

Fatty Alcohol Ethoxylate에 의해 유도되는 Dimethomorph의 오이 엽면 침투성 영향 인자

유주현*

한국화학연구원 바이오정밀화학연구센터

(2008년 5월 6일 접수, 2008년 5월 29일 수리)

Factors Influencing the Foliar Uptake of Dimethomorph into Cucumber Induced by Fatty Alcohol Ethoxylate

Ju Hyun Yu*

Chemical Biotechnology Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

Abstract

In order to find the best compositions of the dimethomorph formulation containing fatty alcohol ethoxylate surfactants as an activator adjuvant and recommend the good management way of the formulations to allow an intended uptake rate, factors affecting foliar uptake of active ingredients into cucumber were investigated and compared each other. Among tested, the most important factors were air temperature in which plants were located after spraying of aqueous formulations containing activator adjuvant, and deposit of wax on the leaf surface of cucumber. Dimethomorph uptake was found to be increased by sunlight. When aqueous formulations had long-polyethoxylated fatty alcohol surfactants, the relative humidity of the room in which the plants were located after spraying with the formulations did not severely influence the foliar uptake. Maintaining a mild temperature and avoiding too strong sunlight after spraying with dimethomorph formulations were found to be reasonable management strategies.

Key words cucumber, dimethomorph, environmental factor, foliar uptake, surfactant

서 론

농약이 식물체, 특히 잎 표면으로부터 내부로 침투하는 성질은 대부분의 제초제와 침투이행성 살충제 혹은 살균제의 약효를 좌우하는 중요한 요인 중의 하나로 유효성분의 물리적인 성질에 가장 크게 좌우되는데, 이는 잎의 표면이 극단적인 소수성을 띠는 epicuticular wax layer로 농약의 침투를 어렵게 하는 장벽의 역할을 하기 때문이다(Baker, 1980).

침투성이 없거나 약한 농약의 엽면 침투성을 높일 수 있는

가장 효과적인 방법 중의 하나는 침투성 증진 물질(activator adjuvant)을 농약제제에 미리 첨가하거나(built-in adjuvant) 살포 직전에 농약 희석액에 침투성 증진제 제제를 혼합(tank-mix)하는 것이다(Holloway와 Stock, 1990; Kirkwood, 1991). 계면활성제는 농약의 약효를 증진시킬 수 있는 한 부류의 물질로써 오래 동안 사용되어 왔으며, 특히 polyoxyethylene을 친수기로 가지면서 친유기로 지방족 알콜이 에테르 결합되어 있는 fatty alcohol ethoxylate(FAE)는 농약의 침투성을 증진하는 데 매우 유용하다(Kerler와 Schonherr, 1988; Bauer와 Schonherr, 1992; Schonherr와 Baur, 1994). FAE 계면활성제에 의해 유도되는 농약의 엽면 침투성 증진은 농약과

*연락처 : Tel. +82-42-860-7438, Fax. +82-42-861-4913
E-mail: jhyu@kriict.re.kr

함께 식물잎 표면에 부착된 계면활성제가 잎 표면으로부터 내부로 침투하는 과정에서 수반되는 polymer matrix의 팽윤에 의한, 왁스층을 포함한 큐티클의 가역적인 변성에 의한 것으로 보인다(Stevens와 Bukovac, 1987; Stock 등, 1992; Schreiber 등, 1996; Yu 등, 2000). 따라서 계면활성제와 농약이 cuticular wax 내부로 확산해 들어갈 때 확산 속도는 광, 온도 및 습도 등의 환경요인, 잎 표면 왁스층의 두께와 성질 등의 식물요인, 제제의 종류와 살포 방법 등 여러 가지 요인들에 의해 좌우될 수 있다.

Dimethomorph((*E,Z*)-4-[3-(4-chlorophenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)acryloyl]morpholine, log P_{ow} = 2.7)는 난균강 살균제(Oomycete fungicide)로 주로 오이와 포도의 노균병, 토마토, 감자 및 고추의 역병을 효과적으로 방제할 수 있다. 이 약제는 약간의 치료 효과를 가지고 있지만, 잔효기간이 길고 포자 발아 억제력이 우수하므로 주로 보호용 살균제로 사용되고 있다(Grayson 등, 1996; Tomlin, 2000). Dimethomorph는 오이 잎에 대한 침투성이 매우 약하지만 여러 가지 계면활성제에 의해 침투성이 크게 증진될 수 있으며, 그 결과 식물병에 대한 방제 효과가 크게 증진되었다(Grayson 등, 1996a; Grayson 등, 1996b; Grayson 등, 1996c; Yu 등, 2001).

본 연구에서는 침투성 증진을 목적으로 FAE 계면활성제를 첨가한 dimethomorph 제제가 오이 잎에 살포되었을 때 오이 엽면 침투성에 영향을 미칠 수 있는 요인들을 조사하여 평가하고, 실용적인 견지에서 각 요인을 고려한 합리적인 농약 제제 및 사용 방법을 제시하고자 하였다.

재료 및 방법

공시재료

Dimethomorph 수화제[상표명: 포룸, 유효성분 함량 25%, (주)동방아그로 제품, 한국]는 시판 제품을 구입하여 사용하였으며, dimethomorph 원제(순도 98.5%)는 (주)동방아그로(한국)로부터 분양받았다. Congo Red(97%, 3,3'-[[1,1'-biphenyl]-4,4'-diylbis-(azo)]bis[4-amino-1-naphthalenesulfonic acid] disodium salt)는 SIGMA-ALDRICH KOREA로부터 구입하였다. 침투성 증진용 비이온성 계면활성제 FAE는 모두 친유기가 지방족 알콜이고 친수기 polyoxyethylene이 평균 ethylene oxide(EO) 중합도를 중심으로 보다 크거나 작은 몰수의 ethylene oxide 중합물로 이루어진 polydisperse surfactant이며 한농화성(한국)으로부터 분양 받았다.

오이 재배

백미백다다기 오이[동부한농종묘(주) 제품, 한국]와 평강내병삼척 오이[동부한농종묘(주)제품, 한국] 종자를 부농상토 5 호(부농산업사 제품)에 파종하여 1 엽기까지 재배하였다. 묘를 부농상토 5 호가 담겨 있는 1 회용 수지컵(내경 66 mm, 높이 66 mm)에 옮겨 심고, 온실 조건에서 수돗물을 분무 관수하여 4 내지 5엽기까지 재배하였다. 오이는 컵에 심겨진 그대로 실험에 사용하였으며, 농약의 오이 엽면 침투율 측정에는 성숙한 오이 잎의 모양을 가장 먼저 나타내는 제 2 엽을 사용하였다. 오이 품종에 따른 dimethomorph의 엽면 침투율 측정 실험을 제외한 모든 실험에는 백미백다다기 오이를 사용하였다.

