

放出調節型 殺蟲性 農藥製劑의 特性과 藥效에 관한 研究

金鎮和*, 吳秉烈*, 吳慶錫*, 金成基**, 金美惠*, 金永九*

Physicochemical Characteristics and Efficacy of Controlled-release Insecticide Formulation

Jin-Hwa Kim*, Byung-Youl Oh* Kyeong-Seok Oh*, Sung-Kee Kim**,
Mee-Hea Kim* and Young-Koo Kim*

Abstract

This study was carried out to develop a controlled-release insecticide formulation for the control of rose aphid (*Macrosiphum ibarae*) in rose and cotton aphid (*Myzus persicae*) in chrysanthemum (*Dendranthema grandiflorum var. Meibung*) in greenhouse. Imidacloprid[1-(6-chloro-3-pyridylmethyl)-N-nitroimidazolidin-2-ylideneamine] was chosen as a toxicant. Two synthetic polymers, low density polyethylene(LDPE) and ethylene vinyl acetate(EVA), were used as polymer matrices. The tested plastic sheet formulations were prepared by heat-aided extrusion procedures after mixing imidacloprid technical and the polymers of three different combinations, and physicochemical properties as well as efficacy of the formulations were investigated. The amounts of imidacloprid recovered and incorporated in the formulations were recorded over 90% and 80%, respectively. Release of the active ingredient from the formulations was remarkably affected by mixing rates of polymers. The active ingredient in the formulations was chemically unstable with over 10% degradation rates after 90 day storage at $50 \pm 2^\circ\text{C}$. The residual amounts of imidacloprid in the soil treated with the formulations were paralleled with the release pattern of the formulations. Efficacy of the formulations on rose and cotton aphid was maintained over 90% even 120days after treatment under greenhouse.

序　論

農作物을 재배하는데 있어 심각한 피해를 주는 病害蟲 및 雜草를 防除하기 위하여 사용되는 農藥은 여러가지

製劑形態로 對象作物에 敷布된 후 대부분이 環境中에서 分解, 消失되며 최종적으로 効力を 나타내는 作用點에 도달되는 有效成分의 양은 极微量에 지나지 않는 것으로 알려져 있다.¹⁾ 이들 農藥의 主成分들은 그 자체의 特

* 農村振興廳 農業科學技術院(Agricultural Science and Technology Institute, RDA, Suweon 441-707, Korea)

** 京畿道 農村振興院(Gyeonggido provincial RDA, Hwaseong 445-970, Korea)

性이나 製劑 形態에 따라 다르기는 하나 거의 대부분이 撒布된 후 짧은 기간내에 製劑로 부터 放出 되고 있어². 3) 효력을 나타내는데 필요한 有效成分의 수준을 초과하는 것이 보통이고 藥劑의 損失과 더불어 周邊環境污染의 原因으로 지적되고 있다. 일반적으로 施設栽培地에서는 露地栽培와는 달리 밀폐된 공간내에서 農作業이 이루어지므로 農民들의 農藥 撒布 作業에 대한 기피현상과 더불어 施設內의 高溫, 過濕조건으로 인한 農藥中毒事故가 우려되고 있다. 또한 施設栽培地에서 病害蟲의 防除를 위하여 사용되는 農藥은 乳劑, 水和劑 등 물에 稀釋해서 撒布하는 製劑들이 대부분이고⁴⁾ 이들 農藥들은 藥效持續期間이 짧아 農藥의 撒布藥量 및 回數를 증가시키고 있어 農業생산비를 가중시키는 원인이 되고 있다.

