

## 다류화칼리움살균제의 합성과 오이병해충에 대한 효력검정

손기준, 김승일, 오승범, 김광국

위대한 수령 김일성동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《농촌에 효능높은 여러가지 살초제를 비롯한 농약을 더 많이 공급하여 모든 논밭의 김을 화학적방법으로 잡도록 하며 농작물을 온갖 병충해로부터 더 잘 보호하도록 할것이다.》(《김일성전집》 제65권 430~431페이지)

무기류황제는 내건성병균의 피해를 막는데서 특효약으로 될뿐아니라 진드기에 대한 살충력을 겸하고있기때문에 과수, 남새병해충구제에 널리 써온 농약의 하나이다.

류황은 알카리금속의 수산화물, 또는 류화물과 반응하여 쉽게 다류화물을 형성하며 이때 생긴 다류화물은 불안정한 화합물이므로 자연상태에서 류황가스를 내보낸다.[1, 2]

류황제농약으로 널리 쓰이고있는 석회류황합제는 류황과 생석회를 원료로 만든 액체상태의 제품으로서 보관에 불리하고 보관과정에 쉽게 분리되며 생산과정에 많은 량의 류황이 낭비되는 등 여러가지 결함이 있다.[3-5]

석회류황합제의 부족점을 극복하기 위하여 우리는 류황과 탄산칼리움을 반응시키면 결정으로 되는 성질을 리용하여 고체형다류화칼리움을 생산하고 그 효과성을 검정하기 위한 연구를 하였다.

### 재료와 방법

#### 1) 연구재료

다류화칼리움의 제조에 리용된 류황은 공업용류황이며 탄산칼리움은 순도가 92%인 가루이다.

#### 2) 연구방법

다류화칼리움합성에서 반응조건은 제품거듭률이 가장 높을 때의 반응온도와 반응시간을 확증하는 방법으로 하였다.

다류화칼리움의 풀림도, 수용액의 pH, 2가금속과의 반응은 일반화학실험방법으로 측정하였다.

보관안정성은 제품생산후 9, 12, 15개월후 수용액의 다류화칼리움침전량을 평량하는 방법으로 확증하였다.

오이에 발생하여 피해를 주는 목화붉은진드기(*Tetranychus telarius*. L)에 대한 효력검정은 벌레가 있는 오이잎을 채집하고 다류화칼리움을 각이한 농도의 희석액으로 분무처리한 다음 유리종보습실에서 보존하면서 살충효과를 계산하는 방법으로 하였다.

오이떡가루병(*Sphaerotheca fuliginea*. P)분생포자에 대한 역균력은 생물검정법[1]으로 판정하였다.

## 결과 및 논의

## 1) 다류화칼리움의 합성 및 물성

다류화칼리움의 합리적인 합성반응조건을 밝히기 위하여 반응온도에 따르는 다류화칼리움생성물의량을 측정하고 합성거듭률을 밝힌 결과는 표 1과 같다.

표 1. 반응온도에 따르는 다류화칼리움의 합성거듭률

| 온도/℃    | 반응시간<br>/min | 리론거듭량<br>/g | 생성물량<br>/g | 거듭률<br>/% | 비고                                     |
|---------|--------------|-------------|------------|-----------|--|
| 120~125 | 60           | 56          | 52.08      | 94.3      | 반응이 서서히 진행                             |
| 125~130 | "            | "           | 52.03      | 93.4      | 반응이 정상으로 진행                            |
| 130~135 | "            | "           | 51.06      | 92.1      | 반응이 정상으로 진행                            |
| 140~145 | 40           | "           | 51.05      | 91.9      | 반응이 빨리 진행되며 40min이후부터<br>류황승화가 심하게 진행됨 |

표 1에서 보는바와 같이 반응온도가 높아짐에 따라 반응이 빨리 진행되며 반응거듭률은 모든 처리구에서 90%이상에 이르고있다.

반응온도를 140℃이상 높이면 반응이 빨리 종결되어 생산능률은 높일수 있지만 류황의 승화로 원료손실을 가져올수 있는것으로 하여 불합리적이다. 그리고 생산조건에서는 5℃차이로 온도를 관리할수 없으므로 반응온도는 125~135℃로 규정하는것이 생산실천에서는 합리적이라고 본다.

다류화칼리움의 합리적인 합성반응조건을 밝히기 위하여 반응시간에 따르는 다류화칼리움생성물의량을 측정하고 합성거듭률을 밝힌 결과는 표 2와 같다.

표 2에서 보는바와 같이 다류화칼리움의 반응거듭률은 반응시간이 40min일 때 89.5%, 60min일 때 97.5%, 80min일 때 94.5%로서 반응시간 60min일 때 제일 높았다.

