

제초제 스크리닝을 위한 계면활성제-아세톤 수용액의 용매성, 전착성 및 약해

유주현 · 조광연

Solubilizability, foliar wettability and phytotoxicity of nonionic surfactant-acetone aqueous solutions for the herbicide screening

Ju Hyun Yu, Kwang Yun Cho

Abstract

For studying the role of acetone and surfactant in solution, and selecting the best surfactant for spray solution in herbicide screening, the solubilizability of 6 nonionic surfactant-acetone aqueous solutions to 18 herbicide technicals, their foliar wettability and phytotoxicity to soybean and rice plant were tested and evaluated.

The solubilizability of surfactant-acetone aqueous solutions to herbicide technicals was dependent on the acetone content of solutions, and was less affected by nonionic surfactant. Foliar wettability of the surfactant solutions was good to soybean, but only polyoxyethylene lauryl ether HLB 13.6(LE-13.6) solution showed good wettability to rice plant within the concentration range of no phytotoxicity. Tween 20(0.1%), LE-13.6(0.01%) and polyoxyethylene nonylphenyl ether HLB 16.0(0.01%) solutions didn't induce phytotoxicity to soybean, and most of the surfactant solutions didn't induce phytotoxicity to rice plant. There was no surfactant that showed superior emulsifiability to various herbicide technicals, good foliar wettability to plants, and no phytotoxicity, but LE-13.6 was better than others.

서 론

농약 스크리닝을 위한 약제 살포액의 조제에는 약제, 계면활성제, 수용성 유기용매, 증류수 등의 조성이 많이 사용되고 있다¹⁾. 이러한 용도의 살포액은 생리활성의 정확한 검정을 위하여 약제를 함유하지 않은 상태에서는 대상 식물에 약해를 유발하지 않아야 한다. 고비점 수

용성 용매는 10% 이상의 고농도에서는 약해를 유발하므로 비등점이 낮아 쉽게 휘발될 수 있는 아세톤, 알콜 등이 많이 사용된다²⁾. 계면활성제로는 비이온성인 Tween 20, Triton X-100 등이 주로 사용된다. Tween 계열 계면활성제는 오래전부터 농약의 시험에 자주 사용되어온 것으로, 다른 것들에 비하여 고농도에서 약해를 유발하므로 식물체에 비교적 안전하지만 최대의 전착

한국화학연구소 스크리닝연구부(Screening Research Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejon 305-606, Korea)

력을 나타내기 위해서는 살포액중의 농도가 높아야 한다. 반면에 alkylphenol계 계면활성제(Triton X-100 등)는 저농도에서도 전착력이 크지만 약해를 유발하는 농도도 낮다³⁾.

약제 살포액중의 수용성 용매의 비율이 클 경우 약제에 대한 용매성과 식물체에 대한 전착성이 우수해져서 계면활성제의 역할이 작아지지만, 스크리닝 대상에 대한 약해유발 등의 문제로 수용성 용매의 첨가비가 작아지는 경우에는 유화성 및 전착력 등의 성질을 부여할 수 있는 계면활성제의 역할이 중요해진다. 따라서 Tween 20을 포함한 6종의 비이온성 계면활성제 수용액의 18종 제조제 원제들에 대한 용매성, 벼와 콩에 대한 전착력 및 약해를 시험하고 평가하여 약제 수용액중에서 각 성분들의 역할을 규명하는 동시에 스크리닝 시료의 조제시보다 우수한 성질을 부여할 수 있는 계면활성제를 선발하고자 이 실험을 실시하였다.

재료 및 방법

1. 농약원제 및 계면활성제

제조제 원제 18종은 각 농약회사로부터 분양받아 사용하였다(Table 1). 계면활성제 Tween 20 HLB 16.7, polyoxyethylene lauryl ether HLB 13.6(LE-13.6), polyoxyethylene lauryl ether HLB 16.8(LE-16.8), polyoxyethylene nonylphenyl ether HLB 13.3(NP-13.3), polyoxyethylene nonylphenyl ether HLB 16.0(NP-16.0)는 EP급 시약을 구입하여 사용하였으며, polyoxyethylene styrylphenyl ether HLB 13.0(SP-13.0)은 (주)한농화성으로부터 분양받았다.

