

저장조건별 농약제품의 물리·화학적 안정성

이희동* · 김광호 · 이자현 · 신욱철 · 박현주 · 이수형¹ · 박승순

농업과학기술원 농약평가과, ¹농업과학기술원 유해물질과

요약 : 농약의 약효보증기간 설정을 위한 저장안정성 시험으로 실온조건과 54°C의 고온조건하에서의 비교 시험을 실시하였다. 유기인계인 dichlorvos 50% EC와 acephate 50% WP, 이족사졸계인 hymexazole 4% DP, 디치오카바메이트계인 thiram 80% WP, 유기유황계인 isoprothiolane 12% GR 등 5종의 농약에 대하여 저장조건별로 유효성분 및 물리성 등에 대하여 경시적 변화율을 조사하였다. Dichlorvos EC는 54°C의 고온조건에서 2주후의 유효성분 분해율이 3.34%로 상온에서의 1년 후의 분해율인 0.34%보다 약 10배 정도 높았으며, 고온조건 4주와 실온 2년에서의 분해율은 각각 4.85%와 5.95%로 비슷한 경향을 보였고, 고온조건 6주와 실온 3년차에서는 각각 5.36%와 7.35%로 나타났다. Acephate WP와 hymexazole DP는 고온조건에서 2, 4, 6주 후의 유효성분 분해율이 acephate WP는 7.74%, 15.95%, 33.55%였고, hymexazole DP는 2.46%, 5.15%, 6.04%인 반면에 실온조건 1, 2, 3년 후의 분해율은 acephate WP는 3.21%, 3.78%, 6.74%였고, hymexazole DP는 1.79%, 3.58%, 3.58%로 고온조건과 실온조건 사이에 차이가 큰 편이었다. Thiram WP와 isoprothiolane GR은 고온조건 10주 후의 분해율이 1.73%, 실온조건 5년 후의 분해율이 2.74% 로서 유효성분이 안정한 것으로 나타났다. 또한, 물리성은 실온조건이나 고온조건에서 경시적으로 모두 양호한 것으로 나타나서 저장조건에 의한 영향은 없는 것으로 나타났다.(2004년 5월 25일 접수, 2004년 6월 25일 수리)

Key word : Pesticide formulations, active ingredients, stability, accelerated condition.

서 론

농약은 제제 후 일시에 소비되는 것이 아니고 상당 기간 보관되는 것이 일반적이므로 저장기간 동안에 주성분의 분해가 일어나거나 농약의 물리성이 악화되어 품질의 변화가 쉽게 일어나면 약효저하 또는 약해 발생의 원인이 될 수 있다. 따라서 농약의 제품은 약효보증기간 이내에는 주성분 함량의 변화 등 물리화학적 변화가 없어야 한다(정 등, 2000). 대부분의 농약은 유기 및 무기 성분으로 구성된 화학물질로서 시간이 경과함에 따라 물리화학적 변화가 일어나는데 변화정도는 화합물의 이화학적 성, 온도, 수분함량 및 보관 조건 등의 요인에 따라서 다양하게 나타난다. 실온에서의 농약 제품의 주성분 안정성 시험은 오랜 시간이 소요되기 때문에 현실적으로 어려울 뿐만 아니라 비경제적이다. 따라서 실온보다 가혹한 조건(54°C)에서 농약의 주성분 안정성을 평가하여 짧은 기간 내에 제

품의 약효보증기간을 설정하는 것이 일반적이다. CIPAC(국제농약분석협의회)에서는 농약제품의 주성분 안정성에 대한 시험방법으로 실온보다 온도가 높은 54°C의 고온조건의 시험방법을 제시하고는 있으나 농약의 약효 보증기간을 설정하는 평가기준은 없다. 농약제품의 주성분 안정성에 대한 평가방법은 각 나라마다 다르지만 우리나라에서는 통상적으로 54°C의 고온조건에서 2주, 4주, 6주 후의 주성분 분해율이 원제 사입기준을 보다 분해율이 낮으면 제품의 약효 보증기간을 각각 1, 2, 3년 등으로 설정한다. 따라서 실온과 고온조건에서의 농약주성분의 안정성을 비교·평가하여 고온조건에서의 농약의 유효 기간을 설정하는 것이 타당한 것인지를 검토하였다.

재료 및 방법

시험농약

시험에 사용한 농약은 표 1에서와 같이 유기인계 2종, 유기유황계 1종, 디치오카바메이트계 1종, 이족사

*연락저자

Table 1. Pesticide formulations for storage stability test

Formulations	Pesticide group	Expiry period (year)	
		Korea	Japan
Dichlorvos 50% EC	Organophosphorus	2	3
Acephate 50% WP	Organophosphorus	2	3
Hymexazol 4% DP	Isoxazol	3	4
Thiram 80% WP	Dithiocarbamate	3	5
Isoprothiolane 12% GR	Phosphorothiolate	4	5

줄계 1종 등 5종으로, 품목은 같지만 우리나라와 일본의 유효기간(약효보증기간)이 서로 다른 농약을 시험농약으로 하였다.