반응시작후 60min에서 반응거듭률이 제일 높은것은 이 기간에 탄산칼리움과 류황의 반응이 완결되기때문이며 80min에서 거듭률이 떨어진것은 60min이후부터는 다류화물이 분해되어 날아나기때문이다.

따라서 생산조건에서의 반응시간은 온도 125~135℃에서 1h동안 반응시키는것이 가장 합리적이라고 본다.

우의 두 시험을 통하여 탄산칼리움과 류황을 반응시킬 때 온도를 낮추면 반응시간이 늘어나며 온도를 높이면 반응시간이 그만큼 단축된다는것을 알수 있다.

류황과 탄산칼리움의 초기반응은 물이 있는 조건에서만 가능하므로 합리적인 물량을 결정해야 한다.

물량에 따르는 다류화칼리움생성물의량을 조사하고 합성거듭률을 밝힌 결과는 표 3과 같다.

표 3에서 보는바와 같이 초기물량을 100g이상으로 설정한 구에서 다류화칼리움의 거

표 2. 반응시간에 따르는 다류화칼리움의 합성거듭률

| 반응시간<br>/min | 리론거듭량<br>/kg | 생성물량<br>/kg | 거듭률<br>/% |
|--------------|--------------|-------------|-----------|
| 40           | 100          | 74.4        | 89.5      |
| 60           | 100          | 85.4        | 97.5      |
| 80           | 100          | 82.5        | 94.5      |

탄산칼리움과 류황의 질량비: 10:8, 반응온도: 125~135℃

표 3. 물량에 따르는 다류화칼리움의 합성거둠률

| 물량<br>/g | 탄산칼리움량<br>/g | 류황량<br>/g | 리론거둠량<br>/g | 생성물량<br>/g | 거둠률<br>/% |
|----------|--------------|-----------|-------------|------------|-----------|
| 70       | 68.8         | 53.2      | 100         | 80.7       | 80.7      |
| 85       | 68.8         | 53.2      | 100         | 91.4       | 91.4      |
| 100      | 68.8         | 53.2      | 100         | 96.7       | 96.7      |
| 110      | 68.8         | 53.2      | 100         | 96.9       | 96.9      |

반응온도 125~135℃, 반응시간 1h

거둠률이 96.7%이상으로서 탄산칼리움의 약 1.5배에 해당하는 물을 첨가했을 때 류황칼리움의 반응거둠률이 제일 높았다. 다류화칼리움제조에서 물은 고체탄산칼리움을 수용액으로 만드는데만 필요하기때문에

필요이상으로 더 넣으면 물기를 증발시키는데 더 많은 에너기가 소모된다.

류황과 탄산칼리움을 반응시킬 때 탄산칼리움풀림액에 류황을 넣으면서 반응시키는데 한번에 다 넣으면 반응의 속도가 급격히 빨라지면서 탄산가스의 다량생성으로 반응물이 순간적으로 넘쳐나 원료의 손실을 보게 된다. 따라서 류황을 한번에 다 넣지 말고 여러번에 걸쳐 나누어넣으면서 천천히 반응시켜야 한다.

시험에 의하면 류황을 10~15min간격으로 3번 나누어 처리한 구에서 합성거둠률이 97.3%로서 제일 높았다.

다류화칼리움은 보관과정에 공기중의 산소에 의하여 산화되어 분해되므로 보관을 잘 하여야 한다. 다류화칼리움을 비닐주머니로 포장하여 보관날자별수용액에서 앙금량을 평량한 결과 1년이상 제품의 질을 담보할수 있었다.

다류화칼리움은 물에 잘 풀리며 중금속염들과 반응하여 류화물을 형성하면서 분해된다.

더운피동물에 대한 독성검토결과 LD<sub>50</sub>은 흰쥐에서 285.5mg/kg이었다. 국제적으로 시험동물에 대한 화학농약의 LD<sub>50</sub>값이 200~1 000mg/kg 범위에 있다고 볼 때 다류화칼리움은 중간부류에 속하는 비교적 안전한 약제라고 볼수 있다.

## 2) 오이병해충에 대한 효력검정

농약의 효력은 병해충에 대한 독성으로 나타난다.

이로부터 새롭게 제조한 다류화칼리움살균제의 효력검정을 위하여 오이에 발생하여 피해를 주는 목화붉은진드기와 떡가루병에 대한 독성평가시험을 하였다.

다류화칼리움살균제의 희석농도에 따르는 목화붉은진드기의 살충률을 조사한 자료는 표 4와 같다.

