

● 알아둬시다

농약 희석용수, 약효에 어떤 영향을 주나?

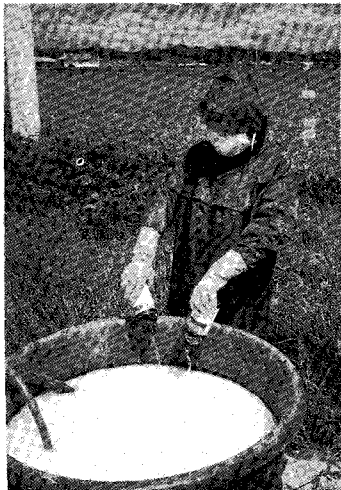
살포액제 농약의 특성과 희석용수

송 병 훈 농약연구소

1. 머리말

병해충과 잡초를 방제하기 위하여 많은 량의 농약을 살포하고 있지만 실제 한번 살포하는데 투여하는 농약의 유효성분량은 10a 당 수g~수백g 정도의 적은 량에 불과하다. 이와같이 적은 량의 유효성분만으로는 방제하고자 하는 넓은 면적에 균일한 농도로 살포하기가 매우 어렵기 때문에 이를 적당한 형태의 제형으로 제조하고 제형에 따라 적당한 살포방법으로 살포함으로써 비교적 간단한 기계조작에 의해 균일한 살포목적을 달성하고 있다.

농약의 제형은 매우 다양하지만 농약살포시 물의 사용여부에 따라 분류하면, 물에 희석하여 살포하는 살포액제와 물을 사용하지 않고 그대로



▲ 농약의 희석용수는 가려 쓰야한다. 물의 성질에 따라 살포액의 물리성에 영향을 미쳐 약해, 약효 저하 등의 부작용을 일으킬 수 있기 때문이다.

살포하는 고형의 직접살포제로 나눌 수 있으며 이중 살포액제가 농약사용의 주축을 이루고 있다고 할 수 있다.

사용방법이 같은 살포액제 일지라도 유효성분의 특성에 따라 조성과 형태를 달리하여 제조하고 있는데 이는 유효성분 본래의 생물활성을 높이고 물리성을 개선하여 농약의 약효를 증진하고 사용자로 하여금 농약의 취급을 용이하게 하기 위해서이다.

따라서 농약을 살포하여 병해충에 대한 충분한 방제효과를 도모하기 위해서는 각 제형의 특성과 농약살포와 관련되는 여러가지 요인들을 충분히 이해하여야 한다.

여기서는 물에 희석하여 사용하는 살포액제의 제형별 특성과 희석용수로 사용하는 물의 성질이 살포액의 물리성에 미치는 영향등을 알아봄으로써 효과적인 농약사용에 도움을 주고자 한다.

2. 살포액제 농약 사용현황

최근 5년동안 국내에서 사용된 농약의 소비량은 표1에서와 같다. 물

에 희석하여 사용하는 살포액제의 소비량은 유효성분량으로 환산하여 볼 때 전체농약의 61~67% 범위로서 농약사용의 주류를 이루어왔고, 사용비율 면에서도 안정적인 몫을 점유하고 있다. 특히 단위면적당 유효성분의 투하량을 비교해보면, 살포액제는 직접살포제의 절반 정도에 불과하기 때문에 방제면적이라는 측면에서 보면 병해충방제는 대부분 살포액제에 의해 이루어지고 있음을 알 수 있다.

3. 살포액제 농약의 특성

살포액제는 물에 희석하여 살포한다는 점에서 사용방법은 동일하지만 제형에 따라서 그 조성과 물리적인 특성이 상이하다. 표2에는 살포액제 농약의 제형별 조성과 특성을 요약하였다.

