

고추잎 표면에서 5종 살균제의 내구성

최윤경¹ · 유주현^{2*} · 전재철³

¹(주)서울의약연구소, ²한국화학연구원, ³전북대학교

Rainfastness of 5 Fungicides on the Leaf Surface of Hot Pepper

Yun-Kyong Choi¹, Ju-Hyun Yu^{2*}, and Jae-Chul Chun³

¹Seoul Pharma Laboratories, Inc., Seoul, 153-802, Korea

²Chemical Biotechnology Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

³Department of Agricultural Chemistry Graduate School, Jeonbuk National University, Jeonju 561-861, Korea

Received July 28, 2009; Accepted September 22, 2009

In order to elucidate the relationship between the rainfastness of fungicides and their water solubilities, the fungicide residues on the leaf surface of hot pepper was assessed and compared after the drop-wise applications of fungicide solutions on leaf surface followed by artificial raining. As the raining was progressed after application of aqueous acetone solution of fungicides, the residue levels of fungicides were drop rapid at the early stage of raining, but the decreasing rates of residue level were slowed down thereafter. The initial rainfastness was reversely proportional to the water solubilities of the fungicides. Whole amount of dimethomorph residue, which water solubility is 18 mg/L, was washed off by 2.5 mm of raining. Although WP formulations of fungicides showed remarkable decreases of rainfastness compared to the aqueous acetone formulations, the fungicides having low water solubility showed better rainfastness. Chlorothalonil and mepanipyrim suspension concentrates was better in rainfastness than their WP formulation, and the rainfastness of mepanipyrim suspension was reversely proportional to the median diameter of suspension particles in the range of 1 to 4 μ m. In brief, the rainfastness of 5 fungicides tested on the pepper leaf was, in the early stage of raining, closely related to water solubility. But, as the raining is progressed, the effect of the unknown factor, which is related with the particle size of fungicides, becomes serious.

Key words: artificial raining, fungicide, hot pepper, particle size, rainfastness, water solubility

서 론

농약은 병해충 등 방제대상에 부착되어 직접적인 방제효과를 나타내지만, 작물 표면에 부착된 후 여러 가지 환경요인에 의해 소실되기까지 간접적인 방제효과(잔효성)를 나타내기도 한다. 식물체 지상부에 부착된 농약은 강우, 이슬, 바람, 햇빛 및 미생물 등의 요인에 의해 소실되며, 그러한 소실 정도는 농약의 특성과 그 지역의 기후 특성에 따라 다르다. 사막지역을 제외한 대부분의 지역에서는 강우가 농약의 잔효성을 좌우하는 가장 중요한 환경인자이다.

농약의 내구성(pesticide rainfastness)이란 식물체 지상부에 분무 처리된 농약이 빗물에 의해 씻겨 내려가지 않고 견디는 성질을 말한다. 농약의 내구성을 증진시키는 방안으로 농약의 식물체 내 침투성을 증진하여 유실될 위험을 줄일 수 있는 침투성 증진제의 사용[Jansen, 1973; Rogenbuck 등, 1990; Leung 등, 1993; Leung 등, 1994; Kwon 등, 1995; Sun 등, 1996; Fagerness 등, 1998; Miller 등, 1998; Bariuan 등, 1999; Feng, 2000; Reddy, 2000], 혹은 분무처리에 의해 얇은 피막을 형성하여 농약의 유실을 방지하는 내구성 증진물질의 혼합처리[Manthey 등, 1992; Sundaram 등, 1994] 등 많은 연구가 있지만, 콩과식물에 carbaryl을 처리한 후 강우 강도와 양에 따른 내구성을 조사하였을 때 강우량이 강우 강도보다도 더 큰 영향을 끼쳤다고 보고한 Willis 등[1996]과 같이 농약의 내구성을 환경 요인이나 농약 유효성분의 이화학적 특성과 관련하여 연구한 보문은 매우 드물다.

따라서 본 연구에서는 농약의 내구성과 수용해도와의 관계를 구명하기 위하여 인공강우를 이용하여 고추잎 표면에서 수용해

*Corresponding author

Phone: +82-42-860-7438; Fax: +82-42-861-4913

E-mail: jhyu@kricr.re.kr

Abbreviations: ai, active ingredient

도가 각기 다른 농약의 내구성을 측정하고 상호 비교하였다.

재료 및 방법

공시재료. 살균제로 디치 수화제(ai 75%), 다코닐 수화제(ai 75%), 다코닐 에이스 액상수화제(ai 53%), 메파 수화제(ai 50%) 및 팜파르 액상수화제(ai 40%)는 (주)경농 제품(서울, 한국)을, 후론사이드 수화제(ai 50%)는 동부하이텍(서울, 한국), 포름 수화제(ai 25%)는 (주)동방아그로 제품(서울, 한국)을 시중에서 구입하여 사용하였으며, dithianon(순도 94%), chlorothalonil(순도 97.9%), mepanipyrim(순도 98.9%) 원제는 (주)경농 중앙연구소(경주, 한국), fluazinam(순도 92%) 원제는 동부하이텍 농생명연구소(대전, 한국), dimethomorph 원제(순도 98.1%)는 (주)동방아그로로 기술연구소(부여, 한국)부터 분양받은 것을 사용하였다(Table 1).

