

Fatty Alcohol Ethoxylate에 의해 유도되는 Dimethomorph의 오이 엽면 침투 기작

유주현*

한국화학연구원 바이오정밀화학연구센터

(2008년 5월 30일 접수, 2008년 6월 20일 수리)

Mechanism of Action of Fatty Alcohol Ethoxylate on Foliar Penetration of Dimethomorph into Cucumber

Ju Hyun Yu*

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

Abstract

The foliar uptake of dimethomorph into cucumber was assessed by spray application of aqueous dimethomorph solution containing fatty alcohol ethoxylate (FAE) or fatty acid alkyl ester as activator adjuvants. Afterward, the possible mechanism of action of FAE on foliar penetration of active ingredient was suggested by speculating on the effect of lipophile and hydrophile of FAEs. The amount of absorbed dimethomorph induced by polyoxyethylene mono-9-octadecenyl ether (6 moles ethylene oxide, C₁₈₋₉E₆) was linearly related to the concentrations of surfactant as well as dimethomorph in spray solution, suggesting that it is simply a diffusion phenomenon of the solute molecule through a cuticular membrane from leaf surface. Octadecanol attached to FAE was most effective lipophile on the leaf penetration of dimethomorph. And, the more ethylene oxide had the polyoxyethylene chain of FAE up to 20 moles, the higher the uptake rate was. Therefore, the role of lipophile of FAE on dimethomorph penetration to cucumber leaf, probably, is to modify the physico-chemical properties of cuticular membrane to be permeable to dimethomorph, and the polyoxyethylene chain having less than 20 moles ethylene oxide, which is moderately permeable to cuticular membrane by its molar volume, is to let the physically-modified cuticular membrane to be maintained for a longtime.

Key words dimethomorph, diffusion, fatty alcohol ethoxylate, foliar uptake, lipophile

서 론

식물의 잎과 줄기의 표면을 덮고 있으면서 수분의 증발이나 영양물질의 유출을 막고 자외선 등 외부 자극으로부터 자신을 보호하는 기능을 하는 cuticular membrane은 epicuticular wax, cuticular wax 및 cutin으로 이루어져 있으며, 표면으로 갈수록 극단적인 소수성을 띠므로 농약의 침투를 어렵게 하

는 장벽의 역할을 한다(Baker, 1980).

계면활성제는 농약의 식물 엽면 침투성을 증진시켜서 약효를 높이는 데 매우 유용하다(Kerler와 Schönherr, 1988; Bauer와 Schönherr, 1992; Schönherr와 Baur, 1994). 최근까지의 연구 결과에 의하면 지방족 알콜을 친유기로 가지면서 친수기가 polyoxyethylene인 계면활성제(fatty alcohol ethoxylate, FAE)에 의해 유도되는 농약의 엽면 침투성은 계면활성제가 식물잎 표면으로부터 흡수되어 cuticle을 통과하는 과정에서 polymer matrix를 팽윤시키고, 그로 인하여 가

*연락처 : Tel. +82-42-860-7438, Fax. +82-42-861-4913

E-mail: jhyu@kriict.re.kr

소성이 증대되는 등 일시적으로 일어나는 가역적인 변성에 의한 것으로 보인다(Stevens와 Bukovac, 1987; Stock 등, 1992; Schreiber 등, 1996; Yu 등, 2000).

Dimethomorph((*E,Z*)-4-[3-(4-chlorophenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)acryloyl]morpholine, log P_{ow} = 2.7)는 난균강 살균제(Oomycete fungicide)로 오이와 포도의 노균병, 토마토, 감자 및 고추의 역병에 대한 보호용 살균제로 주로 사용되고 있다(Grayson 등, 1996a; Tomlin, 2000). 침투이행성이 거의 없는 dimethomorph는 여러 가지 종류의 비이온성 계면활성제에 의해 침투성이 크게 증진될 수 있으며, 그 결과 식물병에 대한 방제 효과가 크게 증진될 수 있다(Grayson 등, 1996a; Grayson 등, 1996b; Grayson 등, 1996c; Yu 등, 2001).

본 연구에서는 FAE와 지방산 에스테르에 의해 dimethomorph가 오이 잎에 침투되는 현상을 여러 각도에서 조사 비교함으로써 FAE가 dimethomorph의 침투율을 증진하는 기작을 추론하고자 하였다.

재료 및 방법

공시재료

Dimethomorph 원제(순도 98.5%)는 한국바스프아그로(주)(한국)로부터 분양받았으며, Congo Red(97%, 3,3'-[[1,1'-biphenyl]-4,4'-diylbis-(azo)]bis[4-amino-1-naphthalenesulfonic acid] disodium salt)는 SIGMA-ALDRICH KOREA로부터 구입하였다. 침투성 증진용 비이온성 계면활성제 FAE는 모두 지방족 알콜을 친유기로 가지면서 친수기

polyoxyethylene이 평균 중합도를 중심으로 보다 크거나 작은 몰수의 ethylene oxide(EO) 중합물로 이루어진 polydisperse surfactant이며 한농화성(한국)으로부터 분양 받았다(표 1). 지방산 에스테르는 TCI(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd, 일본) 제품을 구입하여 사용하였다.

