농약과학회지 제8권 제4호(2004)
The Korean Journal of Pesticide Science
Vol. 8, No. 4. pp.319~324(2004)

농약 방출 조절제 소재로서 실리카 중공 미세구의 물성연구

정병수 · 박용성*

상명대학교 공업화학과

요약 : 실리카 중공 미세구를 이용하여 방출 조절형 입제 농약을 제조함에 있어 실리카 중공 미세구 제조 시 핵 제거 방법으로 열분해법을 사용하면 benfuracarb를 실리카 중공 미세구 중량의 2.67배까지 함침이 가능하였다. 이렇게 제조된 방출 조절형 입제 농약을 수중 방출 실험한 결과, 점결제로 ESO를 사용하였을 때 일정한 benfuracarb 방출 속도를 유지하여 10일부터 용액 중의 benfuracarb의 농도를 1.65 ppm 정도를 30일까지 유지되었다.(2004년 11월 19일 접수, 2004년 12월 20일 수리)

서 론

최근 환경보호와 인간의 건강이라는 양면적 관심이 크게 대두됨에 따라 유효성분이 안정하여 지속적인 효과를 나타내는 농약은 자연계에서 분해가 늦고, 장기간 잔류하여 식품에까지 잔류할 가능성이 있어 건강이라는 측면에서 사용이 제한되는 반면 잔류기간이 짧은 농약은 일반적인 제조 방법에 의하여 사용될 경우 잔류기간이 짧아 약효를 지속시키기 위해서는 과량을 살포하거나 농약 살포횟수를 늘릴 필요가 있어 환경이라는 측면에서 사용이 제한되는 경향이 있다. 따라서 적은 양을 사용하면서도 약효가 어느 정도 지속적으로 유지되어 살포횟수를 줄일 수 있는 방법에 관한 연구가 활발하며 그 가운데에서도 새로운 제형의 개발에 관한 연구가 활발하다(Connick, 1982; Schreiber 등, 1994).

즉, 일반적인 제형의 농약을 살포하면 초기에는 필요이상의 농도가 유지되나 그 후 급속히 잔류농도가 낮아져 유효농도 이하로 떨어진다. 그러나 일반적으로 천연이나 합성고분자 물질 matrix로 사용하는 방출 조절제는 살포하면 유효농도 이상으로 일정하게 장기간 약효를 발휘할 수 있어서 잔효성이 좋고, 소량의 약량으로 방제가 가능하여 자원을 절약할 수 있으며 토양 및 작물체 오염을 경감시킬 수 있을 뿐 아니라 바람, 날씨의 작용에 의한 손실 또는 휘발에 의한 손실을 감소시켜 빛이나 미생물, 물 등의 작용에 의해 일어날 수 있는 환경적인 분해로부터 농약의 유효성분을 보호할 수 있다.

*연락저자

이러한 장점으로 인하여 1993년 미국의 SRI International에서는 방출 조절형 dicamba제제를 제조하기 위해서 ethyl cellulose와 polyarylsulfone을 사용하여 용매 증발법(solvent evaporation)과 분무건조법(spray drying)으로 dicamba를 함유한 고분자 미세구를 20~40 ㎛ 크기로 제조하였으며, 또한 dicamba, atrazine 및 metolachlor를 혼합하여 전분을 중합매체로 한 입제를 제조하여 시판약제와 방제효과를 비교한 결과 동등한 약효를 확인한 바 있다(Schreiber 등, 1994; 오 등, 1999).

그러나 이들 대부분은 천연 및 합성고분자로 제조된 방출 조절 제형으로서 제조된 물질들이 햇빛이나 습기에 대단히 취약하여 보관 및 수송에서 많은 문제를 발생하는 것으로 알려져 있다.

따라서 본 연구에서는 천연 및 합성고분자로 제조한 방출 조절 제형에 비하여 소재 자체가 무기물질로 이루어져 보관 및 수송 과정에서 햇빛이나 습기에 대단히 안정하여 함침된 농약 성분의 분실이 적고, 살포 후에는 소재에 의한 환경오염 및 환경적인 요인에 의한 용출 속도 변화의 염려가 없고, 잔효기간을 연장시킬 수 있는 실리카 중공 미세구를 방출 조절 제형으로 제조하여 농약 제형에 필요한 물성을 조사함으로써 제형 소재로의 적용가능성을 조사하고자 하였다.