이와같이 既存의 農藥劑型들이 가지는 問題點을 改善하기 위하여 최근에는 적은 藥量으로 藥效持續效果와 安全性을 증대시킬 목적으로 天然高分子나 合成高分子物質을 重合媒體로 하여 農藥有效成分의 放出量을 調節할 수 있는 放出調節型 農藥製劑의 개발 연구가 활발하다.^{5, 6, 7, 8)} 이들 製劑는 農藥의 사용으로 인한 副作用을 최소화할 수 있고 對象 病害蟲 및 雜草에 대한 防除效果를 持續시킴으로서 撒布藥量과 回數를 감소시키는 등 여러가지 장점이 있으나 국내에서는 이 분야에 대한 연구가 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 合成樹脂 加工時 熱에 安定하고 樹脂내에 고르게 incorporation 되는 imidacloprid와 農藥을 장기간 媒體내에 보유할 능력이 탁월할 것으로 예견되는 合成高分子 樹脂을 이용, 作物 生育期間이 비교적 긴 施設園藝作物을 대상으로 加害害蟲을 효과적으로 방제할 수 있는 放出調節型 農藥製劑의 開發可能性을 시험하였으며 이에 따라 몇가지 연구結果를 얻었기에 보고하는 바이다.

材料 및 方法

供試材料

放出調節劑 試製品 製造를 위하여 사용한 農藥은 Ba-

yer社(독일)에서 開發한 浸透性 殺蟲劑인 imidacloprid [(1-(6-Chloro-3-pyridylmethyl)-N-nitromidazolidin-2-ylideneamine)로서 純度가 96%인 原劑를 주식회사 한농으로 부터 分양받아 사용하였고, 農藥의 貯藏媒體로 사용된 合成樹脂은 低密度 폴리에틸렌(LDPE; low density polyethylene)과 醋酸비닐(EVA; ethylene vinyl acetate)로서 각각의 密度가 0.921g/cc, 0.943g/cc인 한양화학주식회사제품을 사용하였다.

試製品 製造

試製品 製造에 사용된 農藥原劑와 合成樹脂의 混合比率은 表 1의 製造處方에서 보는바와 같다. 입상의 低密度 폴리에틸렌과 醋酸비닐 樹脂를 각각 比率別로 혼합하여 용량 3kg인 Kneader(Moriyama Works, Japan, Type D)에 넣고 120°C에서 약 10분간 溶融混合한 후 農藥原劑를 첨가하고 동일한 溫度條件에서 10분간 더 溶融混合하였다. 이 混合體를 roll mill(Bongsin Casting Co., Type BS-MO 8S-S)에 통과 시켜 板狀形態로 만든 후 약 15×15cm 크기로 잘라 cutting mill(Alpine Co. Germany)로 磨碎하였다. 입상의 磨碎物을 140°C로 조절한 plasticorder(Branbender Co., Germany)에 통과시켜 폭이 1.5cm이고 두께가 0.3mm인 sheet形態로 製造하였다.

Table 1. Formulation recipes of tested controlled-release formulations

Formulation code	Combination in % (weight basis)		
	Imidacloprid Technical	LDPE*	EVA**
CRF-I ***	1.4	74.0	24.6
CRF-II	1.4	49.3	49.3
CRF-III	1.4	24.6	74.0

* LDPE : Low density polyethylene

** EVA : Ethylene vinyl acetate

*** CRF : Controlled-release formulation

試製品中 農藥의 製劑率

각 試製品의 양끝을 잡아 끊어지지 않을 정도로 당겨 약 2~3mm로 切斷한 후 3g을 마개 달린 삼각 flask에

취하고 acetone 100ml를 가해 16시간 超音波抽出하였다. 抽出液 2ml를 취해 窒素ガス로 acetone을 撥散시킨 다음 dimethyl phthalate를 内部標準물질로 하여 HPLC로 분석하였다. HPLC 분석조건으로 column은 Lichrosorb RP-18(Merck, Germany)을 사용하였고, 이동상은 pH를 6.5로 맞춘 acetonitrile과 H₂O의 비율이 50:50(V/V)인 것을 分當 1.5ml 流速으로 조절하여 波長 254nm의 紫外線檢出機로 分析하였다. 이때 分析한 主成分의 含量을 農藥製劑時 添加한 含量에 대비하여 製劑率을 算出하였다.

