

# 생분해성 고분자를 이용한 농약제제 개발

오 경 석

## 1. 서 론

작물의 안전수량을 얻으려는 노력은 동서를 불문하고 최대 관심사이며, 이를 위해 병해충 잡초 종합방제대책과 시비기술 등에 심혈을 기울여 왔다. 작물재배 중 획기적인 기술은 병해충 잡초의 화학적 방제법 확립일 것이다. 인간사회의 병을 의약으로 대처한 기술과 같은 수법으로 작물집단의 병해충과 잡초를 농약을 이용하여 지키고 오늘날의 먹거리를 제공함으로써 인류생존을 지탱하고 있는 것이다. 이들 병해충 및 잡초방제에 사용되는 농약은 제제를 통하여 사용하게 되며, 농약의 제제에 사용되는 부자재는 가격이 저렴하면서 취득이 용이하고 환경에 영향을 미치지 않는 것이 요구된다. 또한 제제화된 농약은 인축에 대한 안전성이 보장되어야 함은 물론이고, 토양이나 대기 등 환경에 영향을 주지 않아야 된다. 이러한 문제에 대응하는 방안의 일환으로써 방제대상 이외의 동식물 및 환경에 대해 어떠한 영향을 미치지 않거나, 감소시킬 수 있는 환경친화적인 농약제제의 기술개발 연구가 세계적으로 활발히 진행 중에 있으며, 이에 대한 기술수준이 증가하는 추세에 있다.

이러한 환경친화적인 농약제제의 기술개발에 이용되고 있는 것은 여러 가지 천연자원으로부터 얻는 부자재가 많이 있으나, 천연자원은 사용연한이 한정적이기 때문에 이를 대체할 수 있는 물질 개발이 요구되고 있다. 따라서 현재 고분자 물질이면서 환경친화적인 물질로 많은 각광을 받고 있는 생분해성 합성고분자 및 천연고분자를 이용한 농약제제

에 대하여 알아보려고 한다.

## 2. 생분해 (Biodegradation)의 정의

『생분해』의 정의는 살아있는 유기물 - 특히 곰팡이와 세균 - 과 그들의 효소에 의한 유기고분자의 파괴 및 동화작용이다(Barak *et al.*, 1991).

Gilbert 등(1982)은 거대분자의 효소적 분해를 포함하는 것으로 생분해에 대한 정의를 한층 더 구분하였으며, Aminabhavi 등(1990)은 유기화합물의 무기화작용에 대한 미생물학적 과정의 총합으로 생분해를 정의하였다.

그러나 대부분의 생분해 연구는 미생물에 의한 효소적 분해와 가수분해나 산화작용 같은 비효소적 분해에 대하여 둘 다 모두 구별하지는 않고 있다(Gilbert *et al.*, 1982).

생물학적 분해는 가수분해나 산화작용에 의해 도움이 되어지나, 미생물학적인 토양반응으로부터



오경석

1981~ 1985 충북대학교 농화학(농학사)  
 1985~ 1989 충북대학교 농화학(농학석사)  
 1990~ 1997 충북대학교 농화학(농학박사)  
 1993~ 1994 농약연구소 농약화학과  
 1994~ 현재 농업과학기술원 농약안전성과

### Development of Pesticide Using Biodegradable Polymer

농업과학기술원 작물보호부 농약안전성과(Kyeong-Seok Oh, Pesticide Safty Division, National Institute of Agricultural Science & Technology, 249, Seodundong, Suwon 441-707, Korea)

이러한 반응을 분리하고자 하는 것은 시도되어지지 않았다. 그러나 명백한 것은 만약 생분해성 고분자들이 농업적으로 사용되었을 때, 이들의 분해산물은 환경에 안전하다는 것이다.