재료 및 방법

시약 및 기기

본 실험에는 용매 ethanol(95%, DUKSAN), 개시제 benzoyl peroxide(BPO, Lancaster), 계면활성제 poly-

vinylpyrrolidone(PVP, Aldrich), styrene 단량체(KANTO CHEMICAL CO.), 코팅 실험에서 반응물질로 tetraethyl orthosilicate(TEOS, 98%, ACROS ORGANICS), 촉매 ammonium hydroxide(DAEJUNG), centrifuge(Vision Science, VS-6000), spray dryer(EYELA SD-1000), muffle furnace(Fisher Scientific)을 사용하였다.

기타 용매 acetone, methanol, dichloromethane, Isobutanol(DAEJUNG, above 99.0%), n-hexane, acetonitrile(DUKSAN, minimum 99.5%)을 구입하여 사용하였다. 방출 조절 제형의 제조에 사용된 농약은 benfuracarb(순도 93%)로서 동방아그로사로부터 공급받아 사용하였다. 농약 유효성분함량은 HPLC(Simazu SCL-10Avp, detector : SPD-10AV)로 분석하였다.

입상 zeolite(12~48mesh)는 시판용을 사용하였고, 점결제 ESO(Epoxidizes Soybean Oil), SDA(LGE,Lauryl Glycidyl Ether), PEG400DO(Polyoxyethylene Dioleate), LE-9(Polyoxyethylene Lauryl Ether)를 Aldrich에서 구입하여 사용하였다.

실리카 중공 미세구(Hollow Silica Microspheres) 제조

그림 1의 공정도와 같이 ethanol을 reactor에 넣고, mechanical stirrer로 교반하면서 polyvinylpyrrolidone (PVP)를 가한다. PVP가 완전히 용해되면, benzoylperoxide(BPO)와 styrene을 투입하고, oil/water emulsion이 잘 생성되도록 교반하면서 질소 gas를 계속 공급하여 reactor 내부를 inert 상태로 만든다. Emulsion이 충분히 생성되면 reactor 내부를 가열시켜 중합반응이 완료될 때까지 유지시키고, 중합반응이 완료되면 reactor 내부의 온도를 실온으로 냉각시킨다.

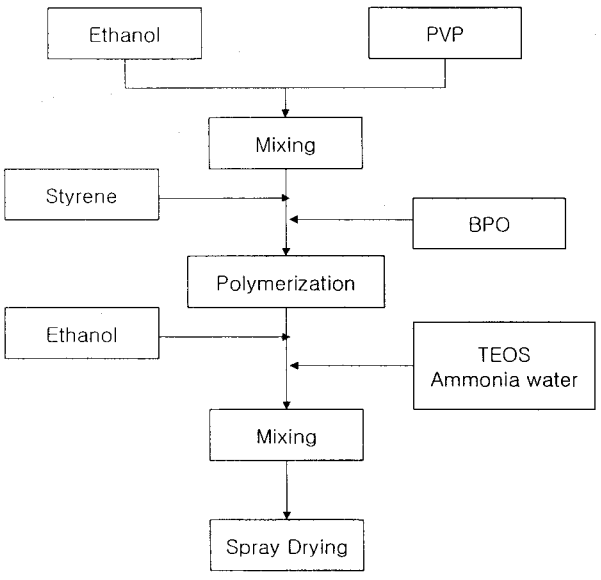

Fig. 1 Preparation Process of Hollow Silica Microspheres.