農藥主成分의 水中溶出性

全量이 溶出되었을 때 100ppm되도록 각 試製품을 일정량 침량하여 50ml의 蒸溜水가 들어 있는 삼각 flask에 취하고 密封한 후 22±1°C의 恒溫器에 보관하면서 經時의으로 溶出되어 나오는 農藥主成分을 HPLC로 分析하여 溶出率을 算出하였고, 이때 分析條件은 農藥製劑率 調查時와 동일하였다.

試製品中 農藥主成分의 安定性

약 20g의 각 試製품을 125ml 삼각 flask에 취해 密封하고 50±2°C의 恒溫器에 보관하면서 30, 60, 90일 후 3g의 試料를 3반복으로 採取하고 農藥製劑率 調查時와 동일한 方법으로 主成分의 含量을 分析하여 經時의 主成分의 含量變化를 調査하였다..

土壤殘留性

試製品의 土壤中 農藥殘留量 變化를 調査하기 위하여 실시하였으며, 이때 使用된 土壤은 京畿道 農村振興院내 온실포장 土壤으로 CEC가 11.8cmol/kg, pH가 5.9, 有機物 含量이 2.2%인 砂壤土였다. 온실포장에 試製품을 표토로 부터 5~10cm 깊이로 土壤中에 1줄씩 處理한 후 국화幼苗의 뿌리와 試製품이 접촉되게 定植한 다음 經過日數別로 試製품이 處理된 하단부위로 부터 10cm 깊이에서 土壤試料를 採取하여 陰乾한 후 土壤殘留量 分析用 試料로 하였다. 土壤試料 20g에 80% acetonitrile 水溶液 200ml를 가하여 1시간 放置한 후 30분간 振蕩抽出한 다음 濾過하고 殘査는 동일한 조작을 1회 반복

하여 두 濾液을 합하였다. 이 濾液을 減壓蒸溜하여 acetonitrile을 제거하고 分液여두에 옮겨 20% NaCl 수용액 150ml 및 cyclohexane 100ml를 가하여 3분간 振蕩한 후 有機溶媒層을 제거한 다음 상기조작을 1회 반복하여 버리고 수용액중에 dichloromethane 70ml를 가하여 추출하였다. 상기조작을 2회 더 반복하여 합한 dichloromethane層을 分液여두에 옮겨 0.05M K₂CO₃ 水溶液 50ml를 가하여 抽出하여 버리고 dichloromethane層을 無水황산나트륨층을 통과시켜 Rotary evaporator(Rotavapor R-124, Büchi, Switzerland)를 사용하여 減壓蒸溜하였다. 이를 ethyl acetate/hexane(1/1, V/V)溶液 4ml에 10% 물로 不活性화시킨 silica gel이 들어 있는 column에 주입하였다. Ethyl acetate/hexane(1/1, V/V) 용액 60ml와 ethyl acetate 20ml로 용출하여 버리고 재차 ethyl acetate 60ml로 溶出한 液을 받아 減壓蒸溜후 殘査를 H₂O/acetonitrile(2.5/1, V/V) 용액 2ml에 녹여 HPLC로 分析하였다. HPLC 分析條件은 column으로 Bakerbond NP Octadecyl(5μm, 4.6×250mm J.T.Baker, USA)을 사용하였고, 溶出溶媒는 H₂O/acetonitrile(2.5/1, V/V)을 1.5ml/min 流速으로 하여 270nm에서 紫外線檢出機로 分析하였다.

