

침투성 증진제에 의해 약효가 증진된 살균제
제제의 개발

Development of Fungicidal Formulation with
Enhanced Efficacy by Adjuvant

한국화학연구원

농 립 부

제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 “침투성 증진제에 의해 약효가 증진된 살균제 제제의 개발” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2003년 8월 11일

주관연구기관명 : 한국화학연구원

총괄연구책임자 : 유 주 현

세부연구책임자 : 유 주 현

연 구 원 : 조 광 연

연 구 원 : 최 경 자

연 구 원 : 박 노 중

연 구 원 : 임 희 경

연 구 원 : 장 경 수

협동연구기관명 : (주)경농 중앙연구소

협동연구책임자 : 유 용 만

요 약 문

I. 제 목

침투성 증진제에 의해 약효가 증진된 살균제 제제의 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

현재 우리 나라의 농약 산업은 국내에서 개발한 농약 원제의 수가 극히 적은 까닭에 국외에서 개발된 농약의 원제를 수입하여 제품을 생산하고 유통시키는 극히 경쟁력이 취약한 구조를 가지고 있다. 따라서 국내의 농약 산업이 대내외 경쟁력을 확보하기 위해서는 새로운 농약의 개발과 더불어 새로운 농약 제품의 개발에 박차를 가해야할 상황이다. 또한 농약 산업에 종사하고 있는 사람들을 제외한 대부분의 국민들은 농약을 극히 위험한 독성 물질 혹은 환경을 오염시키고 있는 혐오 물질로 인식하고 있으므로 농약 사용량의 절감 기술과 농약의 안전한 사용법을 개발하고 교육시키는 일은 농약 산업이 가지고 있는 또 하나의 당면 과제이다.

본 연구는 작물 잎에 대한 침투성이 없거나 극히 미약한 농약을 대상으로 하여 작물 잎에 대한 침투성을 증진할 수 있는 물질을 선별하고 이를 농약 제품의 제제에 적용함으로써 식물병에 대한 방제 효과가 획기적으로 증진된 살균제 제제를 개발하는 데에 그 목적이 있다.

III. 연구개발 내용 및 범위

본 연구에서는 참여기업인 (주)경농에서 제품으로 생산하고 있거나 현재 개발 중인 농약을 주요 연구 대상 약제로 하고, 국내에서 사용되고 있는 다른 농약들을 연구 고려 대상 약제로 하였다. 먼저 적용 식물에 대한 침투성을 높여서 약효를 증진시킬 가능성이 있는 농약을 선별하고, 본 연구자들이 개발한 농약 엽면 침투율 측정법인 Congo Red Method를 이용하여 이들 농약의 식물 엽면 침투성을 증진할 수 있는 침투성 증진 물질을 스크리닝

한 다음 온실 실험을 통하여 약효 증진 여부를 확인하였다. 온실 내에서 확인된 약효 증진 효과를 포장 시험을 통하여 다시 확인하고 제제 연구, 잔류 연구 및 공정 연구를 수행하여 약효가 획기적으로 증진된 농약제제를 개발하고자 하였다.

IV. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

살균제 20종, 살충제 9종 및 제초제 4종 등 총 33종의 농약을 1차 선발하고, 이들 중 살균제 12종과 살충제 4종의 침투성 증진제를 스크리닝 하였다. 온실 내에서 살균제 10종과 살충제 4종의 약효를 측정하였으며, 온실내 성체 실험 혹은 포장 시험으로 살균제 7종과 살충제 2종의 약효 시험을 수행하였다. 살균제 7종과 살충제 2종의 제제 실험을 수행하였으며, 최종적으로 수도용 살균제 tricyclazole, 원예용 살균제 F-1 및 F-2 등 3종의 농약에 대한 특허를 2건 출원하였다.

특허 출원된 살균제 tricyclazole 제제는 자체적으로 도열병 예방 효과를 가지는 약효 증진 물질의 제제 내 첨가에 의해 벼 부착량과 침투율을 동시에 증진하여 도열병에 대한 방제 효과를 2배 이상 높였으며, 약효 지속 기간도 획기적으로 늘리는데 성공하여 상업화 가능성이 매우 높은 것으로 사료된다. 또한 F-1과 F-2는 최근에 개발된 새로운 원예용 살균제로 본 과제에서 선발한 약효 증진 물질에 의해 오이 흰가루병에 대한 방제 효과는 3 내지 10배 증진되었으며, 토마토와 고추의 역병에 대해서는 치료 효과를 부여할 수 있었다. 또한 약효 증진 물질을 첨가하지 않았을 경우에는 보리 흰가루병에 대한 치료 효과가 전혀 없는 이들 약제의 치료 효과를 획기적으로 증진하는 우수한 결과를 얻었다. 따라서 본 연구에서 얻어진 농약제제 기술은 실용화될 경우 상업적 가치가 매우 높은 것으로 사료된다.

SUMMARY

To develop the pesticide formulations with enhanced efficacy by the incorporation of favorable activator adjuvant, the adjuvant screening, activity test, and formulation studies were conducted with 20 fungicides, 9 insecticides, and 4 herbicides for 3 years.

As results, two patents of three fungicidal formulations, tricyclazole, F-1, and F-2, incorporated with adjuvants, respectively, were applied. The fungicidal efficacy of these new formulations were 2 to 10 times greater than commercial ones. Moreover, other 5 pesticides involving of fenhexamid were evaluated to have the possibility of activity enhancement by addition of adjuvant. However, the study with these remained for further development.

CONTENTS

1. INTRODUCTION -----	7
2. CURRENT RESEARCH STATUS: DOMESTIC AND GLOVAL -----	10
3. CONTENT AND RESULTS OF RESEARCH -----	16
4. ACCOMPLISHMENT AND CONTRIBUTION -----	158
5. IMPLEMENTATION OF RESEARCH RESULTS -----	161
6. SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL INFORMATION -----	163
7. REFERENCES -----	164

목 차

제 1 장 연구 개발 과제의 개요 -----	7
가. 연구 개발의 목적 -----	7
나. 연구 개발의 필요성 -----	7
다. 연구 개발의 범위 -----	9
제 2 장 국내외 기술 개발 현황 -----	10
가. 관련 분야의 국내외 기술 개발 현황 -----	10
나. 연구 결과가 국내외 기술 개발 현황에서 차지하는 위치 -----	15
제 3 장 연구 개발 수행 내용 및 결과 -----	16
가. 연구 개발의 이론적 실험적 접근 방법 -----	16
나. 연구 내용 -----	20
다. 연구 결과 -----	155
제 4 장 목표 달성도 및 관련 분야에의 기여도 -----	158
가. 연구 목표 달성도 -----	158
나. 관련 분야에의 기여도 -----	159
제 5 장 연구 개발 결과의 활용 계획 -----	161
가. 추가 연구의 필요성 -----	161
나. 타연구에의 응용 -----	161
다. 기업화 추진 방안 -----	162
제 6 장 연구 개발 과정에서 수집한 해외 과학 기술 정보 -----	163
제 7 장 참고 문헌 -----	164

제 1 장 연구 개발 과제의 개요

가. 연구 개발의 목적

본 연구의 목적은 농약의 엽면 침투성 혹은 부착성을 증진하는 약효 증진 물질을 농약 제품 내에 첨가하여 식물병에 감염된 작물의 지상부에 분무하였을 때 농약의 엽면 침투성을 크게 증진시키거나 동시에 부착량을 증진시킴으로써 병 방제 효과가 획기적으로 증진되는 살균제 제제를 개발하는 데 있다.

나. 연구 개발의 필요성

1) 기술적 측면

최근 신농약의 개발 가능성이 점차 감소하고, 연구 개발비의 급격한 증가와 함께 환경과 관련된 규제가 강화됨에 따라서 이미 개발되어 있는 농약과 함께 사용하여 약효를 최대한 발휘케 하고 사용 약량을 절감함으로써 환경에 덜 해로우면서도 이윤을 극대화할 수 있는 농약 제품 및 그 첨가제(약효증진제)가 주목을 받고 있다.

농약의 약효증진제는 농약 살포 용액이 대상 식물체에 잘 부착되어 넓게 퍼지게 하는 습전제(spreader), 부착된 농약 용액이 바람이나 빗물에 의해 소실되지 않고 오래 부착되어 있게 하는 고착제(sticker), 식물체에 농약이 잘 흡수되도록 하는 침투성 증진제(penetrant) 등 그 이름과 기능이 다양하다¹⁾. 유럽을 비롯한 선진 농업국가에서는 농약과 함께 약효증진제의 사용이 일반화되어 있어서 약효 증진과 동시에 환경 보호에 앞장서고 있다. 그러나 이러한 약효증진제는 현재의 기술로는 모든 농약에 공통적으로 적용하여 최상의 효과를 낼 수는 없는 것이므로 그 종류와 수가 점차 증가하고 있는 추세이다.

농약의 약효증진제중에서 대상 식물에 대한 침투성을 증진하여 약효를 증진시키는 침투성 증진제는 세계적으로는 1900년 이전에 이미 논문으로 보고되었고, 1950년 이후부터 꾸준히 이어진 연구에 의해 학문과 기술에 있어서 많은 발전을 이루었다²⁾. 그러나 많은 연구자들이 서로 다른 이론과 기술을 바탕으로 범용적인 약효증진제를 개발하기 위해서 총력을 기울이고 있다.

국내의 농약제제 회사는 외국에서 개발한 각종 농약을 국내에 도입하여 적용하는 일을

주로 해왔지만, 최근 신농약의 자체 개발과 더불어 농약의 약효증진제에 관하여 관심을 두기 시작하였다. 외국에서 개발된 농약들을 도입하여 우리 나라의 풍토에 알맞게 조성을 바꾸어 적용해 오면서 계면활성제 등 농약제제와 관련된 분야도 꾸준히 발전하였다. 그러나 영세한 기업규모와 전문 연구인력의 부족으로 인하여 약효증진제의 연구 개발에는 극히 소극적이었다. 따라서 현재 국내에 등록되어 있는 약효증진제는 대부분 국외로부터 도입한 것이며, 그 종류 또한 10종을 넘지 않는다.

2) 경제·산업적 측면

세계의 주요 농약회사들은 자체 개발한 농약 원제를 전세계에 생산 공급함으로써 세계 시장을 장악하고 있으며, 막대한 연구 개발비를 투입하여 경쟁적으로 계속 새로운 농약을 개발하고 있다. 또한 굴지의 외국 농약 제제사와 계면활성제 제조회사는 독창적이면서 진보적인 기술을 토대로 효과가 우수한 농약 제형과 첨가제를 개발하여 시장의 일부를 확고히 확보하고 있다. 이들은 모두 한결같이 유일한 기업 생존 전략으로써 첨단 기술의 도입과 더불어 자체적으로 개발한 신기술을 적용한 새롭고 효과가 우수한 농약 관련 제품을 중단없이 선보이고 있다.

농약 약효증진제에 대한 관심은 매 2년마다 개최되는 ‘Adjuvant Symposium’ 참가자들과 발표 논문의 증가 추이에서도 쉽게 알 수 있다. 농약용 약효증진제 시장은 1993년에 이미 전세계 농약 시장의 2.5%를 차지하였으며, 이는 미화로 5억 달러의 규모이다³⁾. 농업용으로 사용된 첨가제용 계면활성제(surfactant adjuvant)는 약 6만톤이었으며, 이는 미화로 9천 7백만 달러에 해당한다. 계면활성제를 주요 성분으로 하는 이러한 첨가제 시장의 전체 매출액은 매년 큰 폭으로 신장되고 있다.

3) 사회·문화적 측면

현대 농업에 있어서 농약은 질 좋은 농산물을 안정적으로 생산하기 위해서 필수 불가결한 요소 중 하나이다. 재배하는 작물에 따라서 다르지만 농약을 사용하지 않을 경우 많은 손실이 불가피하다. 그러나 한편으로는 농약의 인축에 대한 독성으로 인하여 발생하는 부작용도 작지 않다. 근래에 들어서는 많은 종류의 농약이 잠정적으로 환경 호르몬으로 분류되는 등 대표적인 환경 오염 물질로써 지목받고 있다. 따라서 국내는 물론이고 세계적으로 가까운 시일 내에 농약의 총 사용량을 절반으로 줄여야 하는 어려운 문제를 안고 있다. 이러한 관점에서 약효증진제를 개발하여 상업화하는 것은 농약의 사용량을 획기적으로 절

감하고, 결과적으로 인간과 환경에 대한 농약의 위험성을 낮출 수 있는 좋은 해결책이 될 수 있다.

다. 연구 개발의 범위

본 연구에서는 참여기업인 (주)경농에서 현재 제품으로 생산하고 있거나 개발 중인 살균제를 주요 대상 농약으로 하고, 본 과제의 심사위원의 지적 사항을 고려하여 (주)경농의 살충제와 제초제를 대상 농약으로 추가하였으며, 더 나아가 국내에서 생산되고 있는 농약으로 연구 대상을 확대하였다.

본 연구에서는 연구 대상 농약에 대해서 침투성 증진 혹은 부착량 증진으로 약효를 배가시킬 수 있는지 확인하고, 이러한 농약에 적용 가능한 약효증진제를 선별한 다음 이를 제제 내에 built-in adjuvant로써 첨가한 농약제제 혹은 통상의 농약 제품과 tank-mix할 수 있는 약효증진제 제제를 2종 이상 개발하고자 하였다.

제 2 장 국내외 기술개발 현황

가. 관련 분야의 국내외 기술 개발 현황

1) 약효증진제 개발 기술

농약용 약효증진제를 선별하는 기술은 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 즉 최근까지 농약의 엽면 부착량, 농약의 엽면 침투율 등 농약의 약효를 좌우하는 여러 가지 성질을 기기 분석적인 측면에서 접근하는 방법과 농약을 직접 방제 대상에 처리하여 약효를 측정하는 방법이 주로 사용되어왔다.

기기분석적 방법으로 농약의 식물 엽면 침투율을 측정할 때 대부분 방사성 동위원소로 표지된 농약(radiolabelled compound)을 사용하는데, 이 radiolabelled compound를 약효증진제의 선별에 사용하는 데에는 많은 경비와 전문인력의 노력이 필수적이므로 지난 수십 년 동안 약효증진제의 개발에 효율적으로 이용되지 못하였다⁴⁾. Radiolabelled compound를 대량으로 연구에 사용하는 일은 세계적인 농약 원제사에서나 가능한 일이지만, 이들의 주된 관심사는 새로운 농약의 창출에 있으며, 약효증진제의 개발에는 관심이 덜한 것으로 보인다.

농약의 약효를 측정하여 약효증진제를 선별하는 방법은 학계와 계면활성제 제조회사의 많은 연구자들이 주로 사용하여 우수한 연구 결과를 냈고, 실제로 상업화에 성공한 예도 많다⁵⁾. 그러나 이러한 방법은 예측이 쉽지 않은 환경적인 요인, 긴 연구 기간 및 많은 연구 인력 등 여러 가지 요인에 의해 일관성 있는 연구 결과를 얻기 어려울 뿐만 아니라 얻어진 결과를 정확하게 해석하는데 어려움이 따르므로, 연구 사례에 비하여 기술의 진보가 극히 더딘 것이 단점이다. 또한 이러한 방법에 의해 이미 개발된 약효증진제가 실제 상황에서 뚜렷하게 약효를 증진시키지 못하는 경우가 빈번하게 발생하므로, 약효증진제의 개발에 장애요인으로 작용하고 있다. 따라서 약효증진제의 개발 목적에 적합한 스크리닝 방법을 개발하기 위해서 많은 연구가 진행되고 있는 실정이다.

최근 한국화학연구원의 본 연구팀은 이미 많은 연구를 수행하여 경엽처리 농약용 약효증진제를 적은 비용으로 빠른 시간 동안에 효율적으로 스크리닝하는 기술을 개발하였다. 이는 세계적으로 유일하면서도 가장 적절한 기술이므로 국내는 물론 국외에서도 특허(식물체 지상부의 농약 흡수율 측정용 조성물 및 이를 이용하여 농약 흡수율을 측정하는 방법,

대한민국 특허 제 0314600호, 일본특허 제 3348153호, 미국특허 제 6506601호, 호주특허 743453호)를 획득하였으며, 이미 여러 가지 농약에 적용하여 좋은 성과를 올리고 있다⁶⁾.

2) 약효증진제 특허 현황

농약용 약효증진제에 관한 특허는 전세계적으로 1987년 이후부터 출원되고 있으며, 거의 대부분의 특허 출원은 1990년 이후에 이루어졌다(표 1). 이미 출원된 특허를 유형별로 살펴볼 때 중요한 사실들을 알 수 있다. 식물유나 광물유를 주성분으로 하면서 매우 많은 양이 실제로 사용되고 있는 침투성 증진제 겸 내구성 증진제는 1990년 이전에 출원되고 그 이후에는 아직 없는 것으로 보아서 이 기술은 이미 정점에 도달한 것으로 판단된다(표 2). 반면에 전착제 겸 침투성 증진제, 약효증진제를 함유하는 농약제제는 1990년 이후부터 현재까지 지속적으로 특허가 출원되고 있으며, 또한 농약의 살포를 용이하게 하거나 농약과 비료 등 여러 가지 제품을 혼합하여 처리할 때 안정적인 약효를 발휘케 할 목적으로 사용되는 양립제(compatibility agents)의 특허는 비교적 최근에 출원되기 시작하였다(표 3). 최근에 특허 출원되기 시작하거나 최근까지 꾸준히 특허가 출원되고 있는 이러한 기술들은 세계 시장에서 크게 주목받고 있는 것으로 개발의 여지가 풍부하다는 것을 간접적으로 증명한다. 또한 이러한 기술이나 제품은 가까운 시일 내에 국내 시장에도 진출할 것이다.

3) 국내외의 현황

국내의 농약회사에서도 지난 세월 동안 농약의 약효를 증진시킬 수 있는 방안에 대하여 간헐적으로 연구를 수행하여 왔으며, 약효증진제의 효용에 대해서는 어느 정도 인식이 되어 있는 편이다. 그러나 농민이 영농에 약효증진제를 거의 사용하지 않고 있는 현실과 약효증진제의 등록에 여러 가지 제한 요인이 있는 현재의 우리 나라 농약 법규상에서도 볼 수 있는 것처럼 유럽에서와 같이 약효증진제가 널리 사용되기에는 다소 시일이 걸릴 것이다.

농약의 약효증진제로 사용되고 있는 물질 중 가장 많은 부분을 점유하고 있는 것은 각종 계면활성제와 지방산 에스테르이며, 그 외에 고비점 용매, 천연 혹은 합성고분자 등이 있다.

국외의 계면활성제 제조회사는 농약용 유화제, 분산제 등 농약 제품의 제조에 사용할 목적 이외에 농약용 약효증진제로써 용도를 확대하고자 많은 연구를 수행하여 왔으며, 각기 조성이 다른 다양한 기능의 약효증진제를 개발하여 시장을 확장해 나가고 있다. 이들이 생

산 공급하는 것은 계면활성제 이외에도 각기 다른 기능을 나타내는 각종 고분자 물질들이 있으며, 이들이 농약용 약효증진제의 개발을 선도하고 있다. 국내의 계면활성제 제조회사는 많은 종의 물질을 보유하고 있으나 연구인력이 부족하여 농약용 약효증진제의 개발에는 전혀 기여하지 못하는 실정이다.

4) 앞으로의 전망

국내의 농약 제제 회사의 규모와 연구 역량으로 볼 때 스스로 본격적으로 약효증진제를 함유하는 농약 제품이나 첨가제용 약효증진제를 개발하는 데에는 무리가 있는 것으로 보인다. 따라서 국내 농약회사는 국외에서 이미 개발된 약효증진제를 도입하기 시작하였다. 그러나 도입 시판될 약효증진제가 재배 작물과 영농방식이 다른 우리 나라에서 성공적으로 적용될 수 있을 것인지는 아직 판단하기 어렵다.

이미 기술과 제품의 개발을 선도하고 있는 농약 관련 다국적 기업들의 연구 투자는 지속될 것이며, 이에 따라서 약효증진제의 종류와 그 사용량은 급속도로 증가할 것으로 예상된다.

표 1. 약효 증진제, 내구성 증진제, 전착제 관련 특허

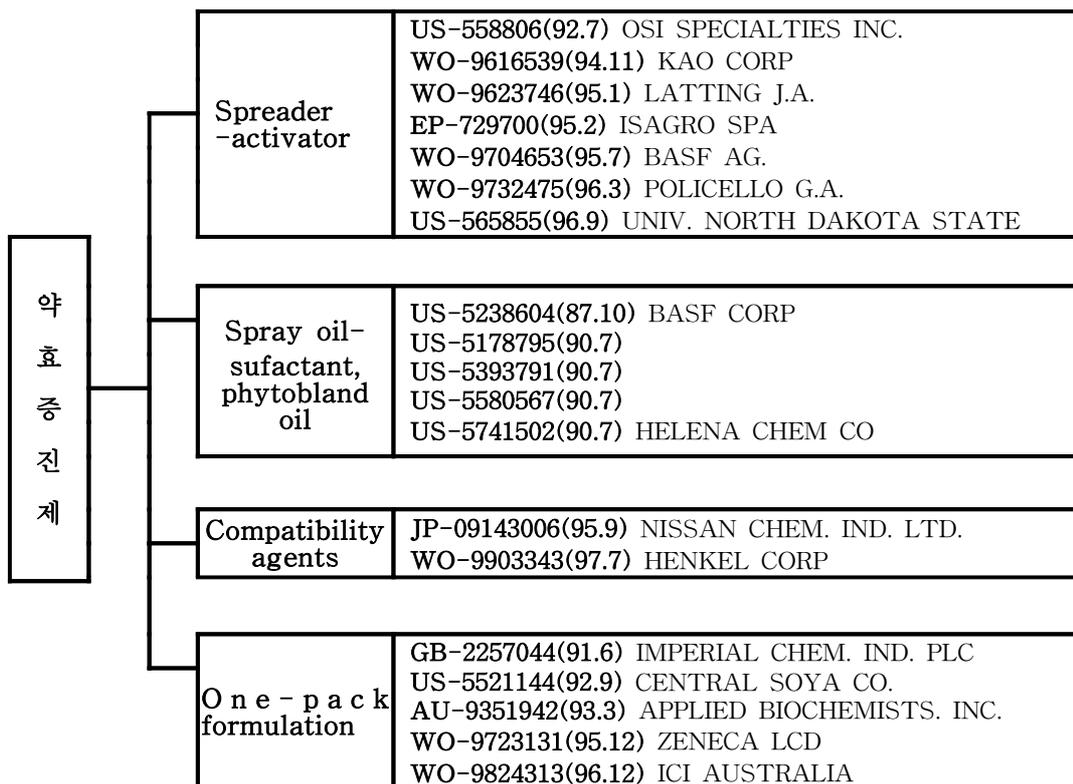
No	특허번호	출원 년도	명 칭	내 용	출원인
1	WO9903343	97	농약용 약효 증진제	EO가 부가된 지방산 메틸 에스테르, 계면활성제, 알킬 에스테르 및 광물유로 구성된 농약용 약효 증강제.	HENKEL CORP
2	US5741502	90	균질 비수성 농약용 약효 증진제	스프레이 오일, 계면활성제 및 완충제를 함유하는 조성물	HELENA CHEM CO
3	WO9824313	96	약효 증진제를 함유하는 글리포제이트	알킬디아민 테트라알콕실레이트 계면활성제를 함유하는 어독성이 낮은 글리포제이트 제제	ICI AUSTRALIA
4	WO9828976	96	알킬페놀을 함유하지 않는 농약용 첨가제	탄소수 1 내지 30개의 불포화 지방산-polyoxyalkylene ester를 하나 이상 함유하는 농업용 첨가 제제	RHODIA INC
5	US5580567	90	균일한 비수성 adjuvant	스프레이 오일, 계면활성제 및 완충제를 함유하는 살충제, 살균제, 비료 분산용 adjuvant	HELENA CHEM CO
6	WO9704653	95	제초제용 약효 증진제	EO/PO copolymer를 함유하는 제초제용 약효 증진제	BASF AG
7	JP09143006	95	sulfonyl amide계 제초제 약해 경감용 adjuvant	파라핀 오일을 함유하는 제초제용 약해 경감제	NISSAN CHEM IND LTD
8	WO9723131	84	글리포제이트용 내구성 증진제	ethoxylated alkyl-glycoside와 ethoxylated alcohol을 함유하는 글리포제이트용 내구성 증진제	ZENECA LTD
9	US5658855	96	제초제 경영처리용 값싼 adjuvant	amine, ammonium salt, 비이온 계면활성제 및 물을 함유하는 adjuvant	UNIV NORTH DAKOTA STATE
10	US5521144	92	약효 증진제를 함유하는 경영처리용 sulfonyleurea 제초제 조성물	식물유와 계면활성제를 함유하는 경영처리용 sulfonyleurea 제초제 조성물	CENTRAL SOYA CO
11	EP729700	95	침투이행성 살균제용 adjuvant	물, methyl ester mixture, 계면활성제로 이루어진 adjuvant	ISAGRO SPA
12	US5393791	90	가수분해를 방지하는 범용적인 adjuvant	spray oil과 각종 surfactant를 함유하는 비수성 adjuvant	HELENA CHEM CO
13	US5178795	90	범용적인 adjuvant	spray oil, 비이온 계면활성제, ethoxylated alkylaryl phosphate를 함유하여 농약과 혼합할 때 안정한 emulsion을 형성하는 균질 adjuvant	HELENA CHEM CO
14	US5238604	87	Crop oil concentrates	anionic polyoxyalkylene, fatty acid 혹은 ester, hydrocarbon을 함유하며, 제초제의 약효를 증진하는 adjuvant	BASF CORP

표 2. 1992년도 미국 시장에서의 매출액 구성

Adjuvants	판매량 (MM lbs)	비율(%)
Spreader/activator	42.5	12.7
Spreader/sticker	5.0	1.5
Drift control agent	28.3	8.4
Antifoams	2.3	0.7
Compatibility agents	4.5	1.3
Paraffinic oils & oil concentrates	240	71.6
Vegetable oil concentrates	11.5	3.4
Silicone super wetters	0.9	0.3
Total amounts	335	100

(Proceedings of Fourth International Symposium on Adjuvants for Agrochemicals)

표 3. 약효 증진제 patent map



나. 연구 결과가 국내·외 기술 개발 현황에서 차지하는 위치

본 연구의 결과인 약효가 증진된 농약제제는 전 세계적으로 많이 개발되고 있는 농약제제의 하나에 불과하다. 그러나 국외의 기술과 비교할 때 첨단인 기기분석적 기술을 적용하여 가장 짧은 시간 내에 가장 저렴한 비용으로 최적의 약효증진제를 정확하게 선별하고 적용한 드문 사례로써 기록될 것이며, 이러한 연구를 통하여 우리의 연구 개발 기술이 세계적으로 가장 앞서가게 된 것으로 사료된다. 국내에서는 본 연구가 약효가 배가된 농약제제를 본격적으로 연구 개발케 하는 하나의 계기가 될 것이다.

제 3 장 연구 개발 수행 내용 및 결과

가. 연구 개발의 이론적, 실험적 접근 방법

1) 연구 개발의 이론적 접근 방법

경엽처리용 농약이 잎이나 줄기와 같은 식물체 지상부에 침투해 들어가는 성질인 농약의 침투성은 방제 대상과 작용 기작에 따라서 약효에 막대한 영향을 미칠 수 있다. 식물병에 대한 살균제 농약의 방제력은 식물병에 대한 예방 효과와 치료 효과의 종합적인 결과로써 나타난다. 살균제 농약을 편의상 보호 전용 농약, 치료 전용 농약 및 양쪽 겸용 농약으로 분류할 때 대부분의 보호 전용 농약은 식물병이 발생하기 전에 살포해야 하며, 식물체 지상부에 대한 농약의 침투성이 약할수록 유리하다. 이는 식물 표면에 오래 동안 농약이 잔류할수록 병원균 혹은 포자에 대한 방제 효과가 오래 지속될 수 있기 때문이다. 반면에 본질적으로 식물병에 대한 치료 효과가 있는 농약은 식물에 대한 침투성이 없거나 미약하면 치료 효과를 거의 기대할 수 없다. 이러한 농약의 식물체 침투성은 대부분의 경우 침투성 증진제와 같은 약효증진제를 혼용함으로써 조절이 가능하다.

식물병에 대한 예방 효과와 함께 치료 효과를 가지는 살균제는 식물체 지상부에 대한 침투율이 증가할수록 치료 효과가 증가하지만, 이와는 반대로 예방 효과는 저하되는 경향이 뚜렷하다. 따라서 예방 효과와 치료 효과를 모두 반영하는 종합적인 방제 효과는 적절한 침투성을 부여할 때만 극대화될 수 있다.

침투성이 없거나 미약한 농약을 침투성 증진제를 이용하여 침투성을 증진시킬 때 침투성 증진 효과가 나타나기 시작하는 최저 농도가 있으며, 농도가 증가할수록 침투성도 거의 비례적으로 증가한다. 농약에 최적의 방제 효과를 나타낼 수 있는 침투성을 부여하기 위해서 필요한 침투성 증진 물질의 농도는 농약의 종류에 따라서 매우 다르다. 농약 유효성분 농도에 비해 침투성 증진 물질의 농도가 크게 높지 않은 경우에는 농약제제 내에 built-in adjuvant로 첨가할 수 있으며(one-pack formulation), 높은 농도의 침투성 증진제가 요구될 경우에는 농약제제 중에 약효 증진 물질로써 첨가하기 어려우므로 탱크 믹스용 첨가 제제(adjuvant formulation)로 사용하게 된다. 그러나 별개 포장의 약효증진제는 미국이나 유럽과 같은 나라에서는 보편화되어 있지만, 우리 나라와 같이 농가당 경지 면적이 작은 나라에서는 상업성이 없는 것으로 인식되어 있다. 따라서 약효 증진 물질은 농약 제제 내에 함

유될 수 있어야 하므로 보다 침투성 증진 효과가 큰 약효 증진 물질을 선발해야만 하는 것이다. 또한 농약 제형은 주로 원제의 이화학적 특성과 용도에 의해 결정되므로 사용될 built-in adjuvant도 여러 가지 성질을 가지는 다수의 후보 물질이 선발될수록 유리하다.

약효 증진 물질은 농약의 침투성에 영향을 미칠 뿐만 아니라 농약의 부착성에도 막대한 영향을 줄 수 있다. 오이나 포도와 같은 광엽 식물의 잎에는 분무용액의 이화학적 성질에 거의 무관하게 잘 부착될 수 있지만, 벼나 보리와 같은 단자엽 식물은 분무 용액의 부착성이 첨가제의 종류에 따라서 극단적인 영향을 받을 수 있다. 따라서 단자엽 식물에 사용될 수 있는 약효증진제는 침투성 증진 효과와 동시에 부착성이 우수한 것이어야 한다.

침투성 증진제에 의한 농약의 침투성은 농약 살포 전후의 식물 환경에 따라 어느 정도 달라질 수 있다. 즉, 농약 살포 대상 식물이 연약하거나 약제 살포 후에 고온 다습할 때는 농약의 침투성이 매우 높아지고, 그와 반대의 환경에서는 침투성이 낮아진다. 이러한 이유로 약효 또한 어느 정도 변동될 수 있다. 따라서 침투성 증진 물질을 함유하는 농약의 조성은 포장 시험을 통하여 결정되어야 하며, 이때 포장의 조건은 그 식물의 대표적인 재배 조건 혹은 생육 조건이 되어야 한다.

침투성 증진제에 의해서 농약의 작물체 내 침투성이 증가할 경우 수확물의 농약 잔류량이 증가할 수 있다. 이는 식품의 안전성에 관계되는 문제를 야기할 수 있으므로 잔류 분석 등의 연구를 통하여 안전성을 확인할 필요가 있다.

본 연구에서는 이와 같은 이론적인 배경을 토대로 하여 약효가 증진된 농약제제를 개발하고자 하였다.

2) 연구 개발의 실험적 접근 방법

본 연구에서는 연구의 효율성을 높이기 위해서 연구실과 온실 내에서 수행할 수 있는 기초적인 연구로 약제의 식물 엽면 침투성 측정, 약효 측정(*in vivo*, *in vitro*), 침투성 증진제 스크리닝, 간이 풋트 시험, 시험용 약제의 제제 등은 주관연구기관인 한국화학연구원에서 수행하였으며, 약해시험, 포장시험, 제형 연구, 잔류시험 및 공정 연구는 협동연구기관인 (주)경농 중앙연구소에서 수행하였다. 이 과정을 그림으로 나타내면 그림 1과 같았다.

가) 약효증진제 스크리닝 및 약효 확인(실내 실험)

문헌 조사를 통하여 한국화학연구원과 (주)경농 중앙연구소가 공동으로 검토하여 시험 대상약제를 선정하였다. 선정된 약제의 원제 혹은 제품을 이용하여 적용 대상 식물에 대한

침투성을 확인하고, 침투성이 거의 없거나 약한 약제를 선발하였다(1차 선발). 이들 중에서 범용적인 침투성 증진 물질을 농약 희석액에 첨가하고 온실실험을 통하여 약효 증진 여부를 확인한 다음 약효가 증진되는 약제를 선발하였다(2차 선발). 한국화학연구원에서 이미 개발하여 보유하고 있는 침투성 증진 물질 스크리닝 시스템과 이미 확보한 100여 종의 침투성 증진제 후보물질을 사용하여 식물 엽면 침투성을 측정함으로써 침투성 증진 물질을 선발하였다. 선발된 침투성 증진 물질을 농약과 혼합 처리하여 약효 증진 효과와 약해를 실내 생물 검정으로 확인하였다(3차 선발). 다른 적용 작물이 다수 있는 경우에는 대표적인 작물을 선택하여 침투성 증진 물질을 스크리닝하고 실내 생물 검정으로 약효를 확인하였다.

나) 제형연구

약효 증진 물질을 함유하는 농약 제형의 제제 연구는 주관연구기관과 협동연구기관이 동시에 각각 수행하였다. 주관연구기관은 약효증진제의 효능을 최대한 발휘케 할 수 있는 기본적인 제제 처방, 탱크믹스용 약효증진제 제제 등 특히 작성에 필요한 제형의 제제에 목적을 두었으며, 협동연구기관은 제제의 안정성 평가 및 보완 등 상업적 응용에 목적을 두었다. 농약별로 선발된 침투성 증진 물질을 약효 증진 물질로 함유하는 농약 제형을 제제하고 안정성을 시험하였다.

다) 포장시험, 잔류수준 평가 및 공정 연구

협동연구기관에서 약효증진제를 함유하는 농약제형으로 포장에서 약효와 약해를 평가하고(4차 선발), 수확물 중의 잔류수준 평가와 공정 연구를 수행하였다. 포장시험 결과로부터 약효 증진 정도와 약해 수준이 상업화에 적당한지 판단하였다.

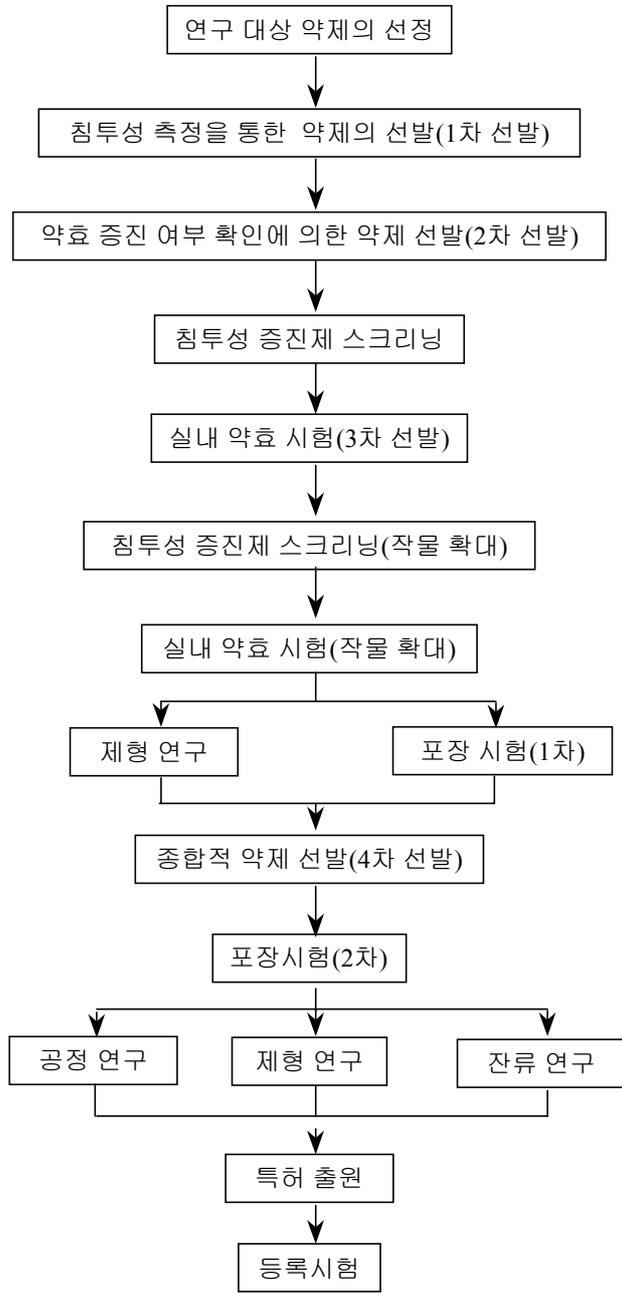


그림 1. 연구 개발 과정 흐름도

나. 연구 내용

1) 연구 대상 농약의 선정

연구 개시 직후부터 2차년도까지 살균제 20종, 살충제 9종 및 제초제 4종 등 총 33종의 농약을 연구 대상 농약으로 선정하였다. 연구 대상 농약은 참여기업인 (주)경농이 현재 제품으로 생산하고 있거나 새로운 품목으로 개발 중인 약제와 연구 기간 중에 과제 심사위원이 지적한 사항을 고려하여 (주)경농과 무관하지만 주관연구기관인 한국화학연구원에서 연구 가치가 있을 것으로 추정하는 것들이었다.

연구 대상 농약의 선정시 농약 원제의 이화학적 성질과 생리활성에 관련된 고려 사항으로는 비이온성, 금속을 함유하지 않는 것, 가능한 한 수용해도가 크지 않은 것(주로 100mg/ℓ 이하, 수용해도가 큰 농약은 대부분 침투성이 우수함), 수용해도가 극단적으로 작지 않을 것(주로 1mg/ℓ 이상, 수용해도가 극단적으로 작은 것은 침투 혹은 이행되기 어려울 뿐만 아니라 기기적 분석이 용이하지 않음), 가수분해에 비교적 안정한 것, 증기압이 너무 높지 않은 것, 광분해가 너무 크지 않은 것, 식물병에 대한 예방 효과는 우수하나 치료 효과가 저조한 것, 침투 이행성이 생리활성에 영향을 미칠 것으로 예상되는 것, 생리활성이 비교적 짧은 기간 동안 지속되는 것, 경험상 생리활성에 개선이 필요한 것으로 추정되는 것, 포장 시험이 가능한 것 등이었다. 또한 약제의 신규성, 시장성 및 사업성도 검토사항으로 고려되었다.

이러한 기준 하에서 협동연구기관에서 1차년도와 2차년도에 선발하였던 농약들은 표 4, 표 5와 같았다.

