

수도용 발포성정제 제초제의 확산성에 미치는 영향

김만호* · 양광록 · 이창혁 · 심재원 · 김경현 · 윤철수 · 유용만¹ · 변종영¹

(주)경농 중앙연구소, ¹충남대학교 농업생명과학대학

요약 : 논 잡초를 생력적으로 방제하기 위하여 발포성 정제를 제조하여 최적 유효농도 결정 제제실험, 발포성 실험, 확산성 실험을 수행하였다. 정제의 발포속도는 유기산의 종류에 따라 oxalic acid>malonic acid>citric acid>tartaric acid 순으로 나타났다. 발포성 정제 g 당 5분 이내에 발생하는 가스의 양은 수온에 따라 상이하여 10℃에서 20 mL, 15℃에서 25 mL, 20℃에서 28 mL, 25℃에서 45 mL, 30℃에서 57 mL 이었다. 발포성 정제의 수온에 따른 농약 주성분의 수중 확산성은 5, 15, 20, 30℃에서 처리 24시간 후 처리지점으로부터 2.4 m 떨어진 지점의 농도가 투하지점 농도의 20, 48, 85, 97%로 나타나 발포력이나 확산성 모두 온도가 높을수록 증가하였다. 담수 중 산도에 따른 발포력은 pH5~11의 범위에서 가스발생량에는 차이가 없었다. Halosulfuron-methyl의 담수 중 농도는 실험면적의 크기와 관계없이 살포 후 24시간이 되면 표준농도 수준인 0.16 ppm 을 유지하였다. Pyriminobac-methyl도 같은 경향을 보여 면적의 크기는 확산성실험에 큰 영향이 없었다. 발포성 정제 살포 24시간 후 처리지점으로부터 바람의 방향 또는 바람의 반대방향으로 2.4 m 떨어진 지점에서의 제초제 주성분 농도는 차이가 없었다. 표준 약량의 4배량으로 5 g 짜리 4개의 정제를 4개지점에 동시에 처리한 경우 처리 24시간 후 halosulfuron-methyl 및 pyriminobac-methyl은 균일한 확산성을 나타냈다. (2005년 10월 4일 접수, 2005년 12월 20일 수리)

key words : 확산성, 점보제, 발포성 실험, 약해.

서 론

1980년대까지는 입제의 개발보급이 주류를 이루었으나 농업종사자의 고령화와 노동력 부족이라는 사회적 정서, 쌀 가격의 상대적 하락에 따른 생산성 저하 및 환경 친화적 생산기술의 개발에 대한 사회적 요구 등으로 인하여 80년대 후반부터는 눈에 직접처리할 수 있는 액상수화제(Flowable)에 대한 다양한 연구가 시작되어(生江 등, 1994; 一前 등, 1990; 竹松, 1986), 이 제형에 대한 처리방법 즉 직접처리, 논둑처리 및 물꼬처리 등에 대한 실용화 연구가 본격화되었다(一前 등, 1995). 1990년부터는 논둑에서 논안으로 던지는 형태로 잡초방제가 가능한 초생력형 발포성 정제의 연구가 본격화되어 수도용 제초제 연구의 새로운 전기를 맞이하게 되었다(川瑞 등, 1993; 小川 등, 1993; 高橋 등, 1998; Hirase 등, 1995; 近内, 1991; 吉澤 등, 1998; 平瀬 등, 1994; 鴨居, 1995). 이와 같이 제제의 기술이 급변하고 있으나 최근 제초제를 포함하여 농약 전체의 사용기술은 ① 농약의 유효성분이 최대의 효과를 내게 하는 기술 ② 보다 안전하며 환

경오염이 적은 제제·사용법 ③ 간편하게 사용하는 방법 ④ 저독성·저투여약량화 ⑤ 여러성분의 혼합제제화 ⑥ 사용용기의 폐기 용이화 등의 요구를 충족시키는 새로운 연구분야로 중요성이 강조되고 있다(渡部, 1997).

한편 제초제의 사용 관점으로 본 벼의 재배양식은 손이앙, 중묘 기계이앙, 어린모 기계이앙, 건답직파(산파, 줄뿌림), 담수직파(산파, 무논, 골뿌림)순으로 발전되어 왔으나 현재까지 주류는 어린모 기계이앙이었고 제초제의 주제를 중심으로 보면 일년생 방제용인 butachlor, 다년생 방제용인 pyrazole계통(pyrazolate, pyrazoxyfen), sulfonyleurea계통 (bensulfuron-methyl, pyrazosulfuron-ethyl, imazosulfuron, ethoxysulfuron, cyclosulfamuron, azimsulfuron, halosulfuron-methyl) 순으로 변천되어 왔으나 sulfonyleurea계통이 주류를 이루고 있다. 또한 수도용 제초제 중 일발처리형태의 토양처리제만을 고려할 때 300평당 직접처리형 입제(3 → 1 kg), 액상수화제(500 mL), 희석식 직접처리제인 입상수화제(100~45 g), 생력적 직접처리제인 점보제(500 g) 순으로 발전(生江, 1994, 1999; 一前 등, 1995; 竹内, 1999; 渡部, 1997; 倉持, 1995; 佃, 1994)되어 지금에 이르고 있다. 이러한 재배양식의 변화와 함께 제초제

*연락처

주제 및 제형의 변천은 시대적인 요구, 즉 편리성, 간편성, 경제성 및 환경 친화성을 반영하고 있음에는 틀림없지만 결국 이의 실현을 위해서는 제제(제형)기술의 진보가 반드시 뒤따라야 하는데 최근 일본에서 생력화 제형으로 각광을 받고 있는 점보제가 그 하나의 예다.

점보제란 논에 들어가지 않고 논둑에서 300평당 25~50 g 수준의 대형 정제를 20~40 개정도 일정한 간격으로 던져 넣는 것만으로 처리가 완료되는 초생력형 처리형태로 tablet형태의 수중 발포성 정제와 수용성 비닐백에 입제가 들어 있는 pack제의 2종류가 있다(平瀨寒月 등, 1994; 小浦 등, 1994(2); Hirase 등, 1995; 小川 등, 1993). Pack제는 비닐백이 용해되면서 내용물 입제가 수면위로 부상하여 빠르게 확산되는 부유 확산형과 투척 후 일단 수몰된 입제가 점차 부상하여 수면을 확산하는 부상 확산형으로 구분할 수 있다(高橋, 1998; 高橋 와 關口, 1992). 그러나 수중 발포성 정제는 제제과정에서 물과 접촉시 CO₂ 가스가 발생되도록 하여 그 힘에 의하여 유효성분이 수면 또는 수중으로 붕괴되어 빠르게 확산되는 형태로 타정압력, 건조, 투하 후 수온, 담수심, 정제의 형태, 수중 또는 수면 부유물 등에 의하여 영향을 받는다(Hirase 등, 1995). 따라서 이들 두 가지 형태의 점보제 모두 장단점이 있으며 일본은 최근 pack제의 연구가 활발하나 가격이 고가이고 부유입제가 바람이나 부유물에 의한 확산 방해가 있어 본 실험에서는 수중 발포성 정제로 한정하였다. 한편 국내에서 점보제 형태의 연구는 수면부상성 제형으로 capropamid의 벼도열병 방제를 위한 연구가 이루어졌으며(장, 1996) 제초제로서 개발은 2년 뒤인 1998년에는 일본의 기술을 도입한 부유성 pack제를 개발/등록하였으나(최 등, 1998) 수용성 비닐백 및 부유성을 지니게 하는 입제의 부체가 지나치게 고가이고 처리지점의 유효성분 고농도 집적에 의한 약해문제로 시판되지 못하고 있다. 이와 같이 사실상 국내의 발포성 정제 연구는 초기 단계이며 연구의 흔적이 거의 전무한 상태로 시판 제품이 시작단계 이다. 따라서 본 연구는 논에 발생하는 잡초를 생력적으로 방제할 수 있는 새로운 형태의 수중 발포성 정제(Jumbo)를 개발하기 위하여 일련의 연구를 수행하여 실용화를 위해 수행되었다.

