특 집

마이크로캡슐 살충제

김 학 용

1. 서 론

마이크로캡슐(microcapsules, MC) 기술의 적용 분야는 인쇄산업과 기록산업은 물론 농업도 매우 큰 사용 분야 중에 하나이다. 최근 살충제 산업에 있어서 요구사항이 점점 강화되고 있는 추세이며 살충제를 제조할 경우에도 다양한 조건을 만족시켜야 한다. 취급할 경우나 환경에 대한 높은 안전성은 물론 높은 효능과 낮은 가격 등을 들 수 있다. 신규 물질의 살충제는 규격 심사에 통과하기가 어려워져 새로운 살충제 개발에 대한 개발 비용과 시간이 증가하고 있다. 따라서 현재 사용중인 살충제에 대한 성능이나 이용기술을 발전시키는 것과 동시에 새로운 살충제에 대한 요구사항을 만족시키는 것이 아주 중요하게 되었다.

마이크로캡슐 기술은 살충제의 물리화학적 특성을 향상시킴으로써 심사 통과 가능성을 높이고 살충제의 독성을 저하시킬 수 있는 방안 중에 하나이다. 새로운 기능성 살충제의 개발과 현존하는 살충제에 대한 새로운 응용분야의 개발이 아주 중요하며, 새로운 살충제의 개발과 비교할 때 그 중요성은 거의 비슷한 정도일 것이다. 이러한 개발에 필요한 원가나 시간은 새로운 살충제를 개발하는 데 요구되는 원가나 시간보다는 훨씬 적다. 더욱이 사용자와 환경 모두에게 안전한 살충제를 개발하는 것과 더 많은 노동 절약, 보다 효과적인 제조와 응용 기술의 개발이 최근의 경향이다.[1]

따라서 살포량을 줄였을 때 효과가 아주 우수하고 체류 기간이 짧으며 활성화된 성분들이 환경친화적이어야 함은 물론 살충제 전달체계(pesticide delivery system, PDS)도 매우 중요하다. PDS는 활성화된 성분이 원하는 효과를 얻기 위해 설계된 농도와 체류 기간 동안에 적합한 효과를 얻고 생물학적 효과를 최대한도로 높이며 해로운 효과를 줄이는 것이다. 많은 PDS 중에서 가장 중요한 것은 마이크로캡슐의 방출조절이다. 마이크로캡슐 살충제는 원하는 농도에서 원하는 목표에 효과를 얻고 활성화된 성분의 약점을 최소화하며 위에서 말한바와 같이 그 생물학적 효과를 최대화하도록 활성화된 성분들의 방출을 조절하는 것이다.[2,3]

2. 마이크로캡슐의 특성

마이크로캡슐이란 중심부(core)와 벽(shell)으로 이루어진 작은 입자(1 1000 μm)이다. 마이크로캡슐의 외벽은 중심부 물질을 외부와 격리시키고 환경적인 분해와 다른 물질과의 상호작용으로부터 중심부 물질을 보호한다. 다양한 유기 및 무기물질

김학용
1981 전북대학교 섬유공학과(학사)
1983 서울대학교 섬유공학과(석사)
1993 서울대학교 섬유공학과(박사)
1984~1998 (주)삼양사 중앙연구소 실장
1998~현재 전북대학교 섬유공학과 조교수

Microcapsule Pesticide

전북대학교 섬유공학과(Hak Yong Kim, Department of Textile Engineering, Chonbuk Nat'l Univ., 664 - 14, Deokjin, Jeonju 561 - 756, Korea)

이 외벽 물질로 사용되고 벽은 필요한 양만큼 조절하여 중심부 물질을 방출하도록 설계한다.[2-8]

살충제의 마이크로캡슐화는 계면중합(interfacial polymerization), in-situ polymerization, coacervation(친수성 콜로이드가 액적(液滴)을 형성하는 현상)에 의해서 만든다. 이중에서 계면중합은 상업적인 생산에 가장 적합하고 계면중합에 의해 제조된 마이크로캡슐 입자의 크기와 벽의 두께도 단량체의 양이나 제조 조건에 의해서 상대적으로 쉽게 조절할 수 있다.

마이크로캡슐 살충제의 벽으로 쓰이는 고분자는 적절한 분자량과 유리전이온도 및 적절한 방출속도를 얻기 위한 분자구조를 가지고 있어야 하며, 이들은 살충제와는 어떠한 반응도 일으켜서는 안된다. 또한 이러한 고분자와 이들의 분해물질은 환경 오염을 일으켜서는 안 된다. 벽용 고분자들은 저장이나 사용 중에 안정성을 가져야 하며 적절한 가격에 원하는 제품으로 쉽게 제조할 수 있어야 한다. 또한 벽 물질로 이용 가능한 고분자는 생분해성이어야 하며 환경오염을 일으켜서는 안 된다. 이러한 이유로 셀룰로오스나 녹말같은 천연고분자 유도체나 poly(lactic acid), poly(glycolic acid) 그리고 이들의 공중합물들이 사용된다. 최근에는 silicates 같은 무기물질도 사용할려고 시도되고 있다.