농약의 침투율 측정

농약의 오이 잎에 대한 침투율 측정에는 Congo Red method(Cho 등, 1999; Yu 등, 2001)를 사용하였다. 침투성 증진용 계면활성제와 Congo Red를 증류수에 용해시켜서 각각 5,000 mg/L, 500 mg/L 수용액을 조제하였다. Dimethomorph 원제를 먼저 아세톤에 녹이고 침투성 증진용 계면활성제 수용액과 Congo Red 수용액을 가한 다음 증류수를 첨가하여 dimethomorph-침투성 증진용 계면활성제-아세톤 수용액(이하 dimethomorph-계면활성제-아세톤 수용액)을 조제하였고, 수화제를 물에 희석하고 침투성 증진용 계면활성제 수용액과 Congo Red 수용액을 가한 다음 증류수를 첨가하는 방법으로 분무용 농약 현탁액(이하 수화제-계면활성제 현탁액)을 조제하였다. 농약 용액이 아세톤을 함유하는 경우 아세톤의 함량은 20%(v/v)로 조절하였으며, Congo Red의 농도는 dimethomorph-계면활성제-아세톤 수용액의 경우 25 mg/L, 수화제-계면활성제 현탁액의 경우 50 mg/L로 하였다.

햇빛이 차단된 암소에서 오이 포트 8 개를 spray booth(Model SB-6, 8001VS 수압노즐, R & D Sprayers Inc., 미국)에 넣고 상기의 농약 용액을 오이 제 2 엽에 100 L/ha의 수준으로 분무하였다. 분무 직후 오이 4 개의 잎을 각각 취하여 시험관(내경 32 mm, 길이 200 mm)에 넣고 아세토니트릴 수용액(30%, v/v) 12 mL를 가한 후 마개를 막고 60 회/분의 속도로 2 분간 도립 진탕하였다. 오이 잎을 제거하고 세척액을 원심분리한 후 상정액을 HPLC 분석용 시료로 사용하였다. 나머지 오이 4 개는 온도와 습도가 조절된 암소에 보관하면서 11 시간 내지 48 시간 후에 동일한 방법으로 세척한 후 분석용 시료로 사용하였다.

잎 세척액을 HPLC[검출기: Waters(USA) Model 2487 Dual

λ Absorbance Detector, 주입기: Waters 717_{plus} Autosampler, 펌프: Waters 510, 검출파장: Congo Red 497 nm, dimethomorph 243 nm, 컬럼: Nova-Pak[®] C₁₈, 3.9×300 mm, 이동상: 물/아세트니트릴=62/38(v/v), 유속: 1.5 mL/min, 시료 주입량: 20 μ L, 용출시간: Congo Red 1.3분, dimethomorph 8.9분 및 10.2분]로 분석하여 Congo Red와 dimethomorph peak의 면적을 조사한 다음 식 (1)에 의해 침투율을 산출하였다.

$$\text{Dimethomorph의 엽면 침투율(\%)} = \{1 - [(A_{pp}^t / A_{pc}^t) / (A_{pp}^0 / A_{pc}^0)]\} \times 100 \quad (1)$$

A_{pp}^t : t시간 후 오이 잎 세척액 중 dimethomorph의 peak 면적

A_{pc}^t : t시간 후 오이 잎 세척액 중 Congo Red의 peak 면적

A_{pp}^0 : 분무 직후 오이 잎 세척액 중 dimethomorph의 peak 면적

A_{pc}^0 : 분무 직후 오이 잎 세척액 중 Congo Red의 peak 면적

환경 요인 평가 시험

농약 살포 후의 온도. 온실에서 오이를 직사광선이 닿지 않는 실내에 옮겨 놓았다. 향온실 내에 가로, 세로 및 높이가 각각 2 m인 비닐상자를 설치하고 비닐 상자 내에서 습도가 자동으로 조절되는 가습기를 가동하였다. 향온실의 온도를 20°C, 비닐상자 내 가습기의 습도를 80%로 설정하였다. 온도와 습도가 평형에 이른 것을 확인한 다음 침투성 증진용 계면활성제를 함유하는 dimethomorph-계면활성제-아세톤 수용액(dimethomorph 250 mg/L, 계면활성제 250 mg/L)이 분무처리된 오이를 넣고 11 시간 동안 보관하였다. 향온 향습 처리가 끝난 오이 시료는 dimethomorph의 오이 엽면 침투율을 측정하기 위해 바로 잎을 세척하였다. 이후 향온실의 온도를 25°C로 설정하고 동일한 실험을 반복한 다음 30°C에서도 반복하여 오이 보관 온도가 dimethomorph의 오이 엽면 침투 속도에 미치는 영향을 조사하였다.

습도. 비닐상자가 놓여있는 향온실에 제습기(삼성자동제습기, SDH-200)를 설치하고 상대습도를 40%로 설정한 다음 12 시간 동안 제습하였다. 이와 동시에 비닐상자 내의 가습기 상대습도를 80%로 설정하였다. Dimethomorph-계면활성제-아세톤 수용액(유효성분 250 mg/L, 계면활성제 500 mg/L)을 오이 잎에 분무처리한 다음 향온실과 비닐상자 내에 나누어 넣고 48 시간 보관하였다. 그 후 잎을 세척하여 침

투율을 조사하였다. 또한 수화제-계면활성제 현탁액(유효성분 62.5 mg/L, 계면활성제 500 mg/L)을 오이에 분무처리한 다음 위와 동일한 방법으로 침투율을 조사하였다.

햇빛. 유리온실 중앙 베드에 한 변이 1 m인 정육각형 철제 골격을 놓고 차광망(광차폐도 70%)을 두 겹으로 덮어씌워 그늘을 만들었다. Microsyringe(100 μ L용)를 이용하여 오이 잎 15 개에 dimethomorph-계면활성제-아세톤 수용액(유효성분 250 mg/L, 계면활성제 500 mg/L) 100 μ L씩 점적한 다음 온실 내 그늘과 양지에 각각 5 개씩 나누어 놓고, 5 개의 오이 잎은 아세트니트릴 수용액(12 mL)으로 세척하여 침투율 측정용 기준 용액으로 사용하였다. 광도측정기(LI-250 Light Meter, LI-COR, 미국)로 시료를 보관하는 두 곳의 광도를 측정하였다. 보관 24 시간 후 잎을 아세트니트릴 수용액으로 세척한 다음 침투율을 조사하였다. 햇빛에 의해 dimethomorph의 두 이성질체가 어떻게 상호 변환되는지 조사하기 위해서 dimethomorph 원제를 250 mg/L 함유하는 아세톤 수용액과 수화제 현탁액을 각각 조제하고 각 8 개의 샐레에 100 μ L씩 점적하였다. 각 처리별 4 개의 시료는 암소에 두었고, 나머지 시료는 온실에 두었다가 24 시간 후에 아세트니트릴 수용액(30%, v/v) 15 mL로 세척한 다음 HPLC로 각 isomer의 비율을 조사하였다.