재료 및 방법

1. 발포성 정제의 최적 유효농도 결정

본 실험에 사용된 화합물은 이미 잘 알려진 sulfonylurea계통의 3종 (halosulfuron-methyl 95%, pyrazosulfuron-ethyl 97.1%, azimsulfuron 98%)과 최근에 개발되어 피에 활성이 매우 높은 pyrimidinylbenzoate계통의 pyriminobac-methyl 92%(Code name : KIH- 6127)을 각각 일본의 日産(NISSAN)化學工業株式會社, 국내의 LG化學, 미국의 Dupont 및 일본의 組合(クミアイ)化學으로부터 technical standard로 분양 받아 사용하였다.

Sulfonylurea계통 3 약제는 상품화된 (농약공업협회, 2000) 처리량을 기준으로 halosulfuron-methyl, pyrazosulfuron-ethyl, azimsulfuron을 각각 54, 21, 15 g a.i. ha⁻¹ 약량으로 기준량, 1.25, 1.5, 1.75배 농도의 4수준으로 하였으며, 일년생 대상인 pyriminobac-methyl은 30 g a.i. ha⁻¹ 기준 약량을 고정하고 약제조합을 조제하여 실험을 수행하였다. 대조약제는 halosulfuron-methyl, pyrazosulfuron-ethyl, azimsulfuron을 각각 0.18, 0.07, 0.05%와 pyriminobac-methyl 0.1%를 입제로 300 평당 3kg 수준으로 제조하여 처리하였다.

Sulfonylurea계 3약종과 pyriminobac-methyl을 4수준 농도로 칭량하여 100 mL 삼각플라스크에 담아 acetone 10 mL 에 용해시켰으며 서서히 물을 첨가하여 소정의 농도별 희석액을 조제하였고 이 때 결정체가 생기면 sonicator (Branson 2200, USA)로 초음파 진동시켜 희석하였다. Pot는 1,000 a⁻¹ 의 직사각형 (25×40×20 cm)으로 흙을 2/3정도로 채우고 기비로 복합비료(N-K₂O : 18-18)를 각 pot당 5 g 씩 마쇄하여 투입 후 물을 채우고 교반하여 2일 정도 정치시킨 후 사용하였다. 잡초종자는 최야상태로 5립씩, 피경은 2 개씩 파종하였고 어린모를 각각 2본 1주, 총 6주를 이앙심도 3 cm 및 0 cm 로 이앙하였다.

이앙 15일 후 벼 및 각초종의 엽수와 초장은 Table 1과 같다. 조제된 약액을 농도별로 4반복씩 20 mL pipette으로 골고루 벼에 닿지 않게 점적처리 하였다. 대조약제로 사용된 입제는 손으로 지상 50 cm 높이

Table 1. Growth stages of rice and weeds applied with mixed herbicide solutions in the submerged water

Species	Plant height(cm)	Leaf stages
<i>Oryza sativa</i> L.	19.8	5.5
<i>Echinochloa crus-galli</i>	10.4	2.7
<i>Monochoria vaginalis</i>	3.3	2.5
<i>Bidens tripartita</i>	6.7	3.0
<i>Scirpus juncooides</i>	4.6	5.7
<i>Potamogeton distinctus</i>	10.8	7.3
<i>Eleocharis kuroguwai</i>	4.5	4.6
<i>Sagittaria trifolia</i>	3.0	3.5

에서 pot 전면에 골고루 살포하였다. 실험된 모든 pot 는 수심을 3 cm 로 계속 유지·관리하였으며 약효비교를 위한 무처리구, 약해비교를 위한 잡초 무접종구 및 약효·약해의 상호비교를 위한 대조구로 구분하였다. 이 실험은 1998년 5월부터 7월, 9월부터 10월 2회에 걸쳐 (주)경농 중앙연구소 온실에서 수행되었다. 약해 및 약효는 제조제 시험기준방법에 준하여 조사하였다. (농업과학기술원 등, 2000)

2. 발포성 정제의 제조화

(1) 제조

발포성 정제의 제조는 먼저 제조제 유효성분은 5 μm 이하로, 나머지 부원료인 유기산, 탄산염, 계면활성제, 안정제, 접착제 등은 50 μm 수준으로 에어밀(J-Mizer)을 이용하여 미 분쇄한 후 유기산을 제외한 원부원료를 균일하게 혼합하였다. 유기산은 타정 직전에 이미 혼합된 원부원료와 다시 혼합하여 단발식 타정기(금성기계, Hydraulic preformer)를 이용하여 분쇄 혼합물 5 및 25 g 을 각각 직경이 2 및 5 cm의 원주형 스텐레스제 금형에 넣어 60~120 kg/cm²의 압력으로 가압, 성형하여 원판상의 발포성 정제를 만들었다. 성형된 발포성 정제는 열풍 건조기(dry oven)를 이용하여 70℃에서 1시간 정도 건조 후 수분과의 접촉에 의한 발포력 저하를 방지하기 위하여 알루미늄 봉투에 넣어 밀봉하여 두었다가 사용 직전에 개봉하여 실험에 사용하였다.

(2) 발포 가스량 측정

50×70×15 cm³ 크기의 스텐레스 용기에 물을 10 cm 로 채우고 5 g 의 정제 1개를 넣고 동시에 동일한 조건의 물이 채워진 500 mL 메스실린더를 거꾸로 하여 정제를 덮어 씌웠다. 그 후 시간의 경과에 따라 메스실린더 상부에 포집된 가스의 부피를 측정하여 발포성 정제의 발포력으로 표시하였다.

(3) 발포속도 및 발포력

유기산의 종류에 따른 발포성 정제의 발포속도를 알아보기 위하여 각각 oxalic acid, tartaric acid, malonic acid, succinic acid, citric acid, phthalic acid 를 공시하여 다른 부원료는 동일하게 넣고 상기 제조조건과 같은 방법으로 제조를 하여 상기 발포 가스량 측정방법에 의하여 실험을 수행하였다.