제조된 PS(Polystyrene) emulsion에 ethanol을 가한 후 TEOS(tetraethyl orthosilicate)와 암모니아수를 가한 다음 30℃를 유지하며 교반시켜 코팅반응을 시킨 후 원심분리기를 이용하여 분리 및 세척을 하고 분무건조기로 건조한다. 건조된 silica가 coating된 입자를 dichloromethane으로 PS만 추출하는 용매추출법과 furnace에서 소성시켜 PS를 제거하는 방법(열분해에 의한 핵제거 방법) 두 가지를 병행 실시하여 실리카 중공 미세구를 제조하였다.

실리카 중공 미세구에 Benfuracarb 함침 실험

Benfuracarb의 함침에는 유기용제를 이용한 함침과 직접함침 두 가지 방법이 있다. 유기용매를 이용한 함침은 유기용매에 benfuracarb 원제를 용해하여 혼합용액을 만든 후 이 혼합용액을 실리카 중공 미세구에 함침 시킨 다음 건조시켜 제조하며 직접함침은 .benfuracarb 원제가 상온에서 점성이 높은 액상이므로 이를 70℃로 가온시켜 유동성을 향상시킨 후 직접 실리카 중공 미세구에 함침시켜 제조하는 방법이다.

각각의 함침율은 methanol로 세척한 후 감압 여과시켜 70℃ dry oven에서 건조시킨 후 acetonitrile로 추출하여 그 여액을 HPLC[분석조건 : Wavelength ; 280 ㎚, column ; Inertsil ODS-3(4.6 ㎜ × 250 ㎜, 5 ㎛), mobile phase ; acetonitrile / water = 75 / 25]로 분석하였다.

Benfuracarb-HSM 방출 조절 제형(SMU) 제조

Benfuracarb 방출 조절 입제(SMU)는 농약이 함침된 실리카 중공 미세구를 입상 zeolite에 흡착하는 방법으로 제조하였으며 점결제 종류에 따른 입상 zeolite 흡착성을 확인하기 위하여 표 1의 처방에 따라 시제품 SMU-1, 2, 3을 제조하였다.

방출 조절입제의 benfuracarb 수중 용출 실험

제조한 시제품 SMU를 각 0.2 g씩 취하여 petri dish에 넣고, 그 위에 망을 씌운 후 원통형 pot(지름 150 ㎜ × 높이 120 ㎜)의 정 중앙에 놓는다.

원통형 pot의 기벽을 이용하여 조심스럽게 물 500

Table 1. Formulation recipes of Benfuracarb-HSM controlled release formulations

Material	SMU-1	SMU-2	SMU-3
Agrochemicals	Benfuracarb(93%)	Benfuracarb(93%)	Benfuracarb(93%)
HSM	Calcined hollow silica microspheres	Calcined hollow silica microspheres	Calcined hollow silica microspheres
Binder	LE-9 PEG400DO	SDA(LGE) PEG400DO	ESO
Diluent	Zeolite(12~48mesh)	Zeolite(12~48mesh)	Zeolite(12~48mesh)

㎖를 주입하여 시료가 완전히 물에 잠기게 처리한 후 용출시간을 각각 1일, 3일, 7일, 10일, 15일, 20일, 30일로 하여 용출시간이 경과되면 시료는 물을 감압 여과하여 취하여 물속에 용출된 benfuracarb 양을 분석하고, 용출실험 후 남은 SMU는 70℃ dry oven에서 건조한 후 acetonitrile로 benfuracarb를 추출하여 HPLC로 분석하여 용출되고 남은 양을 정량하였다.

결과 및 고찰

실리카 중공 미세구

농약제형으로 사용하기 위해 제조된 실리카 중공 미세구는 그림 2의 SEM사진에 나타난 바와 같이 직경 1.5 ㎛에 두께 약 45 ㎚인 대단히 균일한 입도분포를 갖는 실리카 중공 미세구임을 확인할 수 있었다.

실리카 중공 미세구의 입자 크기와 분포는 핵으로 사용되는 고분자의 크기에 의해 결정되는데 TEOS의 가수분해와 축합반응으로 생성된 직경 30 ㎚의 실리카 입자들이 고분자 표면에 정전기적 힘에 의해 흡착된다. 제조 과정에서 여러 가지 변수(물, TEOS, 반응시간, 교반속도)의 조절에 의해 입자의 크기, 두께 등은 조절이 가능하였다(박 등, 2003).

