

계면활성제에 의해 유도되는 농약의 엽면 침투성 연구 현황

유주현 · 조광연 · 김정한^{1*}

한국화학연구원 생물화학연구부, ¹서울대학교 농업생명과학대학 농생명공학부

요약 : 농약의 식물 엽면 침투성에 관하여 보고한 국내외 논문을 조사하여 최근에 빈번하게 사용되고 있는 침투율 측정법과, 계면활성제에 의해서 유도되는 농약의 엽면 침투기작에 관한 연구 동향을 고찰하였다. 농약의 식물 엽면 침투성 연구에는 생물검정법, 식물 잎이나 cuticular membrane을 이용하는 방사능 추적 기술이 주로 이용되고 있다. 가장 최근에는 수용성 색소 Congo Red를 추적물질로 이용하는 새로운 침투율 측정법이 제안되었다. 농약의 엽면 침투에 있어서 최대의 장벽은 epicuticular wax와 cuticular wax를 포함하는 잎 표면의 왁스층이며, 일부 연구자들은 이를 limiting skin이라 부르기도 한다. 농약의 몰부피(molar volume), 수용해도 및 분배계수 등의 이화학적 성질은 식물 엽면 침투성에 영향을 미치지만 제한적인 상관관계를 나타낼 뿐이며, 일반화할 수 있는 어떠한 상관관계도 아직 발견되지 않았다. Polyoxyethylene을 친수기로 가지는 지방족 알콜 계면활성제들은 많은 농약에 대하여 좋은 침투성 증진제로 알려져 있다. 침투성 증진제로 사용되는 계면활성제가 농약의 엽면 침투성을 증진하는 데에는 계면활성, 가용화 능력, 흡습성 및 미셀생성임계농도 등 계면활성제 고유의 성질이 크게 관여하는 것 같지는 않다. 최근의 연구에서 침투성 증진 효과가 큰 계면활성제는 식물의 왁스층에 쉽게 흡수되어 가역적으로 왁스층의 유동성을 증가시키는 가소제 역할(plasticizing effect)을 한다는 것이 밝혀졌다. 계면활성제가 왁스층에 먼저 침투하면 wax층의 유동성이 증가하고, 이로 인하여 wax층 내에서 농약의 이동성과 분배계수가 달라짐으로써 농약의 엽면 침투 속도가 변화한다는 것이다. 그러나 계면활성제의 친유기 부분인 지방족 알콜의 탄소수와 친수기의 ethylene oxide 부가중합도가 농약의 침투성 증진에서 어떠한 역할을 하는지는 상세히 밝혀져 있지 않다. 다만 계면활성제 자체의 엽면 침투 속도가 농약의 침투속도와 깊은 관련이 있을 것으로 추정되고 있다.(2002년 2월 10 일 접수, 2002년 3월 26일 수리)

Key Words : pesticide, foliar uptake, surfactant, waxy layer, action mechanism.

서 론

농약용 약효증진제(adjutant)는 살포 대상 표면에 대한 농약의 부착, 지속적 잔류, 침투, 이행 등에 영향을 미쳐서 궁극적으로 농약의 약효를 증진할 목적으로 사용되는 물질을 총칭하며, 사용 목적에 따라서 spray modifier와 activator로 대별될 수 있다(McWhorter, 1982; Van Valkenburg, 1982). Spray modifier는 농약을 살포하였을 때 농약 용액이 표적 표면에 쉽게 부착되어 넓게 퍼지게 하는 습전제(spreader), 일단 부착된 농약이 강우나 바람 등의 물리적 요인에 의해 쉽게 소실되지 않게 하는 고착제(sticker), 종종 이 두 가지의 역할을 동시에 수행하기도 하는 전착제(spreader sticker)를 포함한다. Activator는 농약의 살포 대상 표면에서 농약의 침투를 용이하게 하여 주는 침투성 증진제로 많은 양의 농약이 빠른 시간 내에 작용점에 도달하게 하거나 표면에 잔류하는 농약의 양을 줄임으로써 강우나 바람에 의한 소실을 방지하는 역할을 한다.

이러한 약효증진제는 무기염류, 식물유, 광물유, 계면활성제 및 천연 혹은 합성고분자 등 다양한 물질을 주성분으로 하고 있다(Kirkwood, 1993). 이에 대한 연구는 오래 전부터 시작되었으며 1990년 이후에 매우 활성화되어 있다.

농약의 침투 이행성은 농약의 약효를 좌우하는 중요한 요인중 하나이다. Glyphosate, 2,4-D 등 대부분의 제초제

는 식물체 내로 침투 이행되어 작용점에 도달할 수 있어야만 제초 효과가 발현된다. 접촉 독성만을 가진 살충제 외에 대부분의 침투 이행성 살충제는 농약용액이 직접 닿기 어려운 부위에 주로 서식하는 해충과 흡즙으로 피해를 일으키는 해충의 방제에 효과적이다. 병 치료용 살균제의 경우에는 이미 감염된 병에 대한 치료 효과를 얻기 위해서 농약이 뿌리로부터 흡수 이행되거나 잎 표면에서 내부로 용이하게 침투되어야 한다. 또한 광분해가 쉽게 일어나거나 빗물에 잘 씻기는 약제의 경우에는 분무 직후 짧은 시간 내에 식물체 내로 침투되게 함으로써 약효 지속기간을 연장할 수도 있을 것이다.

그러나 농약의 식물체, 특히 잎 표면으로부터의 침투성은 주로 유효성분의 물리적인 성질에 의해 좌우된다. 이는 농약의 침투에 있어서 최대의 장벽인 잎 표면의 큐티클이 극단적으로 소수성을 나타내기 때문이다. 농약의 침투 이행성이 갑초 혹은 병해충의 방제에 중요한 역할을 할 때 침투성이 약한 농약은 많은 양을 살포하여 인위적으로 단위면적당 침투량을 증가시키려고 한다. 이러한 농약은 침투성 증진제를 이용하여 침투량을 크게 증가시킬 경우 약효가 훨씬 증진된다.

침투성 증진제(activator adjutant)에 의해서 농약이 잎 내부로 침투하는 기작은 아직 명확하지 않다(Kirkwood, 1993; Baur 등, 1999). 이로 인하여 농약의 식물 엽면 침투성 증진제 등 약효 증진제의 선별에는 약해와 약효를 측정하는 방법이 주로 이용되고 있다. 따라서 종종 부적절한

*연락처

약효 증진제가 선발되고 실용화되어 방제 효과가 미흡한 경우가 발생하므로 최근에 이루어지고 있는 다양한 연구 노력에 비해 그 성과는 상대적으로 작다고 할 수 있다.

따라서 농약의 엽면 침투성 연구는 다양한 약효증진제의 연구에 이론적인 기초를 제공하며, 농약의 효용을 최대한 제고시키면서 사용량을 크게 절감하는데 중요한 역할을 할 것으로 기대된다. 본고에서는 최근까지 학술 잡지에 보고된 다양한 논문을 통하여 농약의 엽면 침투성 연구 기법과 이를 이용한 엽면 침투 기작 연구 현황에 대하여 고찰하고자 한다.