식물 요인 평가

오이 잎 왁스량. 오이 2 엽이 전개되어 자라기 시작할 때 유묘의 절반을 70% 차광망으로 햇빛을 가려주어 잎 표면의 왁스층이 얇게 자라게 하였다. 이러한 차광 조건과 정상 조건에서 동시에 재배한 오이를 두 무리로 나누고 이중 한 무리는 dimethomorph-계면활성제-아세톤 수용액의 오이 엽면 침투성 측정에 사용하였고, 나머지 한 무리는 오이 잎의 왁스량 측정에 사용하였다. 오이 잎의 단위면적당 왁스량을 측정하기 위하여 오이의 엽맥을 피하여 지름 4.26 mm의 엽편을 만들었다. 비이커에 분별 증류한 chloroform을 40 mL 넣고 엽편을 담근 후 30 초 동안 초음파 추출하였다. 미리 무게를 달아놓은 알루미늄 호일 컵에 내용물을 따라내고, 5 mL의 chloroform으로 엽편이 담겨있는 비이커를 씻어 알루미늄 호일 컵에 넣기를 2 회 반복하였다. Hume hood에서 밤새 휘발시켜 chloroform을 제거한 후 무게를 단 다음 단위 면적당 왁스량을 산출하였다.

오이 품종. 백미백다다기 오이와 평강내병삼척 오이[동부한농종묘(주)제품]를 동일한 조건에서 동시에 재배한 다음 dimethomorph-계면활성제-아세톤 수용액의 오이 엽면 침투성을 측정하였다.

모든 실험은 4 내지 5 반복을 두어 수행하였으며, 실험 결

과는 평균치와 함께 표준편차로 표시하였다. 또한 SigmaPlot 8.0의 회귀계산 기능을 이용하여 최소자승법에 의한 직선회귀계수를 구하고 유의성을 평가하였다.

결과 및 고찰

본 연구에서 dimethomorph의 침투성을 증진시키기 위해서 사용된 계면활성제는 polyoxyethylene을 친수기로 가지면서 친유기로 dodecanol(혹은 lauryl alcohol, LE), hexadecanol(혹은 cetyl alcohol, CE), octadecanol(혹은 stearyl alcohol, SE) 및 octadecenyl alcohol(혹은 oleyl alcohol, OE) 등 각기 다른 지방족 알콜이 에테르 결합되어 있는 fatty alcohol ethoxylate(FAE) 중 예비실험에서 침투성 증진 효과가 큰 것들이었다(표 1). 이 계면활성제들은 모두 분자량과 HLB(분자 내 친수기와 친유기의 비율)가 다르고, 이로 인하여 수용액 중에서 농약의 가용화 능력, 잎 표면에서 수분 보유력 및 잎 표면의 왁스층 침투속도 등 많은 성질들이 다를 수 있으므로 dimethomorph의 오이 엽면 침투과정에서 영향을 미칠 수 있는 환경 요인에 대하여 서로 다른 반응을 보일 것으로 예측되었다.

실험에 사용한 오이는 생리 대사를 크게 교란시키지 않기 위해서 포트에 심겨진 그대로 사용하는 동시에 정밀한 실험 결과를 얻기 위해서 각 처리당 4 내지 5 개의 반복을 두었으므로 넓은 면적의 향온 항습 시설이 필요하였다. 따라서 온도가 설정치 상하 0.5°C의 범위 내에서 조절되면서 제습기가 설치되어 있는 향온실 내에 가로, 세로 및 높이가 모두 2 m인 비닐상자를 설치하고 향온실의 온도를 조절함으로써 비닐상자 내의 온도를 간접적으로 조절하였다. 비닐상자 안에는 습도를 임의로 설정할 수 있는 가습기와 소형 선풍기를 설치함으로써 상대습도를 높게 조절하였으며, 실험 기간 동안 향온실과 비닐상자 내의 온습도를 연속적으로 측정 기록하였다. 그 결과 비닐상자의 내부는 높은 습도로 인하여 항상 향온실의 온도보다 약간 낮아서 온도의 영향을 시험할 때 20, 25 및 30°C로 설정된 온도가 18.0±0.5, 21.7±0.5 및 26.5±0.5°C로 나타났으며, 습도의 변화 폭은 다소 크게 나타났다.

각기 다른 상대습도가 dimethomorph의 오이 엽면 침투율에 미치는 영향을 측정할 때 향온실은 상대습도 40%로 설정된 제습기로 제습하였으나 실제 습도는 50% 내지 60%를 나타내었으며, 습도 변화 폭은 외부의 기상에 약간 영향을 받는 것으로 나타났다. 공기 중의 상대습도가 90% 이상일 때 포트에 심겨진 오이의 엽육조직이 물러지는 현상이 종종 관찰되었으며 상대습도가 80% 내외일 때는 거의 나타나지 않았다. 따라서 비닐상자 내부의 가습기는 상대습도 80%로 설정하였지만 습도 변화 폭은 향온실의 습도 변화에 영향을 받는 것으로 나타났다.

온도의 영향

동일한 품종의 오이라고 하여도 dimethomorph의 오이 엽면 침투성은 오이의 생육조건에 따라 크게 달라질 수 있으므로 같은 생육환경에서 동시에 재배한 오이 시료를 온도 영향 평가 실험에 사용하였다. 또한 하나의 항습실에서 연속적으로 3 개의 온도 조건을 시험하는 동안 오이 시료의 생육상태 변화를 최소화하기 위해서 약제처리 후 오이 시료의 보관시간을 11시간으로 단축하였다.

Dimethomorph-계면활성제-아세톤 수용액을 오이 잎에 분무하고 상대습도는 유사하면서 각각 다른 온도에 11 시간 동안 보관하였을 때 농약의 침투율은 LE-5<OE-7<CE-12=SE-14의 순으로 증가하였다(그림 1). 온도가 높을수록 농약의 침투율은 크게 증가한 반면에 계면활성제의 침투성 증진 효과 순위는 변함이 없었다. 온도가 18°C에서 27°C로 9°C 높아졌을 때 침투율이 LE-5 4.0 배, CE-12 2.6 배, SE-14 2.3 배 및 OE-7 2.3 배 증가하여 평균 2.8 배 증가하였다. 이는 온도가 10°C 변화할 때 계면활성제-아세톤 수용액에 녹여 처리한 dimethomorph는 오이 잎에서 침투율이 3.1 배 증가할 수 있다는 것을 의미한다. 이는 온도가 15°C에서 25°C까지 변화할 때 fenarimol과 flusilazol의 침투율이 각각 2.3 배와 3.1 배 증가한 O'Leary 등(O'Leary와 Jones, 1987)의 연구와 유사한 결과이다. 따라서 오이 잎에 대해 침투성이 거의 없는 dimethomorph(Yu, 2001)가 fatty alcohol ethoxylate에 의해 침투성이 증진될 때 종합적인 온도 효과는 침투성이 우수

Table 1. Materials tested with aqueous formulation of dimethomorph

Chemicals	Code	Mean molar EO content
Polyoxyethylene monododecyl ether	LE	5, 20
Polyoxyethylene monohexadecyl ether	CE	12
Polyoxyethylene mono-octadecyl ether	SE	14
Polyoxyethylene mono-9-octadecenyl ether	OE	6, 7