함침실험

혼합비율 결정

혼합비율을 결정하기 위하여 실리카 중공 미세구 1g에 benfuracarb 원제의 양을 다르게 혼합한 후 가온조건(70℃) 하에서 1분 동안 교반하였다. 1분 동안 교반시킨 후 함침된 중공 미세구가 gel화 되는지의 여부, 분말상태의 유동성을 조사하였고, benfuracarb가 띠는 적갈색이 나타나는지 여부를 관찰하여 표 2에 나타내었다.

표 2에 나타난 바와 같이 유기용매를 이용한 함침실험에서는 실리카 중공 미세구 1g에 benfuracarb 원제를 1g까지 혼합하였을 때 분말상태를 어느 정도 유지하고 유동성도 보였으나 그 이상이 혼합되면 gel화 현상이 나타나고 benfuracarb 원제의 유리에 의한 적갈색이 나타났다. 따라서 본 실험의 시스템 하에서 유기용매를 이용한 함침방법에서는 benfuracarb 원제와 실리카 중공 미세구의 함량 비율은 1 : 1 이 가장 양호하다고 판단된다.

직접함침의 경우에는 실리카 중공미세구와 benfuracarb 원제의 비율이 1 : 3 까지는 연적갈색의 분말상태를 보이다가 1 : 4 의 비율에서부터 다시 benfuracarb 원제가 중공 미세구 밖으로 유리되어 적갈색을 띠는 현상이 나타났다. 따라서 직접함침의 경우 본

Table 2. The observed results of impregnation depending on the method and content of benfuracarb

Impreg-nation method		Contents						
		0.75g	1g	1.5g	2g	3g	4g	5g
Impreg-nation by solvent	Color	light reddish brown	light reddish brown	reddish brown	reddish brown	-	-	-
	Form	powder	powder	gel	gel	-	-	-
Direct impreg-nation	Color	-	white	-	white	light reddish brown	reddish brown	reddish brown
	Form	-	powder	-	powder	powder	powder	gel

(Silica hollow microspheres : 1g)

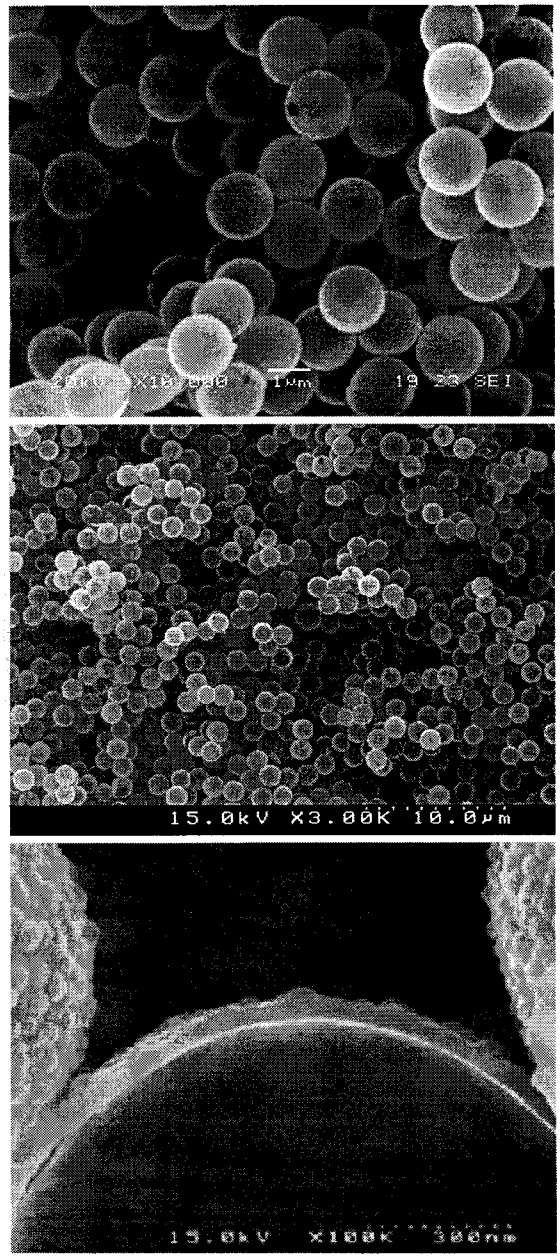

Fig. 2 SEM photographs of Hollow Silica Microspheres.