### 3. 천연고분자를 이용한 농약개발

농약제제에 사용되는 부재는 크게 천연고분자 및 합성고분자로 대별될 수 있으며, 전자는 후자에 비해 환경 중에서 비교적 분해가 빠르고(Plodin, 1986), 분해 후에도 환경 중에 악영향을 미치지 않는다는 이유로 그 연구 및 활용도가 높다. 이러한 천연고분자 물질은 전분, carboxymethylcellulose (CMC), cellulose acetate phthalate, ethylcellulose, methylcellulose, nitrocellulose, propylhydroxycellulose, shellac, succinylated gelatin, waxes-paraffin, proteins, arabinogalactan, zein, gelatin, dextrin,  $\beta$ -cyclodextrin, kraft lignin, gum arabic, bark, natural rubber, alginic acid 등을 들 수 있다. 생분해성 고분자를 기질로 농약을 제조하여 이들 농약이 살포되었을 때, 실제 환경 중에서 농약이 방출되는 모양을 도식화하면 **그림 1**에서 보는 바와 같다. 즉, 농약이 토양 또는 식물체에 처리되었을 때, matrix가 생물학적으로 토양미

생물에 의한 분해 또는 화학적으로 가수분해, 산화작용과 같은 작용을 받아서 matrix가 분해 또는 파괴가 되어 농약이 matrix로부터 방출하게 되는 것이다.

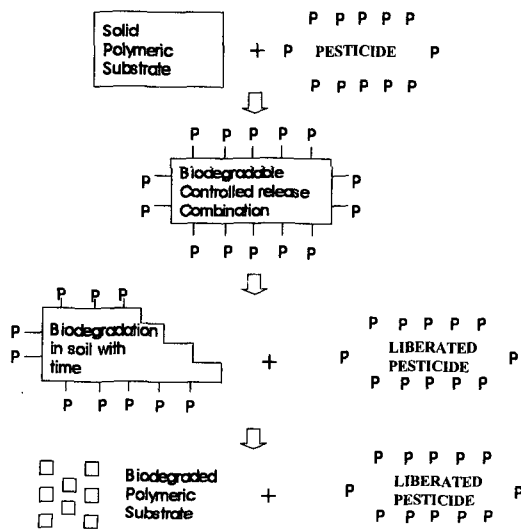
천연고분자를 이용한 농약제제와 관련된 연구로는 전분을 중합매체로 하여 전분 유도체인 starch-xanthate에 농약을 encapsulation(Foley *et al.*, 1979; Schreiber *et al.*, 1978, 1980; Shasha *et al.*, 1976, 1981; Trimmell *et al.*, 1981, 1982)시켜 입체 형태로 제조하여 유효성분의 수중 용출 양상 및 전분 matrix로부터 유효성분의 휘산억제 및 분해에 대한 연구가 수행된 바 있다. 그러나 유효성분을 전분 유도체인 starch-xanthate에 encapsulation시켜 제조할 경우 반응 후 잔존하는 물이나 유기용매로 상당량의 유효성분이 손실될 우려가 있어, Shasha 등(1981, 1984)과 Trimmell 등(1981, 1982)은 starch-xanthate 제조시에 발생하는 농약의 손실을 최소화하기 위하여 전분 수용액의 농도를 높이고, 전분 구조 중의 hydroxy기에 염을 치환시켜 용매에 의한 손실을 배제하고 고형 형태의 제조가 용이하도록 calcium chloride나 borate를 교각제로 하여 농약 제조법의 개선을 시도하였다. 또한 Trimmell 등(1982)은 전분을 이용한 방출조절제 농약의 대량생산을 위하여 pilot plant 규모에서 생산이 가능한 autoencapsulation법을 개발하였다.

White 등(1983), Caffmann 등(1979), Raboy 등(1981) 및 Stockes 등(1970, 1973)은 전분에 농약을 encapsulation시켜 약효를 조사한 결과 지속효과가 기존제형에 비해 우수하였음을 밝혔다.

Rajagoplan 등(1995)은 starch urea formaldehyde (Starch UF) 내에 살충제 carbofuran을 이중 encapsulation하는 기술을 개발하였으며, 방출비율은 단일 encapsulation보다 이중 encapsulation이 더욱 느렸고, white grub 방제에 대한 생물활성에서도 가장 우수하였음을 보고하였다.