2. 아세톤 수용액에 대한 제조제 원제의

용해성 측정

유효성분 0.05g 상당량의 원제를 비이커에 담아놓고 아세톤 10ml를 가하여 용해시켰다. 이 용액을 교반하면서 증류수 40ml를 서서히 가하여 약제 수용액을 조제하였다. 수용액의 조제 직후 25ml를 취하여 탁도계(Shaban HF instrument DRT-100B)에 넣은 다음 30초

후에 탁도를 측정하였다. 나머지 용액을 시험관(30ml용)에 옮기고 2시간 동안 정지한 후 침전물 혹은 부유물의 유무, 유화 혹은 현탁된 입자의 크기 및 분포의 균일성을 육안으로 관찰하는 방법으로 용해성을 측정하였다. 약제용액의 육안관찰 결과 부유물이나 침전물의 생성이 없으면서 유화 혹은 현탁입자의 크기가 미세하고 균일하여 약액의 분무시 전혀 장애가 없을 것으로 판단되는 것은 등급 A, 생성된 입자가 미세하고 균일하지만 부유물 혹은 침전물이 약간 있는 것은 등급 B, 생성된 입자가 크고 불균일하며 부유물 혹은 침전물의 양이 많은 것은 등급 C로 판정하였다.

3. 계면활성제 수용액에 대한 제조제 원제의 용해성 측정

계면활성제를 아세톤으로 희석하여 Tween 20 0.2% (w/v) 용액 및 기타 계면활성제 0.02% 용액을 조제하였다. 비이커에 각 제조제 원제를 유효성분량으로 0.05g 담아놓고 계면활성제 용액 25ml를 가하여 용해시켰다. 이 용액을 mechanical stirrer로 교반하면서 증류수 25ml를 가한 다음 탁도와 용해성을 측정하였다.

위의 유사한 방법을 사용하여 아세톤의 최종 첨가비가 20%인 수용액에 대한 제조제원제의 용해성을 측정하였다.

4. 계면활성제 수용액의 전착력 및 약해 시험

사각의 플라스틱 포트(100cm²)에 황금콩 5립과 동진벼 5립을 각각 파종하여 길렀다. 본엽이 2장 전개되었을 때 콩은 1주만 남기고 자르고, 벼는 그대로 실험 재료로 사용하였다. 계면활성제를 아세톤과 증류수로 희석하여 Table 3과 같은 조성의 계면활성제 수용액(아세톤 20% 함유)을 조제하였다. 콩은 지하부를 제외한 식물체 전체를 계면활성제 수용액에 3초간 거꾸로 침지하였다가 꺼낸 다음 수용액의 전착상태를 달관조사하였다. 벼는 향수 스프레이어를 사용하여 포트당 4ml를 분무하고 전착상태를 조사하였다. 이 시료들을 온실조건에서 6일간 보관한 후에 약해를 달관 조사하였다. 모든 실험은 3반복으로 시행하였다.

결과 및 고찰

아세톤이 50% 첨가된 시료는 투명하고 안정된 수용액을 생성하여 수용액중 각 성분들의 역할을 전혀 알 수 없었으나, 시료의 균일한 조제방법으로는 이상적이었다. 시험약제의 아세톤에 대한 용해도를 고려하면 이러한 현상은 50% 아세톤 수용액의 용해력에 기인하는 것으로 추론되었다.

계면활성제를 첨가하지 않고 아세톤 첨가비가 20%인 수용액에 대한 약제의 용해성은 Table 1과 같이 약제의 종류에 따라서 매우 달랐다. 대체로 약제의 수용해도가 59mg/L 이상인 원제는 가용화되었으며, 약제의 수용해도가 클수록 아세톤 수용액중에서 균일한 유탁액 혹은 현탁액을 생성하는 경향이었다. 실험에 사용한 약제의 대부분은 아세톤에 대한 용해도가 매우 큰 것으로 조사되었으나 20% 아세톤 수용액에 대한 용해도는 매우 낮아서 아세톤에 대한 용해도로부터 아세톤 함량이 적은 수용액에 대한 용해도를 유추하는 것은 무리였다.

Table 1. Solubility of technical herbicides

No	Herbicides	Solubility in water (mg/L) ^{a)}	Solubility in acetone (g/L) ^{a)}	Solubility in acetone-aqueous solution(g/L) ^{b)}
1	Pyrazolate	0.056		<1.0
2	Chlomethoxyfen	0.3	200g/kg	<1.0
3	Pendimethalin	0.3	soluble	<1.0
4	Bifenox	0.35	400g/kg	<1.0
5	Oxadiazon	0.8	600	<1.0
6	Trifluralin	1.0	400	<1.0
7	Fluazifop-butyl	1.0	miscible	<1.0
8	Butachlor	23	miscible	<1.0
9	Piperophos	25	soluble	<1.0
10	Atrazine	30		<1.0
11	Thiobencarb	30	1,000	<1.0
12	Prometryn	33	240	<1.0
13	Methabenthiuron	59	116	< 1.0
14	Propanil	130	1,700	>1.0
15	Alachlor	242	soluble	< 1.0
16	Metolachlor	530	miscible	>1.0
17	MCPA	825	miscible	>1.0
18	Metribuzin	1,060	820g/kg	>1.0