이러한 농약들과 주관연구기관이 추가로 선정하여 취합한 농약은 살균제 AC-382042, azoxystrobin, carbendazim, dithianon, famoxadone, fenhexamid, fluazinam, iprobenfos, F-1, F-2, kresoxim-methyl, mepanipyrim, metominostrobin, myclobutanil, prochloraz, tebuconazole, thifluzamide, tricyclazole, zoxamide, 살충제 acetamiprid, buprofezin, chlofenapyr, chlorofluazuron, etofenprox, fluacrypyrim, indoxacarb, methoxyfenozide, pyrachlofos, 제초제 fenoxaprop-P-ethyl, glufosinate-ammonium, bispyribac-sodium 및 halosulfuron-methyl 등이었다. 이 농약들 중에서 농약의 이화학적 성질, 문헌 조사 등을 통하여 carbendazim, tebuconazole, acetamiprid, chlofenapyr, chlorofluazuron, fluacrypyrim, indoxacarb, glufosinate-ammonium, bispyribac-sodium 및 halosulfuron-methyl 등이 시험 대상 농약으로 부적합한 것으로 판단되어 제외하였다.

표 4. 선발 약제들의 수용해도, 분석기기, 적용 작물 및 병해(1차년도)

일반명	수용해도 (mg/ℓ)	분석기기	작물	적용병해
AC 382042	-	GC	벼	잎도열병
Carbendazim	8	LC	사과	겉무늬썩음병
Famoxadone	0.052	LC	고추 포도	역병 노균병
Fenhexamide	20	LC	각종 채소 복숭아	젓빛곰팡이병 젓빛무늬병
IBP(Iprobenfos)	430	GC	벼	도열병
Mepanipyrim	3.1	LC	각종 채소	젓빛곰팡이병
Metominostrobin	128	LC	벼	잎도열병
Prochloraz	34.4	GC	사과	탄저병
Thifluzamide	1.6	LC	벼	잎집무늬마름병
Tricyclazole	1600	LC	벼	잎도열병

표 5. 추가로 선발된 후보 약제들의 수용해도, 분석기기, 적용 작물 및 병해(2차년도)

일반명	수용해도 (mg/ℓ)	분석기기	작물	적용병해
F-2	?	HPLC	각종 작물	흰가루병
Methoxyfenozide	3.3	LC	사과 벼 과	잎말이나방 이화명나방, 흑명나방 파밤나방
Etofenprox	<0.001	LC	배추 오이 단감	담배거세미나방 온실가루이 노린재류
Chlorfluazuron	<0.01	LC	감 수박	감꼭지나방 파밤나방
Chlorfenapyr	-	LC	감귤	꽃노랑총채벌레
Acetamiprid	4,200	LC	사과	진딧물류
Fluacrypyrim	0.65	GC	감귤 사과	꿀응애 응애류
Glufosinate-ammonium	1,370,000	LC	과원	일, 다년생 잡초
Bispyribac-sodium	73,300	LC	수도	일, 다년생 잡초
Halosulfuron-methyl	1,650	LC	잔디	일, 다년생 잡초

2) 세부 연구 방법

가) 농약의 엽면 침투성 측정 및 침투성 증진 물질 스크리닝

농약의 엽면 침투성과 엽면 부착량 측정에는 예외없이 한국화학연구원에서 개발하여 국내외에서 특허를 획득한 Congo Red method(식물체 지상부의 농약 흡수율 측정용 조성물 및 이를 이용하여 농약 흡수율을 측정하는 방법, 대한민국 특허 제 0314600호, 일본특허 제 3348153호, 미국특허 제 6506601호, 호주특허 743453호)⁶⁾를 사용하였다(세부 실험 내용에서는 Congo Red의 첨가에 대해서는 언급하지 않음).

즉, 농약 고유의 식물 엽면 침투성을 측정할 때에는 농약 원제를 아세톤에 녹이거나 농약 제품을 물에 희석하고, 여기에 Congo Red 수용액을 12.5 내지 200mg/l의 농도로 첨가하여 분무처리용 농약 희석액을 조제하였다. 침투성 측정용으로 온실에서 재배한 식물 잎에 분무처리하고 분무 직후와 일정시간 후에 아세토니트릴 수용액으로 세척하여 세척액 중의 유효성분과 Congo Red의 농도를 HPLC로 분석하였다. 분무처리 직후와 일정 시간 후의 유효성분과 Congo Red의 농도비를 비교함으로써 농약의 엽면 침투율을 산출하였다. 휘발에 의해 소실될 가능성이 있는 농약의 침투율 측정에는 농약 희석액의 분무 처리시 유리판을 식물 잎과 동시에 사용함으로써 휘발에 의한 소실률을 보정하였다. 이러한 모든 실험은 형광등만이 점멸되는 암소에서 수행하였다. 침투성 증진 물질을 스크리닝할 때에는 물 혹은 아세톤에 녹인 침투성 증진제 후보 물질을 분무용 희석액에 첨가하였다. 농약 용액의 분무 처리에는 특별히 언급하지 않은 경우 트랙 스프레이어(Spray Booth, Model SB-6, R&D Sprayers Inc., 미국)를 사용하였으며, 오이, 고추, 토마토, 포도 및 사과 잎에 대한 분무량은 100 l/ha 수준, 벼에 대한 분무량은 250 l/ha 수준이었다. 농약이 분무된 식물 시료는 실험에 따라서 6시간 내지 72시간 동안 온도 24~25°C, 상대습도 75~85%인 향온 향습실에 보관하였다. 시험에 사용한 농약 원제는 (주)경농 중앙연구소에서 분양받았으며, 그 외의 원제는 농약제품을 구입한 후 농약 유효성분을 분리 정제하여 마련하였다.

나) 식물 시료의 재배 및 이용

농약의 엽면 침투율 측정과 생리활성 검정에 사용한 작물은 농약에 따라서 다르지만, 오이[백미 백다다기, 동부한농종묘(주)], 고추[향촌고추, 동부한농종묘(주)], 토마토[서광토마토, 흥농종묘(주)], 포도(캠벨), 사과(후지 종자) 및 벼(낙동벼) 등이었다. 이러한 식물은 온실에서 파종하여 육묘한 다음 포트에 옮겨 심어서 적당한 생육단계까지 재배하였다.

농약의 엽면 침투율 측정에 사용한 식물의 생육 단계와 사용한 잎은 오이는 4 내지 5엽 기일 때 2엽, 고추는 분지 하부 잎이 완전히 성숙하였을 때 분지 하부 잎, 토마토는 7 내지 8엽기일 때 4엽 내지 5엽, 포도는 9 내지 10엽기일 때 5엽 내지 6엽, 사과는 20 내지 22엽기일 때 10 내지 12엽, 벼는 분얼주가 4 내지 5엽기일 때 본주를 사용하였다.

주관연구기관에서 농약의 생리활성 검정은 온실과 비닐하우스에서 수행하였다. 생리활성의 검정에 사용한 식물의 생육단계는 상황에 따라 매우 달랐지만, 오이는 성체, 토마토는 유묘, 고추는 분지 직후의 것, 벼는 유묘부터 성체까지 사용하였다.

다) 농약의 약해 측정

침투성 증진 물질을 가용한 약제는 침투성 증진제에 의해 무침가 제제보다 더 많은 유효성분이 식물체내로 침투되므로 약해가 발생할 가능성이 있으므로 협동연구기관에서는 반드시 각 약제에 대하여 약해시험을 수행하였다. 이때 오이는 신희진주, 백미백다다기, 토마토는 도테랑요크, 서광, 참외는 금싸라기, 금노다지참외, 벼는 낙동, 일품, 포도는 캄벨, 거봉 품종을 사용하였다. 오이, 토마토 및 참외는 종자를 구입하여 상토를 담은 포트에 파종한 후, 약 3주간 유리온실에서 육묘하여 약해에 가장 민감한 시기인 본엽 1~2엽기의 작물을 사용하였다. 포도는 유과기 및 고온기에 농가 포장을 임차하여 사용하였다. 약제는 침투성 증진제가 선발된 약제 및 이에 해당하는 침투성 증진제를 사용하였으며, 유효성분은 기준량과 배량을, 침투성 증진제는 배량을 첨가하여 고압분무기를 이용하여 식물체에 골고루 살포하였다. 약제처리 후 3, 7, 15일간 경엽 및 과일에 대하여 농약등록시험 기준과 방법에서 제시하는 항목들에 대해 약해 발생 여부를 달관 조사하였다.

라) 농약의 포장시험

약해 검토가 끝나면서 약해가 없음을 확인한 약제와 침투성 증진제를 시험설계에 따라 농가 포장을 임차하여 약효시험을 실시하였다.

토마토 잿빛곰팡이병: 시험구 면적은 구당 20㎡로 하고 난괴법 3반복으로 시험구를 배치하여 발병초부터 7일 간격으로 3회 경엽처리를 하였다. 최종 약제 처리 7일 후에 농약등록시험기준과 방법에서 제시하는 방법에 따라 완숙과(상품화 가능 상태) 전량을 채취하여 조사하였으며, 총조사 과수에 대한 이병과수의 백분비를 산출하여 이병과율로 표시하였다. 이 이병과율로부터 방제가를 산출하였다.

벼 잎도열병: 시험구 면적은 구당 30㎡로 하고 난괴법 3반복으로 시험구를 배치하여 발

병초부터 10일 간격으로 2회 경엽처리를 하였다. 약효는 최종 약제 처리 10일 후에 농약등록시험기준과 방법에서 제시하는 방법에 따라 구당 30주에 대한 포기전체의 이병상황을 관찰하고, 다음 기준에 의거 병반면적을 판정하여 조사주수에 대한 병반면적율의 총화를 조사주수로 나누어 주당 평균 병반면적율을 산출하였다. 이 병반면적율로부터 방제가를 산출하였다.

표 6. 병반 면적율의 판정 기준

병반면적율 (%)	발 병 상 태 (주 당)
0.0	잎 전체에 병반이 전혀 없을 때
0.2	하위엽에 대형 병반 1개와 소형 병반 1~2개 또는 소형 병반 10개 이내
0.5	하위엽에 대형 병반 2~3개 또는 소형 병반 20개 정도가 산재
1.0	대형 병반 4~5개 주위에 소형 병반 산재 또는 소형 병반 산재 또는 소형 병반 30~40개 정도
2.0	하위엽 1~2매가 병반으로 거의 덮이거나 대형 병반 10~15개가 주로 하엽에 산재
5.0	하위엽 2~3매가 반고사하고 대형 병반만 30~40개가 산재
11.0	하위엽 2~3매가 완전히 고사되고 한 잎에 5~6개의 대형 병반이 산재
25.0	상위엽을 포함하여 7~8매의 잎이 완전고사 또는 부분 고사하고 모든 잎에 각각 10개 정도의 병반이 균등히 산재
50.0	발병이 심하고 식물체가 위축되거나 상위엽의 피해가 현저하며 고사주가 생길 때
100.0	포기가 완전고사 상태일 때

오이 흰가루병: 시험구 면적은 구당 20㎡로 하고 난피법 3반복으로 시험구를 배치하여 발병초부터 7일 간격으로 3회 경엽처리를 하였다. 최종 약제 처리 7일 후에 농약등록시험기준과 방법에서 제시하는 방법에 따라 상위 4~5엽을 제외하고 순서대로 밑으로 5엽씩 구당 20주를 대상으로 100엽 정도의 병반면적율을 조사하여 다음과 같은 공식에 의하여 발병도로 환산하였다. 이 병반면적율로부터 방제가를 산출하였다.

$$\text{발병도} = \frac{\sum(\text{발병수} \times \text{계수})}{4N} \times 100$$

4 N

0 : 발병무,	1 : 병반면적율 1~5%
2 : 병반면적율 5.1~205%,	3 : 병반면적율 20.1~40%
4 : 병반면적율 40.1% 이상,	N : 조사엽수

마) 제형연구

침투성 증진 물질의 약효 증진 효과를 확인하기 위해서는 먼저 제형의 이화학적인 특성을 비교 검토한 후 약효 시험 결과와 제제의 특성을 상호 비교하여 약효증진 요인을 확인해야 한다. 본 연구에서는 침투성 증진제의 특성과 식물체 표면의 부착량과 흡수량을 분석하여 흡수, 이행되는 양과 약효와의 차이를 비교 검토하는 방법으로 연구를 수행하였다. 연구 2차년도에는 선발된 원제와 침투성 증진제를 이용하여 가능한 제형을 먼저 검토한 다음, 다양한 계면활성제 및 보조제를 이용하여 선발된 제형에 적합한 제조처방을 검토하였다. 각 시험 처방은 농약의 검사 및 검토항목에 해당되는 이화학적 검토를 통하여 선별함으로써 최종적인 처방으로 확립하였다. 연구 3차년도에는 먼저 기본적인 이화학적 검토를 통하여 선발된 원제와 침투성 증진제의 가능한 제형을 선별하였다. 선발된 제형은 다양한 계면활성제 및 보조제를 이용하여 처방을 검토하였고 각 시험 처방은 농약의 검사 및 검토항목에 해당되는 이화학적 검토와 저온 및 고온에서의 경시안정성 시험을 통하여 선별하여 최종적인 처방으로 정하였다.

바) 생산성 검토

연구 2차년도에는 확립된 제형별 처방의 제조공정을 세부적으로 검토한 다음, 기존의 제형별 처방의 제조공정과 비교 검토하였고, 이를 통하여 최적의 제조공정을 확립하기 위한 기초자료를 확보하였다. 연구 3차년도에는 이를 바탕으로 확립된 처방의 공장 생산성을 검토하기 위하여 원부원료의 특성을 분석하였고, 제조공정은 세부적인 검토를 통하여 공장 생산에 적합한 최적의 제조 조건과 공정을 확립하였다.

사) 잔류 연구

본 연구에서 농약의 잔류 연구는 가장 상업화 가능성이 높은 것으로 예상되는 살균제 F-2를 위주로 수행하였다. 연구 방법으로는 다른 농약의 잔류분석법에 준하였으며, 작물체 내의 농약 잔류량 증감 여부의 판정에 초점을 맞추었다.

2) 연구 대상 농약별 세부 연구

연구 대상 농약으로 선정된 농약들은 각각의 원제들을 확보하여 그림 1과 같은 시험 항목들을 순차적으로 수행하였다.

(1) AC-382042

AC-382042는 델라닌 생합성 저해제로 도열병 방제에 효과적이며, 침투 이행성이고 보호용 농약으로 잔효성이 있는 것으로 알려져 있다⁷⁾. 먼저 침투성 증진이 필요한지 알아보기 위해서 원제를 아세톤에 녹이고 물을 첨가하여 200mg/ℓ의 아세톤 수용액을 조제한 후 낙동벼에 대한 침투율을 측정하였다. 분무 24시간 후의 침투율이 39.2%로 나타나서 추가적인 침투성의 증진이 생리활성을 증진시킬 수 없을 것으로 추정되었으므로 실험을 중단하였다.

(2) Azoxystrobin

Azoxystrobin은 strobilurin계 약제로 전자전달을 막아 미토콘드리아에서의 호흡을 저해하는 약제이며, 식물병에 대한 예방 효과와 치료 효과를 나타내고, 침달성과 침투 이행성이 있는 것으로 알려져 있다. 특히 오이 흰가루병 등 많은 종류의 식물병에 잘 듣고 국내에서는 아미스타라는 상표명으로 판매되고 있다. 이 농약은 침투성이 어느 정도 있는 것으로 알려져 있지만 같은 계통의 다른 농약을 연구한 결과로부터 침투성 증진에 의한 약효 증진의 가능성이 있는 것으로 판단되었으므로 연구 대상에 포함시켰다.

Azoxystrobin 수화제는 50mg/ℓ의 현탁액으로 분무 처리하였을 때 24시간 후에도 오이 잎에 거의 침투되지 않았다(Fig. 2). 반면에 침투성 증진 물질을 각각 500mg/ℓ, 1,000mg/ℓ의 농도로 혼합하였을 때 각각 35.0%, 65.0% 침투하는 것으로 나타났다. 또한 여러 가지 침투성 증진 물질에 의한 오이 엽면 침투율은 Fig. 3, Fig. 4와 같이 매우 달랐으며, 최고 25.7%의 침투율을 나타내었다.

시험한 침투성 증진 물질 중에서 PAE 7-12와 PAE 8-20을 선택하여 azoxystrobin 수화제 현탁액에 첨가한 후 다시 물로 희석하여 오이 흰가루병에 대한 방제 효과를 측정한 결과 약효가 약간만 증진될 뿐이었으므로 연구를 중단하였다(표 7).

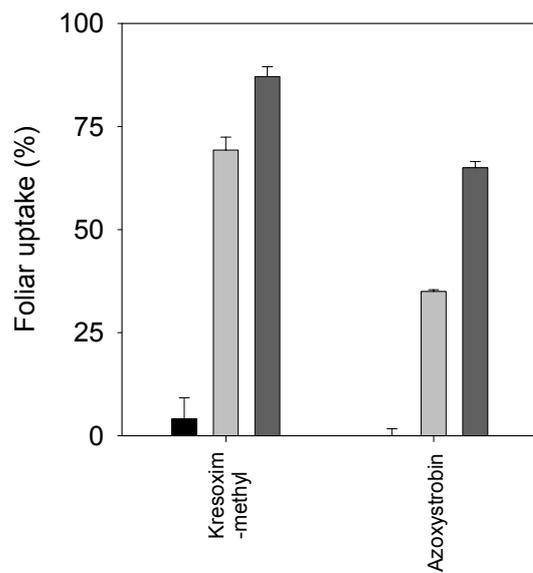


Fig. 2. Effect of adjuvants on foliar uptake of strobilurins into cucumber plant 24 h after spraying with aqueous WP suspension containing 50mg ai liter⁻¹.

- WP
- ▒ WP + PAE 7-12 (500mg liter⁻¹)
- WP + PAE 7-12 (1,000mg liter⁻¹)

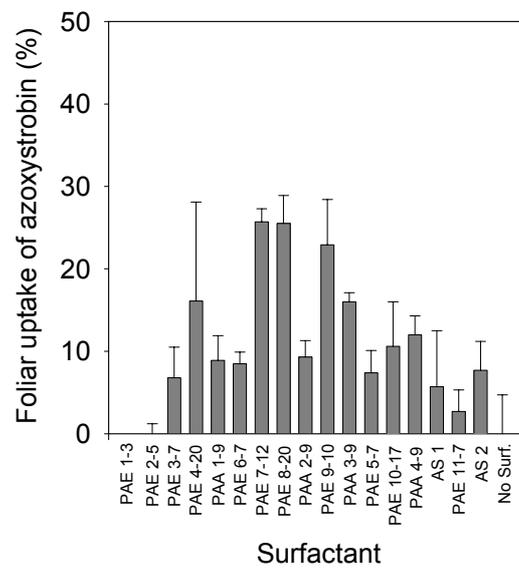


Fig. 3. Effect of surfactants on foliar uptake of azoxystrobin into cucumber plant 24 h after spraying with aqueous WP suspension containing 50mg ai liter⁻¹, surfactant 500mg liter⁻¹ (Temp. 24-26°C, RH 85-90%).

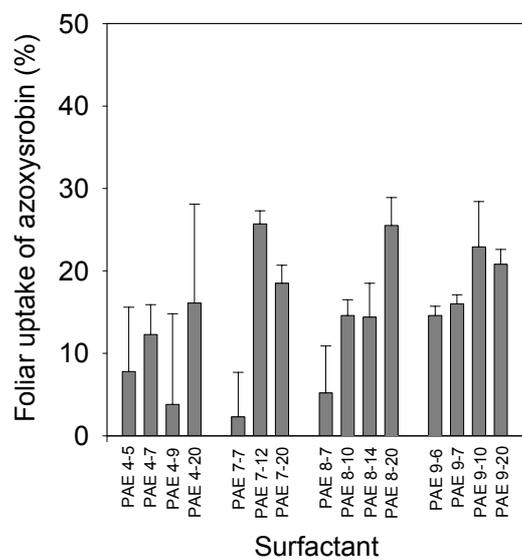


Fig. 4. Effect of EO content of surfactant on foliar uptake of azoxystrobin into cucumber plant 24 h after spraying with aqueous WP suspension containing 50mg ai liter⁻¹, surfactant 500mg liter⁻¹ (Temp. 24-26°C, RH 85-90%).

표 7. 침투성 증진 물질에 의한 azoxystrobin 수화제의 오이 흰가루병 방제 효과

침투성 증진 물질 초기 농도(mg/ℓ)	Azoxystrobin 농도별 오이 흰가루병 방제 효과(%)			
	100mg/ℓ	20mg/ℓ	4mg/ℓ	0.8mg/ℓ
PAE 7-12 (800mg/ℓ)	90.6	84.2	78.8	64.5
PAE 7-12 (400mg/ℓ)	86.2	84.2	84.2	72.4
PAE 7-12 (200mg/ℓ)	89.2	82.3	79.3	66.5
PAE 8-20 (400mg/ℓ)	88.2	84.7	81.8	61.6
무첨가	87.2	83.7	77.8	56.2

(3) Dithianon

Dithianon은 사과 겹무늬썩음병, 포도 노균병 및 고추와 수박 탄저병 등 채소와 과수원 예용 살균제로 많이 사용되고 있다. 이 살균제는 여러 곳의 작용점을 저해하면서 어느 정도의 치료 효과는 있지만 주로 식물병의 예방 목적으로 사용되며 상용농도가 750mg/ℓ로 매우 높다. 이 농약의 경우에는 엽면 침투성을 높임으로써 내우성을 증진하여 결과적으로 예방 효과를 증진할 수 있는가에 연구의 초점을 맞추었다. 이 농약은 주로 사과와 같은 과수에 적용되지만 연구실에서 이러한 과수는 재배가 용이하지 않으므로 작물 대용으로 오이와 같은 식물을 사용하였다.

Dithianon 수화제는 오이 잎에 전혀 침투되지 않았지만 침투성 증진 물질을 가용하였을 때는 Fig. 5, Fig. 6과 같이 침투성이 크게 증가하였다. 또한 dithianon 수화제는 50mg/ℓ의 농도에서 포도 잎에는 전혀 침투되지 않았으나 PAE 7-12를 1,000mg/ℓ 혼용하였을 때 24시간 후에 36.6% 침투하는 것으로 나타났다. 따라서 dithianon은 여러 가지 작물에 대한 침투성은 자유롭게 조절할 수 있었다. 그러나 인공강우 실험 결과 비교적 내우성이 우수한 것으로 나타났으므로 약효를 증진시킬 수 있는 가능성이 희박한 것으로 판단되어 실험을 중단하였다⁸⁾.

(4) Famoxadone

Famoxadone은 미토콘드리아 호흡 저해제로 고추 역병과 포도 노균병에 효과가 있는 살균제이지만, 수용해도가 작고 유기용매에 대한 용해도도 작아서 작물체 내로 침투 이행할 가능성이 거의 없는 것으로 추정되었다. 따라서 포도 잎에 대한 침투성을 증진시킬 수 있는 침투성 증진 물질을 먼저 스크리닝하였다. 침투성 증진 물질을 첨가하지 않은 famoxadone은 50mg/ℓ의 농도에서 처리 24시간 후에도 포도 잎에 2.5% 정도 침투되어 침

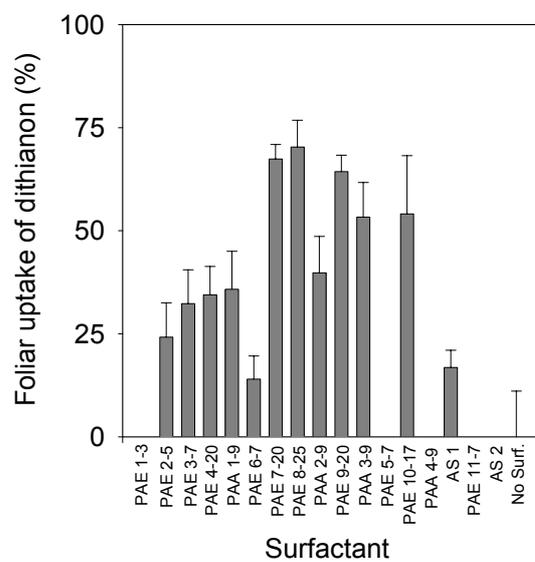


Fig. 5. Effect of surfactants on foliar uptake of dithianon into cucumber plant 44 h after spraying with aqueous acetone solution containing 200mg ai liter⁻¹, surfactant 1,000mg liter⁻¹, and acetone 50% (Temp. 21-24°C, RH 72-92%).

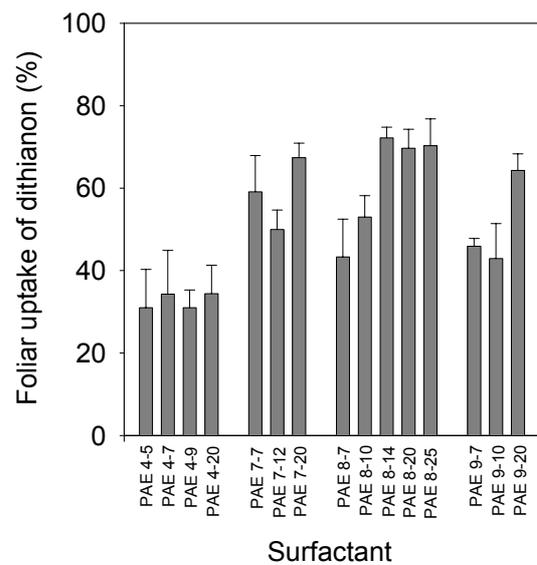


Fig. 6. Effect of EO content of surfactant on foliar uptake of dithianon into cucumber plant 44 h after spraying with aqueous acetone solution containing $200\text{mg ai liter}^{-1}$, surfactant $1,000\text{mg liter}^{-1}$, and acetone 50% (Temp. $21\text{-}24^{\circ}\text{C}$, RH 72-92%).

투성이 거의 없다는 것을 확인하였다. 반면에 침투성 증진 물질을 1,000mg/ℓ의 농도로 수화제 현탁액에 첨가하였을 때는 최고 32.2%까지 침투할 만큼 침투성 조절이 용이하였다(Fig. 7, Fig. 8).

포도 노균병에 대한 방제 실험 방법은 한국화학연구원에는 확립되어 있지 않다. 그렇지만 보통 포도 노균병에 적용할 수 있는 농약은 오이 노균병에도 적용이 가능하므로 약효 증진 가능성을 가늠하기 위해 오이 노균병 방제 실험을 하기로 하고 오이에 대한 침투성을 측정하였다. 오이 잎에 대해서도 famoxadone 수화제는 거의 침투되지 않았으나 포도 잎에 대한 침투성 증진 효과가 좋았던 침투성 증진 물질들이 오이 잎에 대해서도 침투성을 증진하는 것으로 나타났다(Fig. 9).

오이 유묘를 비닐하우스에서 재배하면서 노균병을 자연 발병시켰다. 수화제를 희석하고 침투성 증진 물질로 PAE 8-14를 첨가하여 유효성분 200mg/ℓ, 침투성 증진 물질 1,000mg/ℓ의 농도로 조제한 후 물로 다시 희석하여 유효성분 농도가 각각 100, 50 및 25mg/ℓ의 분무용 현탁액을 마련하였다. 오이 4주에 잎에서 흘러내리기 직전까지 현탁액을 분무하였다. 일주일 간격으로 2회 농약을 살포하고 최초 약체처리 2주 후에 병 발생 정도를 달관 조사하였다.

조사 결과 famoxadone은 오이 노균병에 대한 방제 효과가 거의 없었으며, 침투성 증진 물질도 약효에 영향을 전혀 미치지 못하였다. 또한 famoxadone 수화제는 고추 역병에 대한 예방 효과는 우수하였지만, 치료 효과는 거의 없었다(표 8). 또한 famoxadone 수화제 현탁액에 침투성 증진 물질로 PAE 8-14와 PAE 9-6을 첨가하여도 고추 역병과 토마토 역병에 대한 치료 효과는 증진되지 않았다(표 9, 표 10). 따라서 연구를 중단하였다.

표 8. Famoxadone 수화제의 고추 역병 방제 효과

처리 효과	유효성분 농도(mg/ℓ)	평균 발병도(%)	방제가(%)
예방효과	2	8.2	91
	10	2.2	98
	50	0.2	100
	250	2	98
	무첨가	95.2	-
치료효과	2	91.3	-
	10	95.8	0
	50	88.8	3
	250	88.8	3
	무첨가	90.0	-

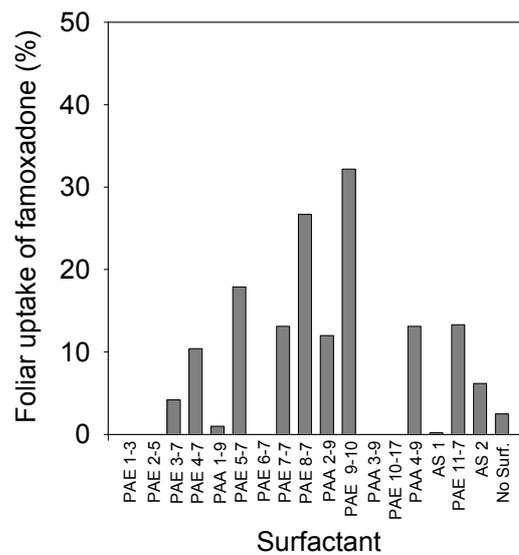


Fig. 7. Effect of surfactants on foliar uptake of famoxadone into vine plant 24 h after spraying with aqueous WP suspension containing 50mg ai liter⁻¹, surfactant 1,000mg liter⁻¹ (Temp. 24-25°C, RH 85-93%).

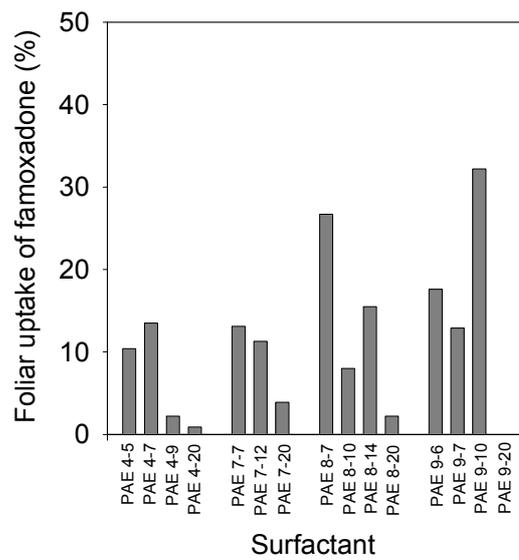


Fig. 8. Effect of EO content of surfactants on foliar uptake of famoxadone into vine plant 24 h after spraying with aqueous WP suspension containing 50mg ai liter⁻¹ and surfactant 1,000 mg liter⁻¹ (Temp. 24-25°C, RH 85-93%).

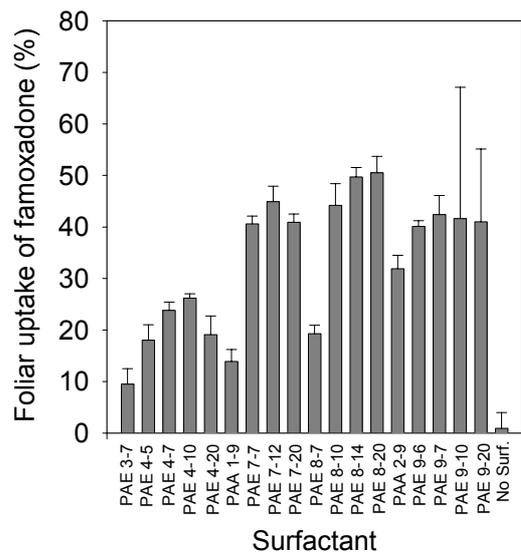


Fig. 9. Effect of surfactants on foliar uptake of famoxadone into cucumber plant 24 h after spraying with aqueous WP suspension containing 50mg ai liter⁻¹, surfactant 1,000 mg liter⁻¹ (Temp. 24-25°C, RH 77-83%).

표 9. Famoxadone 수화제의 고추 역병 치료 효과에 미치는 침투성 증진 물질의 영향

유효성분 농도(mg/ℓ)	침투성 증진 물질(mg/ℓ)	평균 발병도(%)	방제가(%)
250	-	100	0
250	PAE 8-14(1,000)	100	0
250	PAE 9-6(1,000)	100	0
무처리	-	100	-

표 10. Famoxadone 수화제의 토마토 역병 치료 효과에 미치는 침투성 증진 물질의 영향

유효성분 농도(mg/ℓ)	침투성 증진 물질(mg/ℓ)	평균 발병도(%)	방제가(%)
250	-	27.5	11
250	PAE 8-14(1,000)	25.0	19
250	PAE 9-6(1,000)	25.0	19
-	-	31.3	-
-	PAE 8-14(1,000)	27.5	11
-	PAE 9-6(1,000)	25.0	19

(5) Ferimzone

Ferimzone은 벼 도열병에 대한 치료 효과가 있는 농약으로, 단계로는 거의 사용되지 않고 보통 도열병에 대한 예방 효과는 우수하지만 치료 효과가 미흡한 농약과의 합제로 사용된다. 그러나 종종 ferimzone에 의한 치료 효과가 뚜렷하게 발현되지 않는다는 일부 연구자의 경험을 참고하여 침투성 증진 물질을 가용할 경우의 생리활성 변화를 조사하였다.

먼저 ferimzone의 도열병 예방 효과와 치료 효과를 확인하였다. 어린 낙동벼를 화분(직경 66mm, 높이 66mm)에 3주씩 옮겨 심고 온실에서 4엽기까지 재배한 다음 생육상태가 균일한 시료만을 골라서 도열병 방제 효과 측정 실험에 사용하였다. 쌀겨 배지(쌀겨 20g, dextrose 10g, agar 16g, 증류수 1ℓ)에 도열병균을 접종하여 25°C shaking incubator에서 7일간 진탕 배양하였다. 이것을 믹서로 갈아 다시 쌀겨배지에 깐 다음 25°C의 배양기에서 14일간 배양하였다. 벼에 도열병 포자를 접종하기 이틀 전에 도열병균이 다 자란 배지를 긁어 상처를 준 후에 형광등 밑에서 48시간 동안 포자를 형성시켰다. 살균증류수를 넣고 붓을 사용하여 포자를 긁어 수확한 다음 혈구계를 사용하여 포자 농도를 적정농도(5×10^5 포자/ml)로 조정하여 도열병 접종원으로 사용할 포자 현탁액을 마련하였다. Ferimzone 원

제를 물에 녹이고 전착제로써 Tween 20을 첨가하여 유효성분의 농도는 각각 250, 50, 10 및 2mg/ℓ, 전착제 농도는 모두 250mg/ℓ 인 분무용 용액을 조제하였다. 벼에 분무 처리하고 상온에서 건조하였다. 이 벼에 도열병 포자 현탁액을 분무 접종하였다. 암상태 25°C의 습실상에 24시간 동안 넣었다가 상대습도 80% 이상의 향온항습실로 옮겨서 4일간 두어 발병시켰다. 벼잎에 형성된 병반의 면적율을 달관조사한 다음 식 1에 의해 도열병 방제 효과를 산출하였다.

방제가(%)

$$= [(\text{무처리구의 병반면적율} - \text{처리구의 병반면적율}) / \text{무처리구의 병반면적율}] \times 100 \quad \text{---(식 1)}$$

표 11. Ferimzone의 도열병 예방 효과

유효성분 농도(mg/ℓ)	평균 발병도(%)	방제가(%)
10	16.7	52
50	5.0	86
250	4.3	88
무처리	35.0	-

도열병 포자를 접종하고 24시간 동안 습실처리한 벼에 위의 예방 효과 시험에 사용한 것과 동일한 조성의 농약 용액을 분무하고 상대습도 80% 이상의 향온항습실로 옮겨서 4일간 두어 발병시킨 다음 병 방제 효과를 조사하였다.

표 12. Ferimzone의 도열병 치료 효과

유효성분 농도(mg/ℓ)	평균 발병도(%)	방제가(%)
2	26.7	11
10	21.7	28
50	5.0	83
250	5.0	83
무처리	40.0	-

표 11, 표 12와 같이 ferimzone은 50mg/ℓ 이상의 농도에서 도열병에 대한 예방 효과와

치료 효과가 80% 이상 발현되었다. Ferimzone은 원제 자체의 침투 이행성이 우수하다고 알려져 있지만, 수용해도가 비교적 커서 내우성이 거의 없을 것으로 예상되었으므로 침투성을 더욱 증진할 경우 내우성이 증진될 것인지 시험하였다.

Ferimzone 원제를 물에 녹이고 침투성 증진 물질로 PAE 5-7을 가하여 분무용 농약 용액을 조제하였다. 대조 약제용액은 침투성 증진 물질을 가용하지 않았다. 낙동벼를 직경 9cm, 높이 11cm의 포트에 3주씩 심고 온실에서 재배하였다. 분얼주가 5 내지 6엽기가 되었을 때부터 농약 용액을 7일 간격으로 트랙 스프레이어를 이용하여 1,000 l/ha의 수준으로 분무처리하였다. 약제가 처리된 벼는 25°C, 상대습도 80%인 습실에 24시간 동안 보관하였다가 인공강우장치를 이용하여 20mm로 인공강우한 후 온실에서 저면 관수하여 재배하였다. 최초 약제처리 4주 후에 도열병 포자 현탁액을 벼 전체에 분무처리한 후 온실에 마련된 습실상에 넣어 재배하였다. 습실상 재배 7일 후에 달관 조사로 병반 면적율을 조사하여 도열병에 대한 방제가를 산출하였다.

표 13. Ferimzone의 도열병 방제 효과에 미치는 침투성 증진 물질의 영향

분무용액의 조성 (농도, mg/l)	약제 처리 후 재배 기간에 따른 도열병 방제가(%)			
	1일	1주	2주	4주
Ferimzone(150)	100	92	41	2
Ferimzone(150)+PAE 5-7(135)	100	87	30	11

Ferimzone의 도열병 방제 효과는 약제 처리 후 시간이 경과할수록 급속히 저하되었으며, 침투성 증진 물질을 가용하였을 때는 더욱 빨리 저하되어 약효 증진 효과를 기대할 수 없었다.

(6) Fenhexamid

Fenhexamid는 각종 채소의 잿빛곰팡이병과 복숭아의 잿빛무늬병에 효과가 우수한 농약이지만 상용농도가 420mg/l로 매우 높은 편이다. 이 농약은 주로 채소 작물에 사용되므로 먼저 원제를 분쇄하고 분산제 분말(폴리옥시에틸렌 노닐페닐설포네이트 30%+폴리옥시에틸렌 노닐페닐 에테르 20%+합성실리카 50%)과 납석 분말을 혼합하고 분쇄하여 시험용 수화제(유효성분 20%, 분산용 계면활성제 5%)를 조제한 다음 침투성 측정에 사용하였다.