살포액의 물리성은 유효성분 및 조성분의 배합에 따라 다르지만 특히 제품에 함유된 계면활성제에 의해 지배되며 농약의 병해충 방제효과와 밀접한 관련이 있다. 계면활성제의 종류는 매우 많지만 크게 나누어 양

표1. 살포형태별 농약 소비량

(유효성분 M/T)

구 분	1983	1984	1985	1986	1987
살 포 액 제	10,479	10,171	11,062	14,301	15,604
고형직접살포제·기타	5,125	6,516	7,185	7,021	7,625
계	15,604	16,688	18,247	21,322	23,229

표2. 살포액제 농약의 제형별 조성 및 형태

제형	외형	주요조성	살포액의상태
유제	투명액체	유효성분+계면활성제+유기용매	유탁액
액제	투명액체	유효성분+계면활성제+물또는알콜+부동액	투명액체
수용제	고체분말	유효성분+계면활성제+수용성증량제+기타 보조제	투명액체
수화제	고체분말	유효성분+계면활성제+광물성증량제+기타보조제	현탁액
액상수화제	현탁액체	유효성분+계면활성제+물+중점제+부동액	현탁액

(陽)이온 활성제, 음(陰)이온 활성제, 비(非)이온 활성제, 양(兩)이온 활성제 등으로 분류한다. 이 중에서 농약용으로 사용되는 것은 대부분 음이온 및 비이온성 계면활성제이다. 단 일종이 아닌 수종의 계면활성제를 혼합한 것을 농약제조에 이용하고 있다. 따라서 살포액제 농약을 물에 희석했을 때 나타나는 조제액의 물리성은 제제에 첨가한 이들 계면활성제의 종류 및 혼합 비율에 좌우된다고 볼 수 있다.

살포액제의 각 제형별 특성을 요약하면 아래와 같다.

가. 유제(乳劑, Ec)

유제는 물에 녹지 않는 유효성분을 유기용매에 녹이고 계면활성제의 작용으로 물에 유화시켜 균일한 살포액을 얻을 수 있도록 제제한 것이다. 살포액의 조제시 쉽게 유탁액으로 되고 균일한 유탁상태가 일정시간 유지되어야 한다.

유제에 첨가한 계면활성제는 유화작용 외에도 살포액이 식물체와 곤충의 표피에 잘 부착하고 퍼지게 하는 전착성을 갖고 있다. 유제는 비교적 다량의 계면활성제를 함유하고 있어서, 부착과 확산성이 특히 나쁜 몇가지 식물을 제외하면, 농약살포시 별도의 전착제를 첨가할 필요가 없는 경우가 많다. 국내에서 생산되는 유제는 대부분 10%의 계면활성제를 함유하고 있기 때문에 1,000배로 희석하여 조제한 살포액중에는 100 ppm 농도의 전착제를 첨가한 경우와 유사한 효과를 나타낸다.

나. 액제(SL, Lq)

수용성인 유효성분을 극성 용매에 녹여 제제한 것으로써 물에 녹여 용액 상태로 살포한다는 점에서 유제(乳劑)와 구별된다. 액제의 용매는 기본적으로 물이기 때문에 겨울철의 동결이 문제되며 동결을 방지하기 위해 용매로써 알콜을 사용하거나 glyc-

oil 류와 같은 부동액을 첨가함으로써 -5 ~ -10°C 정도에서 얼지 않도록 제제한다. 액제의 계면활성제는 제형의 성질상 유화와 같은 기능은 필요 없기 때문에 전착성 계면활성제를 사용하며 이 외에 보조제로서 색소 및 분해방지제등을 첨가하기도 한다.

다. 수용제 (SP)

외형상 고체분말인 점을 제외하면 제제의 특성은 액제와 유사하다. 수용제는 물에 쉽게 용해되어야 하므로 제제에 사용되는 유효성분과 증량제는 물에 대한 용해도가 높아야 되며 이러한 점이 수화제와 다르다. 액제와 마찬가지로 전착성 계면활성제를 사용하며 제제의 특성상 충분한 량의 계면활성제를 넣어 제제하기는 어려우므로 살포액 조제시 별도의 전착제를 첨가하여 살포하면 효과가 크다.

라. 수화제 (WP, WDP)

수화제는 유액제와는 달리 농약분말을 물에 분산시켜 살포하기 때문에 살포액이 균일한 현탁성을 유지하고 분무기의 노즐이 막히지 않도록 유효성분과 증량제 및 계면활성제등을 미세한 분말 (<325메쉬) 로 하여 혼합제제한 것이다.

