

마이크로캡슐형 서방성 농약의 제조에 관한 기초연구

이 명섭, 이 근복
영동대학교 생명공학부 화학공학과

Basic Study on Preparation of Microencapsulated, Controlled-Release Pesticide

Myung-Sup Lee, Keun-Bok Lee
Department of Chemical Engineering
Faculty of Life Science & Engineering
Youngdong University

서론

농약이란 토양소독으로부터 종자소독, 발아에서 결실, 저장에 이르기까지 농업경영상 동·식물에 의한 피해를 막는 데 쓰이는 모든 약제를 말하는 것으로 그 작용 효과 및 목적에 따라 다양한 종류 및 형태의 물질이 사용되고 있다.

특히 최근에는 농약에 의한 환경오염 및 농산물에 대한 잔류농약의 규제가 강화되면서 농약의 본래 효율성을 지속적으로 유지하면서 보다 안전한 농약의 개발이 절실하게 요구되는 등 농약의 안전성에 대한 관심이 집중되고 있다¹⁾.

또한 농약 사용량을 줄이고 지속적인 약효를 유지함으로써, 기존의 농약에서 나타나는 바와 같은 초기의 높은 유효농도가 시간이 경과함에 따라 급격히 저하하는 단점을 개선하고자 하는, 서방성 농약의 개발 또한 꾸준히 연구되고 있다²⁾. 이와 같이 농약의 유효성분이 일정한 잔류효과를 유지하며 지속적으로 방출되는 농약을 방출제어형 서방성 농약이라 하며 이는 그 유형에 따라 여러 종류로 나눌 수 있다.

이들 중 한가지 예로 내부물질인 농약이 그를 둘러싸고 있는 미세캡슐을 통하여 서서히 방출되며, 그 방출량을 제어하는 마이크로캡슐형 농약을 들 수 있다. 마이크로캡슐화(microencapsulation)는 작은 고체 입자나 액체 방울을 적절한 벽재물질(wall material)로 감싸는 공정으로 이러한 캡슐의 제조방법에는 분무 건조법³⁾, 계면중합법⁴⁾, 공침전법⁵⁾, 상분리법(coacervation)⁶⁾, in-situ 중합법⁷⁾ 등이 있다.

상기한 마이크로캡슐화 공정 중에서 널리 이용되는 방법으로는 우선 계면중합법(interfacial polymerization)을 들 수 있는데, 이는 수용액상과 유기용매인 클로로포름상과 같은 2상계에 각각의 상에만 용해되는 두 단량체를 가하여 이들 계면에서 일어나는 축합중합 반응을 이용하는 것이다.

또 in-situ 중합법에 있어서는 유기물질을 마이크로캡슐화 하는 것으로 물에 섞이지 않는 유기용매를 유화제가 첨가된 수용액상에 부가시킨 후 용액을 균일하게 분산시킨다. 그리고 이를 고속으로 교반하여 균일하고 아주 미세한 유화용액을 형성시킨다. 이렇게 형성된 미세 유화용액상에 멜라민과 formaldehyde의 반응으로부터 생성된 메틸올아민을 부가한 후 서서히 교반하면서 수용액상에서 중합을 개시하면 생성된 고분자는 유기용매/물의 계면에 위치하게 된다. 그리고 이 고분자는 반응이 진행됨에 따라 분자량이 점점 증가하게 되며 이 고분자는 고(高) 가교물이 될 때까지 반응을 계속하게 되어 마이크로캡슐을 형성하게 된다.

본 연구에서는 in-situ 중합법을 이용한 마이크로캡슐형 서방성 농약의 제조를 목표로 하여, 그에 대한 기초 연구를 우선적으로 수행하였다. 실험에서는 일차적으로 다양한 종류의 마이크로캡슐 벽재 형성물질 및 분산제 그리고 반응조건 등이 마이크로캡슐의 형성에 미치는 영향을 검토하였다.