Fenhexamid 수화제는 210mg/l의 농도로 분무 처리하였을 때 24시간 동안 오이 잎에

0.8%만이 침투하여 침투성이 거의 없는 것으로 나타났다. 그러나 침투성 증진 물질로 PAE 7-12를 첨가하였을 때는 침투성 증진 물질의 농도가 증가할수록 침투성이 거의 비례적으로 증진되었다(Fig. 10). Fenhexamid 수화제는 여러 가지 계면활성제에 의해서 침투성이 증진되었으며, 이중 PAE 9-7의 침투성 증진효과가 가장 커서 유효성분 410mg/ℓ, PAE 9-7 1,000mg/ℓ의 농도에서 처리 24시간 후에 침투율이 52.6%에 달하였다. 대부분의 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르가 fenhexamid 수화제의 오이 엽면 침투성을 효과적으로 증진하였으며, 음이온성 계면활성제도 어느 정도 침투성 증진 효과를 나타내었다(Fig. 11, Fig. 12).

Fenhexamid 수화제는 토마토에 대해서도 오이와 유사한 침투성을 나타내었다(Fig. 13).

Fenhexamid 수화제의 *in vitro* 실험에서 잿빛곰팡이병균(*Botrytis cineria* NSS3)의 발아 억제력은 매우 낮지만 균사 성장 억제율은 매우 높아서 fenhexamid는 치료 효과가 우수한 것으로 판단되었다.

표 14. Fenhexamid의 잿빛곰팡이병균에 대한 방제 효과(*in vitro* 실험)

Fenhexamid 수화제 농도(mg/ℓ)	발아억제		균사 성장 억제	
	발아율(%)	억제율(%)	균사생장(mm)	억제율(%)
0	99	-	60.8	-
0.4	97	2	11.4	81
2	92	7	6.4	89
10	92	7	2.9	95
50	58	41	2	97
250	0	100	2	97

Fenhexamid 수화제의 오이 잿빛곰팡이병에 대한 예방 효과와 치료 효과를 온실내 실험으로 통하여 측정하였을 때 포자의 발아 억제 효과와 균사 성장을 억제하는 효과가 0.2mg/ℓ의 농도에서 모두 80% 이상으로 나타나서 예방 효과와 치료 효과가 매우 큰 것으로 판단되었다.

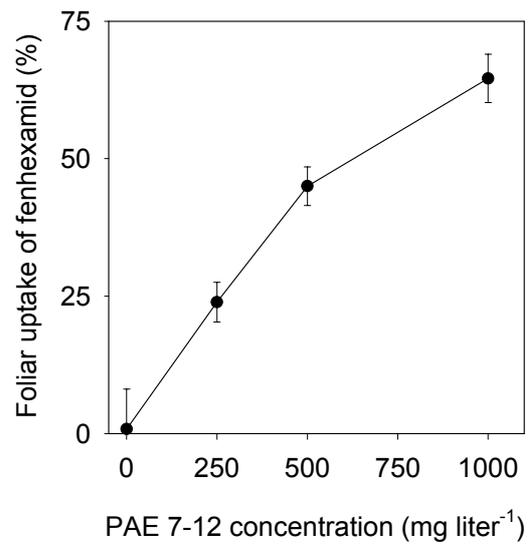


Fig. 10. Effect of PAE 7-12 concentration in spray solution on foliar uptake of fenhexamid into cucumber plant 24 h after spraying with aqueous WP suspension containing 210 mg ai liter⁻¹. (Temp. 22-25°C, RH 63-75%)

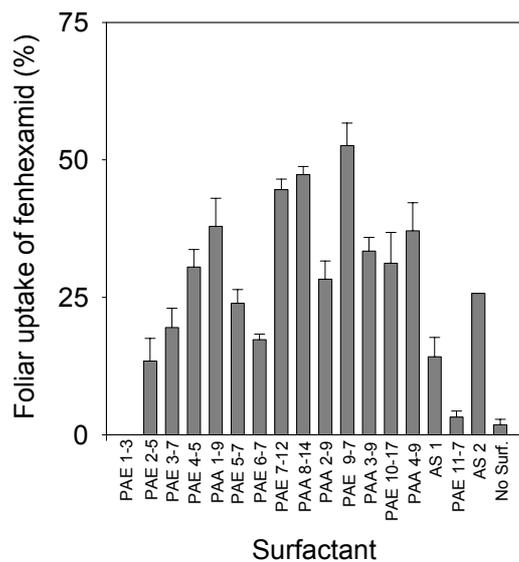


Fig. 11. Effect of surfactant on foliar uptake of fenhexamid into cucumber plant 24 h after spraying with aqueous WP suspension containing $420\text{mg ai liter}^{-1}$ and surfactant $1,000\text{ mg liter}^{-1}$ (Temp. $21\text{-}26^{\circ}\text{C}$, RH $61\text{-}77\%$).

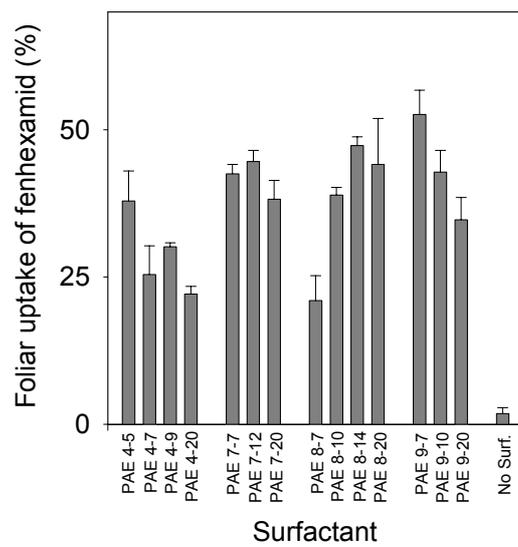


Fig. 12. Effect of EO content of surfactants on foliar uptake of fenhexamid into cucumber plant 24 h after spraying with aqueous WP suspension containing 420mg ai liter⁻¹ and surfactant 1,000mg liter⁻¹ (Temp. 21-26°C, RH 61-77%).

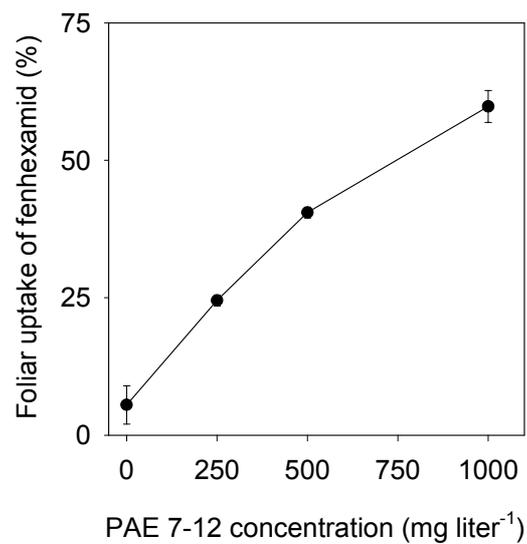


Fig. 13. Effect of PAE 7-12 concentration in spray solution on foliar uptake of fenhexamid into cucumber plant 24 h after spraying with aqueous WP suspension containing 210 mg ai liter⁻¹ (Temp. 23-25°C, RH 69-84%).

표 15. Fenhexamid 수화제의 오이 잿빛곰팡이병 방제 효과

유효성분 농도(mg/ℓ)	보호 효과(%)		치료 효과(%)	
	발병율	방제가	발병율	방제가
0	57	-	22	-
2	5	91	4	80
10	1	98	2	92
50	0	100	0.7	97
250	0	100	0	100

Fenhexamid는 기준량, 배량에서 15일간 달관 조사하여도 오이(신희진주, 백미백다다기)와 토마토(도테랑요크, 서광)에 대해서 약해를 유발하지 않았다.

표 16. 오이와 토마토 품종별 후보 약제 및 침투성 증진제 혼용시 약해 유발 정도

공시약제	침투성 증진제	처리 농도(mg/ℓ)		품종별 약해정도				약해 증상
		공시약제	침투성 증진제	오이		토마토		
				신희진주	백미 백다다기	도테랑 요크	서광	
Fenhexamid 수화제	PAE 4-9	420	1,000	0	0	0	0	-
		840	2,000	0	0	0	0	-
"	PAE 9-7	420	1,000	0	0	0	0	-
		840	2,000	0	0	0	0	-
"	PAE 8-14	420	1,000	0	0	0	0	-
		840	2,000	0	0	0	0	-

침투성 증진 물질로 PAE 8-14를 첨가한 fenhexamid-tebuconazole 액상수화제는 오이 하우스에서의 잿빛곰팡이 방제 실험에서 약효 증진 효과를 나타내지 않았다(결과 표 미첨부).

토마토 잿빛곰팡이병이 발생하기 시작하는 농가의 시설토마토 포장을 임차하여 발병초기부터 7일 간격으로 약제를 처리하고, 최종 약제처리 7일 후에 약효를 조사한 결과는 표 17과 같았다. 본 시험의 결과 무처리 발병율이 21.1%로 약제간의 방제 효과를 판단하기에 충분하였으며, 단제를 상용농도로 처리한 구에서는 85.3%의 방제효과를 나타내어 실용성이 있었다. 그러나 상용농도의 반량에 침투성 증진제를 각각의 농도별로 첨가하여 처리한 구

에서는 침투성 증진제의 혼합 농도에 따른 뚜렷한 약효 상승효과는 보이지 않았지만, 침투성 증진제가 25mg/ℓ 이 첨가되는 경우 무첨가 제제의 기준량과 유의차가 없는 것으로 나타나 농약의 반량만 사용하더라도 어느 정도의 실용성을 나타낼 수 있을 것으로 판단되었다. 또한 실험의 내용을 검토한 결과 침투성 증진 물질의 농도를 더 높여줄 경우 충분한 약효 증진 효과를 볼 수 있을 것으로 판단되었다.

표 17. 침투성 증진제가 fenhexamid의 토마토 잭빛곰팡이병 방제효과에 미치는 영향

공시약제	침투성 증진제	처리농도(mg/ℓ)		반복별 이병과율(%)				유의차 (DMRT)	방제가 (%)
		공시 약제	침투성 증진제	A	B	C	평균		
Fenhexamid + Tebuconazole SC	PAE 8-14	100	25	4.8	3.4	3.1	3.8	a	82.0
"	"	100	50	4.9	7.4	6.3	6.2	b	70.6
"	"	100	100	6.3	5.1	5.4	5.6	a	73.5
"	-	100	0	5.1	5.5	4.3	5.0	a	76.3
"	-	200	0	3.3	2.2	3.9	3.1	a	85.3
무처리	-	-	-	18.7	20.3	24.2	21.1	c	-

C.V(%) ----- (20.0)

(7) Fluazinam

Fluazinam은 미토콘드리아의 산화적 인산화 반응에 대한 uncoupler로 고추의 탄저병과 역병 등 많은 식물병 방제에 효과가 우수한 약제이지만 주로 보호용 살균제로 사용되고 있으며, 식물병에 대한 치료 효과나 침투이행성은 거의 없고 잔효성과 내우성은 좋은 약제로 알려져 있다. 따라서 fluazinam의 고추 잎에 대한 침투성을 측정하고, fluazinam 수화제에 침투성 증진 물질을 가용하였을 때 고추 역병에 대한 치료 효과가 증진되는지 시험하였다.

Fluazinam을 아세톤 수용액에 녹이고 침투성 증진 물질로 PAE 7-12를 첨가하여 유리판과 고추잎에 분무처리한 후 24시간 후에 유효성분을 정량하였다. Fluazinam은 125mg/ℓ의 농도로 처리하였을 때 유리판에서의 회수율이 49.8%로 매우 낮았지만 침투성 증진 물질의 농도가 증가할수록 회수율이 증가하여 침투성 증진 물질 500mg/ℓ 이상의 농도에서는 거의

모두 회수되었다(Fig. 14). 이러한 결과로부터 분무처리된 fluazinam은 휘발에 의해 소실되지만 침투성 증진 물질로 사용한 계면활성제에 의해서 휘발이 억제된다는 것을 알 수 있었다. 침투성 증진 물질이 첨가되지 않았을 때 fluazinam은 고추 잎에 약 37.1%가 침투되어 침투성이 우수한 약제로 나타났다. 침투성 증진 물질을 가용하면 침투성 증진 물질의 농도 125mg/ℓ까지는 침투율이 소폭 증가하였으나 그 이상의 농도에서는 오히려 침투율이 감소하였다. 따라서 침투성 증진 물질로 첨가한 계면활성제는 fluazinam의 휘발성을 억제할 뿐만 아니라 침투성도 억제하는 것으로 판단되었다.

Fluazinam 수화제를 물에 희석하여 토마토 잎에 분무처리한 후 토마토 역병에 대한 예방효과를 측정하였을 때 예방 효과가 우수한 것으로 나타났다(표 18).

표 18. Fluazinam 수화제의 토마토 역병 예방 효과

유효성분 농도(mg/ℓ)	평균 발병도(%)	방제가(%)
0	52	-
10	8	85
50	3	94
250	0	100

Fluazinam 수화제의 토마토 역병에 대한 치료 효과는 낮아서 40% 미만이었다(표 19). 수화제 현탁액에 침투성 증진 물질로 PAE 7-12를 첨가하여 유효성분 250mg/ℓ, 침투성 증진 물질 1,000mg/ℓ의 농도로 농약 희석액을 조제한 다음 물로 희석하여 역병을 감염시킨 토마토에 처리하였을 때 치료 효과가 증진되었지만 그 차이는 그리 크지 않았다.

표 19. Fluazinam 수화제의 토마토 역병 치료 효과

분무액 조성(mg/ℓ)	평균 발병도(%)	방제가(%)
Fluazinam(0)	34	-
Fluazinam(10)	29	15
Fluazinam(50)	22	35
Fluazinam(250)	21	38
Fluazinam(10)+PAE 7-12(40)	14	59
Fluazinam(50)+PAE 7-12(200)	11	68
Fluazinam(250)+PAE 7-12(1,000)	11	68

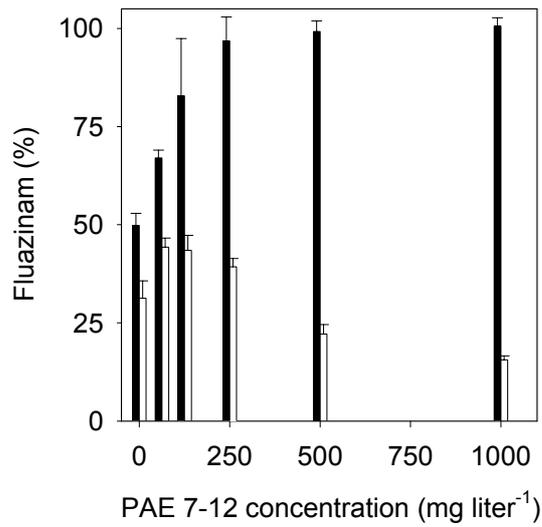


Fig. 14. Effect of PAE 7-12 concentration in spray solution on fluazinam dissipation from glass plate and foliar uptake into red pepper plant 24 h after spraying with aqueous acetone solution containing 125mg ai liter⁻¹ and acetone 40%.

■ AI remaining on glass plate
 □ Foliar uptake

Fluazinam 수화제는 고추 역병에 대한 치료 효과가 전혀 없었으며, fluazinam 수화제 현탁액에 침투성 증진 물질로 PAE 7-12를 1,000mg/ℓ의 농도로 첨가한 다음 물로 희석하여 고추에 처리한 실험에서도 치료 효과는 볼 수 없었다(표 20).

표 20. Fluazinam 수화제의 고추 역병 치료 효과

분무액 조성(mg/ℓ)	평균 발병도(%)	방제가(%)
Fluazinam(0)	100	-
Fluazinam(10)	100	0
Fluazinam(50)	100	0
Fluazinam(250)	100	0
Fluazinam(10)+PAE 7-12(40)	100	0
Fluazinam(50)+PAE 7-12(200)	100	0
Fluazinam(250)+PAE 7-12(1,000)	100	0

이와 같은 실험 결과로 볼 때 fluazinam은 휘발에 의한 손실을 억제하기 위해서 수화제 제형이 적합한 것으로 사료된다. Fluazinam에는 토마토 역병과 같은 일부 작물과 식물병의 방제 목적으로 침투성 증진 물질이 유용하게 사용될 수 있을 것으로 추정되지만, 침투성 증진이 다른 작물과 식물병에 별 효과를 나타내지 못할 가능성도 있다.

(8) Iprobenfos

Iprobenfos는 벼 도열병 방제용 농약으로 사용되고 있지만 본 보고서에는 밝힐 수 없는 다른 생리효과도 있는 것으로 추정되고 있다. Iprobenfos는 침투 이행성이 우수한 것으로 알려져 있지만 보다 침투성을 증진시킬 수 있는 첨가제를 선별하기 위해서 기초적인 연구를 수행하였다.

Iprobenfos 원제를 아세톤 수용액에 녹여서(480mg/ℓ) 유리판에 분무한 후 잔류율을 측정하였을 때 시간이 경과함에 따라서 급격하게 감소하는 것을 알 수 있었다(Fig. 15). 이는 iprobenfos의 휘발에 의한 것으로 분무 6시간 후에 이미 거의 전량 소실되는 것으로 나타났다.

Iprobenfos 아세톤 수용액에 침투성 증진 물질로 PAE 7-12를 0mg/ℓ 내지 720mg/ℓ의 범위로 첨가하고 벼와 유리판에 분무한 다음 1.5시간 후에 잔류율을 분석하였다. 유리판에는 유효성분이 68.4% 잔류하였지만 침투성 증진 물질을 가용하지 않아도 벼 잎 표면에서

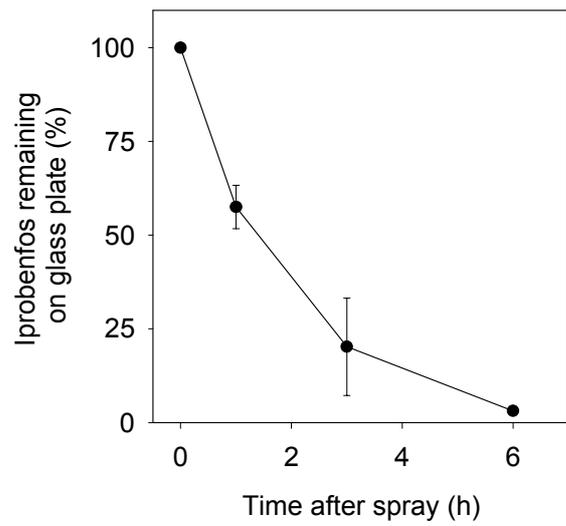


Fig. 15. Iprobenfos remaining on glass plate after spraying with aqueous acetone solution containing $480\text{mg ai liter}^{-1}$ and acetone 20% (Temp. 25°C).

는 잔류 농약을 검출할 수 없었다. 이러한 결과로 볼 때 iprobenfos는 휘발성이 강하여 분무 후 빠른 속도로 소실되지만 침투성이 뛰어나서 분무 1.5 시간 이내에 전량 벼 잎에 침투되는 것으로 추정되었다.

(9) F-1

F-1은 최근에 개발되어 많은 주목을 받고 있는 신규 살균 활성 물질로 오이와 보리의 흰가루병, 밀의 녹병, 사과와 더닝이병 및 고추와 토마토의 역병 등에 대한 방제 효과가 우수하다. 그러나 예비 실험에서 이 약제는 작물 잎에 대한 침투성이 매우 약하여 식물병에 대한 치료 효과를 기대하기 어려운 것으로 밝혀졌다. 따라서 F-1의 작물체 침투성을 증진할 수 있는 침투성 증진 물질을 선발하고 식물병에 대한 약효 증진 여부를 확인하였다.

먼저 시험용 F-1 수화제를 제제하였다. 원제를 아세톤에 녹인 후 합성 실리카 분말을 첨가하여 혼합 흡착시킨 다음 감압 건조하였다. 분산제 분말을 첨가한 다음 소형분쇄기로 분쇄하여 유효성분이 10%이고 분산용 계면활성제(폴리옥시에틸렌 노닐페닐 설펜포네이트+폴리옥시에틸렌 노닐페닐 에테르= 3:2 혼합물)가 5%인 수화제를 제제하였다.

이 수화제를 물에 희석한 다음 침투성 증진제 후보 물질을 첨가하여 유효성분 농도가 50mg/ℓ 이고 침투성 증진제 후보 물질이 500mg/ℓ 인 분무용 현탁액을 조제하였다. 이것을 5엽기의 오이 2엽과 유리판에 분무처리한 후 24시간 후의 엽면 침투율을 측정하였다.

F-1 수화제는 유리판에서 전량 회수되어 휘발과 같은 소실 요인이 전혀 없었다. 침투성 증진 물질이 첨가되지 않았을 때 F-1 수화제는 오이 잎에 6.9% 침투되어 약간의 침투성은 있는 것으로 나타났다(Fig. 16). 침투성 증진 물질을 첨가하였을 때 종류에 따라서 침투율은 크게 다르지만 대부분의 침투성 증진제 후보 물질에 의해서 침투성이 증진되었으며, 최대 흡수율은 68.9%에 달했다. 또한 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르의 에틸렌 옥사이드 부가물수에 따라서 침투율이 크게 다르게 나타났다(Fig. 17). 이러한 결과로부터 F-1 수화제는 침투성 증진 물질에 의해 침투율을 자유롭게 조절할 수 있다는 것을 알게 되었다.

F-1 원제를 특정한 수용성 유기용매 P에 녹이고 유화제를 첨가하여 20.2% 유제를 제제하였다. 이 유제를 희석한 다음 침투성 증진제 후보 물질을 첨가하여 유효성분이 100mg/ℓ 이고 침투성 증진 물질이 500mg/ℓ 인 분무용 유탁액을 조제하였다. 오이에 분무처리하고 48시간 후의 엽면 침투율을 측정하였다. 침투성 증진 물질로 첨가한 폴리옥시에틸렌 알킬

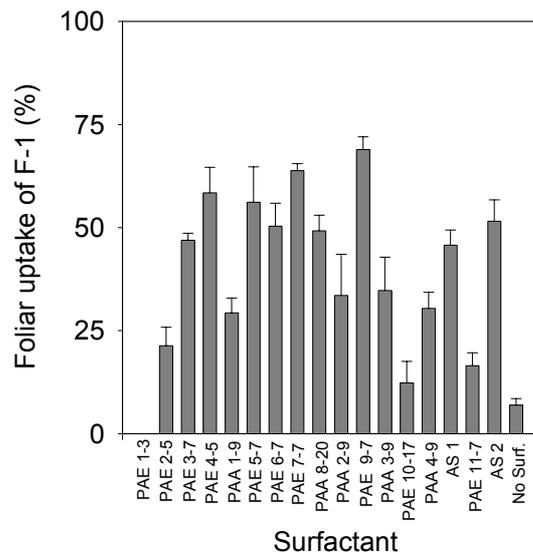


Fig. 16. Effect of surfactants on foliar uptake of F-1 into cucumber plant 24 h after spraying with aqueous WP suspension containing 50mg AI liter⁻¹ and surfactant 500 mg liter⁻¹ (Temp. 25-26°C, RH 81-94%).

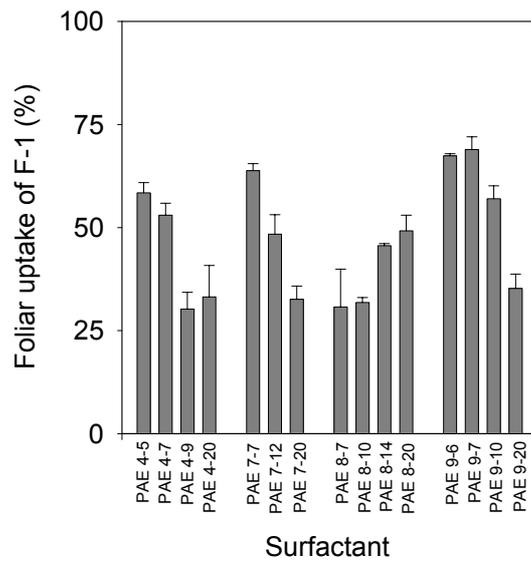


Fig. 17. Effect of EO content of surfactant on foliar uptake of F-1 into cucumber plant 24 h after spraying with aqueous WP suspension containing 50mg Al liter⁻¹ and surfactant 500 mg liter⁻¹ (Temp. 25-26°C, RH 81-94%).

에테르는 F-1 유제의 침투성을 크게 증진시켰으며, 그 크기는 역시 에틸렌 옥사이드 부가 물수에 따라서 매우 달랐다(Fig. 18).

F-1의 침투성을 증진시키는 침투성 증진 물질이 오이 흰가루병(*Sphaerotheca fusca*)의 방제 효과에 미치는 영향을 온실에서 오이 성체 실험을 통하여 확인하였다.

오이 유묘를 1/5000 아아르의 와그너 포트에 심고 온실에서 재배하면서 흰가루병의 자연 발병을 유도하였다. F-1 수화제를 물에 희석하고 침투성 증진 물질로 PAE 7-7 혹은 PAE 7-12를 첨가하여 F-1을 100mg/l의 농도로 함유하면서 약효 증진 물질로 PAE 7-7을 각각 200mg/l, 400mg/l 및 800mg/l, 혹은 PAE 7-12를 400mg/l의 농도로 함유하는 농약 희석액을 준비하였다. 이 각각의 농약 희석액을 물로 다시 희석하여 F-1의 농도가 각각 20mg/l, 4mg/l 및 0.8mg/l인 분무용 용액을 조제하였다. 대조 농약으로는 F-1 수화제만을 희석하여 사용하였다.

$$\text{발병도}(\%) = (\text{발병지수합} / 4 \times \text{조사엽수}) \times 100 \text{ ----- (식 2)}$$

$$\text{방제가}(\%) = (1 - \text{처리구에서의 발병도} / \text{무처리구에서의 발병도}) \times 100 \text{ ----- (식 3)}$$

표 21. F-1 수화제의 오이 흰가루병 방제 효과에 미치는 침투성 증진 물질의 영향

약제 조성	F-1의 농도에 따른 오이 흰가루병 방제가(%)				
	100mg/l	20mg/l	4mg/l	0.8mg/l	^a EC ₅₀ (mg/l)
F-1+PAE 7-7 (1:8)	90.4	87.9	60.2	15.9	3.7
F-1+PAE 7-7 (1:4)	90.0	81.0	49.1	8.3	5.9
F-1+PAE 7-7 (1:2)	86.2	77.8	33.2	11.7	7.8
F-1+PAE 7-12 (1:4)	89.2	86.5	42.5	15.5	5.4
F-1 수화제	74.7	63.3	34.6	0.8	13.7

a 흰가루병을 50% 억제하는 계면활성제의 농도(계산치)

F-1 수화제는 침투성 증진 물질이 첨가되었을 때 오이 흰가루병에 대한 방제 효과가 크게 증가하였다. 즉, F-1 수화제가 오이 흰가루병을 50% 억제하는 농도(EC₅₀)는 13.7mg/l이었지만, 침투성 증진 물질 PAE 7-7을 첨가함으로써 3.7mg/l까지 감소하여 약효가 3.7배 증가하였다. 또한 침투성 증진 물질의 첨가비가 증가할수록 약효는 뚜렷하게 증가하였다.

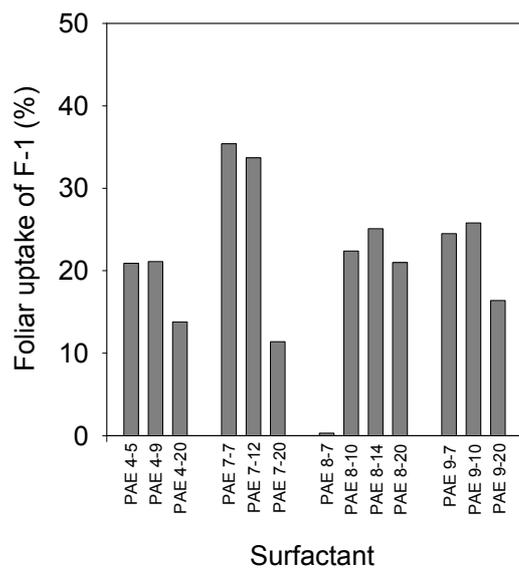


Fig. 18. Effect of surfactants on foliar uptake of F-1 into cucumber plant 48 h after spraying with aqueous emulsion containing $100\text{mg ai liter}^{-1}$ and surfactant 500mg liter^{-1} (Temp. $23\text{-}26^{\circ}\text{C}$, RH $75\text{-}81\%$).

침투성 증진 물질 PAE 7-12는 PAE 7-7보다 약간 더 약효를 증진하는 것으로 나타났다. 이는 침투성 증진 물질에 의해서 F-1 수화제가 오이 잎 내부로 쉽게 침투됨으로써 오이 흰가루병의 균사 성장과 포자 생성을 억제한 결과로 추정된다. 이와 같은 결과로부터 침투성 증진 물질을 약효증진제로 함유하는 F-1 수화제는 침투성 증진 물질이 첨가되지 않은 제제보다 약효가 2배 이상 증진될 수 있을 것으로 사료되었다.

침투성 증진 물질 첨가에 따른 F-1 유제의 오이 흰가루병 방제 효과를 측정하였다. F-1 유제를 물에 희석하고 침투성 증진 물질을 첨가하여 F-1을 100mg/l의 농도로 함유하면서 침투성 증진 물질로 PAE 7-12를 각각 400mg/l, 1,000mg/l, 혹은 PAE 4-5를 400mg/l, 1,000mg/l의 농도로 함유하는 농약 희석액을 준비하였다. 이 각각의 농약 희석액을 물로 다시 희석하여 F-1의 농도가 각각 20mg/l, 4mg/l 및 0.8mg/l인 분무용 용액을 조제하였다. 대조 농약으로는 F-1 유제만을 희석하여 사용하였다. 위의 F-1 수화제의 오이 흰가루병 실험과 유사한 방법으로 약효증진제에 따른 F-1 유제의 오이 흰가루병 방제 효과를 측정하였다.

표 22. F-1 유제의 오이 흰가루병 방제 효과에 미치는 침투성 증진 물질의 영향

약제 조성	F-1의 농도에 따른 오이 흰가루병 방제가(%)				
	100mg/l	20mg/l	4mg/l	0.8mg/l	^a EC ₅₀ (mg/l)
F-1+PAE 7-12 (1:10)	91	89	47	3.1	6.0
F-1+PAE 7-12 (1:4)	91	73	37	18	6.6
F-1+PAE 4-5 (1:10)	96	83	49	33	2.9
F-1+PAE 4-5 (1:4)	69	63	58	16	7.7
F-1 유제	62	44	34	10	30.1

a 흰가루병을 50% 억제하는 계면활성제의 농도(계산치)

F-1 유제도 침투성 증진 물질이 첨가되었을 때 오이 흰가루병에 대한 방제 효과가 크게 증가하였다. 즉, F-1 유제가 오이 흰가루병을 50% 억제하는 농도(EC₅₀)는 30.1mg/l이었지만 침투성 증진 물질 PAE 4-5를 원제량의 4배량 첨가함으로써 7.7mg/l까지 감소하여 약효가 3.9배 증가하였다. 또한 침투성 증진 물질의 첨가비가 증가할수록 약효는 뚜렷하게 증가하였다.

F-1은 다른 작물과 식물병에 대해서도 우수한 방제효과를 나타내지만 협동연구기관에서

상업화를 추진하고자 선택한 물질이 F-2였으므로 F-1의 연구는 여기에서 종결하고 연구 결과를 정리하여 특허를 출원하였다.

(10) F-2

F-2는 F-1과 동일한 계열의 화합물이다. F-2도 최근에 개발되어 많은 주목을 받고 있는 신규 살균 활성 물질로 작용 스펙트럼이 F-1과 비슷하며, 예비 실험에서 이 약제는 작물 잎에 대한 침투성이 더욱 약하여 식물병에 대한 치료 효과를 기대하기 어려운 것으로 밝혀졌다. 따라서 F-2의 작물체 침투성을 증진할 수 있는 침투성 증진 물질을 선발하고 식물병에 대한 약효 증진 여부를 확인하였다.

F-2 원제를 특정한 수용성 유기용매 P에 녹이고 유화제를 첨가하여 20.2% 유제를 제제하였다. 이 유제를 희석한 다음 침투성 증진제 후보 물질을 첨가하여 유효성분이 100mg/ℓ 이고 침투성 증진 물질이 500mg/ℓ 인 분무용 유탁액을 조제하였다. 오이에 분무처리하고 48시간 후의 엽면 침투율을 측정하였다.

침투성 증진 물질을 함유하지 않는 F-2 유제 유탁액은 오이 잎에 분무처리 48시간 후에 침투율이 0.5%에 불과할 정도로 침투성이 거의 없었다(Fig. 19). 반면에 침투성 증진 물질로 첨가한 비이온성 계면활성제와 음이온성 계면활성제는 F-2 유제의 침투성을 크게 증진시켜서 PAE 7-7 첨가 시료는 침투율이 73.9%에 달하였고, 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르는 에틸렌 옥사이드 부가몰수에 따라서 침투성 증진 효과가 매우 달랐다(Fig. 20).

F-2 원제와 침투성 증진제 후보 물질로써 지방산 에스테르를 아세톤에 녹이고 물을 가하여 희석함으로써 유효성분이 100mg/ℓ 이고 침투성 증진 물질이 250mg/ℓ 인 분무용 유탁액을 조제하였다. 오이에 분무처리하고 24시간 후의 엽면 침투율을 측정하였다.

침투성 증진 물질로 첨가한 지방산 에스테르도 F-2 유제의 침투성을 크게 증진시켰으며, 특히 FAE 3-2, FAE 5-1 및 FAE 6-1의 침투성 증진 효과가 매우 뚜렷하였다(Fig. 21)

F-2 원제를 아세톤에 녹이고 침투성 증진제 후보 물질을 첨가하고 물을 가하여 희석함으로써 유효성분이 100mg/ℓ 이고 침투성 증진 물질이 500mg/ℓ 인 분무용 유탁액을 조제하였다. 포도 잎에 분무처리하고 24시간 후의 엽면 침투율을 측정하였다.

침투성 증진 물질로 첨가한 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르와 지방산 에스테르 대부분이

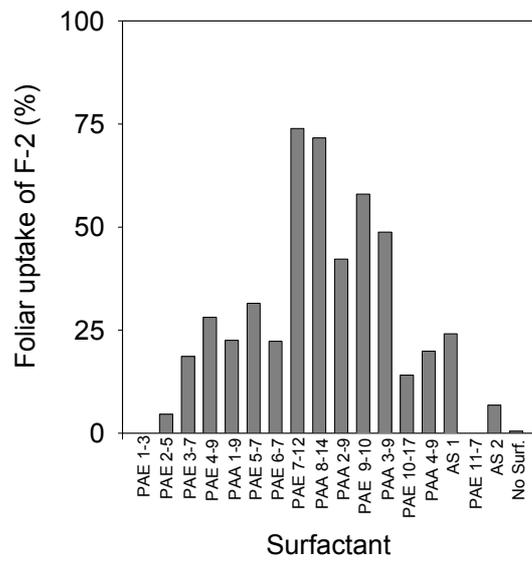


Fig. 19. Effect of surfactants on foliar uptake of F-2 into cucumber plant 48 h after spraying with aqueous emulsion containing 100mg ai liter⁻¹ and surfactant 500mg liter⁻¹. (Temp. 24-26°C, RH 71-83%)

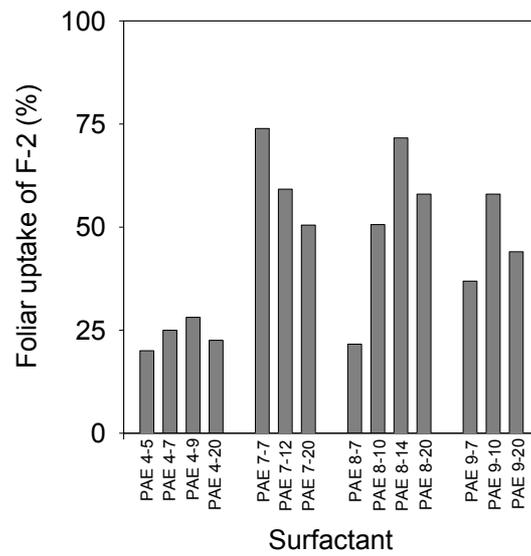


Fig. 20. Effect of EO content of surfactants on foliar uptake of F-2 into cucumber plant 48 h after spraying with aqueous emulsion containing 100mg ai liter⁻¹ and surfactant 500mg liter⁻¹ (Temp. 24-26°C, RH 71-83%).

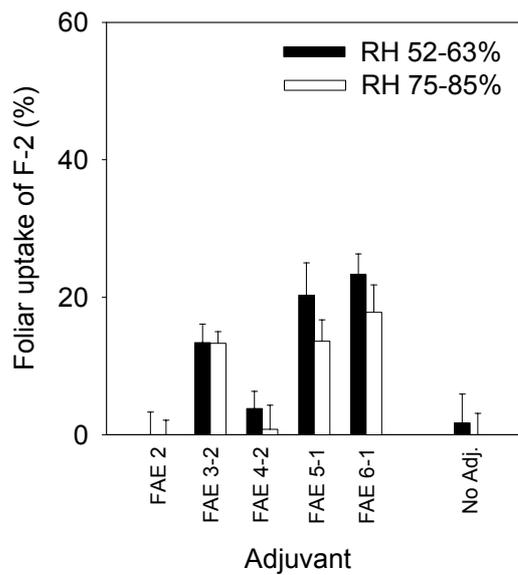


Fig. 21. Effect of relative humidity of growth chamber and adjuvants on foliar uptake of F-2 into cucumber plant 24 h after spraying with aqueous acetone solution containing $100\text{mg ai liter}^{-1}$, adjuvant 250mg liter^{-1} , and acetone 40% (Temp. $24\text{-}25^{\circ}\text{C}$).

F-2의 포도 엽면 침투성을 크게 증진시켰으며, 특히 PAE 9-10이 침투성을 매우 증진시키면서 습도에 의한 차이를 거의 보이지 않았다(Fig. 22).

포도 엽면 침투율 측정 실험 방법과 동일한 방법으로 밀과 보리에 대한 F-2의 침투율을 측정하였을 때 밀과 보리에 대한 침투성 증진 효과도 오이나 포도와 유사하였다(Fig. 23, Fig. 24).

여러 가지 침투성 증진 물질이 F-2의 침투성을 증진시키므로 침투성 증진 물질에 의한 F-2의 식물병 방제 효과를 측정하기 위해서 탱크믹스용 침투성 증진제 제제와 침투성 증진 물질을 약효증진제로 함유하는 F-2 유제를 제제하였다. 비이커(500ml)에 3도 경수 200 ml를 넣고 제제 0.2g을 떨어뜨린 다음 유리막대로 가볍게 저어준 후 희석액의 모습을 관찰하였다. 또한 제제는 상온에서 1년간 보관한 후 변화의 유무를 관찰하였다.

