

## 界面活性劑의 藥害誘發濃度와 그 症狀

柳柱鉉\*, 具石眞\*, 趙匡衍\*

### The Minimum Concentrations of Surfactants Inducing Phytotoxicity and Their Symptoms

Ju-Hyun Yu,\* Suk-Jin Koo,\* Kwang-Yun Cho\*

#### Abstracts

The minimum concentrations of nonionic and anionic surfactants inducing phytotoxicity were investigated after spraying or flooding surfactant solutions to annual plants.

Of the surfactants tested, LE, NP, SPSS, LN, PAAS and DBC induced phytotoxicity at the lowest concentrations through all treatments and Tween, Span, SP, SC, STPP and CLIS induced the least phytotoxicity even at high concentration.

At flooded paddy field tests, anionic surfactants induced phytotoxicity at the lower concentration than nonionic, but showed similar tendencies with other treatments.

In pre-emergence treatments of upland and dry paddy field tests, there was little phytotoxicity induced at over 10 percent, while phytotoxicity was induced at the lowest concentration among 6 treatments in flooded paddy field tests.

#### 서 론

농약에는 유화, 분산, 현탁, 전착, 붕괴 및 확산 등 다양한 목적을 위하여 소량의 계면활성제가 첨가된다. 신제품 혹은 신제형의 도입이나 개발과 병행하여 새로운 계면활성제가 계속 개발되고 있어서 현재 농약의 제제에 빈번히 사용되고 있는 것도 수심종을 헤아린다. 이들 계면활성제는 안전성, 독성 및 약해 시험을 통하여 농약용으로 사용하게 된다.

계면활성제가 첨가되는 제형중 유제가 그 첨가량이 가장 많아 20% 내외까지 이르며 희석 살포시 경우에 따라 그 농도가 수천 ppm(항공방제용 약제 살포액)에 이를 수 있다. 한편 신농약 개발을 위한 스

크리닝용 제제의 경우에는 시제품과 비교하여 보다 많은 양의 계면활성제를 첨가해야 할 경우가 있으므로 실용적인 면에서 계면활성제에 의한 약해조사가 필요하였다.

계면활성제에 의한 약해유발에 관해서는 많은 보고가 있었으나 대부분 특정식물 혹은 특정부위에 관한 것이었다.<sup>1,2)</sup> Ralph(1963)<sup>3)</sup>는 오이에 대한 약해시험에서 약해정도가 양이온>비이온>음이온 순이었으며 주요증상은 necrosis와 위조였다고 보고하였다. Fumidge(1962)<sup>4)</sup>는 계면활성제에 의한 약해유발은 영년생보다 1년생 잡초에서 심하였다고 하였다. 현재까지의 보고에 의하면 알킬기의 탄소수와 약해의 강도사이에 밀접한 관계가 있어서 탄소수8-12에서 약

\* 韓國化學研究所

\* The Korea Research Institute of Chemical Technology P.O.Box 9, Daedeog-Danji, Daejeon, Korea 302-343

해가 가장 강하지만 그 이외에서는 약해지며, ethylene oxide의 부가물수와 약해관계에 관해서는 많은 연구가 있었으나 지금까지 일정한 관계가 알려지지 않았다.<sup>5)</sup>

본 실험은 30종의 비이온 및 음이온 계면활성제를 1년생 초종에 대하여 분무등 여러가지 방법으로 처리하고 약해유발 최저농도 및 그 증상을 파악하고자 하였다.

재료 및 방법

1) 재료 및 기구

가. 계면활성제

비이온성 : Tween 20을 포함한 19종(표 2참조)

음이온성 : PAAS를 포함한 11종(표 2참조)

나. Acetone

다. 작물 및 잡초종자

발상태 : 콩, 자귀풀, 참기름, 상치, 옥수수 밀, 바랭이, 독새풀

건담상태 : 벼, 논피, 참방동사니, 사마귀풀

논담수상태 : 벼, 논피, 알방동사니, 사마귀풀, 물달개비, 마디꽃

라. 손분무기

2) 방법

가. 계면활성제 시료 용액의 조제

A. 발상태 및 건담상태 약해시험

표2에서 수용성 계면활성제는 증류수로 희석하여 10, 1, 0.1, 0.01, 0.001 및 0.0001% 수용액을 조제하였다. 그외의 계면활성제는 먼저 아세톤에 용해시킨 후 증류수로 희석하였다. 이때 시료용액중 아세톤 함량은 20-50%였다.