표 4에서 보는바와 같이 200배액처리구에서 살충률이 100%, 400배액처리구에서 83.12%로서 높은 효력을 나타내었다.

표 4의 자료에 기초하여 다류화칼리움농도에 따르는 살충률의 확률단위회귀방정식을 유도하고 LC<sub>50</sub>값을 구하면 다음과 같다.

표 4. 다류화칼리움희석농도에 따르는 목화붉은진드기 살충률

| 희석배수<br>/배 | 희석농도(x)<br>/(mg·L <sup>-1</sup> ) | lgx     | 살충률<br>/% | 확률<br>단위(y) |
|------------|-----------------------------------|---------|-----------|-------------|
| 200        | 5 000                             | 3.699 0 | 100.0     | 8.10        |
| 400        | 2 500                             | 3.397 9 | 83.12     | 5.92        |
| 800        | 1 250                             | 3.096 9 | 10.11     | 3.72        |

시험작물: 오이, LSD<sub>0.05</sub>=2.028, LSD<sub>0.01</sub>=3.160

$$y=7.064\lg x-18.049 \quad 83$$

y=5일 때 lgx=3.263이므로 x=1 831이다. 즉 LC<sub>50</sub>=1 831mg/L(546배).

다류화칼리움살균제의 희석농도에 따르는 오이떡가루병의 예방률을 조사한 자료는 표 5와 같다.

표 5에서 보는바와 같이 200배액처리구에서 살충률이 98.0%, 400배액처리구에서 89.0%로서 높은 효력을 나타내었다.

표 5의 자료에 기초하여 다류화칼리움의 농도에 따르는 오이떡가루병균예방률의 확률단위회귀방정식을 유도하고 LC<sub>50</sub>값을 구하면 다음과 같다.

표 5. 다류화칼리움희석농도에 따르는 오이떡가루병균 예방률

| 희석배수<br>/배 | 희석농도(x)<br>/(mg · L <sup>-1</sup> ) | lgx     | 예방률<br>/% | 확률단위<br>(y) |
|------------|-------------------------------------|---------|-----------|-------------|
| 200        | 5 000                               | 3.699 0 | 98.0      | 6.85        |
| 400        | 2 500                               | 3.397 9 | 89.0      | 6.23        |
| 600        | 1 667                               | 3.221 9 | 75.0      | 5.67        |
| 800        | 1 250                               | 3.096 9 | 11.9      | 3.82        |

$$y = 4.2681gx - 8.697$$

y=5일 때 lgx=3.209이므로 x=1 617이다. 즉 LC<sub>50</sub>=1 617mg/L(618배).

### 맺 는 말

1) 다류화칼리움살균제는 류황과 고체형탄산칼리움을 6 : 4의 비율로 반응시켜 만드는데 먼저 반응로에 탄산칼리움을 전량 넣고 물을 1.5배정도 넣어 용해시킨 다음 류황가루를 세뿔으로 나누어 일정한 간격(10~15min)으로 3번 투입하면서 세계 교반하여 만든 고체형수용제이다. 이때 반응온도는 125~135℃이며 반응시간은 1h이다.

2) 다류화칼리움살균제는 물에 잘 풀리며 비닐주머니에 밀봉하여 보관하는 경우 그 살균성은 1년이상 유지된다.

3) 다류화칼리움살균제는 오이의 주요병해충인 목화붉은진드기와 떡가루병균에 대한 LC<sub>50</sub>이 각각 1 831mg/L(546배), 1 617mg/L(618배)였다.

### 참 고 문 헌

- [1] 김지섭 등; 살충살균제, 농업과학원, 247~257, 주체99(2010).
- [2] 김지섭 등; 농약편람, 농업출판사, 456~458, 주체99(2010).
- [3] Frank Den Hond et al.; Pesticides-Problems. Improvements, Alternatives, Black Well Science Ltd, 112~115, 2003.
- [4] 宋小平 等; 农药制造技术, 科学技术文献出版社, 321~340, 2008.
- [5] 屠豫钦; 农药科学使用指南, 金盾出版社, 245~250, 2010.

주체104(2015)년 5월 5일 원고접수

## Synthesis of Potassium Polysulfide and Its Bio-Assay on Pests of Cucumber

Son Ki Jun, Kim Sung Il, O Sung Bom and Kim Kwang Guk

Potassium polysulfide, which has higher fungici-acaricidal efficacy and easier productivity than other pesticidal formulations of sulfur, was formulated and assayed on main pest species of cucumber. The LC<sub>50</sub> of potassium polysulfide was 1 831mg/L for red mite of cotton; 1 617mg/L for powdery mildew of cucurbits respectively.

Key words: potassium polysulfide, fungicide, cotton's red mite, powdery mildew