농약의 엽면 침투성 연구 기법

최근까지 농약의 엽면 침투성을 연구하기 위해서 사용된 방법은 크게 세 가지로 구분할 수 있다. 먼저 농약을 식물체에 분무하고 생리 활성을 측정하는 방법인데 주로 제조사의 연구(Jansen 등, 1961; Temple과 Hilton, 1963; Jansen, 1964; Grayson 등, 1995; Murphy 등, 1995)에 적용되어왔으며, 최근에 들어서 종종 살충제와 살균제의 연구(Otsuji, 1986; Grayson 등, 1996a, 1996b, 1996c)에도 이용되고 있다. 이러한 방법을 사용한 연구에서는 농약의 침투율과 침투를 유발하는 추진력 및 침투량/반응 곡선 등을 얻기 어렵다. 따라서 얻어진 결과는 식물, 큐티클, 유효성분 및 침투성 증진제와 관련지어 고찰할 수는 없지만(Schreiber와 Schönherr, 1992), 농약 살포의 목적인 잡초 혹은 병해충 방제 효과를 직접 측정하므로 보다 실용적인 것으로 인식되기도 한다.

농약의 식물 엽면 침투성을 정량적으로 측정할 때 방사성 동위원소로 표지된 물질을 사용하는 방사능 추적 기술(radiotracer technique)이 거의 유일한 방법으로 이용되고 있다. 이 방사능 추적 기술을 이용한 농약의 엽면 침투성 연구 기법은 다시 두 가지로 나눌 수 있는데, 이중 하나는 살아 있는 잎에 동위원소로 표지된 농약을 용액 상태로 점적한 후 소량의 메탄올이나 에탄올 등의 수용성 용매 혹은 이들의 수용액으로 씻어내어 용액의 방사능을 측정하거나 잎의 epicuticular wax 이외의 부분을 제거(stripping technique)한 후 방사능을 측정하여 침투된 농약의 양을 산출하는 방법이다(Stevens 등, 1988; Field와 Bishop, 1988; Buick 등, 1992; Lærke와 Streibig, 1995). 이러한 방법은 잎 표면의 왁스층에 흡착되어 남아 있거나 왁스층에 침투된 농약의 양을 알 수 없는 등 침투율을 명확하게 정의할 수 없으며, 농약의 엽면 침투에 있어서 작용하는 추진력(driving force)을 알 수 없으므로, 큐티클, 농약 유효성분 및 침투성 증진제의 성질을 상호 연관지어 고찰하기 어렵다(Schreiber와 Schönherr, 1992).

비교적 최근에는 식물 잎으로부터 분리한 큐티클, 혹은 식물 잎에서 얻은 왁스로 재구성한 cuticular membrane에 방사성 동위원소로 표지된 물질을 흡수시킨 후 인접한 용액(desorption medium)으로 이동하는 물질의 농도를 측정하는 방식으로 용질의 이동성을 연구하는 UDOS(unilateral desorption from the outer surface), cuticular membrane에 농약 용액을 점적한 후 인접한 용액으로 이동하는 물질의 농도를 측정하는 SOFU(simulation of foliar uptake) 등과 같은 방법이 농약의 엽면 침투성 연구에 많이 이용되

고 있다(Fig 1). 그러나 다룰 때 손상되지 않을 만큼 견고 하면서 기공을 가지지 않는 막을 얻을 수 있는 식물이 매우 드물고, 보관 중에 구조가 변하여 막의 투과성이 달라지며, 살아있는 잎에서의 침투성보다 훨씬 작은 침투성을 나타낸다는 점 등 많은 단점을 가지고 있다(Schreiber와 Schönherr, 1992). 가장 최근에는 분자량이 매우 크고, 수용액 중에서 음이온으로 해리되는 수용성 색소 Congo Red가 여러 가지 실험조건하에서 식물 잎에 거의 흡수되지 않는 특성을 이용한 새로운 엽면 침투율 측정법인 'Congo Red 방법'이 개발되어 여러 가지 농약의 식물 엽면 침투성을 연구하는데 이용되기 시작하였으나, 보다 많은 검정을 거쳐야 할 것으로 보인다(Yu 등, 2001).

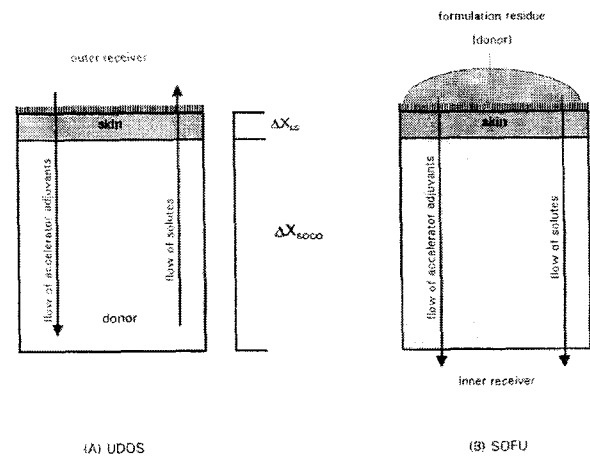


Fig. 1. Schematic drawings of the cuticle and the directions of solute and surfactant flow in (a) UDOS and (B) SOFU (from Schönherr and Bauer, 1994).

농약의 엽면 침투성에 관한 연구

잎의 표면은 epicuticular wax와 cuticular wax로 덮여 있다(Fig 2).

Epicuticular wax는 큐티클 표면에 불균일한 돌기물로써 존재하며, 부드러운 필름 혹은 결정 구조를 이루고 있고, 극단적인 소수성을 띠고 있다. 이러한 왁스층은 긴 사슬 모양의 지방산류, 5원환의 트리테르펜류, 스테롤, 플라본류로 구성되어 있으며, 탄소수 C₂₆, C₂₈, C₃₀의 1급 알콜, C₂₉, C₃₁의 탄화수소, C₂₉의 2급 알콜, C₃₁, C₃₃의 β-디케톤 등 주로 긴 사슬을 가지는 포화탄화수소, 케톤, 알데히드, 알콜 등이 주성분이다(日本農藥學會, 1990).