표 23. F-2의 탱크믹스용 약효증진제 조성

성분명	약효증진제 조성(중량%)								
	액제 1	액제 2	액제 3	액제 4	액제 5	액제 6	액제 7	액제 8	액제 9
약효증진 물질	70 PAE 2-5	70 PAE 3-7	70 PAE 4-5	50 PAE 4-7	40 PAE 4-9	20 PAE 4-20	70 PAE 5-5	50 PAE 5-7	50 PAE 5-10
용매 I	30	30	30	50	60	80	30	50	50
제제안정성	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정
희석 상태	가용화	가용화	가용화	가용화	가용화	가용화	가용화	가용화	가용화

(표 23 계속)

성분명	약효증진제 조성(중량%)								
	액제 10	액제 11	액제 12	액제 13	액제 14	액제 15	액제 16	액제 17	
약효증진 물질	70 PAE 6-5	50 PAE 6-7	50 PAE 6-10	50 PAE 6-15	20 PAE 7-7	30 PAE 7-12	30 PAE 7-20	30 PAE 8-7	
용매 I	30	50	50	50	80	70	70	70	
제제안정성	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정	
희석 상태	가용화	가용화	가용화	가용화	가용화	가용화	가용화	가용화	

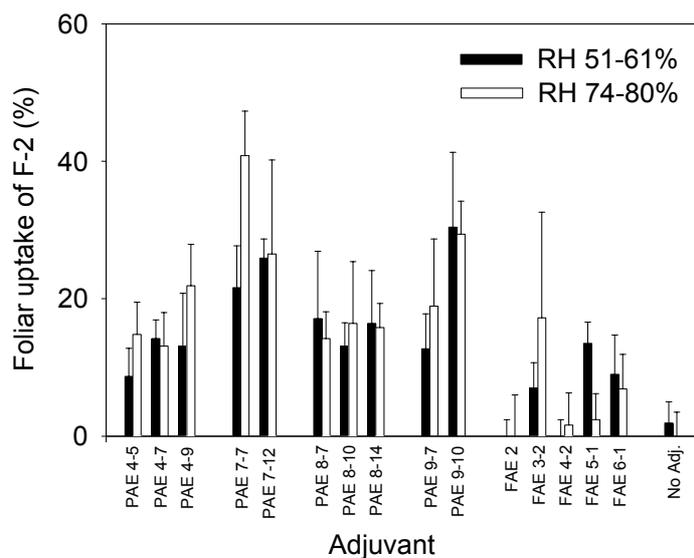


Fig. 22. Effect of relative humidity of growth chamber and adjuvants on foliar uptake of F-2 into vine plant 24 h after spraying with aqueous acetone solution containing 100mg ai liter⁻¹, adjuvant 500mg liter⁻¹, and acetone 40% (Temp. 24-25°C).

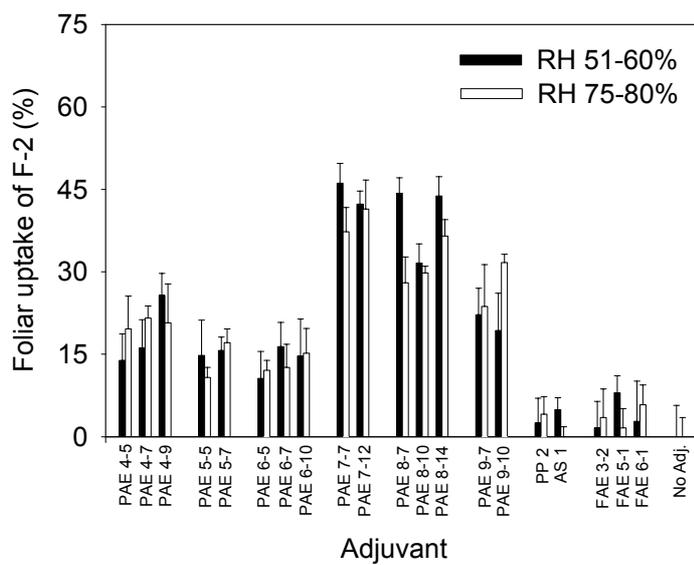


Fig. 23. Effect of adjuvants on foliar uptake of F-2 into wheat plant 24 h after spraying with aqueous acetone solution containing 100mg ai liter⁻¹, adjuvant 500mg liter⁻¹, and acetone 50% (Temp. 24-25°C, RH 80-85%).

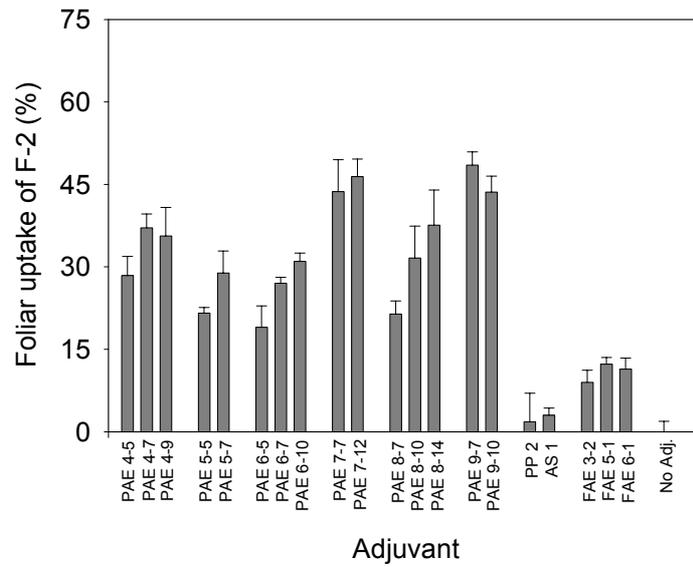


Fig. 24. Effect of adjuvants on foliar uptake of F-2 into barley plant 24 h after spraying with aqueous acetone solution containing 100mg ai liter⁻¹, adjuvant 500mg liter⁻¹, and acetone 50% (Temp. 24-25°C, RH 80-85%).

(표 23 계속)

성분명	약효증진제 조성(중량%)						
	액제 18	액제 19	액제 20	액제 21	액제 22	액제 23	액제 24
약효증진 물질	30 PAE 8-10	30 PAE 8-14	30 PAE 8-20	50 PAE 9-7	50 PAE 9-10	30 PAE 9-20	50 PP 1
용매 I	70	70	70	50	50	70	50
제제안정성	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정
희석 상태	가용화	가용화	가용화	가용화	가용화	가용화	가용화

(표 23 계속)

성분명	약효증진제 조성(중량%)							
	액제 25	액제 26	액제 27	액제 28	액제 29	액제 30	액제 31	액제 32
약효증진 물질	50 PP 3	50 PP 2	50 PAA 1-9	50 PAA 2-9	50 PAA 3-9	50 PAA 4-9	50 AS 1	50 AS 2
용매(I)	50	50	50	50	50	50	25 25(물)	25(용매 M) 25(물)
제제안정성	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정
희석 상태	가용화	가용화	가용화	가용화	가용화	가용화	가용화	가용화

(표 23 계속)

성분명	약효증진제 조성(중량%)				
	액제 33	액제 34	액제 35	액제 36	액제 37
약효증진 물질	30 FAE 3-2	30 FAE 4-2	50 FAE 5-1	50 FAE 6-1	50 PAE 10-17
유화제 ^a	10	10	10	10	-
용매	60 (용매 K)	60 (용매 K)	40 (용매 K)	40 (용매 K)	50 (용매 I)
제제안정성	안정	안정	안정	안정	안정
희석 상태	유화	유화	유화	유화	가용화

a 유화제: 폴리옥시에틸렌 트리스티릴페닐 에테르와 칼슘 도데실벤젠설포네이트

표 24. 침투성 증진 물질을 약효증진제로 함유하는 F-2 제제

성분명	농약제제 조성(중량%)								
	유제 1	유제 2	유제 3	유제 4	유제 5	유제 6	유제 7	유제 8	유제 9
F-2	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7
약효증진 물질	40 PAE 2-5	40 PAE 3-7	20 PAE 4-5	40 PAE 4-5	50 PAE 4-5	40 PAE 4-7	10 PAE 4-9	20 PAE 4-9	40 PAE 4-9
용매 P	49.3	49.3	69.3	49.3	39.3	49.3	79.3	69.3	49.3
제제안정성	안정								
희석 상태	유화								

(표 24 계속)

성분명	농약제제 조성(중량%)								
	유제 10	유제 11	유제 12	유제 13	유제 14	유제 15	유제 16	유제 17	
F-2	5.4	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	
약효증진 물질	40 PAE 4-9	40 PAE 4-20	40 PAE 5-5	40 PAE 5-7	40 PAE 5-10	40 PAE 6-5	40 PAE 6-7	40 PAE 6-10	
용매 P	54.6	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	
제제안정성	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정	
희석 상태	유화	유화	유화	유화	유화	유화	유화	유화	

(표 24 계속)

성분명	농약제제 조성(중량%)								
	유제 18	유제 19	유제 20	유제 21	유제 22	유제 23	유제 24	유제 25	
F-2	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	
약효증진 물질	40 PAE 6-15	40 PAE 7-7	40 PAE 7-12	40 PAE 7-20	40 PAE 8-7	40 PAE 8-10	40 PAE 8-14	40 PAE 8-20	
용매 P	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	
제제안정성	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정	
희석 상태	유화	유화	유화	유화	유화	유화	유화	유화	

(표 24 계속)

성분명	농약제제 조성(중량%)							
	유제 26	유제 27	유제 28	유제 29	유제 30	유제 31	유제 32	유제 33
F-2	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7
약효증진 물질	40 PAE 9-7	40 PAE 9-10	40 PAE 9-20	40 PP 1	40 PP 3	60 PP 3	40 PP 2	40 PAA 1-9
유화제 ^a	-	-	-	10	-	-	10	-
용매 P	49.3	49.3	49.3	39.3	49.3	29.3	39.3	49.3
제제안정성	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정
희석 상태	유화	유화	유화	유화	유화	유화	유화	유화

a 폴리옥시에틸렌 아릴 에테르

(표 24 계속)

성분명	농약제제 조성(중량%)							
	유제 34	유제 35	유제 36	유제 37	유제 38	유제 39	유제 40	유제 41
F-2	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7
약효증진 물질	40 PAA 2-9	40 PAA 3-9	40 AS 1	40 AS 2	40 FAE 3-2	40 FAE 4-2	40 FAE 5-2	40 FAE 6-1
유화제 ^a	-	-	-	-	10	10	10	10
용매	49.3 (용매 P)	49.3 (용매 P)	49.3 (용매 P)	49.3 (용매 P)	39.3 (용매 K)	39.3 (용매 K)	39.3 (용매 K)	39.3 (용매 K)
제제안정성	안정							
희석 상태	유화							

a 유화제: 폴리옥시에틸렌 트리스티릴페닐 에테르와 칼슘 도데실벤젠설포네이트

(표 24 계속)

성분명	농약제제 조성(중량%)					
	유제 42	유제 43	유제 44	유제 45	유제 46	유제 47
F-2	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7
약효증진 물질	40 PAE 4-9	40 PAE 7-12	40 PAE 8-14	40 PAE 9-10	40 PP 3	40 PAE 10-17
용매	29.3 (용매 P) 20.0 (물)	49.3 (용매 P)				
제제안정성	안정	안정	안정	안정	안정	안정
희석 상태	유화	유화	유화	유화	유화	유화

표 25. 침투성 증진 물질을 함유하지 않는 F-2 제제

성분명	대조 약제 조성(중량%)	
	F-2 수화제	F-2 유제
원제	21.4	21.4
계면활성제	5.0 (분산제)	10.0 (유화제)
담체	25.0(제오실 39) 43.6(카올린)	68.6 (용매 P)
제제안정성	안정	안정
희석 상태	현탁	유화

F-2의 침투성을 증진시키는 침투성 증진 물질이 오이 흰가루병(*Sphaerotheca fusca*)의 방제 효과에 미치는 영향을 온실에서 오이 성체 실험을 통하여 F-1과 같은 방법으로 확인하였다. F-2 유제를 물에 희석하고 침투성 증진 물질로 PAE 7-7 혹은 PAE 7-12를 첨가하여 F-1을 100mg/l의 농도로 함유하면서 침투성 증진 물질로 PAE 7-12를 각각 200mg/l, 500mg/l, 혹은 PAE 4-5를 200mg/l, 400mg/l의 농도로 함유하는 농약 희석액을 준비하였다. 이 각각의 농약 희석액을 물로 다시 희석하여 F-2의 농도가 각각 20mg/l, 4mg/l 및 0.8mg/l인 분무용 용액을 조제하였다. 대조 농약으로는 F-2 유제만을 희석하여 사용하였다.

흰가루병이 발생하기 시작하는 6-7엽기 오이 잎에 손 분무기를 사용하여 침투성 증진

물질이 첨가된 F-2 수화제 희석액과 대조 농약 용액을 흘러내릴 정도로 분무하였다. 일주일 간격으로 2회 살포하고, 마지막 약제 처리일로부터 7일 후에 방제 효과를 조사하였다.

표 26. F-2 유제의 오이 흰가루병 방제 효과에 미치는 침투성 증진 물질의 영향

약제 조성	F-2의 농도에 따른 오이 흰가루병 방제가(%)				
	100mg/ℓ	20mg/ℓ	4mg/ℓ	0.8mg/ℓ	^a EC ₅₀ (mg/ℓ)
F-2+PAE 7-12 (1:5)	88	85	49	10	4.9
F-2+PAE 7-12 (1:2)	91	84	46	8.7	5.9
F-2+PAE 4-5 (1:5)	96	88	46	18	4.4
F-2+PAE 4-5 (1:2)	89	72	44	14	6.6
F-2 유제	61	66	37	17	14.4

a 흰가루병을 50% 억제하는 계면활성제의 농도(계산치)

F-2 유제도 침투성 증진 물질이 첨가되었을 때 오이 흰가루병에 대한 방제 효과가 크게 증가하였다. 즉, F-2 유제가 오이 흰가루병을 50% 억제하는 농도(EC₅₀)는 14.4mg/ℓ 이었지만 침투성 증진 물질 PAE 4-5를 첨가함으로써 4.4mg/ℓ 까지 감소하여 약효가 3.2배 증가하였다. 또한 약효증진제의 첨가비가 증가할수록 약효는 뚜렷하게 증가하였다.

F-1과 F-2의 연속된 방제 실험 결과 비감수성이 된 오이 흰가루병에 대한 F-2 유제의 방제 효과에 침투성 증진 물질이 미치는 영향을 평가하였다.

F-2 유제를 물에 희석하고 침투성 증진 물질을 첨가하여 F-2를 200mg/ℓ의 농도로 함유하면서 침투성 증진 물질로 PAE 9-10을 각각 200mg/ℓ, 400mg/ℓ 및 800mg/ℓ의 농도로 함유하는 농약 희석액을 준비하였다. 이 각각의 농약 희석액을 물로 다시 희석하여 F-2의 농도가 각각 67mg/ℓ, 22mg/ℓ, 7.4mg/ℓ 및 2.5mg/ℓ인 분무용 용액을 조제하였다. 대조 농약으로는 F-2 유제만을 희석하여 사용하였다. F-1 수화제의 오이 흰가루병 방제 효과를 측정하는 방법으로 침투성 증진 물질에 따른 F-2 유제의 오이 흰가루병 방제 효과를 측정하였다.

표 27. F-2 유제의 비감수성 오이 흰가루병 방제 효과

약제 조성	F-2의 농도에 따른 오이 흰가루병 방제가(%)					^a EC ₅₀ (mg/ℓ)
	200mg/ℓ	67mg/ℓ	22mg/ℓ	7.4mg/ℓ	2.5mg/ℓ	
F-2+PAE 9-10 (1:4)	50	46	20	0	0	143
F-2+PAE 9-10 (1:2)	58	33	12	0	0	151
F-2+PAE 9-10 (1:1)	47	25	4	4	1	236
F-2 유제	23	5	3	2	0	5361

a 흰가루병을 50% 억제하는 계면활성제의 농도(계산치)

본 시험에서는 F-2의 오이 흰가루병에 대한 방제 효과가 현저히 저하되었는데, 이는 자연 감염시킨 흰가루병에 F-2에 비감수성인 균주가 다량 포함되어 있었기 때문으로 추정되었다. 그러나 침투성 증진 물질을 첨가하지 않은 F-2 유제는 200mg/ℓ의 농도에서도 약효가 거의 없었지만 침투성 증진 물질이 첨가되었을 때는 방제력이 증진되었으며, 또한 침투성 증진 물질의 첨가비가 증가할수록 방제력이 뚜렷하게 증가하였다. 이러한 결과로부터 침투성 증진 물질은 병 저항성이 있는 오이 흰가루병에 대해서도 F-2의 약효를 현저하게 증진할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

F-2는 오이와 토마토의 역병에 대한 방제 효과도 우수하지만 본 연구에서는 침투성 증진 물질의 스크리닝에 고추와 토마토는 사용하지 않았다. 그러나 오이를 작물로 하여 선발한 침투성 증진 물질이 F-2의 고추와 토마토의 역병 방제에도 효과적인지 시험하였다.

먼저 침투성 증진 물질을 함유하는 F-2 유제의 토마토 역병에 대한 치료 효과를 평가하였다. 수지 포트(내경 66mm×높이 66mm)에 토마토[서광토마토, 흥농종묘(주)]를 심고 온실에서 6~7엽기까지 재배하였다.

약효 증진 물질을 함유하는 F-2 유제를 물에 희석하여 농약 유효성분 200mg/ℓ, 약효 증진 물질 800mg/ℓ 농도의 유탁액을 조제하였다. 이것을 물에 희석하여 농약 유효성분이 100mg/ℓ인 분무용 용액을 조제하였다. 대조 약제로는 약효 증진 물질을 함유하지 않는 F-2 유제를 사용하였다.

토마토 식물에 병원균인 *Phytophthora infestans*의 유주자 현탁액(농도 5×10^4 유주자당/ml)을 잎에서 흘러내리기 직전까지 접종하였다. 유주자 현탁액을 접종한 토마토 식물은 20°C의 습실상에서 1일 동안 습실처리하였다. 토마토 식물을 온실에서 풍건하여 식물 표면에 물기를 제거한 후에 상기 약제 용액을 토마토 잎에서 흘러내리기 직전까지 분무 처리하였다. 약제가 처리된 토마토 식물은 온실에서 재배하면서 발병을 유도하고 접종일로부터

5일 후에 병 발생 정도를 달관 조사하고 병 방제 효과를 산출하였다.

표 28. F-2 유제의 토마토 역병 치료 효과에 미치는 약효 증진 물질의 영향

약효 증진 물질 (유제번호)	F-2의 농도에 따른 토마토 역병 치료 효과(%)	
	200mg/ℓ	100mg/ℓ
PAE 4-5 (유제 4)	38	22
PAE 7-12 (유제 20)	28	19
PAE 8-14 (유제 24)	19	9
PAE 9-10 (유제 27)	25	22
F-2 유제	6	3

F-2 유제는 토마토 역병에 대한 예방 효과는 우수하지만, 약효 증진 물질을 함유하지 않는 F-2 유제는 토마토 역병에 대한 치료 효과가 전혀 없었다. 그러나 약효 증진 물질을 함유하는 F-2 유제는 약간의 치료 효과를 나타내어 약효가 증진될 수 있다는 것을 확인하였다. 이는 약효 증진 물질에 의해서 토마토 잎 내부로 침투한 F-2가 토마토 역병균의 생장을 억제하였기 때문이다.

약효 증진 물질을 함유하는 F-2 유제의 고추 역병에 대한 치료 효과를 평가하였다. 수지 포트(내경 66mm × 높이 66mm)에 고추[향촌고추, 동부한농종묘(주)]를 심고 온실에서 분지 직전까지 재배하였다. 약효 증진 물질을 함유하는 F-2 유제를 물에 희석하여 농약 유효성분 200mg/ℓ, 약효 증진 물질 800mg/ℓ 농도의 유탁액을 조제하였다. 이것을 물에 희석하여 농약 유효성분이 100mg/ℓ 인 분무용 용액을 조제하였다. 대조 약제로는 약효증진물질을 함유하지 않는 F-2 유제를 사용하였다. 고추 식물에 병원균인 파이토프토라 캡사이시(*Phytophthora capsici*)의 유주자 현탁액(농도: 5×10^4 유주자/ml)을 분무 접종하였다. 접종한 고추는 습실상에서 20시간 습실처리하고 풍건하였다. 농약 용액을 손분무기로 앞에서 흘러내리기 직전까지 고추에 분무 처리하고 고추 역병이 발생하도록 환경을 조절하면서 온실에서 재배하였으며, 접종 6일 후에 병 발생 정도를 달관 조사하고 병 방제 효과를 산출하였다.

약효 증진 물질을 함유하지 않는 F-2 유제는 토마토 역병에 대해서도 치료 효과가 전혀 없었다. 그러나 약효 증진 물질을 함유하는 F-2 유제는 약간의 치료 효과를 나타내어 약효가 증진될 수 있다는 것을 다시 한번 확인하였다.

표 29. F-2 유제의 고추 역병 치료 효과에 미치는 약효 증진 물질의 영향

약효 증진 물질 (유제번호)	F-2의 농도에 따른 고추 역병 치료효과(%)	
	200mg/ℓ	100mg/ℓ
PAE 4-5 (유제 4)	39	8
PAE 7-12 (유제 20)	37	0
PAE 8-14 (유제 24)	34	0
PAE 9-10 (유제 27)	11	6
F-2 유제	2	3

약효 증진 물질을 함유하는 F-2 유제의 농약 유효성분과 약효 증진 물질의 첨가비에 따른 보리 흰가루병 방제 효과를 측정하였다. 화분(직경 105mm, 높이 100mm)에 어린 동보리를 3주씩 옮겨 심고 온실에서 수입기 10일 전까지 재배하면서 주위에 보리 흰가루병 (*Erysiphe graminis f. sp. hordei*)이 심하게 발생한 보리 유묘를 두어 시험용 보리에 흰가루병이 자연스럽게 이병되게 하였다. 약효 증진 물질을 함유하는 F-2 유제(유제 7, 유제 8, 유제 9 및 유제 10)를 물에 희석하여 F-2를 50mg/ℓ의 농도로 함유하면서 약효 증진 물질 PAE 4-9를 각각 400mg/ℓ, 200mg/ℓ, 100mg/ℓ 및 50mg/ℓ의 농도로 함유하는 농약 희석액을 준비하였다. 대조 농약으로는 약효 증진 물질을 함유하지 않는 F-2 유제만을 희석하여 사용하였다. 보리 흰가루병이 감염된 동보리 5포트를 각각 트랙스프레이어(Spray Booth Model SB-6, R&D Sprayers Inc.)에 넣고 333ℓ/ha, 111ℓ/ha 및 37ℓ/ha 수준으로 분무한 후 온실에서 재배하였다. 약제 살포 12일 후에 병반면적율을 조사하고 병방제가를 산출하였다.

표 30. F-2 유제의 보리 흰가루병 방제 효과에 미치는 약효 증진 물질의 영향

약제 조성	약제 분무량에 따른 보리 흰가루병 방제(%)		
	333ℓ /ha	111ℓ /ha	37ℓ /ha
F-2+PAE 4-9 (1:8)(유제 10)	68	36	18
F-2+PAE 4-9 (1:4)(유제 9)	70	50	22
F-2+PAE 4-9 (1:2)(유제 8)	64	31	16
F-2+PAE 4-9 (1:1)(유제 7)	32	14	14
F-2 유제	9	2	0

F-2 유제는 이미 흰가루병이 감염된 보리에 대해서는 50mg/ℓ의 농도에서 병 방제력이

거의 없었다. 그러나 약효증진제가 첨가되었을 때는 보리 흰가루병에 대한 방제 효과가 크게 증가하였으며, 농약 유효성분에 대한 약효 증진 물질의 첨가비가 4배까지 증가함에 따라 방제력이 증가하다가 그 이상에서는 약간 감소하였다(Fig. 25). 이는 약효 증진 물질에 의해서 보리 지상부 내로 농약 유효성분의 침투량이 증가함과 동시에 지상부 부착량이 증가했기 때문이다. 이 실험에서는 농약 유효성분에 대한 약효 증진 물질의 첨가비가 1:4까지 보리 흰가루병 방제 효과를 증진하는 것을 확인하였으며, 다른 약효 증진 물질도 이러한 비율을 조절할 경우 약효 증진 정도를 조절할 수 있다는 것을 추정할 수 있었다.

약효 증진 물질을 함유하는 F-2 유제의 종류에 따른 보리 흰가루병 방제 효과를 측정하였다. 약효 증진 물질을 함유하는 F-2 유제들을 물에 희석하여 F-2를 50mg/ℓ의 농도로 함유하면서 각기 다른 약효 증진 물질을 200mg/ℓ의 농도로 함유하는 농약 희석액을 준비하였다. 대조 농약으로는 약효 증진 물질을 함유하지 않는 F-2 유제만을 희석하여 사용하였다.

보리 흰가루병이 감염된 동보리 5푼트를 각각 트랙스프레이어에 넣고 111 ℓ/ha 수준으로 분무한 후 온실에서 재배하였다. 약제 살포 12일 후에 병반 면적율을 조사하고 병방제가를 산출하였다.

표 31. F-2 유제의 보리 흰가루병 방제 효과에 미치는 약효 증진 물질의 영향

약효 증진 물질 (농약제제번호)	보리 흰가루병 방제 효과(%)	약효 증진 물질 (농약제제번호)	보리 흰가루병 방제 효과(%)
PAE 4-5 (유제 4)	24	PAE 7-12 (유제 20)	50
PAE 4-7 (유제 6)	42	PAE 8-14 (유제 24)	29
PAE 4-9 (유제 9)	50	PAE 9-10 (유제 27)	9
PAE 4-20 (유제 11)	48	PP 3 (유제 30)	33
PAE 5-5 (유제 13)	58	AS 1 (유제 36)	28
PAE 5-7 (유제 16)	55	F-2 유제	2
PAE 7-7 (유제 19)	45		

F-2 유제는 이미 흰가루병이 감염된 보리에 대해서는 50mg/ℓ의 농도에서 병 방제력이 거의 없었다. 그러나 약효 증진 물질이 첨가되었을 때는 약효 증진 물질에 따라 보리 흰가루병에 대한 방제 효과가 크게 증가하였다(Fig. 26). 이 실험에서 병 방제가가 60%

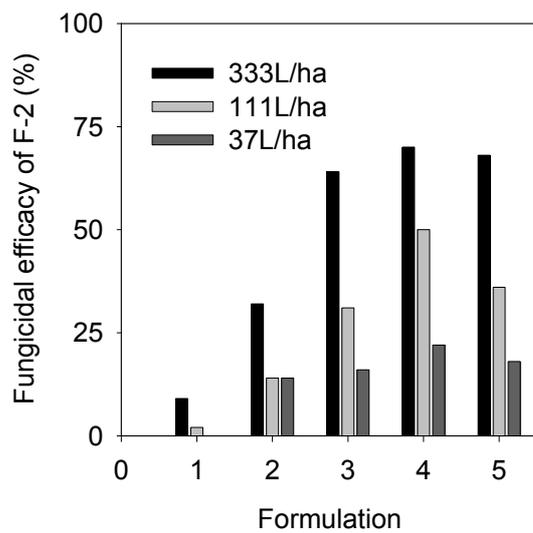


Fig. 25. Effect of ratio of PAE 4-9 to F-2 in formulation on the fungicidal efficacy of barley powdery mildew after spraying with aqueous emulsion containing 50mg ai liter⁻¹ [ratio of adjuvant to active ingredient in formulation: 1(10%-0%), 2(10%-10%), 3(10%-20%), 4(10%-40%), 5(5%-40%)].

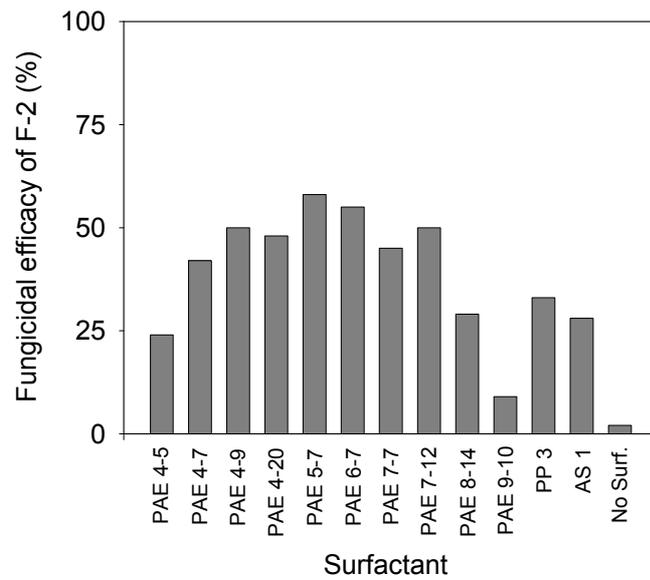


Fig. 26. Effect of surfactants in F-2 EC formulation on fungicidal efficacy of barley powdery mildew after 111 L ha^{-1} spraying with aqueous emulsion containing $50 \text{ mg AI liter}^{-1}$ and adjuvant $200 \text{ mg liter}^{-1}$.

이하로 나타난 것은 각 유제의 보리 흰가루병 방제력을 상대적으로 평가하기 위하여 낮은 농약 유효성분 농도로 적은 양을 살포하였기 때문이며, 더 높은 농도로 더 많은 양을 살포할 경우 실용적인 수준으로 약효를 증대할 수 있다.

위와 같은 연구 내용은 다음과 같이 국내에 특허 출원되었다.

o 특허출원명: 살균제의 약효증진제 조성물 및 이를 함유하는 살균제 조성물

Composition for increasing the fungicidal activity and fungicidal preparation containing same

o 특허출원번호: 대한민국 특허출원 제 2003-0044486호

o 특허출원일: 2003. 07. 02.

F-2와 침투성 증진제를 농도별로 농가 포장에 임차하여 유과기 및 고온기의 포도에 처리하여 3, 7, 15일간 약해 발생 여부를 달관 조사하였다. F-2는 침투성 증진 물질로 PAE 9-10을 가용하였을 때 기준량과 배량에서 약해를 전혀 유발하지 않았다.

표 32. 포도 품종별 후보 약제 및 침투성 증진 물질 혼용시 약해 유발 정도

구분	공시약제	침투성 증진 물질	처리 농도(mg/l)		품종별 약해정도		약해 증상
			공시약제	침투성 증진 물질	캠벨	거봉	
유과기	F-2	PAE 9-10	100	400	0	0	-
			200	800	0	0	-
고온기	미탁제	PAE 9-10	100	400	0	0	-
			200	800	0	0	-

F-2와 침투성 증진제를 농도별로 유리온실에서 육묘한 참외 유묘기에 처리하여 3, 7, 15일간 약해 발생 여부를 달관 조사하였다. F-2 미탁제는 침투성 증진 물질로 PAE 9-10을 가용하였을 때 기준량, 배량에서 전혀 약해를 유발하지 않았다.

표 33. 참외 품종별 후보 약제 및 침투성 증진 물질 혼용시 약해 유발 정도

공시약제	침투성 증진 물질	처리 농도(mg/ℓ)		품종별 약해정도		약해 증상
		공시약제	침투성 증진 물질	금싸라기	금노다지참외	
F-2	PAE 9-10	100	200	0	0	-
미탁제		200	800	0	0	-

침투성 증진 물질을 함유하는 F-2 미탁제의 포도 노균병 방제 효과를 측정하기 위하여 거봉 품종이 심겨진 농가 포장에 임차하였다. 포도 노균병 발병 초인 7일 초순경에 약제를 1차 처리하고 10일 간격으로 3회 경엽처리한 후 노균병 방제 효과를 조사하였다. 통계처리상 유의차는 없지만 공시약제 기준량의 방제가가 77.1%, 반량의 방제가가 55.2%, 침투성 증진제가 적용된 약제가 농도별로 각각 45.8%, 52.1%의 방제가를 나타내어 약효 증진은 없는 것으로 사료되었다.

표 34. 침투성 증진 물질을 함유하는 F-2 미탁제의 포도 노균병 방제효과

공시약제	침투성 증진 물질	처리 농도(mg/ℓ)		반복별 이병엽율(%)				유의차 (DMRT)	방제가 (%)
		공시약제	침투성 증진 물질	A	B	C	평균		
F-2 미탁제	PAE 9-10	100	200	15.6	12.8	2.8	10.4	a	45.8
"	"	100	400	7.7	17.4	2.5	9.2	a	52.1
"	-	100	0	3.4	21.4	1.0	8.6	a	55.2
"	-	200	0	1.4	9.2	2.6	4.4	a	77.1
Azoxystrobin 수화제	-	100	0	7.0	13.4	0.5	7.0	a	63.5
시아조파미드 액상수화제	-	50	0	1.1	14.0	6.0	7.0	a	63.5
무처리	-	-	-	7.5	35.2	14.8	19.2	b	-

C.V(%) ----- (57.0)

연구 2차년도에 오이가 심겨진 농가 포장에 임차하여 시비와 일반관리를 하면서 오이 흰가루병 발병 초부터 7일 간격으로 F-2 아세톤 수용액에 침투성 증진 물질로 FAE 5-1을 첨가하여 3회 경엽처리한 후 오이 흰가루병에 대한 방제 효과를 측정하였다. 통계처리상 유의차는 없지만 침투성 증진 물질 무첨가 제제 기준량의 방제가가 95.1%, 반량의 방제가가

가 93.2%, 침투성 증진제가 적용된 약제가 농도별로 각각 91.1%, 92.7%, 95.8%의 방제가를 나타내어 약효 증진은 없었다. 이는 용매로 사용된 40%의 아세톤 수용액이 87.3%의 방제가를 나타낼 만큼 오이 흰가루병에 지대한 영향을 미친 데에 원인이 있는 것으로 추정되었다.

표 35. 침투성 증진 물질에 의한 F-2 미탁제의 오이 흰가루병 방제효과

공시약제	침투성 증진물질	처리 농도(mg/ℓ)		반복별 발병도(%)				유의차 (DMRT)	방제가 (%)
		공시약제	침투성 증진물질	A	B	C	평균		
F-2 미탁제	FAE								
	5-1	100	100	3.3	1.5	6.6	3.8	a	91.1
"	"	100	200	0.0	2.2	7.1	3.1	a	92.7
"	"	100	400	0.4	0.3	4.8	1.8	a	95.8
"	-	100	0	0.8	4.0	3.9	2.9	a	93.2
F-2 미탁제	-	200	0	0.4	3.7	2.1	2.1	a	95.1
아세톤 수용액(40%)	-	0	0	1.2	6.1	8.9	5.4	a	87.3
훼나리몰 유제(대조)	-	31.25	0	23.4	20.9	23.7	22.7	b	46.7
무처리	-	-	-	42.8	28.2	56.9	42.6	c	-

C.V(%) ----- (23.3)

오이가 심겨진 농가 포장을 임차하여 시비 및 일반관리를 하면서 오이 흰가루병 발병 초부터 7일 간격으로 3회 침투성 증진 물질이 첨가된 F-2 미탁제를 경엽처리한 후 방제효과를 조사하였다. 통계처리상 유의차는 없지만 침투성 증진 물질 무첨가 제제 기준량의 방제가가 89.0%, 반량의 방제가가 84.7%, 침투성 증진제가 적용된 약제가 농도별로 각각 91.2%, 89.5%, 90.7%의 방제가를 나타내어 약효가 증진된 것으로 나타났다. 하지만 본 시험에서는 모든 처리에서 84% 이상의 높은 방제효과를 나타내어 침투성 증진제의 농도간의 차이를 확인할 수가 없었다. 따라서 추가로 참외 흰가루병 포장 시험을 실시하였다.

표 36. 침투성 증진 물질을 첨가한 F-2 미탁제의 오이 흰가루병 방제효과

공시약제	침투성 증진제	처리 농도(mg/ℓ)		반복별 발병도(%)				유의차 (DMRT)	방제가 (%)
		공시약제	침투성 증진제	A	B	C	평균		
F-2 미탁제	PAE 9-10	100	100	3.0	2.0	4.3	3.1	a	91.2
"	"	100	200	4.6	3.2	3.3	3.7	a	89.5
"	"	100	400	3.4	3.6	2.8	3.3	a	90.7
"	-	100	0	7.4	4.3	4.4	5.4	a	84.7
F-2 미탁제	-	200	0	5.4	3.9	2.4	3.9	a	89.0
무처리	-	-	-	55.2	39.4	11.3	35.3	b	-

C.V(%) ----- (97.6)

참외가 심겨진 농가 포장에 임차하여 시비 및 일반관리를 하면서 참외 흰가루병 발병 초부터 7일 간격으로 3회 침투성 증진 물질이 첨가된 F-2 미탁제를 경엽 처리를 한 후 방제 효과를 조사하였다. 통계처리상 유의차는 없지만 침투성 증진 물질 무첨가 제제 기준량의 방제가가 59.6%, 침투성 증진제가 적용된 약제가 농도별로 각각 90.2%, 85.8%, 62.0%의 방제가를 나타내어 약효 증진 효과가 매우 뚜렷하였다. 본 시험의 결과 B처리구에서 대체적으로 병 발생이 많이 나타났는데, 이는 시험구 배치상 B처리구가 출입구 쪽으로 병 발생이 많은 곳이었기 때문이다. 본 시험의 결과 침투성 증진제의 적정 농도는 유효성분 농도가 100mg/ℓ 일 때 400mg/ℓ 정도로 추정된다. 따라서 F-2 미탁제는 원제와 침투성 증진 물질 PAE 9-10의 조성비 1:4가 가장 적합한 것으로 사료되었다.

표 37. 침투성 증진 물질을 함유하는 F-2 미탁제의 참외 흰가루병 방제효과

공시약제	침투성 증진물질	처리 농도(mg/ℓ)		반복별 발병도(%)				유의차 (DMRT)	방제가 (%)
		공시약제	침투성 증진물질	A	B	C	평균		
F-2 미탁제	PAE 9-10	50	200	11.8	23.2	3.5	12.8	a	62.0
"	"	100	400	2.0	6.0	1.8	3.3	a	90.2
"	"	50	100	6.3	6.8	1.3	4.8	a	85.8
"	-	100	0	5.0	26.5	9.3	13.6	a	59.6
훼나리 유제(대조)	-	41.7	0	12.0	26.0	10.5	16.2	a	51.9
무처리	-	-	-	25.8	30.3	45.0	33.7	b	-

C.V(%) ----- (51.9)

침투성 증진제에 의해 약효가 증진된 F-2의 작물 잔류 연구를 아래와 같이 수행하였다.

① 시험방법

- 시험약제: F-2 미탁제(유효성분 10% + 약효 증진 물질 40%)
- 대상작물: 오이(품종: 가시오이)
적용병해충: 오이 흰가루병
약제사용적기 및 적정사용회수 : 발병초 7일 간격, 1~2회 처리
- 재배조건: 시설재배
- 처리내용

처리횟수	수확전 약제 살포일	최종 약제 살포일	희석배수 및 살포약량
무처리	-	-	
1	1회 살포 후 1, 3, 5, 7일째 시료채취	2003. 4. 28.	1,000배액을 약액이 흐를 정도로 충분히 살포 살포량 : 200L (0.04kg a.i./10a)
2	7일 간격 2회 살포 후 1, 3, 5, 7일째 시료채취	2003. 4. 28.	

* 시료채취(수확)일: 2003년 4월 29일, 5월 1일, 3일, 7일

- 분석성분: F-2, tetrachloroisophthalonitrile
- 분석부위: 오이
- 분석법의 개요: 시료에 acetone을 가하고 추출, 여과한 후 분액여두로 옮겨 dichloromethane으로 분배했다. 그리고 유기용매층을 취하여 농축한 후 column 정제를 행하였으며 acetonitrile에 재 용해하여 HPLC/UV(254nm)로 분석하였다.
- 시험기간 중 방제농약 : 없음
- 시험포장의 토성 : 식양토
- 시료분석기간 : 2002년 6월 28일 ~ 2002년 7월 1일

② 시료채취 및 전처리

- 시료 수확일: 2003년 4월 29일, 5월 1일, 3일, 7일
- 시료 채취량: 약 4kg/구
- 시료운반: 각 처리구의 크기가 균등한 오이 시료 12개(약 4kg)를 채취하여 흙을 제거하고 비닐봉투에 넣어 차량을 이용하여 운반하였으며 운반시간은 대략 20분 정도 소요되었다.