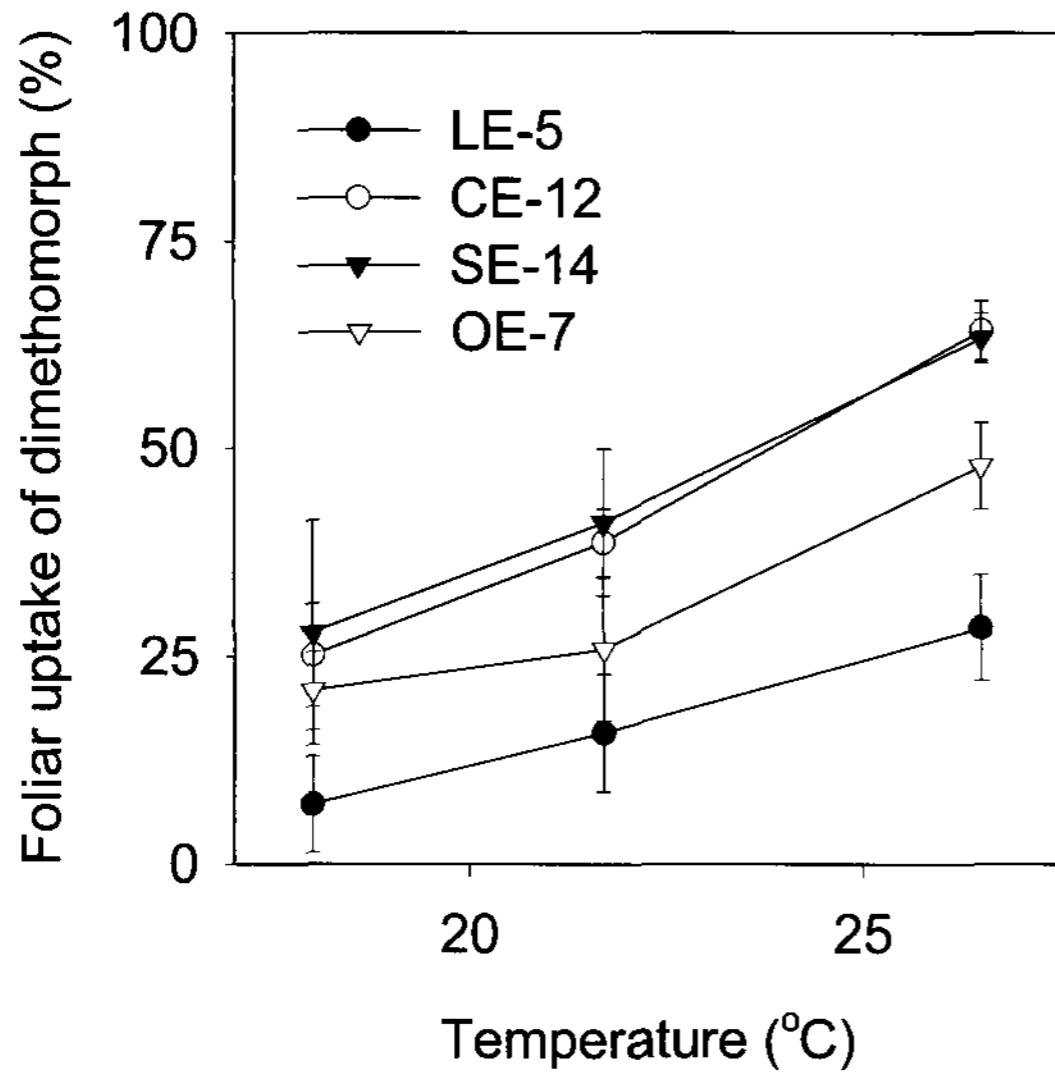


Fig. 1. Effect of temperature on foliar uptake of dimethomorph into cucumber plant 11 h after spraying of aqueous acetone solution containing 250 mgAI/L, surfactant 250 mg/L, and acetone 20%. Temperatures and relative humidities were as follows; 18.0±0.5°C/RH 78-85%, 21.7±0.5°C/RH 71-83%, and 26.5±0.5°C/RH 76-86%.

한 fenarimol 혹은 flusilazol과 같은 농약의 온도 효과와 유사하다고 말할 수 있다. 온도가 낮을 때는 친유기가 더 큰 다른 세 가지의 계면활성제에 비해 LE-5의 dimethomorph 침투성 증진 효과가 매우 작았지만, 온도가 높아짐에 따라 침투성 증진 효과가 급속하게 증가하는 모습을 보여 주었다.

습도 효과

농약을 분무 살포한 후 오이의 보관 온도를 일정하게 유지하고 습도를 변화시켰을 때 dimethomorph의 침투율은 분무 용액 중 유효성분의 상태와 첨가한 계면활성제의 종류에 따라 습도 효과가 다르게 나타났다(그림 2). 먼저 dimethomorph-계면활성제-아세톤 수용액으로 처리한 경우(그림 2A) 침투성 증진 물질로 LE-5와 OE-7을 각각 사용한 제제의 침투율이 습도에 따라 크게 변화한 반면에 CE-12와 SE-14를 첨가한 제제는 큰 차이를 보이지 않았다. 그러나 수화제 현탁액에 동일한 종류의 침투성 증진 물질을 첨가한 경우(그림 2B) 전체적으로 침투율이 습도에 영향을 덜 받는 것으로 나타났다. Dimethomorph를 아세톤 수용액에 녹여 살포하는 경우 아세톤이 휘발하고 유효성분이 분무액적에 과포화 상태로 남게 되었을 때 농약이 잎 내부로 침투되는 속도는 액적 내에 함유되어 있는 계면활성제의 흡습 작용에 의한 수분 보전력이 클수록 더 크게 유지될 가능성이 높다(Holloway와 Stock, 1990; Kirkwood, 1991). 다른 두 가지의 계면활성제에 비해 LE-5