a) Solubility at 20~27°C^{4,5,6)}

b) acetone content : 20%

계면활성제 수용액은 식물체와 접촉하면 계면활성제의 농도에 따라서 약해를 유발할 수 있다. 여러 초종의 경엽에 대한 계면활성제의 약해유발 최저농도는 Tween 20 1.0%, SP-13.0 1.0%, LE 0.1% 및 NP 0.1%이므로 약해를 유발하지 않는 최고농도는 이보다 낮다³⁾. 그러나 이들 계면활성제 수용액의 표면장력이 최저가 되어 전착력이 가장 큰 농도는 critical micelle concentration (CMC)으로 Tween 20 1.0%, LE 0.01% 및 NP 0.1%이므로⁷⁾ 약해를 유발하지 않는 최고농도와 CMC간에는 차이가 있다. 제조제 스크리닝시 약제 이외의 성분에 의한 약해는 스크리닝 결과의 해석에 지장을 초래할 수 있으므로 이 실험에서는 약해를 유발하지 않는 농도의 계면활성제 수용액을 사용하였다.

계면활성제가 첨가된 20% 아세톤 수용액의 제조제 원제에 대한 용매성은 pyrazolate, chlomethoxyfen 및 bifenox를 제외하면 계면활성제가 첨가되지 않은 아세톤 수용액과 크게 다르지 않았으며, 계면활성제의 약제에 대한 가용화 혹은 유화현탁능력은 매우 작았다(Table 2). Pyrazolate와 chlomethoxyfen의 경우 Tween 20 첨가 수용액 등 대부분의 시료용액이 계면활성제 무첨가 시료와 유사하였으나, NP-16.0 첨가시료는 침전물 혹은 부유물이 없는 양호한 현탁액을 생성하였다. 반면에 계면활성제가 첨가되지 않은 bifenox 수용액은 매우 균일한 현탁액이었으나 계면활성제가 첨가되었을 때 부유물이 소량 생성되는 등 수용액의 균일성이 저하되었다. Oxadiazon과 atrazine은 모든 수용액에서 불균일한 현탁입자를 생성하였다.

각 계면활성제 수용액은 5-6종의 약제에 대하여 용매성이 극히 불량하였으나, 이들중 NP-16.0 수용액의 용매성이 보다 우수하여 3종의 약제에 대해서만 불량한 유현탁액을 생성하였다.

약제수용액의 탁도는 가용화정도가 클수록 작았으나⁸⁾, 또한 유탁 혹은 현탁입자의 크기가 크고 불균일할수록 작아서 유화 현탁성의 우열을 가리는 직접적인 척도로 사용하기에는 부적당하였으며, 특히 부유물 혹은 침전물의 다소와는 무관하였다. 따라서 Tween 20으로 조제한 약제 수용액의 탁도가 다른 시료보다 약간 작았

Table 2. Solubility of technical herbicides in nonionic surfactant-acetone aqueous solution(20%)

No	Herbicide name	Without Surfactant		Tween 20 0.1%		LE-13.6 0.01%		LE-16.8 0.01%		SP-13.0 0.01%		NP-13.3 0.01%		NP-16.0 0.01%	
		TBT ^{a)}	SLB ^{b)}	TBT	SLB	TBT	SLB	TBT	SLB	TBT	SLB	TBT	SLB	TBT	SLB
1	Pyrazolate	960	C	856	C	1,023	C	976	C	983	C	991	C	975	A
2	Chlomethoxyfen	774	C	792	C	1,011	C	986	C	986	C	1,036	C	1,008	C
3	Pendimethalin	939	A	559	A	1,021	B	1,010	B	1,029	B	1,040	B	1,001	B
4	Bifenox	940	A	641	C	1,039	C	1,002	C	990	C	1,008	C	991	B
5	Oxadianon	1,250	C	664	C	1,202	C	1,219	C	1,135	C	1,150	C	1,185	C
6	Trifluralin	893	C	602	B	1,329	B	1,289	B	1,197	B	1,277	B	1,333	B
7	Fluazifop-butyl	1,208	A	373	A	1,031	A	1,094	A	1,030	A	980	A	1,060	A
8	Butachlor	1,186	A	663	A	1,091	A	1,040	A	1,089	A	1,163	A	1,225	A
9	Piperophos	1,400	B	650	A	1,115	A	1,337	B	1,238	A	1,358	A	1,368	A
10	Atrazine	1,100	C	1,368	C	490	C	1,247	C	1,500	C	470	C	1,200	C
11	Thiobencarb	1,193	B	547	A	1,149	A	1,152	A	1,095	A	1,111	A	1,128	A
12	Prometryn	166	C	45	C	42	B	10	C	49	C	10	C	4	C
13	Methabenthiazuron	26	A	66	A	24	A	10	A	28	B	11	A	10	A
14	Propanil	0	A	301	A	280	A	1	A	201	A	121	A	2	A
15	Alachlor	47	A	158	A	200	A	16	A	86	A	36	A	12	A
16	Metolachlor	0	A	0	A	6	A	0	A	0	A	0	A	0	A
17	MCPA	0	A	0	A	20	A	1	A	40	A	1	A	1	A
18	Metribuzin	0	A	0	A	4	A	0	A	0	A	0	A	0	A