마이크로캡슐 살충제는 slurry in water의 형태로 제조하는데 물로 희석한 후에 일반적인 스프레이기로 스프레이할 수도 있다. 현탁액의 안정성을 높이기 위해서 thickener를 첨가한다. 마이크로캡슐은 가루, 분말, granule 등과 같은 형태로도 만들 수 있다. 마이크로캡슐 살충제 제조방법(pesticide microcapsules formulation, PMC)은 emulsifiable concentrate formulation(EC)에 비해 아래와 같은 장점을 갖는다.[9]

1) 느린 방출 조절과 긴 사용 기간으로 노동력이 절감된다.

2) 주위환경에 의한 활성화된 성분의 분해가 감소된다.

3) 인간이나, 물고기, 식물에 대한 독성이나 악영향이 감소되고 마이크로캡슐 밖의 활성화된 성분의 농도가 낮다.

4) 적은 살포량과 감소된 증발 소실량으로 환경오염을 줄여준다.

5) 액체 활성 성분은 고체 분말로 제조 가능하다.

6) 고분자 벽에 의한 활성 성분의 보호는 특유의 악취를 막아준다.

7) EC에 비해서 대기 중에 부유물이 적다.

8) 마이크로캡슐화에 의한 활성 성분의 작용을 변화시켜 줌으로써 더 많은 유기물질에 적용할 수 있다.

9) 활성 성분을 격리시킴으로써 저장이나 취급 중에 원하지 않는 상호작용을 막을 수 있다.

마이크로캡슐 제조 기술로는 위의 모든 장점을 다 가질 필요는 없다. 주어진 용도에서 원하는 특성을 얻기 위해 적당한 마이크로캡슐을 설계하는 것이 아주 중요하다. 일반적인 제조방법보다는 마이크로캡슐 살충제의 제조원가가 높기 때문에 때때로 마이크로캡슐 살충제는 경제적으로 가치가 없는 것이라고 생각되어지곤 한다. 그러나 그것은 사실이 아니다. 위의 장점들 중 몇 가지가 제조 원가를 보상해줄 수 있는데, 예를 들면 살포비용은 살포빈도의 감소로 절약할 수 있다.

생물학적 효과를 얻기 위해서 살충제는 마이크로캡슐에서부터 방출되어야 한다. 방출 기구는 캡슐벽을 통한 확산과 기계적인 외부의 충격, 가수분해, 생분해 또는 열분해에 의한 캡슐 벽의 파괴 등 두 가지가 있다.

대부분의 상업적으로 이용되는 마이크로캡슐 살충제는 활성 성분의 방출을 확산에 의한 방법으로 하고 있다. Bait 형태로 만들어진 마이크로캡슐은 마이크로캡슐을 벌레가 깨물었을 경우처럼 물리적인 파괴에 의해서 방출될 수도 있다. 죽이고자 하는 벌레가 마이크로캡슐의 벽을 파괴한 후에 활성화되는 마이크로캡슐 등도 있다.

마이크로캡슐의 방출거동은 입자 크기, 외벽의 두께, 외벽 물질의 형태, 외벽 구조(다공성, 중합도, 가교밀도, 첨가제), 활성 물질의 형태, 농도(화학구조, 물리적 상태, 용매의 유무)와 같은 요소들에 의해 조절할 수 있다. 이런 요소들은 상호 관계가 있고 각각의 사용법에 있어서 활용을 잘 하는 것이 중요하다. 따라서 개개의 응용분야에서 마이크로캡슐의 개발이 다른 용도에도 꼭 맞는 것은 아니다.

3. 마이크로캡슐 살충제

살충제는 주로 벌레와 접촉하거나 벌레가 이를 먹은 후에 작용한다. Fenitrothin, pyrethroid, methyl-parathion, diazinon, chlorpyrifos, malathio, cyphe-

nothrin, lambda-cyhalothrin, tefluthrin과 permethrin 등의 살충제가 포함된 마이크로캡슐 살충제의 종류가 있다. 예를 들면 바퀴벌레나 쐐기벌레에 이용된 마이크로캡슐 살충제는 벌레에 의해서 마이크로캡슐이 깨졌을 때 효과를 보이는데 마이크로캡슐이 깨지는 정도는 마이크로캡슐의 직경이나 벽의 두께에 의존한다. 또 다른 예로는 fenitrothion 마이크로캡슐은 바퀴벌레와 흰개미의 퇴치에 효과적이고 또한 방충용 합판의 제조에도 유용하게 사용한다. 어류나 포유류에서의 유독성은 마이크로캡슐의 직경과 벽 두께에 의해 영향을 받으며 또한 벽을 통한 살충제의 확산속도에도 영향을 받는다. 따라서 원하는 마이크로캡슐의 특성과 방출거동을 얻기 위해 어떻게 마이크로캡슐의 직경과 벽의 두께를 조절할 것인가가 없어서는 안될 기본적인 사항이다. 대부분의 마이크로캡슐 살충제는 폴리우레탄 벽을 가지고 있으며 계면중합에 의해 만들어진다. 입자 크기는 Coulter counter로 측정하며 벽의 두께는 단량체와 활성 성분의 무게와 밀도로부터 계산된다.[10-12]