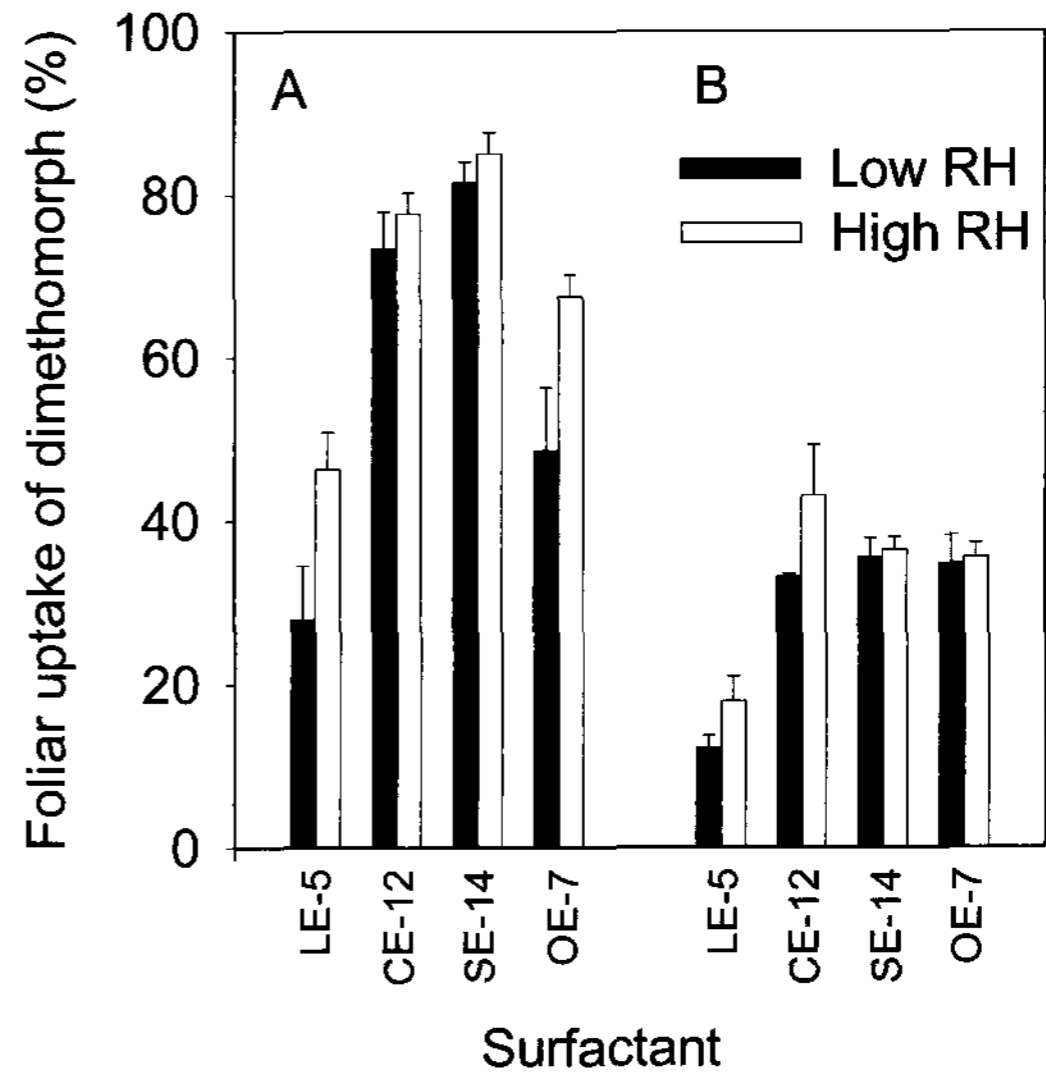


Fig. 2. Effect of relative humidity of growth chamber and surfactant on foliar uptake of dimethomorph into cucumber plant A) 48 h after spraying of aqueous acetone solution containing 250 mgAI/L, surfactant 500 mg/L, and acetone 20% (Temp. 24-25°C, RH 51-60% and 80-85%), B) 24 h after spraying of aqueous WP suspension containing 62.5 mgAI/L, surfactant 500 mg/L (Temp. 24-25°C, RH 58-59% and 78-80%).

와 OE-7은 친수기 polyoxyethylene 사슬의 길이가 작아서 상대적으로 흡습작용에 의한 수분 보전력이 작기 때문에 건조한 조건에서 침투성 증진 효과가 떨어지는 것으로 추정된다. 수화제 현탁액 중에 녹아있는 유효성분은 아세톤 수용액보다 4 배나 적고 수분 증발에 의한 유효성분 농축현상 또한 현저하게 낮으므로 습도 변화에 의한 침투율 차이가 크게 나타나지 않은 것으로 추정되었다.

햇빛의 영향

농약의 엽면 침투율 측정에서 분자량이 697로 매우 크고 중성 수용액 중에서 음이온으로 해리됨으로써 친수성이 극대화되어 잎 표면의 왁스층을 투과하기 매우 어려운 Congo Red를 internal standard로 사용하는 Congo Red method는 Congo Red의 용이한 광분해성으로 인하여 모두 햇빛이 차단된 암소에서 수행되었다. 그러나 dimethomorph의 오이 엽면 침투성에 미치는 햇빛의 영향을 조사하기 위해서는 광분해성 물질인 Congo Red를 사용할 수 없으므로 dimethomorph와 침투성 증진용 계면활성제를 녹인 아세톤 수용액 100 µL를 잎 표면에 점적하고 24 시간 동안 햇빛에 노출시킨 후 아세토니트릴 수용액으로 씻어 회수하는 방법을 사용하였다.

잎에 농약이 분무된 상태에서 차광된 온실 조건에서 두었던 시험구보다 햇빛을 모두 받은 시험구의 침투율이 높게 나

타났으며, 이러한 일광효과는 ethylene oxide의 부가중합도가 작은 LE-5보다 부가중합도가 더 큰 LE-20이 첨가되었을 때 더욱 현저하였다(그림 3). 이러한 dimethomorph의 오이 엽면 침투성에 있어서 일광효과는 먼저 O'Leary 등(O'Leary와 Jones, 1987)의 연구에서 사과 잎의 표면과 이면에 대한 fenarimol의 침투율이 모두 광조건 하에서 약간 더 높았지만, flusilazol의 경우에는 그 효과가 뚜렷하지 않았던 것과 비교된다. 일광 하에서 침투성 증진용 계면활성제에 의해 dimethomorph의 엽면 침투성이 차광구보다 증가한 데에는 일광을 받은 잎 표면의 국부적인 온도 상승에 의한 침투성 증가를 먼저 예상할 수 있다. 또한 이와 함께 dimethomorph를 구성하고 있는 두 개의 이성질체의 서로 다른 침투성과 햇빛에 의한 상호 변환을 원인으로 추정할 수 있다.