B. 논담수상태 약해시험

물에 용해되는 농도내에서 증류수로 희석 10, 1, 0.1, 0.01, 0.001 및 0.0001% 수용액을 조제하였다.

나. 식물재료의 육성

A. 발상태

면적 350cm<sup>2</sup> 의 플라스틱제 사각포트에 각각의 종자를 조파하고 육성하였다.

B. 건담상태

면적 100cm<sup>2</sup> 의 플라스틱제 사각포트에 종자를

Table 1. Scientific name and abbreviation of test plants

Abbreviation	Scientific name	Korean name	English name
GLXMX	Glycine max(L). MERR.	콩	Soybean
MESIN	Aeschynomene indica L.	자귀풀	Indian Jointvetch
AMAVI	Amaranthus viridis L.	참비름	Pigweed
LACSA	Lactuca sativa L.	상치	Lettuce
ZEAMX	Zea mays L.	옥수수	Corn
TRZAW	Triticum aestivum L.	밀	Wheat
DIGCI	Digitaria ciliaris (RETZ.) KOEL.	바랭이	Crabgrass
ALOAE	Alopecurus aequalis var. amurensis (KOMAR.) OHWI	독새풀	Water foxtail
ORYSA	Oryza sativa L.	벼	Rice
ECHOR	Echinochloa crus-galli var. oryzicola (VASING.) OHWI	강피	Barnyardgrass
CYPIR	Cyperus iria L.	참방봉산이	Rice flatsedge
ANEKE	Aneilema keisak HASSK.	사마귀풀	Dayflower
CYPDI	Cyperus difformis L.	알방봉산이	Smallflower flatsedge
MOOVA	Monochoria vaginalis PRESL.	물달개비	Monochoria
ROTIN	Rotala indica KOEHE	마디꽃	Toothcup

Table 2. Test Surfactants

No.	Sample name	R <sup>a)</sup>	Chemical name	Remarks
1	Span 20	C <sub>12</sub>	Sorbitan monolaurate	Nonionic
2	Span 40	C <sub>16</sub>	Sorbitan palmitate	N
3	Span 60	C <sub>18</sub>	Sorbitan stearate	N
4	Span 80	C <sub>18</sub>	Sorbitan oleate	N
5*	Tween 20	C <sub>12</sub>	Polyoxyethylene(POE)sorbitan monolaurate	N
6*	Tween 40	C <sub>16</sub>	POE sorbitan monopalmitate	N
7*	Tween 60	C <sub>18</sub>	POE sorbitan monostearate	N
8*	Tween 80	C <sub>18</sub>	POE sorbitan monooleate	N
9	LE-8.0	C <sub>12</sub>	POE lauryl ether (n=2.8)	N
10	CE-13.0	C <sub>16</sub>	POE cetyl ether (n=10)	N
11	SE-13.0	C <sub>18</sub>	POE stearyl ether (n=10)	N
12	OE-11.4	C <sub>18</sub>	POE oleyl ether (n=8)	N
13	OA-13.6	C <sub>18</sub>	POE oleyl ester (n=14)	N
14	NP-13.3	C <sub>9</sub>	POE nonylphenyl ether (n=10)	N
15	SP-13.0	C <sub>8</sub>	POE styrylphenyl ether	N
16	SC-13.0	C <sub>8</sub>	POE styrylcetyl ether	N
17	POP-13.0		POE polyoxypropylene aryl ether	N
18*	LN-13.0	C <sub>12</sub>	POE laurylamine ether	N
19*	SN-14.2	C <sub>18</sub>	POE stearylamine ether	N
20*	SDSS		Sodium dioctylsulfosuccinate	Anionic
21*	STPP		Sodium tripolyphosphate	A
22*	SBNS		Sodium bisnaphthalene sulfonate	A
23*	SLAS	C <sub>12</sub>	Sodium lauryl sulfate	N
24*	CLIS		Calcium lignosulfonate	A
25*	SLIS		Sodium lignosulfonate	A
26	SLIS		Sodium lignosulfonate	A
26*	PAAS	C <sub>9</sub>	POE nonylphenyl sulfonate	A
27*	PAS	C <sub>12</sub>	POE lauryl sulfate	A
28*	ANSFC		Alkyl naphthalene sulfonate formalin condensate	A
29	DBC	C <sub>12</sub>	Calcium dodecylbenzene sulfonate	A
30*	NPP	C <sub>9</sub>	POE nonylphenyl phosphate	A

