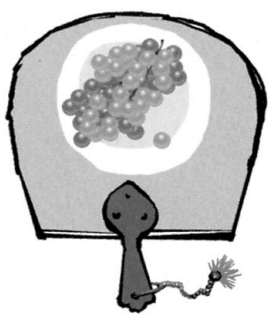
김 정 한
서울대 농업생명과학대 교수

살균제는 작물병균을 어떻게 죽이나?(Ⅰ)

작물병원균 '사멸 · 생장 증식 억제 · 저항력 증대' 시키는 역할
보호 · 직접살균제로 구분, 병 예방 · 살멸 또는 치료하는 약제

살균제는 곰팡이(fungi), 세균(bacteria), 바이러스(virus) 등의 작물병원균으로부터 작물을 보호하는 화합물로서 작물병원균을 사멸시키거나, 병원균의 생장이나 증식을 억제하고 또한 병원균에 대항하여 식물의 저항력을 증대시키는 역할을 한다. 살균제는 그 작용특성에 따라서 보호살균제와 직접살균제로 분류한다. 보호살균제는 작물이 병에 걸리지 않도록 미리 살포하는 예방약이고, 직접살균제는 작물에 병을 일으킨 병원균을 살멸하거나 치료 작용을 하는 치료약을 말한다.

병의 종류도 많고 병원균도 다양하여 여러 가지 형태의 살균제가 사용되고 있다. 살균제 dodine을 예를 들면, 이 살균제는 비누와 같은 계면활성제 역할을 한다. 주로 병원균 포자의 세포막을 용해하여 세포질을 누출시켜 살균작용을 하는 것으로 알려져 있다. 이와 같이 단순한 물리적 살균작용을 제외하면 대부분의 살균제 역시 생리생화학적으로 작용을 하며 병원균의 △에너지 대사에 관여하는 살균작용 △병원균 생체성분의 생합성에의 관여하는 살균작용 △세포분열에 관여하는 살균작용 그리고 △작물병균에 대한 작물의 저항성을 증가시키는 작용 등으로 분류할 수 있다.



Ⅰ. 에너지 대사에 관여하는 살균제

작물병원균과 같은 미생물도 에너지를 생산해내는 기본적인 대사회로는 (그림 1)과 같이 곤충이나 동물과 비슷하다[그림 1에 해당하는 에너지대사(세포호흡) 설명은 지난 7월호 참조]. 따라서 살충제와 유사하게 살균제에도 작물병원균의 에너지대사를 저해하는 것들이 있으며 에너지대사 관련 효소, 전자전달계, 산화적 인산화 등을 저해해서 살균작용을 한다.

1.1 에너지 대사 관련 효소를 저해하는 살균제

에너지대사 관련 효소를 저해하는 살균제들은 살충제의 경우와 같이 효소나 단백질 분자 내에 존재하는 SH기에 결합하여 효소/단백질을 불활성화 한다. 또한 미생물생체 내 필수미량원소인 금속이온과 착염을 만들어 이것들의 생리작용을 억제하여 살균작용을 한다. 이러한 살균제들 중에서 무기(無機) 금속 살균제를 먼저 꼽을 수 있다. 중금속인 구리, 수은 외에 비소 등이 있으나, 수은은 독성이 높고 잔류에 의한 만성독성이 문제시 되어 현재는 더 이상 사용되지 않는다. 비소 살균제(Neoasozin)도 독성 때문에 일반적으로 사용되고 있지 않지만 이 화합물은 피루부산을 아세틸-CoA로 전환시키는 피루부산 탈수소효소 복합체를 불활성화 시키고 아세틸-CoA의 생성을 차단하여 살균작용을 한다.

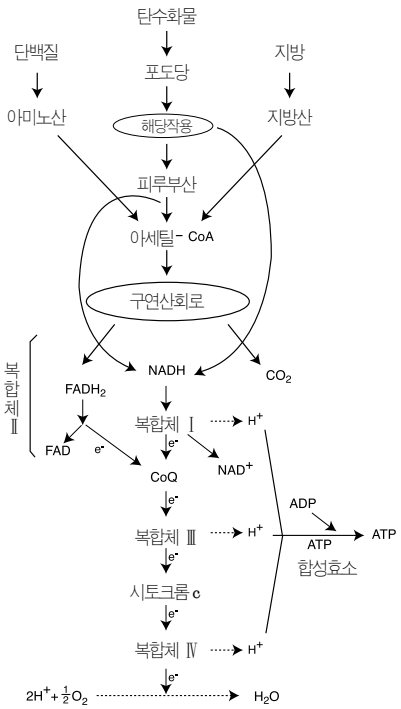


그림 1. 생체 내 에너지 대사(세포호흡)

구리는 현재도 다양한 형태로 사용되는데, 보르도액을 비롯한 copper hydroxide 등이 보호살균제로 사용된다. 이러한 구리 살균제는 공기 중의 탄산가스나 작물 또는 병원균의 분비액 등에 의해 구리이온(Cu^{2+})이 가용성 착염(그림 2)으로 되어 균체내로 침투해서 미생물 내 효소의 SH기에 결합해 효소기능을 저해하고(예; Cu^{2+} + 효소-SH ——〉 효소-S-Cu-S-효소) 세포원형질의 단백질을 응고시키며 세포막이나 세포 내 단백질에 결합된 H^+, Mg^{2+}, K^+ 등 양이온과 치환되어 정상적인 병원균의 생리작용 저해한다. 유기(有機)구리제로서 oxine copper 등은 구리이온을 유기물과 결합시켜서 만들었기 때문에 균체 내 침투가 촉진되어 무기구리살균제의 1/10의 양으로 동등효과를 발휘한다. 유사한 작용을 하는 유기구리살균제는 DBEDC가 있다.