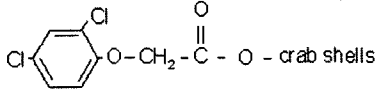
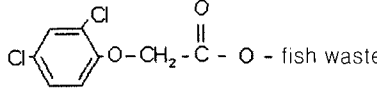
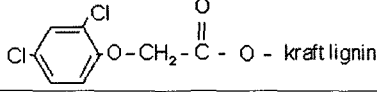
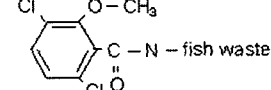
Trimmell 등(1988)은 경엽처리용 방출조절제(sprayable controlled-release formulation)를 만들기 위하여, 전분 내에 trifluralin, 2,4-D ester, alachlor 및 butylate 등 4종의 제초제를 10% a.i. (active ingredient, 유효성분) 수준으로 제조한 후 75~96%의 제제율을 얻었다고 보고하였다.

이밖에 천연고분자를 이용한 방출조절제의 연구는 sodium alginate를 이용한 경우가 있다. 이 제



**그림 1.** Pictorial representation of the release of pesticide from a biodegradable substrate.

표 1. Composition of Herbicide-natural Polymer Combinations

Reaction	Combination	Herbicide Content (%)
2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) + crab shells		6.1, 9.2, 22.3
2,4-D + fish waste		7.0, 15.0, 19.5, 24.5, 28.0
2,4-D + kraft lignin		15.1, 21.8, 39.0
Dicamba + fish waste		23.0, 30.0, 31.0, 32.5

제는 중합매체로서 sodium alginate를 이용하여 유효성분 및 clay 등을 첨가한 후 겔 상태를 만들어서  $\text{Na}^+$ 을  $\text{Ca}^{++}$ 과 치환시켜 입제를 제조(Barrett, 1978; Connick, 1982, 1988; Fravel *et al.*, 1985; Hussain *et al.*, 1991; Pfister *et al.*, 1986)하였으며, 최근에는 저공해 농약으로 각광받고 있는 미생물 농약의 제제화 연구(Bashan, 1986; Fravel *et al.*, 1985; Lewis *et al.*, 1987; Papavizas *et al.*, 1987; Walker *et al.*, 1983)에 많이 이용되고 있다.

펄프 가공시 부산물로 생성되는 kraft lignin을 이용한 방출조절형 농약제형 연구(Chanse *et al.*, 1991; Wilkins, 1984, 1985; Wilkins *et al.*, 1987, 1988; Kim *et al.*, 1992)에서는 lignin을 가열하여 용융한 다음 농약을 혼합함으로써 lignin matrix 내로 농약을 incorporation하여 방출조절형 농약제조 가능성을 타진하였으며, lignin을 이용한 방출조절형 2,4-D 입제를 개발하여 상품화시킨 바 있다.

한편, 지난 20년간 Wilkins 박사와 그의 동료들은 제초제와 살충제를 사용하여 lignin matrix로부터 농약의 방출 kinetic을 연구하여 왔다. Lignin은 생분해성 alkyloxy 또는 alcohol 기가 연결된 phenolic 기를 포함하는 많은 소수성 분자들로 구성되어 있다. 이 연구에서 lignin matrix로부터 농약의 방출은 확산조절기작에 의한 것이라고 결론을 지었다. 이 때 *in vitro* 방출 연구에서는 정치 증류수 침지법을 기초로 하여 사용하였다(Cotterill *et al.*, 1996; Ferraz *et al.*, 1997).

한편 미국과 영국에서 생분해성 고분자를 이용하여 제조한 제초제 2,4-D로 포장시험한 결과 1

회 처리로 14개월간의 잡초방제 효과가 있었으며, 필리핀에서는 생분해성 물질인 lignin과 살충제 carbofuran을 혼합하여 수도에 사용한 결과, 기존 농약제제와 동등량의 농약을 처리하였을 때는 식물 virus 방제에 기존 제제보다 더욱 효과가 있었으며, 기존 제제의 1/3 양을 처리하였을 때는 쌀 수량이 거의 비슷한 수준으로 수확할 수 있었다고 보고되었다(Wilkins, 1983).

이러한 lignin을 이용하여 여러 가지 형태의 농약과 농도, lignin 형태, 입자크기 및 첨가제에 변화를 주고 실험한 결과는 농약의 50% 방출되어지는 시간( $T_{50}$ )이 2일에서 15주까지 변화되었다고 보고된 것도 있다.

Szente 등(1990)은 몇 가지 기피제 및 살충제를  $\beta$ -cyclodextrin 내에 molecular encapsulation시켜 물리화학적 안정성과 wettability를 검토하였고, lipophylic molecule의 수중용해성과 휘산 억제에 대해 연구하였다.