실험의 시스템 하에서는 적정 함량비 1 : 3 이 가장 적절한 것으로 판단되었다.

함침율

실리카 중공 미세구 1g에 대한 benfuracarb 원제의 함침율은 유기용매를 이용한 함침법과 직접함침을 각각 조사하였으며, 특히 유기용매를 이용한 함침법에서는 본 실험에서 적합한 유기용매를 확인하기 위하여 여러 가지 유기용매(acetone, methanol, dichloromethane, iso-butanol, n-hexane, acetonitrile)를 사용하였다. 이의 결과는 표 3에 나타난 바와 같이 유기용매를 이용한 함침의 경우 iso-butanol을 사용하였을 때 가장 많은 양의 benfuracarb의 함침이 가능한 것으로 조사되었으며 acetone과 dichloromethane을 유기용매로 사용한 경우 외관상으로 함침 초기에 다른 용매들보다 함침이 매우 잘 되는 것을 볼 수 있었으나 교반하는 과정에서 다시 benfuracarb의 적갈색이 나타나는 것을 확인할 수 있었는데 이러한 현상은 acetone(b.p = 56.2℃), dichloromethane(b.p = 40.2℃)의 비점이 낮고, 기화도가 높아 휘발이 쉽게 일어나게 되어 유기용매의 농도가 낮아져 benfuracarb 원제가 농도 차이에 의해 다시 중공 미세구 밖으로 유리되는 현상으로 사료된다.

실리카 중공 미세구 제조 시 핵을 제거하는 방법에 따른 benfuracarb의 함침율을 비교한 것을 표 4에 나타내었다. 용매에 의한 핵 제거의 경우보다 열분해에 의한 핵 제거법이 월등히 많은 benfuracarb의 함침이 가능한 것을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 실리카 중공 미세구 제조 시 열분해에 의한 핵(PS)을 제거하면 실리카 중공 미세구의 벽면이 소성에 의해 많은 기공이 형성되어 benfuracarb의 함침이 용이한 것으로 사료되지만 향후 이러한 현상에 대해서는 더 연구가 추가되어야 할 것으로 생각된다.

이상의 함침실험 결과 유기용매를 이용한 함침법보다는 직접함침이 공정과 경제적인 면에서 여러 가지로 유리한 점이 많았다. 또한 직접함침 방법 중 열분해에 의한 핵 제거 방법의 경우 최대 함침량은 1g의 실리카 중공 미세구에 2.67g의 benfuracarb을 함침시킬 수 있는 것을 확인할 수 있었기 때문에 이 공정에 의해 제조된 방출 조절 제형을 사용하여 수중용출 실험을 실시하였다.

수중용출 실험

표 1의 세 가지 제조처방에 따라 제조한 SMU-1, 2, 3의 benfuracarb 수중용출 실험을 실시하여 그 결과를 그림 3, 4에 나타내었다. 그림 3와 4에서 보면 SMU-1, 2, 3 모두 용출 조절이 가능함을 알 수 있으며 특히 점결제로 ESO를 사용한 SMU-3의 경우 초기 용출량이 낮은 상태에서 10일차까지 benfuracarb의 농도가 서서히 증가하다가 10일 이후에는 benfuracarb의 농도가 1.65 ppm대를 지속적으로 유지하고 있다.