또한 발포성 정제의 수온에 따른 발포력의 변화를 알아보기 위하여 각각 유기산의 종류(oxalic acid, malonic acid)를 달리하여 제조한 후 수온을 각각 10, 15, 20, 25 및 30℃로 상시 유지하여 각각 정제를 넣은 후 5분 동안 발생된 가스의 총량으로 상기 발포 가스량 측정방법에 의하여 표시하였다.

또한 발포성 정제의 수중 pH에 따른 발포력의 변화를 알아보기 위하여 각각 유기산의 종류(oxalic acid, malonic acid, succinic acid)를 달리하여 제조한 후 1N-HCl과 1N-NaOH를 이용하여 수중 pH를 5, 7, 9, 11로 상시 유지하여 발포 가스량 측정방법에 의하여 실험을 수행하였다.

3. 수중 유효성분의 확산성

발포성 정제 처리 후 논물 중 제조제 유효성분의 부위별 농도를 측정하기 위하여 일정 크기의 정제를 5 cm 깊이로 물이 담겨진 가로, 세로의 크기가 다른 사각수조에 투입하고 경시적으로 vacuum pump로 250 mL 씩 취하였다. 물 중에 확산된 제조제 유효성분은 시료 50 mL 를 1 L 의 separatory funnel에 옮겨 증류수 350 mL, 포화식염수 50 mL 을 가하여 50 mL 의 dichloromethane으로 2회 분획하였다. 분획된 유기용매층을 anhydrous sodium sulfate로 탈수시켜 300 mL 의 농축 flask에 받은 후 40℃의 수욕상에서 감압 농축하였다. 농축 후 잔사를 N₂ 가스로 건조시키고 acetonitrile에 재용해하여 Table 2에 제시된 조건에서 HPLC/UV로 농도를 측정하였다.

(1) 포장면적별 확산성

일정한 크기의 넓이와 높이를 지닌 용기(구입 또는

Table 2. HPLC/UV conditions for the analysis of sulfonylurea herbicides and pyriminobac-methyl in water

HPLC	Waters 510 pump with 712 autosampler
Detector	Spectra series UV 100 detector(254 nm, AUFS 0.02)
Column	μ-Bondapak C ₁₈ (30 cm x 3.9 mm i.d.)
Mobile phase	CH ₃ CN/H ₂ O/CH ₃ COOH (55/44/1, v/v/v)
Flow rate	1.0 mL min ⁻¹
Attenuation	64
Chart speed	0.25 cm min ⁻¹
Injection volume	10 μl

제작)를 이용하여 토양이 없는 상태로 물만을 5 cm 깊이로 담아 1시간 정도 정치시킨 후 소요 약량으로 제조된 발포성 정제를 수조 한복판에 처리하여 24시간이 경과된 후에 조사지점의 물을 채취하여 수중 유효성분의 농도를 측정하였다.

공시약제로는 halosulfuron-methyl + pyriminobac-methyl로 발포성 정제를 제조하여 사용하였으며 포장 면적은 규모를 확대하여 1.0×1.0, 3.3×3.3, 7.0×7.0 m²에서 실시하였다.

(2) 바람에 의한 확산성

약제 처리시 바람의 세기가 발포성 정제의 확산성에 어느 정도 영향을 미치는 지를 알아보기 위하여 3.3×3.3 m²의 수조에 5 cm 깊이로 물을 채운 후 halosulfuron-methyl + pyriminobac-methyl을 한 복판에 처리하고 수조 수면 위 30 cm 높이에서 5 m sec⁻¹ 풍속으로 인위적인 바람을 일으켜 수중 유효성분의 확산성을 조사하였다.

(3) 수온에 따른 확산성

약제 처리 시 수중 온도가 발포성 정제의 확산성에 어느 정도 영향을 미치는 지를 알아보기 위하여 halosulfuron-methyl + pyriminobac-methyl을 공시하여 3.3×3.3 m²의 면적에서 물과 얼음으로 수온을 각각 5, 15, 20, 30℃로 유지하여 약제를 처리하였다.

(4) 근접처리시 확산성

약제 살포시 단위 면적 당 과량의 발포성 정제가 근접처리될 경우 유효성분의 물중 확산성을 알아보고자 3.3×3.3 m²에 halosulfuron-methyl + pyriminobac-methyl을 기준량의 4배, 즉 5 g의 정제 4개를 중앙과 각 모서리의 중간지점에 처리하였다. 수중농도 분석용 시료는 중앙과 각 모서리의 중간 4지점 및 세로변의 중간 2지점 그리고 기타 2지점을 포함하여 총 13 지점에서 250 mL 씩 채취하였다.

결과 및 고찰

1. 발포성 정제의 최적 유효농도 결정

발포성 정제는 1개 정제로 보통 50~100 m²의 면적을 대상으로 고농축시켜 하나의 지점에 투하하게 되므로 투하지점에 유효성분이 일시적으로 고농도로 잔존하게 되어 약해 발생의 위험이 크다. 따라서 양호한 확산성의 확보가 개발의 성패를 좌우하게 되어

유효성분의 양을 달리하여 실험하였다. Sulfonylurea계 제초제는 halosulfuron-methyl, pyrazosulfuron-ethyl, azimsulfuron을 54, 21, 15 g a.i. ha⁻¹ 기준으로 기준량, 1.25, 1.5, 1.75배 농도로 하였으며, 일년생 대상인 pyriminobac-methyl은 벼에 안전성이 높고, 피에 대한 활성이 우수하여 30 g a.i. ha⁻¹로 단일화 하여 조합을 구성 약효 및 약해 실험을 한 결과, halosulfuron-methyl + pyriminobac-methyl은 기존 입제의 기준량 살포 수준인 54+30g a.i. ha⁻¹에서는 총방제가가 93.5%로 입제의 94.3%와 비슷한 방제효과를 보였으나 물달개비에서는 다소 떨어지는 경향을 보였다. 그러나 halosulfuron-methyl이 기준량의 1.25배 67.5+30 g a.i. ha⁻¹에서는 기존의 입제보다 다소 높은 96.1%의 방제효과를 나타내어 처리약량 간에 방제효과의 차이를 인정할 수 있었다. Pyrazosulfuron-ethyl + pyriminobac-methyl의 약효는 초종간, pyrazosulfuron-ethyl의 처리약량간 큰 차이를 보이지 않아 총 방제가가 94.4%~95.6%수준으로 유의차를 보이지 않았다.

Azimsulfuron + pyriminobac-methyl은 약효면에서는 초종간에 큰 차이가 없었고, azimsulfuron의 약량변화에 따라서도 큰 차이를 보이지 않아 총방제가가 96%수준으로 나타났다(Table 3).