Dimethomorph는 두 개의 이성질체로 구성되어 있으며, 이 이성질체들은 서로 다른 옥타놀/물간의 분배계수(K_{ow} ,

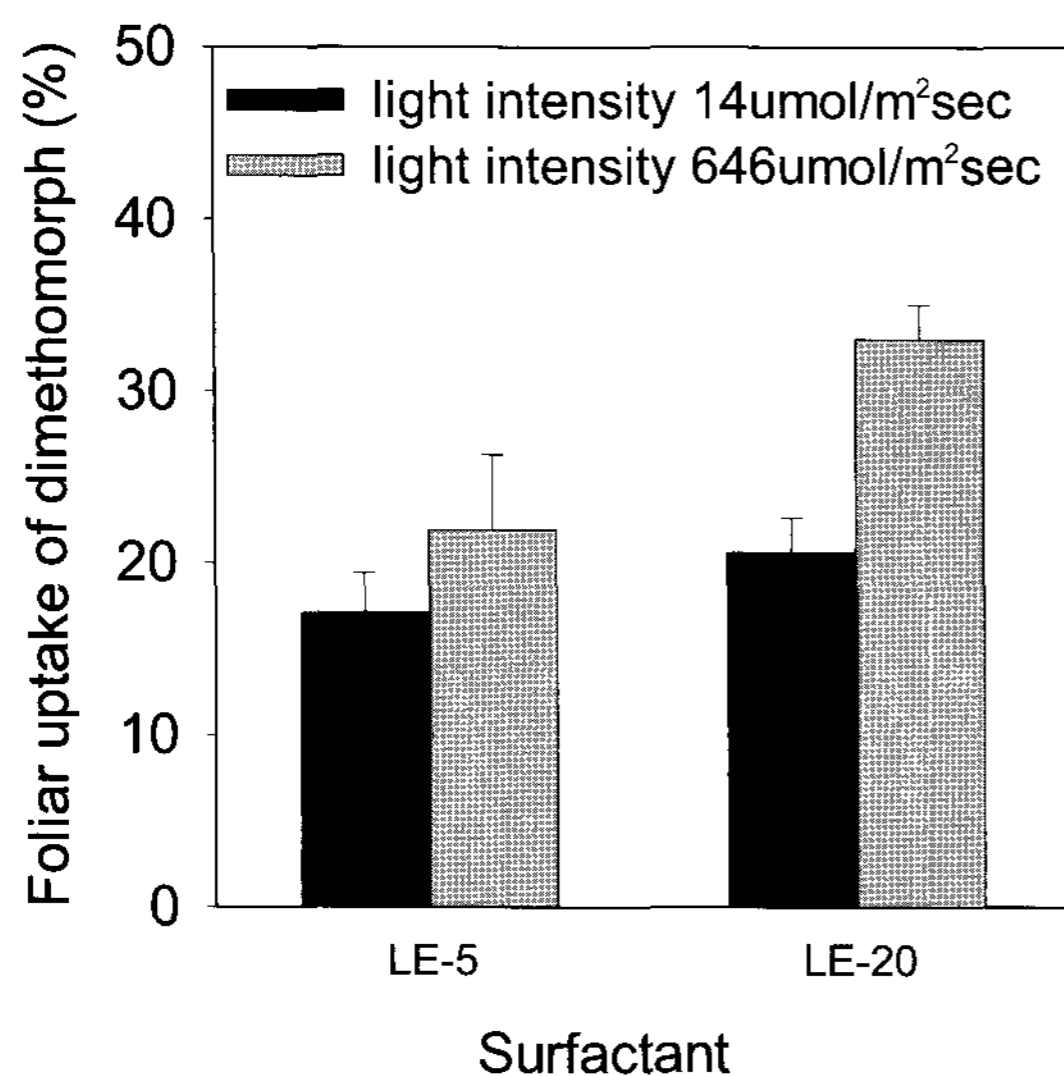


Fig. 3. Influence of light intensity on foliar uptake of dimethomorph into cucumber plant 24 h after spraying of aqueous acetone solution containing 250 mgAI/L, surfactant 500 mg/L, and acetone 20%.

E-isomer: 2.63, *Z*-isomer: 2.73)를 가진다(Tomlin, 2000). 아직 일반화할 수는 없지만 이 분배계수는 자주 침투성과 정의 상관관계를 보이는 하나의 이화학적 성질이므로(Stock와 Holloway, 1993) dimethomorph의 2 개의 이성질체 중 *Z*-isomer의 오이 엽면 침투성이 약간 더 높을 것으로 추정된다. Dimethomorph-아세트 수용액 혹은 현탁액을 유리판에 점적한 후 24 시간 동안 암소와 온실에 두었다가 아세트 니트릴 수용액(30%, v/v)으로 씻어내어 HPLC로 분석하고 dimethomorph의 두 이성질체 피크 면적 백분율비(*E/Z*)를 조사한 실험에서 수화제 현탁액 처리구는 햇빛에 의해 *E*-isomer의 비율이 소폭 증가하였지만(40.8/59.2→47.9/52.1), 이와는 반대로 아세트 수용액 처리구는 41.1/58.9에서 27.5/72.5로 *Z*-isomer 비율이 크게 증가하였다(표 2). 이는 햇빛을 받아 *E*-isomer가 오이 잎에 보다 침투되기 용이할 것으로 추정되는 *Z*-isomer로 변환됨으로써 침투율이 증가할 가능성을 제시한다. 특히 dimethomorph의 두 isomer 중 *Z*-isomer만이 병방제 효과가 있다는 사실(Tomlin, 2000)을 감안하면 이러한 현상에 대한 연구가 약효가 획기적으로 증진된 제제의 개발에 일조할 수도 있을 것으로 기대된다.

오이 잎 왁스량

정상적인 광조건에서 재배한 오이 잎의 왁스량은 $28.3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 이었지만, 차광 상태(70%)에서 재배한 오이 잎은 $20.0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 으로 왁스량이 1/3 정도 감소하였다(표 3). 이에 반하여 차광 상태에서 재배한 오이 잎에서는 정상 상태에서 자란 오이 잎에서보다 dimethomorph의 침투율이 증가하는 것으로 나타났다(그림 4). 특히 50% 내외의 침투성 증진 효과를 보인 계면활성제 첨가 농도인 250 mg/L와 375 mg/L에서의 침투율을 평균하여 비교해 보았을 때 정상 상태에서 재배한 오이 잎에 대한 침투율은 차광하여 재배한 오이 잎에 대한 침투율의 70.7%로 왁스량에 반비례하였다. 이는 물질의 확산 속도가 확산 거리에 반비례한다는 Fick의 제1 법칙에 잘

Table 2. Effect of sunlight on the isomer composition of dimethomorph deposit on glass plate 24 h after dropwise applications (100 μL) of aqueous acetone solution and aqueous WP suspension, respectively

Formulation of dimethomorph	Peak area of isomeric dimethomorph ^{a)} , AU (%)			
	At the dark room		Under the sunlight	
	<i>E</i> -Isomer	<i>Z</i> -Isomer	<i>E</i> -Isomer	<i>Z</i> -Isomer
Aqueous WP suspension	39,090±3,369 (40.8)	55,692±4,694 (59.2)	53,847±2,972 (47.9)	58,485±1,309 (52.1)
Aqueous acetone solution	51,596±570 (41.1)	78,337±559 (58.9)	33,701±1,596 (27.5)	91,321±1,462 (72.5)

^{a)} Results of HPLC analysis

Table 3. Wax deposit on leaf surface of cucumber grown up under different light conditions

Light condition	Surface wax ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)		
	Replications		Average
Normal	27.1, 33.5, 26.8, 28.5, 25.7	28.3 \pm 3.1	
Shaded (70%)	20.1, 22.9, 21.5, 17.6, 18.0	20.0 \pm 2.3	