- 시료조제 : 크기가 균등한 시료 12개를 세절한 후 잘 섞어서 약 500g의 시료를 조제하고, 그중 30g을 취하여 acetone을 가하여 약 2분간 blending하고 여과하였다.
Dichloromethane 50ml로 2회 분배하여 농축한 후 florisil로 정제하여 농축 후 HPLC로 분석하였다.
- 시료보관 : 세절한 시료는 조제 후 즉시 냉동을 실시하였으며, 보관용 시료는 냉장고에 냉동 보관하였다.

③ 잔류분석 방법

㉞ 시약 및 기구

- 시약 : F-2 analytical standard (99.9%)
 - Acetone (J.T.Baker. Inc. PR grade, USA)
 - Acetonitrile (Merck, Licrosolv, Germany)
 - Celite 545 (Junsei chemical Co., Japan)
 - Dichloromethane (J.T.Baker. Inc. PR grade, USA)
 - Florisil (SIGMA, USA)
 - Hexane (J.T.Baker. Inc. PR grade, USA)
 - Sodium chloride Anhydrous (Junsei chemical Co., Japan)
 - Sodium sulfate (Junsei chemical Co., Japan)
 - Filter paper No. 6 (Toyo Roshi Kaisha Co., Japan)
 - Rotary vacuum evaporator (EYELA Co., Japan)
 - Chromatographic glass column (16mm i.d. × 400mm L, teflon cork)
 - Homogenizer (Nissei AM-7 top drive homogenizer, Japan)
 - 3D Shaker (Glas-Col, USA)

㉞ 분석기기 및 분석조건

- HPLC: Agilent 1100 series, DAD Detector
- Column: Watchers 120 ODS-AP(250mm×4.6mm), DAISO
- Wavelength : 254nm
- Mobile phase: Acetonitrile-물 (70:30, v/v)
- Flow rate: 1.0ml/min
- Attenuation: 7 (in dsCHROM plus)

Injection volume: 10 μ l

Retention time : 14.8min(*E*-form), 16.5min(*Z*-form)

㉔ 검량선의 작성

F-2 standard (99.9%) 100.10mg을 acetonitrile에 용해하여 1,000mg/l의 stock solution을 만들었다. 이 stock solution을 희석하여 0.5, 1.0, 3.0, 6.0, 9.0, 12.0, 15.0mg/l의 표준용액을 만들었다. 이것을 각각 10 μ l씩 HPLC에 주입하여 분석하고, 얻어진 chromatogram상의 peak area를 사용하여 검량선을 작성하였다.

㉕ 시료의 추출 및 정제

- 시료 추출 및 분배: 오이 시료 90g을 500ml homogenization cup에 옮기고 200ml acetone을 가해 homogenizer로 13,000rpm으로 3분간 마쇄, 추출하였다. 이추출물을 약 50g 정도의 Celite 545가 깔린 buchner funnel상에서 감압여과하고 50ml acetone으로 용기 및 잔사를 씻어 앞의 여액과 합하였다. 여액을 300ml로 맞추고, 이 중 100ml를 취하여 1l 분액여두에 옮겨 5% 식염수 500ml를 가하고 50ml의 dichloromethane으로 2회 분배하였다. 이 dichloromethane층을 무수황산나트륨으로 탈수시켜 250ml 농축 flask에 모은 후 40°C의 수욕상에서 감압농축하였다. 농축 직후 잔사를 10ml의 hexane으로 재용해하여 Florisil 10g과 무수황산나트륨 3g이 충전된 glass column(ϕ 16 mm)에서 정제하였다.

- 시료정제: Column을 70ml의 hexane으로 세척하고 10ml의 hexane에 녹아있는 농축 시료를 가한 후 hexane/acetone(90/10, v/v)으로 30ml를 용출시켜 버렸다. 계속해서 60ml의 hexane/acetone(80/20, v/v)로 용출시켜 분취한 후 감압농축 하였다. 농축 직후 잔사를 3ml acetonitrile에 재용해하여 각각 10 μ l씩 HPLC에 주입하여 분석하였다. 얻어진 chromatogram상의 peak area를 표준검량선과 비교하여 잔류량을 산출하였다.

㉖ 회수율 시험

무처리 오이 시료 30g에 1.5mg/l, 15.0mg/l 표준용액을 각각 3ml씩 정확히 첨가하여 균일하게 혼합하고 1시간 동안 방치한 후 상기 분석과정과 같은 회수율 시험을 행하였다.

④ 실험 결과

Chromatogram상의 *E*-form과 *Z*-form의 F-2의 peak area를 합산하여 검량선을 작성한 결과 좋은 검량선을 작성할 수 있었다.

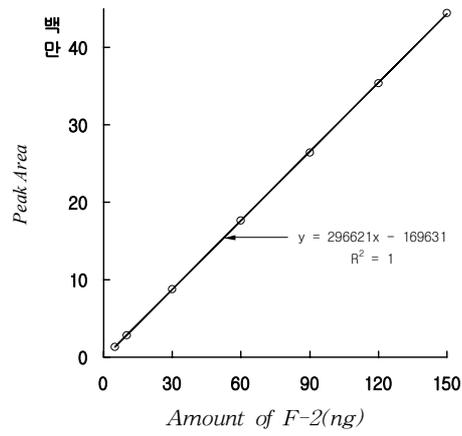


Fig. 27. Standard curve of F-2 obtained by HPLC analysis.

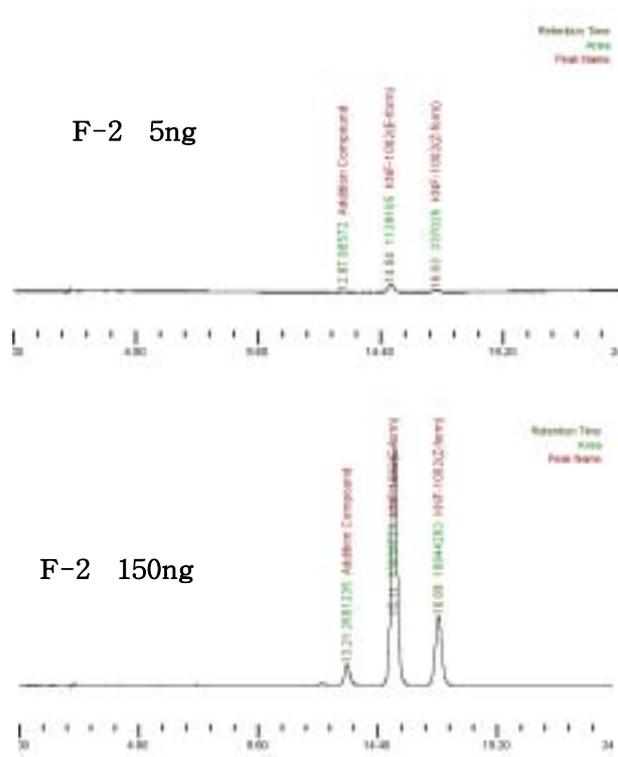


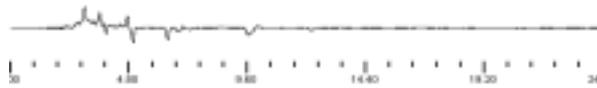
Fig. 28. HPLC chromatograms of F-2 obtained by standard solution analysis

오이 중 F-2의 회수율은 87.3 ~ 94.9%이었고, 분석법의 검출한계는 0.02ppm이었다. 최소 검출량으로 설정한 5ng의 peak가 상당히 양호하여, 상대적으로 감도가 낮은 *Z*-form에 비하면 *E*-form의 경우에는 2ng에서도 충분히 인지가 가능하여 검출한계 0.02ppm의 설정도 충분히 가능 할 것으로 사료되었다.

표 38. F-2 의 오이시료 중 회수율 및 검출한계

분석대상	첨가농도 (ppm)	회수율 (%)			검출한계 (ppm)	최소검출량 (ng)
		반복 1	반복 2	평균±sd		
오이	0.15	87.3	92.4	89.9±2.6	0.05	5.0
	1.50	94.7	94.9	94.8±0.1		

Control 구



1.5ppm 처리구

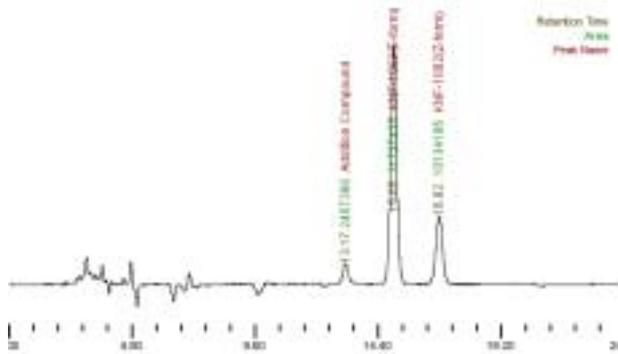


Fig. 29. HPLC chromatograms of F-2 obtained by recovery test

약효 증진 물질을 함유하는 F-2 미탁제(10%)의 오이에 대한 잔류 특성은 살포 횟수보다는 살포 후 경과 일수에 따른 약제의 감소가 뚜렷하게 나타났다. 살포 후 1일째 채취한 시료 중 1회 살포구의 경우에는 0.18mg/kg이었고, 2회 살포구에서는 0.20mg/kg으로 나타나서 2회 살포에 따른 뚜렷한 잔류량의 증가는 보이지 않았다. 또한 약제 살포 후 3일 경과한 시료에서는 잔류량이 거의 검출한계 수준으로 감소하였으며, 살포 후 9일 경과 시료에서는 잔류량이 전혀 검출되지 않았다. 이를 통해서 7일 간격 2회 살포구의 잔류량이 1회 살포구와 비슷한 잔류량을 보이는 것은 살포 후 차기 살포일인 7일 동안에 대부분의 약제가 소멸되었기 때문인 것으로 사료되었다.

표 39. F-2의 오이 중 잔류량

살포회수	최종 약제 살포 후 경과 일수(일)	F-2의 잔류량 (mg/kg)			잔류허용량 (mg/kg)
		처리 1	처리 2	평균	
0	—	<0.02	<0.02	<0.02	
1	1	0.18	0.18	0.18	
1	3	0.05	0.05	0.05	
1	5	<0.05	<0.05	<0.05	
1	9	<0.05(ND)	<0.05(ND)	<0.05(ND)	
2	1	0.20	0.20	0.20	
2	3	0.06	0.06	0.06	
2	5	<0.05	<0.05	<0.05	
2	9	<0.05(ND)	<0.05(ND)	<0.05(ND)	

상기의 표 39에 나타난 데이터 중에서 1회 및 2회 살포구의 5일째 시료는 분석법의 검출한계를 0.05ppm으로 설정하였기 때문에 <0.05mg/kg으로 표기를 하였지만 chromatogram 상에서는 뚜렷하게 피크가 인정되었으며, 1회 살포 5일 경과 시료에서는 0.018mg/kg, 2회 살포 후 5일 경과 시료에서는 0.024mg/kg으로 나타났다.

이상의 결과를 종합해 보면 오이 중 F-2의 잔류량은 살포 횟수보다는 살포 후 경과 일수에 따른 약제의 감소가 뚜렷하게 나타났으며, 살포 후 7 ~ 9일 정도면 약제가 오이 중에서 완전히 소실 될 것으로 사료된다.

그러나 이 잔류 자료는 상품성이 있는 오이를 약제 살포 후 일정한 간격으로 채취하여 그 잔류량을 분석한 결과이며, 오이의 비대 생장이 매우 빠른 점을 고려한다면, 약제를 처

리 할 당시에는 매우 작은 오이가 빠른 비대생장을 통해서 약제의 회석이 이루어졌을 가능성도 배재할 수 없다고 생각된다.

상기의 잔류량을 살포 후 5일자의 잔류량을 포함하여 살포 후 경과일수에 따른 잔류량의 도표로 표시해 보면 Fig. 30과 같이 F-2는 시간의 경과에 따라서 뚜렷한 잔류량의 감소가 일어났다.

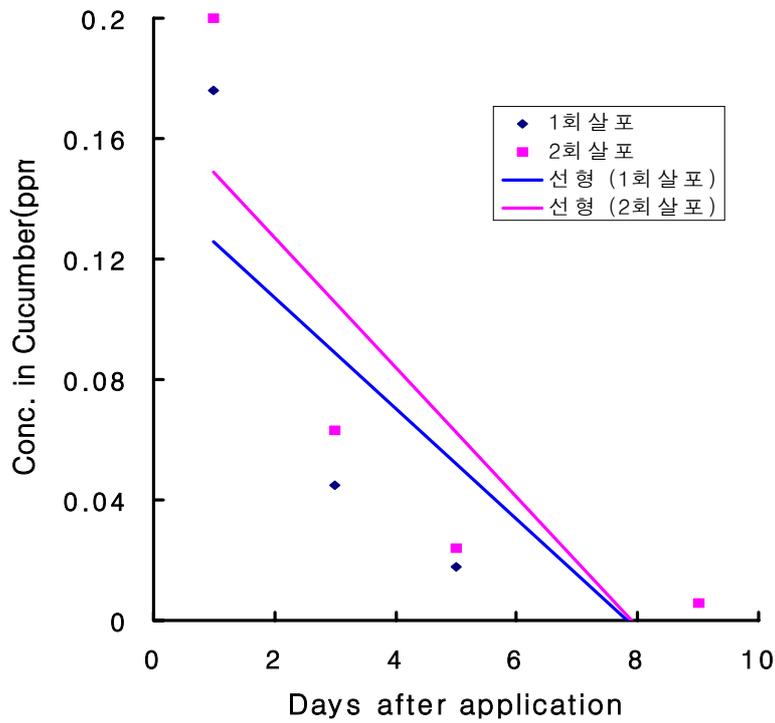


Fig. 30. F-2 dissipation in cucumber fruit.

(11) Kresoxim-methyl

Kresoxim-methyl은 strobilurin계 살균제로 오이와 참외의 흰가루병과 노균병 등 많은 작물의 식물병에 대한 예방 효과가 우수한 것으로 알려져 있다. 그러나 F-1과 같이 침투성이 크지 않아서 치료 효과를 기대하기 어려울 것으로 예상되었다. 따라서 오이를 작물로 하여 엽면 침투성을 측정하고 침투성 증진 물질을 선발하였다.

Kresoxim-methyl 수화제는 50mg/ℓ의 농도에서 오이 잎에 처리한 후 24시간 후의 침투율이 4.1%에 불과하여 침투성이 약한 것으로 나타났다(Fig. 2). 반면에 침투성 증진 물질로 PAE 7-12를 500mg/ℓ의 농도로 혼합하였을 때는 침투율이 69.3%까지 증가하여 침투성을 조절할 수 있다는 것을 알 수 있었다. 따라서 침투성 증진제 후보 물질에 의한 kresoxim-methyl 수화제의 침투율을 측정할 결과 유효성분 농도 100mg/ℓ, 침투성 증진 물질 농도 1,000mg/ℓ의 농도에서 분무 처리 24시간 후에 대부분의 물질이 침투율을 각각 다른 크기로 증진시켰으며(Fig. 31), 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르의 에틸렌 옥사이드 평균 부가물수는 침투성 증진 효과에 별로 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다(Fig. 32).

그러나 온실 내에서 오이 성체에 흰가루병을 자연 발생시키고 kresoxim-methyl 수화제 현탁액에 침투성 증진 물질을 혼합하여 분무처리하는 방식으로 흰가루병 방제 효과를 측정하였을 때 무처리구에서도 흰가루병이 서서히 소멸하는 기이한 현상이 반복해서 나타나서 침투성 증진 물질이 kresoxim-methyl 수화제의 병방제 효과에 미치는 침투성 증진 물질의 영향을 알 수 없었다. 이는 kresoxim-methyl 수화제의 유효성분이 휘발하여 다른 오이에도 영향을 미친 것이 아닌가 추정되었다.

(12) Mepanipyrim

Mepanipyrim은 각종 채소의 잿빛곰팡이병에 예방 효과가 우수한 약제로, 병원균의 단백질 분비를 저해하여 병원균이 기주식물로 침투해 들어가는 것을 저해하는 살균제이다. 이 약제는 침투이행성이 없고 잔효성이 떨어지는 것으로 알려져 있다. 따라서 침투성을 증진시켰을 때 식물병에 대한 치료 효과가 발현될 수 있는지 알아보기 위해서 채소작물 잎에 대한 침투성 측정과 침투성 증진 물질 스크리닝 및 포장 시험을 통한 약효 증진 여부를 확인하였다.

Mepanipyrim 액상수화제를 물에 희석하고 침투성 증진 물질로 PAE 7-12를 첨가하여 유효성분 농도가 100mg/ℓ 이고 침투성 증진 물질의 농도가 0 내지 500mg/ℓ 함유하는 분무용 현탁액을 조제한 다음 24시간 동안의 침투율을 측정하였다. Mepanipyrim 액상수화제는

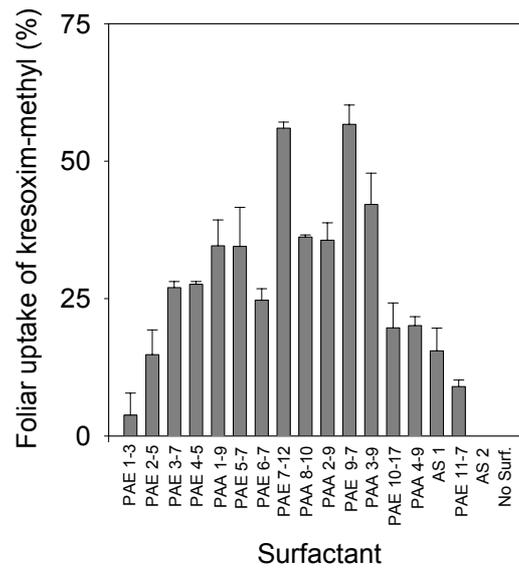


Fig. 31. Effect of surfactants on foliar uptake of kresoxim-methyl into cucumber plant 24 h after spraying with aqueous WP suspension containing 100mg ai liter⁻¹ and surfactant 1,000 mg liter⁻¹ (Temp. 22-25°C, RH 71-83%).

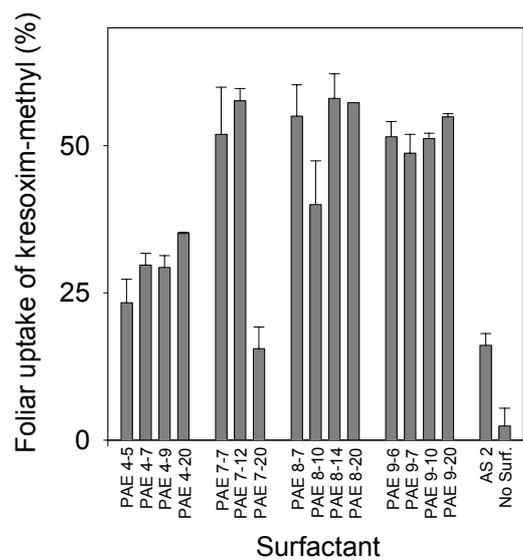


Fig. 32. Effect of EO content of surfactants on foliar uptake of kresoxim-methyl into cucumber plant 24 h after spraying with aqueous WP suspension containing $100\text{mg ai liter}^{-1}$ and surfactant $1,000\text{mg liter}^{-1}$ (Temp. $21\text{-}24^\circ\text{C}$, RH $70\text{-}89\%$).

그 자체로도 9.6% 정도 침투되어 침투성이 어느 정도 있는 것으로 나타났다(Fig. 33). 침투성 증진 물질을 가용하였을 때 침투성 증진 물질의 농도가 증가할수록 침투성이 비례적으로 증가하여 임의로 조절할 수 있을 것이라는 판단이 가능하였다.

Mepanipyrim 액상수화제는 대부분의 침투성 증진제 후보 물질에 의해 침투성이 크게 증진되었으며, 특히 PAE 5-7의 침투성 증진 효과가 가장 커서 유효성분 농도 100mg/ℓ, 침투성 증진 물질 농도 250mg/ℓ 에서 분무처리 24시간 후에 침투율이 70%에 달하였다(Fig. 34, Fig. 35).

침투성 증진 물질에 의한 mepanipyrim 액상수화제의 오이 엽면 침투성은 습도에 따라 서로 큰 차이를 보였는데, 대부분의 침투성 증진 물질은 습한 조건에서 침투성 증진 효과가 더 컸다(Fig. 36).

토마토 잎에 대해서도 mepanipyrim 액상수화제는 침투성 증진 물질을 가용하지 않아도 24시간 후에 34.3%가 침투되어 침투성 증진에 의한 약효 증진을 기대하기 어려울 것으로 생각되었다(Fig. 37).

Mepanipyrim 액상수화제의 오이 잣빛곰팡이병균에 대한 *in vitro* 실험에서 포자의 발아 억제력은 매우 낮았으나 군사 성장 억제율은 매우 높아서 오이 잣빛곰팡이병에 대한 치료 효과가 어느 정도 있을 것으로 추정되었다.

표 40. Mepanipyrim 액상수화제의 잣빛곰팡이병균에 대한 방제 효과(*in vitro* 실험)

Mepanipyrim 액상수화제 농도(mg/ℓ)	발아억제		군사 성장 억제	
	발아율(%)	억제율(%)	군사생장(mm)	억제율(%)
0.4	99	0	34.4	43
2	98	1	9.1	85
10	98	1	0	100
50	80	19	0	100

Mepanipyrim 액상수화제의 오이 잣빛곰팡이병에 대한 예방 효과와 치료 효과를 온실내 실험으로 통하여 측정하였을 때 포자의 발아 억제 효과와 군사 성장을 억제하는 효과가 10mg/ℓ 의 농도에서 모두 80% 이상으로 나타나서 예방 효과와 치료 효과가 매우 큰 것으로 판단되었다.

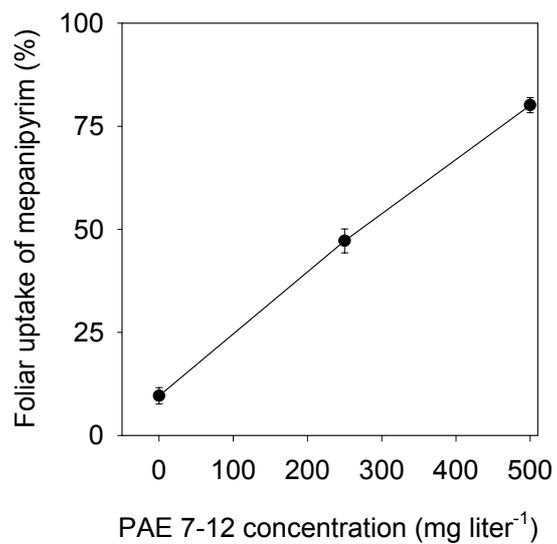


Fig. 33. Effect of PAE 7-12 concentration in spray solution on foliar uptake of mepanipyrim into cucumber plant 24 h after spraying with aqueous SC suspension containing 100mg ai liter⁻¹ (Temp. 22-25°C, RH 63-75%).

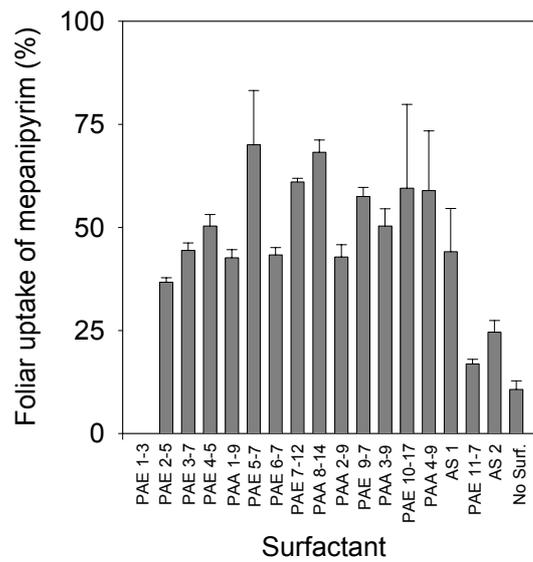


Fig. 34. Effect of surfactants on foliar uptake of mepanipyrim into cucumber plant 24 h after spraying with aqueous SC suspension containing 100mg ai liter⁻¹ and adjuvant 250 mg liter⁻¹ (Temp. 21-26°C, RH 61-78%).

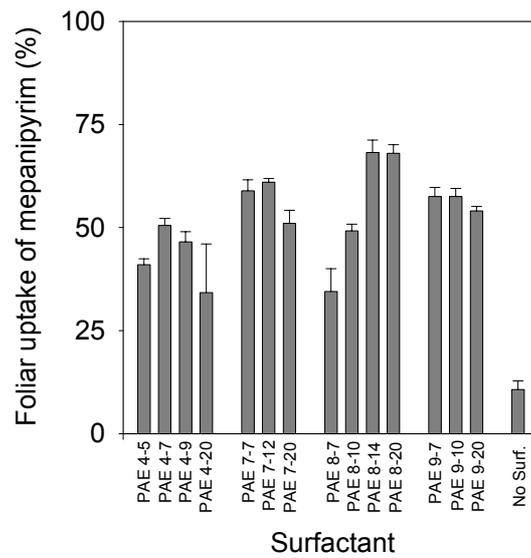


Fig. 35. Effect of EO content of surfactants on foliar uptake of mepanipyrim into cucumber plant 24 h after spraying with aqueous SC suspension containing $100\text{mg ai liter}^{-1}$ and surfactant 250mg liter^{-1} (Temp. $21\text{-}26^{\circ}\text{C}$, RH $61\text{-}78\%$).

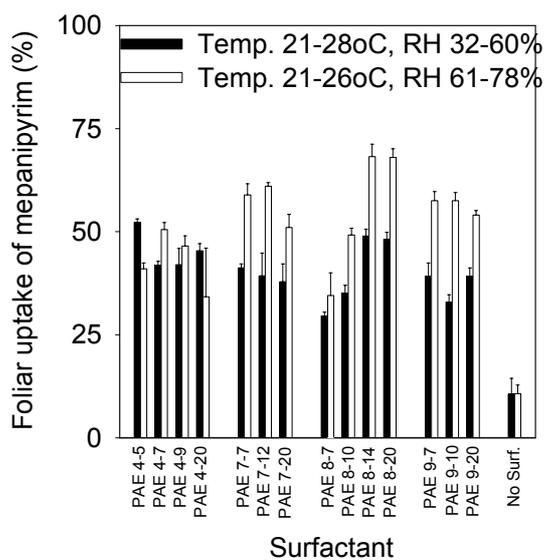


Fig. 36. Effect of humidity on foliar uptake of mepanipyrim into cucumber plant 24 h after spraying with aqueous SC suspension containing 100mg ai liter⁻¹ and surfactant 250 mg liter⁻¹.

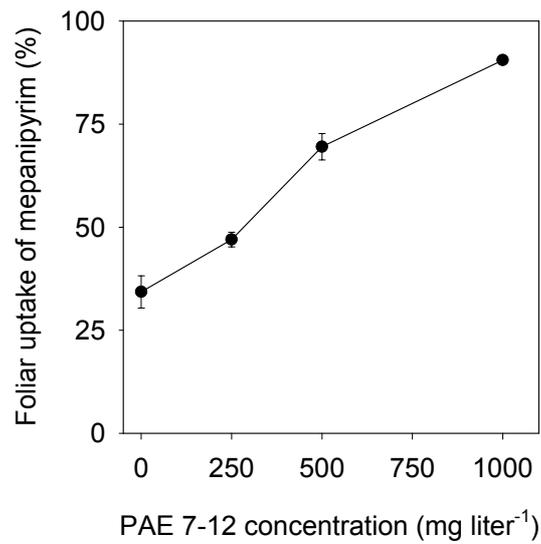


Fig. 37. Effect of PAE 7-12 concentration in spray solution on foliar uptake of mepanipyrim into tomato plant 24 h after spraying with aqueous suspension containing 100 mg ai liter⁻¹.

표 41. Mepanipyrim 액상수화제의 오이 잿빛곰팡이병 방제 효과

유효성분 농도(mg/ℓ)	예방 효과(%)		치료 효과(%)	
	발병율	방제가	발병율	방제가
2	27	53	3	86
10	1	98	0.9	96
50	0.5	99	0	100
250	0	100	0	100

Mepanipyrim은 기준량, 배양에서 15일간 달관 조사하여도 오이(신흑진주, 백미백다다기)와 토마토(도테랑요크, 서광)에 대해서 약해를 유발하지 않았다.

표 42. 오이와 토마토 품종별 후보 약제 및 침투성 증진제 혼용시 약해 유발 정도

공시약제	침투성 증진물질	처리농도(mg/ℓ)		품종별 약해정도				약해 증상
		공시 약제	침투성 증진물질	오이		토마토		
				신흑진주	백미 백다다기	도테랑 요크	서광	
Mepanipyrim 수화제	PAE 4-9	100	250	0	0	0	0	-
		200	500	0	0	0	0	-
"	PAE 9-7	100	250	0	0	0	0	-
		200	500	0	0	0	0	-
"	PAE 8-14	100	250	0	0	0	0	-
		200	500	0	0	0	0	-

토마토 잿빛곰팡이병이 발생하기 시작하는 농가의 시설토마토 포장을 임차하여 발병초부터 7일 간격으로 약제를 처리하고, 최종 약제처리 7일 후에 약효를 조사한 결과 표 9와 같이 침투성 증진제 첨가구와 무첨가구 사이에 별 차이를 보이지 않는 것으로 나타나서 연구를 중지하였다. Mepanipyrim 액상수화제의 식물 엽면 침투성이 매우 우수하다는 것을 고려하면 이 농약은 오히려 침투성을 억제하는 것이 약효 지속 기간을 길게 하여 약효를 증진시키는 방안이 아닐까 사료되었다.

표 43. 침투성 증진제가 mepanipyrim의 토마토 잿빛곰팡이병 방제 효과에 미치는 영향

공시약제	침투성 증진제	처리 농도(mg/ℓ)		반복별 이병과율(%)				유의차 (DMRT)	방제가 (%)
		공시약제	침투성 증진제	A	B	C	평균		
Mepanipyrim 수화제	PAE 8-14	100	50	3.9	8.8	6.3	6.3	b	70.0
"	"	100	100	4.6	7.8	8.5	7.0	b	66.7
"	"	100	150	5.9	4.3	4.8	5.0	ab	76.2
"	-	100	0	5.8	8.1	5.4	6.4	b	69.5
"	-	200	0	2.2	3.6	3.3	3.0	a	85.7
무처리	-	-	-	18.6	19.8	24.6	21.0	c	-

C.V(%) ----- (22.1)

(13) Metominostrobin

Metominostrobin은 strobilurin계 살균제로 벼 도열병에도 효과가 있다고 알려져 있다. 본 연구에서는 metominostrobin의 식물 엽면 침투성을 측정하여 침투성의 증진이 필요할 것인지 알아보았다. 먼저 벼에 직접 시험해 보기 전에 오이에 적용하였다.

Metominostrobin 원제를 탈크-파이로필라이트 혼합 분말과 혼합하고 분산제를 첨가한 다음 분쇄하여 유효성분이 10%이고 분산제가 5%인 수화제를 조제하였다. 이 수화제를 물에 희석하고 침투성 증진 물질로 PAE 7-12를 첨가한 다음 오이 잎에 살포하여 24시간 후의 침투율을 측정하였다. Metominostrobin 수화제는 100mg/ℓ의 농도에서 그 자체로도 오이 잎에 59.6%가 침투되어 침투 이행성이 매우 우수할 것으로 추정되었다. 소량의 침투성 증진 물질을 첨가하여도 침투율이 90% 이상을 나타내어 침투성의 증진이 필요없는 것으로 사료되었다.

(14) Myclobutanil

Myclobutanil은 triazole계 살균제이며, 에르고스테롤 생합성 저해제로 각종 작물의 흰가루병, 붉은별무늬병 등 많은 식물병 방제에 효과가 있는 농약이다. 이 농약은 휘발성이 커서 소실 속도가 빠르므로 침투성을 증진하여 약효를 증진할 수 있을지 시험하였다.

Myclobutanil 수화제를 물에 희석하여 유효성분 농도가 39mg/ℓ인 현탁액을 조제하고 오이 엽면 침투 속도를 측정하였다. 이때 유리판을 추가하여 휘발에 의한 소실 속도도 측정하였다. Myclobutanil 수화제는 오이 잎에 분무 후 경과 시간에 비례하여 침투율이 증가하여 24시간 후의 침투율이 25%에 달하였다(Fig. 38). 또한 24시간 후의 휘발에 의한 소실율

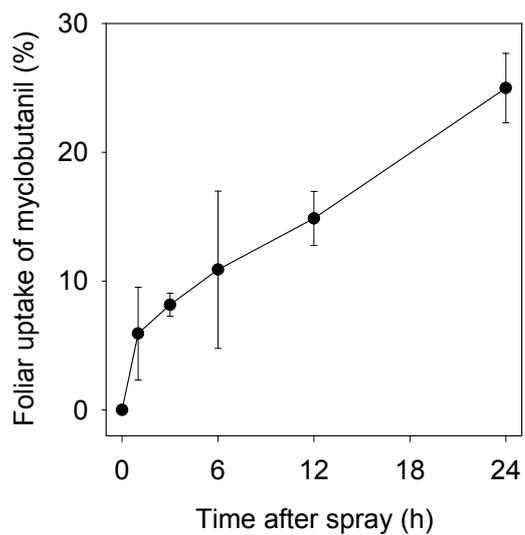


Fig. 38. Foliar uptake of myclobutanil into cucumber plant after spraying with aqueous WP suspension containing $39\text{mg ai liter}^{-1}$ (Temp. $21\text{-}22^{\circ}\text{C}$, RH $72\text{-}80\%$).

은 10.8%로 그리 크지는 않았다. 침투성 증진 물질로 myclobutanil의 침투성을 더욱 증진시킬 수는 있을 것으로 보이지만 침투성을 더욱 증진시킬 경우 에르고스테롤 생합성 저해제에서 자주 나타나는 작물에 대한 약해가 우려되었으므로 연구를 중지하였다.

(15) Prochloraz

Prochloraz는 imidazole계 살균제로 에르고스테롤 생합성 저해제이며, 종자소독과 사과 탄저병 방제에 주로 사용되고 있는 농약이다. 이 농약은 침투이행성이 있는 것으로 알려져 있으며, 침투성을 증진시켰을 때 약효가 증진되는 것으로도 알려져 있다. 따라서 문헌에 보고된 침투성 증진 물질인 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르 이외의 다른 효과적인 침투성 증진 물질이 있는지 알아보기 위해서 몇 가지 연구를 수행하였다.

Prochloraz 유제를 물에 희석하고 침투성 증진 물질로 PAE 7-12를 첨가한 다음 사과 잎에 대한 침투성을 측정하였다. Prochloraz 유제는 250mg/ℓ의 농도에서 침투성 증진 물질을 첨가하지 않아도 분무 24시간 후에 사과 잎에 4.1% 침투되어 침투성이 어느 정도 있는 것으로 나타났다(Fig. 39). 침투성 증진 물질로 PAE7-12를 첨가하였을 때 침투성 증진 물질의 농도가 증가할수록 거의 비례적으로 침투율이 증가하였다.

또한 prochloraz 유제는 여러 가지 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르 계면활성제에 의해 침투성이 증진되었지만, 문헌³⁾에 보고되었던 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르보다 침투성 증진 효과가 큰 계면활성제는 없었다(Fig. 40). 따라서 실험을 여기에서 중지하였다.

(16) Thifluzamide

Thifluzamide는 벼 잎집무늬마름병에 효과가 우수한 농약으로 호흡저해제로 알려져 있다. 이 약제는 도열병에 대한 방제 효과는 우수하지만 원제의 가격이 매우 비싸서 농약 사용량을 줄일 수 있는 제제가 요구되었으므로 종합적인 방제 효과의 증대에 연구 목적을 두었다.

Thifluzamide 원제를 탈크-파이로필라이트 혼합 분말과 혼합하고 분산제를 첨가한 다음 분쇄하여 유효성분이 10%이고 분산제가 5%인 수화제를 조제하였다. Thifluzamide 수화제를 물에 희석하고 침투성 증진 물질로 PAE 7-12를 첨가한 후 낙동벼에 대한 침투율을 측정하였다. Thifluzamide 수화제는 100mg/ℓ의 농도에서 분무처리 24시간 후에 벼 지상부에서 100% 회수되어 전혀 침투성이 없는 것으로 나타났다(Fig. 41). PAE 7-12를 가용하였을 때는 침투율이 PAE 7-12의 농도에 비례하여 증가하였다.

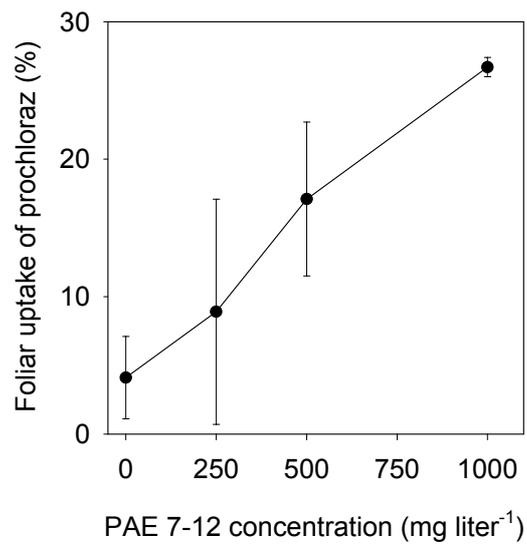


Fig. 39. Effect of PAE 7-12 concentration in spray solution on foliar uptake of prochloraz into apple plant 24 h after spraying with aqueous emulsion containing 250mg ai liter⁻¹ (Temp. 20-25°C, RH 61-74%).

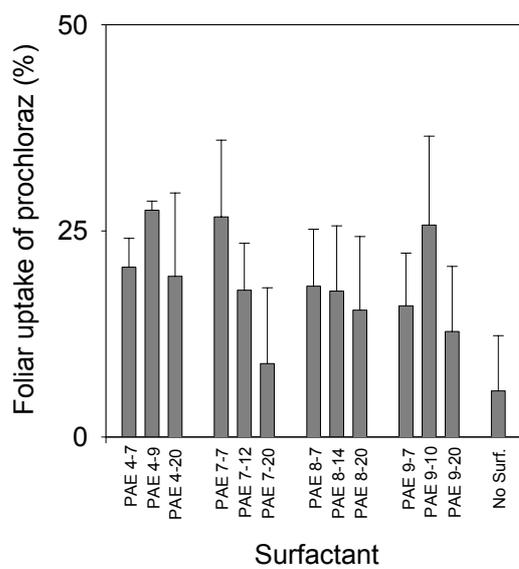


Fig. 40. Effect of EO content of surfactants on foliar uptake of prochloraz into apple plant 24 h after spraying with aqueous emulsion containing 250mg ai liter⁻¹ and surfactant 1,000mg liter⁻¹ (Temp. 21-24°C, RH 70-89%).