3.1 마이크로캡슐의 작용기구

마이크로캡슐 살충제의 설계는 반드시 그들의 작용방법, 방출기구 및 목표가 되는 벌레에 대한 효능을 고려하여야 한다. 바퀴벌레 제거를 위한 마이크로캡슐 살충제의 경우 활성성분의 확산, 벽의 파괴, 바퀴벌레의 섭취와 같은 세 가지 작용 방법이 고려되어야 한다. Fenitrothion 마이크로캡슐의 방출거동 실험에서 마이크로캡슐 외부의 fenitrothion는 12주의 저장기간 동안 3%에서 거의 0%로 감소한다. 그러나 fenitrothion의 총 감소량은 이기간 동안에 아주 적은 량에 해당한다. 이러한 결과는 마이크로캡슐로부터 fenitrothion의 방출은 거의 무시해도 괜찮다는 것을 의미한다. Petri dish 안의 바퀴벌레들이 살충제에 노출이 된 전후의 현미경 사진의 결과 바퀴벌레들이 살충제에 노출이 된 후에는 거의 모든 마이크로캡슐이 깨진 것을 볼 수가 있다. 따라서 벌레들에 의해 마이크로캡슐 파괴가 바퀴벌레에 대한 fenitrothion 마이크로캡슐의 주된 작용 방식이라는 것을 알 수 있다. 비슷한 직경을 가진 마이크로캡슐들 중에서 더 두꺼운 벽을 가진 마이크로캡슐이 더 긴 효과를 보이고 비슷한 두께의 벽을 가진 경우에는 직경이 작아질수록 지속효과는 길다. 이러한 결과는 D/T(sphere diameter/sphere wall thcikness)의 비가 큰 마이크로캡슐이 더 약하고 바퀴벌레에 의해서 쉽게 부서지기 때문에 그 효능을 더 빨리 잃어버린다는 것을 의미한다. 최적의 D/T 범위는 목표 벌레를 노출시켜보는 시행착오를 걸쳐서 얻어지게 된다. 벌레에 의해 섭취된 마이크로캡슐에 대한 연구를 위하여 입이 봉해진 바퀴벌레와 일반 바퀴벌레를 fenitrothion MC와 EC에 노출시킨다. 마이크로캡슐의 경우에 입이 봉해진 바퀴벌레의 사망률이 일반 바퀴벌레에 비해 조금 낮았다. 그러나 EC의 경우의 효능은 두 종류의 바퀴벌레 모두 비슷하다.[14] C-labeled fenitrothion 마이크로캡슐로 처리된 합판에 접촉한 독일 바퀴벌레의 whole-body autoradiogram에서 보면 입으로 섭취된 마이크로캡슐이 벌레의 시체에서 발견되는데 이러한 결과로 바퀴벌레가 몸단장을 하는 동안에 마이크로캡슐의 섭취에 의해서 fenitrothion이 벌레의 체내로 들어가는 또 다른 루트(route)라는 것을 예상할 수 있다. 이와 같이 바퀴벌레에 대한 fenitrothion 마이크로캡슐의 작용 방법에는 2가지가 있다(파괴와 섭취). 마이크로캡슐의 파괴가 지배적인 기구라고 판단된다. 이는 마이크로캡슐의 D/T 비로서 쉽게 조절할 수 있다.[13-15]

3.2 마이크로캡슐의 물리적 강력

마이크로캡슐의 파괴에 의해서 목표가 되는 벌레에 작용하는 경우에 물리적 강도(입자 크기, 입자 크기 분포)는 매우 중요하다. 파괴 시험은 두 개의 유리판 사이에 놓여진 마이크로캡슐 위에 힘(중량)을 가하는 방법으로 측정이 가능하다. 마이크로캡슐은 가스 탱크와 같은 속이 빈 구형이라고 가정하고 속이 빈 구형의 파괴 이론에 따라서 최대허용응력(d_{max})은 식(1)에 의해서 계산된다. 실제 마이크로캡슐에 이 식을 적용할 경우에 하나의 마이크로캡슐에 작용하는 압력(P)은 식(2)와 (3)으로 정의된다.

