

농약살포액의 이화학적 특성과 생물활성 변화

진용덕* · 이상범¹ · 이상계¹ · 오병렬

농업과학기술원 유해물질과, ¹농촌진흥청 연구개발국

요약 : 환경오염을 최소화하고 병해충 방제효과를 증진시킬 수 있는 희석제농약의 적정사용기술을 확립하기 위하여, 희석용수의 수질이 살포액의 물리성과 약효에 미치는 영향 등을 검토한 결과, 국내 6대강의 하천수와 52지점의 지하수에 대한 경도는 5~324(평균 90) ppm, 전기전도도는 0.038~1.078(평균 0.265) dS/m의 범위로 전반적으로 농약의 희석용수로 양호한 수준이었다. 농약살포액의 pH는 주로 희석용수의 pH 변화에 좌우되었으며, 표면장력은 시간이 지날수록 낮아져 부착면에서는 유리할 것으로 판단되었다. 희석제농약의 유화성, 현수성 등의 물리성은 용수의 경도, 염농도의 영향을 받는 것으로 나타났으며, 농약주성분의 경시적 분해율도 조제 3일 후 대부분 5% 이내로 안정하였다. 유제와 수화제 농약의 혼용순서에 의한 살포액의 물리성은 수화시간을 제외한 모든 면에서 동일하였으며, 단지 수화제(WP>WG>SC)>유제>액제 순으로 희석하는 것이 살포액의 조제작업 측면에서 보다 용이하였다. 조제 3일 후 농약살포액의 각각의 적용병해충에 대한 방제효과는 조제 당일에 비해 95% 이상의 높은 방제효과를 유지하였다. (2005년 11월 14일 접수, 2005년 12월 20일 수리)

색인어 : 농약물리성, 농약살포액, 희석제농약.

서 론

농작물의 수량증대와 품질향상 등을 위하여 작물의 재배 또는 저장기간 중 농약의 사용은 불가피한 선택이다. 그러나 농촌일손 부족 및 중독우려 등으로 인하여 농약살포는 농업인이 가장 기피하는 농작업으로 인식되어 왔으며, 이에 따라 농약은 입제 등 살포작업이 비교적 간편한 농약의 사용량이 매년 늘고 있으나, 아직도 많은 농가에서 값싸며 효과가 빠르고 확실한 희석제위주의 농약을 사용하고 있다(농약연보 2004).

그러나 농약제제 및 약효·약해에 관한 연구에 비해 농약살포액의 이화학적 특성에 대한 연구는 전세계적으로 전무한 실정으로 농약살포액의 조제 및 합리적인 사용면에서 농업인이 농업현장에서 직면하는 문제점을 해결하는데 소홀히 해온 것도 사실이다. 실제 농가에서 살포하고 남은 농약희석액이나, 조제하고 난 후 비가 온다거나, 다른 이유로 곧바로 살포하지 못하고 하루 이틀이 지난 경우, 조제액을 폐기함으로써 자원낭비는 물론, 농업환경오염을 가중시켜 왔으며 이것의 재사용 가능여부에 관한 민원도 끊이지 않고 있다.

농약의 혼용살포는 방제효율 및 살포 노력절감의 이점 때문에 작물의 기본방제력 측면에서도 권장된 사항이기도 하지만 농업인의 입장에서는 관행이고 일상화된 일로 여기고 있는 실정이다. 하지만 국내 뿐만 아니라 일본에서도 한 때 유제 및 수화제의 혼용순서에 대한 엇갈린 의견으로 인하여 논란이 있었으며 실제적으로 농약공업협회의 농약안전사용지침서상에 거론되면서 많은 민원을 야기하기도 했다.

본 연구는 이러한 농약살포액 조제의 희석용수로 사용하는 하천수나 지하수의 수질 평가에서부터 조제 후 경과시간별 주성분 함량 및 물리성 변화, 제형별 혼용순서에 따른 농약희석액의 이화학적 변화, 그리고 몇가지 농약살포액의 조제 후 경과시간별 병해충 방제효과 등을 조사분석하여 희석제농약의 적정사용 방법을 검토하였다.

재료 및 방법

시험농약 및 희석용수

시험에 사용한 농약은 현재 농가에서 사용량이 많은 약제위주로 트리졸수화제 등 유제, 수화제, 액제 등 희석제 농약 27종을 선정하였으며, 시판 농약을 구입하여 사용하였다.

*연락저자

회석용수는 물리성 검정의 기본이 되는 CIPAC MT 18(CIPAC Handbook Vol. F, 1994) 따라 제조한 standard water A, C, D와 국내 농약공정분석방법 (농업과학기술원, 2004)에서 주로 사용하는 3도 경도수를 검정 항목에 맞게 선택적으로 사용하였으며, 특정 경도수가 요구되지 않는 시험에는 농업과학기술원 농산물안전성부 지하수를 이용하였다.

국내 주요 하천수 및 지하수(관정수)의 농약 회석용수로서의 적합성 평가

한강 등 국내 6대 하천수와 전국 52개 지점의 지하수에 대한 경도와 전기 전도도(EC) 등을 갈수기와 만수기로 구분하여 측정하였다. 또한 수질 조건이 좋지 않은 간척지의 농업용수를 회석용수로 사용하는 것을 고려하여 부안 개화도 간척지 등 국내 5대 간척지의 23개 지점의 농업용수에 대한 경도 및 염농도를 조사하였다.

