

## 농약스크리닝을 위한 미량 수화제의 간편한 제제방법

유주현\* · 이병희 · 조광연

한국화학연구소 농약활성연구실

**초록 :** 분쇄되지 않은 미량의 원제를 수화제로 제제하는데는 미분상 다공성 증량제의 물리성을 이용한 흡착법이 유효하다. 밀리그램 단위의 농약 원제를 휘발성 유기용매에 용해시킨 후 계면활성제 혼합물이 흡착되어 있는 미분상의 합성실리카에 흡수시키고 건조하여 11종의 10% 수화제를 제제하였다. 원료 상태의 합성실리카와 시료수화제의 입도분포를 측정하여 평균 입경의 변화를 관찰하였다. 이들 수화제중 pencycuron과 vinclozolin을 제외한 9종의 시료는 2시간후에도 80%이상의 현수율을 나타냈다. 제제중 유효성분량을 30~50%로 증가시켜도 4종의 시료중 3종에서 현수율의 변화가 거의 없었다. 또한 이들 수화제 시료는 현수성과 거의 무관하게 생리활성이 기존제품과 대등하게 나타나서 수화제로서 그 기능이 우수한 것으로 인정되었다(1990년 10월 24일 접수, 1990년 12월 22일 수리).

농약 스크리닝에서 스크리닝 시료는 보통 시료화합물-계면활성제-수용성유기용매-물의 조성을 가지는 가용화액 혹은 유탁액으로 조제된다. 이때의 시료화합물은 수용성 유기용매 혹은 물에 고농도로 용해될 수 있거나 극소량의 계면활성제의 도움으로 쉽게 유화 혹은 가용화될 수 있어야 한다. 비극성 유기용매나 저농도에서도 약해를 유발하는 일부 수용성 유기용매<sup>1)</sup>에 높은 용해도를 나타내는 경우 수화제로 제제하여 사용하는 것이 바람직하다.

수화제에 우수한 물성을 부여하기 위해서는 원제의 미분쇄와 강력한 분산제의 선발이 필수적이다<sup>2)</sup>. 원제의 입경이 작을수록 분산제의 적부에 크게 영향을 받지 않는 안정된 현탁액을 조제할 수 있다<sup>3)</sup>. 그러나 스크리닝에서 허용되는 시료화합물은 수십 혹은 수백 밀리그램 정도로 매우 적은 양이므로 기계적으로 미분쇄하기는 매우 어렵다. 한편 미분상의 다공성 증량제에 유기화합물을 흡유가보다 훨씬 낮은 농도로 흡착시키면 원료 증량제의 입도분포와 비교하여 크게 변하지 않는 성질을 이용하면 소량 원제를 분쇄하지 않고도 용이하게 수화제를 제제할 수 있다.

본 실험에서는 기존의 농약원제를 시료로 하여 흡착식 수화제를 제제하고 이화학적 성질과 방제효과를 측정 비교하여 농약 스크리닝에서의 사용 적부를 판단하고자 하였다.

### 재료 및 방법

#### 재료

미분상의 증량제는 한불화학(주) 제품인 Tix-O-sil 34M으로 평균 입경이 2.62 $\mu$ m, 진비중 1.94, 흡유가 300% 이상이었다. 분산제로써 polyoxyethylene alkyl aryl ether sulfate(약칭 PAAS)는 신한유기화학(주)로부터 분양받았으며, polyoxyethylene nonyl phenyl ether (HLB 13.3, 약칭 NP-13.3)는 EP급 시약을 사용하였다. 농약원제는 isoprothiolane외 10종(Table 1, 2참조)을 각 농약회사로부터 분양받았으며, 대조약제로는 기존의 각 제품들을 구입하여 사용하였다.

#### 계면활성제 흡착증량제(수화제용 증량제)의 조제

PAAS와 NP-13.3을 3 : 2<sup>4,5)</sup>로 혼합하고 비이커에 넣은 다음 dichloromethane을 가하여 초음파 용해시켰다. 여기에 Tix-O-sil을 가하고 혼합 흡수시킨 다음 건조하였다. 이때 계면활성제 : 증량제 : 용매는 5 : 85 : 255(w : w : v)였다.