$$d_{max} = (P/4) \times (D/T) \quad (1)$$

$$W_s = W/[(1/r)/(4/3)\pi(D/2)^3] \quad (2)$$

$$P = W_s/p(D/2)^2 \quad (3)$$

P: 구형을 파괴하는데 필요한 압력
D: 구형의 직경
T: 외벽의 두께

W : 1 mg의 마이크로캡슐에 가한 중량
W_s : 하나의 마이크로캡슐에 가한 중량
r : 하나의 마이크로캡슐 밀도

입자의 파괴는 P의 증가와 함께 증가한다. 만약에 모든 마이크로캡슐이 똑같은 크기와 벽의 두께를 갖는다면 모든 캡슐들은 똑같은 P값에서 파괴될 것이다. 그러나 입자 크기는 다분산성이기 때문에 초기의 압력은 커다란 입자에 집중이 되고 그후 서서히 작은 입자에 영향을 미친다. 따라서 마이크로캡슐의 파괴는 커다란 입자에서부터 작은 입자로 진행이 된다. 비슷한 D와 T값을 가지며 서로 다른 입자크기 분포(C_v 17.9%와 4.9%)를 가진 두 개의 샘플에 대한 파괴 실험 결과 서로 다른 기울기의 두 직선이 50% 파괴지점에서 교차한다. 좁은 C_v를 가진 샘플의 기울기가 넓은 C_v를 가진 샘플의 기울기보다 더 가파르게 나타난다. 따라서 입자의 크기분포가 파괴 거동에 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 입자의 크기분포가 좁을수록 100% 파괴에 필요한 P의 범위가 더 좁아진다. 이 두 개의 직선은 50%의 입자가 파괴된 지점에서의 P 값(P_{50})에서 교차하는데 이는 D와 T가 일정할 때 변수 P_{50}은 C_v와는 무관하다는 것을 의미한다. 그러므로 P_{50}은 마이크로캡슐을 제조하는 조건으로 C_v 대신에 사용가능한 변수로 생각된다. 목표로 하는 벌레들이 마이크로캡슐로 처리된 표면에서 기어다닐 경우에 마이크로캡슐 표면에 일정한 정도의 압력을 받는다. 따라서 높은 D/T를 가진 마이크로캡슐이 쉽게 파괴된다. P가 20 μg/μm^{2}일 때 독일 바퀴벌레에 대한 fenitrothion 마이크로캡슐의 파괴 거동이 이와 같은 거동을 보인다. 이는 바퀴벌레가 마이크로캡슐로 처리된 표면을 기어다닐 때 20 μg/ μm^2 정도의 압력을 받는다는 것을 의미한다. 마이크로캡슐 외부의 fenitrothion의 양과 fenitrothion 마이크로캡슐로 처리된 petri dish에 1 - 4회 접촉한 바퀴벌레에 의해서 채집된 fenitrothion의 양을 보면 표면에서의 fenitrothion의 양의 감소는 EC에서 보다 MC가 더 컸다.[16,17]

3.3 Fenitrothion 마이크로캡슐

담배 야도충의 제거를 위한 fenitrothion 마이크로캡슐은 마이크로캡슐의 파괴에 의해서 작용한다. 0.047 μm 이하의 T를 가진 마이크로캡슐의 효능은 50 wt%의 EC보다 높다. 목화에 살포된 마이크로캡슐을 잎에 뿌리면 벌레가 이와 접촉하였을 때 약한 벽을 가진 마이크로캡슐이 먼저 파괴되어 벌레는 한번에 많은 양의 fenitrothion에 접촉하게 된다. Fenitrothion은 증기압이 높아서(20에서 1.5×10^{-6} mbar) EC가 잎에 살포되었을 때 fenitrothion의 휘발이 벽이 보호막으로써 작용을 하는 MC에 비해 빠르므로 마이크로캡슐의 효능은 EC보다 더 길어진다. 실제로 spodoptera litura를 제거하기 위해 사용된 fenitrothion 마이크로캡슐의 경우 EC의 효능은 7일이 지난 후 없어진데 반하여 30 - 50일 정도 효능이 지속되는 상대적으로 높은 효능을 보인다. 0.016 μm의 아주 얇은 벽을 가진 마이크로캡슐이 아주 짧은 지속 효과(1일)를 보인 반면에 0.097 μm의 아주 두꺼운 벽을 가진 마이크로캡슐의 경우는 낮은 초기 효능과 긴 잔류 효과를 보인다. 이러한 결과로 초기와 잔류효과를 모두 만족시킬만한 적절한 T의 범위가 필요하다. Fenitrothion 마이크로캡슐은 50 wt% EC보다 식물 피해가 적다. 마이크로캡슐에 의한 식물의 피해를 감소시키는 것은 T와 관련이 있다. 즉, 벽이 두꺼워질수록 피해가 적어지는데 이는 활성성분의 확산과 마이크로캡슐 벽의 파괴가 동시에 일어난다는 것을 뜻한다. T에 따른 fenitrothion 마이크로캡슐의 RF (rain fastiness)를 50 wt%의 EC와 비교해보면 fenvalerate 마이크로캡슐과 마찬가지로 T가 감소함에 다라 RF가 증가한다. 살포 후에 건조가 되지 않았을 경우 살포 직후에 상대적으로 얇은 벽(0.05 μm 이하)을 가진 마이크로캡슐의 RF가 EC의 RF보다 높다는 것은 주목할 만한 것이다. 이는 EC의 fenitrothion이 잎 표면으로 침투하는데 반하여 상대적으로 두꺼운 벽을 가진 마이크로캡슐은 비에 의해서 씻겨나간다는 것을 의미한다. 입자의 크기와 벽의 두께에 비해서 벽을 만드는 고분자의 형태 또한 마이크로캡슐 살충제의 특성에 영향을 미치지만 여기에 대한 체계적인 연구는 아직 거의 없다. 농업에 있어서 인건비와 환경적인 부담이 마이크로캡슐과 같은 좀더 기능적인 살충제의 제조를 요구하고 있다. 예를 들면 자극에 민감한(온도, 빛, 수분 민감성) 요소가 마이크로캡슐에 접합되어지면 특정의 조건에서 활성화되거나 일정한 기간이 지난 후에 활성화되는 마이크로캡슐의 제조가 가능할 것이며 이러한 목표는 마이크로캡슐의 변수, 방출 모형 그리고 작용 방식 사이의 관계를 연구함으로써 가능하다.[18]