벼에 대한 약해의 경우 halosulfuron-methyl의 처리약량에 따라 큰 차이를 보였는데 특히 이앙심을 0 cm로 유지한 경우 기준량의 1.75배 84.8+30 g a.i. ha⁻¹에서 초장억제 및 분얼이 감소하는 약해증상을, 처리 후 30일까지도 지속적으로 보여 다른 약량 및 입제구에 비하여 약해의 위험성을 지니고 있었다(Table 4). 그러나 이앙심이 3 cm인 경우 약해증상은 전혀 발견할 수 없어 이앙심도에 따른 약해가 크게 나타날 수 있음을 보여주었다.

Pyrazosulfuron-ethyl은 이앙심이 0 cm에서 농도가 높아질수록 초장 및 분얼수의 억제현상이 두드러지게 나타나 최고 약량인 36.75+30 g a.i. ha⁻¹에서는 약제 처리 후 30일까지도 지속되었다. 또한 이러한 억제현상은 분얼수보다는 초장에서 강하게 나타나 육안상으로도 현저하게 차이를 보였다. 한편 azimsulfuron + pyriminobac-methyl을 처리하였을 때의 약해는 halosulfuron-methyl이나 pyrazosulfuron-ethyl의 경우보다 심하게 나타났다. 이앙심이 0 cm에서는 azimsulfuron이 기준약량의 1.25배 수준에서도 초장은 약제처리 10일 후 무처리 대비 30%정도, 30일 후 조사에서 17.8% 정도로 억제되는 경향을 보여 약해가 장기간 지속됨을 알 수 있었다. 반면 이앙심이 3 cm

Table 3. Herbicidal response on kinds of three herbicide applied simultaneously to submerged paddy water in aqueous suspension against different species of weeds

Herbicide	Rate (g a.i. ha ⁻¹)	Dry weight of weed ^{c)} (% of control)							
		Ec ^{b)}	Mv	Bt	Sj	Pd	Ek	St	Total
Halosulfuron-methyl +Pyriminobac-methyl	54+30	100	78.2	90.7	89.5	100	88.6	86.9	93.5
	67.5+30	100	84.4	91.3	100	100	89.1	91.9	96.1
	81+30	100	92.2	100	100	100	92.6	92.4	98.6
	84.8+30	100	95.0	100	100	100	93.6	93.0	98.9
Grannule ^{a)} (0.18+0.1)	54+30	100	81.8	91.7	90.5	100	89.7	88.4	94.3
Pyrazosulfuron-ethyl +pyriminobac-methyl	21+30	100	82.7	100	90.6	90.4	87.6	87.2	94.4
	26.25+30	100	84.7	100	91.2	88.8	95.3	86.9	95.4
	31.5+30	100	84.2	100	90.9	90.6	95.4	87.4	95.6
	36.75+30	100	83.6	100	90.8	89.9	95.6	86.6	95.5
Grannule ^{a)} (0.07+0.1)	21+30	100	92.7	100	92.0	88.5	88.3	87.6	95.0
Azimsulfuron +Pyriminobac-methyl	15+30	100	96.0	100	88.4	100	88.7	92.4	96.5
	18.75+30	100	95.1	100	90.0	100	88.2	92.4	96.6
	22.5+30	100	96.4	100	88.1	100	89.1	92.8	96.6
	26.25+30	100	95.6	100	89.8	100	90.7	93.0	96.9
Grannule ^{a)} (0.05+0.1)	15+30	100	94.9	100	87.5	100	88.3	91.9	96.3

^{a)}Dosage of halosulfuron-methyl, pyrazosulfuron-ethyl, azimsulfuron and pyriminobac-methyl in commercialized granule was 54g, 21g, 15g and 30g a.i.ha⁻¹, respectively.

^{b)}Ec(*Echinochloa crus-galli*), Mv(*Monochoria vaginalis*), Bt(*Bidens tripartita*), Sj(*Scirpus juncooides*), Pd(*Potamogeton distinctus*), Ek(*Eleocharis kuroguwai*), St(*Sagittaria trifolia*)

^{c)}Dry weight of weeds was determined at 40 days after treatment.

Table 4. Effect of herbicide of three kinds applied simultaneously to submerged paddy water in aqueous suspension on growth of rice

Herbicide	Rate (g a.i. ha ⁻¹)	0 cm ^{b)}				3 cm			
		Plant height(cm)		Number of tiller		Plant height(cm)		Number of tiller	
		10	30DAT ^{c)}	10	30DAT	10	30DAT	10	30DAT
Halosulfuron-methyl +Pyriminobac-methyl	54+30	27.9a	60.0a	19.2a	18.2a	31.2a	68.4a	27.7a	28.4a ^{d)}
	67.5+30	28.8a	59.7a	18.7a	19.0a	30.4a	68.8a	27.0a	28.3a
	81+30	29.0a	58.5a	18.4a	18.3a	30.3a	67.9a	26.5a	27.4a
	84.8+30	20.5b	48.5b	14.8a	17.8a	30.8b	68.0a	20.7b	28.5a
Grannule ^{a)}	54+30	28.4a	60.4a	19.0a	18.5a	29.9a	69.0a	27.3a	27.8a
Pyrazosulfuron-ethyl +Pyriminobac-methyl	21+30	29.0a	58.3a	19.0a	17.9a	31.3a	67.9a	26.0a	28.3a
	26.25+30	27.3a	59.0a	18.6a	17.5a	30.7a	67.8a	26.9a	27.5a
	31.5+30	24.6a	52.7a	17.3a	17.7a	29.3a	62.3a	24.4a	26.8a
	36.75+30	18.3b	45.3b	12.5a	16.3a	27.7b	60.5a	20.8b	27.0a
Grannule ^{a)}	21+30	28.5a	58.8a	19.3a	17.4a	30.0a	68.3a	26.5a	27.7a
Azimsulfuron +Pyriminobac-methyl	15+30	27.3a	50.6a	21.0a	16.7a	29.7a	66.3a	25.5a	26.8a
	18.75+30	20.9b	48.9b	19.3a	14.2a	28.8a	67.0b	23.4ab	25.0ab
	22.5+30	18.3b	42.4bc	115.4b	12.5ab	25.7b	60.4ab	20.7b	22.9b
	26.25+30	15.5c	30.7c	10.8c	12.3c	25.6b	57.7b	20.3b	22.5b
Grannule ^{a)}	15+30	28.8a	59.0a	20.3a	16.9a	30.8a	67.6a	26.7a	25.4ab
Untreated control	-	29.7a	59.5a	20.7a	18.0a	31.5a	68.5a	27.5a	28.7a

^{a)}Dosage of halosulfuron-methyl, pyrazosulfuron-ethyl, azimsulfuron and pyriminobac-methyl in commercialized granule was 54g, 21g, 15g and 30g a.i. ha⁻¹, respectively.

^{b)}Transplanting depth. ^{c)}Rice growth was measured at 10 and 30 days after treatment. ^{d)}Means followed by the same letter within a column are not significantly different at 5% level according to Duncan's multiple range test.