\* Water soluble surfactant

a) Number of alkyl carbon atoms

조파하고 저면관수하여 육성하였다. 이때 버는 미리 최야시킨 것으로 어린눈의 길이가 1mm 내외인 것을 골라 파종하였다.

C. 논담수상태

직경 9cm 높이 10.5cm인 스티로폴 원형컵에 논 토양을 높이 2/3가량 채우고 종자를 파종하였

다. 이때 역시 버는 1mm 정도 최야된 것을 사용하였다. 파종후에는 수심 2.5cm(150 ml)로 관수하여 생육시켰다.

각 상태 공히 발아전 처리용으로써는 파종 1-2일후, 발상대 건담 상태의 경영처리와 논담수상태 발아후 처리용으로써는 파종후 10-14일간 육성(2-4엽기)한

유묘를 재료로 사용하였다.

다. 시료의 처리

A. 발상태와 건담상태의 처리

발아전 처리와 경엽처리 공히 발상태의 경우 약 3.5ml, 건담상태의 경우 약 1ml의 계면활성제가 함유된 시료가 처리되도록 손분무기로 살포하였다.(이는 통상 농약의 살포시 10a당 100ℓ의 비율로 계산한 수치임)

B. 논담수상태의 처리

처리전에 포트내의 물을 배수시키고 각 농도의 시료용액 150ml를 부어 주었다.

라. 약해의 검정

발상태 경엽처리의 경우 시료 살포 4일후에, 토양 처리의 경우는 12일 후에 검정하였고, 건담상태 경엽 처리와 논담수상태 발아후 처리의 경우 시료 처리 6일후에, 토양처리와 발아전 처리는 10일후에 각각 약해를 달관 조사하였다. 이때 약해정도는 백분율로 판정하고 각각의 약해증상을 기록하였다. 모든 시험은 포트반복없이 개체반복을 두어 수행하였으며 그 결과는 약해를 유발하는 계면활성제의 최저농도로써 표에 나타내었다. 발상태 시험은 86년 9-10월에, 건담상태와 논담수상태 시험은 87년 4-7월에 온실에서 실시하였으며, 이때 야간 평균기온은 15°C, 주간 평균기온은 30°C였다.

결과 및 고찰

1) 발상태

계면활성제에 의한 약해는 경엽처리후 서서히 발현되어 4일 정도에서 극대에 달했다가 점차 회복되는 경향이였다. 고농도에서도 약해유발이 적은 Tween 계열의 경우 엽면에 도포되어 호흡과 증발산 등의 생리기능을 기계적으로 억제하는 듯 하였고, 또한 NP-13.3등을 살포하였을 때와 같이 엽전체 특히 엽맥간이 물러져 급격히 갈변한 후 위조하거나 잎이 주글 주글해지는 현상이 대표적인 약해 증상이었다.

전반적으로 용매보다 계면활성제가 더 낮은 농도에서 약해를 유발하였다. 경엽처리에서 약해유발이 가장 적은 것은 Tween계열과 Span계열로 1%미만에서는 육안으로 판단할 수 있는 약해는 유발하지 않았다. Tween 중에서는 Tween 20에 의한 약해가 가장 심하였으며 Tween 80이 가장 안전하였다. 유제의 제제에 빈번하게 사용되고 있는 SP나 SC는 약해유발

농도가 1% 이상이었다. 비이온 계면활성제중에서는 지방산 에테르(LE, OE), nonylphenyl ether 및 지방산아민 에테르(LN, SN)에 의한 약해유발이 심하여 0.1%에서도 약해를 유발하였다. 음이온 계면활성제는 종류에 따라 약해유발농도가 크게 달랐다. CLIS에 의한 약해가 가장 적었고, SDSS, SLAS 및 PAS는 0.1% 이상에서 약해를 유발하였으며, DBC와 수화제의 조제에 많이 사용하는 PAAS에서 가장 심하여 초종에 따라 0.05%까지 약해를 유발하였다.(표3) 약해유발 최저농도가 상대적으로 낮은 계면활성제중 CE와 OE를 제외한 대부분의 시료는 탄소수가 1-12개로서 지금까지 보고된 결과와 일치하였다.