試製品의 藥效調查

試製品의 藥效檢定은 장미 젤레수염진딧물과 국화목화진딧물을 대상으로 京畿道 農村振興院내 온실포장에서 실시하였으며, 供試한 品種은 장미는 소나, 국화는 명문과 봉황 2 品種이었다. 장미의 경우는 區當面積이 4.5m²인 온실포장에 90cm 이랑에 30cm 간격으로 2주씩 심겨져 있는 1년생 장미의 뿌리가 드러나게 판 다음 각 試製품을 뿌리와 접촉되게 장미 1열당 한줄씩 처리하였다. 국화의 경우는 區當面積을 2.4m²로 하여 120cm 이랑에 20cm 간격으로 6줄 고랑을 낸 다음 각 試製품을 국화幼苗의 뿌리가 試製품과 접촉되게 1고랑당 1줄씩 處理하였다. 장미는 4월 12일 藥劑를 處理하여 處理 194일후 까지 진딧물 生蟲數를 調査하여 防除價를 算出하였고, 국화는 5월 31일 藥劑를 處理하고 處理 132일후 까지 藥效를 調査하였으며 對照藥劑(아시트水和劑)는

장미의 경우 14회, 국화는 8회散布하였다.

結果 및 考察

試製品의 理化學的 特性

合成樹脂의 混合比率을 달리하여 제조한 試製品에 含有되어 있는 農藥主成分의 含量을 分析하여 製劑率을 調査한 結果는 表 2와 같다. 試製品 製造時に 첨가한 主成分 含量에 대비하여 實際分析置로서 算出한 製劑率은 供試한 試製품 모두가 90% 이상으로 대부분의 農藥成分이 合成樹脂에 含有되어 있음을 알 수 있었다. 이는 供試藥劑인 imidacloprid가 비교적 熱에 안정하고⁹⁾ 試製品의 加工溫度(120~140°C)가 主成分의 分解溫度(190°C)以下이어서 製造時 가해지는 熱에 의해 영향을 받지 않음으로서 나타난 結果로 해석된다.

試製品別 農藥主成分의 水中溶出 樣相을 보기 위하여 22±1°C에서 經過日數別로 水中溶出率을 調査한 結果(그림 1) 試製品중 LDPE의 含量이 높고 EVA의 含量이 낮을수록 農藥主成分은 서서히 水中으로溶出되었다. 處理 4일 후溶出率은 既存의 imidacloprid粒劑가 99%로서 대부분의 農藥成分이溶出된 반면 試製品別로는 CRF-III 試製品이 63%로서 가장 높았고, CRF-I와 II 試製品은 각각 8%, 17%로서溶出率이 낮았다. 81일 경과후溶出率은 EVA의 含量이 가장 높은 CRF-II 試製품은 50%, LDPE의 含量이 가장 높은 CRF-I 試製품이 25%로서溶出率이 가장 낮았다. 이 같은 結果는 EVA는 LDPE에 비해 構造上으로 分枝數가 많고 密度가 높아 添加劑가 含有되어 있을 경우에는 合成樹脂外部로添加劑를 배출하려는 성질이 강해^{10, 11)} 合成樹脂내에

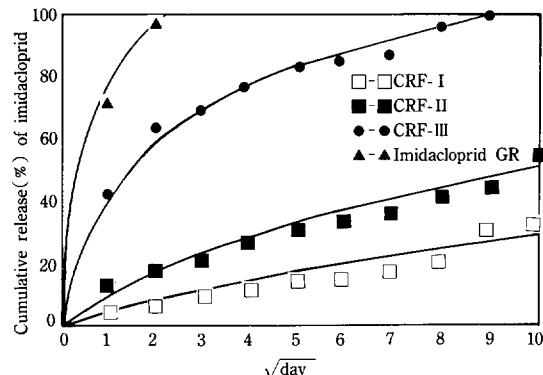


Fig. 1. Cumulative release pattern of imidacloprid from controlled-release formulations into distilled water under static condition at 20°C

보유되어 있던 農藥主成分이 内部로 쉽게 빠져나와 물에溶解되므로서溶出率이 높아진 것으로 보여 진다.