하천수 및 지하수의 수질분석은 수질오염공정시험방법(환경부, 2000)에 의거하여 경도 측정은 EDTA법을 이용하였으며, 전기전도도는 전기전도도 측정기(ORION 162A)를 이용하여 측정하였다.

농약살포용 회석액의 pH와 표면장력의 경시적 변화

시험농약의 살포용 회석액은 각 품목별 적용작물에 대한 최소 회석배수로 조제하였다. 회석액의 pH는 산도측정기(ORION 420A)를 이용하여 살포액 조제 0.5, 6, 12시간, 1, 2, 3, 5, 7일 후까지 경시적으로 측정하였다. 표면장력은 살포액을 조제하고 30분 후(조제 직후), 1, 2, 3, 4, 5일차까지 경시적으로 표면장력의 변화를 DuNouy 장력계(ITHO SEISAKUSHO LTD., Japan)의 Ring method를 이용하여 측정하였다.

수화제농약의 수화성과 현수성 측정

시험약제중 수화제에 대한 수화성 측정은 CIPAC MT 53(CIPAC Handbook Vol. F, 1994)에 따라 250 mL 비이커에 standard water D(342 ppm) 및 3도 경도수(54 ppm)를 각각 100 mL씩 넣고, 수화제 5 g을 beaker 테두리 위치에서 일시에 물 표면에 가함과 동시에 stop watch로 농약이 물속으로 완전히 수화될 때까지의 시간(수화시간)을 측정하였다. 같은 방법으로 염농도별 수화성 측정도 병행하여 수행하였다.

수화제 농약의 현수성은 CIPAC MT 15(CIPAC Handbook Vol. F, 1994)에 따라 회석용수의 경도별 및 염농도별로 측정하였다.

유제농약의 유화성 및 유화안정성

유제농약에 대한 유화성과 유화안정성 평가는 CIPAC MT 36(CIPAC Handbook Vol. F, 1994)의 방법에 따라 각 약제별 4개의 100 mL measuring cylinder에 30℃의 standard water A(20 ppm)와 C(500 ppm)로 각각 2개씩 95 mL 표선에 맞춘 후 유제농약 5 mL(30℃)를 조심스럽게 물 표면에 가한 다음 즉시 마개를 하고 cylinder를 1회 2초 간격으로 1회 180° 도립하여 정치시킨 후 경과시간별로 CIPAC 기준에 따라 조사하였다.

농약주성분의 경시적 안정성 및 분해성

표준회석배수로 살포액을 조제한 후 자연광 및 실내에 방치하면서 0.5, 6, 12, 24, 48, 72시간 후 약제별로 각각 10 mL씩 취하여 약제별 회수율 시험 결과에 따라 동량의 dichloromethane이나 n-hexane 등으로 2~3회 추출·농축한 후 GLC/FID 및 HPLC로 그 유효성분을 정량분석하였다.

유제와 수화제의 혼용순서에 따른 농약살포액의 안정성

유제와 수화제의 혼용순서에 따른 물리성의 차이를 알아보기 위하여 tricyclazole WP+diazinon EC 등 혼용순서를 달리한 벼농사 및 원예용 농약 22조합에 대하여 표준농도의 회석액을 조제한 후 각각의 물리성 조사방법에 따라 살포액의 현수성과 유화성 등 물리화학성의 변화 및 유·수화안정성을 CIPAC method와 농업과학기술원의 공정분석방법을 기초로 하여 조사하였다.

농약살포액의 경시적 생물효과 검정

비펜스린 수화제 등 10약제에 대하여 표준회석배수의 농약살포액을 조제한 후 살충제는 목화진딧물과 점박이용애를 대상으로 dipping법으로, 살균제는 도열병 등 4 병해를 대상으로 PDA(Potato Dextrose Agar, Difco) 배지를 이용한 저지원법으로 생물검정을 실시하였다.

결과 및 고찰

국내 주요 농업용수원에 대한 농약 회석용수로서의 적합성 평가

국내 하천수 및 지하수의 농약의 회석용수로서 적합성 여부를 판단하기 위하여 한강 등 국내 6대 하천

Table 1. Hardness and electric conductivity of major river water in 1998

Name of river	Total hardness (CaCO ₃ mg/L)		Electric conductivity (dS/m)	
	Dry season (April)	Rainy season (August)	Dry season (April)	Rainy season (August)
Hangang	56	50	0.267	0.239
Keumgang	48	39	0.174	0.140
Mankyunggang	54	37	0.206	0.158
Youngsangang	51	44	0.190	0.126
Nakdonggang	65	51	0.172	0.143
Sumjingang	50	26	0.174	0.120

Table 2. Water hardness and electric conductivity of the ground water collected from several regions in 1999

Region	No. of samples	Total hardness(CaCO ₃ mg/L)		Electric conductivity (dS/m)
		May	September	
Kyunggi	10	5~153	5~157	0.038~0.430
Kangwon	17	13~206	10~210	0.056~0.435
Chungbuk	6	56~324 ^{a)}	56~305	0.055~1.078 ^{a)}
Chungnam	4	43~173	45~230	0.157~0.462
Jeonbuk	8	20~223	22~221	0.180~0.646
Jeonnam	7	45~226	55~231	0.100~0.978

^{a)}This spot is in Gapyungri around Hyundai Cement Company in Danyang.

수 및 전국 52개 지점의 지하수(관정수)에 대한 경도 및 전기전도도를 측정 한 결과는 Table 1 및 2와 같으며, 국내 주요 간척지의 벼 이앙이 끝난 6월초 담수된 물의 경도 및 염농도를 조사한 결과는 Table 3과 같다.