발상태 토양처리에서는 용매의 경우보다 약해유발이 적어서 대부분의 시료가 10%에서도 약해를 유발하지 않았으나, NP등 경엽처리시험에서 가장 약해유발이 심하였던 시료들 중 일부만이 약해를 유발하였으며, 발아억제, 발아후 기형유발 및 생육억제 등의 증상을 나타냈다.(표4)

2) 건담상태

건담상태 경엽처리에서는 발상태 경엽처리와 유사한 경향을 나타냈으나 다소 약해유발이 적었다. 벼와 피는 거의 동일한 약해를 받았으며 그 증상도 아주 유사하였다. 공시초종중 사마귀풀이 약해에 가장 강하였다.(표5)

한편 건담상태 발아전 처리에서는 Tween 20을 포함한 9종의 계면활성제는 10%에서도 약해를 유발하지 않았으나 대부분의 시료는 10내지 1%에서 약해를 유발하여 발상태 토양처리구보다 약해유발이 현저하였다. 이는 토양수분에 의해 용해된 계면활성제가 발아하는 유아부에 접촉하여 약해를 유발했기 때문으로 추정된다.(표6)

3) 논담수 상태

발아후 처리에서는 계면활성제 시료간에 약해유발 정도가 현저히 달랐다. STPP, SBNS, ANSFC 및 SLIS등 POE를 포함하지 않는 음이온 계면활성제는 1%미만의 농도에서는 약해를 유발하지 않았다. Tween20은 0.1%이상의 농도에서 약해를 유발하였으며, SDSS의 경우 벼와 피에 대하여 0.001%까지 약해를 유발하였다.(표7) 이러한 경향은 본시험의 모든 발아후 처리구에서 공통적인 현상으로 보였다.

발아전 처리에 의한 약해는 모든 처리중에서 가장

Table 3. The minimum concentration of surfactants inducing phytotoxicity(%)

No.	Surfactants	GLXMX	AESIN	AMAVI	LACSA	ZEAMX	TRZAW	DIGSA	ALOAE
1	Span 20	1	10	10	10	10	10	10	10
2	Span 40	10	—	—	—	—	—	—	—
3	Span 60	1							
4	Span 80	1	—	10	—	10	—	10	—
5	Tween 20	1	1	5	—	1	1	1	1
6	Tween 40	1	10	10	—	1	10	1	10
7	Tween 60	1	10	1	—	10	10	1	10
8	Tween 80	1	1	10	10	1	10	10	10
9	LE-8.0	0.1	0.1	0.1	0.5	0.1	0.1	0.1	0.1
10	CE-13.0	1	1	10	1	10	10	1	10
11	OE-11.4	0.1	1	1	10	0.1	0.1	1	1
12	OA-13.6	10	10	10	—	10	10	10	10
13	NP-13.3	0.1	0.1	0.5	0.5	0.1	0.5	0.5	0.5
14	SP-13.0	1	10	10	10	5	1	1	1
15	SC-13.0	1	5	5	1	5	5	5	1
16	POP-13.0	1	1	10	—	10	10	1	1
17	LN-13.0	0.1	0.1	0.5	0.5	0.1	0.5	0.5	0.5
18	SN-14.2	0.1	1	0.1	10	0.1	1	0.1	1
19	SDSS	1	0.1	1	1	0.1	0.1	0.1	1
20	STPP	10	10	10	10	10	1	10	10
21	SBNS	1	5	5	10	1	5	10	—
22	SLAS	0.1	1	10	10	1	0.1	10	10
23	CLIS	—	—	—	—	10	—	—	—
24	PAAS	0.1	0.5	0.5	0.1	0.05	0.1	0.5	0.5
25	PAS	0.1	0.5	5	1	0.5	0.5	1	5
26	ANSFC	10	10	1	10	1	10	1	10
27	DBC	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.5

— ; No phytotoxicity was observed.