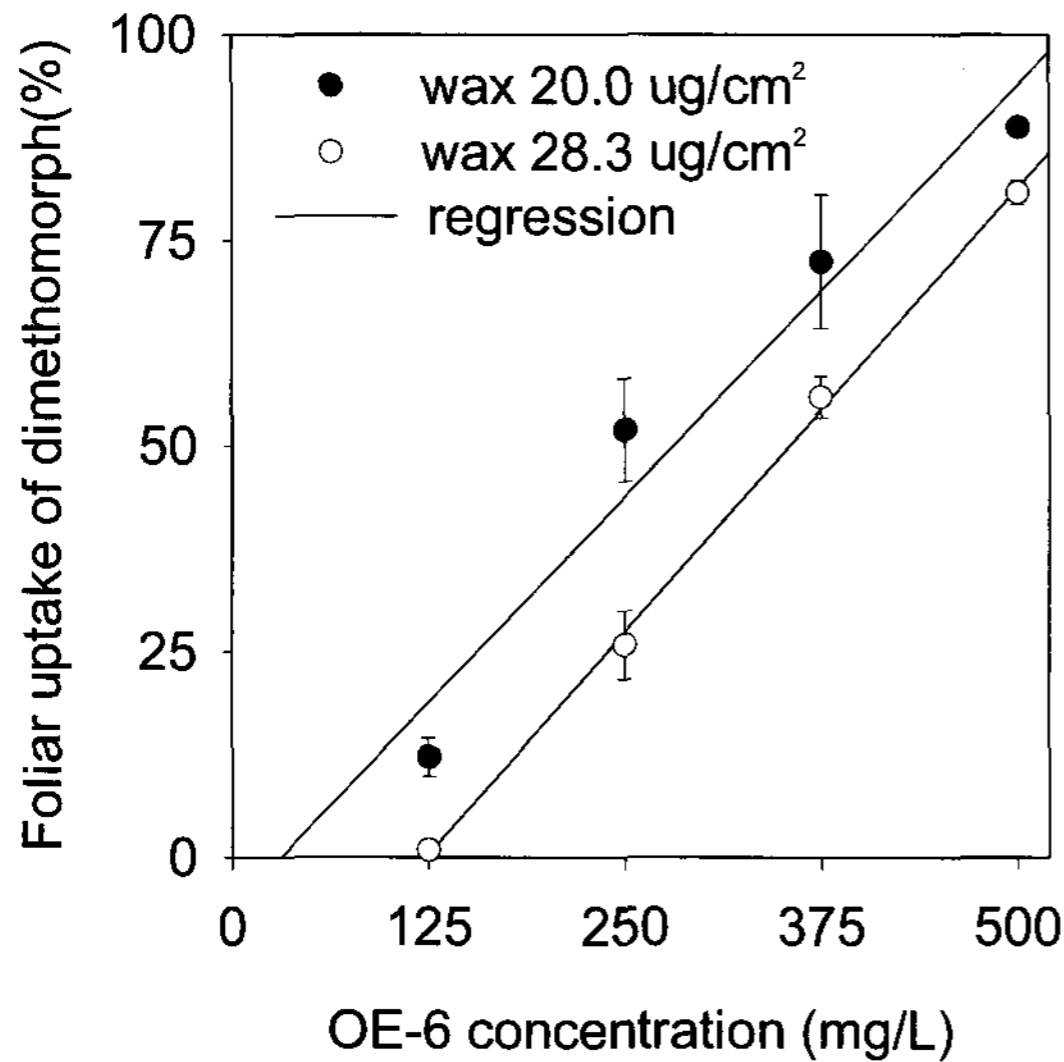


Fig. 4. Influence of epicuticular wax deposit on foliar uptake of dimethomorph into cucumber plant 48 h after spraying of aqueous acetone solution containing 250 mgAI/L, OE-6 125-500 mg/L, and acetone 20% (Temp. 21-22°C, RH 85-95%).

부합되는 결과로, 동일한 식물에서 농약의 엽면 침투율은 잎의 단위 면적당 왁스량에 반비례한다는 것을 확인할 수 있었다.

오이 품종

현재 농가에서 재배하고 있는 품종은 지방에 따라 조금씩 다르지만 대부분 비닐하우스에서 재배하고 있다는 공통점이 있다. 본 연구에서는 다른 오이 품종의 하나로써 잎의 모양이 다소 둥글고 종자 봉지에 내병성이라고 기재되어 있는 평강내병삼척 오이를 백미백다다기 오이와 동일한 조건에서 재배하고, 침투성 증진 물질에 의한 dimethomorph의 엽면 침투율을 측정하였다. 그 결과 평강내병삼척 오이에 대한 dimethomorph의 엽면 침투율은 백미백다다기 오이보다 약간 작았고, 첨가한 4 종류의 침투성 증진용 계면활성제에 의해 모두 유사한 비율로 침투성 증진 효과가 작게 나타났다(그림 5). 보다 많은 품종을 대상으로 이와 같은 연구를 수행해야 보다 구체적으로 품종간 차이를 알 수 있겠지만, Duncan's multiple range test로 통계 검정한 결과, 시험한 두 품종의 오이는 dimethomorph

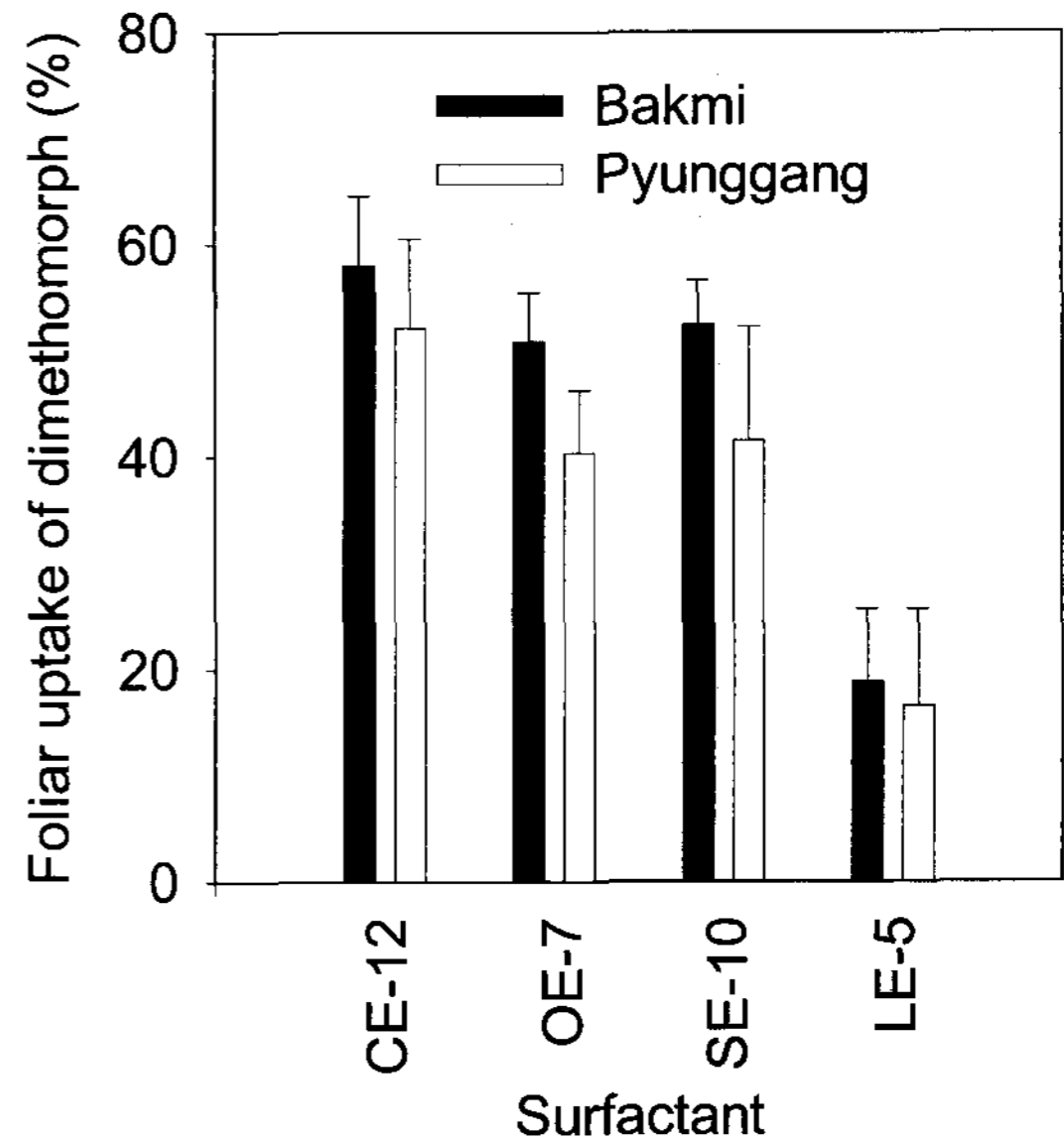


Fig. 5. Foliar uptake of dimethomorph into cucumber plant depending on the cultivar of cucumber 48 h after spraying of aqueous acetone solution containing 250 mgAI/L, surfactant 500 mg/L, and acetone 20% (Temp.21-26°C, RH 62-82%).