a) turbidity(unit:NTU)

b) solubility A : solubilized, or no supernatant and precipitant.

B : negligible amount of supernatant or precipitant.

C : large amount of supernatant or precipitant.

지만 다른 계면활성제 수용액보다 용매성이 우수하다고는 볼 수 없었다.

종류가 같은 계면활성제 수용액의 용매성은 LE의 경우 LE-13.6 > LE-16.0, NP의 경우 NP-16.0 > NP-13.3으로 나타나서 계면활성제의 HLB와의 관계는 명확하지 않았다.

농약스크리닝을 위한 약제용액은 수용성 용매의 함량이 클수록 균일한 용액의 조제가 용이하며, 식물체에 대한 전착력이 증가하지만, 유기용매에 의해 약해가 유발될 수 있다. 아세톤 수용액은 적은 양을 살포할 경우 아세톤 함량 50% 까지 약해유발이 경미하나 살포량이 증가함에 따라 약해가 증가한다²⁾. 또한 스크리닝 환경의 변화에 따라서 고농도의 아세톤은 약해를 유발할 가능성이 있으므로 아세톤 첨가비가 작은 조제방법이 필요하다. 이때 아세톤 첨가비의 감소로 인하여 작아진 식물체 경엽에 대한 전착력은 계면활성제로 보완하여야 한다.

이 실험에서 계면활성제 수용액의 약해시험 대상초종으로 용매 혹은 계면활성제에 의한 약해에 가장 민감한 황금콩과 경엽에 대한 전착력이 가장 떨어지는 벼를 선택하였다^{2, 3)}.

Kadota 등⁹⁾은 계면활성제 수용액의 배추와 콩에 대한 전착력은 계면활성제의 종류와 무관하게 대체로 유사하나 벼에 대한 전착력은 매우 다르다고 하였다. 또한 시험한 재료중 polyoxyethylene lauryl ether, polyoxyethylene nonylphenyl ether 및 Tween 20의 전착력이 가장 우수하였고, 이들의 전착력이 최대가 되는 농도는 각각 0.01%, 0.1% 및 1.0% 였다고 하였다.

실험 결과 콩잎에 대한 전착력은 모든 계면활성제 수용액에서 우수하여 차이를 보이지 않았으나 벼에 대한 전착력은 매우 달랐다(Table 3). Tween 20 0.1%, NP-16.0 0.01% 및 0.05% 수용액은 벼에 대한 전착력이 50% 내외였으나, LE-13.6이 첨가된 시료는 모두 90% 이상으로 매우 우수하였다. 따라서 벼에 대한 전착제로는

Table 3. Foliar wettability and phytotoxicity of nonionic surfactant-acetone aqueous solutions (acetone 20%)

No	Surfactant	Concentration (%)	Wettability ^{a)}		Phytotoxicity (%)	
			Soybean	Rice	Soybean	Rice
1	Tween 20	0.10	B	C	0	0
2	LE-13.6	0.01	B	B	0	0
3	LE-13.6	0.05	B	A	20	0
4	LE-13.6	0.10	B	A	25	0
5	NP-16.0	0.01	B	C	0	
6	NP-16.0	0.05	B	C	3	0
7	NP-16.0	0.10	B	B	6	0
8	Tween 20+LE-13.6	0.10+0.01	B	A	10	0
9	NP-16.0+LE-13.6	0.01+0.01	B	A	6	5

a) foliar wettability : A 100%, B above 90%, C below 50%

LE-13.6이 가장 우수하였지만, 이때의 농도가 이 계면활성제의 CMC였으며, 다른 계면활성제의 농도는 CMC보다 낮은 농도였던 것을 고려할 때 전착력은 계면활성제의 종류보다 CMC와 더 유관한 것으로 추측되었다.