큐티클은 표피세포의 외층을 싸고 있는 얇은 막으로, 두께는 대개 0.7~13.5μm이다. 식물에 따라서 두꺼운 것은 30μm가 넘는 것도 있지만, 온실에서 재배한 식물의 경우 0.1μm에 지나지 않는 것도 있다. 큐티클은 cuticular wax와, C₁₆과 C₁₈의 지방산으로부터 유도된 수산화지방산 폴리에스테르가 주성분인 큐틴으로 이루어져서 불용성 층을 형성하고 있지만 epicuticular wax보다는 극성이 큰 것으로 알려져 있다. 또한 cuticular wax는 균일한 층을 형성하고 있지는 않다(Baker, 1983; 日本農藥學會, 1990). 큐티클층은 표면으로부터 내부로 갈수록 왁스 함량이 점차 줄어드는

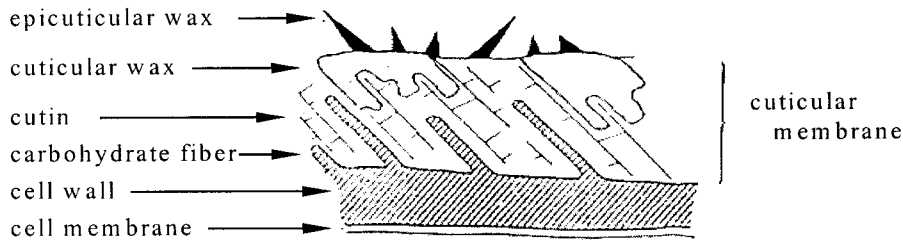


Fig. 2. Schematic drawing of cross-section of epicuticular membrane (from Pesticide Science Society of Japan, 1990).

비대칭 구조를 가지고 있다(Holloway, 1982; Schönherr와 Riederer, 1988; Tyree 등, 1990).

Cuticular wax는 종량면에서 큐티클의 10%에 불과하지만, 농약의 침투성에 있어서는 왁스가 제거된 큐티클의 1/10 이하에 불과할 만큼 투과성이 낮다(Schönherr와 Riederer, 1989; Schreiber와 Schönherr, 1992; Schreiber, 1995; Baur 등, 1996; Schreiber 등, 1996). 따라서 용질의 투과를 제한하는 것은 주로 cuticular wax라고 하는데 일치된 견해를 보이고 있으며, 일부 연구자들은 이것을 'limiting skin'이라 부르기도 한다(Baur와 Schönherr, 1992).

많은 연구자들이 몇 가지 농약이나 모델 화합물을 이용하여 최근까지 농약의 식물 엽면 침투성을 연구한 결과에 의하면, 잎에서 효소적으로 분리한 큐티클에 대한 농약의 침투성은 농약의 큐티클과 물간의 분배계수($\log P_{cw}$)에 비례하는 것으로 나타났다(Schönherr와 Baur, 1994). 농약의 수용해도가 작을수록 또는 옥타놀/물 분배계수가 클수록 농약의 큐티클/물 분배계수는 커서 상호 관련이 있었다(Kerler와 Schönherr, 1988a, Schönherr와 Riederer, 1989). 또한 오랜지 잎으로부터 분리된 큐티클의 투과성은 큐티클/물 분배계수가 클수록, 물 부피(molar volume)가 작을수록 큰 것으로 나타났으며(Kerler와 Schönherr, 1988b), 오렌지와 푸른 고추 과일(green pepper fruit)로부터 분리한 큐티클에서 용질의 이동성은 용질의 물 부피가 클수록 작아지는 좋은 상관관계를 나타내었다(Bauer와 Schönherr, 1992). 그러나 이화학적 성질이 서로 다른 많은 농약과 여러 가지 식물을 대상으로 하여 침투성에 영향을 미치는 농약과 식물의 여러 가지 인자들을 조사하였을 때는 일반화할 수 있는 어떠한 명쾌한 상관관계도 인정되지 않았다. 또한 농약 용액에 계면활성제와 같은 침투성 증진제가 첨가될 경우에는 이러한 상관관계가 전혀 인정되지 않았다(日本農藥學會, 1990).

계면활성제에 의해 유도되는 농약의 엽면 침투성에 관한 연구

계면활성제는 농약의 약효를 증진시킬 수 있는 한 부류의 물질로써 오래 동안 사용되어왔다. 이미 1890년에 강한 세정제 용액이나 밀가루로 만든 풀 현탁액을 유기비소계

살충제와 혼합하여 처리하였을 때 살충제의 식물 잎에 대한 약해가 증가하였다는 연구 보고가 있었다. 이는 농약의 엽면 침투성이 증진되었다는 간접적인 증거이다. 농약의 효능에 있어서 농약의 침투성이 가지는 중요성은 세정제 용액이 모세관력이나 접촉각에 따라 곤충의 기문으로 침투해 들어간다는 사실이 밝혀지면서 더욱 강조되었다(Janssen 등, 1961). Freed와 Montgomery는 잎 표면의 잔류 분석을 통하여 여러 종류의 계면활성제가 표면장력 저하 효과와 비례적으로 제초제 아미트롤의 침투력을 차별화한다는 결과를 보여 주었는데, 그들은 또한 특정한 제초제와 계면활성제간의 상호작용이 표면 장력 저하보다 더 중요하거나 동등한 중요성을 가진다고 결론지었다(Freed와 Montgomery, 1958). 제초성 물질과 계면활성제의 상호작용, 이를 통한 제초력 증진 효과는 제초제인 2,4-D 혹은 아미트롤을 재료로 한 시험에 의해서도 알려졌다. 농약 용액의 습진성(wetting), 확산성(spreading) 및 고착성(sticking)은 농약의 침투성보다는 먼저 부착량에 영향을 미친다. 그러나 제초활성을 증진시키는 계면활성제의 농도는 표면장력 혹은 계면장력이 저하되기 시작하는 농도보다 훨씬 높다. 따라서 제초력이 증진된 데에는 농약의 침투량 증가가 일부 관련되어 있음이 분명하다고 하였다(Jansen, 1964).

계면활성제는 한 분자 내에 친수기와 친유기를 함께 가지고 있어서 고체와 액체, 액체와 액체 및 액체와 기체가 서로 접하는 경계면에서 표면 장력 혹은 계면 장력을 변화시킬 수 있는 물질들을 총칭한다. 계면활성제는 구조적인 특징에 의해 분류할 때 친수기의 이온성에 따라서 비이온성, 음이온성, 양이온성 및 양이온성으로 나눌 수 있다. 이들 중 지방족 탄소사슬을 친유기로 가지면서, 친수기가 ethylene oxide 중합체로 이루어진 비이온성 계면활성제(ethoxylated fatty alcohol surfactant)가 특히 농약의 엽면 침투성을 증진한다는 사실은 널리 알려져 있다(Kirkwood, 1993; Stock와 Holloway, 1993).

Stock와 Holloway는 여러 연구자들이 동위원소 표지 물질을 이용하여 얻은 결과와 이러한 결과로부터 제안된 계면활성제에 의해서 유도되는 농약의 침투 기작들을 요약하고, 농약 침투의 활성화가 일어날 수 있다고 알려진 부위와 관련지어서 상세히 고찰한 바 있다(Stock와 Holloway,

1993). 따라서 먼저 이들의 고찰을 간략하게 요약한 후 그 후의 연구 결과에 대하여 논하고자 한다.

이들은 농약의 엽면 침투성 증대 효과가 일어날 수 있는 부위로 큐티클 표면, 큐티클 내부, 큐티클 아래의 세포 외벽 및 내부 조직의 세포막 등 네 가지 부위를 들었다.