오이 재배

오이 종자[백미백다다기, 동부한농종묘(주) 제품, 한국]를 부농상토 5 호(부농산업사 제품, 한국)에 파종하여 1엽기까지 재배하였다. 유묘를 부농상토 5 호가 담겨 있는 1 회용 수지컵(내경 66 mm, 높이 66 mm)에 옮겨 심고, 온실 조건에서 수돗물을 분무 관수하여 4 내지 5엽기까지 재배하였다. 오이는 컵에 심겨진 그대로 실험에 사용하였으며, 농약의 오이 엽면 침투율 측정에는 성숙한 오이 잎의 모양을 가장 먼저 나타내는 제 2 엽을 사용하였다.

농약 용액의 조제

오이 잎에 대한 농약의 침투율 측정에는 Congo Red method(Cho 등, 1999; Yu 등, 2001)를 사용하였다. FAE와 Congo Red를 증류수에 용해시켜서 각각 5,000 mg/L, 500 mg/L 수용액을 조제하였다. Dimethomorph 원제를 먼저 아세톤에 녹이고 FAE 수용액과 Congo Red 수용액을 가한 다음 증류수를 첨가하는 방법으로 분무용 농약 용액을 조제하였다. 지방산 에스테르를 침투성 증진 물질로 첨가할 경우에는 dimethomorph 원제와 함께 아세톤에 녹인 다음 Congo Red 수용액과 증류수를 가하였다. 이때 아세톤의 함량은 20%(v/v)로 조절하였으며, Congo Red의 농도는 25 mg/L로 하였다.

Table 1. Materials tested with aqueous formulation of dimethomorph

Chemicals	Code	Mean molar EO content (n)
<u>Fatty alcohol ethoxylate</u>		
Polyoxyethylene monododecyl ether	C ₁₂ E _n	3, 5, 20
Polyoxyethylene monohexadecyl ether	C ₁₆ E _n	12, 20
Polyoxyethylene mono-octadecyl ether	C ₁₈ E _n	10, 14, 20
Polyoxyethylene mono-9-octadecenyl ether	C ₁₈₋₉ E _n	3, 6, 7, 10, 20
Polyoxyethylene mono-eicosyl ether	C ₂₀ E _n	10
Polyoxyethylene monodocosyl ether	C ₂₂ E _n	10
<u>Fatty acid alkyl ester</u>		
Dodecanoic acid methyl ester	LAM	
Hexadecanoic acid ethyl ester	PAE	
Octadecanoic acid ethyl ester	STE	
9-Octadecenoic acid methyl ester	OLM	

농약의 엽면 침투율 측정

햇빛이 차단된 암소에서 오이 8 개를 spray booth(Model SB-6, 8001VS 수압노즐, R & D Sprayers Inc., USA)에 넣고 상기의 농약 용액을 100 L/ha의 수준으로 분무하였다. 분무 직후 4 개의 오이 잎을 각각 취하여 시험관(내경 32 mm, 길이 200 mm)에 넣고 아세토니트릴 수용액(30%, v/v) 12 mL를 가한 후 마개를 막고 60 회/분의 속도로 2 분간 도립 진탕하였다. 잎을 제거하고 세척액을 원심분리한 후 상정액을 HPLC 분석용 시료로 사용하였다. 나머지 오이는 온도와 습도가 조절된 암소에 보관하면서 48 시간 내지 72 시간 후에 동일한 방법으로 세척한 후 분석용 시료로 사용하였다.

기기분석 및 침투율 산출

잎 세척액을 HPLC[검출기: Waters(USA) Model 2487 Dual λ Absorbance Detector, 주입기: Waters 717_{plus} Autosampler, 펌프: Waters 510, 검출파장: Congo Red 497 nm, dimethomorph 243 nm, 컬럼: Nova-Pak[®] C₁₈, 3.9×300 mm, 이동상: 물/아세토니트릴=62/38(v/v), 유속: 1.5 mL/min, 시료 주입량: 20 μ L, 용출시간: Congo Red 1.3 분, dimethomorph 8.9 분 및 10.2 분]로 분석하여 Congo Red와 dimethomorph peak의 면적을 조사한 다음 식 (1)에 의해 침투율을 산출하였다.

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

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

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

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

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

모든 실험은 4 내지 5 반복을 두어 수행하였으며, 실험 결과는 평균치와 함께 표준편차로 표시하였다. 또한 SigmaPlot 8.0의 회귀계산 기능을 이용하여 최소자승법에 의한 직선회귀계수를 구하고 유의성을 평가하였다.

결 과

Dimethomorph는 지방족 알콜(1차 알콜)을 친유기로 가지고 있으면서 친수기가 polyoxyethylene인 fatty alcohol

ethoxylate(FAE) 혹은 지방산 에스테르에 의해 오이 엽면 침투성이 크게 증진되며(Grayson 등, 1996a; Grayson 등, 1996b; Grayson 등, 1996c; Dehne, 1997), 오이 노균병에 대한 방제 효과도 증진된 침투율과 유의한 상관관계를 가지는 것으로 알려졌다(Yu 등, 2001). 이러한 dimethomorph의 오이 엽면 침투성을 유도하는 FAE의 친유기는 C₁₂(dodecanol 혹은 lauryl alcohol)부터 C₁₈(octadecanol 혹은 stearyl alcohol)까지 다양하였고, 친수기 polyoxyethylene의 ethylene oxide (EO) 부가중합도는 20 몰 이하가 효과적이었다. 본 연구에서는 dimethomorph의 침투성이 FAE의 각기 다른 분자내 친수기와 친유기의 구성과 어떤 관계가 있는 지 조사함으로써 FAE에 의해 유도되는 dimethomorph의 침투 기작을 추론하고자 하였다.