즉 용액 중의 benfuracarb의 농도는 >1.65 ppm으로 유지되면서 방출 조절형 입제 속에 남아있는 benfura-

Table 3. The impregnation results depending on various organic solvents

Impregnation methods	Impregnation depending on organic solvent					
Solvent	Acetone	Methanol	Aceto -nitrile	Dichloro methane	n-Hexane	Iso -butanol
Maximum impregnation amount(g)	0.903	0.903	0.903	0.903	0.903	0.903
Impregnation amount(g)	0.359	0.558	0.57	0.651	0.39	0.9026
Benfuracarb (g)/1g HMS	0.386	0.60	0.613	0.70	0.419	0.970

Table 4. Benfuracarb impregnation results with the core removal methods

HMS - core removal methods	Core removed by solvent	Calcination
Impregnation amount(g)	0.186	2.48
Benfuracarb(g)/1g HMS	0.260	2.67

carb의 양은 그림 4에 나타난 바와 같이 지속적으로 줄어드는 현상을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 용액 중에 용해되어 있는 benfuracarb가 시간이 경과함에 따라 자연 분해되어 용액 중의 benfuracarb의 농도가 낮아지면 실리카 중공 미세구 중의 benfuracarb가 일정량 용출되어 용액 중의 benfuracarb의 농도는 일정하게 유지되는 현상을 확인한 것으로 본 실험의 조건에서 제조한 실리카 중공 미세구가 방출 조절용 농약제제로서 역할을 잘 하고 있음을 확인할 수 있었다.

결 론

이상의 실험 결과 농약의 일시적 방출로 인한 약해를 방지하기 위하여 방출 조절 제형 농약을 제조할 수 있는 소재로서 실리카 중공 미세구의 적용이 가능함을 확인할 수 있었으며

① 열분해에 의해 핵을 제거시켜 제조한 실리카 중공 미세구의 경우 benfuracarb을 직접함침 시켰을 때 중량의 2.67배의 benfuracarb을 함침시킬 수 있었다.

② 다양한 점결제를 이용하여 방출 조절형 입제를 제조하여 수중 용출실험을 실시한 결과 점결제에 따른 영향으로 benfuracarb 용출농도와 입제 내의 잔류량에 차이가 있었는데 세 가지 처방 모두 15일 이후에 최대 농도의 benfuracarb가 용출되었으며 일정한 농도를 장기간 유지하였다. 점결제 ESO(Epoxidized Soybean Oil)를 사용하였을 때 가장 좋은 결과를 보였다.

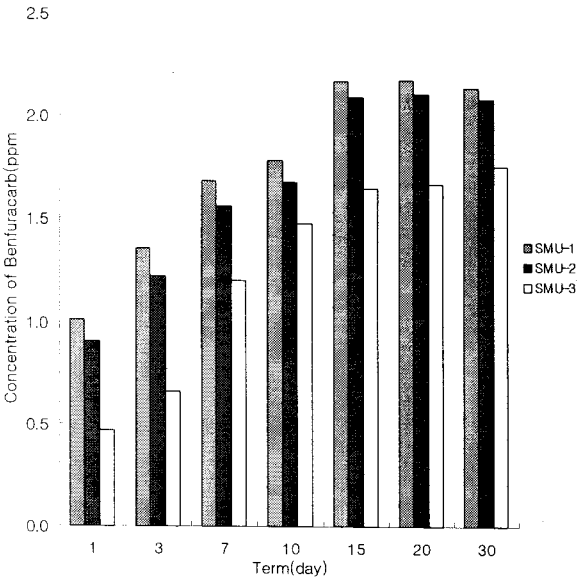

Fig. 3 The comparison of release rates of benfuracarb in the tested formulations.

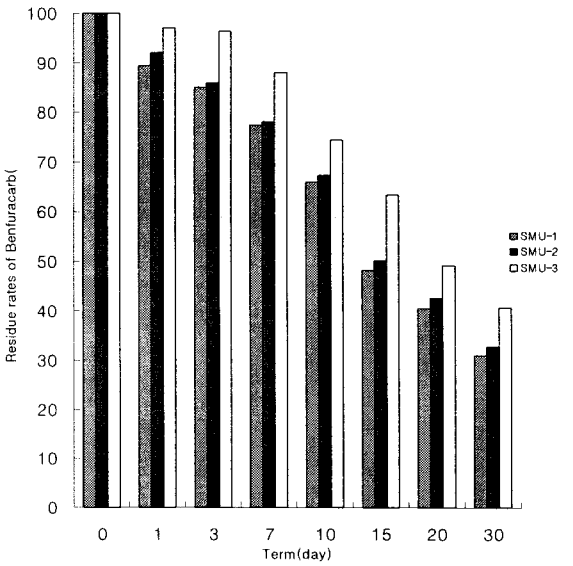

Fig. 4 The comparison of residue rates of benfuracarb in the tested formulations.