실 험

시약 멜라민, 포름알데히드, SLS(Sodium Lauryl Sulfate) 등은 특급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였으며, 농약은 현재 시판 중인 살충제 Chlorpyrifos($C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$, MW. 350.5), Sulfluramid($C_{10}H_6F_{17}NO_2S$, MW. 527.2), Beta-cypermethrin($C_{21}H_{19}Cl_2NO_3$, MW. 416.3)과 제초제 Propisochlor($C_{15}H_{22}ClNO_2$, MW. 283.8) 등을 사용하였다.

실험을 수행함에 있어서 살충제의 경우는 결정성 고체이므로 이를 유기용매에 녹여 사용하였으며, 제초제 Propisochlor는 용액상의 유기물질로 원액을 그대로 사용하였다.

수용성 고분자로써 분산·안정작용과 함께 마이크로캡슐의 형성에 촉진작용을 하는 물질인 CMC(Carboxymethylcellulose), PVA(Polyvinylalcohol), PVP(Polyvinyl pyrrolidone) 등은 특급시약을 사용하였다.

실험방법 실험은 우선 수용성 고분자 용액을 3~8% 제조한 후 여기에, SLS 용액에 농약을 분산시켜 형성한 에멀전을 넣고 고속유화교반기(homogenizer)로 5~10분동안 고속으로 교반하여 미세하고 균일한 분산상을 형성시켰다. 그리고 여기에 멜라민과 포름알데히드를 반응시켜 얻은 메틸올아민을 첨가하여 온도를 40~80 °C로 유지시키며 조건에 따라 30분~2시간동안 반응시켜 농약이 멜라민계 벽재물질로 둘러싸인 마이크로캡슐을 제조하였다. 반응이 완결되면 생성물을 알칼리성(pH 9.0 이상)으로 만들어 잔류하고 있는 포르말린을 제거하였다. 실험 수행과정에서 반응조건에 따라 HCl 또는 NaOH 등을 사용하여 pH를 조정함으로써 마이크로캡슐의 형성에 미치는 pH의 영향을 검토하였다. 실험을 통하여 제조된 농약을 함유하는 마이크로캡슐 입자의 생성여부 및 캡슐의 크기, 분포 특성 등은 일차적으로 광학현미경을 통하여 관찰하였으며, 마이크로캡슐 입자의 정확한 크기는 현미경에 부착된 카메라로 촬영하여 얻은 사진으로부터 직접 측정하여 구하였다. 실험에서는 농약과 수용성고분자 수용액의 혼합물로 이루어진 에멀전상태의 분산상 형성 시 고속유화 교반기의 교반속도를 변화시킴으로써 마이크로캡슐의 입자크기에 미치는 영향을 검토하였으며, 계면활성제의 농도에 따른 마이크로캡슐 입자의 생성 특성은 계면활성제인 SLS의 농도를 0.001M에서 0.005M까지 변화시키면서 관찰하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1은 분산·안정제인 수용성고분자로 3%의 CMC용액을 사용하여 Xylene용매에 녹인 살충제 Chlorpyrifos를 M-F(Melamin-Formalin)계의 벽재물질로 마이크로캡슐화한 결과를 현미경에 부착된 카메라로 촬영하여 나타낸 사진이다. 사진으로부터 알 수 있는 바와 같이 실험을 통하여 제조된 마이크로캡슐은 다양한 크기로 폭 넓게 분산되어 있으며, 대략 수 μ m에서 수십 μ m에 이르는 결과를 나타내었다. 이는 사용한 살충제 성분인 Chlorpyrifos의 마이크로캡슐형 농약 제조에 있어서 분산·안정제로 사용된 수용성고분자 CMC의 분산·안정성이 다소 떨어진 때문에 마이크로캡슐의 형성과정에서 캡슐끼리의 합체가 부분적으로 진행되었기 때문인 것으로 여겨진다. 아울러 M-F를 이용한 마이크로캡슐의 벽재 형성반응에 CMC의 분자구조 상의 특성으로 인한 저해작용을 하였기 때문인 것으로 보인다.