고추 재배. 고추 종자(향촌, 동부하이텍 제품, 서울, 한국)를 부농상토 5호((주)부농 제품, 경주, 한국)에 파종하여 1엽기까지 재배한 후 1주씩 종이컵에 이식하여 5엽기까지 재배하였다. 유묘를 부농상토 5호가 담겨 있는 1회용 수지컵(내경 80 mm, 높이 80 mm)에 옮겨 심고, 온실조건(온도 20~40°C, 자연광과 자연습도, 수돗물 분무 관수)에서 1차 분지할 때까지 재배 후 분지한 가지를 제거하고 바로 아래의 잎 2장을 포트에 심겨진 채로 식물시료로 사용하였다.

농약 현탁액의 조제. 농약 원제를 아세톤에 녹이고 증류수를 가하여 유효성분 농도는 200 mg/L로 모두 동일하면서 아세톤 함량이 30, 40, 50, 60 및 70%(v/v)인 농약 용액을 각각 조제하였다. 상온에서 4시간 동안 보관한 후 침전 유무를 조사하였다. 침전이 생기지 않은 시료 중 아세톤 함량이 가장 적은 농약 용액을 선발하여 내구성 시험에 사용하였다. 농약 수화제는 증류수에 희석하여 현탁액을 조제한 후 시험에 사용하였다.

유리판에 점적처리된 농약의 경시적 소실량 측정. 유리판(10 cm×10 cm×1 mm)에 농약 희석액(200 mg/L) 100 µL를 점적처리하였다. 점적처리 직후와 24시간 후에 petri dish(152 mm i.d.)에 유리판을 넣고 acetonitrile 수용액(70%, v/v) 10 mL를 넣은 다음 뚜껑을 덮고 60회/분의 속도로 1분간 좌우로 진탕하여 세척하였다. 세척액의 유효성분 농도를 HPLC로 측정한 다음 점적 직후와 24시간 후의 농도를 비교하였다.

고추잎에 대한 농약 용액의 점적 및 고추 시료의 보관. 농약 용액 혹은 수화제 현탁액 100 µL를 microsyringe로 취하여 고추잎 2장에 고르게 점적하였으며, 이때 점적수는 약 160회/100 µL이었다. 농약이 처리된 고추는 상온 암소에서 1시간 내지 24시간 보관한 후 다음 실험에 사용하였다.

고추 잎 표면 잔류 농약의 세척 조건 시험. Acetonitrile과 증류수를 혼합하여 혼합비율이 각각 3:7 내지 7:3(v/v)인 acetonitrile 수용액을 조제하였다. 이 수용액을 시험관(27 mm i.d.×147 mm L)에 10 mL씩 넣고 고무마개로 막은 다음 고추 잎의 세척용액으로 사용하였다. 농약용액 혹은 수화제 현탁액이 점적 처리된 고추 잎을 30, 40, 50, 60 및 70% acetonitrile 수용액이 담긴 시험관에 넣고 고무마개로 막은 다음 분당 60회의 속도로 2분간 도립 진탕하여 세척하였다. 이와 동시에 농약

희석액의 점적 직후 잎을 따서 70% acetonitrile 수용액으로 세척해서 얻은 세척액을 대조용액으로 사용하였다. 고추 잎 세척액을 HPLC로 분석하여 유효성분 농도를 조사한 다음 유효성분 농도가 대조용액과 같은 acetonitrile 혼합비를 그 농약의 세척용액으로 하였다.

기기 분석. 농약 분석은 흡광 검출기가 장착된 HPLC(Waters 510 pump, Waters 2487 detector, Waters 717 autosampler)를 사용하였으며, HPLC용 컬럼으로는 Nova-pak® C₁₈(3.9×300 mm, Waters)과 XTerra™ C₁₈(4.6×250 mm, Waters)을 사용하였다. 농약의 검출에는 dithianon 330 nm, chlorothalonil 230 nm, fluazinam 347 nm, mepanipyrim 273 nm 및 dimethomorph 243 nm를 사용하였다(Table 2).

인공강우를 이용한 내구성 시험. 온실의 중앙, 지상으로부터 2m의 높이에 수평으로 수압노즐을 설치하였다. 노즐로부터 수평으로 2.5 m 떨어진 지상에 직경 1m의 회전판을 설치하고 분당 20회의 속도로 회전하도록 조정하였다. 수돗물을 600 L 수조에 넣고 항온기를 이용하여 수온을 25°C로 유지하였다.

고추 잎에 농약 용액 혹은 수화제 현탁액을 점적하고 상온에서 건조한 후 인공강우 장치의 회전 원판에 올려놓고 42 mm/h의 강우강도로 인공강우하였다. 강우량이 0, 2.5, 5.0, 10 및 20 mm일 때 시료를 취하여 상온에서 건조하였다. 각 농약에 따라 acetonitrile과 물의 혼합비가 각각 다른 acetonitrile 수용액이 10 mL 담긴 시험관에 고추잎을 넣고 고무마개로 막은 다음 분당 60회의 속도로 2분간 도립 진탕하여 세척하였다. 고추잎 세척액을 HPLC로 분석하여 유효성분 농도를 조사한 다음 인공강우하지 않고 세척하여 얻은 대조용액의 유효성분 함량과 비교하여 잔류율을 산출하였다.