Dimethomorph의 오이 엽면 침투기작에서 FAE 계면활성제의 친유기인 지방족 알콜의 탄소수와 친수기 polyoxyethylene의 ethylene oxide 부가중합도가 중요한 역할을 하는 것으로 추정되므로 제 1보에서 FAE 계면활성제의 약칭에 관용명을 사용하는 대신 표 1과 같이 C_mE_n(m은 지방족 알콜의 탄소수, n은 EO 부가중합도)으로 표시하여 이해하기 쉽게 하였다.

약제 용액의 C₁₈₌₉E₆와 dimethomorph의 농도에 따른 오이 엽면 침투량

분무액 중 dimethomorph의 농도가 각각 62.5 mg/L, 125

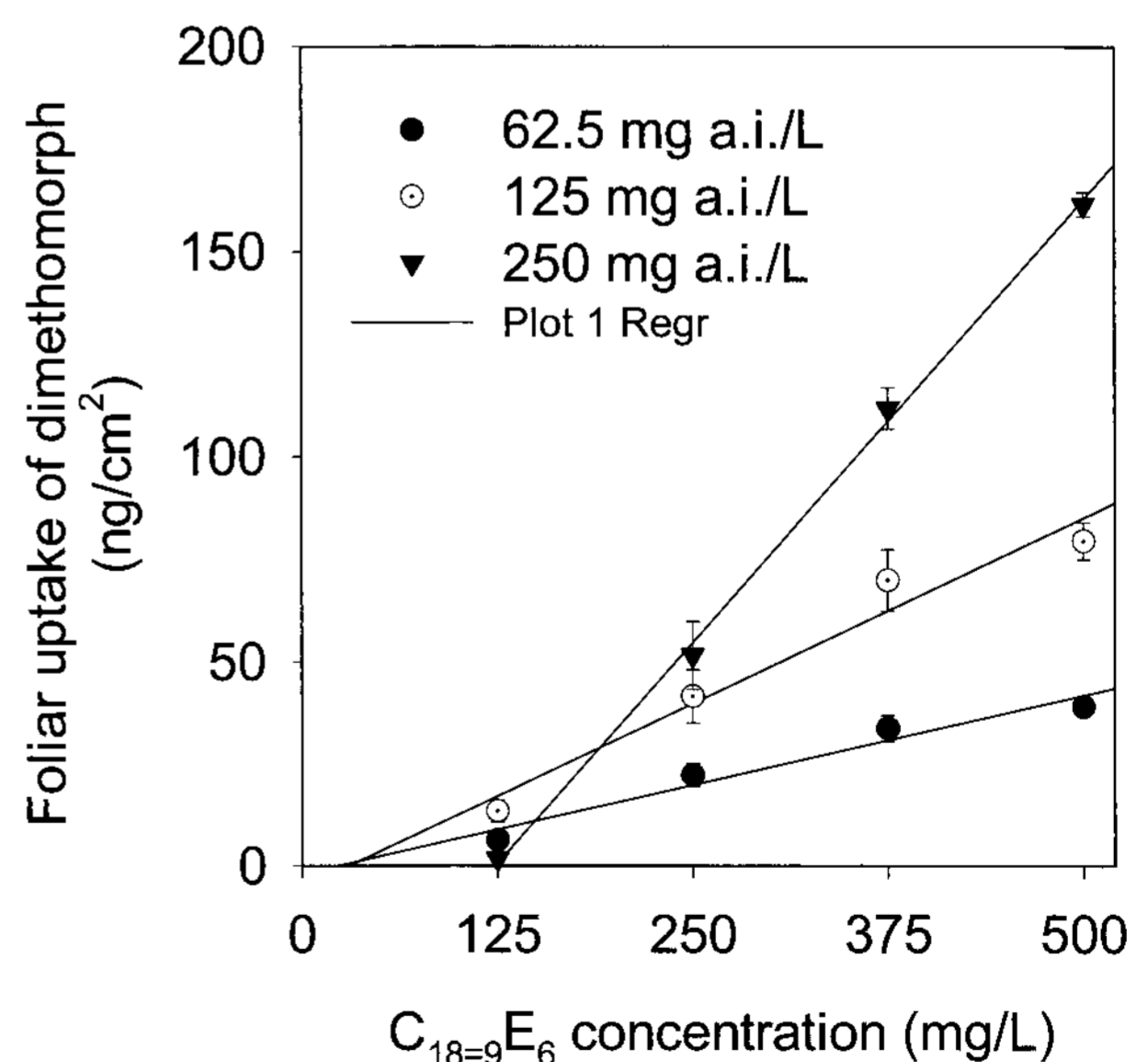


Fig. 1. Effect of polyoxyethylene mono-9-octadecenyl ether (6 EO, C₁₈₌₉E₆) and dimethomorph concentration in spray solution on foliar uptake of dimethomorph into cucumber 48 h after spraying of aqueous acetone solution containing C₁₈₌₉E₆ and acetone 20% (Temp. 21-22°C, RH 85-95%).

mg/L 및 250 mg/L로 일정할 때 오이 엽면적당 dimethomorph 침투량은 침투성 증진 물질로써 첨가한 polyoxyethylene mono-9-octadecenyl ether(EO 6 몰, C₁₈₋₉E₆)의 농도에 비례하여 증가하였다(그림 1). 각 dimethomorph 농도에서 C₁₈₋₉E₆ 농도 증가에 따른 dimethomorph 침투량의 관계로부터 최소자승법에 의한 직선회귀계수를 산출하고 비교하였을 때 각각 0.088, 0.18 및 0.43으로 나타나서 분무액 중의 dimethomorph의 농도 증가(62.5 mg/L, 125 mg/L 및 250 mg/L)를 그대로 반영하고 있었다.