에서는 큰 약해증상을 보이지 않아 이앙심도에 따른 약해가 크게 나타날 수 있음을 암시하였다. 이러한 약해증상은 azimsulfuron의 약량이 높아질수록 더욱 심하게 나타나 기존 입제 사용량의 1.75배 약량의 0 cm 이앙심에서는 초장 및 분얼수가 약제처리 10일 후 조사에서 무처리 대비 각각 50, 47.8%, 30일 후 조사에서 각각 50, 26.2%로 생육이 심하게 억제되었다.

따라서 3종의 sulfonylurea계 및 단일농도의 일년생 잡초 방제제인 pyriminobac -methyl 혼합조합의 약효 및 약해를 고려하여 sulfonylurea는 halosulfuron -methyl을 택하여 기존약량의 1.5배 양(81 g a.i. ha⁻¹)으로 선 발하였다.

2. 발포성 정제의 물리 화학성

발포성 정제는 물의 존재하에서 유기산과 탄산염이 반응하여 CO₂ 가스를 발생하여 유효성분을 수중으로 확산시켜야 하므로 가스의 발생량이나 발포속도가 매우 중요한 인자이다.

주성분을 제외하고 여러 종류의 유기산을 사용하여 제한된 발포성 정제의 발포속도는 oxalic acid > malonic acid > citric acid > tartaric acid 순으로 나타났으며 이 순서는 발포성 정제 가스의 발생량 및 발포가 완료되는 시간과도 일치하였다(Fig. 1).

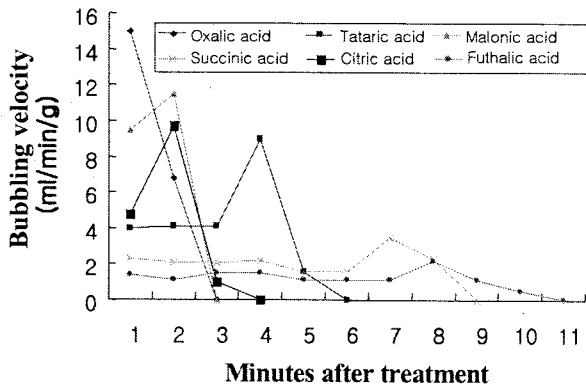


Fig. 1. Sequential volume changes of bubbling gas from the bubbling tablet formulation by different organic acids in water.

반면 succinic acid, phthalic acid는 가스가 서서히 방출되었고 발포종료 시간도 각각 9분과 11분으로 다른 유기산의 3~6분보다 매우 느린 경향을 보였다.

유기산 중 oxalic acid, malonic acid 두 종류로 제조를 하여 각기 다른 물의 온도에서 발포 가스량에 미치는 영향을 조사한 결과, 2종의 유기산간에는 발포 가스량의 차이가 인정되지 않았으나 수온변화간에는 차이를 보여 처리 후 5분 동안 정제 g당 10℃에서 20

mL, 15℃에서 25 mL, 20℃에서 28 mL, 25℃에서 45 mL, 30℃에서 57 mL로 나타났다(Fig. 2). 즉 본 실험이 이루어진 온도 범위 내에서는 수온이 높을수록 정제의 발포력은 우수한 것으로 나타나 20℃이상에서 직선적으로 증가하는 경향을 보여 30℃에서는 20℃의 2배 정도로 발포 가스량이 많았다. 이러한 결과는 수온이 낮을 때 정제의 발포시간이 지연된다는 소귀(1993) 등의 보고와도 일치하였다.

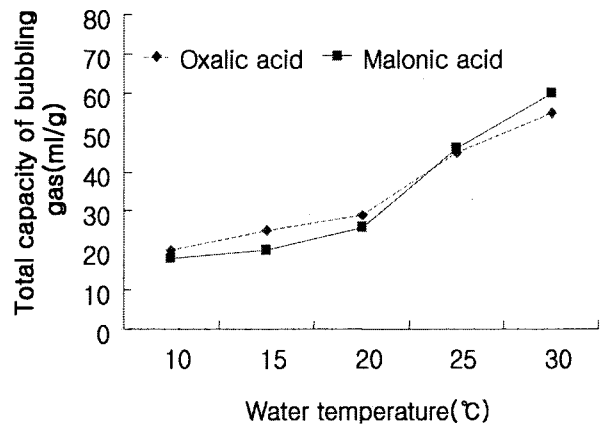


Fig. 2. Effect of water temperature on bubbling gas volume produced from the bubbling tablet formulation by oxalic acid, malonic acid.

또한 물의 pH가 발포성 정제의 발포력에 미치는 영향은 수중 pH 범위(5~11)내에서는 공시된 oxalic acid, malonic acid, succinic acid 모두 발포 가스량의 차이는 유의성이 없는 것으로 나타났다(Fig. 3). 다만 수중 pH와 관계없이 유기산 자체의 발포력에 따른 차이만 다소 인정할 수 있었다.

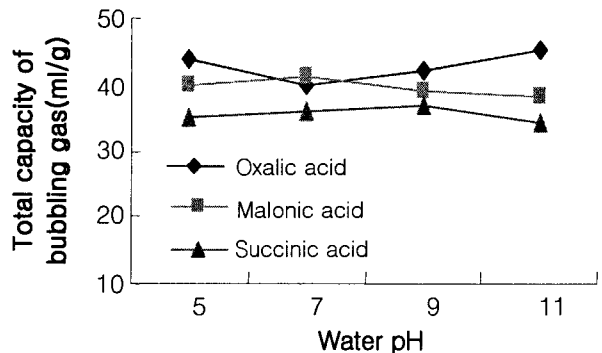


Fig. 3. Effect of water pH on bubbling gas volume produced from the bubbling tablet formulation by oxalic acid, malonic acid or succinic acid.