농약 유효성분 분석

Dichlorvos, acephate 및 isoprothiolae은 GLC/FID로, hymexazole은 HPLC/UV로, thiram은 산으로 주성분을 분해시켜 적정법으로 각각의 농약 유효성분을 정량하였고, GLC 분석조건은 표 2와 같고 HPLC 분석조건은 표 3과 같다. GLC 분석시료는 acetone을, HPLC 분석시료는 methanol을 용매로 사용하여 초음파로 10분간 추출한 후 0.45 μ m syringe filter로 여과한 후 기기분석 하였다. 디치오카바메이트계 농약인 thiram은 dithiocarbamate를 산으로 분해시켜서 여기서 생성되는 carbon disulfide (CS₂)를 methanol성 alkali와 반응시켜서 xanthate로 하여 이것을 I₂용액으로 적정하여 정량하였다.

Table 2. GLC conditions for analysis of dichlorvos, acephate and isoprothiolane

Instrument	GC Agilent 6890 with FID
Column	HP-1, Capillary 30m×0.52mm
Gas flow	Carrier : N ₂ 3.0 mL/min
Oven temperature	230°C
Injection port temperature	260°C
Detector temperature	280°C
Injection mode	Splitless
Injection volume	1 μ L

물리성 조사

시험에 사용된 유제, 수화제, 분제 및 입제 등 4개 제형의 물리성 조사는 농약분석방법(한국농약분석학회, 2003)의 물리성 검사방법에 준하여 조사하였다. 수화제는 분말도 및 수화성을, 분제는 분말도를, 유제

Table 3. HPLC conditions for analysis of hymexazole

Instrument	Waters Alliance separation module system HPLC
Detector	Variable Wavelength Detector
Column	Supelcosil LC-18 (25cm L×4.6mm i.d., particle size 5 μ m)
Mobile phase	Methanol:Water:1% HCl:Tetrahydrofuran (13 : 87 : 1 : 0.25, v/v/v/v)
Wave length	240 nm
Flow rate	1.5 mL/min
Injection volume	5 μ L

는 유화성을 각각 조사하였다. 입제는 직접살포농약으로 주성분만 조사하였다. 수화제의 분말도 조사는 50g의 시료를 325 mesh sieve 안에 넣은 후 sieve에 물을 주입하면서 솔로 가볍게 문지르면서 입자가 98% 이상 통과하는 지를 조사하였고, 수화성을 측정하기 위해 500 mL의 beaker에 20°C의 물 200 mL를 넣고 여기에 시료 5 g을 수면상 약 10 cm의 위치에서 열게 퍼지도록 조용히 떨어뜨려 수면에서 물속으로 들어가는 속도를 관찰하였다.

분제의 분말도는 250 mesh sieve를 사용하여 수화제의 분말도 조사방법과 동일한 방법으로 조사하였다. 유제의 유화성은 최고사용농도로 희석하고 이 액 100 mL를 250 mL의 마개 있는 measuring cylinder에 옮겨서 1분간에 30회의 속도로 도립, 진탕시켜서 20°C의 항온기에서 2시간 정치시킨 후 유탁액의 균일성, 유상물 또는 응고물의 분리 등에 관한 유무를 관찰하였다.

고온시험

시료를 가혹조건인 54±2°C 항온기에 넣고 보관하면서 2주 간격으로 매회 3포장당위씩 시료를 채취하여 3반복 분석하고 평균치를 구하였다.

Table 4. Degradation rates of active ingredients in formulations under the room and accelerated temperature conditions

Formulations	Degradation rates of active ingredients (%)				
	2	4	6	8	10 week ^{a)}
	1	2	3	4	5 year ^{b)}
Dichlorvos	3.34	7.81	5.36	-	-
50% EC	0.34	5.95	7.35	-	-
Acephate	7.74	15.95	33.55	-	-
50% WP	3.21	3.78	6.74	-	-
Hymexazol	2.46	5.15	6.04	10.29	-
4% DP	1.79	3.58	3.58	3.80	-
Thiram	0.31	0.31	0.47	1.18	1.73
80% WP	0.31	0.39	0.79	0.87	0.94
Isoprothiolane	0.37	0.52	0.55	0.60	0.81
12% GR	0.05	0.47	2.34	2.43	2.74

^{a)}week : at 54°C.

^{b)}year : at room temperature.