3.4 Pyrethroid Microcapsules

농업용 마이크로캡슐 살충제의 대부분은 곤충을 잡는 약제인데 살충제의 마이크로캡슐화는 잔류 효능을 향상시키고 환경에 의한 분해 및 독성과 염증 등을 줄일 수 있다. Plutella xylostella에 대한 fenvalerate 마이크로캡슐의 접촉 독성의 연구 결과를 보면 400 이상의 D/T에서는 MC의 잔류 효능이 EC보다 우수하다. D/T는 마이크로캡슐의 강도를 결정하기 때문에 plutella xylostella에 대한 fenvalerate 마이크로캡슐의 작용 방식은 아마도 벌레에 의한 마이크로캡슐의 파괴인 것 같다.

마이크로캡슐 살충제의 어류에 대한 독성은 마이크로캡슐의 벽을 통한 활성성분의 확산에 의한 것이라 사료된다. 얇은 막을 통한 화학물의 방출속도는 Fick의 법칙에 의해서 설명할 수 있다. w의 살포량에서 마이크로캡슐로부터 방출속도는 Fick의 법칙으로 표현이 가능하다. $D\times T$가 증가함에 따라 어류에 대한 독성은 감소한다.

$$R_w = 3k\Delta C d_f w / prT \quad (4)$$

R_w : w의 살포량에서의 방출속도
r : 마이크로캡슐의 반경
T : 마이크로캡슐의 벽 두께
p : 마이크로캡슐의 밀도
k : 속도 상수
ΔC : 마이크로캡슐 벽의 양쪽에서의 농도 차이
d_f : 확산 계수

마이크로캡슐 살충제의 RF는 비에 대한 내구성을 의미하는데 식(5)에 의해서 정의된다. 여기서 M과 M_r은 비로 씻겨지기 전후의 마이크로캡슐에 의한 벌레의 사망률이다.

$$RF(\%) = 100\ M_r/M \quad (5)$$

Fenvalerate 마이크로캡슐의 RF는 T에 반비례한다고 알려져 있다. RF에 대한 D의 영향은 그리 크지 않다. 0.05 μm 이상의 T를 가진 마이크로캡슐의 RF는 거의 0이고 0.02 μm 이하의 T를 가진 마이크로캡슐의 RF는 RF가 55%인 EC보다도 큰 RF 값을 갖는다. 양배추, 중국 양배추, 오이에 대한 fenvalerate 마이크로캡슐의 식물에 미치는 피해는 criterion index(CI)에 의해서 정의된다. 마이크로캡슐이 식물에 대한 피해는 T가 증가함에 따라 감소하는 것을 볼 수 있고 0.051 μm 이상의 T를 가진 마이크로캡슐에서는 피해가 없다는 것을 볼 수 있다. D는 식물의 피해에 있어서 영향을 미치는 요인이 아니다.

일반적으로 살충제의 과다한 활성 성분이 식물에 접촉할 때 식물에 피해를 발생시킨다. 마이크로캡슐화 살충제의 경우 벽을 통한 확산이나 캡슐의 파괴에 의해서 식물에 피해를 일으킨다. 확산에 의한 방출속도는 $D\times T$에 반비례하고, 마이크로캡슐의 파괴는 D/T가 증가함에 따라 증가한다. 만약 이런 두 가지 기구가 동시에 발생한다면 마이크로캡슐에 의한 식물에의 피해는 T가 증가함에 따라 감소하게 된다. 이는 T가 마이크로캡슐에 의한 식물에 미치는 피해의 중요한 요인이다. 쥐가 fenpropathrin 마이크로캡슐을 먹었을 때의 실제 독성피해는 $D\times T$가 증가함에 따라 감소하는데 이는 fenpropathrin이 마이크로캡슐의 벽을 통한 확산에 의해서 방출이 된다는 것을 뜻한다.[19,20]

3.5 기타 마이크로캡슐 살충제

Cyphenothrin 마이크로캡슐은 바퀴벌레의 제거를 위해 개발되었다. 10%의 cyphenothrin을 함유한 마이크로캡슐은 계면중합(polyurethane shell)에 의해서 만들어진다. Cyphenothrin 마이크로캡슐의 최적 D/T값이 fenitrothion 마이크로캡슐보다 더 높다. 이것은 두 가지 활성성분이 서로 다른 반응형태 때문에 cyphenothrin 마이크로캡슐이 같은 효과를 내는 fenitrothion 마이크로캡슐보다 쉽게 파괴가 된다는 것을 의미한다.[21]