동일 몰 농도로 첨가된 지방산 에스테르와 FAE에 의한 오이 엽면 침투성

Dimethomorph-아세톤 수용액에 지방산 에스테르와 각기 다른 EO 부가몰수를 가지는 FAE를 각각 750 μM 농도로 첨가하였을 때 dimethomorph의 오이 엽면 침투율은 그림 2와 같이 나타났다. 지방산 에스테르는 polyoxyethylene이 부가된 계면활성제보다 dimethomorph의 오이 엽면 침투성 증진 효과가 매우 작았으며, 그중 LAM(dodecanoic acid methyl ester)에 의한 효과가 가장 작았다. 분자량과 화학 구조가 유사한 PAE(hexadecanoic acid ethyl ester, 분자량 284.5), STE(octadecanoic acid ethyl ester, 분자량 312.5) 및 OLM(9-octadecenoic acid methyl ester, 분자량 296.5) 중에서 STE에 의한 침투율이 가장 작게 나타난 것은 아세톤 수용액

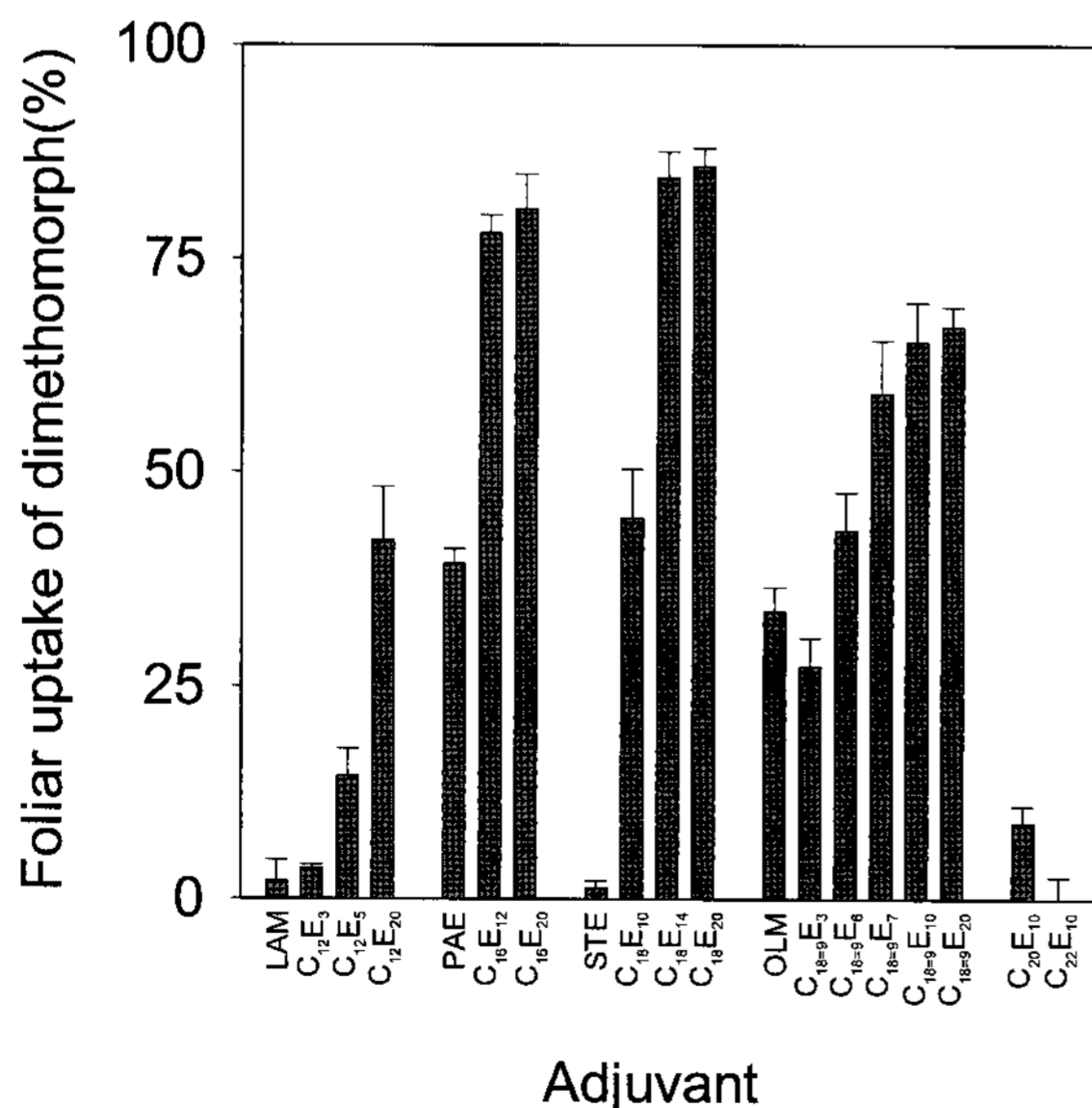


Fig. 2. Influence of hydrophile and lipophile of FAE surfactants and fatty acid alkyl esters on foliar uptake of dimethomorph into cucumber 72 h after spraying of aqueous acetone solution containing 250 mg/L, adjuvant 750 μM, and acetone 20% (Temp. 22-25°C, RH 72-88%).