Yamamoto 등(1976)에 의하면 pyrethroid 계통의 살충제를  $\beta$ -cyclodextrin 내에 molecular encapsulation 시켜 이들 농약의 광분해에 대한 영향을 검토한 결과 광에 의한 분해에 안정하였으나, 전형적인 접촉에 의한 살충효과는 감소하였다고 하였다.

또한 다른 천연고분자를 이용한 농약제제의 대표적인 예로는 표 1과 2에서와 보는 바와 같이, 표 1에서는 여러 가지 천연고분자 물질에 제초제 유효성분 비율을 각각 달리하여 혼합 반응시킨 후 농약을 제조한 경우이며, 본 보에 실린 이외에 다수의

표 2. Composition of Bridged-Pesticide/Natural-Polymer Combinations

Bridging compound	Pesticide	Biodegradable Substrate	Active Ingredient (%)
<b>Polybasic inorganic acid halides</b> Phosphoryl chloride	2,3,5-Trichloropyridin-4-ol	Kraft lignin Bark	10.5 10.5
Silicone tetrachloride	2,3,5-Trichloropyridin-4-ol	Kraft lignin	16.4
<b>Anhydrides</b> Pyromellitic dianhydride	2,3,5-Trichloropyridin-4-ol	Kraft lignin Bark	7.1 10.0
<b>Aldehydes</b> Formaldehyde	4-Amino-2,3,5-trichloropicolinic acid	Bark	10.1
<b>Epoxides</b> 2,2-bis[p-(Glycid-3oxy)phenylpropane]	4-Amino-3,5,6-trichloropicolinic acid	Bark	9.3
<b>Unsaturated compounds</b> Divinylsulfone	2,3,5-Trichloropyridin-4-ol	Kraft lignin Bark	24.5 32.0
<b>Polybasic carboxylic acid chlorides</b> Oxalyl chloride	2,3,5-Trichloro-4-hydroxyethoxy pyridine	Kraft lignin Bark	19.4 49.0
<b>Polyisocyanate</b> Toluene diisocyanate	2,3,5-Trichloropyridin-4-ol	Kraft lignin Sawdust Bark	5.2 9.5 9.0

예가 많이 있으나, 지면상 4종의 예만 들었다. 또한 표 2의 경우에는 농약과 천연고분자간의 교각형태로 혼합된 농약제제의 예라 할 수 있으며, 앞서 말한 바와 같이 몇 종에 대해서만 예를 들었다.

#### 4. 생분해성 합성 고분자를 이용한 농약개발

주요 생분해성 합성고분자는 ester류(가수분해 효소에 의해 분해), amide류(가수분해효소에 의해 분해), poly(3-hydroxybutyrate) 및 PHBV<sup>TM</sup> 등을 들 수 있으며, 이러한 합성고분자들은 그들이 갖는 분자량에 의하여 분해속도에 많은 차이점을 보인다.

생분해와 분자량에 대한 예를 들어보면 다음과 같다.

425 이하의 분자량을 갖는 직쇄상의 탄화수소(C<sub>32</sub> 까지)는 큰 생분해성을 갖는 반면에 분자량이 큰 직쇄상의 탄화수소는 생분해되지 않는다.

고밀도 폴리에틸렌(high density polyethylene, HDPE)은 분자량이 10,970 ~ 13,800일 때는 생분해성이 보통이지만, 31,600 ~ 52,500의 큰 분자량을 가질 때는 생분해되지 않는다.

저밀도 폴리에틸렌(low density polyethylene, LDPE)은 분자량이 2,600일 때는 생분해성이 좋

으며, 12,000에서는 보통, 21,000에서는 생분해성이 낮고, 28,000일 때는 생분해되지 않는다.

Polystyrene은 6,000~200,000 사이의 분자량을 가질 때는 생분해되지 않으며, 주사슬이 aliphatic ester로 연결된 합성고분자는 아주 큰 생분해성을 보인다. 그러나 poly vinyl acetate와 같은 pendent aliphatic ester 연결형은 생분해성을 갖지 못한다.