Tween 20 0.1%, LE-13.6 0.01% 및 NP-16.0 0.01% 수용액은 콩잎에 약해를 유발하지 않았으나 그 외의 시료는 약간의 약해를 유발하였다. 현재 가장 많이 사용되고 있는 Tween 20 0.1% 수용액과 유화능이 보다 우수한 NP-16.0 0.01% 수용액의 비에 대한 전착력을 보장하기 위해 비에 대한 전착력이 가장 우수한 LE-13.6 0.01%를 첨가한 시료의 전착력은 매우 우수하였으나 콩 혹은 콩과 비에 약간의 약해를 유발하였다. 따라서 약제에 대한 유화성, 식물체에 대한 전착력 및 약해안전성을 모두 만족시킬 수 있는 계면활성제 수용액을 조제할 수는 없었다. 그러나 약제-계면활성제-아세톤-증류수의 조성을 가지는 약제 수용액의 균일성이 수용성 유기용매의 첨가비에 주로 의존하며, 계면활성제의 주된 역할이 식물체에 대한 전착성의 부여라는 측면에서 볼 때 0.01% LE-13.6이 가장 적합한 것으로 판단되었다.

이 실험에서 사용된 계면활성제는 모두 비이온성이었으나 여러가지 성질이 다른 비이온과 음이온 계면활성제가 동시에 첨가될 경우 위의 조건을 모두 만족시킬 수 있는 약제조성을 구할 수도 있을 것으로 생각되므로

추가적인 연구가 필요한 것으로 사료되었다.

요 약

약제, 계면활성제, 수용성 유기용매, 증류수의 조성을 가지는 농약스크리닝용 약제용액중에서 각 성분들의 역할을 명확히 이해하는 동시에 약제용액에 보다 우수한 성질을 부여할 수 있는 계면활성제를 선발하기 위하여 Tween 20을 포함한 6종의 비이온성 계면활성제 수용액의 제조제 원제 18종에 대한 용매성, 비와 콩에 대한 전착력 및 약해를 시험하고 평가하였다.

제조제 원제에 대한 계면활성제-아세톤 수용액의 용매성은 아세톤의 첨가비에 의존하였으며, 이에 대한 비이온 계면활성제의 역할은 미미하였다. 시험한 계면활성제중 polyoxyethylene nonylphenyl ether HLB 16.0 (NP-16.0)을 함유하는 아세톤 수용액이 약간 더 양호한 용매성을 보였다.

콩잎에 대한 전착력은 모든 계면활성제 수용액이 고르게 양호하였으나, 비에 대한 전착력은 polyoxyethylene lauryl ether HLB 13.6(LE-13.6)를 함유하는 아세톤 수용액만이 양호하였다. 대부분의 계면활성제 수용액이 비에 대해서는 약해를 유발하지 않았으나, 콩잎에 대해서는 Tween 20 0.1%, LE-13.6 0.01% 및 NP-16.0 0.01% 수용액만이 약해를 유발하지 않았다.

약제에 대한 유화성, 식물체에 대한 전착력 및 약해 안전성을 모두 만족시킬 수 있는 계면활성제는 찾지 못하였으나 시험한 계면활성제중에서는 LE-13.6이 가장 적당하였다.

참 고 문 헌

1. 조광연 등(1987) : 신규농약개발을 위한 스크리닝 체계 확립, 과학기술처 보고서, **128**.
2. 유주현, 김진석, 조광연(1989) : 유기용매의 약해유 발농도와 그 증상, 한국농화학회지, **32**(3), 255.
3. 유주현, 구석진, 조광연(1989) : 계면활성제의 약해 유발농도와 그 증상, 한국환경농학회지, **8**(2), 119.
4. Charles, I. W.(1991) : The pesticide manual, The British Crop Protection Council.
5. Royal Society of Chemistry(1986) : The Agrochemicals Handbook.
6. Humburg, n. e.(1989) : Herbicide handbook, 6th Ed., Weed Science Society of America.
7. 經營開發センタ出版部(1986) : 新界面活性劑の機能作用の解明とその應用製品の開發 総合技術資料 集, 6.
8. McWhorter, C. G.(1963) : Effects of surfactants on the herbicidal activity of foliar sprays of diuron, Weeds, **27**, 265.
9. Genichi Kadota, Shooichi Matsunaka(1986) : Effect of surfactants on foliar wettability in rice plants, J. Pesti. Sci., **11**, 597.