모든 실험은 5반복으로 수행하였으며, 결과는 평균값과 표준오차로 표시하였다. SigmaPlot 2000(SPSS Inc., Chicago, IL)의 최소자승법에 의한 회귀계산 기능을 이용하여 직선회귀식을 산출하고 95% 신뢰범위 내에서 회귀계수를 평가하였다.

입경이 다른 농약 원제의 조제 및 내구성 시험. 원제 입경에 따른 내구성을 조사하기 위해 mepanipyrim 원제를 습식분쇄하였다. 먼저 250 mL 비커에 원제 20 g과 silicon emulsion 0.1 g을 넣고 2% HY-SCG-115 수용액을 가하여 100 g의 원제혼합물을 조제한 후 고르게 혼합하였다. Minimotormill(Eiger Japan, Tokyo, 일본)에 glass bead(직경 2 mm) 30 mL를 넣고 원제혼합물을 주입하였다. Minimotormill을 4,000 rpm으로 작동시키면서 일정시간 간격으로 시료를 소량 채취하여 입도분포(Particle size analyzer, GALAI, Haemek, 이스라엘 제품)와 유효성분 함량을 측정하고 내구성 측정 실험에 사용하였다.

결과 및 고찰

인공강우를 이용한 농약 잔류율 측정 실험 방법의 확립. 본 연구에서는 현재 작물재배에 사용되고 있는 살균제 농약 중에서 수용해도가 서로 다른 5종의 농약을 선발하여 사용하였으며, 각 농약의 이화학적 성은 Table 1과 같았다. 사용한 농약 중 dithianon의 수용해도가 가장 작아서 1 mg/L 이하였으며 dimethomorph가 18 mg/L로 가장 컸다. Fluazinam은 상온에서

Table 1. Physical properties of fungicides used in the study

Pesticide	Physical properties		
	Molecular weight	Water solubility (mg/L)	Vapor pressure (mPa)
Dithianon	296.3	0.14	2.7×10^{-6}
Chlorothalonil	265.9	0.81	0.076
Fluazinam	465.1	1.7	1.5
Mepanipyrim	223.3	3.1	2.3×10^{-2}
Dimethomorph	387.9	18	<i>E</i> -isomer 9.7×10^{-4} , <i>Z</i> -isomer 1.0×10^{-3}

Table 2. Operating parameters of HPLC for fungicide analysis

Parameters	Fungicides				
	Dithianon	Chlorothalonil	Fluazinam	Mepanipyrim	Dimethomorph
Wavelength (nm)	330	230	347	273	243
Mobile phase (v:v) ^{a)}	45 : 55	48 : 52	41 : 59	55 : 45	42 : 58
Flow rate (mL/min)	2.0	1.5	1.5	1.5	1.5
Injection volume (μL)	20	20	20	20	20
Retention time (min)	16.0	11.5	13.0	7.8	8.7, 10.0
Column	Nova-pak [®] C18, 3.9×300 mm, XTerra [™] C18, 4.6×250 mm				
Instruments	Waters 717 Autosampler, Waters 2487 Detector				

^{a)}Mobile phase programming: 80% acetonitrile aqueous solution after retention time of active ingredient.

Table 3. Recovery of fungicide from pepper leaves by washing with aqueous acetonitrile solution after drop-wise application of aqueous acetone solution containing fungicide 200 mg/L

Aqueous acetonitrile (%)	Fungicide recovery (%)				
	Dithianon	Chlorothalonil	Fluazinam	Mepanipyrim	Dimethomorph
30	-	-	-	-	100.3±3.1
40	-	-	98.0±1.3	99.7±2.6	-
50	96.5±3.2	98.1±3.6	99.8±2.8	100.2±2.4	-
60	99.4±1.2	99.0±2.2	100.2±1.4	-	-
70	100.2±1.1	100.1±1.1	-	-	-

증기압이 비교적 커서 경엽처리 후 시간이 지날수록 휘발에 의한 소실량이 증가할 수 있으므로 실제 실험을 통하여 소실량을 확인할 필요가 있었다.

농약 원제를 아세톤에 녹이고 증류수를 첨가하였을 때 상온에서 4시간 이상 유효성분이 석출되지 않고 용액 상태를 유지할 수 있는 농약 수용액의 아세톤 함량은 농약 원제의 수용해도가 낮을수록 높게 나타나서 dithianon과 chlorothalonil은 50%(v/v), fluazinam은 40%, mepanipyrim과 dimethomorph는 30%이었다. 따라서 아세톤을 함유하는 농약 수용액은 이러한 아세톤 비율로 조제하였으며, 수화제 혹은 액상수화제를 함유하는 현탁액은 증류수만으로 조제하였다.

고추 잎 혹은 유리판으로부터 회수한 농약을 정량하기 위해서 확립한 HPLC 분석 조건은 Table 2와 같았으며, 검출 파장은 각 농약의 최대 흡수 파장으로 하였다.