Lambda-cyhalothrin 마이크로캡슐(AI(active ingredients) 100 g/L, 1 10 μm)은 계면중합에 의해서 만들어지고 벽의 두께는 사용된 단량체의 양에 의해서 조절된다. Lambda-cyhalothrin 마이크로캡슐로 처리한 합판에서의 모기에 대한 마이크로캡슐의 잔류 영향에 대한 데이터를 보면 16 33% 정도의 벽 두께의 마이크로캡슐의 경우 같은 양을 사용하였을 때 상업적 가용성 분말과 같거나 더 나은 성능을 보이며 28%의 벽 두께일 때가 가장 좋은 결과를 보인다.[22]

Penncap-M(마이크로캡슐화된 methylparathion, 2 lb/gal in water, 25 30 μm)은 polyamide polyurea 벽속에 독성이 매우 높은 methylparathion을 마이크로캡슐로 제조한 상품명이다. 이 제품은 EPA에 의해 인증되었고 미국에서 판매되고 있다.[13] Knox Out 2FM은 낮은 독성과 높은 잔류

영향을 가진 polyamide-polyurea 벽에 마이크로캡슐화된 diazinon(입자 크기 5 30 μm)의 상품명이다.[23-26] 이 제품은 diazinon에 저항력을 가지는 바퀴벌레에도 작용을 하는데 이는 아마도 마이크로캡슐에 의한 다른 작용 방법에 의한 것으로 보인다. Diazinon은 EC 형태로서 독극물의 접촉에 의해 작용한다. 마이크로캡슐 diazinon의 경우에 바퀴벌레가 마이크로캡슐이 부착된 자신의 다리를 손질하다가 입을 통해 내장으로 들어가게 된다. 이것은 diazinon 마이크로캡슐의 특유한 기구이고 이 때문에 diazinon에 저항력이 있는 바퀴벌레에게도 작용한다. Amino 수지를 벽으로 한 마이크로캡슐 chlorpyrifos와[27] permethrin은[28] 지하의 흰개미 퇴치용으로 개발된 것이다. Permethrin 마이크로캡슐이 유독 물질로 주어졌을 때 식량을 찾던 흰개미가 마이크로캡슐을 취하여 자신의 보금자리로 가져가서 보금자리의 동료들과 영향교환 방식으로 나누어 먹는다. 최근에 지속성과 높은 효과를 가진 오일에 기초를 둔 malathion 마이크로캡슐 또한 개발되었다.[29]

3.6 생분해성 마이크로캡슐 살충제

생분해성 고분자는 안전성과 잔여물의 관점에서 농업에 적용할 경우에 상당히 매력적인 물질이다. 따라서 살충제의 마이크로캡슐에 관한 연구는 녹말, 셀룰로오스, 리그닌, 알기네이트, 크산 검이나 키틴 등의 유도체와 같은 천연고분자가 주를 이루고 있다. 녹말 유도체 중에서 starch xanthate, starch-alkali metal 부가물, 녹말-붕산 등을 들 수 있다.[30,31] 높은 온도에서 녹말의 수용성 젤라틴화는 활성제를 첨가하고 건조한 후에 분쇄하여 제조한다. 활성성분이 서서히 방출되는 캡슐화된 제품의 방출량은 녹말의 종류나 입자 크기로 조절한다. Amylose를 많이 함유한 것은 alachlor의 방출을 느리게 하여 지하수의 오염을 감소시킨다. 일반적인 조건에서 녹말에 살충제를 캡슐화하는 방법을 "automicro-encapsulation"이라고 부른다. 살충제는 미리 젤라틴화 되었거나 젤라틴화제를 함유한 녹말과 혼합하고 12-40 mesh 정도의 미립을 만들기에 충분한 양의 물을 첨가된다. 이 과정에서 많은 양의 살충제가 캡슐화되지 않는다. 물을 첨가함으로써 미립은 젤라틴화되고 건조에 의해서 캡슐화한 살충제는 단단한 matrix를 형성하게 된다.[32]

4. 기타 마이크로캡슐

4.1 방충제

마이크로캡슐 DEET(N,N-diethyl-m-toluamide, 모기약)가 개발되었는데 이 마이크로캡슐은 melamine의 축중합에 의해 제조하고 DEET의 방출량은 외벽 물질의 양과 계면활성제 등과 같은 첨가제에 의해서 조절된다. 마이크로캡슐의 DEET 농도는 36%이고 평균 입자 크기는 5 μm 이다. 종이로 코팅된 이 마이크로캡슐은 집안의 먼지 진드기에 대해 6개월 이상 영향력이 있다. 이는 또한 옷이나 이불 등에 부착하여 벌레나 진드기를 퇴치할 수도 있다.[33,34]

4.2 제초제

Lasso MicroTech사는 마이크로캡슐 alachlor (polyurea 벽, core 직경 2-15 μm, 벽 두께 0.1 μm 정도)로서 옥수수와 콩의 제조제로 쓰인다. 3년간에 걸친 옥수수 재배지역에서 뚝새풀에 대한 적용시험에서 매년 alachlor 마이크로캡슐을 사용한 옥수수 밭이 EC 방식의 alachlor에 비해 다음해에 더 큰 효과가 있다.[35,36]