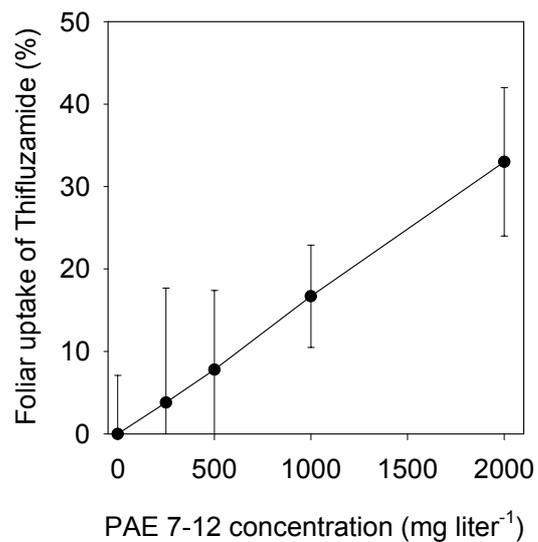


Fig. 41. Effect of PAE 7-12 concentration in spray solution on foliar uptake of thifluzamide into rice plant 24 h after spraying with aqueous WP suspension containing 100 mg ai liter⁻¹.

침투성 증진 물질로 PAE 7-12를 thifluzamide 수화제에 가용하여 유효성분의 벼 침투이행성을 높일 경우 벼의 줄기에 발생하는 벼잎집무늬마름병에 대한 방제 효과가 증진될 가능성이 있다고 판단되었다. 따라서 thifluzamide 수화제를 물에 희석하고 전착제(카바)와 침투성 증진 물질로 PAE 7-12를 첨가하여 유효성분 250mg/ℓ, 전착제 500mg/ℓ 및 PAE 7-12 1,000mg/ℓ 인 농약 희석액을 조제하였다. 이것을 다시 물로 희석하여 벼의 잎 부분에 분무처리하고 벼잎집무늬마름병에 대한 예방 효과를 측정하였다. 실험 결과 침투성 증진 물질은 thifluzamide 수화제의 약효를 증진시키지 못하는 것으로 나타나서 침투성의 증진이 약효에 영향을 미치지 못하는 것으로 판단되었다.

표 44. 침투성 증진 물질에 의한 thifluzamide 수화제의 벼잎집무늬마름병 방제 효과

분무용 현탁액의 조성(mg/ℓ)	유효성분 농도(mg/ℓ)	평균 발병도(%)	방제가(%)
전착제	-	8.4	-
Thifluzamide + 전착제	250	0	100
	50	0	100
	10	2	80
	2	4.2	58
Thifluzamide + 전착제 + PAE 7-12	250	0	100
	50	0	100
	10	6.6	34
	2	7.4	26

통상적으로 분산제 용도로 수화제에 첨가되는 계면활성제는 전착력이 약할 뿐만 아니라 그 양도 매우 적어서 벼와 같은 작물에는 거의 부착되지 않는다. Thifluzamide 수화제의 전착력을 증진할 경우 약효가 증진되는지 알아보기 위해서 먼저 부착량이 증대될 수 있는 계면활성제를 스크리닝하였다.

Thifluzamide 수화제를 물에 희석하고 약효증진용 계면활성제를 첨가하여 분무용 현탁액을 조제한 다음 낙동벼에 분무하고 부착량을 측정하였다. 수화제 현탁액의 부착량을 기준으로 하였을 때 계면활성제의 종류에 따라서 부착량이 최고 5.46배까지 증가하였다(Fig. 42, Fig. 43).

부착량이 가장 많은 비이온성 계면활성제와 음이온성 계면활성제를 혼합하여 thifluzamide 수화제 현탁액에 첨가한 후 벼에 대한 부착량을 측정하였을 때 비이온성 계

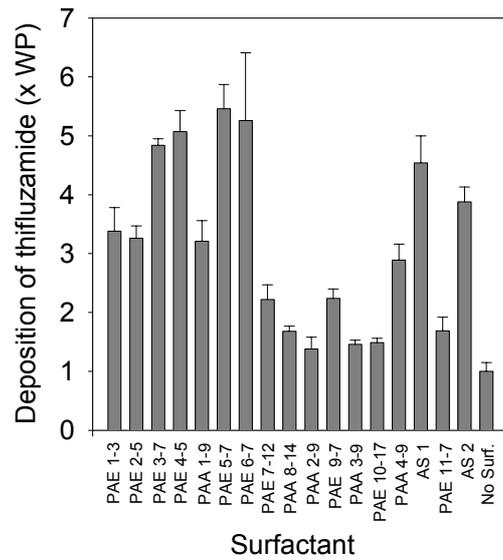


Fig. 42. Effect of surfactants on deposition of thifluzamide on rice plant by spraying with aqueous WP suspension containing 50mg ai liter⁻¹ and surfactant 500mg liter⁻¹.

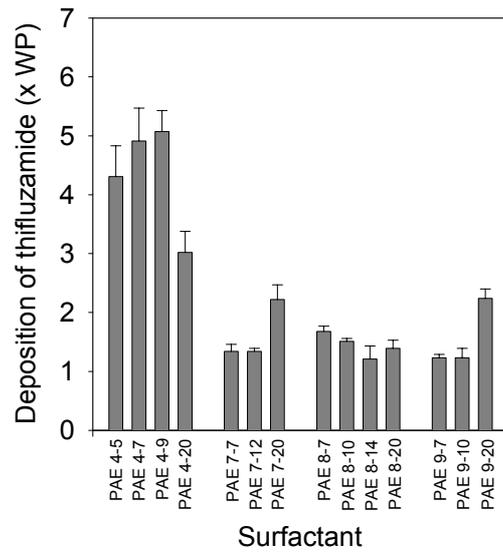


Fig. 43. Effect of EO content of surfactants on deposition of thifluzamide on rice plant after spraying with aqueous WP suspension containing $50\text{mg ai liter}^{-1}$ and surfactant 500mg liter^{-1} .

면활성제나 음이온성 계면활성제를 단독으로 첨가하였을 때보다 혼합하여 처리하였을 때 부착량이 조금 더 증가하였으며, 그중 PAE 5-7과 AS 1의 조합, PAE 6-7과 AS 1의 조합이 조금더 부착량이 많았다(Fig. 44).

이러한 계면활성제 조합을 약효증진제로 하여 수화제 현탁액을 조제하고 벼잎집무늬마름병에 대한 예방 효과를 측정하였으나 약효의 증가는 미미하였다.

표 45. 약효증진제가 thifluzamide 수화제의 벼잎집무늬마름병 방제 효과에 미치는 영향

분무용 현탁액의 조성(mg/l)	유효성분 농도 (mg/l)	평균 발병도(%)	방제가(%)
Thifluzamide	0	10	-
	0.4	9	10
	2	7.2	28
	10	4.6	54
	50	0.9	91
	250	0.1	99
Thifluzamide + PAE 5-7 + AS 1	0	9.8	2
	0.4	9.2	8
	2	6.6	34
	10	3	70
	50	0.6	94
	250	0	100
Thifluzamide + PAE 6-7 + AS 1	0	10	0
	0.4	9.6	4
	2	5.6	44
	10	2.4	76
	50	0.3	97.2
	250	0	100

벼 잎집무늬마름병 약효시험을 진행하기 위하여 일품벼를 17일 동안 육묘하여 5월 25일 기계 이앙한 포장에 임차하여 물 관리 및 일반관리를 하였으며, 잎집무늬마름병 발생 초인 7월 중순경에 약효 증진 물질을 함유하는 thifluzamide 분산성 액제를 1차 약제를 처리하고 10일 후에 2차 약제를 처리하여 벼 잎집무늬마름병 약효시험을 실시하였다.

약효 증진 물질을 함유하지 않는 제제 기준량의 방제가가 92.4%, 반량의 방제가가 88.1%,

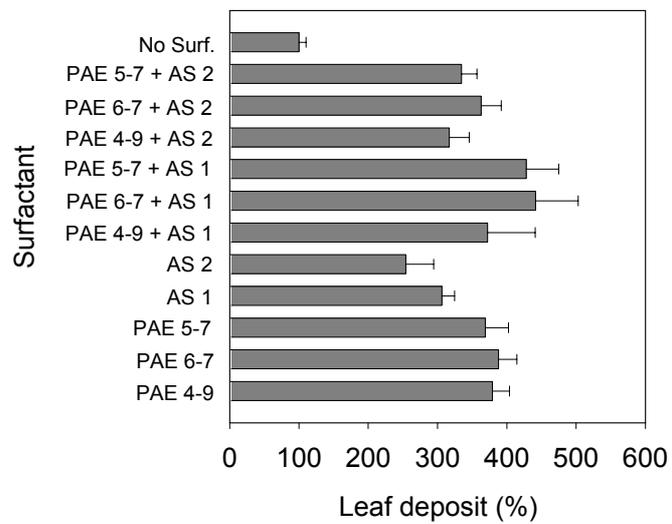


Fig. 44. Leaf deposition of thifluzamide on rice plant by spraying with aqueous WP suspension containing $50\text{mg ai liter}^{-1}$ and surfactant 500mg liter^{-1} .

약효증진제가 적용된 약제가 각각 88.6%의 방제가를 나타내어 약효 증진 효과는 인정되지 않았다. 이는 벼 잎집무늬마름병의 발생 생태와도 밀접한 관계가 있을 것으로 생각되었다. 벼 잎집무늬마름병은 7월 중순 이전에는 수평진전을 하여 벼대 하부에 감염을 하고 있다. 7월 중순 장마기 때 고온 다습한 경우, 벼대를 타고 균사가 수직 진전하게 되는데, 이때 균사는 벼대 내부조직으로 수직 진전을 하는 것이 아니라 벼대 외부로 수직 진전을 하므로 약제의 침투율을 높인다고 해서 약제 방제효과와 직접적으로 연결되지는 않는 것으로 생각된다. 그러므로 벼 잎집무늬마름병을 효과적으로 방제하기 위해서는 벼대 내부로 침투율을 높일 것이 아니라 벼대 외부에 약액이 장시간 머무를 수 있는 계면활성제의 선발이 필요할 것으로 사료되었다.

표 46. 약효증진제를 함유하는 thifluzamide 분산성 액제의 벼 잎집무늬마름병 방제효과

공시약제	침투성 증진제	처리 농도(mg/l)		반복별 피해도(%)				유의차 (DMRT)	방제가 (%)
		공시약제	침투성 증진제	A	B	C	평균		
Thifluzamide 분산성 액제	PAE 5-7 + AS 1	10	20+20	2.7	2.2	1.5	2.1	a	88.6
"	PAE 7-7 + AS 1	10	20+20	2.1	2.4	1.9	2.1	a	88.6
"	-	10	0	1.1	2.8	2.6	2.2	a	88.1
"	-	20	0	2.1	0.5	1.6	1.4	a	92.4
무처리	-	-	-	18.6	19.4	17.4	18.5	b	-

C.V(%) ----- (15.6)

(17) Tricyclazole

Tricyclazole은 도열병의 멜라닌 생합성 저해제로 침투 이행성이 우수하지만 치료 효과는 없고 예방 효과만 있는 살균제이다. 현재 수화제로 사용되고 있으며, 국내에서 도열병 농약으로 가장 많이 사용됨으로써 하천 유입수에서 늘 검출되는 주목받는 농약이다.

이 농약은 실내에서 실험할 경우 매우 낮은 농도에서도 도열병 방제 효과가 우수하지만 상용농도는 375mg/l로 매우 높은 편이다. 이는 tricyclazole이 수용해도가 커서 내우성이 약할 뿐만 아니라 수화제 현탁액으로 벼에 분무처리하면 부착량이 극히 적은 데에 원인이 있을 것으로 추정된다.

농약의 내우성을 증진하는 방법으로는 유럽이나 미국 등지에서 자주 사용되는 내우성

증진제를 탱크믹스하는 방법과 침투성 증진제를 가용하여 유효성분을 식물체 내로 침투시킴으로써 표면에 남아서 소실될 수 있는 양을 줄이는 방법 등을 고려할 수 있다. 우리나라에서는 내구성 증진제가 상업화되어 있지 않기 때문에 후자의 방법을 사용하고자 하였다.

Tricyclazole 수화제에 사용될 침투성 증진 물질은 벼에 대한 침투성 뿐만 아니라 부착량도 동시에 증가시켜야 하며, 수화제 내에 첨가하여 one-pack으로 제제될 수 있어야 한다. 따라서 이러한 목적에 합당한 약효증진제를 먼저 선별하고, 이를 함유하는 tricyclazole 수화제를 제제한 다음 약효 증진 효과를 확인하였다.

Tricyclazole 수화제는 벼 잎에 서서히 침투하며, 침투율 증가가 분무처리 후 경과한 시간에 거의 비례하고, 처리 24시간 후의 침투율이 12% 정도로 침투속도가 매우 느린 농약에 속한다⁹⁾. 따라서 침투성 증진 물질을 먼저 스크리닝하였다. 수화제를 물에 희석하고 침투성 증진제 후보 물질을 첨가하여 유효성분이 188mg/l, 침투성 증진제 후보 물질의 농도가 500mg/l 인 분무용 현탁액을 조제한 다음 낙동벼에 대한 엽면 침투율을 측정하였다. Tricyclazole 수화제의 벼 엽면 침투율은 분무처리 24시간 후에 12.8%에 불과하였다(Fig. 45). 침투성 증진제 후보 물질로 첨가한 대부분의 계면활성제는 tricyclazole 수화제의 침투성을 증진시켰으며, 전착제 카바도 침투성을 증진시키는 것으로 나타났다. 그러나 tricyclazole 수화제의 부착량은 계면활성제의 종류와 친수기의 에틸렌 옥사이드 부가물수에 따라서 매우 달랐다(Fig. 46). Tricyclazole 수화제의 약효를 증진시키기 위해서는 침투성에 의한 내구성 증진과 부착량 증진 효과를 동시에 만족시켜야 할 것으로 예상되므로 침투율과 부착량 지수를 곱하여 유효도(약효를 증진할 수 있는 가능성)를 산출하였을 때 몇 가지 비이온성 계면활성제와 음이온성 계면활성제의 유효도가 매우 높은 것으로 나타났다(Fig. 47). 그러나 유효도가 높게 나타난 비이온성 계면활성제들은 항상 벼에 약해를 유발하거나 극히 낮은 농도에서도 어류를 포함한 수생 동물에 독성을 나타낼 수 있을 뿐만 아니라 선행 특허¹⁰⁾에서 청구범위에 속할 수 있는 것들이므로 연구 대상 물질에서 제외하고 음이온성 계면활성제 2종만 선별하였다.

Tricyclazole 수화제의 약효를 증진할 가능성이 높은 음이온성 계면활성제 2종(AS 1과 AS 2)을 수용성 용매 I에 녹인 다음 증류수를 첨가하여 tricyclazole 수화제의 탱크믹스용 약효증진제를 제제하고 이를 도열병 방제 효과 측정, tricyclazole 수화제의 벼 흡수성 측정 및 부착성 측정시험에 사용하였다. 이 약효증진제 0.1g을 3도 경수 100ml에 희석하고 용액의 상태를 관찰하였다. 또한 약효증진제는 상온에서 1년간 두었다가 상태의 변화를 관찰하

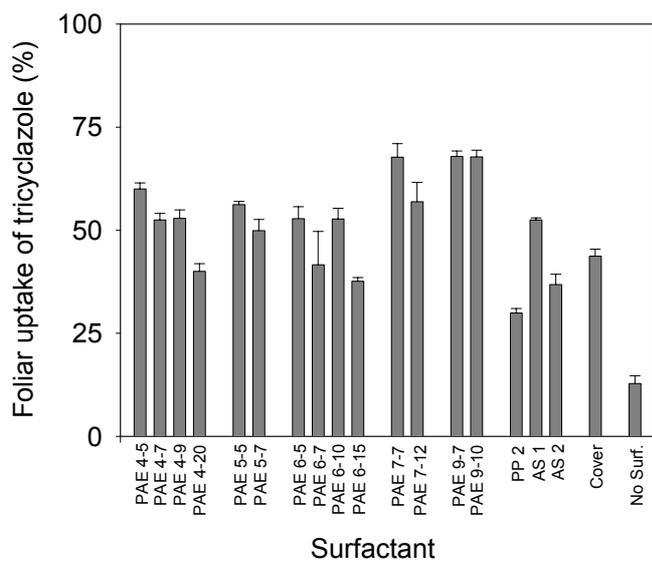


Fig. 45. Effect of surfactants on foliar uptake of tricyclazole into rice plant 24 h after spraying with aqueous WP dispersion containing 188mg ai liter⁻¹ and surfactant 500mg liter⁻¹ (Temp. 24-25°C, RH 75-83%).

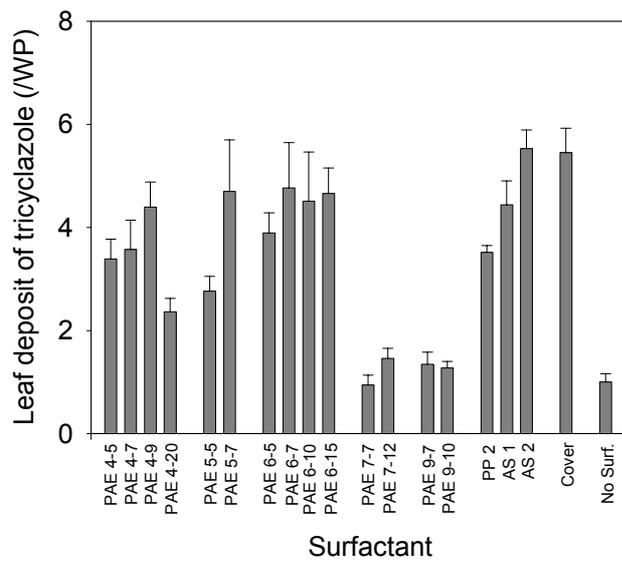


Fig. 46. Effect of surfactants on leaf deposit of tricyclazole on rice plant after spraying with aqueous WP dispersion containing 188mg ai liter⁻¹ and surfactant 500mg liter⁻¹.

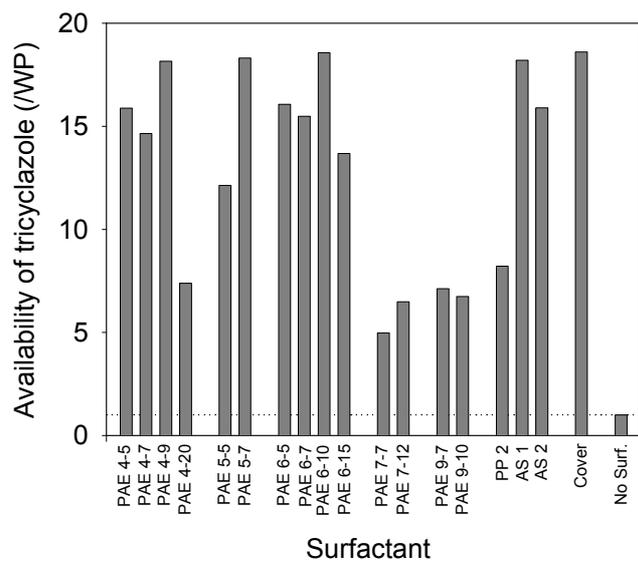


Fig. 47. Effect of surfactants on calculated availability of tricyclazole to rice plant by spraying with aqueous dispersion containing 188mg ai liter⁻¹ and surfactant 500mg liter⁻¹.

였다.

표 47. Tricyclazole 수화제의 탱크믹스용 약효증진제의 조성(%)과 물성

성분명	약효증진제의 조성(%)과 물성	
	액제 1	액제 2
AS 1	50	-
AS 2	-	50
용매	25(용매 I)	25(용매 I)
	25(용매 W)	25(용매 W)
용해성	용해	용해
제제 안정성	안정	안정

AS 1과 AS 2는 수용성 유기용매에 잘 녹았으며, 물을 첨가하여도 안정된 용액을 생성하였다. 또한 3도 경수에 희석하였을 때 안전하게 용해된 용액이 되어 사용상에 아무런 문제가 없었다.

Tricyclazole 원제, AS 1 또는 AS 2 및 분상 담체를 혼합하고 분쇄하여 약효 증진 물질을 함유하는 tricyclazole 수화제를 제제하였다. 비이커(500ml)에 3도 경수 200ml를 넣고 제제 0.2g을 떨어뜨린 다음 물에 젖는 모습을 관찰하였다. 다시 5분 후에 유리막대로 가볍게 저어준 후 희석액의 상태를 관찰하였다. 제제는 상온에 3개월간 보관하였다가 상태 변화를 관찰하였다.

표 48. 약효 증진 물질을 함유하는 tricyclazole 수화제의 조성(중량%)과 물성

성분명	Tricyclazole 수화제의 조성(중량%)						
	수화제 1	수화제 2	수화제 3	수화제 4	수화제 5	수화제 6	수화제 7
Tricyclazole 원제 (순도 97%)	51.5	41.2	25.8	20.6	20.6	10.3	2.6
AS 1	25.0	40.0	50.0	44.4	54.0	50.0	50.0
보조제 1	7.5	18.8	15.0	13.3	16.2	15.0	15.0
담체 K	16.0	-	9.2	21.7	9.2	24.7	32.4
희석액 상태	현탁	현탁	현탁	현탁	현탁	현탁	현탁
제제 안정성	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정

(표 48 계속)

성분명	Tricyclazole 수화제의 조성(중량%)						
	수화제 8	수화제 9	수화제 10	수화제 11	수화제 12	수화제 13	수화제 14
Tricyclazole 원제(97%)	51.5	41.2	25.8	20.6	20.6	10.3	2.6
AS 2	25.0	40.0	50.0	44.4	54.0	50.0	50.0
담체 T	5.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
담체 K	18.5	8.8	14.2	25.0	15.4	29.7	37.4
희석액 상태	현탁	현탁	현탁	현탁	현탁	현탁	현탁
제제 안정성	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정

약효 증진 물질로 AS를 함유하는 수화제는 원제와 약효 증진 물질의 비율을 각각 달리 하여 여러 가지로 제제하였으며, 약효 증진 물질의 첨가비가 증가할수록 원제의 함량비를 낮춰서 one-pack 제제가 가능하게 하였다.

특히 출원시 다른 농약을 함유하는 tricyclazole 합제에 관한 권리를 확보하기 위해서 여러 가지 농약과의 합제를 제제하였다. Tricyclazole 원제, ferimzone 원제, iprobenfos 원제, AS 1 또는 AS 2 및 분상 담체를 혼합하고 분쇄하여 약효 증진 물질을 함유하는 tricyclazole-농약 합제 수화제를 마련하였다. 약효 증진 물질을 포함하는 합제 수화제의 물성을 시험하기 위해, 비이커(500ml)에 3도 경수 200ml를 넣고 상기 농약제제 0.2g을 떨어뜨린 다음 물에 젖는 모습을 관찰하였다. 다시 5분 후에 유리막대로 가볍게 저어준 후 희석액의 상태를 관찰하였다. 농약제제는 상온에 3개월간 보관하였다가 상태 변화를 관찰하였다.

Tricyclazole의 도열병 방제 효과를 시험하는 중에 약효 증진 물질로 선발한 AS 1과 AS 2가 농약을 함유하지 않고도 그 자체적으로 도열병에 대한 예방 효과가 우수하다는 것을 알게 되었다. 따라서 먼저 계면활성제에 의한 도열병 방제 효과를 측정하였다.

어린 낙동벼를 화분(직경 66mm, 높이 66mm)에 3주씩 옮겨 심고 온실에서 4엽기까지 재배한 다음 생육상태가 균일한 시료만을 골라서 약효 증진용 계면활성제의 도열병 예방 효과 측정 실험에 사용하였다. 쌀겨 배지(쌀겨 20g, 텍스트로스 10g, 아가(agar) 16g, 증류수 1ℓ)에 도열병균을 접종하여 25°C 교반 항온기에서 7일간 진탕 배양하였다. 이것을 믹서로 갈아 다시 쌀겨배지에 칸 다음 25°C의 배양기에서 14일간 배양하였다. 벼에 도열병 포자를 접종하기 이틀 전에 도열병균이 다 자란 배지를 끊어 상처를 준 후에 형광등 밑에서 48시

간 동안 포자를 형성시켰다. 살균증류수를 넣고 붓을 사용하여 포자를 긁어 수확한 다음 혈구계를 사용하여 포자 농도를 적정농도(5×10^5 포자/ml)로 조정하여 도열병 접종원으로 사용할 포자 현탁액을 마련하였다.

표 49. 약효 증진 물질을 함유하는 tricyclazole 합제 수화제의 조성과 물성

성분명	Tricyclazole-농약 합제 수화제의 조성(중량%)				
	수화제 15	수화제 16	수화제 17	수화제 18	대조약제 1
Tricyclazole 원제 (순도 97%)	10.3	10.3	10.3	5.2	10.3
Ferimzone 원제(순도 98%)	30.6	30.6	-	-	30.6
Iprobenfos 원제(순도 95%)	-	-	21.1	21.1	-
AS 1	27.0	-	27.0	-	-
AS 2	-	27.0	-	27.0	-
폴리옥시에틸렌 노닐페닐 에테르	-	-	-	-	2.0
폴리옥시에틸렌 노닐페닐 에테르 설페이트	-	-	-	-	3.0
보조제 1	8.1	-	8.1	-	-
담체 T	-	5.0	-	5.0	5.0
담체 K	24.0	27.1	33.5	41.7	49.1
희석액 상태	현탁	현탁	현탁	현탁	현탁
제제 안정성	안정	안정	안정	안정	안정

약효증진제 액제를 물에 희석하여 유효성분으로 계면활성제를 각각 250mg/l, 500mg/l 및 1,000mg/l 함유하는 분무용 용액을 조제하였다. 트랙 스프레이어에 벼 5푼트를 넣고 1,000 l/ha 수준으로 분무한 후 상온에서 건조하였다. 벼 24푼트당 100ml의 포자 현탁액을 분무 접종하였다. 암상태 25°C의 습실상에 24시간 동안 넣었다가 상대습도 80% 이상의 항온습실로 옮겨서 4일간 두어 발병시켰다. 벼잎에 형성된 병반의 면적율을 달관조사한 다음 식 4에 의해 도열병 방제 효과를 산출하였다.

도열병 방제가(%)

$$= (\text{무처리구의 병반면적율} - \text{처리구의 병반면적율}) / \text{무처리구의 병반면적율} \times 100 \quad \text{----- 식 4)}$$

표 50. Tricyclazole용 약효증진제의 도열병 예방 효과

주성분 (제제 번호)	농도에 따른 도열병 예방 효과(%)		
	250mg/ℓ	500mg/ℓ	1,000mg/ℓ
AS 1 (액제 1)	29	84	93
AS 2 (액제 2)	93	100	100

표 50에서와 같이 tricyclazole의 약효증진용 계면활성제로 선발한 AS 1과 AS 2는 tricyclazole을 함유하지 않고도 500mg/ℓ 이상의 농도에서 80% 이상의 높은 도열병 예방효과를 나타내었다. 이러한 도열병 방제력은 tricyclazole의 약효를 강화하는데 기여할 수 있을 것으로 추정되었다.

위와 동일한 방법으로 도열병 포자의 접종 농도만을 달리하여 도열병 포자 접종 농도별 tricyclazole용 약효증진제의 도열병 예방 효과를 측정하였다.

표 51. Tricyclazole용 약효증진제의 포자 접종 농도별 도열병 예방 효과

주성분 (제제 번호)	계면활성제 농도(mg/ℓ)	접종 농도에 따른 고추 역병 예방 효과(%)		
		5×10 ^{5a}	1×10 ⁶	2×10 ⁶
AS 1 (액제 1)	250	56	33	10
	500	84	50	34
AS 2(액제 2)	250	95	96	90
	500	100	99	98

a 포자 접종 농도(단위: 유주자/ml)

도열병 포자 접종 농도가 높아짐에 따라 AS 1의 도열병 방제 효과는 다소 저하되었지만, AS 2는 250mg/ℓ의 농도에서도 90% 이상의 높은 방제 효과를 나타내었다.

위와 동일한 방법을 사용하고 약제 살포 후 도열병 포자의 접종 시기를 달리함으로써 약효증진제의 도열병 예방 효과 지속 기간을 측정하였다.

표 52와 같이 tricyclazole용 약효증진제 AS 1과 AS 2는 분무처리 10일 후에도 100%의 도열병 예방 효과를 나타내어 약효지속 기간이 매우 길었다.

표 52. Tricyclazole용 약효증진제의 도열병 예방 효과 지속 기간

주성분 (제제 번호)	약제 살포 후 포자 접종 시기별 도열병 예방 효과(%)			
	1일	3일	7일	10일
AS 1 (액제 1) 1,000mg/ℓ	100	100	100	100
AS 2 (액제 2) 500mg/ℓ	100	100	100	100

약효 증진 물질을 함유하는 tricyclazole 수화제의 벼 엽면 침투율과 벼 부착량을 측정하였다. 어린 낙동벼를 화분(직경 66mm, 높이 66mm)에 3주씩 옮겨 심고 온실에서 7엽기까지 재배한 다음 생육상태가 균일한 시료만을 골라서 트리싸이클라졸 수화제의 벼 엽면 침투율과 벼 부착량 측정 실험에 사용하였다.

약효 증진 물질을 함유하는 tricyclazole 수화제 5와 수화제 12를 물에 희석하여 농약 유효성분 375mg/ℓ, 계면활성제 1,000mg/ℓ의 분무용 희석액을 준비하였다. 대조 약제로는 tricyclazole 수화제를 사용하였으며, 미국특허에서 약효 증진 물질로 사용했던 물질로 대조용 전착제 폴리알콕실레이트 트리실록산은 시중에서 전착제로 판매하고 있는 제품(실루엣, Silwet L-77, 동부한농화학 제품)을 구입하여 사용하였다.

트랙 스프레이어에 벼 10꽃트를 넣고 이 현탁액을 250ℓ/ha 수준으로 분무하였다. 분무 직후에 5꽃트의 시료를 취하여 벼 지상부를 잘라 시험관(내경 32mm, 길이 200mm)에 넣고 30% 아세트니트릴 수용액 10ml를 가한 다음 마개로 막고 분당 60회의 속도로 2분간 도립진탕하여 세척하였다. 벼를 꺼내어 버리고 세척액을 마개달린 시험관에 옮겨 담은 다음 밀봉하였다. 나머지 벼는 온도 25 ±0.5°C, 상대습도 80 ±5%로 유지되고 있는 암상태의 생육상자에 넣어 보관하였다. 보관 24시간 후 위와 같은 방법으로 세척하여 세척액을 얻은 후 HPLC로 분석하여 tricyclazole 부착량과 침투율을 산출하였다.

표 53. 약효 증진 물질을 함유하는 tricyclazole 수화제의 벼 엽면 침투율과 부착량

시험 약제	벼 엽면 침투율(%)	벼부착량지수(%) ^a	약효증진효과 ^b
수화제 5	52.5 ±0.5	4.4 ±0.5	18.0
수화제 12	36.8 ±2.5	5.5 ±0.4	15.8
대조약제 + 실루엣	13.0 ±1.5	1.5 ±0.3	1.5
대조약제	12.8 ±1.9	1.0 ±0.2	1.0

a 계면활성제를 첨가하지 않았을 때의 부착량을 1로 한 상대적인 비교치

b 벼 엽면 침투율에 벼부착량 지수를 곱한 후 대조약제 수치로 나누어 산출한 값

약효증진용 계면활성제를 함유하지 않는 tricyclazole 수화제(대조약제)는 벼 엽면 침투율이 약제 처리 24시간 후에 12.8%에 불과하였지만, 약효 증진 물질을 함유하는 수화제는 52.5%와 36.8%로 크게 증가하였다. 또한 약효 증진 물질을 함유하지 않는 tricyclazole 수화제의 벼 지상부 부착량을 1로 하여 약효 증진 물질을 함유하는 수화제의 부착량을 비교하면 최고 5.5배까지 증가하였다. 이 실험에서 벼 내부로 침투하여 강우에 의해 소실되지 않고 오랫동안 벼에 남아 있으면서 도열병에 대해 방제효과를 나타낼 수 있는 유효성분량을 약효 증진 물질을 함유하지 않는 수화제 처리구와 비교하여 계산한 결과 최고 18.0배까지 약효가 증진될 수 있는 것으로 나타났다. 반면에 시판 제품인 실루엣(폴리알콕실레이트 트리실록산)은 tricyclazole의 침투율을 거의 증진시키지 못하였고, 또한 부착량도 작아서 병 방제 효과에 거의 영향을 미칠 수 없는 것으로 나타났다.

약효 증진 물질을 함유하는 tricyclazole-웨림존 합제 수화제의 도열병 방제 효과를 측정하였다. 낙동벼를 직경 9cm, 높이 11cm의 포트에 3주씩 심고 온실에서 재배하였다. 분얼주가 5 내지 6엽기가 되었을 때부터 실시예 3의 수화제 17과 대조 약제 1을 희석하여 표 6과 같은 조성의 분무용 희석액을 조제한 다음 7일 간격으로 트랙 스프레이를 이용하여 1,000 l/ha의 수준으로 분무처리하였다. 약제가 처리된 벼는 25°C, 상대습도 80%인 습실에 24시간 동안 보관하였다가 인공강우장치를 이용하여 20mm로 인공강우한 후 온실에서 저면 관수하여 재배하였다. 최초 약제처리 4주 후에 도열병 포자 현탁액을 벼 전체에 분무처리한 후 온실에 마련된 습실상에 넣어 재배하였다. 습실상 재배 7일 후에 달관 조사로 병반 면적율을 조사하였으며, 약제의 방제가를 식 4에 의해 계산하였다.

표 54. 약효 증진 물질을 함유하는 tricyclazole-ferimzone 합제 수화제의 도열병 방제 효과

시료번호	약제의 조성(mg/l)	약제처리후 재배기간에 따른 도열병 방제효과(%)			
		1일	1주	2주	4주
대조약제 1	Tricyclazole(50)+ferimzone(150)	100	89	13	0
수화제 17	Tricyclazole(50)+ferimzone(150)+AS 1(135)	100	99	71	46

Tricyclazole-ferimzone 합제는 약제처리 2주 후에는 도열병에 대한 방제효과가 현저히 저하되었지만, 약효 증진 물질로 AS 1이 첨가되었을 때는 더 오랜 기간 동안 병 방제효과가 유지되었다. 이는 AS 1에 의해서 벼에 대한 부착량과 벼 엽면 침투율이 현저하게 증

대되었기 때문이다.

약효 증진 물질이 첨가된 tricyclazole 수화제의 내우성을 측정하였다. 낙동벼를 파종하고 재배하여 분얼주가 약 2개가 될 때 시험용 벼 시료로 사용하였다. Tricyclazole 수화제를 증류수로 희석하여 유효성분이 450mg/ℓ 인 대조 약제 현탁액을 조제하였다. 수화제 4를 물에 희석하여 유효성분이 450mg/ℓ, AS 1이 1,000mg/ℓ 인 시험용 현탁액을 조제하였다.

이 현탁액을 트랙 스프레이어를 이용하여 벼에 1,000 ℓ/ha 수준으로 분무하였다. 처리 직후 5푼트를 취하여 30% 아세토니트릴 수용액으로 벼 지상부를 세척하였다. 나머지 벼는 온도 24°C 내지 25°C, 상대습도가 70% 내지 80%인 방에 보관하였다. 보관 24시간 후 다시 벼 시료중 5개씩 취하여 같은 방법으로 세척하였다. 나머지 벼 시료는 20mm로 인공 강우하여 잎 표면을 세척한 다음 온실에서 저면관수하면서 재배하였다. 인공강우 후 3, 6, 9, 12 및 15일이 각각 경과하였을 때 벼 5푼트를 취하여 벼 지상부를 세척하였다. 벼를 세척하여 얻은 용액을 HPLC로 분석하여 분무처리 24시간 후의 벼 지상부 내로 침투한 유효성분 비율과 벼잎 표면에 남아있는 유효성분량을 산출하였다.

표 55. 약효 증진 물질을 함유하는 tricyclazole 수화제의 벼 잎 표면 잔류

약제의 내용 (mg/ℓ)	침투율 (%/24시간후)	벼 잎표면의 tricyclazole 잔류량(μg/푼트)						
		분무 직후	강우 직후	3일후	6일후	9일후	12일후	15일후
Tricyclazole 수화제 (450mg/ℓ)	12.4	9.6 ±2.4	0.96 ±0.1	0.68 ±0.3	0.52 ±0.2	0.35 ±0.1	0.21 ±0.1	0.31 ±0.1
Tricyclazole(450mg/ℓ) +AS 1 (1,000mg/ℓ)	34.3	55.8 ±9.9	5.1 ±1.2	3.1 ±0.7	3.4 ±0.6	3.5 ±0.5	3.1 ±0.6	2.1 ±0.5

약효 증진 물질로서 AS 1이 첨가된 tricyclazole 수화제를 분무처리한 직후에는 벼 지상부에 부착된 유효성분의 양이 약효 증진 물질을 함유하지 않는 대조 약제를 처리했을 때보다 5배 이상 높았다. 인공 강우 후에도 약효 증진 물질이 첨가된 수화제를 처리한 벼에는 대조 약제를 처리한 벼에 비해 5배 이상의 유효성분이 남아 있었다. 또한 인공 강우 후 시간이 경과할수록 대조 약제를 처리한 벼의 지상부 유효성분 잔류량은 지속적으로 감소한 반면에 AS 1이 첨가된 tricyclazole 수화제를 처리한 벼에서는 6일 후부터 오히려 소량이나마 지상부 유효성분 잔류량이 증가하는 경향을 보여 주었으며, 이는 재실험을 통해서도 확인되었다.

Tricyclazole의 도열병에 대한 예방 효과는 극히 낮은 유효성분 농도에서도 잘 발현되는 것으로 알려져 있다. 약효 증진 물질이 함유되어 있는 tricyclazole 제제는 처리하였을 때 벼에 대한 부착량이 현저하게 증가될 뿐만 아니라 침투율도 크게 증가하여, 강우 후에도 벼에 남아있는 유효성분의 양이 많을 뿐만 아니라 일정 기간 경과 후 다시 잎 표면의 유효성분 양이 증가하여, 도열병에 대한 방제 효과가 약효 증진 물질이 함유되어 있지 않은 대조 약제보다 오래 동안 지속될 수 있을 것이다.

약효 증진 물질을 포함하는 tricyclazole-ferimzone 합제 수화제의 도열병 방제 효과를 시험하였다(논포장 시험). 논포장에 낙동벼를 이앙하여 1.5개월간 재배한 후 잎도열병 방제 효과를 측정하는 시험 포장으로 사용하였다. 수화제 17과 대조 약제 1을 물에 희석하고 7일 간격으로 2회 배부식 분무기를 이용하여 시험 포장에 1,000 l/ha 수준으로 분무하였다. 최초 약제처리 40일 후에 병반면적율을 조사하고 수확식 4에 의해서 도열병 방제효과를 산출하였다. 또한 동시에 약해 여부를 조사하였다.