Table 4. The minimum concentration of surfactants inducing phytotoxicity(%)

No.	Surfactants	GLXMX	AESIN	AMAVI	LACSA	ZEAMX	TRZAW	DIGSA	ALOAE
1	Span 20	—	—	—	—	—	10	—	—
9	LE-8.0	—	—	10	10	—	—	10	10
11	OE-11.4	—	—	—	—	—	—	10	—
13	NP-13.3	—	10	10	—	—	—	10	10
19	SDSS	—	10	10	1	10	10	10	10
24	PAAS	—	10	10	—	10	—	10	10
27	DBC	—	10	10	—	—	—	10	10

No phytotoxicity was observed in other surfactants at all concentrations tested.

Table 5. The minimum concentration of surfactants inducing phytotoxicity(%)  
(dry paddy field, post-emergency, foliar application)

No.	Surfactants	ORYSA	ECHOR	CYPIR	ANEKE
1	Span 20	1	1	1	10
2	Span 40	10	10	—	—
3	Span 60	10	10	—	—
4	Span 80	1	1	10	10
5	Tween 20	1	1	1	10
6	Tween 40	1	1	1	10
7	Tween 60	1	1	1	10
8	Tween 80	1	1	1	10
9	LE-8.0	1	1	0.1	1
10	CE-13.0	1	1	1	10
11	SE-13.0	1	1	1	10
12	OE-11.3	1	1	1	1
13	OA-13.6	1	1	1	10
14	NP-13.3	0.1	0.1	0.1	1
15	SP-13.0	1	1	1	10
16	SC-13.0	10	10	10	1
17	POP-13.0	0.1	0.1	1	1
18	LN-13.0	0.1	0.1	1	1
19	SN-14.2	0.1	0.1	0.1	1
20	SDSS	0.1	0.1	1	1
21	STPP	1	10	10	10
22	SBNS	1	1	1	10
23	SLAS	1	1	1	10
24	CLIS	1	1	10	—
25	PAAS	0.1	1	1	1
26	PAS	1	1	10	10
27	ANSFC	1	1	10	10
28	DBC	0.1	1	1	1
29	NPP	1	1	1	1

Table 6. The minimum concentration of surfactants inducing phytotoxicity(%)  
(dry paddy field, pre-emergency, soil application)

No.	Surfactants	ORYSA	ECHOR	CYPIR	ANEKE
1	Span 20	—	—	10	10
2	Span 40	—	—	—	—
3	Span 60	—	—	—	—
4	Span 80	10	10	10	10
5	Tween 20	—	—	—	—
6	Tween 40	10	—	—	10

7	Tween 60	—	—	—	—
8	Tween 80	—	—	—	—
9	LE-8.0	10	10	10	1
10	CE-13.0	—	—	—	—
11	OE-11.4	10	10	10	10
12	OA-13.6	10	—	—	10
13	NP-13.3	1	1	10	10
14	SP-13.0	10	10	—	10
15	SC-13.0	10	10	—	10
16	POP-13.0	—	—	—	—
17	LN-13.0	10	10	10	10
18	SN-14.2	—	—	—	—
19	SDSS	1	1	1	1
20	STPP	10	—	10	10
21	SBNS	—	—	10	10
22	SLAS	10	—	10	10
23	CLIS	10	—	—	—
24	PAAS	1	10	10	10
25	PAS	10	10	10	10
26	ANSFC	10	—	10	10
27	DBC	1	10	10	1
28	NPP	—	—	—	—

Table 7. The minimum concentration of surfactants inducing phytotoxicity(%)  
(flooded paddy field, post-emergency)