국내 주요 상수원이자 농업용수인 하천수의 경도는 Table 1에서 보는 바와 같이 6대강 모두 65 ppm 미만으로 수돗물의 평균 경도인 60~70 ppm과 비슷한 수준이었으며, 갈수기인 4월 보다 만수기에 해당하는 8월의 경도가 13 ppm 정도 낮았는데 이는 水量 증가에 의한 희석효과인 것으로 보인다.

지하수의 경우는 평균 경도가 95 ppm으로 전국적으로 5~324 ppm의 분포도를 보여 지역에 따라 상당한 차이를 보였으며 특히 충북의 단양과 제천지역, 강원 영월지역의 석회암지대 지하수의 경도와 전기전도도가 높았다. 이 중 단양의 시멘트공장 주변마을 지하수의 경도와 전기전도도값이 각각 324 ppm과 1.078 dS/m로 환경부 음용수 기준(300 ppm)를 초과하여 음용수로는 부적합한 수준이었다. 석회암지대가 아닌 전남, 전북의 평균 경도값도 다소 높았는데 이것은 채취지점이 대부분 해안선과 인접하여 바닷물의 영향을 받는 것으로 추정된다. 강원 북부지역과 경기도 지역은 대체적으로 50 ppm미만의 낮은 경도를 보였다.

국내 주요 간척지 담수의 경도는 Table 3에서 보는 바와 같이 30~293 ppm, 염농도는 0.01~0.17%로 부

안 계화도 간척지와 같이 건설된 지 오래된 곳은 그동안의 제염효과로 인해 각각 114 ppm과 0.08% 이내로 낮은 편이었고, 서산 간척지와 같이 역사가 짧은 곳은 평균 290 ppm과 0.17%로 비교적 높았다.

현재 우리나라에서의 농업용수의 수질기준 14항목 중 전기전도도에 대한 기준이 없으나, USDA Salinity Staff(USDA, 1953)에서는 농업용수를 평가하기 위한 가장 중요한 척도로 제시한 기준으로 전기전도도 농도가 0.25 dS/m이하의 관개수는 어떠한 작물에서도 염해를 일으키지 않는 양질의 관개수라 했고, 또한 0.25 dS/m 이상 0.75 dS/m 이하는 대부분의 작물에서 사용할 수 있는 관개수 수준이라고 했다. 또한 FAO의 농업용수 수질해석을 위한 지도기준에 의하면 전기전도도가 0.7 dS/m이하에서는 농작물의 피해가 전혀 나타나지 않고, 0.7~3.0 dS/m에서는 피해가 약하게 나타나며 그 이상에서는 피해가 심하게 나타나는 것으로 보고하였다(FAO, 1994). 이러한 각기관의 해석으로 미루어 보면 우리나라의 하천수 및 지하수의 수질은 전기전도도 측면에서는 매우 양호한 편이었으며, 간척지의 전기전도도도 건기 때임을 감안하면 벼 농사용 일반 농업용수로는 물론, 농약의 희석용수로서도 우려할 수준은 아니었다.

농약살포조제액의 pH와 표면장력의 경시적 변화

농약 살포액 조제 후 경과시간에 따른 pH와 표면

Table 3. Hardness and salt concentration of the surface water in major reclaimed land in June, 1999

Reclaimed land	No. of samples	Total hardness (CaCO ₃ mg/L)	Salt concentration	
			dS/m	%
Muan Cheonggae	3	71~108	0.439~0.779	0.03~0.05
Buan Gaehwado	9	30~114	0.211~1.233	0.01~0.08
Hongseong Kwangri	3	137~186	0.545~1.088	0.04~0.07
Hongseong Oduri	4	171~256	0.768~1.812	0.05~0.12
Seosan Hyundai Farm	4	288~293	2.590~2.650	0.17

장력의 변화를 알아보기 위해, acephate WP 등 수화제 13종, diazinon EC 등 유제 10종, glyphosate SL 등 액제농약 3종과 2종 혼용조합 2종에 대해 시험한 결과, 살포액의 경시적 pH 변화는 혼용여부에 관계없이 주로 희석용수의 pH 변화에 좌우되었으며 희석 3~5 일차까지 0.81~1.69 정도 점차 높아졌으나 그 이후로는 거의 변화가 없었다. Glyphosate 액제(SL)의 경우 pH가 5.7내외로 거의 변화가 없었는데 이는 원제인 glyphosate의 isopropylamine 염의 부성분으로 함유되어 있는 염산성분이 물을 용제로 사용하는 액제 제형에서 주성분의 가수분해에 안정한 산도 중 하나로 알려진 pH 6 내외로 유지하도록 산도조절제 역할을 하기 때문인 것으로 생각된다(The Pesticide Manual, 2003).

표면장력은 모든 시험약제에서 시간이 지남에 따라 조제직후보다 다소 낮아지는 경향으로, 조제 5일 후 표면장력이 0.3~4.0 정도 낮아졌는데, 이러한 결과는 Butler Ellis 등(2001)의 시험결과와 일치하였으며, 낮아지는 정도의 크기는 액제<수화제<유제 순이었다. 이는 농약이 물에 친화되는 속도의 차이에서 비롯되는 것으로 추정된다. 표면장력은 살포농약의 습전성과 높은 상관관계가 있는 만큼 경시적으로 표면장력

이 낮아진다는 것은 살포농약의 대상작물 및 잡초의 잎 표면에서의 습전성을 좋게 한다는 긍정적인 의미도 있다.