#### 수화제의 제제

원제를 dichloromethane에 용해시키고 수화제용 증량제를 가하여 흡수 흡착시킨 다음 건조하여 10% 수화제를 제제하였다. 이때 원제 : 수화제용 증량제

Key words : Wettable powders, pesticides

Corresponding author : J. H. Yu

: 용매는 10 : 90 : 255(w : w : v)였다. 유효성분농도 20~50% 수화제 시료의 제제에도 위와 같은 방법을 사용하였으며, 계면활성제 첨가비가 5%가 되도록 계면활성제와 수화제용 증량제를 가감하였다.

**제제와 현수율 측정시료의 분석**

시료를 methanol 혹은 acetonitrile로 추출하여 HPLC (Waters model 441)-internal standard method로 분석하였다.

**현수율측정**

수화제 1g을 25ml의 3도 경수에 넣고 2분간 초음파 분산시킨 후 250ml mass cylinder에 옮겨 눈금까지 채웠다. 이것을 1분간 30회 도립진탕한 다음 정지한 즉시 표면에서 현탁액 1g을 취하고, 각각 1, 2, 3 및

4시간 후에 cylinder 중앙부위에서 1g씩 취하였다. 여기에 internal standard-methanol(혹은 acetonitrile)용액 10ml를 넣고 초음파와 추출한 다음 원심분리하였다. HPLC로 농도를 분석하여 경시적인 현수율 변화를 비교하였다.

**입도분포측정**

수화제시료 소량을 적은 양의 물에 넣고 2분간 초음파 분산시킨 다음 회석하여 입도분석기(Elzon model 180 PC SM, 전기저항방식)로 평균 입경을 측정하였다.

**제제의 생리활성 측정비교**

시료 수화제를 기준제품과 함께 Table 1과 같은 방법으로 방제력을 시험하고 비교하였다<sup>5,6)</sup>.

Table 1. The pesticidal efficacy test methods for wettable powders and commercial formulations

Pesticides	Pests or conditions	Application method	Application level			Unit	Commercial formulation type*
			Level 1	Level 2	Level 3		
Isoprothiolane	Rice blast	Spray	200	50	12.5	ppm	EC
Pencycuron	Rice sheath blight	Spray	100	10	1	ppm	WP
Vinclozolin	Cucumber gray mold	Spray	80	40	20	ppm	WP
BPMC	Brown planthopper	Spray	10	5	2.5	ppm	EC
Carbofuran	Brown planthopper	Spray	10	5	2.5	ppm	Tech
Dicofol	Twospotted spider mite	Spray	250	125	63	ppm	EC
Fluazifop-butyl	Upland	Spray (post-emergence)	60	30	15	g ai/ha	EC
Propanil	Barnyard grass	Spray (post-emergence)	4	2	1	kg ai/ha	EC
Oxadiazon	Flooded paddy	Dropping (pre-emergence)	60	30	15	g ai/ha	EC
Trifluralin	Upland	Spray (pre-emergence)	500	250	125	g ai/ha	EC

\*EC : Emulsifiable concentrate, WP : Wettable powder and Tech : Technical emulsion.

**결과 및 고찰**

**수화제(10%) 시료의 평균 입경과 현수율**

시료 수화제는 Table 2와 같이 평균 입경이 3.1~8.0 $\mu$ m로 매우 미세한 입도를 유지하고 있었으며, pencycuron과 vinclozolin을 제외한 대부분의 시료가 현탁액 조제 2시간 후에도 80% 이상의 현수율을 보여 우수한 물성을 가진 것으로 판단되었다. 시료중의 덩

어리는 기계적으로 분쇄하지 않고 현탁액 조제시 2분정도 초음파와 분산시키는 방법으로 대부분 용이하게 미립자로 만들 수 있었다. 수화제의 평균입경이 클수록 현수율이 저하되는 경향을 나타내어 계면활성제의 분산력이 각 수화제에서 거의 균등하게 작용함을 추정할 수 있었으나, 평균 입경을 고려할 때 pencycuron과 vinclozolin의 현수율이 크게 저하된 것은 제제에 일률적으로 적용한 계면활성제 조합이 모든 수화제에 공히 우수한 현수성을 부여할 수 없다는

것을 나타낸다.