계면활성제를 함유하는 농약 용액이 큐티클 표면에 부착된 후 농약의 침투성이 증진되었을 경우 계면활성제에 의해서 일어날 수 있을 것으로 추정되는 일들로 1) 잎 표면에서 농약 용액의 접촉 면적 증가, 2) 큐티클층 표면 왁스의 용해 혹은 붕괴, 3) 부착물 중에서의 농약의 가용화, 4) 부착물 중에서 결정 생성의 방지 혹은 지연, 5) 흡습작용에 의한 부착물 내의 수분 보진, 6) 기공으로의 침투를 통한 용액의 침투 촉진 등이 주로 거론되었다(Holloway와 Stock, 1990; Kirkwood, 1991).

이론적으로 생각할 때 농약 용액의 부착 면적이 증가할수록 큐티클을 통한 용질의 확산 규모가 증대될 것으로 예상되지만, 농약 용액을 점적하는 방식으로 수행된 연구들에서 외관상의 부착 면적과 계면활성제에 의한 침투성 증가 사이에 일반화할 수 있는 아무런 상관 관계도 발견되지 않았다(Schönherr 등, 1991; Stevens와 Baker, 1987). 또한 좋은 침투성 증진제로써 작용하는 계면활성제도 잎 표면에 부착되었을 때 작은 부착 면적, 중간 혹은 넓은 부착 면적을 나타낼 수도 있으므로, 농약 용액의 부착성은 침투성에 있어서 중요한 인자가 될 수 없다.

오랜 세월 동안 계면활성제는 큐티클에 대한 습전성을 증가시키므로 큐티클을 덮고 있는 왁스를 용해시키거나 붕괴시킴으로써 농약의 침투성을 증가시킬 수도 있을 것으로 생각되었다(De Luiters 등, 1993; Kirkwood 등, 1992). 그러나 전자현미경으로 조사한 어떤 실험에서도 왁스의 형태 혹은 분포에 있어서의 현저한 변화 등 계면활성제에 의해 일어났을지도 모를 손상을 전혀 확인할 수 없었다(Stevens와 Bucovac, 1987b).

농약 용액이 잎에 부착된 후 계면활성제에 의한 농약의 가용화와 엽면 침투성 증진과의 관계를 밝히고자 시도한 연구는 많지 않다(Temple와 Hilton, 1963; Nasseta 등, 1991). Flamprop-ethyl 유탁액 혹은 약효 증진제를 함유하는 glyphosate 용액을 처리한 실험에서 결정이 생성되었을 때보다 비정질일 때 침투된 농약의 양이 더 많았다(Maclasaac 등, 1991). 이는 잎 표면에 부착된 농약용액에서 수분이 증발함에 따라 계면활성제가 농축되고, 농축된 계면활성제의 용매효과에 의해 농약이 가용화되므로 농약의 침투성이 증진된 것으로 추정되었다. 그러나 증진된 침투성의 크기가 상대적으로 작아서 큰 의미를 부여할 수는 없었다.

몇 가지 수용해도가 큰 농약들은 Tween 20이나 Tween 80처럼 친수기 polyoxyethylene의 ethylene oxide 부가중합도가 커서 흡습성을 가지고 있는 계면활성제들에 의해 침투성이 증진되었는데, 이러한 연구 결과로부터 계면활성제에 의한 침투성 증진이 보습 혹은 흡습 효과라는 이론이 제기되었다(Cook 등, 1977; Otsuzi, 1986; Holloway와 Edgerton, 1992). 그러나 그러한 경우에 있어서도 침투성 증진 효과가 크지 않으므로 계면활성제의 흡습성이 침투성

을 좌우하는 단 하나의 요인은 아니라는 것은 명백하다. 또한 대부분의 농약은 매우 수용해도가 작으므로 이러한 이론을 확대하여 적용할 수는 없을 것이다.

여러 연구자들(Field와 Bishop, 1988; Stevens 등, 1991)에 의해 농약 용액이 열려 있는 기공을 통하여 직접 잎 내부로 침투할 수 있다는 사실이 알려졌는데, 이러한 기공을 통한 농약의 엽면 침투는 단지 계면장력 저하 효과가 매우 높은 Silwet L-77(polyoxyethylene trisiloxane ether)과 같은 유기실리온계 계면활성제를 첨가함으로써 가능하다(Buick 등, 1992; Roggenbuck 등, 1993). 이러한 계면활성제는 용액의 평형 표면장력을 20 mN m^{-1} 까지 낮출 수 있다.

잎 내부에서 일어날 수 있는 침투 기작들은 침투에 있어서 최초의 장벽인 큐티클에 대한 용질의 투과와 관련된 것이다. Stock 등은 이중에서 가장 가능성이 높은 기작들로 1) 큐티클의 성질이 농약의 침투가 용이해지는 방향으로 변화, 2) 확산에 있어서 큐티클의 저항 경감, 3) 친수성 경로 혹은 소수성 경로의 활성화, 4) 세포막의 투과도 증가, 5) 계면활성제와 농약의 공동 침투 등을 들었다(Stock와 Holloway, 1993).

많은 침투성 증진용 계면활성제는 농약이 함께 존재할지라도 큐티클에 거의 머무르지 않고 살포 후 수 시간 이내에 큐티클을 통과해 잎 내부로 들어갈 수 있다(Stevens와 Bucovac, 1987; Stock 등, 1992). 그러므로, 계면활성제는 지용성인 큐티클에 대하여 농약의 용해도를 증가시킬 수도 있고, 물/큐티클의 분배계(partitioning system)를 (물+계면활성제)/(큐티클+계면활성제)로 효과적으로 변화시킬 수도 있다.

몇몇 연구자들은 큐티클을 통과해서 물질을 운반하는 선택적인 경로를 제안하였지만(Tan과 Crabtree, 1994), 이에 대한 확증은 아직 없는 상황이다. 그러나 다당류 섬유로 큐티클 내에서 세포막 아래에 있는 구조적으로 유사한 소기관들과 연결되어 있는 ectocythodes는 큐티클을 통과하는 구조적인 극성 경로가 될 수도 있을 것이다(Tenberge, 1992).

계면활성제들이 낮은 농도에서 세포막의 투과성에 영향을 미치고, 높은 농도에서는 전체적인 구조에 영향을 미치는 등 시험관 내에서 식물 세포막에 심각한 영향을 미칠 수 있다는 사실은 잘 알려져 있다. 그러나, 실용적인 면에서 볼 때 계면활성제에 의해 약해가 유발될 경우 농약의 침투량은 증가하지만 이행성은 현저히 감소하는 등(Knoche와 Bukovac, 2000) 계면활성제의 유용성은 크게 제한될 것이며, 이는 선택적으로 작용하는 침투 이행성 농약에 특히 불리하게 작용할 것이다.