유리판에 점적된 농약 원제 수용액을 70% acetonitrile 수용액으로 세척하여 얻은 농약 용액의 유효성분 농도를 100%로 하고 농약 수용액이 점적처리된 고추 잎을 acetonitrile 수용액으로 세척한 후 HPLC로 유효성분을 정량하여 유리판 세척액과 비교하였을 때 dithianon과 chlorothalonil은 70%, fluazinam은 60%, mepanipyrim은 50% 및 dimethomorph는 30% 이상의 acetonitrile 수용액에 의해 모두 회수된 것으로 나타났으며

로 이후의 실험에서 각각의 세척용매로 사용하였다(Table 3). 반면에 수화제 현탁액을 점적하였을 때는 dithianon, chlorothalonil 및 fluazinam은 40%, mepanipyrim과 dimethomorph는 30% acetonitrile 수용액으로 모두 세척되는 것으로 나타났다(데이터 미제시).

전동펌프에 연결된 한 개의 수압노즐을 온실의 지상 2m 높이에 수평으로 설치함으로써 수평으로 분무된 물방울이 자유낙하하여 회전원반 위로 떨어지도록 고안된 인공강우장치는 회전원반의 동일한 반경 위에 올려놓은 다수의 1회용 플라스틱 컵에 단위시간 동안 받아진 물의 부피를 컵의 입구 면적으로 나눈으로써 인공 강우량을 산출하였을 때 매우 균일한 강우량을 나타내었으며(데이터 미제시), 노즐과 회전원반 사이의 거리를 조절함으로써 강우강도를 자유롭게 설정할 수 있었다.

우리나라는 중부 내륙에서 하절기 장마 기간 중에 1일 강우량이 100 mm를 넘는 일이 2년에 한 번 정도 발생하므로(대한민국 기상청의 2000년부터 2004년까지의 자료 참조) 이를 1일 최대 강우량으로 잠정 설정하였으며, 실험에서는 강우시간을 단축하기 위해 설정치의 10 배인 1,000 mm/일(42 mm/h)로 조절하여 사용하였다.

아세톤 수용액으로 점적처리 된 농약의 내구성. Dithianon과 fluazinam은 고추 잎 점적처리 후 상온에서 보관한 시간에 관

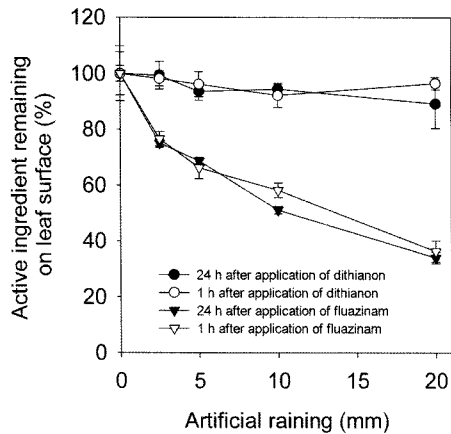


Fig. 1. Influence of time interval between fungicide applications and artificial raining on active ingredient remaining on leaf surface. The fungicides were applied by droplets of aqueous acetone solution containing 200 mg/L of dithianon and fluazinam, respectively.

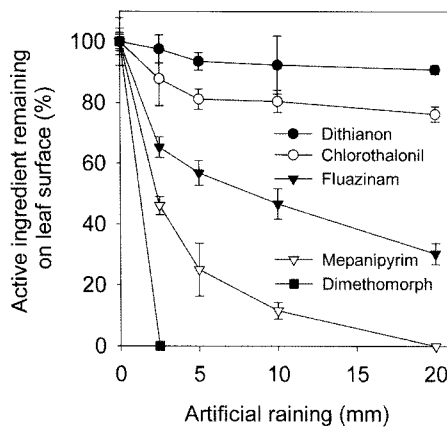


Fig. 2. Rainfastness of fungicides after drop-wise application of aqueous solutions containing technical fungicides 200 mg/L and acetone 30-50%.

계없이 인공강우에 의한 고추 잎 표면 잔류율이 거의 같아서 점적처리 후의 시간 경과에 따른 잎 표면에서의 고정 현상은 볼 수 없었다(Fig. 1). 또한 fluazinam은 고추 잎에 점적처리 된 후 24시간이 경과하여도 1시간이 지난 시료와 거의 같은 잔류율을 보여주어서 휘발에 의한 소실이 실험 결과에 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

아세톤 수용액으로 고추 잎에 점적처리 된 살균제 농약은 인공강우량이 증가함에 따라 고추 잎 표면 잔류율이 초기에는 급속히 감소하다가 시간이 경과할수록 그 감소 속도가 둔화되었다(Fig. 2). 또한 잎 표면 잔류율 감소속도는 농약의 수용해도가 증가할수록 현저하게 빨라서 수용해도가 0.3 mg/L인 dithianon은 20 mm 강우 후 점적처리량의 90.9%가 남아 있었지만, 수용해도가 18 mg/L인 dimethomorph는 2.5 mm의 강우에도 유효성분 모두가 소실된 것으로 나타났다.