중에서 STE의 용해도가 극히 낮아 분무 살포 후 잎 표면에서 용매가 휘발함에 따라 짧은 시간 내에 STE가 석출되어 침투성 증진 물질로서의 역할을 할 수 없었기 때문이다.

동일한 친유기를 가지면서 친수기로 polyoxyethylene을 가지고 있는 계면활성제에 의한 침투성 증진 효과는 친수기의 EO 부가몰수가 증가함에 따라서 크게 증가하였으며, EO 부가몰수 20 몰에 접근할수록 침투율 증가폭이 점차 둔화되었다. EO가 20 몰 부가된 계면활성제들에 의한 dimethomorph의 오이 엽면 침투율을 상호 비교하였을 때 엽면 침투성 증진 효과가 가장 큰 것은 C₁₈E₂₀과 C₁₆E₂₀이었으며, C₁₈₋₉E₂₀ 및 C₁₂E₂₀의 순으로 나타났다. C₁₈E₂₀은 C₁₂E₂₀보다 2배 이상의 엽면 침투성 증진 효과를 보여 주었다. 침투성 증진 효과가 가장 큰 계면활성제의 친유기는 탄소사슬의 길이가 가장 긴 octadecanol이었으며, 탄소 사슬이 가장 짧은 dodecanol을 친유기로 가지고 있는 C₁₂E_n은 침투성 증진효과가 가장 작았다.

Polyoxyethylene의 EO 부가몰수가 10 내지 20 몰이면서, 친유기의 탄소수가 각기 다른 계면활성제 C₁₆E₁₂, C₁₈E₁₀, C₁₈₋₉E₁₀, C₂₀E₁₀ 및 C₂₂E₁₀에 의한 오이 엽면 침투율을 비교하였을 때 친유기가 C₁₈일 때까지 침투성 증진효과가 뚜렷하였으나 그 이상에서는 효과가 급속히 감소하였고, C₂₂는 거의 효과가 없는 것으로 나타났다.

EO 부가몰수가 다른 계면활성제에 의한 dimethomorph의 오이 엽면 침투속도

분무용액에 750 μM 농도로 polyoxyethylene의 EO 부가몰수가 다른 C₁₂E_n와 C₁₈₋₉E_n를 각각 첨가하였을 때 Fig. 3과 같이 dimethomorph 침투 속도가 서로 다르게 나타났다. 친수기 polyoxyethylene의 EO 부가몰수가 작은 계면활성제를 첨가하였을 때는 분무처리 후 12시간 내외에서 침투성 증진 효과가 사라졌으나 EO 20 몰이 부가된 계면활성제 첨가 시료는 침투속도가 다소 둔화되기는 하였지만 처리 후 72시간 까지도 그 효과가 지속되었다. 약제 살포 72시간 후의 침투율은 C₁₈₋₉E_n 첨가제제가 C₁₂E_n 첨가 제제보다 높게 나타났다.

고 찰

C₁₈₋₉E₆에 의해 유도되는 dimethomorph의 오이 엽면 침투성은 분무액 중의 C₁₈₋₉E₆의 농도가 높을수록, dimethomorph 농도가 높을수록 증가하였으며, 이러한 결과는 각 농도로부터 비례적으로 산출할 수 있을 만큼 매우 정량적이었다(그림 1). 이는 오이 잎에 분무처리된 C₁₈₋₉E₆이 cuticular membrane 내부로 침투되는 현상, 침투된 C₁₈₋₉E₆에 의해 이화학적 성질

이 변화된 cuticular wax층을 투과하여 membrane 내부로 dimethomorph가 침투해 들어가는 현상 모두 단순히 물리적인 확산 법칙을 따른다는 것을 의미한다. 즉, Fick의 확산에 관한 제1법칙에 따라서 cuticular membrane 내부로 dimethomorph가 침투해 들어가는 속도는 확산압(잎 표면에서 dimethomorph 혹은 $C_{18-9}E_6$ 의 농도)에 비례하고 확산거리(cuticular wax층의 두께)와 확산 입자(dimethomorph 혹은 $C_{18-9}E_6$)의 몰부피에 반비례한다는 것이다.