3. 수중 유효성분의 확산성

(1) 포장면적별 확산성

Halosulfuron-methyl의 경우 담수심 5 cm에서 유효

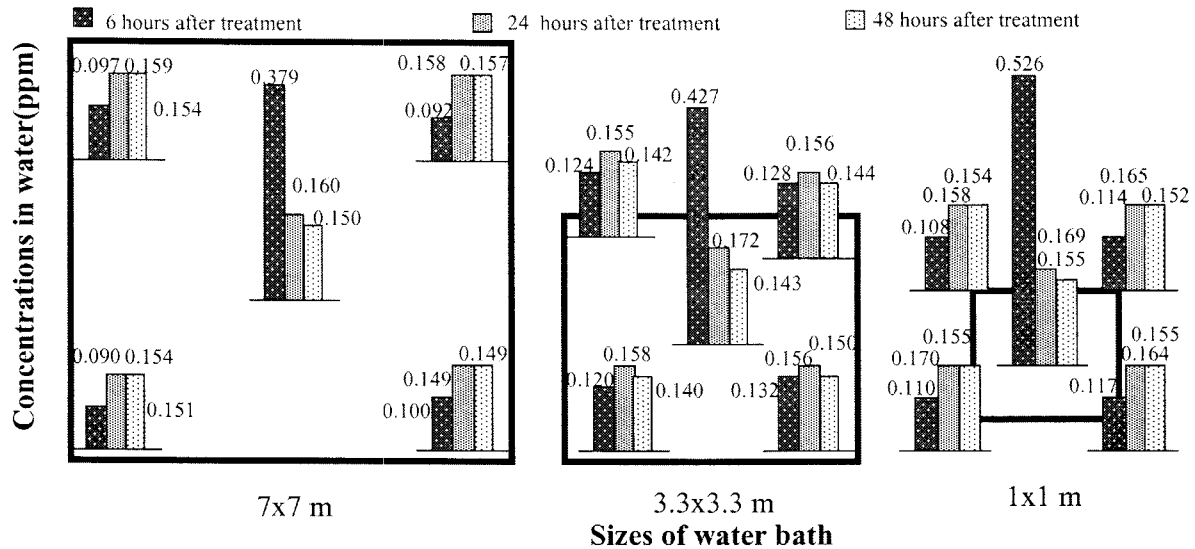


Fig. 4. Distribution pattern of halosulfuron-methyl concentration in water treated with bubbling tablet formulation of halosulfuron-methyl and pyriminobac-methyl in different sizes of the water bath.

성분의 소실이나 유실이 전혀없이 균일하게 분포되었다고 가정하면 0.162 ppm 이 되는데 처리 6시간 후에 투하지점의 농도는 7.0×7.0, 3.3×3.3, 1.0×1.0 m²의 면적에서 각각 0.379, 0.427, 0.526 ppm 으로 표준농도의 2.3, 2.6, 3.2배로 나타나 투하지점의 초기 농도집적이 많은 것을 알 수 있었는데 이러한 경향은 면적이 줄어들수록 심화되는 경향이였다(Fig. 4). 즉 6시간 후 조사에서 각 모서리와 투하지점간의 농도비율은 7.0×7.0, 3.3×3.3, 1.0×1.0 m²의 면적에서 각각 1 : 3.9, 1 : 3.4, 1 : 4.8로 나타나 확산이 아직 종료되지 않았음을 알 수 있었다.

그러나 처리 24시간 후 각 모서리와 투하지점간에는 면적에 관계없이 균일하게 분포되어 표준농도 수준으로 유지되었다. 이는 본 실험조건에서 처리 24시간 후에 halosulfuron-methyl은 가장 균일하게 확산성이 유지됨을 알 수 있었으며 이후 모든 실험의 시료채취 시간을 24시간으로 고정하였다. 또한 처리 48시간 후에도 각 모서리와 투하지점간에 면적에 관계없이 균일한 농도 분포를 보였으며 24시간 조사값에 비하여 농도는 크게 저하되지 않았는데 이는 실험조건이 물만 있는 상태이므로 다른 요인에 의한 분해가 진행되지 않아서 생긴 것으로 추정되었다.

한편 pyriminobac-methyl의 경우 담수심 5 cm 에서 유효성분의 소실이나 유실이 없이 균일하게 분포되었다고 가정하면 0.06 ppm 이 되는데 처리 6시간 후에 투하지점의 농도는 7.0×7.0, 3.3×3.3, 1.0×1.0 m²의 면적에서 각각 0.195, 0.2, 0.207 ppm 으로 비교적 균일하였으며 표준농도의 3.3배 수준으로 나타나 투하지

점의 초기 농도집적이 많은 것을 알 수 있었는데 이러한 경향은 면적의 크기와는 관련이 없었다(Fig. 5). 또한 6시간 후 조사값에서 각 모서리와 투하지점간의 농도비율은 7.0×7.0, 3.3×3.3, 1.0×1.0 m²의 면적에서 각각 1 : 4.2, 1 : 3.6, 1 : 3.6로 나타나 확산이 아직 종료되지 않았음을 알 수 있었으나 면적간에 그 비율은 halosulfuron-methyl보다는 편차가 크지 않았다.

그러나 처리 24시간 후 각 모서리와 투하지점간에는 면적에 관계없이 균일하게 분포되어 7.0×7.0, 1.0×1.0 m²의 면적에서는 표준농도보다 다소 높게 나타났고 3.3×3.3 m²의 면적에서는 표준농도와 비슷한 수준으로 유지되었다. 또한 처리 48시간 후에도 각 모서리와 투하지점간에 면적에 관계없이 균일한 농도 분포를 보였으며 24시간 후의 농도보다는 약간 저하된 경향이였다.

이러한 결과로부터 본 발포성 정제는 면적의 크기에 관계없이 24시간 후에는 농약의 유효성분들이 균일하게 확산되어 농도가 같아짐을 알 수 있었다.

(2) 바람에 의한 확산성

Halosulfuron-methyl + pyriminobac-methyl조합의 발포성 정제를 공시하여 바람에 의한 확산성을 알아보고자 식물체가 없는 담수상태에서 시험을 수행하였다. 한쪽면에서 바람을 5 m sec⁻¹ 조건으로 부여하여 투하지점과 각 모서리의 농도를 상호 비교한 결과, halosulfuron-methyl과 pyriminobac-methyl의 확산성은 처리 후 시간대별로 같은 경향을 보여 하나의 그래프로 표시하였다. 바람방향의 2개 지점 모서리(중앙으로

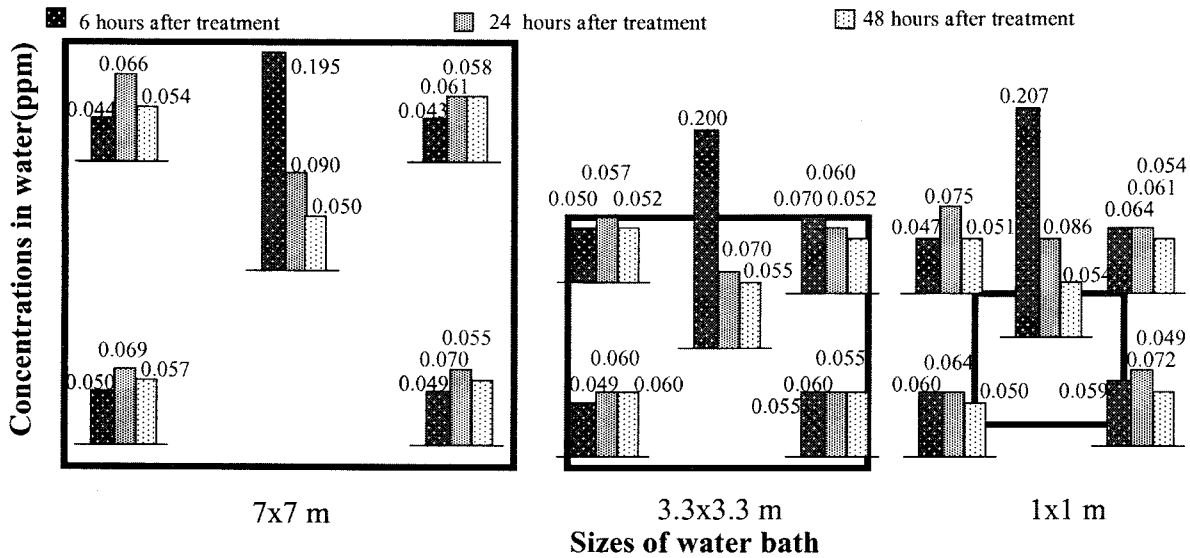


Fig. 5. Distribution pattern of pyriminobac-methyl concentration in water treated with bubbling tablet formulation of halosulfuron-methyl and pyriminobac-methyl in different sizes of the water bath.