Fig. 2는 수용성고분자로 6%의 PVA용액을 사용하여 유기성 용액상인 Propisochlor를 M-F(Melamin-Formalin)계의 벽재물질로 마이크로캡슐화 한 결과를 나타낸 사진이다. 사진으로부터 알 수 있는 바와 같이 형성된 마이크로캡슐은 약 2~5 μ m 정도의 비교적 균일한 크기를 보여, 실제 농약으로 사용하기에 적합한 결과를 나타내었다. 이는 제초제 성분인 Propisochlor를 함유하는 마이크로캡슐형 농약 제조에 있어서 분산·안정제로 사용된 PVA가 앞에서 사용한 CMC보다 우수한 분산·안정성을 유지하였기 때문인 것으로 보이며, 아울러 M-F를 이용한 마이크로캡슐의 벽재 형성 반응에 있어서도 PVA에 의한 우수한 안정성이 마이크로캡슐 입자의 생성에 긍정적으로 작용하였기 때문인 것으로 보인다.

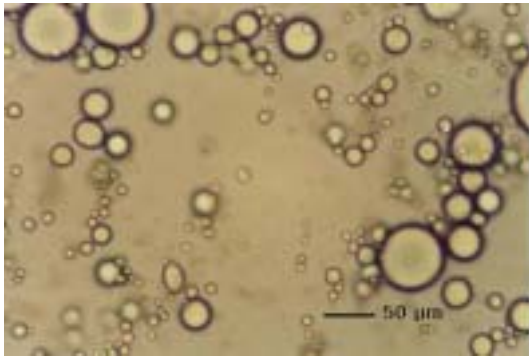


Fig. 1 Microcapsule prepared with CMC

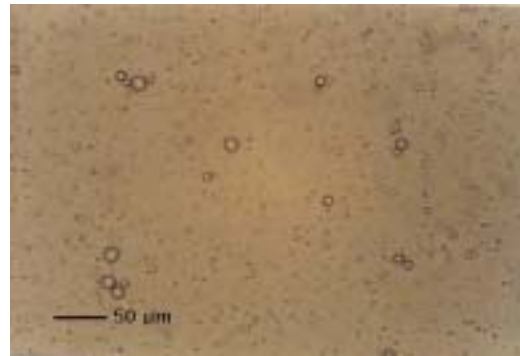


Fig. 2 Microcapsule prepared with PVA

물론 이들 두가지 경우만으로 분산·안정작용을 하는 수용성 고분자의 차이에 의한 마이크로캡슐 입자의 생성특성으로 단정하기는 아직 이르다고 할 수 있으나, 본 실험에서 사용한 대부분의 농약에 대하여 PVA를 이용한 경우가 CMC보다 입자가 훨씬 균일하며 또 미세한 입자를 생성하는 유사한 결과를 관찰할 수 있었다.

이와 같은 점에 비추어 볼 때 실험에 적용한 농약의 마이크로캡슐화 공정에서는 농약과 분산·안정제간의 상호작용이 역시 중요한 인자로 작용하는 것으로 생각할 수 있다.

또한 농약의 수용성 고분자 용액내에서의 분산 결과에 따른 마이크로캡슐 입자의 크기에는 초기의 고속유화교반기의 속도도 중요한 역할을 한 것으로 관찰되었는데, 마이크로캡슐의 크기 분포는 유화교반에 의해 형성된 에멀전의 크기와 거의 동일한 분포를 나타내었으며, 캡슐의 크기는 교반속도가 증가함에 따라 실험범위 내에서 선형적 감소를 보였다.