각 농약의 고추잎 표면 잔류량과 농약의 수용해도를 함수로 하고 SigmaPlot 8.0을 사용하여 각 인공강우량에서 직선회귀식을 산출하였을 때 95% 신뢰수준에서 상관관계 계수(r^2)가 0.984(강우량 2.5 mm), 0.997(강우량 5.0 mm), 0.989(강우량

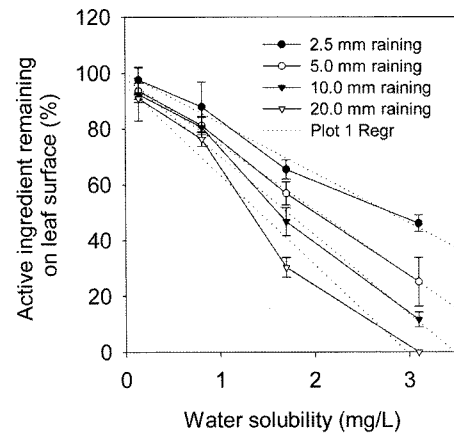


Fig. 3. Correlation analysis between ai remaining on leaf surface after artificial raining and water solubility of fungicides which were applied by droplets of aqueous solutions containing technical fungicides 200 mg/L and acetone 30-50%.

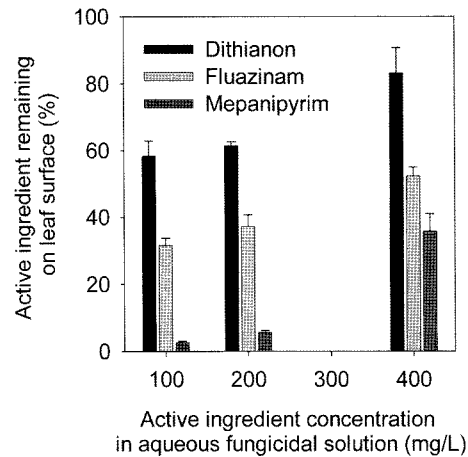


Fig. 4. Influence of ai concentration in aqueous acetone solution of fungicide on rainfastness of fungicide by 10 mm of artificial raining after drop-wise application of fungicidal solution.

10.0 mm) 및 0.966(강우량 20.0 mm)으로 매우 높은 값을 나타내어 고추잎 표면에서 아세톤 수용액으로 처리된 농약의 내구성은 농약의 수용해도와 밀접한 관련이 있다는 것을 시사하였다(Fig. 3). 즉, 인공강우에 의해 고추잎 표면으로부터 소실되고 남은 농약 유효성분의 비율과 농약의 수용해도는 반비례할 수 있다는 것이다. 그러나 시간 경과에 따라 증가하는 인공강우량과 소실된 농약의 비율 사이에는 직선적인 관계를 보이지 않았을 뿐만 아니라 20 mm의 강우량에서 상관관계가 떨어지는 것으로 보아 강우에 의한 농약의 소실에는 농약의 수용해도 이외에 다른 요인이 관여하고 있을 것으로 추정되었다.

아세톤 수용액으로 고추잎에 점적처리 된 dimethomorph는 시험한 농약 중 수용해도가 가장 크지만 18 mg/L에 불과한데 인공강우량이 2.5 mm 이상만 되어도 고추잎 표면에서 전혀 검출되지 않을 만큼 내구성이 현저히 낮았다.

아세톤 수용액 중 유효성분 농도를 100, 200 및 400 mg/L로 다르게 하여 고추잎에 점적처리한 dithianon, fluazinam 및 mepanipyrim은 10 mm의 인공강우 실험에서 수용액 중 유효성

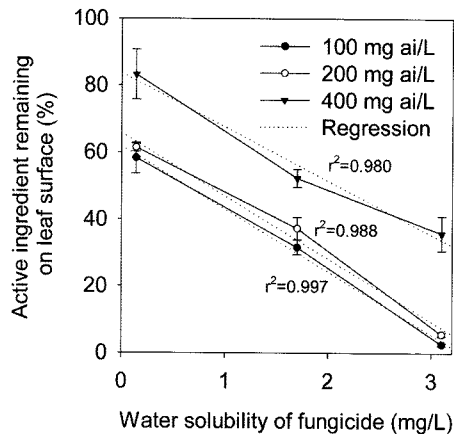


Fig. 5. Correlation analysis between ai remaining on leaf surface after artificial raining and water solubility of fungicides which were applied by droplets of aqueous solutions containing technical fungicides 100-400 mg/L and acetone 30-50%.

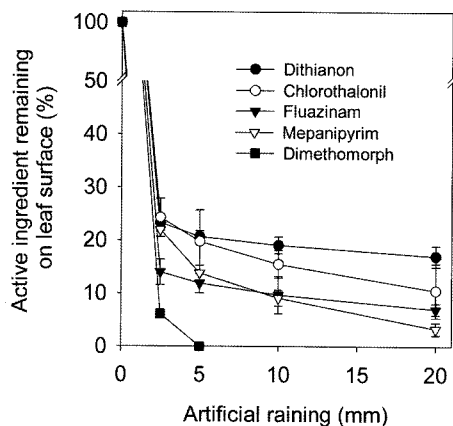


Fig. 6. Rainfastness of fungicides after drop-wise application of aqueous suspensions containing fungicides WP 200 mg/L.