농약과 계면활성제가 함유되어 있는 제제를 처리하였을 때 농약의 침투율 증가가 계면활성제의 침투율 증가와 유사하였다는 관찰에 근거하여 공동 침투 가설이 제기되었다(Stevens와 Bucovac, 1987). 농약과 계면활성제가 공동으로 침투하기 위한 상호작용은 계면활성제 분자와 농약 분자가 직접적으로 결합하거나, 계면활성제 마이셀(micelle) 내에 농약이 포집되어 함께 이동하거나, 침투 과정에서 동일한 위치에서 간접적으로 작용하거나 하는 세 가지 중 어느 방

식을 취하여야 한다. 그러나 비이온성 계면활성제와 비이온성 농약 분자가 특별히 강한 결합을 형성할 가능성은 거의 없다. 또한 계면활성제 마이셀은 그 크기가 매우 크므로 큐티클을 통과할 수 없다. 침투 과정에서 어떠한 상호 작용이 이루어지는지는 아직 알 수 없지만, 동위원소로 표시된 계면활성제를 사용하여 수행된 Stock 등의 연구(Stock와 Holloway, 1993)에 의해 상호 공동 침투가 이루어지는 동안 계면활성제와 다른 물질들간에 상호작용이 일어날 수 있다는 사실은 확실해졌다. Stock 등은 잎에 계면활성제를 먼저 처리한 후 일정한 시간 간격을 두고 농약을 처리하는 실험을 통하여 polyoxyethylene alkyl ether(alkyl ethoxylate 혹은 fatty alcohol ethoxylate라고도 함)는 식물의 큐티클 표면 혹은 큐티클 내부에서 농약의 침투를 용이하게 한다는 것을 확인하였다. 이때 계면활성제 처리 후 농약을 살포할 때까지의 시간이 경과할수록 침투율이 점차 작아지는 것으로 나타났다. 이 실험을 통하여 그들은 친수기 polyoxyethylene에 ethylene oxide 부가중합도가 작은 지용성 계면활성제들은 큰 분배계수(log P_{ow})를 가지는 농약과 함께 처리할 때 부착물과 큐티클, 큐티클과 아포플라스트간에 침투 물질이 분배되는 성질을 바꿔줄 수도 있을 것이라고 하였다.

여기까지 Stock 등이 고찰한 바와 같이 손상되지 않은 잎을 사용하는 실험으로 이러한 침투 기작을 명확하게 밝히는 것은 매우 어려운 일이며, 거의 불가능한 것으로 여겨지기도 한다. 따라서 최근에는 식물 잎으로부터 epicuticular wax를 그대로 가지고 있는 큐티클을 효소적으로 분리하거나 왁스가 제거된 큐티클을 만들고, 몇 가지 모델 화합물을 대상으로 침투 기작을 밝히고자 시도한 논문들이 다수 보고되었다.

효소적으로 분리한 cuticular membrane의 외측으로부터 내측으로 용질이 투과하는 성질을 연구하는 방법인 UDOS를 사용한 연구에서는 polyoxyethylene alkyl ether가 2,4-D의 투과성을 크게 증진하였다. 2,4-D의 이동성에 대한 계면활성제의 효과는 시간이 지날수록 증가하였으며, 계면활성제를 처리하지 않은 상태에서 2,4-D의 이동성이 떨어지는 식물의 큐티클일수록 증가하였다(Schönherr, 1993a). 지방족 알콜의 탄소수가 작은 C₄보다는 C₆, C₈ 및 C₁₀이 2,4-D의 이동성 증진에 효과적이었으며, 그 효과는 큐티클 내의 계면활성제의 농도에 비례하였다. 그러나 2,4-D의 큐티클에 대한 이동성은 계면활성제의 HLB나 큐티클/물간의 분배계수와는 상관관계가 없었다.

또한 2,4-D의 cuticular membrane 이동성에 미치는 직쇄알콜, polyoxyethylene alkyl ether 및 glycol의 영향을 연구한 논문(Schönherr, 1993b)에서 C₉ 이하의 지방족 알콜은 탄소수가 증가할수록 2,4-D의 이동성을 크게 증진하였으며, C₁₀ 이상에서는 탄소수가 증가할수록 2,4-D의 이동성 증진 효과가 오히려 감소하였다. 지방족 알콜과 비교할 때 polyoxyethylene이 부가된 지방족 알콜은 2,4-D의 이동성을 더 이상 증진하지 못하였을 뿐 아니라 ethylene oxide의 부가중합도가 증가할수록 그 효과는 감소하였다고 하였다. 또한 glycol은 아무런 영향을 미치지 못하였다. 이러한 결과로부터 큐티클에 대한 용질의 이동성을 증진하기

위해서 지방족 알콜에 대한 polyoxyethylene의 부가는 불필요한 것이며, 지방족 알콜이나 ethylene oxide가 부가중합된 지방족 알콜은 cuticular wax에 흡수되어 가소성을 부여할 것이라고 제안하였다.

보리 잎에서 추출한 왁스로 재구성한 왁스층에 대한 침투성 연구(Schreiber, 1995)에서 계면활성제에 의한 농약의 침투는 가역적으로 일어나며, 왁스층 구조의 비가역적인 변형은 일어나지 않는 것으로 나타났다. 또한 왁스층 내에 계면활성제와 농약이 동시에 존재할 때 침투 속도가 증가되지만, 왁스층으로부터 계면활성제가 제거될 경우 침투성 증진 효과는 사라진다. 따라서 Schreiber는 계면활성제가 농약의 침투성을 증진하는 것은 왁스층에 대한 계면활성제의 가역적인 가소제 효과(reversible plasticizing effect)일 것이라고 하였다. Electron spin resonance(ESR) spectroscopy를 통한 연구(Schreiber 등, 1996)에서 계면활성제가 왁스층에 흡수되었을 때 cuticular wax의 유동성이 증가하므로 계면활성제가 가소제처럼 행동한다는 사실이 밝혀졌다. Bauer 등(Baur 등, 1996)은 계면활성제가 없는 chlorfenvinphos도 큐티클층의 왁스에 대해서 가소제 효과를 나타내었다고 하였다. 이는 농약의 엽면 침투성을 증진하는 activator adjuvant의 이화학적 특성이 계면장력 저하 효과 등 계면활성제를 특징지우는 여러 가지 성질과는 다를 것이라는 추정을 가능케 한다.

Polyoxyethylene lauryl ether를 침투성 증진제로 사용하고, UDOS 방법으로 몇 가지 모델 화합물의 큐티클 투과성을 시험한 연구(Baur 등, 1997)에서 polyoxyethylene lauryl ether는 ethylene oxide의 부가중합도가 증가할수록 투과성이 감소하였으며, 또한 모델 화합물의 투과성도 감소하였다. 이는 ethylene oxide의 부가중합도가 작은 계면활성제는 큐티클에 빠른 속도로 흡수되지만, ethylene oxide의 부가중합도가 큰 계면활성제는 큐티클에 대한 흡수속도가 느리기 때문일 것이라고 하였다. 또한 큐티클막 내에서 용질의 이동성은 대체로 용질의 친유성(lipophilicity)과 무관하였지만 용질의 물 부피가 클수록 현저히 작게 나타났다. 즉, 고체 상태의 cuticular membrane은 동일한 조성의 액체 상태보다도 점성이 크므로 크기 선호도(size selectivity)가 훨씬 크게 나타난다는 것이다. 반면에 계면활성제가 cuticular wax에 침투되면 polymer matrix의 유동성이 증가하여 점성이 감소하고, 이로 인하여 확산을 통한 용질의 이동성이 증가하는데, 이동성 증진 효과는 용질의 물 부피가 클수록 더 크게 나타났다고 하였다. 이렇게 큐티클이나 cuticular wax 내에서 용질의 이동성을 증가시키는 adjuvant는 특히 일컬어 'accelerator adjuvant'라고도 한다(Schönherr, 1993b).