희석용수의 경도 및 염농도에 따른 수화제의 수화성과 현수성

시험약제 중 수화제에 대한 희석용수의 경도별(54, 342 ppm) 수화성은 약제간의 차이는 있었으나 희석용수의 경도와는 상관관계가 없었으며, 수화시간이 4.98~28.85 sec/5g으로 시험농약 모두 양호하였다. 염농도별 수화성은 Table 4에서 보는 바와 같이 염농도 1.0%이내에서는 약제간의 차이는 있었을 뿐 수화시간이 30초 이내로 전반적으로 양호하였다. 이러한 결과로 미루어 국내 하천수 및 지하수를 농약의 희석용수로 사용할 경우 수화제의 수화성에 큰 영향을 주지 않을 것으로 판단된다.

희석용수의 경도별, 염농도별 수화제 농약의 현수성은 Table 5와 같다.

희석용수의 경도별 수화제의 현수성은 Std. water A 사용시 62.6~93.2%의 현수율로 국내 유통 수화제의 현수율인 60~85%수준과 거의 비슷하였으나, 경도가

Table 4. Wettability of WP formulations in diluent water with different salt concentrations

Pesticide	Wettability in different salt concentration (sec/5g)				
	0	0.1	0.5	1.0 %	Saturated sol ^{a)}
Acephate	7.5	9.2	8.6	7.4	7.8
Azocyclotin	11.5	10.7	17.0	10.6	37.8
Bifenthrin	12.7	15.3	10.4	14.2	12.2
Chlorothalonil	7.8	8.8	9.9	9.2	65.3
Dichlofluanid	5.3	6.1	6.3	10.3	6.6
Furathiocarb	9.7	12.6	14.3	14.9	22.9
Hexythiazox	7.2	7.7	9.8	14.3	14.8
Imidacloprid	20.7	25.1	26.1	28.2	>24hrs
Myclobutanil	26.1	30.2	25.5	34.1	101.4
Napropamide	15.4	17.6	20.4	12.0	9.1
Pencycuron	30.5	34.3	37.3	33.7	179.5
Procymidone	15.7	25.9	17.1	20.2	17.4
Tricyclazole	22.8	20.1	18.3	10.7	22.9

^{a)}Uniformities after stirring of the solutions saturated with salt were very bad.

Table 5. Suspensibility of WP formulations in diluent water of different hardness and salt concentrations

Pesticide	Suspensibility in different hardness water (%)		Suspensibility in different salt water (%)		
	Std. Water A	Std. Water C	0	0.5	1.0%
Acephate	82.3	77.6	81.9	78.5	78.3
Azocyclotin	70.8	69.5	70.7	70.4	69.6
Bifenthrin	62.6	58.1	63.8	62.6	61.9
Chlorothaonil	81.0	80.7	82.5	82.3	81.7
Dichlofluanid	76.8	71.0	76.2	59.1	56.9
Furathiocarb	80.8	12.5	79.5	14.8	8.3
Hexythiazox	87.9	87.5	87.8	87.0	86.1
Imidacloprid	62.5	26.6	65.2	24.2	22.2
Myclobutanil	77.9	76.9	77.2	75.0	74.7
Napropamide	74.0	73.2	74.0	73.5	72.2
Pencycuron	82.0	27.0	80.7	62.2	43.9
Procymidone	82.5	79.8	82.0	81.8	80.7
Tricyclazole	93.2	88.4	93.2	93.2	90.6

Table 6. Emulsion stability^{a)} of EC formulations in Standard water A^{b)}

Pesticide	Emulsion stability with time(hr) after preparation				
	Initial emulsification	0.5	2	24	Final
Butachlor	Excellent	Excellent	Excellent	Excellent	Excellent
Diazinon	"	"	"	"	"
Dichlorvos	"	"	"	Unacceptable ^{c)}	"
Fenarimol	"	"	"	Excellent	"
Fenobcarb	"	"	"	"	"
Furathiocarb	"	"	"	"	"
Metolachlor	"	"	"	"	"
Phenthoate	"	"	"	"	"
Iprobenfos	"	"	"	"	"
Isoprothiolane	"	"	"	"	"
Tebuconazole	"	"	"	"	"

^{a)}CIPAC MT 36 · 1 · 1 : standard water 95 mL + EC pesticide 5 mL.

^{b)}Standard water were prepared according to CIPAC MT 18.

^{c)}This formed bottom cream layer of 4 mL.

500ppm인 Std. water C 로 희석시에는 전체적으로 현수율이 저하되는 경향이였으며, 이는 염농도가 높아질수록 같은 경향으로 특히 imidacloprid, pencycuron, furathiocarb WP에서 현저히 떨어져 약제간의 차이가 뚜렷하였다. 이러한 결과는 약제에 따라 희석용수의 수질이 달라야 한다는 것을 의미하지만 우리의 농업 현장에서는 현실적으로 불가능한 일이므로 농약의 희석용수로서 가급적 지하수보다는 오염되지 않은 하천수를 사용하는 것이 바람직하다고 본다.

유제농약의 유화성 및 유화안정성

시험약제 중 유제농약의 희석용수의 경도별, 염농도별 유화안정성은 Table 6, 7, 및 8과 같다. 각 표에서 보는 바와 같이 경도 20 ppm인 standard water A에

서는 시험 농약 중 dichlorvos의 24시간 후 유화안정성만이 개선을 요하는 수준이었으나, 최종 유화안정성이 양호한 것으로 나타나 경도 20 ppm에서의 유화안정성은 모두 양호하였다.