그림 2에서 볼 수 있듯이 분무용 농약 용액에 첨가한 지방산 에스테르 혹은 FAE의 몰 농도가 같을 때 분무용 농약 용액의 물리적 안정성이 낮았던 STE 첨가 시료를 제외하면 dodecanoic acid로부터 에스테르화되어 만들어진 LAM에 의한 침투율은 매우 낮았던 반면 hexadecanoic acid ethyl ester(PAE)와 9-octadecenoic acid methyl ester(OLM)에 의한 침투율은 큰 폭으로 높아졌다. 이러한 경향은 polyoxyethylene의 EO 부가몰수가 20 몰로 같으면서 친유기가 서로 다른 FAE에 의한 dimethomorph의 오이 엽면 침투율에도 그대로 적용되어 $C_{18}E_{20}$, $C_{16}E_{20}$ 및 $C_{18-9}E_{20}$ 에 의한 침투율은 $C_{12}E_{20}$ 에 비해 매우 높았다. 또한 오이 잎에 대한 dimethomorph의 초기 엽면 침투속도를 볼 때 $C_{18-9}E_n$ 에 의한 침투속도가 $C_{12}E_n$ 보다 훨씬 빠르고, 침투율도 크게 증가하였다(그림 3). 이는 오이 잎 표면에서 cuticular wax의 성질을 dimethomorph의 침투가 용이해지는 방향으로 바꾸어 주는 효과가 $C_{12}E_n$ 보다 $C_{18-9}E_n$ 이 훨씬 크다는 것을 의미한다. 이러한 일관성 있는 결과로 볼 때

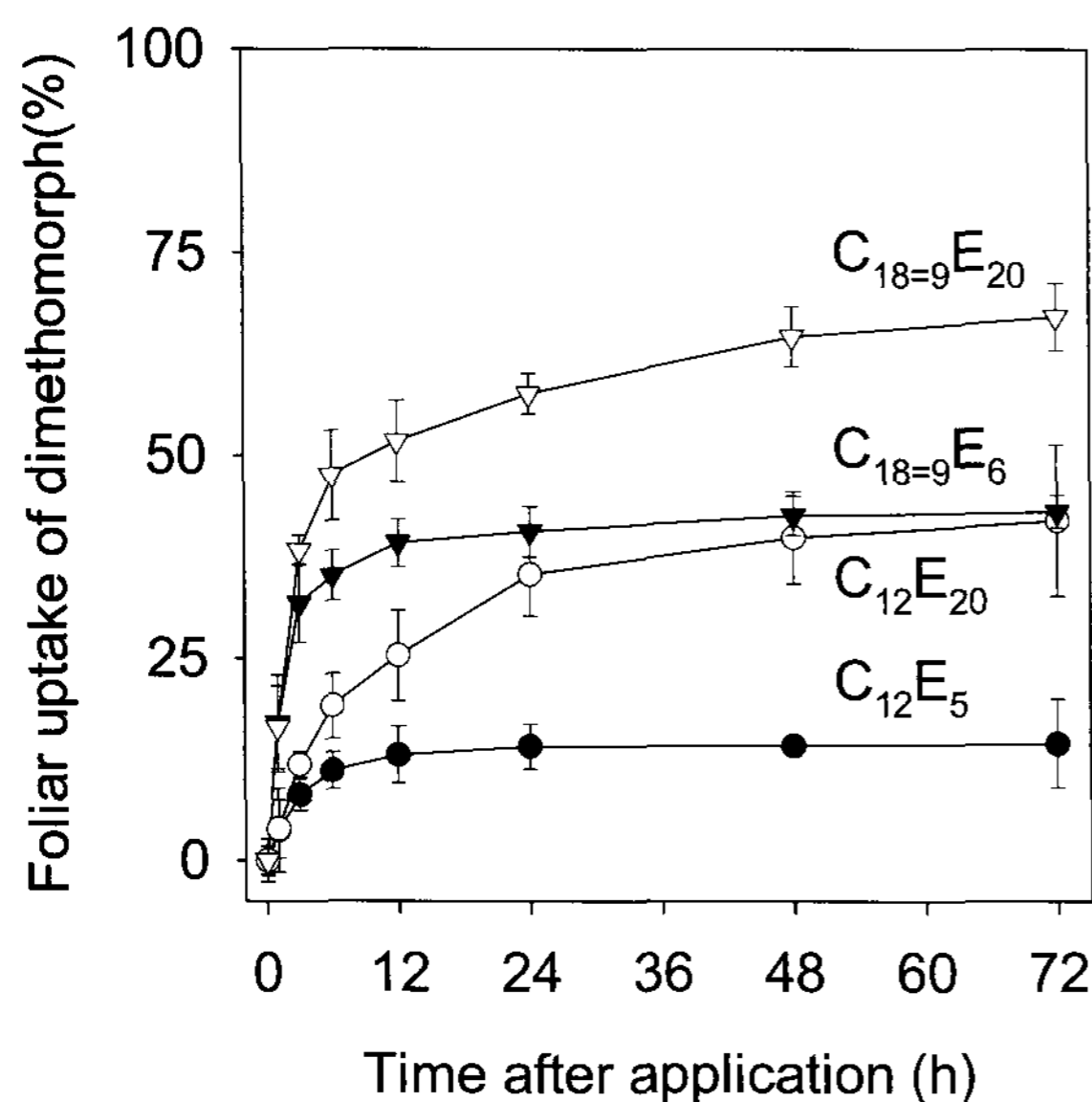


Fig. 3. Influence of surfactant on uptake rate of dimethomorph into cucumber overtime after spraying of aqueous acetone solution containing 250 mg/L, surfactant 750 μ M, and acetone 20% (Temp. 22-25°C, RH 72-88%).