각 試製品의 主成分 安定性을 調査하기 위하여 50°C의 恒溫器에 보관하면서 經時의으로 主成分 含量變化를 調査한 結果는 表 3과 같다. 試製品間 主成分分解는 큰 차이는 보이지 않았으며 30일 경과후 主成分 分解率은 3% 미만으로 贯藏中에 안정하였으나 90일 경과후에는 分解率이 10% 이상으로 높았다. 이는 본시험에 供試한 試製品은 다른 일반 農藥製劑와는 달리 製劑의 表面의이 넓어 보관시附加되는 熱에 의해 合成樹脂 自體의 結合力이 약화되면서 合成樹脂 内部에 含有되어 있던 農藥主成分이 外部로 이탈되어 직접적으로 熱에 의한 영향을 받기 때문에 나타난 결과로 보이며 이들 試製品을 常溫에서 贯藏할 경우 1년 정도의 安定性이 있음을 확인할 수 있었다.¹²⁾

Table 2. Recovery and incorporation rates of imidacloprid in tested formulations

Formulation code	LDPE : EVA ratio	Imidacloprid recovered** (%)	Imidacloprid incorporated*** (%)
CRF-I *	74.0 : 24.6	95.4	84.7
CRF-II	49.3 : 49.3	98.0	83.5
CRF-III	24.6 : 74.0	97.4	82.4

* For abbreviations, refer to Table 1

** Total imidacloprid recovered in the product

*** Imidacloprid remaining after extracting surface imidacloprid in sheet product

Table 3. Changes in the content of active ingredient in imidacloprid controlled-release formulations during storage under accelerated condition at 50°C

Formulation code	% of a.i. after storage(days)			
	0	30	60	90
CRF-I *	1.45	1.42	1.38	1.30
CRF-II	1.49	1.45	1.39	1.32
CRF-III	1.48	1.46	1.39	1.31

* See text for formulation recipes listed in Table 1

試製品을 土壤中에 處理하고 經時的으로 일정량의 土壤試料를 採取하여 殘留量의 變化를 調査한 結果는 그림 2와 같다. 試製品別 土壤殘留量은 水中溶出速度가 가장 빠른 CRF-III 試製品의 경우 處理 3일후 1.35 ppm에서 處理 45일후 1.89ppm으로 增加하다가 그 이후에는 서서히 減少하는 경향을 보였으며 CRF-II 試製品은 處理 60일까지 增加하다가 그 이후에 減少하였으나 처리 180일까지도 1ppm 이상의 잔류량을 유지하였다. 水中溶出速度가 가장 緩慢한 CRF-I 試製品의 경우는 處理 180일후까지 0.4~0.6ppm 수준으로 維持되어 經過日數別로 큰 차이를 보이지 않았다. 반면 既存의 imidacloprid 粒劑는 處理 당일 0.81ppm에서 180일후에는 0.04ppm으로 減少되어 回歸式으로 부터 얻은 半減期는 65일이었으며, 전형적인 일반 農藥製劑의 殘留樣相을 보였다. 이같이 供試한 試製品의 경우 既存의 imidacloprid 粒劑와는 달리 殘留樣相에 있어 차이를 보이는 것은 水中溶出 試驗結果에서 보는 바와 같이 主成分의 溶出樣相이 相異한데서 오는 結果로 보여지며 試製品의 경우 기존 農藥에서 적용되어온 方法으로는 半減期 算出이 불가능하였다.

試製品의 藥效

각 試製品을 장미와 국화뿌리와 접촉되게 土壤中에埋沒處理하고 經過日數別로 진딧물 防除效果를 調査한 結果는 表 3 및 4와 같다. 장미 챌레수염진딧물을 대상으로 한 防除效果는 CRF-I 試製品이 處理 41일후 48%로 낮았으나 62일 경과후에는 89.4%로서 우수하

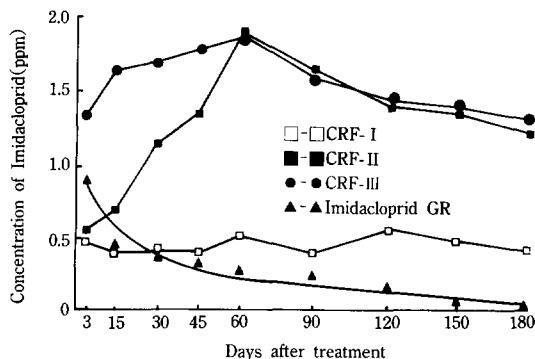


Fig. 2. Persistence of imidacloprid residue in the soil applied with imidacloprid controlled-release formulations in greenhouse.