경도 500 ppm인 Standard water C에서 유제농약의 유화안정성은 30분까지는 매우 양호(Excellent)하였으나 2시간과 24시간 후 안정성은 phenthoate와 fenarimol EC 외 다른 품목에서는 저하 현상이 뚜렷하였다. 이는 유제의 유화안정성은 희석용수의 경도에 따라 영향은 받는다는 것을 입증하는 것이지만, 최종 유화안정성이 상층에 각 2mL의 free oil층과 cream층이 형성된 furathiocarb EC만이 개선을 요하는 수준(Unacceptable)으로, 국내 하천수는 물론 지하수의 경도가 최고 300 ppm 수준임을 감안하면 전반적으로

Table 7. Emulsion stability of EC formulations in Standard water C

Pesticide	Emulsion stability with time(hr) after preparation				
	Initial emulsification	0.5	2	24	Final
Butachlor	Excellent	Excellent	2 mL bottom oil	5 mL bottom cream	Excellent
Diazinon	"	"	1 mL top oil	5 mL top oil, 1 mL top cream	"
Dichlorvos	"	"	2 mL bottom cream	4 mL bottom cream	"
Fenarimol	"	"	Excellent	Excellent	"
Fenobucarb	"	"	8 mL top cream	4 mL top oil, 3 mL top cream	"
Furathiocarb	"	3 mL top oil, 1 mL top cream	5 mL top oil, 1 mL top cream	5 mL top oil, 2 mL top cream	2 mL top oil, 2 mL top cream
Iprobenfos	"	Excellent	Excellent	2 mL top oil, 5 mL top cream	Excellent
Isoprothiolane	"	"	2 mL bottom oil	4 mL top oil, 1 mL top cream	"
Metolachlor	"	"	Excellent	5 mL top oil, 1 mL top cream	"
Phenthoate	"	"	"	Excellent	"
Tebuconazole	"	"	"	1.5 mL top oil	"

Table 8. Emulsion stability of EC formulations in diluent water with different salt concentrations

Pesticide	Salt conc. (%)	Emulsion stability of ECs with time(hr) after preparation				
		Initial emulsification	0.5	2	24	Final
Butachlor	0.1	Excellent	Excellent	Excellent	Excellent	Excellent
	0.5	"	"	"	"	"
	1.0	"	"	"	"	"
Diazinon	0.1	"	"	"	"	"
	0.5	"	"	"	"	"
	1.0	"	"	"	"	"
Dichlorvos	0.1	"	"	2 mL bottom cream	3 mL bottom cream	"
	0.5	"	"	2 mL bottom cream	3 mL bottom cream	"
	1.0	"	"	3 mL bottom cream	3 mL bottom cream	"
Fenarimol	0.1	"	"	Excellent	Excellent	"
	0.5	"	"	"	"	"
	1.0	"	"	"	"	"
Fenobucarb	0.1	"	"	"	"	"
	0.5	"	"	"	"	"
	1.0	"	"	"	"	"
Furathiocarb	0.1	"	"	"	"	"
	0.5	"	"	"	"	"
	1.0	"	"	"	"	"
Isoprothiolane	0.1	"	"	"	"	"
	0.5	"	"	"	"	"
	1.0	"	"	1 mL bottom cream	2 mL bottom cream	"
Iprobenfos	0.1	"	"	Excellent	Excellent	"
	0.5	"	"	"	"	"
	1.0	"	"	"	"	"
Metolachlor	0.1	"	"	"	"	"
	0.5	"	"	"	"	"
	1.0	"	"	"	"	"
Phenthoate	0.1	"	"	"	"	"
	0.5	"	"	"	"	"
	1.0	"	"	"	"	"
Tebuconazole	0.1	"	"	"	precipitation	Poor
	0.5	"	"	"	precipitation	Poor
	1.0	"	"	"	precipitation	Poor

국내 시판농약은 유화성 및 유화안정성 면에서 매우 양호한 편으로 희석용수에 의한 농약물리성의 저하 문제는 크지 않을 것으로 생각되었다.

Table 8에서 같이 희석용수의 염농도별 유제농약의 유화성과 유화안정성은 염농도가 높아질수록 다소 떨어지는 경향이였다.

농약희석액 중 유효성분의 경시적 안정성 및 분해성

농약살포액 조제 후 경과시간에 따른 농약주성분의 분해정도를 분석한 결과는 Table 9와 같다. 살포액 조제 후 시간이 지남에 따라 희석액에 침전이 형성되는 tebuconazole EC, fenarimol EC가 조제 후 3일차까지 14 ~18.4%의 분해율을 보였으나, 육안으로 뚜렷한 물리적 저하현상이 관찰되지 않은 나머지 약제에서는 약제의 혼용여부에 관계없이 5% 이내의 주성분 분해율을 보여 살포액 조제 후 3일이 경과하여도 살포액

의 물리성과 병해충 방제효과에는 영향이 없을 것으로 판단되었다.

Tebuconazole EC의 경우 조제 2~3일차에 침전이 생기는 것은 tebuconazole EC의 용제인 dimethyl formamide (HCON(CH₃)₂) 자체의 친수성기가 물과 혼합 시 서서히 물로 치환되면서 주성분의 용해력을 잃어버려 tebuconazole의 침전을 야기시키는 것으로 보인다. 이와 같이 조제 후 경과시간에 따른 농약주성분 분해율과 약효발현 등 기타 여러 가지 요인들을 고려하여 농약희석액은 일반적으로 조제 후 24시간 내에 살포하는 것이 바람직한 것으로 사료되었다.