Cuticular membrane에 침투된 계면활성제는 polymer matrix나 cutin과 상당한 상호작용을 통하여 용질의 이동을 위한 활성화 에너지(activation energy)를 크게 낮추는 작용을 하며, 이러한 현상은 용질의 이동성 실험에서 온도를 높이는 것과 유사한 효과를 가지고 있었다(Baur 등, 1999). 계면활성제에 의한 cuticular membrane 내에서의 용질의 이동성 증진 효과는 용질의 물 부피가 클수록, 온도가 낮을수록 크게 나타났다. Cuticular membrane에 계

면활성제가 침투되면 용질의 이동성이 증가할 뿐만 아니라 식물의 종류에 따른 이동성 차이가 급격하게 감소하였다. 그러나 wax가 제거된 큐틴에서는 이러한 효과가 매우 작았는데, 이러한 연구 결과는 식물의 종류에 따른 용질의

이동성 경우에는 계면활성제의 농도를 낮추어서 용매 효과를 줄여야 하며, 계면활성제의 침투성이 좋아서 쉽게 침투될 경우에는 계면활성제에 의해 변형된 큐티클의 상태를 오랫동안 유지해 주기 위하여 계면활성제의 농도를 높여야 한다고 하였다. 또한 극성이 큰 농약에 대해서 계면활성제는 농약이 결정화되지 않고 용해된 상태로 남아있게 하고, 흡습제 효과를 부여함으로써 침투성을 증진할 수 있을 것이라고 하였다. 큐티클을 침투할 수 있는 계면활성제는 시간에 의존하여 계면활성제의 이동성과 분배계수에 영향을 미치므로, 잠시 변형된 큐티클을 통하여 농약의 침투 효과를 최대화하기 위해서는 농약과 계면활성제의 침투속도를 잘 맞추어야 한다고 하였다.

이와 같이 최근까지 보고된 바를 요약하면 계면활성제에 의해서 유도되는 비이온성이면서 비극성인 농약의 엽면 침투성 증진은 주로 농약과 함께 식물잎 표면에 부착된 계면활성제가 잎 표면으로부터 내부로 침투하는 과정에서 수반되는 polymer matrix의 팽윤에 의한 왁스층을 포함한 큐티클의 가역적인 변성에 의한 것으로 보인다. 큐티클의 가역적인 변성은 점성의 저하를 의미하거나, 물/큐티클의 분배계로부터 (물+계면활성제)/(큐티클+계면활성제)의 분배계로 변화하는 것을 주로 의미하며, 이로 인하여 농약의 이동성 혹은 침투성이 달라지는 것이다. 이러한 효과는 물 부피가 큰 농약일수록 더 크다. 농약 살포 후 잎 표면에서 일어나는 추가적인 가용화, 보습효과 등은 보다 더 친수성을 나타내는 농약의 침투성 증진에 부분적인 역할을 하는 것으로 여겨진다.

이와 같은 연구들은 계면활성제에 의해서 유도되는 농약의 엽면 침투성 증진 기작의 규명에 초점이 맞추어져 있고, 비교적 최근에 와서야 논리적인 해석이 일부 가능해진 것으로 사료된다. 그러나 큐티클이 농약의 엽면 침투에 유리한 방향으로 변화하는 데 있어서 계면활성제를 포함한 accelerator adjuvant가 갖추어야 하는 필수적인 이화학적 성질이 과연 무엇인지, 특히 polyoxyethylene alkyl ether의 친수기 부분과 친유기 부분이 어떠한 역할을 하는지는 아직 상세히 알려져 있지 않다. 단지 농약의 침투 속도가 계면활성제의 침투 속도와 밀접한 관련이 있다는 증거만이 제시되고 있다.

인용문헌

Baker, E. A. (1980) Effect of cuticular components on foliar penetration. *Pestic. Sci.* 11:367~370.
 Baker, E. A., G.M. Hunt, and P. J. G. Stevens (1983) Studies of plant cuticle and spray droplet interactions: A fresh approach. *Pestic. Sci.* 14:645~658.
 Bauer, H. and J. Schönherr (1992) Determination of mobilities of organic compounds in plant cuticles and correlation with molar volumes. *Pestic. Sci.* 35: 1~11.
 Baur, P., B. T. Grayson, and J. Schönherr (1996) Concentration-dependent mobility of chlorfenvinphos

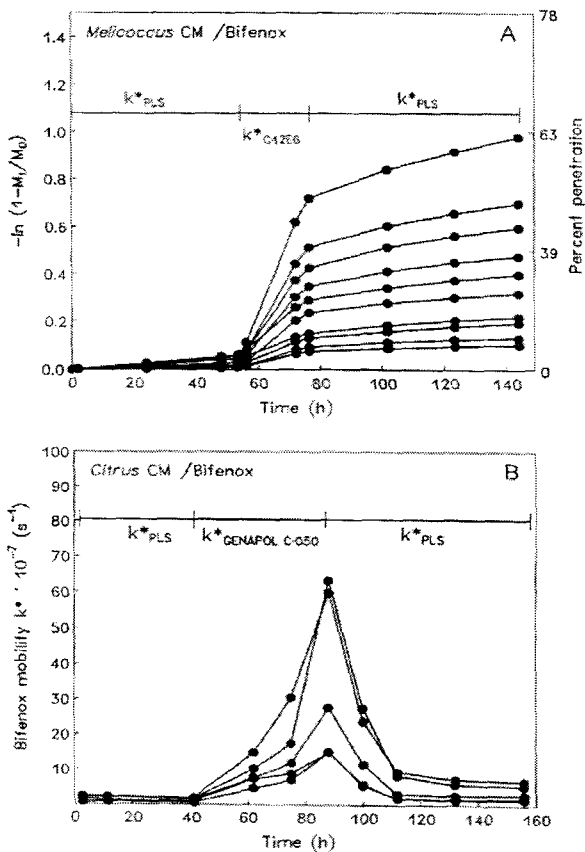


Fig. 3. Reversibility of the effect (A) of GP C-050 on the time courses of desorption of bifentox from *Melicoccus* cuticular membrane (CM) and (B) of C12E6 on the mobility (slopes of desorption plot) of bifentox in *Citrus* CM. Desorption of the same set of CM was started with PLS (phospholipid suspension) followed by desorption with surfactant for one to two days and again with PLS for three days (from Baur, Schönherr, and Grayson, 1999)

이동성 차이는 큐틴이 아닌 wax의 조성 차이에 있다는 것을 시사한다(Fig. 3).