최근 Interimer 고분자를 이용하여 온도에 민감한 제초제와 살충제 마이크로캡슐 살충제가 개발되었는데 이 고분자는 15-30 ℃의 융점을 갖는 측쇄 결정성 고분자이고 긴 alkoxy 측쇄를 가진 acrylic 주사슬을 가지고 있다. 이러한 사슬들의 결정화 능력과 아주 좁은 용융 온도범위(5 ℃)는 마이크로캡슐의 방출량을 온도로서 조절할 수 있다. 측쇄의 길이는 고분자의 융점에 따라서 방출온도에 영향을 미친다. 온실 실험에 의하면 Interimer에 마이크로캡슐 trufluralin이 옥수수에 미치는 나쁜 영향을 현저하게 감소시키며 면화에 있어서 잡초 제거에 필요한 AI를 50%까지 감소시킨다. Interimer에 마이크로캡슐화된 alachlor는 왕바랭이에 대한 저항력을 연장시키며 EC 형태의 alachlor에 비해서 토양에서 용해되는 양이 감소되고 Interimer 마이크로캡슐은 diazinon과 같은 살충제에도 사용된다.[37,38]

4.3 Biopesticides

Biopesticides는 자연적으로 독소를 보유하고 있는 균류, 박테리아, 바이러스, 원생동물, 선충류 등과 같은 미생물에 기초를 두고 있으며 벌레나 해충, 잡초의 조절에 사용된다. 이는 안전성이나 낮은 오염성 등이 화학적 살충제보다 더 우수하기 때문에

생물학적 조절제로의 이용에 관한 관심이 커지고 있다. 많은 biopesticides가 마이크로캡슐화를 시도하고 있다. Bacillus thuringiensis(Bt)는 미리 젤라틴화한 녹말로 마이크로캡슐화하였고 자외선에의 안전성을 높이기 위해서 congo red를 첨가하였다. 미리 젤라틴화한 녹말 및 Bt를 물 속에서 혼합하여 면화 잎에 살포한다. 이러한 MC는 비에 견디는 능력이 아주 우수하고 유럽 옥수수 천공충 유충에 대한 2주 이상 유효한 성능을 보인다.[39,40]

살아 있는 독소를 캡슐화하는 것은 다음과 같은 특징을 가지고 있다.

1) 적용된 토양에서 더 이상 퍼지지 않는다.

2) 고정된 상태에서 세포의 분해가 일어나지 않는다.

3) 포자의 생산이 없다.

4) 활성이 있는 독소를 만들기 위해 세포의 재배양이 가능하다.

5) 넓은 범위의 약제에 대해 안정하다.

6) 매우 뛰어난 저장수명을 보유한다.

7) 농업에 적용할 경우에 훌륭한 잔류 영향을 가진다.

5. 결 론

농업에서 마이크로캡슐의 이용은 노동력 절감, 인부의 안정성, 적은 살포량, 살포 빈도 감소 그리고 낮은 환경 오염 등과 같은 장점을 가지고 있다. 이 모든 장점들은 최근의 사회적 경향과도 일치한다. 안전성의 요구는 점점 더 철저해지고 있으며 살충제의 낭비를 줄이면서 효과를 증가시키는 것도 매우 중요하다. 특정의 농도와 지속성을 가지고 특정한 목표에 맞는 살충제를 공급하여 목표하는 효과를 얻기 위한 기술의 개발이 필연적이다. 이러한 요구들을 만족시키기 위해서 살충제의 전달에 대한 연구는 계속되어지고 있으며 다양한 기능을 가진 상품이 향후에도 계속되리라 본다. 마이크로캡슐은 향후 넓은 범위에 걸쳐 이용이 가능한 기술중의 하나이다. 온도 민감성 마이크로캡슐과 같은 특수한 기능을 가진 마이크로캡슐은 특수 살충제 전달에 이용이 가능하며 살충제의 효과를 증가시키고 살충제의 안전성을 향상시키기 위해서 다른 기능을 가진 마이크로캡슐의 개발 역시 매력적인 것이다. 물, 빛, 이온 또는 효소에 민감한 마이크로캡슐은 물론 더 나은 기능을 가진 마이크로캡슐의 제조를 위한 새롭고 간단한 제조방법의 개발 역시 기대된다.