표 56. 약효 증진 물질 함유 tricyclazole-ferimzone 수화제의 도열병 방제 효과

시료번호	약제의 조성(mg/l)	도열병 방제효과(%)	약해(%)
대조약제 1	Tricyclazole(100) + ferimzone(300)	81.0	없음
대조약제 1	Tricyclazole(50) + ferimzone(150)	72.2	없음
수화제 17	Tricyclazole(50) + ferimzone(150) + AS 1(135)	86.7	없음

약효 증진 물질로서 AS 1이 첨가된 tricyclazole 수화제의 잎도열병 방제 효과는 AS 1을 함유하지 않는 대조약제 배량 처리구보다 훨씬 높았으며, 이는 통계적으로도 유의차가 있는 것으로 나타나서, 약효 증진 물질에 의해 tricyclazole의 약효가 크게 증진된다는 사실이 입증되었다.

따라서 위와 같은 연구 내용은 다음과 같이 국내에 특허로 출원되었다.

- o 특허출원명: 약효 증진 물질을 포함하는 트리싸이클라졸 살균제 조성물
Fungicidal composition containing tricyclazole and adjuvant
- o 특허출원번호: 대한민국 특허출원 제 2003-0031411호
- o 특허출원일: 2003. 05. 17.

(18) Zoxamide

Zoxamide는 핵분열을 저해하는 살균제로 토마토 역병 등 여러 가지 작물의 식물병에 효과가 있으며, 내우성과 잔효성이 있는 약제이다. 이 약제의 침투성을 증진함으로써 병 방제 효과를 증진할 수 있는지 알아보았다.

먼저 zoxamide 수화제의 오이와 토마토의 엽면 침투성을 측정하였다. Zoxamide 수화제는 80mg/l 의 농도에서 24시간 동안 오이 잎에 전혀 침투되지 않았다(Fig. 48). 반면에 침투성 증진 물질로 PAE 8-14를 첨가하였을 때 침투성 증진 물질의 농도가 증가함에 따라서 침투성은 증진되었다.

Zoxamide 수화제(10%)를 제제하여 토마토 역병 방제 효과를 측정하였을 때 3mg/l 이하의 농도에서도 예방 효과와 예방 효과가 매우 우수하였다(표 57, 표 58),

표 57. Zoxamide 수화제(10%)의 토마토 역병 방제 효과(1)

유효성분 농도(mg/l)	예방 효과(%)		치료 효과(%)	
	병반면적율	방제가	발병율	방제가
0	77	0	50	0
3	0	100	8	84
9	0	100	2	95
28	0	100	3	94
83	0	100	4	92
250	0	100	4	91

표 58. Zoxamide 수화제(10%)의 토마토 역병 방제 효과(2)

유효성분 농도(mg/l)	예방 효과(%)		치료 효과(%)	
	병반면적율	방제가	발병면적율	방제가
0	60	-	50	0
0.1	60	0	-	-
0.3	13	78	53	0
1	7	88	50	0
3	2	97	20	60
9	1	98	2	97

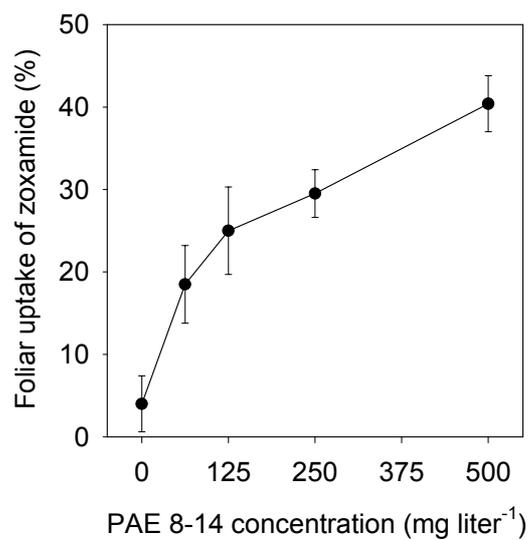


Fig. 48. Effect of PAE 8-14 concentration in spray solution on foliar uptake of zoxamide into cucumber plant 24 h after spraying with aqueous WP suspension containing 80 mg ai liter⁻¹.

침투성 증진 물질에 의한 zoxamide 수화제의 오이 엽면 침투성을 측정하한 결과 zoxamide 수화제는 40mg/ℓ의 농도에서 오이 잎에 거의 침투되지 않았지만 여러 가지 침투성 증진 물질에 의해 매우 다른 크기로 침투성이 증진되었다. 특이한 것은 다른 약제에 비하여 습도 차이가 침투성을 크게 좌우하였으며, 건조한 조건보다 습한 조건의 침투율이 대략 2배 가량인 것으로 나타났다(Fig. 49).

이 수화제 현탁액에 침투성 증진 물질로 PAE 8-14를 첨가하여 유효성분 농도 9mg/ℓ, PAE 8-14 250mg/ℓ의 현탁액을 조제한 다음 물로 희석하여 토마토 역병 치료 효과를 측정하였지만 치료 효과가 거의 증진되지 않는 것으로 나타나서 실험을 여기에서 중단하였다.

표 59. 침투성 증진 물질에 의한 zoxamide 수화제의 토마토 역병 방제 효과

분무액 조성(mg/ℓ)	평균 발병도(%)	방제가(%)
무처리	40	0
Zoxamide (1)	30	25
Zoxamide (3)	3	93
Zoxamide (9)	2	95
PAE 8-14(250)	35	13
Zoxamide (1) + PAE 8-14(28)	33	17
Zoxamide (3) + PAE 8-14(83)	6	86
Zoxamide (9) + PAE 8-14(250)	0	99

(19) Buprofezin

Buprofezin은 키틴 생합성과 프로스타그란딘을 저해하는 살충제로 접촉독과 식독으로 작용하는 응애 방제제이며, 지속성이 있는 농약으로 알려져 있다. 침투이행성은 없는 것으로 알려져 있으며, 증기압이 매우 커서 살충 작용에 증기압 효과도 있다고 한다. 본 연구에서는 buprofezin의 침투성을 증진시켜서 휘발에 의한 소실율을 낮추어 아메리카잎굴파리 방제에 적용할 수 있는지 시험하였다.

먼저 buprofezin 원제를 아세톤에 녹이고 침투성 증진 물질로 PAE 7-12를 첨가하여 유효성분 농도가 100mg/ℓ인 분무용 농약 용액을 조제한 다음 오이 엽면 침투율을 측정하였다. 이때 휘발에 의한 소실량을 측정하기 위해서 유리판을 함께 사용하였다. 분무 처리 13시간 후 유리판에 남아있는 유효성분은 부착량의 44%에 불과하여 56%가 소실된 것으로

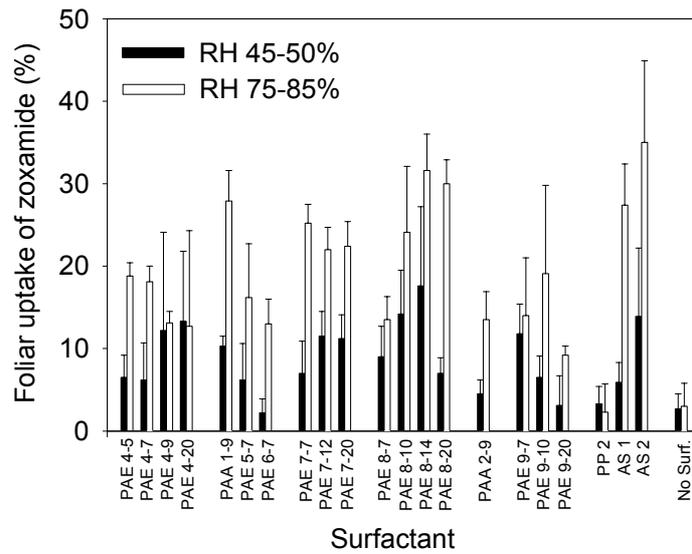


Fig. 49. Effect of relative humidity of growth chamber and surfactants on foliar uptake of zoxamide into cucumber plant 24 h after spraying with aqueous WP suspension containing 40mg ai liter⁻¹ and surfactant 500mg liter⁻¹ (Temp. 24-25°C).

나타났다(Fig. 50). 침투성 증진 물질을 함유하지 않아도 buprofezin은 오이 잎에 30.4%만이 남아있어서 침투율은 13.6% 정도였다. 침투성 증진 물질의 농도가 높아질수록 휘발에 의한 소실율은 줄었는데 계면활성제가 잎 표면 부착물의 점성을 증가시켜서 휘발성이 억제되는 것이 아닌가 추정되었다. 침투성 증진 물질의 농도 250mg/ℓ 이상에서는 잎 표면의 buprofezin 잔류율이 크게 줄어서 침투성이 크게 증진된 것으로 추정되었지만 침투성 증진 물질의 농도가 높은 것으로 판단되었다.

따라서 보다 낮은 침투성 증진 물질 농도에서 buprofezin 침투율을 다시 측정하였다. Buprofezin은 100mg/ℓ의 농도로 분무처리하였을 때 12시간 후에 48.1%가 휘발에 의해 소실되었고 스스로 약 35.1%가 오이 잎에 침투되는 것으로 나타났다(Fig. 51, Fig. 52). 또한 PAE 7-12의 농도가 200mg/ℓ까지 증가함에 따라서 침투율도 75.3%까지 증가하였다.

토마토 잎으로 이러한 실험을 반복하였을 때 buprofezin은 11시간만에 유리판으로부터 43.8%가 소실되었고, 10.8%만이 토마토 잎에 침투되었지만, 침투성 증진 물질을 첨가하였을 때는 39.0%가 침투되었다(Fig. 53).

토마토를 대상으로 하여 침투성 증진 물질을 스크리닝하였을 때 다른 농약의 침투성을 증진시켰던 계면활성제들에 의해서 침투성이 더욱 증진되는 것으로 나타났다(Fig. 54). 그러나 위의 실험에서 나타났듯이 침투성 증진 물질로 첨가한 계면활성제가 유리판에서 buprofezin의 휘발에 의한 소실에도 영향을 미치지만 이를 정확하게 측정하여 침투율 산출에 반영한 것이 아니므로 보다 더 정확한 침투율을 측정하기 위해서 오이를 가지고 유사한 실험을 반복하였다.

Buprofezin의 농도를 200mg/ℓ, 침투성 증진 물질을 400mg/ℓ로 하여 분무처리한 후 11시간 후에 시료를 채취하여 분석하였을 때 침투성 증진 물질이 첨가되지 않은 아세톤 수용액 처리에서는 휘발에 의한 소실율이 11.1%였지만, 예상했던 대로 침투성 증진 물질로 첨가한 계면활성제는 종류에 따라서 유리판에서 boprofezin의 휘발에 의한 소실율에 지대한 영향을 미치는 것으로 나타났다(Fig. 55). 이는 계면활성제에 의해서 유효성분이 부착면에 넓게 퍼져 부착되고 이로 인하여 휘발할 수 있는 표면적이 넓어진 데에 원인이 있지 않을까 추정되었다. 계면활성제의 에틸렌 옥사이드 부가몰수가 증가할수록 휘발에 의한 소실이 줄어드는 것으로 보였지만 명확하게 관련짓기는 어려웠다. 분무처리 11시간 동안 소실율은 대략 14% 내지 40% 범위였다.

아세톤 수용액으로 처리하였을 때는 11시간 동안 45.1%가 오이 잎에 침투되었지만, 침투성 증진 물질이 첨가되었을 때는 종류에 따라서 최대 69.3%까지 침투율이 증가하였다(Fig.

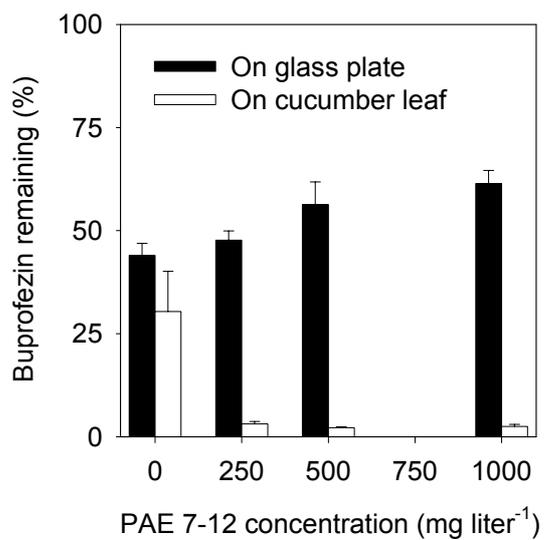


Fig. 50. Influence of PAE 7-12 on dissipation and foliar uptake of buprofezin 13 h after spraying with aqueous acetone solution containing 100mg ai liter⁻¹ and acetone 50% (Temp. 23-24°C, RH 89-90%).

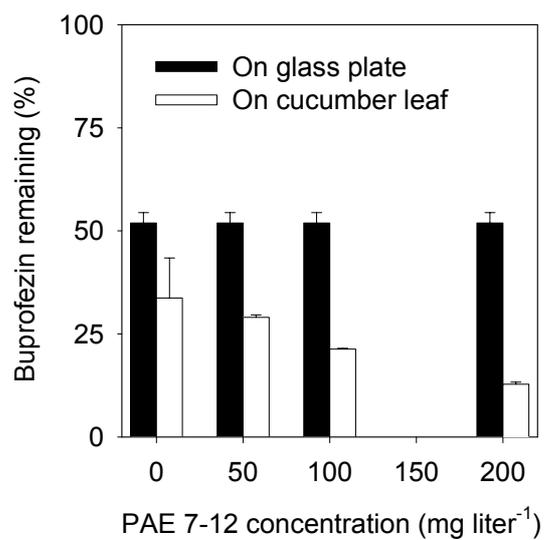


Fig. 51. Influence of PAE 7-12 concentration in spray solution on dissipation and foliar uptake of buprofezin 12 h after spraying with aqueous acetone solution containing 100mg ai liter⁻¹ and acetone 50%.

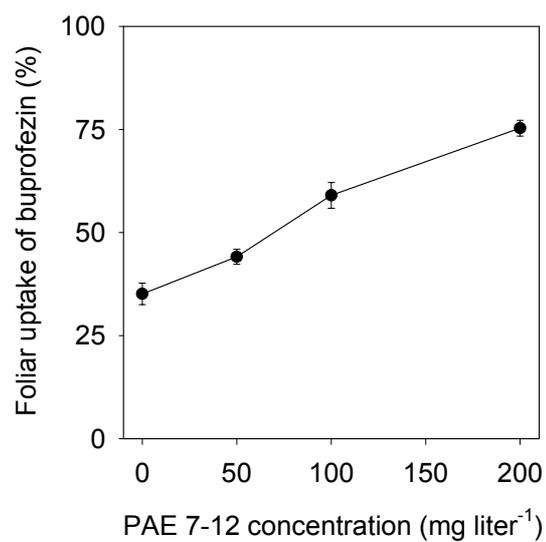


Fig. 52. Effect of PAE 7-12 concentration in spray solution on foliar uptake of buprofezin into cucumber plant 12 h after spraying with aqueous acetone solution containing 100 mg ai liter⁻¹ and acetone 50%.

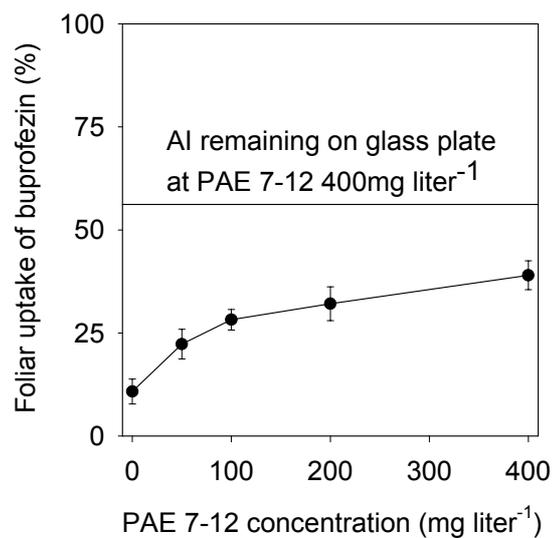


Fig. 53. Effect of PAE 7-12 concentration in spray solution on foliar uptake of buprofezin into tomato plant 11 h after spraying with aqueous acetone solution containing 100 mg ai liter⁻¹ and acetone 50% (Temp. 23-25°C, RH 69-84%).

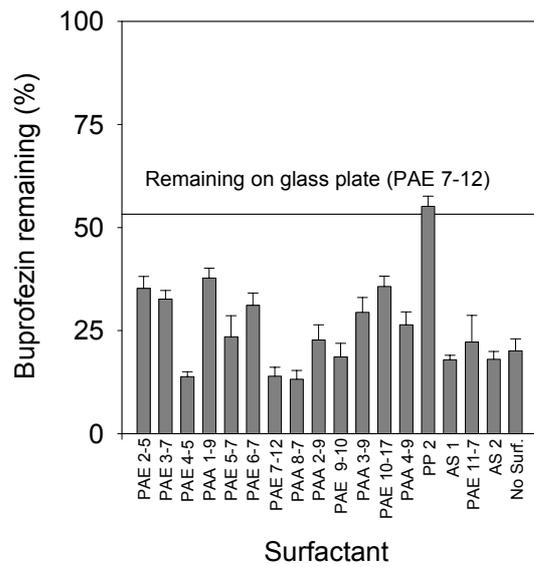


Fig. 54. Effect of surfactants on remaining of buprofezin on tomato plant 11 h after spraying of aqueous acetone solution containing 100mg ai liter⁻¹, surfactant 400mg liter⁻¹, and acetone 50% (Temp. 24-26°C, RH 70-91%).

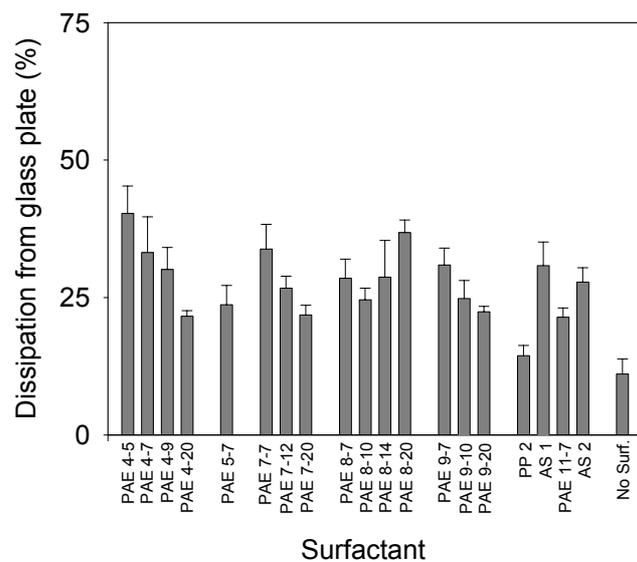


Fig. 55. Effect of EO content of surfactants on dissipation of buprofezin from glass plate 11 h after spraying with aqueous acetone solution containing 200mg ai liter⁻¹, surfactant 400mg liter⁻¹, and acetone 50% (Temp. 23-25°C, RH 70-90%).

56).

온실에서 오이를 재배하면서 자연스럽게 아메리카잎굴파리에 감염되게 하였다. 오이 2엽이 완전히 전개하였을 때 가로와 세로가 각각 1미터, 2미터인 비닐상자에 옮겼다. Buprofezin 유제를 물로 희석하고 침투성 증진 물질로 PAE 8-14를 첨가하여 유효성분이 200mg/l, 침투성 증진 물질이 500mg/l 인 분무용 용액을 조제하였다. 이것을 벌레에 감염된 오이에 흘러내릴 정도로 분무하고 온실내 비닐상자에서 재배하였다. 3일 간격으로 잎 표면에 보이는 유충의 껍적수를 세는 방법으로 살충 효과를 측정하였다. 실험 결과 무처리구와 비교하였을 때 유제 처리구와 침투성 증진 물질 첨가구의 유충 껍적수가 거의 차이를 보이지 않아서 buprofezin은 잎 속에 서식하는 아메리카잎굴파리 유충에 대하여 살충력이 없는 것으로 결론을 내리고 실험을 중지하였다. 그러나 이 농약은 적용 해충을 적절히 선정하고 이 해충에 적합한 생물검정법을 적용한다면 좋은 연구 결과를 낼 수 있을 것으로 사료되었다.

(20) Etofenprox

Etofenprox는 접촉독과 식독 작용을 가지고 있는 살충제로 파의 파밤나방, 배추의 담배거세미나방, 오이의 온실가루이, 벼물바구미, 아메리카잎굴파리 등의 방제에 효과적인 농약으로 알려져 있다. 본 연구에서는 etofenprox의 침투성을 증진시켜서 아메리카잎굴파리의 유충 방제력을 높이는 데 목적을 두었다.

먼저 etofenprox의 토마토 엽면 침투성을 측정하였다. 원제를 아세톤에 녹이고 침투성 증진 물질로 PAE 7-12를 첨가하여 분무용 농약 용액을 조제한 다음 토마토에 살포하고 24시간 후의 침투성을 측정하였다. Etofenprox는 300mg/l의 농도에서 24시간 동안 토마토 잎에 18.2% 침투하여 침투성이 약간 있는 것으로 나타났다(Fig. 57). 또한 침투성 증진 물질의 농도가 증가할수록 침투성도 거의 비례적으로 증가하였다.

Etofenprox 원제를 아세톤에 녹이고 침투성 증진 물질과 물을 첨가하여 유효성분이 300mg/l, 침투성 증진 물질이 600mg/l의 분무용 수용액을 조제한 후 토마토에 대한 etofenprox의 침투성 증진 물질을 스크리닝하였다. 침투성 증진 물질 무첨가 시료는 24시간 후의 침투율이 3.9%에 불과하였으나 침투성 증진 물질에 의해서 최고 51.8%까지 침투성이 증진되었으며, 대부분의 계면활성제가 침투성 증진에 효과적이었다(Fig. 58).

토마토 실험과 동일한 방법으로 계면활성제에 의한 etofenprox의 오이 엽면 침투율을 측정하였다. 계면활성제를 첨가하지 않았을 때는 24시간 동안의 침투율이 6.6%에 불과하였으

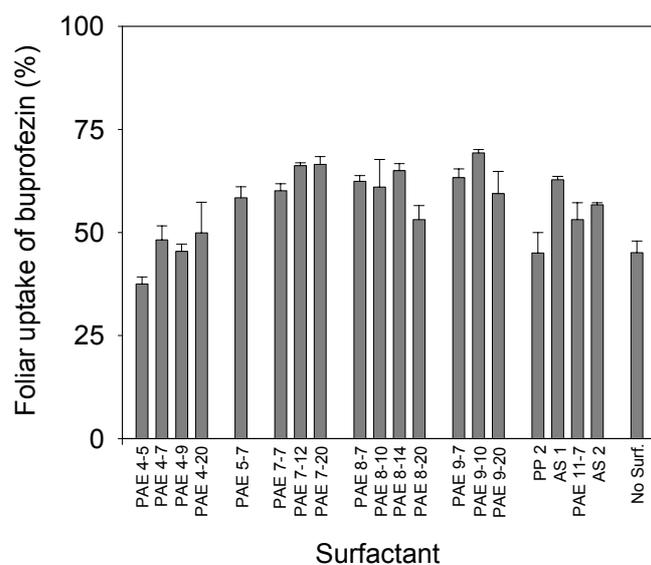


Fig. 56. Effect of EO content of surfactants on foliar uptake of buprofezin into cucumber plant 11 h after spraying with aqueous acetone solution containing 200mg ai liter⁻¹, surfactant 400mg liter⁻¹, and acetone 50% (Temp. 23-25°C, RH 70-90%).

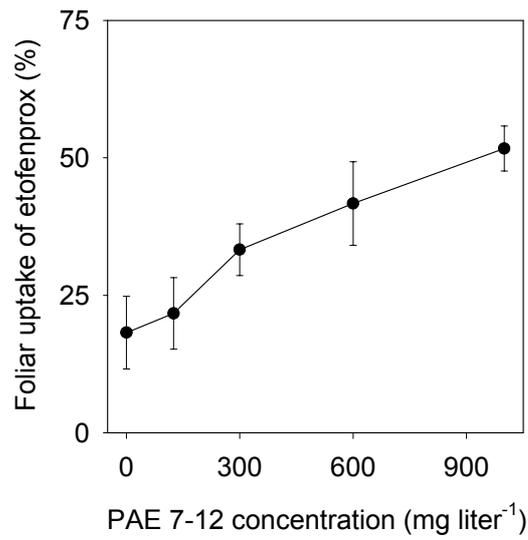


Fig. 57. Effect of PAE 7-12 concentration in spray solution on foliar uptake of etofenprox into tomato plant 24 h after spraying of aqueous acetone solution containing 300 mg ai liter⁻¹ and acetone 40% (Temp. 24-26°C, RH 63-77%).

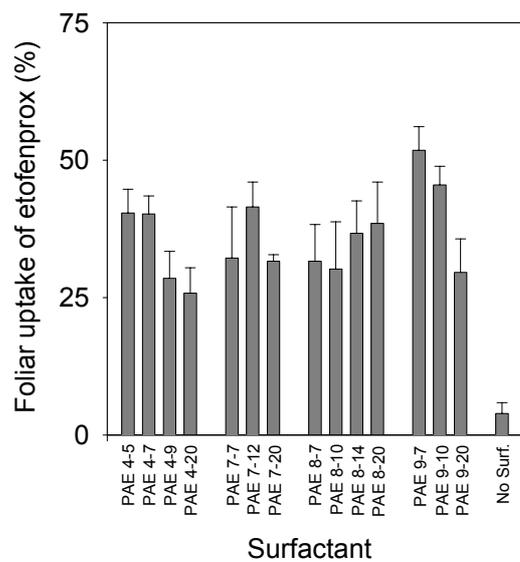


Fig. 58. Effect of EO content of surfactants on foliar uptake of etofenprox into tomato plant 24 h after spraying with aqueous acetone solution containing 300mg ai liter⁻¹, surfactant 600 mg liter⁻¹, and acetone 50% (Temp. 23-26°C, RH 68-80%).

나 계면활성제의 첨가에 의해서 침투율이 최고 62.2%까지 증가하였다(Fig. 59). 계면활성제의 에틸렌 옥사이드 부가물수도 침투율에 큰 영향을 미쳤다(Fig. 60).

Etopenprox 원제를 아세톤에 녹이고 침투성 증진 물질로 PAE 9-10과 물을 첨가하여 유효성분이 75 내지 300mg/l, 침투성 증진 물질이 600mg/l의 분무용 수용액을 조제한 후 동진비에 대한 etopenprox의 침투성을 측정하였다. 침투성 증진 물질의 농도가 일정할 때 etopenprox의 농도가 감소할수록 침투율은 증가하였다(Fig. 61). Etopenprox의 농도를 150 mg/l, 침투성 증진 물질의 농도를 600mg/l로 하여 침투성 증진 물질을 스크리닝하였을 때 침투성 증진 물질이 첨가되지 않은 시료는 벼 잎에 전혀 침투되지 않았으나 대부분의 침투성 증진 물질은 대체로 비슷한 크기로 침투성을 증진하였다(Fig. 62).

Etopenprox 원제(순도 98.5%)는 수용성 용매 M에 잘 녹았으며, 비극성 용매인 K에도 잘 녹았다. 수용성 용매를 사용할 때는 침투성 증진 물질 PAE 9-10에 의해서 유제가 잘 유화되었지만, 비극성 용매 K를 사용할 때는 침투성 증진 물질만으로는 유화되지 않아서 음이온성 계면활성제를 소량 첨가하였다. 이 두 가지 용매를 사용하여 침투성 증진 물질을 첨가한 etopenprox 유제(유효성분 20%, 침투성 증진 물질 40%)를 제제하고, 용매가 침투성 증진 물질을 함유하는 etopenprox 유제의 오이 엽면 침투성에 미치는 영향을 조사하였다. 먼저 아세톤에 녹였을 때는 24시간 후의 침투율이 43.2±2.7%였지만, 수용성 용매 M을 사용했을 때는 48.1±5.2%로 다소 높아졌으며, 비극성 용매 K를 사용했을 때는 39.4%로 약간 감소하였다. 이것으로 볼 때 용매로는 비등점이 높은 수용성 용매가 침투성 증진 물질을 함유하는 etopenprox 유제의 제제에 적합하였다.

침투성 증진 물질을 함유하는 etopenprox 유제의 온실가루이에 대한 방제 효과를 측정하였다. 온실에서 오이를 재배하면서 온실가루이가 자연스럽게 번식하도록 하였다. 침투성 증진 물질로 PAE 9-10을 40% 함유하고 용매 M을 사용한 etopenprox 유제(20%)를 물에 희석하여 각각 유효성분 농도가 50, 100, 200 및 400mg/l인 분무용 희석액을 조제한 다음 이면에 온실가루이가 붙어 있는 오이 잎 표면에 흘러내릴 정도로 분무하였다. 가로 세로가 각각 1미터, 2미터인 비닐 상자에 넣고 매일 온실가루이의 밀도를 조사하였다. 최종적으로 약제 살포 7일 후에 검정하였을 때 밀도의 차이가 전혀 보이지 않았으므로 온실가루이에 대해서는 효과가 없는 것으로 판단하였다.

한편 오이 포장에서 아메리카잎굴파리에 감염된 오이에 침투성 증진 물질을 60% 함유하는 etopenprox 유제(20%)를 살포하였을 때 부분적으로 약효가 증진되는 것으로 나타났지만 연구 기간이 거의 끝나가는 시점이 되어 추가 실험은 수행하지 못하였다.

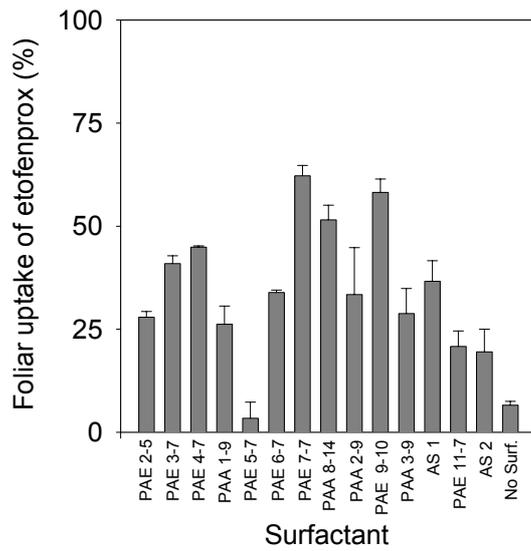


Fig. 59. Effect of surfactants on foliar uptake of etofenprox into cucumber plant after 24 h after spraying with aqueous acetone solution containing 300mg ai liter⁻¹, surfactant 600mg liter⁻¹, and acetone 50% (Temp. 21-25°C, RH 58-74%).

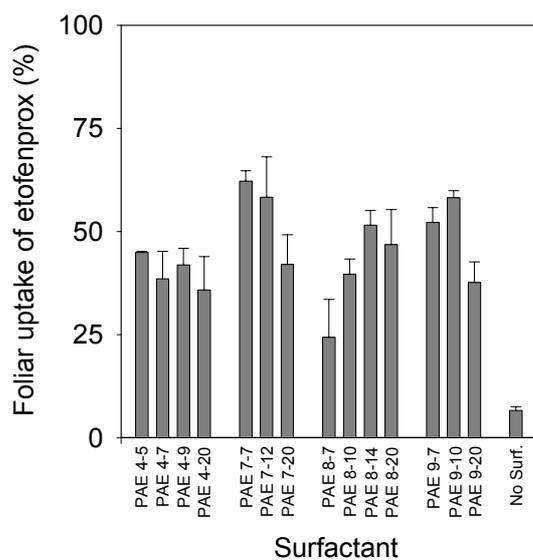


Fig. 60. Effect of EO content of surfactants on foliar uptake of etofenprox into cucumber plant 24 h after spraying with aqueous acetone solution containing $300\text{mg ai liter}^{-1}$, surfactant 600mg liter^{-1} , and acetone 50% (Temp. $21\text{-}25^{\circ}\text{C}$, RH 58-74%).

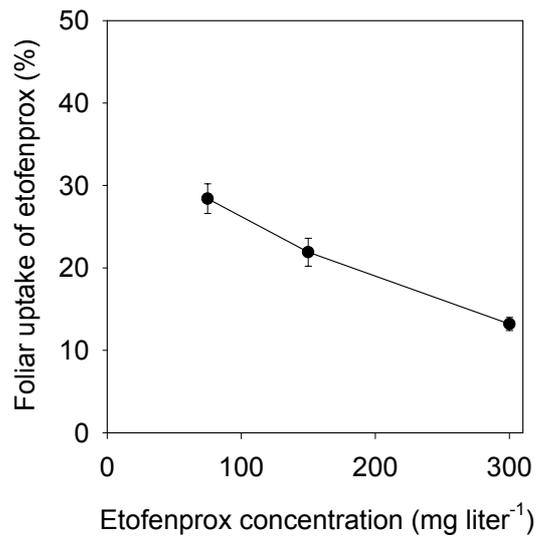


Fig. 61. Effect of etofenprox concentration in spray solution on foliar uptake of etofenprox into rice plant 24h after spraying with aqueous acetone solution containing PAE 9-10 600mg liter⁻¹ and acetone 50% (Temp. 24-25°C, RH 79-82%).

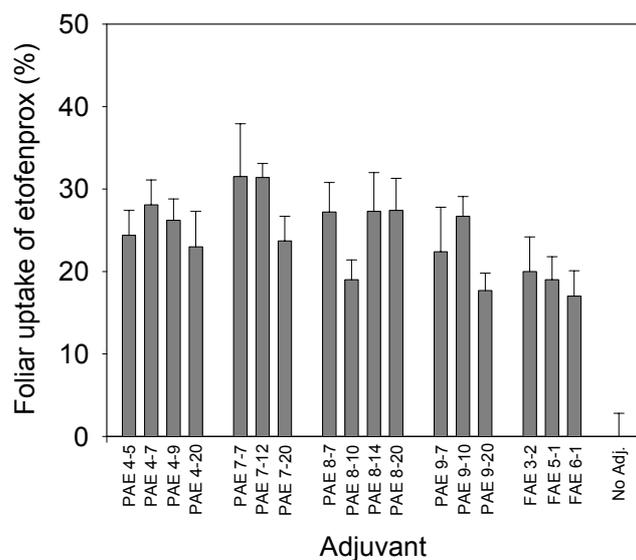


Fig. 62. Effect of adjuvants on foliar uptake of etofenprox into rice plant 24 h after spraying with aqueous acetone solution containing 150mg ai liter⁻¹, adjuvant 600mg liter⁻¹, and acetone 50% (Temp. 24-25°C, RH 79-82%).

(21) Methoxyfenozide

Methoxyfenozide는 유충의 변태를 억제하여 살충작용을 나타내는 농약으로 식독과 접촉 독성 및 살란작용을 가지고 있지만, 엽육 이동성이나 침투이행성은 없고 뿌리를 통해서만 흡수 이행된다고 알려져 있다. 벼의 이화명나방과 사과와 잎말이나방의 방제에 효과가 있지만 본 연구에서는 침투성을 증진하여 아메리카잎굴파리에 대한 방제 효과를 나타내는지 시험하였다.

먼저 methoxyfenozide의 제형을 결정하기 위해서 제제실험을 수행하였다. 원제를 수용성 유기용매 M에 녹이고 침투성 증진 물질로 PAE 7-12를 첨가하여 유효성분이 5%이고 침투성 증진 물질이 50% 첨가된 액제를 제제하고 물에 희석하였을 때 가용화된 용액을 형성하였다. 따라서 액제의 제제가 가능한 것으로 판단되었다. 모든 실험을 액제의 제제를 염두에 두고 아세톤 수용액으로 침투성을 측정하였다.

Methoxyfenozide 원제를 아세톤에 녹이고 침투성 증진 물질로 PAE 7-12와 물을 첨가하여 분무용 수용액을 조제한 다음 토마토 잎에 대한 침투성을 측정하였다. Methoxyfenozide는 40mg/ℓ의 농도에서 분무 후 24시간 동안 토마토 잎에 전혀 침투되지 않았다(Fig. 63). 반면에 침투성 증진 물질은 농도가 높아질수록 침투성을 증진하였다.

Methoxyfenozide는 유효성분 농도가 40mg/ℓ이고 침투성 증진 물질의 농도가 500mg/ℓ 일 때 침투성 증진 물질의 종류에 따라서 토마토 잎에 대한 침투성 증진 효과가 매우 달랐으며, 침투율이 최고 58.3%에 달하였다(Fig. 64). 비이온성 계면활성제가 침투성을 매우 증진하였으며, 음이온성 계면활성제의 침투성 증진 효과는 미미하였다. 또한 친수기의 에틸렌 옥사이드 부가물수에 따라서 침투율이 큰 차이를 보였다(Fig. 65).

Methoxyfenozide는 유효성분 농도가 40mg/ℓ이고 침투성 증진 물질의 농도가 250mg/ℓ 일 때 오이 엽면 침투성이 토마토와 유사하였지만, 음이온성 계면활성제도 침투성을 약간 증진하였고 계면활성제의 에틸렌 옥사이드 부가물수별로 더 큰 차이를 나타내었다(Fig. 66).

Methoxyfenozide 원제를 수용성 유기용매 M에 녹이고 침투성 증진 물질로 PAE 8-14를 첨가하여 유효성분이 5%이고 침투성 증진 물질이 30%인 액제를 조제하였다. 이 제제를 물로 희석하여 아메리카잎굴파리에 감염된 오이에 분무처리하여 방제 효과를 측정하였으나 방제 효과가 전혀 없었으므로 실험을 중단하였다. 그러나 이 농약도 적용 해충을 적절히 선정하고 이 해충에 적합한 생물검정법을 적용한다면 좋은 연구 결과를 낼 수 있을 것으로 사료되었다.

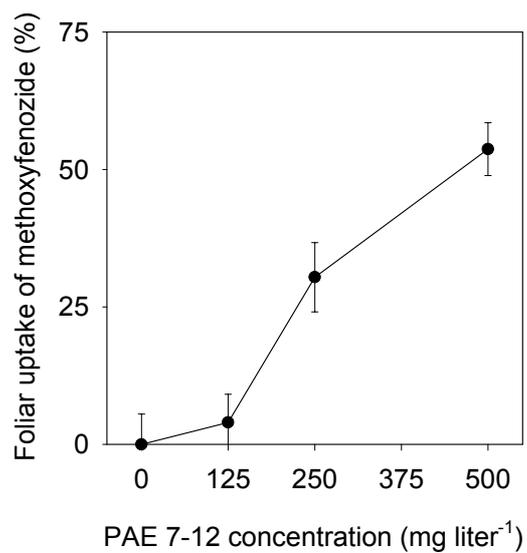


Fig. 63. Effect of PAE 7-12 concentration in spray solution on foliar uptake of methoxyfenozide into tomato plant 24 h after spraying with aqueous acetone solution containing 400 mg ai liter⁻¹ and acetone 50% (Temp. 23-25°C, RH 69-84%).

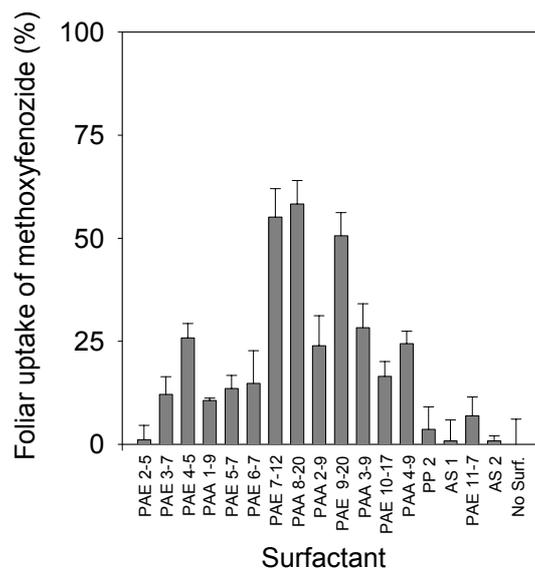


Fig. 64. Effect of surfactants on foliar uptake of methoxyfenozide into tomato plant 24 h after spraying with aqueous acetone solution containing 40mg ai liter⁻¹, surfactant 500mg liter⁻¹, and acetone 50% (Temp. 22-26°C, RH 73-96%).

