조하는 과정에서 Mirasperse의 성질 일부가 상실되어 나타난 결과로 추측되어 진다.

입제의 제제에 사용하는 전분의 함량이 감소하고 kaolin의 함량이 증가할수록 전분의 수용해도가 증가한 것은 sucrose가 용해되고 난 후에 kaolin이 다량 함유된 제제에서는 수중에서의 입자붕괴가 용이하고 표면적이 상대적으로 증대되어 물과의 접촉면적이 증가한 데 기인하는 것으로 판단된다.

Dicamba 입제중 유효성분의 경시분해

입제중의 유효성분 안정성을 조사하기 위해 50°C 항온기에 보관하면서 경시적인 dicamba의 함량변화를 조사한 결과는 표 5와 같다. 이 때 본 실험에 사용된 입제는 제제율, 입도분포, 수지특성 및 이화학적 성질을 고려하여 DG-1, DG-2 및 DE-1을 선택하여 수행하였다.

처리 90일 후에 DG-1 및 DG-2 입제중 dicamba 분해율은 각각 5.00%와 4.97%를 보인데 비하여 DE-1 입제중 dicamba는 6.17%의 분해율을 나타내어 DG-1 및 DG-2 입제가 DE-1 입제보다 경시안정성이 높았다. 일반적으로 전분은 열에 대하여 불안정하여 열을 받게 되면 전분자체의 결합력이 약화되어 형태가 변하는 성질이 있는데, 본 실험에 사용된 DG-2와 DE-1은 처리 60일부터 입제가 약간 갈변되는 현상은 발견할 수 있었으나, 김 등(1992)이 전분중합체를 이용한 제제의 결과에서와 같이 입제가 점성을 띄며 입자끼리 응집하는 현상은 발견할 수 없었다.

Dicamba 입제중의 유효성분 수중용출성

입제중 dicamba의 수중용출율을 조사한 결과는 그림 3에서 보는 바와 같다. DG-1과 DG-2의 수중용출율은 처리 1일 후에 약 30%가 용출되었으며, 시간이 경과함에 따라 그 용출율은 증가하여 처리 13일 후에 각각 100%와 99.8%가 용출되었다. 한편 DE-1은 DG-1과 DG-2와는 다르게 처리 1일 후에 32.5%가 용출되

Table 5. Dissipation of dicamba in granular formulations for controlled release under the accelerated temperature^{a)}

Formulation code	A. I. content (%) after given days		
	30	60	90
DG-1	0.50	1.67	5.00
DG-2	0.00	1.93	4.97
DE-1	4.42	5.20	6.17

^{a)}Samples were kept at 50±2°C.

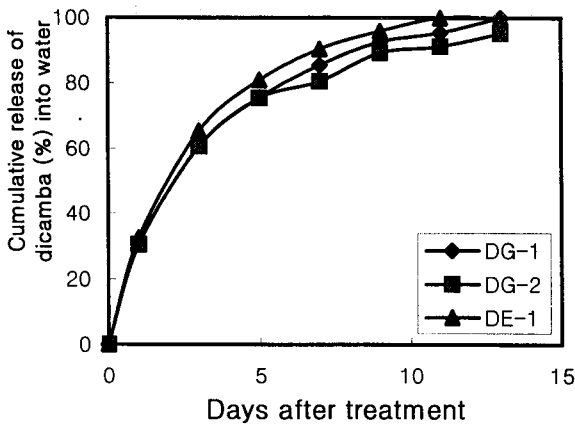


Fig. 3. Release rates of dicamba from the granular formulations for controlled release into water under a static condition.

었고, 처리 11일 후에 100%가 용출되었다. 이 결과로 볼 때 DE-1의 용출속도가 빠른 것은 DE-1 제제시에 첨가된 sucrose의 수용해성이 증가되어 DG-1과 DG-2보다도 빠르게 용출된 것으로 생각된다.

Dicamba 입제의 생물활성

방출조절형 dicamba 입제의 잔디밭 광엽잡초에 대한 제초효과는 그림 4에서 보는 바와 같이 실험에 사용된 공시잡초 모두 처리초기에 제초효과는 저조하였으나, 처리 13일 후부터는 제초효과가 약 80% 이상을 보였으며, 개망초의 경우에 있어서는 처리 30일이 지나서 90% 이상의 제초효과를 나타내었다.

인용문헌

Bahadir, M. (1983) Untersuchung pestizider controlled release formulierungen mit LDPE und EVA. Chemosphere 12:1327~1336.