참 고 문 헌

1. K. Tsuji, *J. Pesticide Sci.,* 14, 245 (1989).
2. K. Tsuki, “Controlled Release Formulation”, eds. by R Greenhalgh and T. R. Robert, in “Pesticide Science and Biotechnology”, p. 223, Blackwell Scientifec Pubilications, Oxford, 1987.
3. K. Tsuji, “Formulation Technology - controlled Release Technology in Pesticide Formulation - ”, eds. by Y. Iwamura, T. Ueno, and K. Kamoshita, in “Development of Medicine”, vol. 18, p. 101, Hirokawa Shoten, Tokyo, 1993.
4. A. F. Kydonieus(Ed), “Controlled Release Technology; Methods, Theory and Application”, vol. 1 and 2, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1981.
5. N. F. Cardarelli, “Controlled Release Pesticide Formulation”, CRC Press, Baca Ration, Florida, 1976.
6. T. J. Roseman and S. Z. Mansdorf(Eds), “Controlled Release Delivery Systems”, Marcel Dekker, New York, 1983.
7. K. Tsuji, “Microcapsules of Pesticides for Household Uses”, SP World, Spring, No. 10, p. 2, 1988.
8. K. Tsuji, “Preparation of Microencapsulated Insecticides and Their Release Mechanism”, ed. by R. M. Wilkins, in “Controllled Delivery of Crop Protection Agents”, p. 99, Taylor and Francis, London, 1990.
9. S. Meghir, *Pesticide Sci.*, 15, 265 (1984).
10. D. D. Oliver, *J. Agric. Food Chem.*, 41, 1517 (1993).
11. J. A. Mayer and J. H. Hunter, *Med. Vet. Ent.*, 5, 359 (1991).
12. P. L. Madan, L. A. Luzzi, and J. C. Price, *J. Pharm. Sci.*, 63, 280 (1974).
13. S. Tsuda, T. Ohtsubo, H. Kawada, Y. Manabe, N. Kishibuchi, G. Shinjo, and K. Tsuji, *J. Pesticide Sci.*, 12, 23 (1987).
14. S. Tsuda, T. Ohtsubo, H. Kawada, Y. Manabe, N. Kishibuchi, G. Shinjo, and K. Tsuji, *J. Pesticide Sci.*, 12, 43 (1987).

15. H. Kawada, M. Makita, S. Tsuda, T. Ohtsubo, K. Tsuji, and G. Shinjo, *J. Environ. Entomol. Zool*., 2, 6 (1990).
16. T. Ohtsubo, S. Tsuda, and K. Tsuji, *Polymer*, 32, 2395 (1991).
17. S. Oishi(Ed), "Fundamental of Material Mechanics", p. 37, Keigaku Shuppan, Tokyo, 1986.
18. R. T. Meister, G. L. Betg, and C. Sine(Eds), "Farm Chemical Handbook", p. C129, Meister Publishing Co., Ohio, 1990.
19. T. Ohtsubo, H. Takeda, S. Tsuda, M. Kogoshima, and K. Tsuji, *J. Pesticide Sci*., 14, 235 (1989).
20. T. Ohtsubo, H. Takeda, S. Tsuda, and K. Tsuji, *J. Pesticide Sci*., 16, 413 (1991).
21. H. Kawada, T. Ohtsubo, S. Tsuda, Y. Abe, and K. Tsuji, *Jpn. J. Environ. Entomol. Zool*., 5, 65 (1993).
22. G. J. Marrs and H. B. Scher, "Development and uses of Microencapsulation", ed. by R. M. Wilkins, in "Controlled Delivery of Crop Protection Agents", p. 65, Taylor and Francis, London, 1990.
23. M. B. Scher, "Microencapsulation of Pesticides by Interfacial Polymerization; Process and Performance Considerations", eds. by J. Miyamoto and P. C. Kearney, in "Pesticide Chemistry, Human Welfare and the Enviroment", vol. 4, p. 295, Pergamon Press, Oxford, 1983.
24. G. H. Dahl, *Stud. Environ. Sci*., 24, 211 (1984).
25. M. K. Rust and D. A. Reierson, *Pest Control.,* 47(5), 14 (1979).
26. M. Sakurai, M. Kurotaki, S. Asaka, T. Umino, and T. Ikeshoji, *J. Sanit. Zool*., 33, 301 (1982).
27. R. W. Davis, S. T. Kamble, and M. P. Tolley, *Bull. Environ. Contam. Toxicol*., 50, 458 (1993).
28. U. Schoknecht, D. Rudolph, and H. Hertel, *Pesticide Sci*., 40, 49 (1994).
29. C. Bates, "Novel Formulations for Locust and Grasshopper Control, Brighton Crop Protection Conference - Pest and Diseases", 8B - 1, p. 977 The British corp Protection Council, 1994.
30. D. G. Lohmann, *Proc. Intern. Symp. Control. Rel. Bioact. Mater*., 19, 170 (1992).
31. K. Tsuji , "Application to Pesticide Slow Release Systems", Y, Dohi(Ed. in chief), in "Handbook of Biodegradable Plastics", p. 555, NTS, Tokyo, 1995.
32. D. Trimnell and B. B. Shasha, *J. Controlled Release*, 7, 25 (1988).
33. T. Yasue and K. Utaka, *Kakogijutsu*, 24(6), 381(1989).
34. Z. A. Mehr, *J. Am. Mosq. Control. Assoc.,* 1, 143 (1985).
35. B. B. Petersen and P. J. Shea, *Weed Sci*., 37, 719 (1989).
36. J. P. Doub, *Weed Sci*., 36, 340 (1988).
37. D. H. Carter, P. A. Meyers, and L. C. Greene, *Pesticide Formulations and Application Systems*, 11, 57 (1992).
38. L. C. Greene and P. A. Meyers, *J. Agric. Food Chem*., 40, 2274 (1992).
39. R. L. Dunkle and B. S. Shasha, *Environ, Entomol*., 18, 1035 (1989).
40. R. L. Dunkle and B. S. Shasha, *Environ. Entomol*., 17, 120 (1988).