실온시험

자연통풍이 잘되는 실내에 시료를 보관하면서 1년 단위로 시료를 채취하여 분석을 실시하였고 고온시험과 동일하게 3포장단위 시료에 대해 3반복 분석하고 평균치를 구하였다.

결과 및 고찰

주성분 분석 결과

표 4에서와 같이 acephate 50% WP는 54°C 고온조건에서의 주성분 분해율이 실온에서의 주성분 분해율보다 2.4~5.0배 높았고 보관기간이 길어질수록 분해율도 증가하였다.

Pesticide manual 에서는 acephate는 21°C, pH 5~7에서의 반감기가 50일로 54°C의 고온조건이 가수분해를

촉진시킨 촉매역할을 한 것으로 생각된다.

아시트 수화제와 같이 원제의 특성 때문에 54°C에서 시험 수행이 불가능한 경우에는 원제의 특성에 맞는 온도와 보관시간을 구분하여 30~45°C에서도 시험할 수 있는 예외 온도와 보관시간을 설정하는 것이 타당할 것으로 사료되었다.

Acephate 50% WP를 제외한 4품목은 54°C 고온조건에서의 주성분 분해율과 실온에서의 분해율이 비슷한 경향을 나타냈기 때문에 열이나 가수분해에 약하거나 증기압 등이 높은 농약을 제외하고는 고온조건에서의 농약의 유효성분 안정성 시험은 약효보증기간설정을 위한 단기간의 시험방법으로 추천할 수 있었다.

그러나 농약은 종류가 많고, 고유의 물리·화학적 특성을 갖고 있고, 다양한 형태로 제품화되기 때문에 약효보증기간 설정시험을 확립하기 위해서는 더 많은

Table 5. Physical properties of formulations tested

Formulations	Physical properties			
	WP		EC	
	Wettability	Particle size	Emulsification	
			DP	
			Particle size	
Dichlorvos 50% EC	-	-	very good	-
Acephate 50% WP	good	very good	-	-
Hymexazol 4% DP	-	-	-	Excellent
Thiram 80% WP	very good	very good	-	-

연구가 수행되어야 할 것으로 사료된다.

인용문헌

물리성 조사 결과

유제농약의 유화성은 유화 시 유상물 및 응고물이 없고 유탁액이 균일하였고, 수화제 농약의 수화성은 수화 시 현탁액이 균일하게 나타났다.

수화제 및 분제의 분말도는 수화제는 325 mesh sieve를, 분제는 250 mesh sieve를 98% 이상 통과하였고 sieve상에 남아 있는 잔류물은 2% 미만으로 문제가 되지 않았다.

따라서 저장기간 중 모든 시험농약의 물리성은 양호한 것으로 나타났다 (표 5).

CDS Tomlin (2003) The pesticide manual. pp.5~6.

British Crop Protection Council

W. Dobrat and A. Martin (1995) CIPAC Handbook F. pp.148~150, Collaborative International Pesticides Analytical Council Limited

권수한, 권영순, 김영상, 박기채, 윤영자, 차기원, 최희선 (1999) 기기분석의 원리. pp.789~899.

정영호, 김장익, 김정한, 이영득, 임치환, 허장현

(2000) 최신 농약학. 시그마프레스

한국농약 분석 협의회 (2004) 농약분석방법

Physico-chemical stability of pesticide formulations under different storage conditions

Heedong Lee*, Kwangho Kim, Jahyeun Rhi, Wookcheol Shin, Hyeonju Park, Soohyung Lee¹ and Seungsoon Park (Pesticide Safety Division, NIAST, RDA, Suwon 441-707, Korea, Hazardous Substances Division¹ NIAST, RDA, Suwon 441-707, Korea)

Abstract : To confirm physico-chemical stability of formulated products, this study was conducted under different storage conditions; room temperature and accelerated temperature of 54°C. The tested pesticide formulations were dichlorvos 50% EC, acephate 50% WP, hymexazol 4% DP, thiram 80% WP and isoprothiolane 12% GR. The selected formulations were stored for 10 weeks and 5 years under the given temperature in maximum and contents of active ingredients were also analyzed by GLC or HPLC after each time of storage. The degradation rates of 5 active ingredients under the two conditions showed a similar trend except acephate. Acephate was rapidly decomposed at 54°C but slowly decomposed at room temperature, and the degradation rate under the accelerated condition was 2.4 to 5-fold higher than that under the room temperature. Consequently, the stability test on active ingredients in pesticide formulations was able to recommend to be carried out under the accelerated condition except acephate. And the physical properties of all formulations tested under two storage conditions were good.

*Corresponding author (Fax : +82-31-290-0508, E-mail : yi901820@rda.go.kr)