농약살포액 조제 후 자연광 및 가수분해에 의한 유효성분의 분해정도를 분석한 결과는 Table 10과 같다. 살포액을 조제하여 5일후까지 자연광에 노출시켰을 때 주성분 분해율이 3% 내외로 미미하였다. 이러한 결과는 광분해나 가수분해가 일어나기 쉬운 물질일지라도 수중에서 2~3일간의 짧은 기간에는 큰 영향을

Table 9. Stability of the active ingredients in pesticide spray solutions with time after preparation

Pesticide	Formulation	Dilution ratio	Remained rate of a.i. in solutions with time(day) after preparation (%)			
			0	1	2	3
Acephate	WP	1,000	100.0	97.4	95.4	93.7
Bifenthrin		1,000	100.0	97.9	96.5	95.2
Dichlofluanid		500	100.0	99.8	99.3	98.7
Imidacloprid		2,000	100.0	99.2	99.0	98.8
Napropamide		400	100.0	98.6	98.4	98.13
Myclobutanil		1,000	100.0	98.8	98.3	98.3
Pencycuron		2,000	100.0	98.4	97.8	97.6
Procymidone		1,000	100.0	97.4	95.0	93.6
Tricyclazole		2,000	100.0	99.9	99.8	99.8
Butachlor	EC	330	100.0	99.5	99.4	99.2
Diazinon		1,000	100.0	99.7	99.5	99.1
Dichlorvos		1,000	100.0	99.2	99.1	98.9
Fenarimol ^{b)}		3,000	100.0	97.0	94.6	86.0
Fenobucarb		1,000	100.0	99.9	99.9	99.6
Furathiocarb		1,000	100.0	99.5	99.0	98.5
Iprobenfos		1,000	100.0	99.0	97.1	96.8
Isoprothiolane		1,000	100.0	99.6	99.1	98.5
Metolachlor		500	100.0	99.7	99.4	99.2
Phenthoate		1,000	100.0	97.9	94.7	93.1
Tebuconazole ^{b)}		2,000	100.0	89.9	84.2	81.6
"	"	"	(100.0)	(97.6) ^{a)}	(97.3)	(95.7)
Iprobenfos + Diazinon	EC	1,000	100.0	99.3	99.0	98.4
Tebuconazole + Bifenthrin	EC	2,000	100.0	99.8	99.2	96.0
	WP	1,000	100.0	98.4	97.9	96.3

^{a)}Values in parentheses are analytical ones of the whole sol'n including the precipitation.

^{b)}These formed the precipitations in pesticide spray solutions one day to two day after preparations.

Table 10. Remained rate of the active ingredients in pesticide spray solutions with time after preparation under the sunlight^{a)}

Pesticide	Photo-sensitivity	Dilution ratio	Remained rate of a.i. in spray solution with time(day) after preparation(%)				
			0	1	2	3	5
Butachlor EC	Stable	330	100	99.8 (99.9) ^{b)}	99.5 (99.9)	99.3 (99.8)	98.0 (99.2)
Fenobucarb EC	Stable	1,000	100	99.7 (100)	99.4 (99.9)	99.0 (99.6)	98.6 (99.1)
Tricyclazole WP	Stable	2,000	100	99.7 (100)	99.3 (100)	98.2 (99.9)	97.6 (99.8)
Dichlofluanid WP	Sensitive	500	100	99.6 (99.8)	99.4 (99.6)	98.9 (99.3)	98.3 (98.7)
Napropamide WP	Sensitive	400	100	99.6 (99.7)	99.1 (99.5)	98.8 (99.2)	97.8 (98.8)
Pencycuron WP	Sensitive	2,000	100	98.4 (99.5)	97.8 (99.1)	97.6 (98.5)	97.2 (98.1)

^{a)}The total sunshine duration was 32.4 hrs during the test period of 5 days.

^{b)}Values in parentheses are the results obtained from indoor tests.

Table 11. Suspensibility of the pesticide spray solutions mixed with different orders of EC and WP

Combination of pesticides ^{a)} and mixing order	Suspensibility (%)		
	Water hardness of 70 ppm	Standard water A	Standard water C
Acephate WP+Pyrazophos EC	81.1	82.3	77.6
Pyrazophos EC+Acephate WP	80.9	82.1	78.0
Bifenthrin WP+Fenarimol EC	61.1	62.6	58.1
Fenarimol EC+Bifenthrin WP	60.4	62.3	58.3
Chlorothalonil WP+Dichlorvos EC	77.8	81.0	80.7
Dichlorvos EC+Chlorothalonil WP	78.3	81.4	81.0
Hexythiazox WP+Fenarimol EC	86.6	87.9	87.5
Fenarimol EC+Hexythiazox WP	86.7	88.1	87.6
Pencycuron WP+Fenobucarb EC	80.9	82.0	27.0
Fenobucarb EC+Pencycuron WP	81.4	82.3	27.2
Tricyclazole WP+Diazinon EC	91.2	93.2	88.4
Diazinon EC+Tricyclazole WP	91.0	92.9	88.1

^{a)}Pesticides were diluted with standard spray concentration of the pesticide.

받지 않는다는 것을 의미한다.