분 농도가 높을수록 잔류량이 증가하는 경향을 뚜렷하게 보여 주었으며, 특히 수용해도가 큰 mepanipyrim에서 그 효과가 가장 현저하였다(Fig. 4). 이 경우에도 고추잎 표면 농약 잔류율은 농약의 수용해도와 역의 상관관계를 유지하는 것으로 조사 되었으며, 이러한 상관관계는 점적처리 농약의 농도가 낮을수록 더욱 명확하였다(Fig. 5).

수화제 현탁액으로 점적처리 된 농약의 내구성. 고추잎에 수화제 현탁액을 점적하고 인공강우한 경우에는 농약의 소실 속도가 아세톤 수용액을 사용했을 때와 매우 다르게 나타났다(Fig. 6). 인공강우량이 2.5 mm일 때 농약 잔류량은 아세톤 수용액을 사용했을 때보다 더 빠르게 감소하여 이미 점적량의 25%보다 적었지만 그 후 소실 속도가 현저히 둔화되었다. Dimethomorph는 5 mm의 강우에 모두 소실되었고, 나머지 4 종류의 농약은 20 mm의 강우 후에도 3.3% 내지 7%까지 잔류하였다. 수용해도가 작은 농약이 잔류율은 더 큰 것으로 나타났으나 정량적인 관계는 볼 수 없었으며, 전반적으로 볼 때 아세톤 수용액을 점적 점적처리했을 때보다 훨씬 낮은 내우성을 보였다.

반면에 수화제 현탁액으로 처리된 dithianon, fluazinam 및 mepanipyrim은 현탁액 중 유효성분 농도를 높여도 인공강우 후

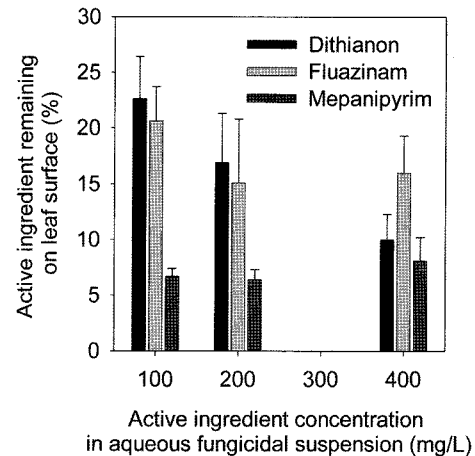


Fig. 7. Influence of ai concentration in aqueous WP suspension of fungicide on rainfastness of fungicide by 10 mm of artificial raining after drop-wise application of fungicidal suspension.

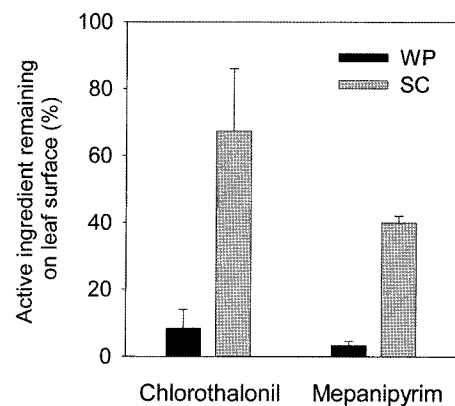


Fig. 8. Influence of formulation on rainfastness of fungicide by 10 mm of artificial raining after drop-wise application of fungicidal suspension.

의 잎표면 잔류율이 증가하지 않았다(Fig. 7). 그러나 처리된 농약 현탁액의 농도와 잔류율로부터 고추 잎 표면 농약 잔류량을 산출하였을 때는 농약 현탁액의 농도가 100, 200, 및 400 mg/L로 증가함에 따라 dithianon 수화제 처리구는 2.3, 3.4, 및 4.0 ng, fluazinam 수화제 처리구는 2.1, 3.0, 및 6.4 ng, mepanipyrim 수화제 처리구는 0.7, 1.3, 및 3.2 ng으로 뚜렷하게 잔류량이 증가하였다. 반면에 고추 잎 표면 농약 잔류량과 농약의 수용해도 사이에는 유의할 만한 관계를 볼 수 없었다.

현탁액 중 농약 입자의 평균입경과 내구성. 동일한 유효성분을 함유하지만 평균 입경이 서로 다른 다코닐 수화제(평균입경 6.8 μm)와 다코닐 에이스 액상수화제(평균입경 2.0 μm), 메파 수화제(평균입경 6.9 μm)와 팡파르 액상수화제(평균입경 2.2 μm)를 동일한 농도로 물에 현탁시켜서 100 μL 씩 점적하였을 때는 Fig. 8과 같이 2종의 액상수화제 모두 수화제에 비해 내우성이 더 큰 것으로 나타났으며, 수용해도가 더 작은 chlorothalonil 액상수화제가 mepanipyrim보다 역시 더 내우성이 컸다.