No.	Surfactants	ORYSA	ECHOR	CYPDI	ANEKE	MOOVA	ROTIN
1	Tween 20	1	1	1	0.1	0.1	0.1
2	LE-13.6	0.1	0.1	1	1	1	1
3	SP-15.0	1	1	1	1	0.1	—
4	NP-15.0	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
5	LN-13.0	0.01	0.1	0.01	0.01	0.01	0.01
6	POP-15.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	1
7	SDSS	0.001	0.001	0.01	0.01	0.01	0.01
8	STPP	—	—	—	1	1	1
9	SBNS	1	1	1	1	1	—
10	SLAS	1	1	0.1	0.1	0.1	0.1
11	CLIS	—	—	—	—	1	1
12	PAAS	0.01	0.01	0.01	0.01	0.1	0.1
13	PAS	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
14	ANSFC	1	1	1	1	1	1
15	DBC	0.01	0.01	0.01	0.1	0.01	0.1
16	NPP	0.1	0.1	1	1	0.1	0.1
17	SLIS	—	—	1	1	1	1

Table 8. The minimum concentration of surfactants inducing phytotoxicity(%)  
(flooded paddy field, post-emergency)

No.	Surfactants	ORYSA	ECHOR	CYPDI	ANEKE	MOOVA	ROTIN
1	Tween 20	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
2	LE-13.6	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
3	SP-15.0	0.01	0.1	0.1	0.1	1	1
4	NP-15.0	0.01	0.1	0.1	0.01	0.01	0.01
5	LN-13.0	0.01	0.1	0.1	0.01	0.01	0.01
6	POP-15.0	0.01	0.1	—	—	—	1
7	SDSS	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
8	STPP	1	1	1	1	1	1
9	SBNS	1	1	0.1	0.1	0.1	0.1
10	SLAS	0.01	0.1	0.1	0.01	0.01	0.01
11	CLIS	0.1	0.1	0.1	0.1	1	0.1
12	PAAS	0.001	0.001	0.01	0.01	0.01	0.01
13	PAS	0.01	0.01	0.1	0.1	0.01	0.1
14	ANSFC	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
15	DBC	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
16	NPP	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
17	SLIS	0.1	0.1	0.1	1	1	0.1

심하여 1%내지 0.001%에서 약해유발이 있었으며, 특히 DBC와 PAAS에서 벼와 피에 피해가 가장 컸다. 특이한 것은 계면활성제에 의한 약해증상이 대부분 발아억제 혹은 발아후 생육불량등으로 나타났으나 SBNS와 ANSFC에서는 정상적인 발아후 근부생육의 불량으로 식물체의 부유현상이 현저하였다. POP의 경우 초기에는 정상적인 발아와 생육을 보였으나 경시적으로 식물체가 약해지고 황화현상이 일어나 모두 고사하였다.

#### 요 약

- 1) 모든 처리에서 공히 가장 낮은 농도에서 약해를 유발한 계면활성제는 LE, NP, LN, SDSS, PAAS 및 DBC였으며, Tween, Span, SP, SC, STPP 및 CLIS 등은 고농도에서 약해유발이 가장 적었다.
- 2) 논담수상태에서는 음이온계면활성제가 비이온계면활성제보다 낮은 농도에서 약해를 유발하였으나 그밖의 처리에서는 거의 유사한 경향이

었다.

- 3) 벼와 피는 약해에 있어서 거의 동일한 반응을 보였으며 각 초종간에 반응의 차이는 거의 없었다.
- 4) 발상태와 건담상태의 발아전 처리에서는 10% 이상의 고농도 시료에서도 약해유발이 매우 적었으나 논담수상태의 발아전 처리에서는 모든 처리중 가장 낮은 농도에서 약해가 유발되었다.

#### 참 고 문 헌

1. Menashe Horowitz and Assia Givelberg(1979) : Toxic effects of surfactants applied to plant roots. *Pestic. Sci.*, 10, 547-557
2. Foy, C.L. and Smith, L.W. (1965) : Surface tension lowering, wettability of paraffin and corn leaf surfaces, and herbicidal enhancement of dalapon by seven surfactants. *Weeds*, 29, 15-19
3. Ralph, E.T. and Hilton, H.W. (1963) : The effect of surfactants on the water solubility of herbici-



- des, and the foliar phytotoxicity of surfactants. *Weeds*, 11, 297-300
4. Furmidge, C.G.L. (1959), *J. Sci. Food Agr.*, 13, 127-140
5. Kazuya Otsuji(1986) : Effects of surfactants on the foliar absorption of maleic hydrazide. *日本農藥學會誌*, 11, 287-392