유제와 수화제의 혼용순서에 따른 농약희석액의 안정성

Buprofezin · Fenobucarb WP+Isoprothiolane EC 등 벼 및 원예용 농약 22 혼용조합에 대하여, 유제와 수화제의 혼용순서를 달리하여 희석액을 조제한 후 희석 초기, 30분, 2시간, 24시간 후, 그리고 최종 유화안정성에 이르기까지 혼용순서에 따른 희석액의 유화성, 현수성, free oil량, froth량, cream량, 층분리 정도, 재유화성, 재현수성, 최종 유화안정성 등 수화제의 수화시간을 제외한 모든 면에서 동일하였으며, 유제와 수화제의 혼용순서에 의한 살포액의 물리화학적 저하현

상은 전혀 관찰되지 않았다. 유제와 수화제의 혼용순서에 따른 농약희석액의 현수성 변화를 측정된 결과는 Table 11과 같다.

제형별 혼용순서에 따른 수화제의 수화성

제형별 혼용순서에 따른 수화제의 수화성(수화시간)을 측정된 결과는 Table 12와 같다. 혼용순서에 따른 살포액 자체의 물리성 차이는 전혀 없었으나, 액제나 유제를 수화제보다 먼저 희석할 경우 수화제의 수화시간이 물에 희석할 때 보다 다소 늘어났는데 이것은 주로 1차 희석액 조제시에 발생한 froth에 의한 것으로 주로 유제, 액제 중에 함유되어 있는 계면활성제의 영향으로 판단된다. 이러한 시험결과로 미루어 농

Table 12. Wettability of the 2nd mixing pesticide formulations into pre-diluted pesticide solutions

Pre-diluted pesticide	Dilution ratio	Wetting time (sec/5g)		
		Pencycuron WP	Dichlofluanid WP	Thiamethoxam WG
Water hardness of 54ppm	1,000	21.61	14.34	<3
Cover SL	1,000	23.86	19.21	4.82
Diazinon EC	1,000	29.18	22.76	<3
Isoprothiolane EC	1,000	27.37	18.88	9.69
Kasugamycin SL	1,000	37.10	36.85	16.92
Pencycuron SC	2,000	23.31	29.41	<3

약살포액의 조제는 수화제(WP>WG>SC)>유제>액제 순으로 희석하는 것이 희석액의 조제작업 측면에서 보다 더 용이하다는 것이 입증되었으며, 이는 McCarty (1995, 2003) 등이 권장하는 농약의 일반적인 제형별 적정 혼용순서와 일치하였다.

농약살포액의 경시적 생물활성

몇가지 농약살포액 조제 후 경과시간별 목화진딧물 및 점박이응애에 대한 방제효과를 조사한 결과는

Table 13과 같다. 살포액을 조제하여 3일 후에 살포한 경우에도 목화진딧물에 대한 방제효과는 4약제 모두 97.7% 이상으로 매우 우수하였으며, 점박이응애에 대한 방제효과도 희석 후 바로 살포한 경우와 대비하여 다소 떨어지기는 하였으나, 96.5~97.9% 수준으로 비교적 높은 방제효과를 유지하였다.

살균제 살포액의 경과일수별 각 방제대상 병원균에 대한 저지효과는 Table 14와 같다. 도열병과 탄저병균에 대한 tricyclazole과 chlorothalonil의 저지효과는 조

Table 13. Efficacy of the pesticide spray solutions on cotton aphids and two-spotted spider mites with time after preparation

Target pest	Pesticide	Dilution ratio	Days after preparation	Survival rate (%)	Efficacy (%)
Cotton aphids	Acephate WP	1,000	0	0	100
			1	0	100
			3	0	100
			5	9.8	93.6
	Dichlorvos EC	1,000	0	0	100
			1	0	100
			3	0	100
			5	3.3	97.9
	Furathiocarb EC	1,000	0	0	100
			1	3.4	98.6
			3	6.6	97.7
			5	7.9	94.8
	Imidacloprid WP	2,000	0	18.3	98.5
			1	14.5	93.2
			3	1.8	99.4
			5	4.9	96.8
Untreated	-	0	1,185.1	-	
		1	239.5	-	
		3	288.5	-	
		5	153.3	-	
Two-spotted spider mites	Azocyclotin WP	2,000	0	18.8	77.4
			1	17.5	78.2
			3	23.7	74.7
			5	24.43	73.8
	Bifenthrin WP	1,000	0	11.8	85.8
			1	11.5	85.7
			3	21.3	77.2
			5	10.9	88.3
	Untreated	-	0	83.1	-
			1	80.4	-
			3	93.5	-
			5	93.2	-

Table 14. Inhibition effect^{a)} of the solutions treated on the target pathogens^{b)} with time after preparation of some fungicide solutions

Pesticide	Dilution ratio	Target disease		Diameter of the colony with time(day) treated after preparation (mm)				
				0	1	2	3	5
Tricyclazole WP	2,000	Rice blast	Treated	0	0	0	0	0
			Untreated	44.1	44.5	42.2	40.8	43.1
Pencycuron WP	2,000	Sheath blight	Treated	85.4	30.8	13.9	16.4	8.0
			Untreated	87.0	87.0	87.0	87.0	87.0
Procymidone WP	1,000	Gray mold	Treated	0	0	27.0	20.6	47.0
			Untreated	87.0	87.0	87.0	87.0	87.0
Chlorothalonil WP	700	Anthracnose	Treated	19.6	17.3	19.7	18.1	18.2
			Untreated	48.4	48.3	51.1	52.4	50.5

^{a)}These were investigated after incubation for 7 days at 25°C after inoculations of five replicates with respective pathogens. ^{b)}Pathogens : rice blast(*Piricularia oryzae*), sheath blight(*Rhizoctonia solani*), gray mold(*Botrytis cinerea*), anthracnose(*Collectotrichum gloeosporioides*).