액상수화제는 평균 입경이 수화제보다 작으므로 현탁액 중의 유효성분 농도가 수화제와 같을 때 더 많은 수의 농약 입자를 포함하며 표면적 또한 입경의 제곱($4\pi r^2$)에 비례하여 증가한다.

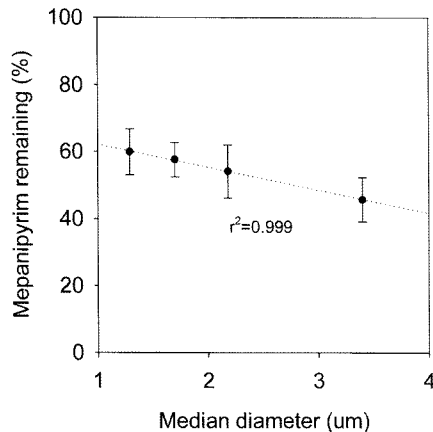


Fig. 9. Correlation between particle size of mepanipyrim suspension and active ingredient remaining on leaf after 5 mm of artificial raining.

따라서 농약의 수용해도가 클수록 강우에 쉽게 용해되어 소실되어 버린다면, 즉 내우성이 단순히 농약의 수용해도와 역의 상관관계에 있다면 농약 입자의 총표면적이 훨씬 넓어서 물에 녹기 쉬운 액상수화제 현탁액 처리구의 내우성이 더 작게 나타났을 것이다. 그러나 실험 결과는 평균입경이 작아 표면적이 보다 넓은 액상수화제의 내우성이 더 크게 나타나서 농약의 내우성이 농약의 수용해도 이외에 다른 요인과의 복합작용에 의한 것이라는 점을 시사하였다. 그러나 수화제와 액상수화제에는 농약의 습윤성과 현수성을 개선하기 위해서 각각 다른 종류의 계면활성제가 다른 비율로 함유되어 있고 농약의 내우성이 이러한 계면활성제에 의해 영향을 받았을 가능성이 있으므로 입경과 내우성 간의 관계를 조사하기 위해서는 계면활성제 효과를 배제할 수 있는 실험이 요구되었다.

농약 현탁액 중 농약입자의 입경에 따른 내우성을 측정하기 위해서 mepanipyrim 원제의 습식 분쇄물을 이용하였다. 액상수화제용 계면활성제 수용액에 원제 분말을 현탁시키고 습식분쇄하면서 일정 시간 간격으로 시료를 채취하여 평균입경(median volume을 가지는 입자의 직경)이 각각 1.29, 1.70, 2.18, 및 3.4 μm인 시료를 선택하였다. 이 시료 현탁액의 유효성분 농도를 측정하고 200 mg ai/L로 조정된 다음 5 mm의 인공강우 후 고추잎 표면 유효성분 잔류율을 측정한 결과 Fig. 9와 같았다.

평균입경 1 내지 4 μm 범위의 mepanipyrim 현탁액은 입경이 작을수록 고추잎 표면에서 내우성이 증가하는 경향이였다. 직선회귀 결과 mepanipyrim의 평균입경과 고추잎 표면 잔류율의 상관계수(r^2)는 0.999로 나타나서 mepanipyrim 현탁액의 입경과 고추잎 표면에서의 내우성 간에는 역의 상관관계가 있는 것으로 밝혀졌다. 이는 고추잎 표면에 부착된 mepanipyrim과 chlorothalonil의 내우성에는 농약의 수용해도 이외에 다른 요인이 더 작용하고 있다는 것을 의미한다.

그 다른 하나의 요인은 농약입자의 크기가 작을수록 내우성이 증가하는 방향으로 작용하는 것으로, 고추잎 표면의 미세한 요철 구조를 이루고 있는 왁스층과 농약입자 사이의 소수적 상호작용(hydrophobic interaction)을 상정할 수 있다. 즉, 고추잎 표면과 농약입자 간의 소수적 상호작용은 농약입자를 왁스층에

강하게 밀착시키고 이로 인하여 물과의 접촉면적이 줄어들음으로써 내우성이 증가되는 기작을 제시할 수 있다.

이러한 가설에 맞추어 고추잎에 농약용액 혹은 현탁액을 분무하고 인공강우할 때 시간이 경과함에 따라서 일어난 현상을 해석해보면 다음과 같다. 고추잎에 부착된 농약입자 중 입경이 크거나 직접적으로 잎과 접촉하고 있지 않은 농약은 왁스층과의 소수적 상호작용이 상대적으로 약하여 인공강우에 먼저 씻겨 나가고, 이때 농약의 수용해도가 클수록 소실속도가 빠르다. 강우량이 증가함에 따라 잎표면에 남아있는 농약 중에는 왁스층과의 소수적 상호작용이 상대적으로 강한 입경이 작은 입자의 비율이 점차 증가하고, 이로 인하여 고추잎 표면 잔류율 감소 속도는 인공강우량이 증가함에 따라 급격히 둔화되는 현상을 보인다. 보다 큰 입자를 함유하는 수화제가 액상수화제보다 내우성이 작게 나타나며, 잎 표면에 부착된 농약의 양이 적을수록 고추잎 표면과 직접 접촉하는 농약의 비율이 높아짐으로써 내우성이 상대적으로 높게 나타난다.