안정한 방제효과를 얻기 위해서는 일정시간 균일한 현탁상태를 유지하여야 하는데 이는 입자의 침강속도와

관련되고 침강속도는 입자의 크기에 지배된다. 일반적으로 분말의 크기가 작을수록 현탁성이 좋고 약효가 우수하지만 너무 작으면 잔효성이 떨어져 오히려 약효가 낮아지는 경우도 있다. 수화제는 고체분말에 흡착한 계면활성제를 사용하고 또한 그 함량도 낮기 때문에 살포액의 전착성을 만족시킬수 없으며 따라서 전착제를 첨가하여 살포하면 부착성과 확산성을 크게 증진할 수 있다.

한편 수화제는 다른 약제와의 혼용시 분말입자의 응집현상이 일어나 현수성이 악화되고 그 결과 약효저하 및 약해가 일어나는 경우가 있는데 특히 유제(乳劑)와의 고농도 혼용에서 일어나기 쉽다. 그 원인은 각각의 제제에 사용된 계면활성제가 조화를 이루지 못하여 발생하는 결과이며 실용상 주의를 요한다.

마. 액상수화제 (FL, FC, LWP)

최근에 개발된 신제형이며 물리적 성질이 수화제와 유사하지만 분말입자의 크기가 보다 작고 이 미세한 분말을 물에 현탁시켜 제제한 점이 수화제와 다르다. 또한 분말의 침전을 억제하고 겨울철의 동결을 방지하기 위해서 고분자의 증점제를 첨가하고 유효성분의 가수분해에 대비하여 분해방지제를 첨가하기도 한다.

액상수화제는 현탁 액체이므로 살

포액의 조제시 분진의 비산이 없고 희석배수에 따른 용량을 계산하기 쉬우며 분말이 매우 미세하기 때문에 병해충에 대한 방제효과도 일반적으로 높지만 장기간 보관중에 분말입자들이 침전되기 쉽다. 따라서 사용전에 항상 고르게 흔들어 주어야 한다.

바. 기 타

물에 희석하여 사용하는 살포액제로는 이상 5종의 제형 외에도 마이크로캡슐제 및 ULV제 등이 있지만 아직 국내에서는 사용되지 않고 있다.

4. 희석에 쓰는 물의 특성

희석용수는 지역과 계절 및 함유물질등에 따라서 경도, 온도 및 pH등이 다르고 이들 인자는 살포액의 유화(수화제는 현수성) 작용에 크게 영향을 준다.

살포액의 유화 작용은 계면활성제에 의해 이루어지는 것이므로 앞에 제시한 인자들은 결국 계면활성제에 영향을 주는 것이다. 따라서 살포액제 농약을 제조할 때 여러가지 물의 특성을 고려하여 제제하기 때문에 물에 의해 일어나는 물리성의 악화를 어느 정도까지는 극복할 수 있다. 그러나 극단적으로 적합하지 못한 물을 희석용수로 사용할 경우는 살포액의 물리성이 열악해져 약해발생, 약효저

하등의 부작용을 일으킬수도 있다.

자연상태의 물은 H_2O 라는 단일분자로 존재하는 것이 아니고 수십개의 물분자가 서로 수소결합으로 연결되어 크라스타(Cluster) 구조를 형성하고 있다. 물에 함유되어 있는 물질이나 특성의 변화는 이 크라스타 구조를 파괴하며 이 구조가 깨어지면 물의 수화성이 떨어지게 된다. 따라서 물의 특성이 살포액의 물리성에 영향을 주는 것은 주로 크라스타 구조의 파괴에 기인하고 있다.

가. 전해질의 영향

물속에 녹아있는 전해질은 주로 Ca 및 Mg이온이며 이 외에 Na 및 K이온등을 예로 들수 있다. 물에 전해질이 첨가되면 물은 분극해서 수소결합이 감소하게 되고 크라스타 구조가 끊어진다.