제 5일 후까지 각각 100%와 50.5%로 조제 당일과 차이가 거의 없었다. 잣빛곰팡이균에 대한 procymidone의 균 저지효과는 조제 1일차까지 100%로 매우 우수하였으며, 2일차 이후로는 무치리의 균총직경이 시험 petri dish의 최대치에 이르러 저지효과를 계산할 수 없었다. 다만 잎집무늬마름병균에 대한 pencycuron의 균 저지효과는 살포액 조제 후 경과일수가 늘어날수록 오히려 더 우수하였는데 방제가로 환산할 경우 희석당일의 방제효과가 1.8%에 불과한데 비해 조제 5일 후에는 90.8%이상으로 점점 높아졌다. 이것은 Yamada 등(1987)의 연구에서 보듯 살포액중의 유효성분인 pencycuron이 작물체중에서 거의 대사되지 않는 대표적인 접촉형 살균제로 지속성과 낮은 이동성에 의한 약효지속성이 긴 자체 특성과 더불어 수화체의 부재인 광물질과 강력히 결합되어 있어 살포된 농약주성분이 수중 및 작물체에서 곧바로 용출되지 않고 매우 느린 속도로 용출되어 서서히 지속적으로 약효를 나타내기 때문인 것으로 판단되었다. 그러나 이것은 살포액 조제 후 시간이 지날수록 약효가 좋아진다고 보기보다는 단지 약효발현 속도가 더 빨라진다는 의미로 해석되어야 할 것으로 본다.

이상의 결과를 종합해 볼 때 농약살포액을 조제하고 일정기간이 지난 후 침전이라든가 혹은 교반 후 육안으로 뚜렷한 물리적 저하현상이 관찰되지 않는 한 희석액 중 농약의 주성분이 비교적 안정하다는 것을 의미하는 것으로 조제 후 상당기간 지난 후에도 약효를 발현할 수 있음을 나타내고 있어 조제 2~3일 이내의 희석액의 재활용 가능성은 충분한 것으로 판단되었다.

인용문헌

- British Crop Protection Council (2003) The Pesticide Manual, 13th edition. p.1344.
- Butler, E. M. C., C. R. Tuck, and P. C. H. Miller (2001) How surface tension of surfactant solution influences the characteristics of sprays produced by hydraulic nozzles used for pesticide application. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 180:267~276.
- Dobrat W. and A. Martijn ed (1994) CIPAC Handbook Volume F:45~166.
- FAO (1994) Water quality for agriculture. Reprinted. FAO IRRIGATION AND DRAINAGE PAPER 29 Rev. 1. FAO/UN Rome.
- McCarty L. B. (1991, 1995, 2003) Spray Additives and Pesticide Formulations.
- USDA Salinity Staff (1953) Saline and Alkaline Soils. USDA HB 60. p.160.
- Yamada, Y., Y. Kurahashi, O. Katsumata, and H. Sawada (1987) Pencycuron as a fungicide for sheath blight control in rice. *International Congress of Plant Protection. Manila(Philippines)* pp.5~9.
- 농업과학기술원 (1999) 농업용수 수질조사. 농업환경 변동대책 연구보고서 pp.1~24
- 농업과학기술원 (2003) 우리나라 농업용수 수질현황. 농업환경변동조사사업. 1주기('99~'02) 사업평가회 자료 pp.109~139.
- 농업과학기술원 (2004) 농약공정분석방법, 부록 pp.19

~26.

환경부 (2000) 수질오염공정시험방법.

농약공업협회 (2004) 농약연보 p.729.

Changes in Physicochemical Properties and Bioactivity of Pesticide Spray Solutions

Yong-Duk Jin*, Sang-Bum Lee,¹ Sang-Guei Lee¹ and Byung-Youl Oh(*Harzardous Substances Division, National Institute of Agricultural Science & Technology, Suwon 441-707, ¹Research Management Bureau, Rural Developement Administration, Suwon 441-707, Korea*)

Abstract : This study was carried out to establish rational methodologies for the use of pesticide formulations to be sprayed after water-dilution. Hardness and electric conductivity of six major river water and ground water sampled from 52 sites in major rice-growing areas across the country ranged from 5 to 324 ppm(av. 90 ppm) and from 0.038 to 1.078 dS/m(av. 0.265 dS/m), respectively, which are acceptable for diluent water of pesticides. The pH changes in pesticide spray solutions with time after preparation mainly depended on the pH of the water used for pesticide dilution. The surface tensions of pesticide spray solutions reduced slightly with time after preparation, irrespective of kinds of pesticide formulations. Suspensibility of WPs became worse with an increase in the hardness and salt concentrations of diluent water, even though the degree was negligible. Emulsion stability of ECs became worse with an increase in hardness and salt concentrations of diluent water. Degradation rates of the active ingredients of pesticide spray solutions 3 days after preparation were less than 5%, regardless of mixing or non-mixing of two or more pesticides. Consequently, the spray solutions of most pesticides were usable until two to three days after preparation unless physical properties deteriorated. The tank-mixing order of EC and WP formulations did not make any differences in all the physical properties of pesticide spray solutions. However, the proper order for the tank-mixing of compatible pesticides was WP, WG, SC, EC, and SL, because the order is easy to prepare the pesticide spray solutions. The efficacy of pesticide spray solutions on the respective target pathogens and insect pests of rice plants three days after preparation was recorded over 95% of that of 0 day, which was almost the same as that of the solutions applied punctually after preparation.

Key words : pesticide spray solution, physicochemical property

*Corresponding author (Fax : +82-31-290-0517, E-mail : ydjn@rda.go.kr)