FAE의 친유기 탄소수가 dimethomorph의 엽면 침투성을 유도하는 데 1차적으로 매우 중요한 역할을 하는 것으로 추정된다. 친유기로서 dimethomorph의 침투성 증진에 효과가 큰 것은 octadecanol>hexadecanol>octadecenol>dodecanol 순이었으며, 친유기의 탄소수가 C_{18} 보다 더 커질 경우 침투성 증진 효과가 다시 감소하는 것으로 보아 dimethomorph의 침투에 가장 효과적이도록 cuticular wax의 이화화성을 변화시킬 수 있는 친유기는 octadecanol일 가능성이 매우 높다.

친수기인 polyoxyethylene의 EO 부가몰수에 따라서 dimethomorph의 엽면 침투율이 달라진다는 것은 최소한 오이 잎 표면에서 dimethomorph가 효과적으로 침투하기 위해서는 침투성 증진제에 적절한 몰수의 EO가 부가된 polyoxyethylene이 필요하다는 것을 의미한다(그림 2). 이는 계면활성제에 친수성을 부여하는 polyoxyethylene chain이 cuticular wax층 내부에서 matrix의 가소성을 증대시키지는 못하더라도(Schönherr, 1993), 엽면 침투성을 증진시킬 수 있는 중요한 다른 역할을 한다는 것이다.

이러한 면에서 분무용 농약 용액에 첨가된 FAE의 EO 부가몰수에 따라 dimethomorph의 엽면 침투 속도에 차이가 있다는 것은 침투기작과 관련하여 FAE의 역할에 관한 중요한 단서를 제공한다(그림 3). 많은 FAE는 농약이 함께 존재할 때에도 잎 표면에 머무르지 않고 처리 후 수 시간 이내에 큐티클을 통과해 잎 내부로 들어갈 수 있는 것으로 알려졌다. 즉, EO 부가몰수가 작은 FAE는 큐티클 내로 빠르게 확산 침투하지만, EO 부가몰수가 큰 FAE는 몰 부피가 커서 확산에 의한 침투속도가 상대적으로 느리다는 것이다(Stock와 Holloway, 1993).

분자량이 상대적으로 작은 $C_{18-9}E_6$ 의 엽면 투과 속도가 $C_{18-9}E_{20}$ 보다 크므로 분무 직후에 빠른 속도로 cuticular wax층에 침투하여 wax층의 이화화성을 변화시킴으로써 dimethomorph의 엽면 침투성을 크게 증진할 수 있지만, 대부분의 $C_{18-9}E_6$ 이 cuticular wax층을 통과하여 cutin 층에 도달하였을 때 cuticular wax의 성질은 원래 상태에 가깝게 회복될 것이다. 이로 인하여 표면에 남아 있는 dimethomorph는 더 이상 침투할 수 없게 된다. 반면에 $C_{18-9}E_{20}$ 은 증가된 몰 부피로 인하여 엽면 침투 속도가 느려져서 wax층과의 상호작용이 보다 오래 동안 유지되므로 dimethomorph의 엽면 침투는 지속될 수 있을 것이다(Baur 등, 1999).

이상의 결과를 종합하여 볼 때 FAE의 친유기가 식물 잎 표면의 cuticular wax에 작용하여 농약의 엽면 침투 속도를 변화시키며, 이때 친유기의 탄소 사슬의 특성에 따라서 엽면 침투성 증진 효과가 크게 달라진다. 이는 아마도 cuticular

wax층 내부로 확산된 FAE의 친유기에 의해서 dimethomorph에 대한 wax의 성질(아마도 분배계수 $\log P$)이 달라지는 데에 원인이 있을 것이다. 또한 계면활성제에 추가된 polyoxyethylene은 주로 cuticular wax에 대한 FAE의 투과 속도를 늦춤으로써 wax의 변화된 상태를 오래 유지시켜서 dimethomorph의 지속적인 침투가 가능하게 하는 것으로 추정된다. 그러나 확산법칙에서 알 수 있듯이 적절한 EO 부가몰수 이상에서는 분자량(혹은 몰 부피) 증가에 반비례하여 계면활성제 자체의 확산성이 저하되므로 왁스층의 이화학성을 효과적으로 바꾸는 데 필요한 농도에 도달하기 어려워짐으로써 농약의 엽면 침투성 증진 효과가 오히려 감소할 것으로 사료된다.