③ 실리카 중공 미세구를 방출 조절 제형 소재로 사용하여 제조한 zeolite 입제 농약을 용출 실험한 결과 10일 경과 후부터 용액 중의 benfuracarb의 농도는 1 ppm대를 30일까지 지속하는 현상을 나타내었다. 실리카 중공 미세구가 수중 방출 조절 소재로서 역할을 제대로 하고 있음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 상명대학교 자연과학연구소의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

인용문헌

Agnihotri, Sunil A., Tejraj M. Aminabhavi (2004) Controlled release of clozapine through chitosan microparticles prepared by a novel method, J. Controlled Release 96:245~259

Connick Jr., William J., (1982) Controlled release of the herbicides 2,4-D and Dichlobenil from alginate gels, J. Appl. Polymer Sci. 27:3341~3348

Luo, Dan, Ernest Han, Nadya Belcheva, W. Mark Saltzman (2004) A self-assembled, modular DNA delivery system mediated by silica nanoparticles, J. Controlled Release 95:333~341

Pepperman, Armand B., Jui-Chang, W. Kuan (1995) Controlled release formulations of alachlor based on calcium alginate, J. Controlled Release 34:17~23

Schreiber, Marvin M., Michael V. Hickman, Gordon D. Vail (1994) Efficacy of starch-encapsulated formulations of atrazine containing two or three herbicides in same granule, Weed Tech. 8:105~113

Scher, Herbert B., Marius Rodson, Kuo-Shin Lee (1998) Microencapsulation of pesticides by interfacial polymerization utilizing isocyanate or aminoplast chemistry, Pestic. Sci. 54:394~400

Siepmann, J., N. Faisant, J. Akiki, J. Richard, J. P. Benoit (2004) Effect of the size of biodegradable microparticles on drug release: experiment and theory, J. Controlled Release 96:123~134

신희관, 박용성, 우제완, 장길상, 황영애 (2003) Sacrificial Core법을 이용한 실리카 중공 미세구의 제조, J. Korean Ind. Eng. Chem. 15(1):65~69

오경석, 오병렬, 박승순, 이재구 (1999) 방출조절형 dicamba 입제의 물리화학성 및 생물효과, 한국농약과학회지 3(1):37~45

오경석, 오병렬, 박승순, 진용덕, 이재구 (1998) 방출조절형 dicamba 입제의 용탈, 토양잔류 및 휘산, 한국농약과학회지 2(1):53~58

정봉진, 연재흠 (1998) 제조방식을 달리한 chlomethoxyfen과 butachlor 혼합입제의 물리성, 수중용출도와 생물효과 비교, 한국농약과학회지 2(3):36~44.

A Study on the Properties of Hollow Silica Microspheres for Controlled-release Pesticide Formulation

Byoung Soo Jung and Yong Sung Park*(*Department of Industrial Chemistry, Sangmyung University, Seoul 110-743, Korea*)

Abstract : Pesticide formulations for controlled release were prepared with hollow silica microspheres. The hollow microsphere, which was obtained through calcination for the core removed after silica coating, showed maximum impregnation of benfuracarb up to 2.7 times of its mass in comparison with those obtained through the other core removal method. The release test of the pesticide formulation, when used with ESO(Epoxidized Soybean Oil) as a binder, showed ideal release pattern with steady release rate from the day 10 to 30 retaining the benfuracarb concentration in the water around 1.65 ppm

Key words : pesticide, formulations, hollow silica microspheres, controlled release, coating

---

*Corresponding author(Fax : 02-2287-5298, E-mail : yspark@smu.ac.kr)