이때 전해질의 농도가 어느 정도에 이를 때까지는 물의 표면 장력이 감소하여 oil/water 계면의 계면활성제의 전하를 안정시키지만 일정 수준 이상으로 농도가 높아지면 물의 표면 장력이 상승하여 계면활성제의 임계미셀농도(CMC)가 낮아지고 결국 농약의 유화성 및 현수성등의 물리성이 나빠진다.

oil/water 계에서 전해질이 계면활성제에 주는 영향을 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

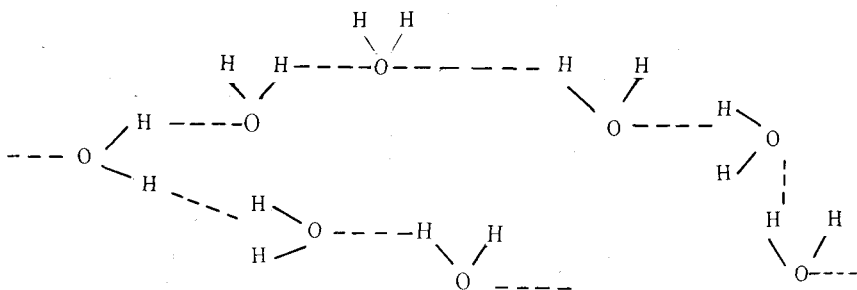


그림1. 물의 크리스탈구조

① 비이온계 계면활성제

비이온활성제는 분자내에 oxyethylene group의 친수성과 alkyl group의 친유성기를 갖고 있는 고분자 화합물로써 oxyethylene group이 물과 수소결합을 하여 균형을 유지하는데 전해질은 수소결합을 감소시키므로 수화(水和)가 감소되고 그 결과 HLB (Hydrophilic - Lipophilic Balance)를 친유성 쪽으로 치우치게 하여 염석효과(鹽析效果, Salting out effect)를 일으킨다. 이 때 염석효과의 정도는 전해질 이온의 이액순위(離液順位)에 의존하며 이액

순위가 작은 전해질은 이온의 반경은 작고 전하는 크기 때문에 강한 분극효과를 나타내 염석효과가 크다. 살포액에서의 염석이란 oil/water 계에서 농약의 유효성분인 oil이 물에서 분리되는 현상이기 때문에 농약의 균일한 살포가 어려워진다.

② 음이온계 계면활성제

음이온계 활성제도 분자내에 친수성과 친유성기를 함유하고 있고 유기산의 양이온염 즉, 비누는 대표적인 음이온 활성제이다. 음이온 활성제도 전해질에 의해 영향을 받으며 염석효과는 양이온의 원자가에 영향

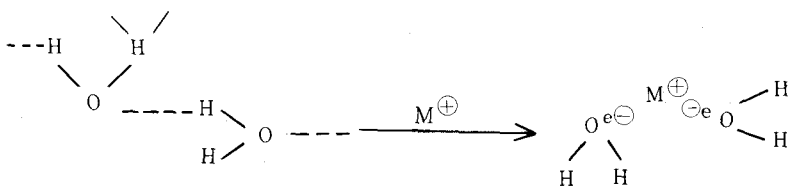


그림2. 전해질에 의한 물의 분극(分極)

을 크게 받는다. 즉 원자가가 커지면 전기적 이중층의 두께는 작아지고 전기적인 척력(斥力)은 감소하므로 다가(多價)의 양이온은 1가의 양이온보다 영향이 크고 활성제의 임계미셀농도를 더 감소시킨다. 따라서 농약의 유화(乳化) 또는 수화라는 점을 고려하면 희석 용수중의 전해 이온의 농도 보다는 다가 이온의 농도가 중요하게 작용한다.

나. 온도의 영향

물의 온도는 기온의 변화에 따라 크게 변하지 않기 때문에 작물생장기에 호스나 관개수의 물을 희석용수로 사용하는데 별 문제점이 없지만 온도가 매우 낮은 지하수 등을 희석용수로 하거나 또는 햇빛이 강한 하절기에 좁은 웅덩이에 고인 물이나 탱크에 담아 놓은 물을 희석용수로 사용하는 것은 다소 문제가 있다. 일반적으로 찬물로 농약을 희석하여 살포할 경우 농약의 생물활성이 떨어지고 온도가 너무 높은 물은 살포액의 물리성을 악화시키는 경향이 있다.