의 침투성 증진에 효율적인 계면활성제의 선발 및 적용에는 유의성 있는 차이를 보이지 않는 것으로 나타났다.

이상의 연구 결과에 의하면 dimethomorph가 여러 가지 침투성 증진용 계면활성제에 의해 오이 잎에 대한 침투성이 증진될 때 환경 요인과 식물 요인에 따라 그 크기가 다소 다르게 나타났다. Dimethomorph를 아세톤 수용액으로 분무한 후 온도가 10°C 변화할 때 침투성 증진용 계면활성제의 종류와 크게 관계없이 침투성은 약 3.1 배 증진되었다. 오이 잎의 왁스량에 반비례하여 dimethomorph의 침투율이 증가하였으며, 약제 처리 후 채광은 dimethomorph의 침투성을 증진하는 효과를 보였다. 시험한 두 품종의 오이 중 평강내병삼척 오이에 대한 dimethomorph의 침투성이 백미백다다기 오이보다 약간 작게 나타났을 뿐 첨가한 계면활성제에 따른 반응은 유사하였다. 약제 처리 후 습도가 높아지면 모든 dimethomorph 제제의 침투성이 약간 증가하였지만, polyoxyethylene의 길이가 짧은 비이온성 계면활성제를 함유하는 아세톤 수용액의 침투성은 습도 변화에 더 큰 영향을 받았다.

이와 같은 요인들을 고려하면 dimethomorph 제제가 오이 잎에 대해 일정한 침투성을 나타내기 위해서 CE-12나 SE-14와 같은 polyoxyethylene의 길이가 긴 계면활성제를 함유하는 수화제로 제제하는 것이 합리적이며, 이러한 제제를 사용할 경우 시설 내의 온도를 너무 높거나 낮지 않게 유지하여야 할 것이다. 온도가 낮을 경우 오전에 약제를 처리하여 채광을 이용하여 침투율을 높이고, 온도가 높을 경우에는 강한 햇빛

을 피할 수 있는 시간대에 약제를 처리하는 것이 보다 더 안전할 것이다. 내병성이나 농약의 침투성을 고려할 때 오이 잎의 왁스량이 크게 줄지 않도록 채광에 유의하여 오이를 재배해야 할 것이다.

>> 인 / 용 / 문 / 헌

- Baker, E. A. (1980) Effect of cuticular components on foliar penetration. *Pestic. Sci.* 11:367~370.
- Bauer, H. and J. Schonherr (1992) Determination of mobilities of organic compounds in plant cuticles and correlation with molar volumes. *Pestic. Sci.* 35:1~11.
- Cho, K. Y., J. H. Yu, H. K. Lim, G. J. Choi and J. H. Kim (1999) Composition and Method for Measuring the Foliar Uptake of Agrochemicals. Patent KR-0314600.
- Grayson, B. T., J. D. Webb, D. M. Batten and D. Edwards (1996a) 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 (1996b) 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.
- Grayson, B. T., D. M. Batten and D. Walter, (1996c) Adjuvant effects on the therapeutic control of potato late blight by dimethomorph wettable powder formulations. *Pestic. Sci.* 46:355~359.
- Holloway, P. J. and D. Stock (1990) In *Industrial Applications of Surfactants II* (ed. D. R. Karsa), Special Publication No. 77, Royal Society of Chemistry, Cambridge, pp. 303~337.
- Kerler, F. and J. Schonherr (1988) 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* (ed. R. C. Kirkwood), Plenum Press, New York, pp. 219~243.
- O'Leary, A. L. and A. L. Jones (1987) Factors influencing the uptake of fenarimol and flusilazol by apple leaves. *Phytopathology* 77:1564.
- Schonherr, 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.
- 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.
- Stevens, P. J. G. and M. J. Bukovac (1987) Studies on octylphenoxy surfactants. Part 2: Effects on foliar uptake and translocation. *Pestic. Sci.* 20:37~52.
- 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.
- Tomlin, C. D. S. (2000) In 'The Pesticide Manual' Twelfth Ed., British Crop Protection Council, Surrey, UK.
- Yu, J. H., G. J. Choi, H. K. Lim, J. H. Kim and K. Y. Cho (2001) Influence of surfactants on foliar uptake of dimethomorph into cucumber plant and fungicidal activity against cucumber downy mildew. *J. Korean Soc. Agric. Chem. Biotechnol.* 44:109~115.
- Yu, J. H., K. Y. Cho and J. H. Kim (2000) Review of the study on the surfactant-induced foliar uptake of pesticide. *The Korean journal of Pesticide Science* 6:16~24.

Fatty Alcohol Ethoxylate에 의해 유도되는 Dimethomorph의 오이 엽면 침투성 영향 인자

유주현*

한국화학연구원 바이오정밀화학연구센터

요 약 침투성 증진을 목적으로 계면활성제가 첨가된 dimethomorph 제제를 살포하였을 때 오이 엽면 침투성에 영향을 미칠 수 있는 요인들을 조사하고 비교 평가함으로써 실용적인 견지에서 각 요인을 고려한 dimethomorph의 제제와 이의 사용 방법을 제시하고자 하였다. 시험한 모든 환경요인과 식물요인 중 dimethomorph의 침투성에 가장 크게 영향을 미치는 요인은 약제를 살포한 후의 온도와, 오이 재배시 채광량과 습도 등의 인자를 반영하는 오이 잎의 왁스량이었다. 약제 살포 후 채광이 양호한 경우 침투성이 증가하였으며, 수화제나 친수기 polyoxyethylene의 길이가 긴 비이온성 계면활성제를 함유하는 아세톤 수용액과 같은 가용화 제제가 습도 변화에 안전하였다. 오이 품종에 따른 dimethomorph의 엽면 침투성 변화는 그리 크지 않았다. 이와 같은 연구 결과를 고려할 때 침투성이 증진된 dimethomorph 제제는 polyoxyethylene의 길이가 긴 비이온성 계면활성제를 함유하는 수화제가 가장 적합하였다. 또한 이러한 제제는 살포 후 온도를 적당하게 유지하고, 너무 강한 햇빛을 피하게 하는 것이 합리적인 사용방법이 될 수 있을 것이다.

색인어 dimethomorph, 오이, 계면활성제, 엽면 침투성, 환경요인, 식물요인