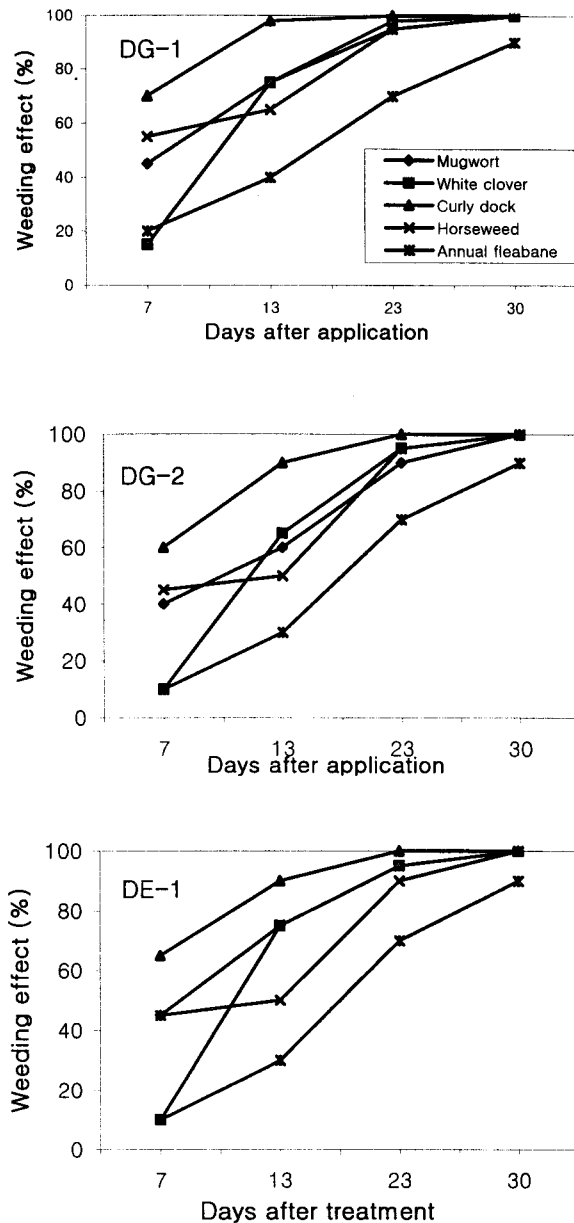


Fig. 4. Weeding effect of dicamba granular formulations for controlled release on broadleaf weeds in the greenhouse.

- Burnside, B. A., A. D. Keith, and W. Snipes (1989) Microporous hollow fibers as a peptide delivery system via the buccal cavity. *Proceed. Intern. Symp. Cont. Rel. Bioact., The Controlled Release Society Inc.*, p.115, pp.249~250.
- Cohen, A. C. (1983) Improved method of encapsulating artificial diet for from alginate gels, *J. Appl. Polymer Sci.* 27:3341~3348.
- Dunn, R. L., and D. L. Lewis (1981) Fibrous polymers for the delivery of contraceptive steroids to the female reproductive tract, *Controlled release of pesticides and pharmaceuticals*, Plenum press, pp.125~146.
- Kydonieus, A. F. (1980) *Controlled release technologies : Method, theory, and applications.* pp.183~238, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida.
- Lie, R. D. (1984) Results from the mass trapping of *Ips typographus* by the use of pheromone-baited traps, *Pesti. Sci.*, 15:264~265.
- Schreiber, M. M. (1989) Overview of controlled release herbicides, *Proceed. Intern. Symp. Cont. Rel. Bioact. Mater*, The Controlled Release Society, Inc., S-18.
- Schreiber, M. M., M. V. Hickman, and G. D. Vail (1994) Efficacy of starch-encapsulated formulations of atrazine containing two or three herbicides in same granule, *Weed Tech.* 8:105~113.
- Tefft, J. and D. R. Friend (1993) Controlled release herbicide formulations based on polymeric microspheres, *J. Controlled Release* 27:27~35.
- Tomlin, C (1994) *The pesticide manual*(10th ed.), pp.298~300, The Royal Society of Chemistry, UK.
- Vollner, L. and A. G. Esphahani (1985) *Controlled release insecticide formulations for tropical application*, pp.1~9, FAO/IAEA report.
- Wilkins, R. M. (1987) *Controlled release technologies : applications in tropicals agriculture.* pp.319~327, *Rendiconti della accademia nazionale delle scienze detta dei XL, Serie V., Vol. XI.*
- 김진화, 오병렬, 허노열, 박영선 (1992) 천연고분자 화합물을 이용한 방출조절형 농약개발 연구 - 제 1보 전분을 중합매체로 한 방출조절살균제, *농시논문집* 34(2):106~110
- 농약공업협회 (1992) *농약사용지침서.*

Physico-chemical properties and biological activity of controlled-release granular formulations for the herbicide dicamba

Kyeong-Seok Oh^{*}, Byung-Youl Oh, Seung-Soon Park, and Jae Koo Lee¹ (*National Institute of Agricultural Science & Technology, RDA, 441-707, Suwon, Korea, and ¹Department of Agricultural Chemistry, College of Agriculture, Chungbuk National University, 361-763, Cheong Ju, Korea*)

Abstract : Dicamba (3,6-dichloro-*o*-anisic acid) granular formulations for controlled release (DGFCRs) were prepared with biodegradable polymers, corn starch and pregelatinized starch, to minimize harmful side effects, extend weed control performance, and control the releasing rate of the active ingredient. Physico-chemical properties and biological activity of DGFCRs were studied. Six different granules were formulated by applying two processes, granulation and extrusion. Formulation efficiencies of active ingredient (A.I.) in the granules prepared by granulating and extruding were 90.0~96.3%. Incorporation ratios of A.I. in the granules prepared by granulating and extruding showed 89.5~94.5% and 46.7~82.0%, respectively. The highest swellability was DG-2 formulation prepared with corn starch. Whereas, the lowest floatability in water was DG-2 formulation, while the highest one was DG-1 formulation prepared with pregelatinized starch, Miragel 463. The degradation rates of dicamba in the granules under the elevated temperature of 50°C were less than 5% for DG-1 and DG-2 formulations even after 90 days, meanwhile, those of DE-1 formulations prepared with pregelatinized starch, Mirasperse, were more than 5%. The release rates of A.I. from the granules into water under a static condition were about 100% after 2 weeks. Weeding effects of the granules on broad leaf weeds tested in greenhouse were more than 90% after 30 days.

*Corresponding author(Fax:+82-331-290-0521, E-mail:ksoh@niast.go.kr)