물의 온도가 계면활성제에 미치는 효과는 다음과 같다.

① 비이온계 계면활성제

온도가 상승하면 물의 수소결합이 감소하고 크라스타 구조가 붕괴되어 비이온활성제의 수화가 감소된다. 따

라서 HLB는 친유성 쪽으로 흐르고 염석효과가 나타난다.

② 음이온계 계면활성제

온도의 영향은 비교적 적게 받는다.

온도가 상승하면 수화는 감소하지만 전기적 이중층의 두께가 작아져서 그 일부를 상쇄하기 때문이다. 그러나 전기적 이중층의 두께가 작아지면 전기적 척력이 작아지므로 Creaming을 형성하기가 쉬워진다.

다. pH의 영향

pH가 높은 물에서는 탄산다가이온 염 즉, CaCO_3 및 MgCO_3 등의 해리가 적어지기 때문에, 같은 경도를 가지는 중성수와는 유화작용이 달라진다. 예컨대 pH 8의 알칼리성 자연수가 CaCO_3 로써 1,700 ppm의 다가전해질을 함유할 경우, 유제 농약이 유화되는 정도는 600ppm의 중성 인공수와 유사하다. 따라서 경도가 높은 자연수를 희석용수로 사용했을 때 큰 문제점이 일어나지 않는 것은 자연수의 pH가 높기 때문이다. 그러나 바닷물이나 바닷물이 혼입된 물은 pH가 높아서 유화작용에는 문제점이 없다 할지라도 NaCl 등의 염류가 작물체에 직접 피해를 주기 때문에 희석용수로 사용할 수는 없다.

라. 농도의 영향

농약의 농도가 높은 살포액을 조

제할 경우는 emulsion 입자의 수화가 감소되기 때문에 emulsion 입자가 서로 응집하거나 침전을 일으키기 쉬워서 살포작업이 곤란하고 균일한 살포가 어렵게 된다. 따라서 농약 살포액의 조제시 희석배수를 꼭 지켜야 되고 고농도의 희석이 불가피한 경우에는 친수성이 강한, 즉 HLB가 높은 계면활성제가 요구된다.

마. 기 타

농약의 유효성분이 친수성인 경우는 계면활성제의 요구(要求) HLB가 높고 친유성인 경우는 그 반대이다. 농약의 분해산물은 분해 이전의 원물질보다 극성이 높아지는 것이 일반적이기 때문에 경시분해 후에는 경수(硬水) 보다는 연수(軟水) 쪽에서 유화 안정성이 좋다. 그러나 국내에서는 유효기간(약효보증기간) 이상 경시분해가 이루어진 농약은 시중에 유통될 수 없으므로 사용자측에서 관심을 가질 필요는 없다.

농약의 유화방법에 따라서도 emulsion이 영향을 받는다. oil(유제농약)을 물에 섞으면 oil/water emulsion이 되고 물을 oil에 혼합하면 반대로 water/oil emulsion이 되며 우리가 흔히 사용하는 것은 oil/water 계이다. 살포액 조제시 물이 강렬하게 움직이면 수소결합이 끊어지고 수화가 감소되므로 계면활성제의 요구 HLB가 높아진다. 따라서 유제 및 수화제등의 살포액제는 적당량의 물에 약제를 혼합하고 소정량의 물을 조용히 첨가하여 고르게 혼합하는 것이 좋다.

한편 oil/water emulsion은 분무기를 통하여 살포된 후 대기중에서 emulsion 입자의 수분이 증발되기 쉬워 멀리까지 비산될 우려가 있는데 emulsion의 농도나 점도를 높이면 이러한 비산을 감소시킬 수 있고 살포액에 전착제를 첨가하는 것은 비산방지를 위한 하나의 방법이 된다.