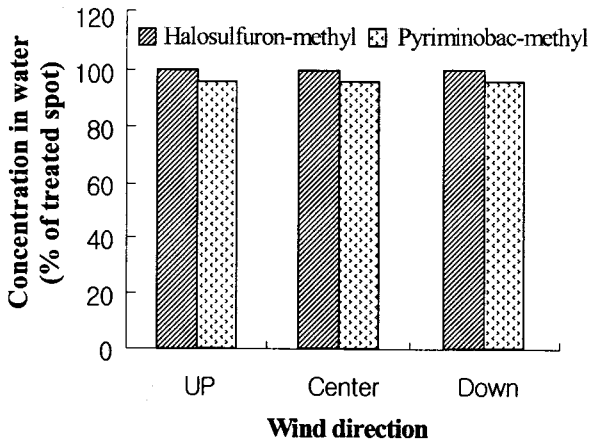


Fig. 6. Effect of wind direction at velocity of 5m sec⁻¹ on concentration in water treated with the bubbling tablet formulation of halosulfuron-methyl and pyriminobac-methyl 24 hour after application.

부터 2.4 m)의 농도 평균값과 바람 반대방향의 2개 지점 모서리의 농도 평균값은 같았다(Fig. 6).

따라서 본 실험에서는 발포성 정제 처리 후 12시간 후에 각 모서리의 농도와 투하지점의 농도가 균일하게 되는 것으로 나타나 앞에서 수행한 포장면적별 확산성과 같은 결과를 보였는데 바람이 없는 경우보다는 바람의 영향으로 인하여 좁은 실험구 면적 내에서 물이 순환 되어 투하지점의 유효성분이 빠르게 확산되었을 것으로 보인다(Fig. 7).

(3) 수온에 따른 확산성

Halosulfuron-methyl + pyriminobac-methyl 조합의 발포

성정제를 공시하여 수중 온도에 따른 확산성의 차이

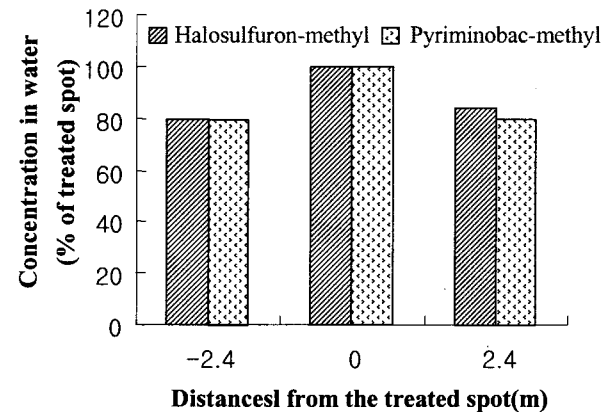


Fig. 7. Distribution pattern of halosulfuron-methyl and pyriminobac-methyl concentration in water treated with the bubbling table formulation in water bath(3.3 m²) floating rice straw.

를 알아 본 결과, halosulfuron-methyl과 pyriminobac-methyl의 확산성이 같은 경향을 보였으며 24시간 후에 수중온도에 따라 각 모서리(처리지점으로부터 2.4 m)와 투하지점의 농도는 큰 차이를 보였다(Fig. 8).

즉 동일한 온도에서 모서리의 각 지점간에는 농도의 차이가 없었으나 수온이 5, 15, 20, 30°C로 변화됨에 따라 각 모서리의 농도는 투하지점의 각각 20, 48, 85, 97%의 수준으로 나타나 확산성은 수온에 크게 영향을 받는 것으로 생각된다. 이러한 경향으로 미루어 볼 때 실제 포장에서 본 정제의 확산성을 크게 좌우하는 요인은 수온일 것으로 판단되었다.

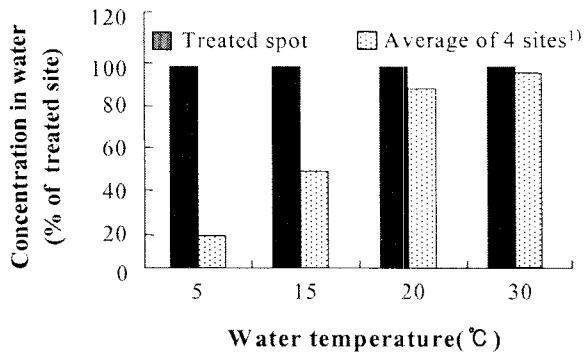


Fig. 8. Effect of water temperatures on average diffusion of concentration treated with the bubbling tablet formulation of halosulfuron-methyl and pyriminobac-methyl.

¹⁾Four sites were 2.4m distance above, below, right and left from the treated spots.

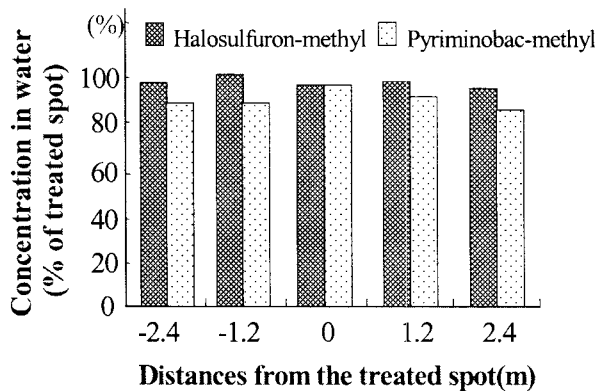


Fig. 9. Distribution of concentration in water treated with halosulfuron-methyl and pyriminobac-methyl at 4 times higher rate 24 hours after application.

(4) 근접처리시 확산성

Halosulfuron-methyl + pyriminobac-methyl 조합의 발포성정제를 공시하여 해당면적 표준살포량의 4배 농도로 중앙지점의 주변에 처리된 상태에서 확산성의 차이를 상호 비교한 결과, halosulfuron-methyl 및 pyriminobac-methyl 모두 처리 24시간 후에 각 모서리(처리지점으로부터 1.2, 2.4 m)와 투하지점과 모서리의 중간지점의 농도는 투하지점 중앙부와 동일한 수준으로 양호한 확산성을 보여 주었다(Fig. 9). 이러한 경향으로 미루어 볼 때 포장에서 본 발포성정제를 한 지점에 겹치도록 투하지 않는 한 확산성에는 큰 문제가 없음을 알 수 있었다.