앞에서 언급한 PHBV<sup>TM</sup>은 ICI사에서 개발하여 판매되고 있는 직쇄상의 polyester로서 세균인 *Alcaligenes eutrophus*에 의해 당을 발효하여 생산된 제품이다. 이 thermoplastic polyester는 도양에 묻었을 때, 16주 후에 탄소함량이 50% 손실되는 것을 보여 주었으며, 공기 중에 방치하더라도 탄소의 손실은 없었다 (ICI, 1988).

플라스틱의 생분해에 영향을 주는 요인으로는 ① 미생물을 위한 영양원(탄소, 질소 등), ② 미생물의 부식성 분비물에 의한 화학적 손상, ③ 미생물의 산화과정, ④ 식물뿌리 및 곤충 등의 성장에 의한 기계적인 파괴 등을 들 수 있다.

그러면 이러한 생분해성 합성고분자를 기질로 microencapsulation 기법을 이용하여 농약을 제제 한 몇 가지 예를 들면 다음과 같다.

Microencapsulation은 고분자를 사용하여 농약

을 피복하는 것으로 정의할 수 있으며, 농약의 보호를 용이하게 한다. 피복은 단일고분자 필름을 사용하여 농약을 감싸는 것(entrapping)이며, 또한 잘 균질된 농약을 고분자 상(polymer phase)내에 분산시키는 것(microsphere 또는 multicore particle)이다. 이러한 microencapsulation 기술은 광분해나 유출(혹은 유거, runoff)에 대하여 농약의 저항성을 개선시키는데 중요한 상업적 가치를 지니고 있다. 그러나 일반적으로 이러한 기술이 농약의 살포비용 또는 살포회수를 크게 감소시키는 것은 아니다.

Microencapsulation은 여러 가지 농약제제를 성공적으로 개발했음에도 불구하고 가격적인 면이나, 법규(규정적인 면)에서 넘어야 될 사안이 많기 때문에 그다지 널리 사용되지는 않았다. 즉, 가격적인 면을 고려해 볼 때, 생분해성 고분자들은 현재 고가로 생산되기 때문에 농약의 가격상승 요인을 가져 올 수 있으며, 법적인 면에서는 고분자를 이용하여 만들어진 농약들은 대부분 농약을 서서히 방출되어지는 방출조절형 농약제제이기 때문에 농약이 토양에 잔류하는 기간이 길어져 법에 제약을 받을 수 있다는 것이다. 즉, 현재 우리나라에서 토양잔류를 규정하는 것은 최초 처리된 농약의 양이 1차로 반으로 줄어드는 양(DT<sub>50</sub>, 1차 반감기로 표현함)이 180일을 초과할 수 없도록 되어 있다. 따라서 방출조절형 농약은 농약 유효성분이 180일을 초과하는 경우가 있으므로 법적으로 제약을 받기가 쉽다.

그러면 제초제 alachlor의 microencapsulation에 대한 한 예를 들면 다음과 같다. Micro-Tech(encapsulated alachlor)는 라쏘유제(Lasso EC)보다 비농경지와 관행경작체계에서 효과가 더 좋았다고 보고되었다. Encapsulated 형태의 alachlor는 토양에 흡착되거나 대기 중으로 증발되는 것이 없이 표층토에 침투하는 능력이 라쏘유제에 비하여 더욱 크고, 또한 용탈(농약이 살포되었을 때, 지표면으로부터 농약이 물에 용해되어 지하수로 이동되어지는 것)이 낮다. 따라서 생물학적으로 방제가 필요한 곳에 농약의 활성성분의 양이 더욱 많이 남게된다(Mulqueen, 1997).

## 5. 국내에서 개발한 농약

국내에서는 1990년대 들어와서 방출조절형 농

약개발에 대한 연구가 진행되면서 천연 및 합성고분자를 이용한 농약개발에 심혈을 기울여 왔다. 그 결과 전분을 이용한 농약입제 개발, 합성고분자를 이용한 비닐멀칭제 개발, 비분해성 및 생분해성 합성고분자를 이용한 줄형태의 농약제제 개발 그리고 생분해성 합성고분자를 이용한 pin 형태의 농약 개발하는 성과가 있었다. 이들 농약에 대한 간략하게 소개를 하면 다음과 같다.