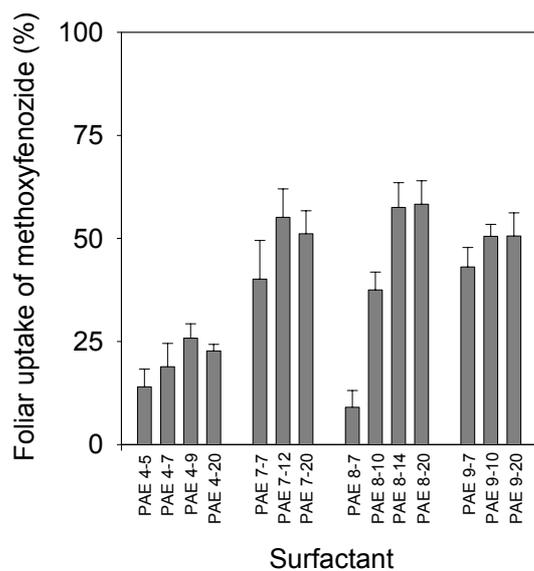


Fig. 65. Effect of EO content of surfactants on foliar uptake of methoxyfenozide into tomato plant 24 h after spraying with aqueous acetone solution containing $40\text{mg ai liter}^{-1}$, surfactant 500mg liter^{-1} , and acetone 50% (Temp. $22\text{-}26^\circ\text{C}$, RH 73-96%).

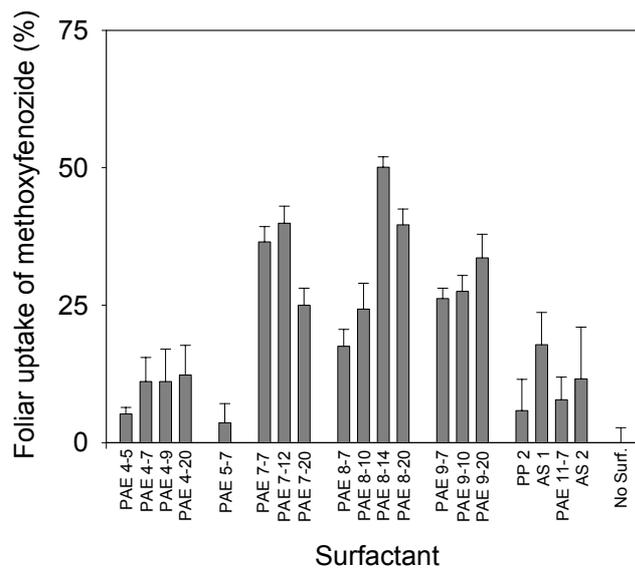


Fig. 66. Effect of EO content of surfactants on foliar uptake of methoxyfenozide into cucumber plant 24 h after spraying with aqueous acetone solution containing $40\text{mg ai liter}^{-1}$, surfactant 250mg liter^{-1} , and acetone 50% (Temp. $22\text{-}25^{\circ}\text{C}$, RH 70-96%).

(22) Pyraclofos

Pyraclofos는 유기인계 살충제로 식독과 접촉독성을 가지고 있으며, 응애류 등에 살충 효과가 우수한 농약이다. 본 연구에서는 협동연구기관의 요청에 따라서 침투성을 증진시켜서 고추 진딧물에 대한 방제 효과를 증진하기 위해서 실시하였다.

먼저 pyraclofos 수화제의 고추 엽면 침투성을 측정한 결과 수화제 350mg/ℓ의 농도에서 침투성 증진 물질 없이도 약간 침투하는 것으로 계산되었으며, 침투성 증진 물질 PAE 8-14의 농도가 증가할수록 침투율이 비례적으로 증가하는 것으로 나타났다(Fig. 67).

Pyraclofos 수화제의 고추 엽면 침투성을 증진하는 침투성 증진 물질을 스크리닝하였을 때 유효성분 농도 175mg/ℓ에서 수화제는 16.5% 침투되었으나 침투성 증진 물질을 500mg/ℓ의 농도로 첨가하였을 때는 최고 40.2%까지 침투율이 증가하였다(Fig. 68, Fig. 69). 비이온성 계면활성제보다도 음이온성 계면활성제인 AS 2의 침투성 증진 효과가 훨씬 높은 특이한 경우를 보여 주었다.

고추를 온실 내에서 재배하면서 복숭혹진딧물을 접종하여 자연스럽게 증식되게 하였다. Pyraclofos 수화제를 물에 희석하고 침투성 증진 물질로 AS 2를 첨가하여 유효성분 농도가 700mg/ℓ, 침투성 증진 물질의 농도가 2,000mg/ℓ인 분무용 현탁액을 조제하였다. 이를 진딧물에 감염된 고추에 흘러내릴 정도로 분무처리하고 3일 간격으로 진딧물의 밀도를 조사하였다. 시간이 경과하여도 진딧물의 밀도는 무처리구와 거의 차이를 보이지 않았는데, 이를 협동연구기간에 통보하였을 때 방제 대상이 응애인 것을 잘못 전하였다고 하여 실험을 중단하였다.

(23) Penoxaprop-P-ethyl

Penoxaprop-P-ethyl은 지방산 생합성을 억제하여 화분과 잡초에 대하여 제초작용을 나타내는 경엽처리용 선택성 제초제이다. 그러나 이 제초제는 개밀과 같은 잡초에 대해서는 제초활성이 크게 떨어지는 것으로 알려져 있는데, 그 원인으로 개밀에 대한 침투 이행성이 매우 작는데 원인이 있지 않나 추정하는 연구자가 있었다. 따라서 개밀에 대한 침투성을 측정하였다.

Penoxaprop-P-ethyl을 아세톤에 녹이고 물을 첨가하여 유효성분 농도가 35mg/ℓ 내지 560mg/ℓ인 분무용 용액을 조제하였다. 이를 바랭이와 개밀에 분무처리하고 침투율을 측정하였다. 실험 결과 개밀과 바랭이 모두에서 처리 후 24시간 동안 높은 침투율을 나타내어 penoxaprop-P-ethyl의 제초활성 저하는 침투 이행성의 문제가 아니고 잡초 자체의 내성이

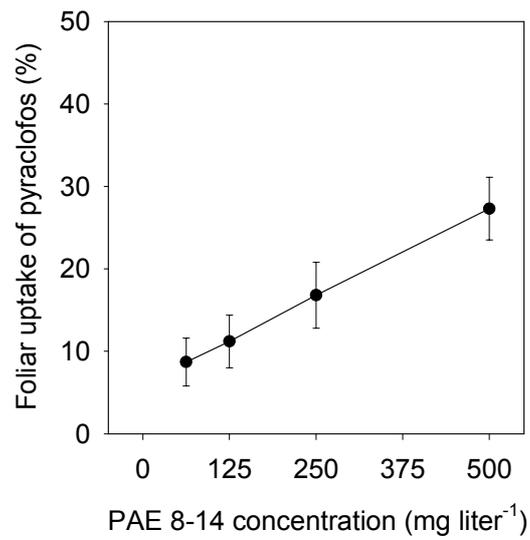


Fig. 67. Effect of PAE 8-14 concentration in spray solution on foliar uptake of pyraclofos into hot pepper plant 24 h after spraying with aqueous WP suspension containing 350mg ai liter⁻¹.

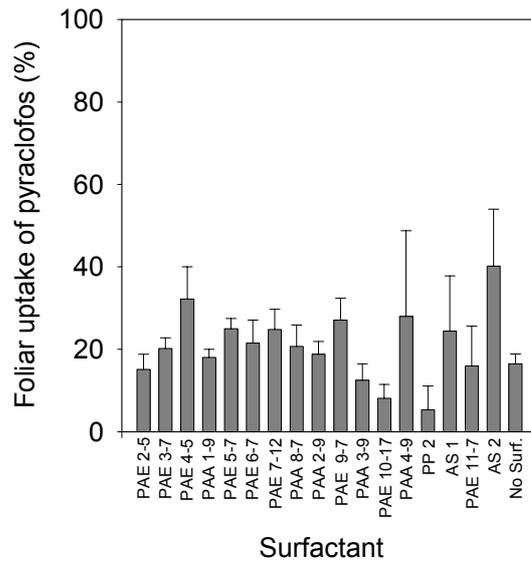


Fig. 68. Effect of surfactants on foliar uptake of pyraclofos into hot pepper plant 24 h after spraying with aqueous WP suspension containing $175\text{mg ai liter}^{-1}$ and surfactant 500mg liter^{-1} (Temp. $24\text{-}25^{\circ}\text{C}$, RH $80\text{-}90\%$).

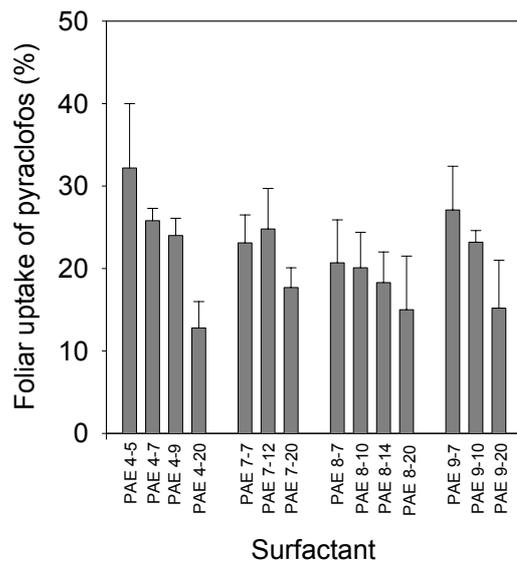


Fig. 69. Effect of EO content of surfactants on foliar uptake of pyraclofos into hot pepper plant 24 h after spraying with aqueous WP suspension containing $175\text{mg ai liter}^{-1}$ and surfactant 500mg liter^{-1} (Temp. $24\text{-}25^{\circ}\text{C}$, RH $80\text{-}90\%$).

라는 결론에 도달하였다(Fig. 70).

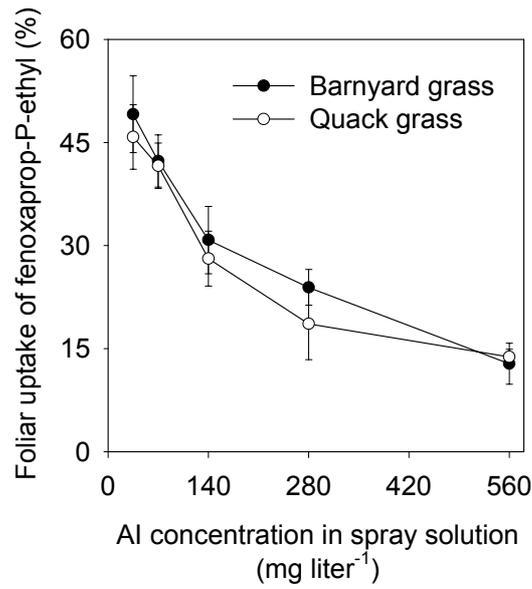


Fig. 70. Influence of Al concentration in spray solution on foliar uptake of fenoxaprop-P-ethyl into barnyard grass and quack grass 24 h after spraying with aqueous acetone solution containing acetone 50% (Temp. 24-25°C, RH 80-90%).

(24) 각 농약의 제형 연구

가) 제형별 기초 처방

① Emulsifiable Concentrate (EC) 처방 연구

여러 가지 살균제중에서 1차로 선발된 fenhexamid, mepanipyrim, prochloraz, tricyclazole 원제로 유제의 가능성을 검토하였다. 먼저 원제의 용해도를 검토한 다음에 선발된 비이온 계면활성제 함량별로 제조한 다음에 저온 및 고온에서의 저장안정성과 유화성을 검토하였고, 이외에도 검토항목, 검사항목의 물성 기준방법에 준하여 처방을 검토하여 가장 최적의 제품이 되도록 연구하였다. 유제의 기초시험 결과 fenhexamid, prochloraz, tricyclazole은 약효증진제의 함량이 10~25%수준에서 비교적 안정한 제제 물성을 보였지만, mepanipyrim은 선발된 약효증진제로서 양호한 제제 안정성을 확보하기가 어려웠다.

② Dispersible Concentrate(DC) 처방 연구

선발된 4종의 비이온 계면활성제로 fenhexamid, mepanipyrim, prochloraz, tricyclazole 원제에 대하여 분산성 액제(DC)를 검토한 결과 유제에 비하여 희석후 제제안정성이 불량하였고 함량에 따라 큰 차이를 보였다.

③ Microemulsion(ME) 처방 연구

선발된 4종의 비이온 계면활성제로 미탁제(ME)가 가능한 약제는 prochloraz, tricyclazole 이었다. 그러나 원제의 주성분 함량이 높으면 제제가 불가능하였고, 비이온 계면활성제의 함량도 제제의 안정성에 중요하였다. 제제가 가능하더라도 저온과 희석 후 재결정이 발생하였고 안정성은 좋지 않았다.

④ Suspension Concentrate(SC) 처방연구

Fenhexamid, mepanipyrim 원제는 선발된 4종의 비이온 계면활성제 5~15%에서 제제가 가능하였으나, prochloraz, tricyclazole은 제제 후 저장안정이 불량하였고, 제제 가능한 함량은 10% 이하였다. 이들 원제는 액상수화제보다는 유제나 수화제로 제조가 가능할 것으로 판단되었다.

⑤ Wettable Powder(WP) 처방연구

Fenhexamid, mepanipyrim, prochloraz, tricyclazole 원제는 모두 powder나 결정상태로 수화제의 제제가 가능한 원제들이나, 4종의 비이온 계면활성제는 ethylene oxide 부가물수에 따라 다소 차이는 있지만, 대부분 액상이거나 고온에서 액상인 특성을 갖는다. 따라서 수화제를 제조하려면 이들 액상을 silicone dioxide로 흡유시켜 조분쇄한 다음에 나머지 원제 및 증량제등을 혼합하여 제조기기인 Jet-O-Mizer로 분쇄한다. 양호한 수화성 및 현수성을

유지하려면 액상의 양이 최대 35% 이하여야 하지만, 액상 함량이 많을수록 저온 및 고온 보관중에 caking에 의하여 분말도와 수화성이 불량해지는 결과를 보임에 따라 별도의 계면활성제를 첨가하여 양호한 처방을 확립하였다.

나) 1차 선발 약제의 제형연구

연구 1차년도에 선발된 살균제 thifluzamide에 대하여 선발된 약효증진제를 이용하여 가능한 제형을 검토하였다. 선발된 약효증진제의 경우 상온에서 액상이었으므로 액상 제형이 적합하였으나 살균제 thifluzamide는 성상이 분말이고 수용해도가 낮아 수화제나 액상수화제가 적절한 제형으로 판단되었다. 따라서 선발된 약효증진제의 분말화를 위하여 다양한 흡착제의 검토가 필요하였으며, 살균제 thifluzamide의 pH 안정성과 수화제용 증량제의 물성을 고려하여 중성에 가까운 pH를 나타내는 흡착제를 선발하였다. 그러나 선발된 흡착제를 사용하여 수화제를 제조할 경우, 양호한 수화성 및 현수성을 확보하는데 어려움이 발생하였다. 이에 물성 개선을 위하여 다양한 계면활성제를 검토하였다. 습윤력이 우수한 기존의 음이온성 계면활성제인 sodium lignosulfonate와 sodium dodecyl benzene sulfonate 등과 함께 다용도로 사용 가능한 polyoxyethylene alkylaryl ether의 음이온 염 등을 검토하였으며, 분산력이 우수한 고분자 계열의 계면활성제도 검토하였다. 그 결과 습윤력과 분산력이 우수한 몇 가지 계면활성제의 조합이 선발되었다.

이상에서 선발된 흡착제와 계면활성제를 이용하여 제조된 제품들은 저온 및 고온에서 경시 안정성 시험을 실시하였다. 저온 및 고온에서 초기의 양호한 물리성을 유지하면서도 주성분의 분해정도가 경미한 처방을 선별하여 최종적인 처방으로 확정하였다. 이렇게 확립된 약효증진제를 포함하는 살균제 thifluzamide의 처방은 양호한 수화성과 현수성을 보였으며 경시적으로도 안정하여 제품 개발에 문제가 없을 것으로 판단되었다.

다) 최종 선발 약제의 제형연구

연구 2차년도에 선발된 약효증진제를 이용하여 살균제 F-2에 가능한 제형을 검토하였다. 고상제형의 경우 선발된 약효증진제가 상온에서 액상이었고, 살균제 F-2도 가온하면 액상화됨에 따라 다양한 다공성의 흡착제를 이용한 수화제(WP)나 입상수화제(WG) 등을 검토하였다. 그러나 수화제나 입상수화제의 경우 액상 함량이 증가할 경우 물성이 급격히 악화되는 특성 때문에 약효증진제를 고함량으로 첨가하는데 어려움이 발생하였고, 고상제형에서 처리시 나타나는 약혼의 문제 등으로 지속적인 검토가 어려웠다. 이에 따라 이차적

으로 액상 제형이 검토되었다. 그러나 F-2의 경우 수용해도가 매우 낮아 액제(SL)는 제조가 불가능하였고, 액상수화제의 경우는 원제의 성상이 액상인 관계로 제조후 안정성을 확보하기가 매우 어려웠다. 이에 따라 용제를 이용한 유제(EC)나 수성제제인 유탁제(EW) 또는 미탁제(ME) 등을 검토하였다.

유제의 경우 지용성 용제를 기본으로 하여 액상을 제조한 다음, 액상의 HLB 값에 적합한 유화제를 다양한 계면활성제를 대상으로 선발하였다. 유탁제의 경우는 소량의 지용성 용제와 적절한 계면활성제를 사용하여 유상을 제조한 다음, 여기에 물과 기타 부재를 포함하는 수상을 첨가하여 처방을 검토하였다. 그러나 유탁제에 약효증진제를 고함량으로 첨가할 경우 안정적인 물성을 확보하기가 매우 어려워짐에 따라 다양한 보조제를 검토하였다. 미탁제의 경우도 친수성의 용제와 적절한 계면활성제를 사용하여 유상을 제조한 다음, 여기에 물과 기타 부재를 포함하는 수상을 첨가하여 처방을 검토하였다. 약효증진제를 고함량으로 첨가하기에는 유탁제보다 미탁제가 용이하였다.

상기의 방법으로 제조된 제형별 시험처방에 대한 약해 시험 결과 약해 정도는 유제에서 가장 심하였고, 미탁제에서는 약해가 거의 없었다. 이에 따라 이후의 제형 관련 검토는 미탁제를 중심으로 진행하였다. 시험 처방된 미탁제의 경시적인 안정성을 검토하고자 고온 및 저온에서의 이화학적 안정성을 검토하였다. 원제의 분석법을 검토하고자 원제의 용해도, pH 안정성 그리고 파장별 흡광도 등을 조사하여 일반적으로 활용이 가능한 HPLC 분석법을 확립하였다. 상기 분석법을 이용하여 경시적인 안정성을 검토한 결과, 원제는 고온·하대조건에서도 분해정도가 경미하여 상온조건에서는 최소 3년 정도의 유통이 가능한 것으로 판단되었다. 그러나 물성적인 측면에서는 다소의 혼탁현상과 경미하지만 소량의 층분리가 관찰됨에 따라 처방의 보완실험을 실시하였다. 시험처방을 기본으로 하여 계면활성제의 조성이나 HLB를 변화시켜 emulsion의 안정성을 검토하였고 보조 용제의 극성도를 변화시키면서 경시적인 물성의 변화를 관찰한 결과 경시적으로 안정적인 처방을 확립하였다.

25) 생산성 검토

연구 2차년도에 확립된 처방의 제조공정을 세부적으로 검토한 결과, 기존의 분쇄 수화제 제조공정과 유사하여 제조상의 특이점은 발견되지 않았다. 그러므로 공장에서 제품을 생산하는 데에는 어려움이 없을 것으로 판단되었으나 실용화 가능성이 낮게 평가됨에 따라 생산성 검토는 이루어지지 않았다.

그러나 3차년도에서 선발된 약제의 경우 실용화가 가능하다는 판단에 따라 확립된

처방의 제조공정 및 생산성 검토를 실시하였다. 먼저 pilot 시험을 통하여 미탁제의 제조공정을 확립하고 대량 생산시 나타날 수 있는 문제점에 대하여 검토하였다. 미탁제 처방의 제조공정은 먼저 원제를 계면활성제 및 기타부제 등과 균질하게 혼합한 다음, 여기에 보조용제를 포함하는 수상을 투입하여 미탁제를 제조하는 것으로 확립하였다. 그러나 상기 제조공정을 사용할 경우, 원제의 고점성으로 균질한 혼합에 많은 시간이 소요되고 안정적인 미탁제를 제조하기 어려웠다. 이것은 초기에 혼합되는 원부제의 고점성에 따른 문제로 점도 개선을 위한 공정의 변화가 필요하였다. 이에 따라 후기에 투입되는 저점성의 보조용제중 일부를 미리 원제와 혼합하는 공정변화를 검토하였고 그 결과, 초기 혼합시간도 줄이고 안정적인 미탁제 생산이 가능한 공정을 확립하였다.

미탁제의 경우 생산성은 제조설비, 교반 속도와 혼합 시간, 가온 여부 그리고 최종 제품의 점도 및 거품정도 등에 의해 결정된다. 제조 설비의 경우는 기존의 유제 생산 시설을 그대로 이용할 수 있었으나 원제에 대한 유동성의 부여와 작업의 효율 증진을 위하여 별도의 가온 시설이 필요할 것으로 판단되었다. 미탁제의 경우 저온보다는 고온에서 제조하는 것이 보다 안정적인 미탁제를 생산할 수 있으나 고온에서의 작업은 생산성을 떨어뜨리는 요인이 되므로 공정 개선이 필요하였다. 이에 따라 제조기기 전부를 가온하여 제조하는 방법을 변형하여 초기에 투입되는 고점성의 원제만을 가온하여 빠르게 계면활성제 및 보조용제 등과 혼합하여 균질한 유상을 제조하는 방법을 선택하였다. 그러나 이 방법은 균질한 혼합액을 얻는데 다소의 어려움이 있어 실제 생산시에는 장단점을 비교/평가한 다음, 최종 결정해야 할 것으로 판단되었다. 확립된 제품의 점도는 500cps 이하로 제품의 포장 및 이송에 큰 문제가 없었으며, 제조시 생산되는 거품의 양도 미미하여 포장 및 교체작업 등에 지장을 주지 않는 것으로 판단되었다. 이상의 확립된 처방의 미탁제에 대한 제조공정 및 생산성 검토결과, 확립된 처방은 공장에서의 대량 생산에 적합한 것으로 확인되었다.

다. 연구 결과

지난 3년간 본 연구에서 침투성 증진제를 이용하여 약효를 증진시키기 위해서 연구 검토한 농약은 살균제 20종, 살충제 9종 및 제초제 4종이었으며, 세부 연구 항목은 아래 표와 같았다. 이 중 약효를 배가하여 특허를 출원한 농약은 아래와 같이 F-1, F-2 및 tricyclazole 등 3종의 살균제였다. 살균제 fenhexamid와 fluazinam, 살충제 etofenprox는

침투성 증진 물질에 의해 약효가 증진될 가능성을 확인하였으나 연구 기간과 연구 인력의 부족으로 연구를 완성하지 못하였다.

1) F-1과 F-2 특허출원

- o 특허출원명: 살균제의 약효증진제 조성물 및 이를 함유하는 살균제 조성물
Composition for increasing the fungicidal activity and fungicidal preparation containing same
- o 특허출원번호: 대한민국 특허출원 제 2003-0044486호
- o 특허출원일: 2003. 07. 02.

2) Tricyclazole 특허출원

- o 특허출원명: 약효 증진 물질을 포함하는 트리싸이클라졸 살균제 조성물
Fungicidal composition containing tricyclazole and adjuvant
- o 특허출원번호: 대한민국 특허출원 제 2003-0031411호
- o 특허출원일: 2003. 05. 17.

표 60. 약제별 세부 연구 내용

구분	최초선발약제	예비실험 (침투성, 약효시험)	약효증진제 스크리닝	약효측정	포장시험	제제 등
살 균 제	AC-382042>				
	Azoxystrobin>	>		
	Carbendazim					
	Dithianon>>			
	Famoxadone>		>	
	Ferimzone>	>		
	Fenhexamid>			>
	Fluazinam>>			
	Iprobenfos>				
	F-1>			>
	F-2>			>
	Kresoxim-methyl>		>	
	Mepanipyrim>			>
	Metominostrobin>				
	Myclobutanil>				
	Prochloraz>>			
	Tebuconazole>				
	Thifluzamide>	>		
Tricyclazole>			>	
Zoxamide>>				
살 충 제	Acetamiprid					
	Buprofezin>	>		
	Chlofenapyr					
	Chlorofluazuron					
	Etofeprox>			>
	Fluacrypyrim					
	Indoxacarb					
	Methoxyfenozide>			>
	Pyracllofos>>			
기 타	Fenoxaprop-P-ethyl>				
	Glufosinate					
	Bispyribac-sodium					
	Halosulfuron-methyl					

제 4 장 목표 달성도 및 관련분야에의 기여도

가. 연구목표 달성도

연구 과제 신청시에 제시하였던 평가의 착안점 및 척도는 아래와 같았다.

구 분	평가의 착안점 및 척도	
	착 안 사 항	척 도 (점수)
1차년도(2000)	○ 시험 대상 약제의 적절한 선정 ○ 적절한 침투성 증진제의 선발 ○ 약효의 배증 확인	20 30 50
2차년도(2001)	○ 시험 대상 약제의 적절한 선정 ○ 적절한 침투성 증진제의 선발 ○ 약효의 확인 ○ 약효 증진제 함유 농약의 제조처방	20 30 20 30
3차년도(2002)	○ 제조 처방의 확립 ○ 특허출원	50 50
최종평가	○ 적절한 약효 증진제 선발 성공도 ○ 약효 배증 달성도 ○ 상업성이 있는 제조 처방의 확립	40 30 30

○ 연구 개발 개시 후 2년간 4종의 약제에 대한 약효 증진제를 선발할 계획이므로 한 해에 2종의 농약에 대하여 스크리닝이 완료되었을 경우 해당 항목의 목표를 달성한 것으로 평가함. 선발된 침투성 증진제에 의한 약효 증진 효과 혹은 내구성 등 그에 상응하는 효과가 기존의 제형에 비해 2배 이상일 경우 해당 항목의 목표를 달성한 것으로 평가함. 약효 증진제를 함유하는 제형이 상업성이 있다고 판단될 경우 목표를 달성한 것으로 평가함.

위와 같은 평가의 착안점과 평가 척도를 기준으로 본 연구의 수행 결과를 항목별로 평가하면 다음과 같다.

1) 적절한 약효증진제 선발 성공도(평가점수: 40점)

본 연구 결과에 의해 특히 출원한 3종의 살균제 중 tricyclazole에는 침투성과 부착량을 동시에 증진할 수 있는 약효증진제로 AS 1과 AS 2 등 2종을 선발하였다. F-1과 F-2에는 PAE 7-12, PAE 8-14, PAE 9-10 및 PAE 4-9 등 여러 가지를 약효증진제로 선발하였다. 이는 약효를 획기적으로 증진할 수 있으면서도 제품의 제제와 공정을 고려하여 보다 적합한 약효증진제를 선택할 수 있는 기회를 제공하기 위한 것이므로 해당 평가항목을 완벽하게 달성한 것으로 사료된다.

2) 약효 배증 달성도(평가점수: 30점)

살균제 tricyclazole은 약효증진제를 제제 내에 첨가하여 도열병에 대한 방제 효과를 2배 이상 증진하였다. 또한 F-1은 제품화에 아무런 무리가 없는 약효 증진 물질 첨가비에서 오이 흰가루병에 대한 방제 효과가 3.9배 증진되었으며, F-2는 오이 흰가루병에 대한 방제 효과가 3.2배, 보리 흰가루병에 대해서는 9배 이상 증진되었다. 따라서 이 항목에 대해서도 목표를 모두 달성한 것으로 사료된다.

3) 상업성이 있는 제조 처방의 확립(평가점수: 30점)

본 연구 결과는 각각 특허로써 출원되었다. 특허 출원문 내에는 각각 조성이 다른 제조 처방이 명시되어 있으며, 이러한 제조 처방은 대부분 상업성이 우수한 것들이지만 기술의 보호를 위해서 가장 우수한 것을 특별히 명시하지는 않았다. 그러나 내용을 상세히 검토하면 가장 우수한 제조 처방을 추정할 수 있으며, 이러한 제조 처방은 곧 상품의 제제에 직접 이용될 수 있다. 따라서 본 항목에 대해서도 목표를 모두 달성한 것으로 사료된다.

이와 같이 본 연구과제는 주어진 연구 기간 동안 처음에 제시하였던 목표를 모두 달성(100점)한 것으로 사료된다.

나. 관련 분야에의 기여도

본 연구에서는 총 33종의 농약을 대상으로 원제 자체의 식물 엽면 침투성과 침투성 증진 물질의 혼용에 의한 침투성을 측정하여 모두 그래프화하였다. 또한 각기 다른 종류의 농약에 대하여 일정한 침투성 증진 물질을 적용하고 약효의 측정에도 일정한 방법을 사용하였으므로 주의 깊게 관찰하면 다음과 같은 유용한 정보를 얻을 수 있다.

- 농약의 이화학성에 따른 원제 자체의 식물 엽면 침투성
- 적용할 수 있는 침투성 증진 물질의 종류
- 농약의 종류에 크게 구애받지 않는 범용적인 침투성 증진 물질의 종류
- 침투성 증진 물질에 따른 농약의 전착성
- 농약의 생리활성과 농약의 엽면 침투성과의 관계
- 약효 증진 물질을 함유하는 농약 제제의 조성 및 제약 요인
- 농약용 약효증진제의 개발 전략

전세계적으로 볼 때 본 연구에서와 같이 많은 농약을 대상으로 약효증진제를 폭넓고도 심층적으로 연구 보고한 경우는 없었던 것으로 사료된다. 따라서 본 연구에서 취한 연구 기법과 연구 결과는 우리 나라의 학계와 산업계 연구자들에게 많은 정보를 제공하는 동시에 다양한 연구에 적용하거나 응용할 수 있는 초석이 될 수 있을 것이다.

제 5 장 연구 개발 결과의 활용 계획

가. 추가 연구의 필요성

본 연구에서 연구기간 동안 연구를 마무리하지 못한 약제는 살균제 fenhexamid, fluazinam 및 살충제 etofenprox 등이다. Fenhexamid는 포장 시험에서 유효성분과 약효증진제의 혼용비를 다양하게 시험한다면 좋은 결과를 얻을 수 있을 것으로 기대된다. Fluazinam은 유효성분의 휘발성과 침투성을 조절함으로써 고추에 대한 식물병 방제 효과를 극대화할 수 있을 것으로 추정된다. Etofenprox는 많은 종류의 해충에 잘 듣는 농약이고 유효성분의 침투성을 매우 용이하게 조절할 수 있으므로 연구 개발 여지가 매우 크다고 판단된다.

또한 살충제 buprofezin과 methoxyfenozide는 적용 해충의 선정이 적절하지 못하여 침투성 증진 연구에서 얻은 결과를 약효 시험에 이용할 수 없었다. 따라서 해충 방제 전문가의 도움이 있다면 좋은 연구 결과를 얻을 수 있을 것이다.

살균제 mepanipyrim은 식물병에 대한 예방 효과와 치료 효과 모두 매우 우수하였지만 유효성분 자체의 과도한 침투성에 의해서 약효 지속 기간이 짧아지는 것으로 추정되었다. 이 농약은 본 연구에서 추구한 침투성 증진과는 반대로 침투성을 억제하는 기술을 개발할 경우 약효를 배가할 수 있을 것으로 사료되었다.

본 연구 결과를 면밀하게 분석하면 특정한 침투성 증진 물질이 많은 농약에 고루 침투성을 증진시킬 수 있다는 것을 알 수 있다. 물론 농약용 약효증진제가 농약의 침투성만을 증진시켜서는 최대한의 효과를 나타낼 수 없지만 대상 식물에 대해 적당한 부착성을 부여할 수 있다면 여러 가지 농약과 작물에 사용할 수 있는 범용적인 약효증진제를 개발할 수 있을 것이다.

나. 타연구에의 응용

1) 특수한 농약의 개발

일반적으로 살균제 등 대부분의 농약은 여러 작물의 여러 가지 방제 대상에 사용될 수

있다. 따라서 약효증진제를 함유하는 농약은 최소한 몇 가지 중요한 작물과 식물병에 우수한 방제 효과를 나타내야 하므로 특수한 작물이나 방제 대상만을 고려하여 개발할 수는 없다. 본 연구에서도 이러한 농약의 다양한 용도를 고려하여 수행되었다. 따라서 본 연구에서 다루지 않은 특수한 용도의 농약을 대상으로 이러한 연구를 수행할 경우 소기의 목적을 달성할 수 있을 것이다. 이러한 경우의 예로써 고추에 적용하는 농약을 들 수 있다. 고추 잎의 왁스층은 오이나 토마토에 비해 무려 10배 이상 두껍기 때문에 metalaxyl과 같이 침투 이행성이 뛰어난 농약만이 적당한 침투율을 보일 수 있다. 침투성이 작은 농약을 고추 잎에 침투시키기 위해서는 침투성 증진제를 높은 농도로 사용하여야만 한다. 즉, 고추에 사용할 목적으로 침투성 증진 물질을 과다하게 첨가한 농약은 다른 작물에 사용할 수 없다는 것이다.

2) 농약의 동태 연구

본 연구에서는 많은 농약의 엽면 침투율과 엽면 부착량을 측정하여 그 결과를 모두 제시하였다. 이러한 결과는 각 농약의 침투 이행성 연구, 농약의 식물체내 흡수량과 잔류량과의 관계, 농약의 살포 조건과 부착량과의 관계, 농약의 식물체내 침투량과 약효와의 관계 등 많은 학문적인 연구나 실용적인 연구에 간접적인 자료로써 사용될 수 있으며, 연구 기법을 그대로 이용하거나 변형하여 이용하면 더욱 다양한 연구들이 가능할 것이다.

다. 기업화 추진 방안

본 연구는 연구 결과의 기업화를 목적으로 수행되었다. 이후로 참여기업의 다각적인 검토가 이루어질 것이며, 상업화하기로 결정되면 기술이전이 뒤따를 것이다. 이 과정에서 주 관연구기관은 기술적인 면에서 참여기업과 긴밀히 협조할 것이며, 필요한 경우 추가적인 연구도 어느 정도 가능할 것으로 사료된다.

제 6 장 연구 개발 과정에서 수집한 해외 과학 기술 정보

해외에서 간헐적으로 출원되는 약효가 증진된 농약제제에 관한 특허는 크게 두 가지로 나눌 수 있었다. 첫째는 약효증진 효과가 큰 침투성 증진제 등의 물질을 위주로 하고 이러한 물질에 의해서 약효를 증진할 수 있는 농약들을 모두 하나의 특허에 포함하는 것이다. 이 경우 중심이 된 약효 증진 물질은 폴리옥시에틸렌 이소도데실 에테르, 폴리옥시에틸렌 트리실록산 등이었다. 다른 하나는 주로 새로 개발되는 농약에 적용된 방식으로 특정 계열의 농약을 위주로 하고 이 농약들의 약효를 증진시킬 수 있는 모든 약효증진제들을 특허에 포함시키는 것이었다. 이 경우 중심이 된 농약은 azoxystrobin과 같은 최근의 약제였다.

제 7 장 참고문헌

1. McWhorter, C. G. (1982) The use of adjuvants, In *Adjuvants for Herbicides*, Published by the Weed Science Society of America, pp. 10-25.
2. 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.
3. Gaskin, R. E. (1995) *Proceedings of Fourth International Symposium on Adjuvants for Agrochemicals*, Melbourne, Australia.
4. Lærke, P. E. and J. C. Streibig (1995) Foliar absorption of some glyphosate formulations and their efficacy on plant. *Pestic. Sci.* 44:107-116.
5. Grayson, B. T., D. M. Batten, and D. Walter (1996) Adjuvant effects on the therapeutic control of potato late blight by dimethomorph wettable powder formulations. *Pestic. Sci.* 46:355-359.
6. 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.
7. British Crop Protection Council (2000) *The Pesticide Manual*, 12th Ed.
8. 최윤경, 유주현, 임희경, 조광연 (2001), 고추 잎에 처리된 농약의 내구성, *한국농화학회*, 학회 발표.
9. Ju-Hyun Yu, He-Kyoung Lim, Kwang-Yun Cho, and Jeong_han Kim (2000) Evaluation of foliar uptake of eight fungicides using a new measuring tool, Congo Red Method, *Agric. Chem. Biotechnol.*, 44(1), 27-31.
10. American Cyanamid Company (2000) Enhancement of the efficacy of triazolopyrimidines, US Patent 6124301.
11. Hartley G. S., I. J. Graham-Bryce (1980) *Physical Principles of Pesticide Behavior*, Vol. 1&2, Academic Press, London.
12. E. A. Baker (1980) *ibid.*, Academic Press, London, pp. 139-165.
13. 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.

14. Chamel A. R. (1988) Plant Growth and Leaf-applied Chemicals, Ed. by P. N. Neuman, pp. 27-50, CRC Press, Boca Raton.
15. T. Watanabe, and I. Yamaguchi (1991) Evaluation of wettability of plant leaf surfaces, *J. Pestic. Sci.* 16, 491-498.
16. 渡部忠一 (2000) 平成11年度農薬バイオテクノロジー関連技術情報調査報告, pp. 33-44, 農薬バイオテクノロジー技術研究組合.
17. 鈴木照磨 (1965) 農薬製劑學, 南江堂, pp. 327-366.
18. K. Masuda, T. Nagata (1990) Brighton Crop Protection Conference-Pests and Diseases. 5-3, 415-422.
19. Rosslensbroich H-J, W. Brandes, B-W Krueger, K-H Kuck, R Pontzen, K Stenzel, A suty (1998) The 1998 Brighton Conference-Pests & Diseases. 5A-2, 327-334.
20. Joshi M. M., J. A. Sternberg: Brighton Crop Protection Conference -Pests & Diseases. 2A-1, 21-26.
21. Tetsuro Okuno, Yoshiharu Kitamura and Kazuho Matsuura (1983) Mechanism of Inhibitory Effect of Tricyclazole on Secondary Infection by Spores of *Pyricularia oryzae*. *J. Pestic. Sci.* 8, 361-362.
22. 농업과학기술원, 농약공업협회 (2001) 농약등록시험담당자 교육 교재, pp 61-89.
23. 농업과학기술원, 농약공업협회 (2002) 농약등록시험담당자 교육 교재, pp 61-97.
24. 농업과학기술원, 농약공업협회 (2003) 농약등록시험담당자 교육 교재, pp 63-99.

주 의

1. 이 보고서는 농림부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 농림부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.