따라서 실제 사용시 일정한 간격을 유지하여 정제를 투하하는 것이 중요하겠지만 정확도가 좀 떨어져도 확산성이 충분히 확보되므로 약효 저하의 우려는 없을 것으로 예측된다.

감사의 글

본 연구는 농림부 농림기술연구 개발과제 “생력적 투척형 점보제의 개발” 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

인용문헌

Kangetsu, H., S. Shimono and T. Asano (1995) Effects of floating carrier on diffusion and herbicidal efficacy in throw-in type formulation of naproanilide. Weed Res. 40(2):80~86.

高橋巖, 關口幹夫 (1992) 水面浮上性粒狀製劑技術の開発. 植物防疫 46(1):37~40.

高橋宏和 (1998) ジャンボ劑試驗面積に関する検討. 植調 32(9):297~302.

近内誠登 (1991) 除草劑の劑型. 植調 21(4):2~10.

吉澤長人, 小澤啓男, 則武晃二, 竹下孝史, 鴨居道明 (1998) 水稻除草劑の投げ込み方式(ジャンボ劑)による省力化施用技術の開発. 雜草研究 43:181~185.

渡部忠一 (1997) 除草劑の製劑技術と動向. 植物の化學調節 32(2):207~217.

生江洋一 (1994) 水田除草劑製劑の變遷と“1キロ粒劑”の意義. 雜草研究 39(4):275~288.

生江洋一 (1999) 環境負荷低減に向けた農藥の試用技術. 今月の農藥 10:24~28.

小浦誠吾, 小笠原致道, 上田成次, 近藤裕美, 谷口惠美子, 鴨居道明, 田中十城, 則武光二, 片岡孝義 (1994) ACN發泡性大型錠劑の水中擴散性. 雜草研究 39(2):91~95.

小浦誠吾, 小笠原致道, 上田成次, 近藤裕美, 谷口惠美子, 鴨居道明, 田中十城, 則武晃二, 片岡孝義 (1994) ACN發泡性大型錠劑の水中擴散性. 雜草研究 39(2):96~101.

小川雅男, 川端郁子, 田上學, 大坪敏朗, 吉田虎, 大臨裕陸, 辻孝三 (1993) 水稻用除草劑の省力施用をめざした水中發泡性製劑に関する研究, 第3報. 日本農藥學會 第18回大會講演 要旨集. p.139.

鴨居道明 (1995) 水陶用除草劑の新しい劑型と處理方法について(特にジャンボ劑を中心とした新しい劑型と撒布方法について). 第15回農藥製劑試用法研究會講演要旨 pp.1~7.

一前直正, 米山弘一, 木下強, 近内誠登, 竹松哲夫(1990) 數種除草劑のフロアブル劑, 水和劑, 粒劑によるタイ

- ヌビエ殺草効果の比較. 雑草研究 Vol. 35(3):268~272.
- 一前宣正, 倉持仁志, 近内誠登, 印男春記, 大淵悟 (1995) どらいフロアブル劑, 高濃度乳劑, 사스 포엠라 시온劑および錠劑の水口處理による水田除草法. 雑草研究 Vol. 40(1):47~49.
- 佃和明, 村上充幸, 森中秀夫, 續木建治, 一前宣正, 近内誠登, 竹松哲夫 (1994) 피리부치칼부풀아블粒劑의除草效果と藥害及ぼす變動要因. 雑草研究 Vol. 39(1):19~26.
- 竹松哲夫 (1986) 農耕地雜草とその化學的制御. 韓雜草誌 Vol. 6(1):3~16.
- 竹内安智 (1999) 環境保全型雜草制御技術の構築と關東地方における雜草科學的發展方向. 關東雜草研究會報 第 10号:1~4.
- 倉持仁志, 米山弘一 (1995) 除草劑開發の經緯と展望. 植物の化學調節 Vol. 30(2):175~184.
- 川端郁子, 小川雅男, 吉田虎, 大坪敏朗, 辻孝三, 大臨裕陸 (1993) 水稻用 除草劑の省力施用をめざした水中發泡性製劑に關する研究, 第4報. 日本農藥學會第18回大會講演 要旨集. pp. 140.
- 平瀬寒月, 江田貞文, 下野聖一, 西田誠, 殘野保 (1994) Chlornitrofen發泡性大型 錠劑の水中擴散性と除草效果. 雑草研究 Vol. 39(2):120~124.
- 농약공업협회 (2000) 농약사용지침서
- 농업과학기술원, 농약공업협회 (2000) 농약품목등록시험담당자 교육교재
- 장성식 (1996) 수면부상성 제형으로 개발한 Capropanid의 벼도열병 방제효과 및 논에서의 주성분 이동. 경상대학교 대학원 박사학위 논문.
- 최상연, 정봉진, 채제천 (1998) Molinate와 Simetryn 및 Imazosulfuron 수면부상성 입제의 사용효과. 한잡초지 18(4):341~347.

Effects of Diffusibility of Bubbling Tablet Herbicide Formulations for Paddy Rice

Man Ho Kim*, Kwang Rok Ryang, Chang Hyeuk Lee, Jae Weon Shim, Kyung Hyun Kim, Cheol Su Yoon, Yong Man You¹ and Jong Yeong Pyon¹(Kyung Nong Co., Kyungju 780-110, Korea, ¹Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea)

Abstract : A series of studies involving formulation processes, bubbling activity test, diffusibility test and biological efficacy test was undertaken to develop Jumbo herbicide formulations in paddy rice field. Gas evolution speed from the tablets prepared by different organic acids was in the order of oxalic acid, malonic acid, citric acid, and tartaric acid. The total volume of evolved gas from the tablet and diffusibility of the active ingredient in the submerged water were increased with increase of water temperature; the volume from 1 g of tablet at 10, 15, 25 and 30°C for 5 minutes after immersion into water was 20, 25, 28, 45, 57 mL, respectively. The concentration of halosulfuron-methyl and pyriminobac-methyl in submerged water at 5, 15, 20 and 30°C at the 2.4 m distance from the applied spot of the tablet was 20, 48, 85, and 97% of the concentration of treated spot, respectively. The evolved gas volume from the tablets was not affected by pH of submerged water. The concentration of halosulfuron-methyl in different sizes of submerged water within 24 hours after treatment of the tablet was maintained 0.16 ppm, which is ideal concentration at standard dosage regardless of the submerged water area. The concentration of pyriminobac-methyl was also uniformly dispersed in the water within 24 hours after applying it into the submerged water. The wind velocity of 5 m sec⁻¹ on concentration distribution of halosulfuron-methyl and pyriminobac-methyl in the submerged water 24 hours after treatment was not influenced; an equal concentration in the up the wind and down the wind from the applied spot was maintained. Spot treatments of one tablet formulations(5 g) including 4 times higher dosage at 4 different spots resulted in even concentration distribution of active ingredient in the water 24 hours after applying it into the submerged water.

Key words : diffusibility efficacy, Jumbo formulation, bubbling activity test; phytotoxicity.

*Corresponding author (Fax : +82-54-776-0139, E-mail : csyoun@knco.co.kr)