였으며 그 이후 處理 194일후까지 100%의 防除效果를 보였다. 이에 반해 CRF-II 와 III 試製品의 경우는 處理 13일후 防除價가 각각 66%, 61%로서 다소 낮았으나 處理 41일 이후 부터는 90% 이상으로 높게 維持되었고, 이러한 방제효과는 처리 180일까지 持續되었으나, 그 이후에는 防除效果가 떨어지는 경향을 보였다. 이상의 結果는前述한 試製品으로 부터 主成分의 水中溶出試驗의 結果와 일치하는 경향을 보이고 있다. 放出調節型製劑는 溶出 特性上 藥劑 撒布初期에는 溶出量이 적어 防除效果가 낮은 것이 일반적인데¹³⁾ 본시험에 供試한 試製품 역시 撒布初期에는 防除價가 낮았으나 시간이 경과할수록 防除效果는 우수하여 CRF-I 試製品은 處理 62일후, CRF-II 와 III 試製品은 處理 41일 이후 防除效果가 90% 내외인 점을 볼때 이 기간 이후에 試製品으로 부터 溶出되어 나오는 農藥主成分의 양이 藥效를 發現하는데 필요한 有效濃度 以上으로 作物體中에 維持되므로서 나타난 結果로 보여진다.

한편 국화 목화진딧물에 대한 試製品의 防除效果는 장미와는 달리 藥劑處理 30일후 부터 處理 119일후 까지 90% 이상으로 對照藥劑와 비등하였으나 處理 132일후에는 防除效果가 낮았다. 이처럼 국화의 경우 장미에 비해 防除效果가 試製品間에 차이를 보이지 않았던 것은 草本類 국화는 木本類인 장미에 비해 生長速度가 빠를 뿐만아니라 藥劑處理時 국화는 幼苗에, 장미는 成苗에

Table 4. Efficacy of imidacloprid controlled-release formulations for the control of *Macrosiphum ibarae* on *Rosa hybrida* var. Sonia in greenhouse

Formulation code	Mean percentage mortality of aphid on given days after treatment					
	13	41	62	105	180	194
CRF-I *	10.8	48.6	89.4	100.0	100.0	100.0
CRF-II	66.4	94.6	99.9	100.0	92.1	75.0
CRF-III	61.4	97.2	100.0	100.0	100.0	100.0
Acephate WP** (Reference)	100.0	98.9	100.0	100.0	100.0	87.5
Untreated***	27.7	952.7	17.0	25.7	25.3	8.0

* See text for formulation recipes listed in Table 1

** Reference formulation was applied 14 times during experiments

*** The number of untreated plot designates total counts of aphids in 10 leaves

Table 5. Efficacy of imidacloprid controlled-release formulations for the control of *Aphis gossypii* on *Dendranthema grandiflorum* var. Meibung in greenhouse

Formulation code	Mean percentage mortality of aphid on given days after treatment				
	30	81	97	119	132
CRF-I *	100.0	98.3	94.2	93.6	71.4
CRF-II	100.0	100.0	97.9	98.4	63.1
CRF-III	100.0	100.0	93.5	96.1	50.0
Acephate WP** (Reference)	97.0	97.5	97.1	100.0	50.0
Untreated***	131.7	39.3	275.3	84.7	68.8