Kim 등(1992)이 수도 주요 병해의 하나인 도열병을 방제하기 위하여 전분을 중합매체로 하여 starch-xanthate내에 IBP와 tricyclazole의 방출조절형 입제의 개발가능성을 검토한 결과 tricyclazole이 IBP에 비해 수증유출 속도가 완만하였으며, 도열병 방제에 대한 지속효과가 있음을 보고하였다.

국내에서 합성고분자를 이용한 연구로는 Kim(1993)이 LDPE와 EVA를 고분자물질로 하여 metolachlor를 함유한 방출조절형 필름제를 개발한 바 있다. 또한 Kim 등(1995)은 LDPE와 EVA내에 살충제 imidacloprid를 incorporation하여 줄모양(폭 1.5cm)인 슈이트형태의 방출조절형 살충제 개발에 성공하였으며, 이 제제는 합성수지의 혼합비율을 조절하여 유효성분이 수지 내에서 방출되는 양을 조절할 수 있고, 대상작물의 재배기간에 따라 진딧물 방제를 3개월에서 1년 이상 약효를 지속시킬 수 있다고 하였다. 그러나 합성고분자를 이용하여 제조된 농약은 작물재배기간 후에 matrix로 사용된 합성수지를 수거해야 되는 번거로움이 있어, Oh 등(2000)은 Kim 등이 개발한 줄모양의 농약제제에 부자재로 투입한 비분해성 합성고분자를 생분해성 지방족 폴리에스터로 대체하는데 성공하였으며, 비분해성 농약제제의 단점인 작물재배 후 토양으로부터 농약(줄)을 수거해야하는 번거로움을 없앨 수 있었다.

한편 Oh 등(2000)은 가정에서도 손쉽게 사용할 수 있는 가정원예용 pin 형태의 농약을 개발한 바 있다. 이 농약제형은 생분해성 지방족 폴리에스터를 사용하여 matrix 내에 농약을 incorporation하여 서서히 농약을 방출시키고, 가정에서도 농약의 분무작업없이 손쉽게 농약을 사용할 수 있는 농약이라 할 수 있다(그림 2).

그러나 합성고분자를 이용하여 개발된 농약제제는 농약제조설비의 미설치, 비분해성 농약제제의 환경에 대한 부담 또는 부작용, 농약가격의 상승



그림 2. Application view of the pin formulation.

등으로 수년간 상업화가 되지 않았으나, 이들 농약 제제 중의 하나인 줄형태의 농약은 생분해성 지방족 폴리에스터를 사용하여 제조된 농약으로서 현재 가정원예용 농약으로 등록되어 2001년부터 시판 중에 있다.

## 6. 결 론

농약의 개발은 농약원제 합성, 농약제형 개발 및 생물효과의 세가지 요소가 일체가 되어 개발되어 진다. 이 중 농약의 제형 개발은 새로운 농약원제에 대한 제형개발에 초점을 맞추어 연구가 이루어 졌으나, 이들 새로운 농약원제 개발은 해마다 개발 확률이 떨어지고 있는 실정이다. 따라서 기존의 농약을 이용하여 농약의 약효도 상승시키며, 또한 고갈되어 가는 부존자원을 보존시키며, 환경에는 영향이 적고 취급하기가 용이한 고분자 농약 시대가 서서히 도래되고 있는 것이다. 지금까지 서술된 내용은 고분자 농약개발의 일부이며, 앞으로도 천연 및 합성 고분자는 농약을 비롯한 농업적 이용에 상당히 많은 영역을 차지할 수 있으리라 믿는다.