수화제의 현수율은 반복간에 다소의 변화가 있었으며 종종 평균입경이 작은 수화제의 현수율이 평균입경이 보다 큰 제제의 현수율보다 낮게 나타났다. 이는 현수율 측정을 위해 임의로 취한 소량 시료의 입도가 정규분포를 보이지 않는 경우가 있기 때문인 것으로 추정되었다. 즉 수작업으로 제제된 시료중에 불균일한 흡착과 압착에 의해 수중에서 쉽게 분산될 수 없어서 신속히 침강하는 덩어리가 현수율 측정 시료중에 다량 포함되는 경우 낮은 현수율을 보이는 것으로 생각되었다.

Table 2. The particle size and suspensibility of wettable powders

Wettable powder	Median size( $\mu\text{m}$ )	Suspensibility(%)				
		Start	1 hr	2 hr	3 hr	4 hr
Isoprothiolane	4.4	100	100.7	100.3	100.6	99.3
Metalaxyl	5.2	100	100.6	98.3	99.2	99.3
Pencycuron	8.0	100	28.6	23.2	22.1	20.5
Vinclozolin	7.4	100	77.3	57.8	48.2	42.6
Carbofuran	4.6	100	96.0	94.5	97.7	93.8
Dicofol	3.3	100	101.9	99.2	98.2	98.7
Fluazifop-butyl	6.1	100	100.3	100.1	100.6	100.0
Propanil	3.4	100	98.6	97.5	87.7	84.6
Oxadiazon	5.9	100	90.6	87.5	85.6	81.9
Trifluralin	3.1	100	100.2	99.2	28.3	98.6

**수화제 유효성분 함량과 물리성**

Pencycuron 수화제는 10% 제제에서도 평균 입경이 8 $\mu\text{m}$ 로 시료중 가장 컸으며 보다 고농도의 수화제는 10 $\mu\text{m}$ 이상이 되어 가장 낮은 현수율을 보였다 (Table 3). 그러나 제제의 90% 이상이 입경 26 $\mu\text{m}$ 이내에 포함되므로 수화제의 규격에서 벗어나지는 않는 것으로 나타났다. 한편 trifluralin과 propanil 수화제는 30% 제제까지 평균입경이 10 $\mu\text{m}$ 이하였으며 현수율 또한 80% 이상으로 양호하였다 (Table 4). Propanil 수화제를 sample mill로 2분간 가볍게 분쇄한 시료의 평균입경은 50% 제제를 제외하고 약간씩 감소하여 5.2 $\mu\text{m}$ 이하였다. 따라서 제제량이 충분한 경우 분쇄함으로써 물리성을 다소 개량할 수 있을 것이다. Dicofol과 BPMP는 원제가 젤리상과 액상으로 제제농도 50% 범위내에서 평균입경 10 $\mu\text{m}$ 이내를 유지하였

Table 3. The effect of AI content on the particle size and suspensibility of pencycuron wettable powders

AI content(%)	Median size( $\mu\text{m}$ )	Suspensibility(%)				
		Start	1 hr	2 hr	3 hr	4 hr
10	8.0	100	31.0	24.7	23.8	22.0
20	14.1	100	72.0	56.4	49.8	43.2
30	17.3	100	37.3	29.1	25.1	23.2
40	17.3	100	52.5	42.6	39.0	35.6
50	14.5	100	80.9	70.8	65.2	62.1

Table 4. The effect of AI content on the particle size and suspensibility of propanil wettable powders