>> 인 / 용 / 문 / 헌

- Baker, E. A. (1980) Effect of cuticular components on foliar penetration. *Pestic. Sci.* 11:367~370.
- Bauer, H. and J. Schönherr (1992) Determination of mobilities of organic compounds in plant cuticles and correlation with molar volumes. *Pestic. Sci.* 35:1~11.
- Baur, P., J., Schönherr and B. T. Grayson (1999) Polydisperse ethoxylated fatty alcohol surfactants as accelerators of cuticular penetration. 2. Separation of effects on driving force and mobility and reversibility of surfactant action, *Pestic. Sci.*, 55, 831~842.
- Cho, K. Y., J. H. Yu, H. K. Lim, G. J. Choi and J. H. Kim (1999) Composition and Method for Measuring the Foliar Uptake of Agrochemicals. Patent KR-0314600.
- Dehne, H-W (1997) Enhancement of the efficacy of fungicides, European patent application 0806141A1.
- Grayson, B. T., J. D. Webb, D. M. Batten and D. Edwards (1996a) Effect of adjuvants on the therapeutic activity of dimethomorph in controlling vine downy mildew. I. Survey of adjuvant types. *Pestic. Sci.* 46:199~206.
- Grayson, B. T., S. L. Boyd and D. Walter (1996b) Effect of adjuvants on the therapeutic activity of dimethomorph in controlling vine downy mildew. II. Adjuvant mixtures, outdoor-hardened vines and one-pack formulations. *Pestic. Sci.* 46:207~213.
- Grayson, B. T., D. M. Batten and D. Walter (1996c) Adjuvant effects on the therapeutic control of potato late blight by dimethomorph wettable powder formulations. *Pestic. Sci.* 46:355~359.
- Holloway, P. J. and D. Stock (1990) In *Industrial Applications of Surfactants II* (ed. D. R. Karsa), Special Publication No. 77, Royal Society of Chemistry, Cambridge, pp. 303~337.
- Kerler, F. and J. Schönherr (1988) Permeation of lipophilic chemicals across plant cuticles: Prediction from octanol/water partition coefficients and molecular volumes. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 17:7~12.
- Schönherr, J. (1993) Effects of alcohols, glycols and monodisperse ethoxylated alcohols on mobility of 2,4-D in isolated plant cuticles, *Pestic. Sci.*, 39:213~223.
- Schönherr, J. and P. Baur (1994) Modelling penetration of plant cuticles by crop protection agents and effects of adjuvants on their rates of penetration. *Pestic. Sci.* 42:185~208.
- Schreiber, L., M. Riederer, and K. Schorn (1996) Mobilities of organic compounds in reconstituted cuticular wax of barley leaves: Effects of monodisperse alcohol ethoxylates on diffusion of pentachlorophenol and tetracosanoic acid. *Pestic. Sci.* 48:117~124.
- Stevens, P. J. G. and M. J. Bukovac (1987) Studies on octylphenoxy surfactants. Part 2: Effects on foliar uptake and translocation. *Pestic. Sci.* 20:37~52.
- Stevens, P. J. G., E. A. Baker and N. H. Anderson (1988) Factors affecting the foliar absorption and redistribution of pesticides. 2. Physicochemical properties of the active ingredient and the role of surfactant, *Pestic. Sci.* 24:31~53.
- Stock, D., B. M. Edgerton, R. E. Gaskin and P. J. Holloway (1992) Surfactant-enhanced foliar uptake of some organic compounds: Interactions with two model polyoxyethylene aliphatic alcohols. *Pestic. Sci.* 34:233~242.
- Stock, D. and P. J. Holloway (1993) Possible mechanisms for surfactant-induced foliar uptake of agrochemicals. *Pestic. Sci.* 38:165~177.
- Tomlin, C. D. S. (2000) In 'The Pesticide Manual' Twelfth Ed., British Crop Protection Council, Surrey, UK.
- Yu, J. H., G. J. Choi, H. K. Lim, J. H. Kim and K. Y. Cho (2001) Influence of surfactants on foliar uptake of dimethomorph into cucumber plant and fungicidal activity against cucumber downy mildew. *J. Korean Soc. Agric. Chem. Biotechnol.* 44:109~115.
- Yu, J. H., K. Y. Cho and J. H. Kim (2000) Review of the study on the surfactant-induced foliar uptake of pesticide. *The Korean journal of Pesticide Science* 6:16~24.

Fatty Alcohol Ethoxylate에 의해 유도되는 Dimethomorph의 오이 엽면 침투 기작

유주현*

한국화학연구원 바이오정밀화학연구센터

요 약 침투성 증진 물질로 fatty alcohol ethoxylate(FAE) 혹은 지방산 에스테르를 함유하는 dimethomorph 수용액을 오이 잎에 분무 살포하여 침투율을 측정하고, FAE의 각기 다른 분자내 친수기와 친유기의 구성에 따른 dimethomorph의 침투율을 조사함으로써 FAE에 의해 유도되는 dimethomorph의 침투 기작을 추론하였다. Polyoxyethylene mono-9-octadecenyl ether(ethylene oxide 부가몰수 6 몰, C₁₈₋₉E₆)에 의해 유도된 dimethomorph의 오이 엽면 침투량은 분무액 중의 C₁₈₋₉E₆의 농도와 dimethomorph 농도에 비례하였다. 따라서 FAE의 엽면 침투와 그로 인하여 유도되는 dimethomorph의 침투성은 잎 표면으로부터 내부를 향하여 일어나는 단순한 확산 현상임을 알 수 있었다. 동일한 몰 농도로 첨가된 지방산 에스테르와 FAE를 이용한 실험에서 dimethomorph의 오이 잎 침투성 증진에는 친유기로 octadecanol이 가장 효과적이었으며, 여기에 부가된 친수기 polyoxyethylene은 ethylene oxide(EO) 부가몰수가 20 몰까지 증가할수록 더욱 효과적이었다. 따라서 FAE 계면활성제의 친유기는 dimethomorph의 확산 침투가 용이해지도록 주로 오이 잎의 cuticular wax의 이화학적 성질을 변화시키는 역할을 하며, 20 몰 이하의 EO가 부가된 친수기 polyoxyethylene은 FAE의 물부피를 증가시킴으로써 FAE 자체의 확산 침투 속도를 늦추고 cuticular membrane 내에 오래 머물게 함으로써 dimethomorph의 침투가 용이하도록 친유기에 의해 변화된 cuticular wax의 이화학적 성을 오래 동안 유지하는 역할을 하는 것으로 추정되었다.

색인어 dimethomorph, fatty alcohol ethoxylate, 침투성, 친유기, 확산