Baur 등은 또한 activator adjuvant를 실제 농약의 살포에 응용하여 침투량을 효과적으로 증진시키고자 한다면 accelerator adjuvant으로써의 계면활성제의 효과와 동시에 용매 효과를 충분히 고려해야 한다고 하였다. 즉, 식물 잎에 대한 농약의 분배계수가 매우 작을 때는 분무 입자의 건조 후 농약이 계면활성제에 용해된 상태로 남아있게 되고 이러한 계면활성제의 용매 효과는 농약의 침투성에 영향을 미치므로, 계면활성제가 스스로 큐티클 내부로 침투되

- in isolated plant cuticles. *Pestic. Sci.* 47:171~180.
- Baur, P., B. T. Grayson, and J. Schönherr (1997) Polydisperse ethoxylated fatty alcohol surfactants as accelerators of cuticular penetration. 1. Effects of ethoxy chain length and the size of the penetrants. *Pestic. Sci.* 51:131~152.
- Baur, P., H. Morzouk, J. Schönherr, and Bauer, H. (1996) Mobilities of organic compounds in plant cuticles as affected by structure and molar volumes of chemicals and plant species. *Planta.* 199:404~412.
- Baur, P., J. Schönherr, and B. T. Grayson (1999) Polydisperse ethoxylated fatty alcohol surfactants as accelerators of cuticular penetration. 2. Separation of effects on driving force and mobility and reversibility of surfactant action. *Pestic. Sci.* 55:831~842.
- Buick, R. D., R. Bruce, and R. J. Field (1992) A mechanistic model to describe organosilicone surfactant promotion of triclopyr uptake. *Pestic. Sci.* 36:127~133.
- Cook, G. T., A. G. T. Baker, and H. J. Duncan (1977) Penetration of bean leaves by aminotriazole as influenced by adjuvants and humidity. *Pestic. Sci.* 8:137~146.
- De Luiten, H., K. Staatman, and E. Meinen (1993) The influence of a fatty amine surfactant on foliar absorption and translocation of the trolamine salt and iso-octyl esters of 2,4-D. *Pestic. Sci.* 38:145~154.
- Field, R. J. and N. G. Bishop (1988) Promotion of stomatal infiltration of glyphosate by an organosilicone surfactant reduces the critical rainfall period. *Pestic. Sci.* 24:55~62.
- Freed, V. H. and M. Montgomery (1958) The effect of surfactants on foliar absorption of 3-amino-1,2,4-triazole. *Weeds* 6:386~389.
- Grayson, B. T., D. M. Batten, and D. Walter (1996a) Adjuvant effects on the therapeutic control of potato late blight by dimethomorph wettable powder formulations. *Pestic. Sci.* 46:355~359.
- Grayson, B. T., J. D. Webb, D. M. Batten, and D. Edwards (1996b) Effect of adjuvants on the therapeutic activity of dimethomorph in controlling vine downy mildew. I. Survey of adjuvant types. *Pestic. Sci.* 46:199~206.
- Grayson, B. T., S. L. Boyd, and D. Walter (1995) Reinvestigating adjuvants for the wild oat herbicide, flumprop-M-isopropyl. I: glasshouse trials. *Pestic. Sci.* 43:147~155.
- Grayson, B. T., S. L. Boyd, and D. Walter (1996c) Effect of adjuvants on the therapeutic activity of dimethomorph in controlling vine downy mildew. II. Adjuvant mixtures, outdoor-hardened vines and one-pack formulations. *Pestic. Sci.* 46:207~213.
- Holloway, P. J. (1982) Structure and histochemistry of plant cuticular membranes: an overview. pp.1~32, in *The Plant Cuticle* (ed. D. F. Cutler, K. L. Alvin & C. E. Price), Linnean Society Symposium Series No. 10, Academic Press, London.
- Holloway, P. J. and B. M. Edgerton (1992) Effect of formulation with different adjuvants on foliar uptake of difenzoquat and 2,4-D: model experiments with wild oat and field bean. *Weed Res.* 32:183~195.
- Holloway, P. J. and D. Stock (1990) *In Industrial Applications of Surfactants II.* pp.303~337, (ed. D. R. Karsa), Special Publication No. 77, Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- Jansen, L. L. (1964) Surfactant enhancement of herbicide entry. *Weeds* 28:251~255.
- Jansen, L. L., W. A. Gentner, and W. C. Shaw (1961) Effect of surfactants on the herbicidal activity of several herbicides in aqueous spray systems. *Weeds* 9:381~405, and reference there in.
- Kerler, F., and J. Schönherr (1988a) Accumulation of lipophilic chemicals in plant cuticles: Prediction from octanol/water partition coefficients. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 17:1~6.
- Kerler, F. and J. Schönherr (1988b) Permeation of lipophilic chemicals across plant cuticles: Prediction from octanol/water partition coefficients and molecular volumes. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 17:7~12.
- Kirkwood, R. C. (1991) *In Target sites for Herbicide Action.* pp.219~243, (ed. R. C. Kirkwood), Plenum Press, New York.
- Kirkwood, R. C. (1993) Use and mode of action of adjuvants for herbicides: A review of some current work. *Pestic. Sci.* 38:93~102.
- Kirkwood, R. C., H. Knight, I. McKay, and J. P. N. R. Chandrasena (1992) *In Adjuvants for Agrichemicals.* pp.117~126, (ed. C. L. Foy), CRC Press Inc., Boca Raton, FL.
- Knoche, M. and M. J. Bukovac (2000) Spray application factors and plant growth regulator performance : III. Interaction of daminozide uptake, translocation and phytotoxicity in bean seedlings. *Pest Manag. Sci.* 56:43~48.
- Lærke, P. E. and J. C. Streibig (1995) Foliar absorption of some glyphosate formulations and their efficacy on plant. *Pestic. Sci.* 44:107~116.
- Maclsaac, S. A., R. N. Paul, and M. D. Devinc (1991) A scanning electron microscope study of glyphosate deposits in relation to foliar uptake. *Pestic. Sci.* 31:53~64.