이러한 추정에 근거하여 농약제제 내에 첨가될 수 있는 첨가제의 영향을 추론할 수 있을 것이다. 즉, 전착제 등과 같은 친수성 계면활성제 제제를 농약용액 내에 첨가하는 경우 농약의 수용해도에 영향을 미치지 않는 한 농약입자와 왁스층과의 소수적 상호작용을 약화시켜 농약의 내우성을 저하시킬 것이며, 상대적으로 친수성이 약한 계면활성제나 식물유, 소수성 합성고분자 제제를 혼합할 경우 농약입자와 왁스층과의 소수적 상호작용을 강화함으로써 내우성이 증진될 수 있을 것이다.

초 록

살균제 농약의 고추잎 표면에서의 내우성과 수용해도와의 관계를 규명하기 위하여 수용해도가 다른 5 종의 농약 수용액 혹은 농약 현탁액을 고추잎 표면에 점적처리하고 인공강우한 후 고추 잎 표면의 농약 잔류율을 상호 비교하였다. 고추잎에 아세톤 수용액으로 점적처리된 살균제 농약은 인공강우량이 증가함에 따라 고추 잎 표면 잔류율이 급속히 감소하다가 점차 둔화되었으며, 인공강우 초기의 내우성은 농약의 수용해도에 반 비례하였다. 수용해도가 18 mg/L인 dimethomorph는 2.5 mm의 강우에도 유효성분 모두가 소실되었다. 수화제 현탁액은 아세톤 수용액보다 내우성이 현저히 작았지만 수용해도가 작은 농약이 역시 내우성이 큰 것으로 나타났다. 평균입경이 작은 chlorothalonil과 mepanipyrim 액상수화제가 수화제보다 내우성이 컸으며, mepanipyrim 현탁액의 내우성은 입경과 반비례 관계를 나타내었다. 따라서 시험한 5 종의 살균제 농약의 고추잎 표면 내우성은 강우 초기에는 농약의 수용해도와 깊이 연관되어 있으며 후기로 갈수록 농약의 입경과 관계되는 미지 요인이 작용하는 것으로 밝혀졌다.

Key words: 인공강우, 살균제, 고추잎, 입경, 내우성, 수용해도

참고문헌

Bariuan JV, Reddy KN, and Wills GD (1999) Glyphosate injury,

- rainfastness, absorption, and translocation in purple nutsedge(*Cyperus rotundus*). *Weed Tech* **13**, 112-119.
- Fagerness MJ and Penner D (1998) ^{14}C -Trinexapac-ethyl absorption and translocation in kentucky bluegrass. *Crop Sci* **38**, 1023-1027.
- Feng PCC, Sandbrink, JJ, and Sammons RD (2000) Retention, uptake, and translocation of ^{14}C -glyphosate from track-spray applications and correlation to rainfastness in velvetleaf(*Abutilon theophrasti*). *Weed Tech* **14**, 127-132.
- Jansen LL (1973) Enhancement of herbicides by silicone surfactants. *Weed Sci* **21**, 130-135.
- Kwon YW and Chung BJ (1995) Effect of Triton CS-7 surfactant on the physical properties and rainfastness of wettable powder pesticide sprays. In *Adjuvants for Agrochemicals*, pp.150-151, CRC Press, Boca Raton. FL, USA.
- Leung JW, Sundaram A, and Webster GRB (1993) Optimizing adjuvant concentration for maximum translocation of glyphosate in trembling aspen. *J Environm Sci Health* **28**, 505-526.
- Leung JW and Webster GRB (1994) Effect of adjuvants on rainfastness and herbicidal activity of glyphosate deposits on trembling aspen foliage. *J Environmental Science and Health* **29**, 1169-1201.
- Manthey FA, Szelezniak EF, Anyszka ZM, and Nalewaja JD (1992) Foliar absorption and phytotoxicity of quizalofop with lipid compounds. *Weed Sci* **40**, 558-562.
- Miller DK, Griffin JL, and Richard Jr EP (1998) Johnsongrass (*Sorghum halepense*) control and rainfastness with glyphosate and adjuvants. *Weed Tech* **12**, 617-622.
- Reddy KN (2000) Factors affecting toxicity, absorption, and translocation of glyphosate in redvine(*Brunnichia ovata*). *Weed Tech* **14**, 457-462.
- Roggenbuck FC, Rowe L, Penner D, Petroff L, and Burow R. (1990) Increasing postemergence herbicide efficacy and rainfastness with silicone adjuvants. *Weed Tech* **4**, 576-580.
- Sun J, Foy CL, and Witt HL (1996) Effect of organosilicone surfactants on the rainfastness of primisulfuron in velvetleaf (*Abutilon theophrasti*). *Weed Tech* **10**, 263-267.
- Sundaram KMS and Sundaram A (1994) Rain-washing of foliar deposits of Dimilin (TM) WP-25 formulated in four different carrier liquids. *J Environm Sci Health* **29**, 757-783.
- Willis GH, Smith S, McDowell LL, and Southwick LM (1996) Carbaryl washoff from soybean plants. *Arch of Environm Contam Toxicol* **31**, 239-243.