계면활성제의 농도에 따른 영향에서는 계면활성제의 농도에 따라 마이크로캡슐의 크기가 농약의 종류에 따라 다소 차이점을 나타내어 현재까지의 결과로는 그 경향성을 판단하기 어려우나 대체로 계면활성제의 농도에 따라 일정 농도까지는 입자크기가 감소한 후 그 이상의 농도에서는 다시 증가하는 결과를 나타내었으며 이에 관한 정량적인 결과에 대해서는 보다 구체적인 검토가 필요한 것으로 보인다.

한편 약 10%의 HCl 과 NaOH 수용액을 이용하여 반응과정에서의 pH를 변화시켜 검토한 pH 환경이 마이크로캡슐의 형성에 미치는 영향은 아주 다양하고 복잡하여 pH의 조건에 따라 농약의 종류 및 분산·안정제인 수용성 고분자용액의 종류와 용액의 농도에 대하여 특정한 조건에서는 아주 우수한 마이크로캡슐을 형성하기도 하였으며, 때로는 gel 또는 두부와 같은 형상의 생성물을 나타내어 마이크로캡슐을 형성하지 못하는 결과를 보이기도 하였다. 이는 반응과정에서의 pH환경이 마이크로캡슐의 형성에 아주 중요한 역할을 하는 인자인 것을 의미하는 것으로 더욱 체계적이고 구체적인 연구가 수행되어야 할 것으로 판단된다.

결론

농약 유효성분의 지속적 방출 공정의 하나인 마이크로캡슐형 서방성 농약에 관한 기초 연구로 살충제 및 제초제에 대한 Melamin-Formalin계 마이크로캡슐을 in-situ 중합법을 이용하여 제조하였다. 마이크로캡슐의 형성은 분산제 및 농약의 종류 그리고 pH 조건에 따라 크게 영향을 받았다. 마이크로캡슐의 크기는 분산제의 종류 및 유화교반속도에 영향을 받았으며, 특히 수용성 고분자로 PVA 및 PVP를 사용하였을 경우 생성된 마이크로캡슐의 안정성이 우수하였으며, 그 크기는 2~5 μm 정도를 나타내어 농약으로 사용하기에 적당한 크기를 보였다.

농약의 초기 유화분산과정에서의 교반속도가 마이크로캡슐 입자의 특성에 미치는 영향에서는 교반속도의 증가에 따라 실험 범위내에서 캡슐입자가 선형적으로 감소하는 결과를 보였으며, 계면활성제의 농도 및 pH의 조건에 따른 마이크로캡슐 입자의 특성변화는 지금까지의 실험결과로는 그 경향성을 단정하기 곤란하여, 보다 체계적이고 구체적인 연구가 더욱 수행되어야 할 것으로 나타났다.

이상에서 살펴본 바와 같이 본 연구결과는 농약의 지속적 방출을 고려한 마이크로캡슐형 서방성 농약의 제조에 관한 기초적 연구결과로 이들 반응조건 및 반응물질이 마이크로캡슐의 제조 및 형상에 미치는 세부적인 사항은 현재 지속적인 실험이 진행되고 있으며, 특히 마이크로캡슐의 형성에 있어서 중요한 비중을 차지하는 pH의 영향과 반응조건에 관한 영향인자에 대한 더욱 구체적이고 명확한 규명이 이루어져야 할 것으로 사려된다.

참고문헌

1. 刘步林: “农药剂型加工技术”, 化学工业出版社, 第2版, 558 (1998)
2. 辻孝三: “農業の放出制御”, 化学工業, 48, 5, 345 (1984)
3. J. A. Duffie and W. R. Marshall: *J. Chem. Eng. Prog.*, 49, 480 (1953)
4. C. Thies: “Encyclopedia of Polymer Science and Engineering”, Wiley-interscience, New York, Vol. 9, 724 (1989)
5. T. Kato: in S.D. Bruck, ed., “Clinical Applications”, Vol. II of Controlled Drug Delivery, CRC Press, Inc., Boca Raton, Fla., p.189 (1983)
6. R. Arshady: *Poly. Eng. and Sci.*, 30, 15, 905 (1990)
7. J. Pat., 01,189,345