* See text for formulation recipes listed in Table 1

** Reference formulation was applied 14 times during experiments

*** The number of untreated plot designates total counts of aphids in 10 leaves

處理하므로서 試製品으로부터 溶出되어 나온 農藥 主成分의 植物體吸收가 빠르기 때문에 나타난 結果로 보여진다. 이상의 試驗結果로 볼 때 본시험에 供試한 試製品은 기존 진딧물 방제약제인 아시트水和劑를 14회 살포하였던 약효와 비교할 때 초기에는 다소 그 약효가 떨어거나 시간이 경과함에 따라 대등 혹은 우수한 방제효율을 나타내었고, 이는 본 제형이 1회의 처리로서 가능함을 감안할 때 施設花卉栽培時 문제가 되는 害蟲을 안전하고 省力의으로 防除할 수 있어 新農藥製型으로 開發可能性이 높은 것으로 생각된다.

施設園藝作物을 加害하는 짓딧물을 效率의으로 防除하기 위하여 殺蟲劑인 imidacloprid를 有效成分으로 하 고 低密度 포리에틸렌과 醋酸비닐을 高分子 媒體로 하여 放出調節型 殺蟲性 農藥製劑를 製造하고 그 理化學的特性 및 藥效를 調査한 結果는 다음과 같다.

1. 試製品中 農藥主成分의 製劑率은 90% 이상으로 대부분의 農藥이 合成樹脂에 含有되어 있었다.
2. 農藥主成分의 水中溶出樣相은 合成樹脂의 混合比率에 따라 큰 차이를 보여 低密度 포리에틸렌의 含量이 높을수록 溶出速度는 緩慢하였다.
3. 試製品中 農藥主成分의 經時分解는 處理初期에는 적었으나 處理 90일 후에는 分解率이 10% 이상으로

높았으며 유효기간은 1년으로 평가된다.

4. 土壤中 農藥殘留樣相은 既存의 粒劑와 크게 달라 장기간에 걸쳐 일정수준이 유지되었으며 水中溶出試驗의 結果와 밀접한 연관성을 보였다.
5. 장미와 국화진딧물에 대한 效果는 우수하였고 處理 120후에까지 藥效가 持續되었으며 1회의 처리로 기존 진딧물약의 다수 살포작업을 절약할 수 있어 새로운 農藥劑型으로서의 개발가능성이 제시되었다.

参考文獻

1. Wilkins R. M(1990). Controlled Delivery of Crop-protection Agent. Taylor & Francis, London. pp 4~6.
2. Wilkins, R. M.(1987). Controlled release technologies : Applications in tropical agriculture, Vol. XI : 319 ~ 327.
3. 勝因純郎.(1979). 放出制御の しくみ農薬. 化学と工業. 32(8) : 577~580.
4. 農薬工業協会. (1994). 農薬使用 指針書.
5. Gauthier, M.L.(1981). Controlled release formulations and their use in insect crop protection in Controlled-release of pesticides and pharmaceuticals. Plenum Press. pp. 259~274.
6. Paul, D.R., and Harris, F.W.(1976). Controlled release polymeric formulation. ACS Symp. Ser. No. 33, American chemical society, USA.
7. Schreiber, M.M.(1989). Overview of controlled release herbicides. Proceed. Intern. Symp. Cont. Rel. Bioact. Mater. The Controlled Release Society, Inc. S-18.
8. Vollner, L. and Esphahani, A.G.(1985). Controlled release insecticide formulations for tropical application. FAO/IAEA report. pp 1-9.
9. The Pesticide Manual.(1994). Crop Protection Publications. 10th ed., UK. pp. 591
10. 한양화학주식회사(1992). 포리에틸렌 加工技術.
11. 한양화학주식회사. 플라스틱뉴스. No. 108 : 31~44.
12. Rosenfield, C.(1970). Formulation course. UNDP /SF Project technical report. pp. 9.
13. Kawada, H., Tsudea, S., Ohtsubo, T., Shinjo, G., and Tsuji, K.(1989). Fenitrothion microcapsule for cockroach control. Proceed. Intern. Symp. Cont. Rel. Bioact. Mater. The Controlled Release Society, Inc. 224 : 441-442.