## 참 고 문 헌

1. T. M. Aminabhavi, R. H. Balundgi, and P. E. Cassidy, *Polym-Plast. Technol. Eng.*, **29**(3), 235 (1990).
2. P. Barak, Y. Coquet, T. R. Halbach, and J. A. E. Molina, *J. Environ. Qual.*, **20**, 173(1991).
3. P. R. F. Barrett, *Pesti. Sci.*, **9**, 425(1978).
4. Y. Bashan, *Appl. Environ. Microbiol.*, 1089(1986).
5. C. B. Caffman and W. A. Weed, *Pesti. Sci.*, **28**, 21(1979).
6. A. Chanse and R. M. Wilkins, "The Use of Lignins in Polymeric Controlled", chapter 42, p. 385, University of Newcastle upon Tyne, UK., 1991.
7. W. J. Connick, *J. Appl. Polymer Sci.*, **27**, 3341 (1982).
8. J. V. Cotterill, R. M. Wilkins, and F. T. da Silva, *J. Controlled Release*, **40**, 133(1996).
9. A. Ferraz, J. A. Souza, F. T. Silva, A. R. Goncalves, R. E. Bruns, A. R. Cotrim, and R. M. Wilkins, *J. Agri. Food Chem.*, **45**, 1001(1997).
10. M.E. Foley and L. M. Wax, *Weed Sci.*, **28**, 626(1979).
11. D. R. Fravel, J. J. Marois, R. D. Lumsden, and W. J. Connick, *Phytopathology*, **75**, 774(1985).
12. R. D. Gilbert, V. T. Stannett, C. G. Pitt, and A. Schindler, "The Designe of Biodegradable Polymers : Two Approaches", in "Development in Polymer Degradation," ed. by N. Grassie, p. 259, Applied Science Publisher, London, 1982.
13. M. Hussain and B. Y. Oh, *Toxicol. and Environ. Chem.*, **35**, 101(1981).
14. J. A. Lewis and G. C. Papavizas, *Plant Photology*, **36**, 438(1987).
15. P. Mulqueen, "Controlled Release Soc", Handout, Stockholm, 1997.
16. K. S Oh, B. Y. Oh, and J. H. Kim, S. S. Park, B. C. Ku, and S. K. Kim, *The BCPC Conference - Pests and Diseases 2000-8B-4*, 1075 (2000).
17. G. C. Papavizas, D. R. Fravel, and J. A. Lewis, *Phytotoxicity*, **77**, 131(1987).
18. G. Pfister, M. Bahadir, and F. Korte, *J. Controlled Release*, **3**, 229(1986).
19. P. Plodin and P. Bergmak, "Composite Systems from Natural and Synthetic Polymers", p. 233, Elsevier Science Publisher, Amsterdam, 1986.
20. V. Raboy and H. J. Hope, *J. Agr. Food Chem.*, **31**, 202(1981).
21. N. Rajagoplan, C. Bhaskar, V. S. Bankar, V. B. Pokharkar, and P. G. Shukla, *Pesti. Sci.*, **445**, 123(1995).
22. M. M. Schreiber and M. D. White, *Weed Sci.*, **28**, 685(1980).
23. M. M. Schreiber, B. S. Shasha, M. A. Ross, P. L. Orwick, and D. W. Edgecomb, *Weed Sci.*, **26**, 679(1978).
24. B. S. Shasha, D. Trimmell, and F. H. Otey, *J. Polymer Sci.*, **19**, 1891(1981).

25. B. S. Shasha, W. M. Doane, and C. R. Rusell, *Polymer Letters Edition*, **14**, 417(1976).
26. R. A. Stockes, J. R. Coppedge, and R. L. Ridgway, *J. Agr. Food Chem.*, **18**(2), 195(1970).
27. L. Szente, H. Magisztrak, and J. Szejtli, *Pesti. Sci.*, **28**, 7(1990).
28. D. Trimnell and B. S. Shasha, *J. Controlled Release*, **7**, 25(1982).
29. H. L. Walker and W. J. Connick, *Weed Sci.*, **31**, 333(1983).
30. M. D. White and M. M. Schreiber, *Weed Sci.*, **32**, 387(1983).
31. R. M. Wilkins, *Brit. Polymer J.*, **15**, 177 (1984).
32. I. Yamamoto, T. Unai, Y. Suzuki, and Y. Katsuda, *J. Pesti. Sci.*, **1**, 41(1976).
33. 김진화, "제초제 metolachlor 방출조질 필름계의 제조, 이화학적 성질 및 제초효과에 관한 연구", 박사학위논문, 경상대학교 (1993).
34. 김진화, 오병렬, 오경석, 김성기, 김미혜, 김영구, *한국환경농학회지*, **14**(3), 289 (1995).
35. 김진화, 오병렬, 허노열, 박영선, *농시논문집*, **34**(2), 106 (1992).
36. 김진화, 오병렬, 허노열, 김영구, *농시논문집*, **34**(2), 111 (1992).
37. 오병렬, 박승순, 김영구, 오경석, 김효열, 윤건상, 구본철, 백성호, 대한민국 특허 제0279081호(2000).