- McWhorter, C. G. (1982) The use of adjuvants. *In* Adjuvants for Herbicides, ed. R. H. Hodgson. Published by the Weed Science Society of America, Champaign, Illinois. pp.10~25.
- Murphy, M. W., M. L. Craven, and B. T. Grayson (1995) Reinvestigating adjuvants for the wild oat herbicide, flumetralin. II : Field performance. *Pestic. Sci.* 43:157~162.
- Nasseta, M., M. V. Remedi, and R. H. De Rossi (1991) Effect of surfactants on the solubility of herbicides. *J. Agric. Food Chem.* 39:1175~1178.
- Otsuji, K. (1986) Effects of surfactants on the foliar absorption of maleic hydrazide. *J. Pestic. Sci.* 11:387~392.
- Roggenbuck, F. C., D. Penner, R. F. Burow, and B. Thomas (1993) Study of the enhancement of herbicide activity and rainfastness by an organosilicone adjuvant utilizing radiolabelled herbicide and adjuvant. *Pestic. Sci.* 37:121~125.
- Schönherr, J. (1993a) Effects of monodisperse alcohol ethoxylates on mobility of 2,4-D in isolated cuticles. *Pestic. Sci.* 38:155~164.
- Schönherr, J. (1993b) Effects of alcohols, glycols and monodisperse ethoxylated alcohols on mobility of 2,4-D in isolated plant cuticles. *Pestic. Sci.* 39:213~223.
- Schönherr, J. and M. Riederer (1988) Desorption of chemicals from plant cuticles: evidence for asymmetry. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 17:13~19.
- Schönherr, J., and P. Baur (1994) Modelling penetration of plant cuticles by crop protection agents and effects of adjuvants on their rates of penetration. *Pestic. Sci.* 42:185~208.
- Schönherr, J., and M. Riederer (1989) Foliar penetration and accumulation of organic chemicals. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 108:1~70.
- Schönherr, J., M. Riederer, L. Schreiber, and H. Bauer (1991) *In* Pesticide Chemistry, Advances in International Research, Development and Legislation. pp.237~253, (ed. H. Frchse), VCH, Weinheim.
- Schreiber, L. (1995) A mechanistic approach towards surfactant/wax interactions: Effects of octaethyleneglycolmonododecylether on sorption and diffusion of organic chemicals in reconstituted cuticular wax of barley leaves. *Pestic. Sci.* 45:1~11.
- Schreiber, L., M. Riederer, and K. Schorn (1996) Mobilities of organic compounds in reconstituted cuticular wax of barley leaves: Effects of monodisperse alcohol ethoxylates on diffusion of pentachlorophenol and tetracosanoic acid. *Pestic. Sci.* 48:117~124.
- Schreiber, L. and J. Schönherr (1992) Analysis of foliar uptake of pesticides in barley leaves: role of epicuticular waxes and compartmentation. *Pestic. Sci.* 36:213~221.
- Stevens, P. J. G. and E. A. Baker (1987) Factors affecting the foliar absorption and redistribution of pesticides. 1. Properties of leaf surfaces and their interactions with spray droplets. *Pestic. Sci.* 19:265~281.
- Stevens, P. J. G., E. A. Baker, and N. H. Anderson (1988) Factors affecting the foliar absorption and redistribution of pesticides. 2. Physicochemical properties of the active ingredient and the role of surfactant. *Pestic. Sci.* 24:31~53.
- Stevens, P. J. G. and M. J. Bucovac (1987a) Studies on octylphenoxy surfactants. Part 1: Effects of oxyethylene content on properties of potential relevance to foliar absorption. *Pestic. Sci.* 20:19~35.
- Stevens, P. J. G. and M. J. Bukovac (1987b) Studies on octylphenoxy surfactants. Part 2: Effects on foliar uptake and translocation. *Pestic. Sci.* 20:37~52.
- Stevens, P. J. G., R. E. Gaskin, S.-O. Hong, and J. A. Zabkiewicz (1991) Contributions of stomatal infiltration and cuticular penetration to enhancements of foliar uptake by surfactants. *Pestic. Sci.* 33:371~382.
- Stock, D., B. M. Edgerton, R. E. Gaskin, and P. J. Holloway (1992) Surfactant-enhanced foliar uptake of some organic compounds: Interactions with two model polyoxyethylene aliphatic alcohols. *Pestic. Sci.* 34:233~242.
- Stock, D. and P. J. Holloway (1993) Possible mechanisms for surfactant-induced foliar uptake of agrochemicals. *Pestic. Sci.* 38:165~177.
- Tan, S. and G. D. Crabtree (1994) Cuticular penetration of 2,4-D as affected by interaction between a diethyleneglycol monooleate surfactant and apple leaf cuticles. *Pestic. Sci.* 41:35~39.
- Temple, R. E. and H. W. Hilton (1963) The effect of surfactants on the water solubility of herbicides, and the foliar phytotoxicity of surfactants. *Weeds* 11:297~300.
- Tenberge, K. B. (1992) Ultrastructure and development of the outer epidermal wall of spruce (*Picea abies*) needles. *Can. J. Bot.* 70:1467~1487.
- Tyree, M. T., and T. Scherbatskoy, and C. A. Tabor (1990) Leaf cuticles behave as asymmetric membranes: Evidence from the measurement of diffusion potentials. *Plant Physiol.* 92:103~111.
- Van Valkenburg, J. W. (1982) Terminology, classification and chemistry. *In* Adjuvants for Herbicides, ed. R. H. Hodgson. Published by the

- Weed Science Society of America, Champaign, Illinois. pp.1~9.
- Yu, J-H., H-K. Lim, G-J. Choi, K-Y. Cho, and J-H. Kim (2001) A new method for assessing foliar uptake of fungicides using Congo Red as a tracer. *Pest Manag. Sci.* 57:564~569.
- 日本農藥學會 (1990) 葉面からの吸収. *In* 農藥の散布と付着 (ed 日本植物防疫協會) Tokyo. pp.128~130.

Review of the study on the surfactant-induced foliar uptake of pesticide

Ju Hyun Yu, Kwang Yun Cho, Jeong Han Kim^{1*} (*Bio-organic Science Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea;* ¹*School of Agricultural Biotechnology, Seoul National University, Suwon 441-744, Korea*)

Abstract : Research trends in the measurement of foliar uptake of pesticides and the recently proposed action mechanism of the surfactant-induced uptake of pesticides were reviewed with the related reports and studies. Major techniques used in those fields are bioassay, radiotracer techniques with leaves or cuticular membrane. Recently, a new method using Congo Red as a tracer was proposed. The limiting factor in the pesticides uptake into leaves is the waxy layer which consists of the epicuticular and cuticular wax. Physico-chemical parameters such as molar volume, water solubility and partition coefficient of pesticides have limited influences on the pesticide uptake into leaves. Polydisperse ethoxylated fatty alcohol surfactants are well known as the good activator for many pesticides. It is now generally agreed that uptake activation is not related to the intrinsic surface active properties of surfactants such as surface activity, solvent property, humectancy and critical micelle concentration. Recent studies using ESR-spectroscopy revealed that the surfactants have an unspecific plasticising effect on the molecular structure of the wax and cuticular matrix, leading to increased mobilities of pesticides. Penetration of surfactants into waxy layer altered the pesticide mobility in wax and the partition coefficient of pesticide, and then the pesticides penetration into leaves was enhanced temporally. The enhancing effect of surfactant could be significantly different depending on the carbon number of aliphatic moiety and the number of ethoxy group in polyoxyethylene chain of surfactants. It is suggested that the rate of penetration of surfactants should have a significant relationship with the rate of penetration of pesticides.

*Corresponding author (Fax : 82-31-293-8608, E-mail : kjh2404@snu.ac.kr)