AI content(%)	Median size( $\mu\text{m}$ )	Suspensibility(%)				
		Start	1 hr	2 hr	3 hr	4 hr
10	3.4	100	98.5	92.0	84.2	80.9
20	4.7	100	86.9	89.0	69.9	76.0
30	7.3	100	85.9	84.6	82.8	79.8
40	17.8	100	65.5	59.0	53.9	50.4
50	16.9	100	39.1	34.0	31.1	28.4

Table 5. The effect of AI content on the particle size and suspensibility of dicofol wettable powders

AI content(%)	Median size( $\mu\text{m}$ )	Suspensibility(%)				
		Start	1 hr	2 hr	3 hr	4 hr
10	3.3	100	104.6	100.0	97.9	99.9
20	3.5	100	101.3	96.8	95.4	99.5
30	4.8	100	93.9	97.3	95.9	89.8
40	6.0	100	100.0	98.9	96.9	97.1
50	4.6	100	91.7	95.2	88.4	88.0

Table 6. The pesticidal efficacy of test and commercial formulations

Name of pesticide	Activity(%)		
	Level 1	Level 2	Level 3
Isoprothiolane	99 (98)*	68 (97)	36 (64)
Pencycuron	100 (100)	75 (85)	5 (20)
Vinclozolin	100 (87)	64 (55)	32 (37)
BPMP	40 (60)	3 (20)	5 (5)
Carbofuran	85 (86)	58 (61)	15 (28)
Dicofol	100 (99)	20 (3)	4 (1)
Fluazifop-butyl	85 (88)	61 (70)	33 (49)
Propanil	90 (80)	53 (47)	30 (27)
Oxadiazon	99 (87)	71 (66)	46 (47)
Trifluralin	100 (100)	65 (73)	25 (30)

\* : Commercial formulation.

고 현수율도 80%이상으로 우수하였다(Table 5). 이상의 부분적인 실험을 통하여 분산제의 종류와 첨가량이 고정된 흡착식 수화제에서는 원제의 상태와 제제의 물리성 사이에 어떤 상관관계가 있을 것으로 추정하였다.

**흡착식 수화제의 방제력**

시료 수화제는 기존제품과 비교하여 거의 대등한 방제효과를 보였다(Table 6). Isoprothiolane과 BPMC 수화제가 제품보다 약간 낮은 활성을 보이는 듯하나 통계 처리상 유의성이 없어서 스크리닝 단계에서는 크게 영향을 미칠 만큼 차이가 있다고 인정할 수 없었다.

**사 사**

이 실험에 협조하여 주신 삼보과학(주)와 국내 농

약회사의 여러분께 감사드립니다.

**참 고 문 헌**

1. 유주현, 김진석, 조광연 : 한국농화학회지, 32 (3) : 255(1989)
2. Tadakazu Watanabe : 일본농약학회지, 7 : 203 (1982)
3. Toshio Kondo : 일본농약학회지, 7 : 403(1982)
4. 조광연 : 과학기술처 보고서, "신규농약개발을 위한 스크리닝 체제확립", 777(1987)
5. 조광연 : 과학기술처 보고서, "신규농약개발을 위한 스크리닝 체제확립", 886(1988)
6. 조광연 : 과학기술처 보고서, "식물생리활성물질의 탐색과 이용개발에 관한 연구(IV)", 114 (1989)

**A new formulation method of small amount wettable powders for pesticide screening**  
 Ju-Hyun Yu\*, Byung-Hoi Lee and Kwang-Yun Cho(Pesticide Laboratory, Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejon 305-606, Korea)

**Abstract :** After technical pesticides and dispersants were dissolved in a volatile organic solvent, the wettable powders(WP's) were formulated by adsorbing the pesticide-dispersant solution to finely powdered porous synthetic silica without milling process. The median sizes of 11 WP'S were smaller than 8 $\mu$ m, 9 of which had more than 80% suspensibility after 2 hours. It was possible to formulate 50% WP for liquid of jelly technical pesticides. The pesticidal efficacies of WP's tested were comparable to commercial formulations regardless of suspensibilities of WP's.