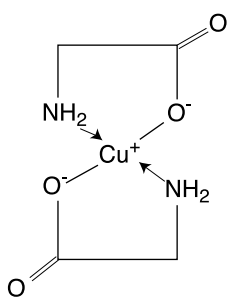


그림 2. 병원균이 분비한 아미노산인 글리신(Glycine)과 구리이온이 착염을 형성한 모습(참조; 농약의 생화학과 사용법); **병원균체에 대한 침투성이 구리이온 자체보다 훨씬 증가함.**

유기(有機)살균제인 dichlone이나 chloranil은 그 분자 중에 포함된 -CO-C=C-그룹이 효소단백질의 NH_2, SH기와 반응하여 그 기능을 저해하고, captan류 살균제는 분자에 포함된 $-CCl_3$그룹이 동일한 작용을 한다. 또한 신문 지

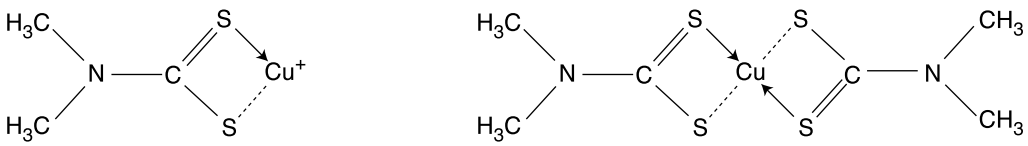


그림 3. 구리이온과 dithiocarbamate계 살균제 사이에 형성된 1:1 및 1:2 착염(참조; 農藥의 生理作用)

상에 자주 등장하는 chlorothalonil외에 iproodione, procymidone, viclozoline, 그리고 dichlofluanid도 역시 동일한 작용으로 살균 효과를 보인다.

Dithiocarbamate계 살균제 중에서 ziram, thiram 살균제들은 균체내의 Fe, Mn, Zn과 같은 미량원소를 불활성화 시키거나 금속을 함유한 효소에서 금속을 제거하여 효소를 불활성화 한다. 예를 들면, 구리이온과 결합 시 독성의 착염을 형성하여 효소의 SH기와 결합하여 살균작용을 한다(그림 3).

같은 그룹에 속하지만 zineb, maneb, mancozeb등은 금속에 의한 작용보다는 이 화합물로부터 생성된 isothiocyanate (-N=C=S)가 효소/단백질의 SH기, NH_2기 등과 반응한다고 여기며, thiazole계 살균제인 ethazol과 tricyclazole은 토양 속에서 isothiocyanate나 dithicarbamate를 생성하고 동일한 살균작용을 한다[예; R-N=C=S + HS-효소 ——〉 R-NH-C(=S)-S-효소].

1.2 전자전달 저해 작용을 하는 살균제

Carboxin과 같은 oxathin계 살균제는 구연산 회로와 연결되어 있는 복합체Ⅱ를 저해하여 CoQ로의 전자전달이 차단되어 살균작용을 한다. Mepronil도 유사한 작용을 하는 것으로 알려져 있고 phenazine 계의 살균제들은 복합체 II와 III에 작용하여 전자의 흐름에 by-pass를 조성하여 전자전달계에 전자가 흐르지 못하도록 한다. 유황(硫黃, S)은 여러 가지 학설이 있지만 복합체 III에서 전자전달과정에 경합적으로 작용하여 전자를 획득해서 정상적인 전자전달을 저해한다는 이론이 유력하고 이때 생성된 H_2S는 복합체 IV를 저해할 뿐 아니라 대부분의 세포 단백질에 대해 저해효과를 나타낸다. 역시 복합체 III에서 전자전달을 저해하는 살균제로서 azoxystrobin등의 strobilurin계 살균제 및 cyazofamid가 있다.

1.3 산화적 인산화를 저해하는 살균제

Dinocap등 dinitrophenol계 살균제 및 비슷한 구조의 fluazinam과 같은 dinitroaniline계 살균제와 pentachlorophenol(PCP)은 살충/살비제 작용기작에서 설명한 바와 같이 탈공역제(脫共役劑, uncoupler)로 작용하며 ATP 생산을 저해하여 살균작용을 한다. Fentin hyroxide, Fentin acetate같은 유기주석계통 살균제도 역시 같은 계통의 살충/살비제와 마찬가지로 ATP 합성효소를 불활성화 하여 ATP생성을 차단한다고 알려져 있다. 근래에 개발된 silthiofam은 ATP생성을 차단한다고 알려져 있지만 자세한 기작은 밝혀져 있지 않다.