Journal of Radiation Industry 13(4) : 319~326(2019)

방사선 제조 황산동 마이크로 제제의 물성 및 살균효과 평가

한명희[1,2] · 이중화[1] · 정래동[2] · 박해준[1,*]

[1]한국원자력연구원 첨단방사선연구소 방사선연구부,
[2]전남대학교 응용생물학과 친환경농업연구소

Physical Properties and Antifungal Effect of Copper Sulfate Micro Formulation Prepared Radiation

Myeong-Hee Han[1,2], Joung-Hwa Lee[1], Rae-Dong Jeong[2] and Hae-Jun Park[1,*]

[1]*Advanced Radiation Technology Institute, Korea Atomic Energy Research Institute, Jeongup 56212, Republic of Korea*
[2]*Department of Applied Biology, Institute of Environmentally Friendly Agriculture, Chonnam National University, Gwangju 61185, Republic of Korea*

Abstract - We prepared a copper sulphate ($CuSO_4$) micro formulation. which consist of curdlan-silica network structure containing $CuSO_4$. Physical properties of the micro formulations were characterized using Scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). $CuSO_4$ micro formulations consist of Si-C, C-H, O-H bonds, and their particles size are about 1 μm. *In vitro* experiments, the micro formulations were confirmed their mycelial growth inhibitory concentration (Effect concentration $EC_{50, 90}$) against *Phytophthora cpasici* and *Botrytis cinerea*. The $EC_{50 \text{ and } 90}$ values for *P. cpasici* by the micro formulations were 29 and 250 ppm. also EC_{50} values for *B. cinerea* by the micro formulations were 886 ppm, respectively. There is no damage in plants treated with 500 ppm $CuSO_4$ Micro formulation. however the plants treated with 200 ppm $CuSO_4$ solution were detected some phytotoxicity phenomenon.

Key words : Micro formulation, Copper sulfate, Irradiation, Antifungal effects, Phytotoxicity

서 론

황산동을 포함하는 보르도액(Bordeaux mixture)은 1885년에 보르도 대학의 P. Millardet 교수가 황산동과 생석회를 일정 비율로 첨가하여 제조된 혼합액으로 당시 문제되었던 포도에 발병하는 노균병을 효과적으로 방제하였다. 또한 보르도액은 다른 여러 작물에 피해를 주는 병원균에 대해 광범위하게 적용되고 있다(Park *et al*. 2014). 하지만 제조된 보르도액은 빠른 시일 내에 농작물에 처리되지 않으면 석회침전이 일어나 사용이 어려워지며, 노즐의 막힘 현상이 발생하기도 한다. 뿐만 아니라 보르도액은 살포 후 2일 이내 비가 내리게 되면 농작물에 약해가 나타난다.

한편 방사선을 활용한 마이크로형 제형의 개발이 보고되었다(Park *et al*. 2007). 전리 방사선의 조사는 물질의 분자구조의 결합을 끊어 이온화시키며 높은 반응성을 나타내는 라디칼을 생성시킨다. 생분해성 고분자가 용해된 실리케이트 용액에 방사선 조사 후 생성된 Co-polymer 형태에 산 처리, 다가 양이온(Ca^{2+} 또는 Mg^{2+}), 붕산 첨가 및 투석 등의 방법을 활용하여 3차원의 구형 자갈 모양의 마이크로형 제형의

* Corresponding author: Hae-Jun Park, Tel. +82-63-570-3190, Fax. +82-63-570-3195, E-mail. hjpark@kaeri.re.kr

제조가 보고되었다(Park *et al*. 2006; Park *et al*. 2011). 상기 제제는 추가적으로 들어가는 유효성분에 종류에 따라서 나노 또는 마이크로 크기로 함유된 입자로 형성 가능하다.

마이크로 제제의 주된 성분으로 생분해성 고분자로 알려진 커드란(Curdlan)과 마이크로 제제의 골격을 담당하는 규산나트륨(Na_2SiO_3)을 사용하였다. 커드란은 *Agrobacterium* 속 및 *Acaligenes faecalis*와 같은 미생물의 발효에 의해서 생산되어 값이 싸고, 베타클루칸의 일종으로 베타-D-글루코오스가 베타-1.3-결합된 다당류로 안정된 구조를 가지고 있기 때문에 식품 및 화장품 등의 산업에 많이 이용된다. 또한 커드란의 구조는 하나의 단량체로 형성된 일차원의 선형 고분자로 측쇄가 없기 때문에 분자 내 및 분자 간 수소결합으로 복잡한 삼차원 구조 형성이 가능하다(Takahiro *et al*. 1998; Spicer *et al*. 1999). 하지만 상기 고분자는 마이크로 제제로써 응용되기에는 분자량이 큰 고분자이기 때문에 적합하지 않다. 따라서 방사선 조사기술을 이용한 절단 가교 기술 방법으로써 마이크로 제제가 제조될 수 있다(Park *et al*. 2006; Byun *et al*. 2008; Park *et al*. 2011). 생분해성 고분자가 용해된 실리케이트용액에 방사선 조사 후 생성된 Co-polymer 형태에 산 처리, 다가 양이온(Ca^{2+} 또는 Mg^{2+}), 붕산 첨가 및 투석 등의 방법을 활용하여 3차원의 구형 자갈 모양의 마이크로형 제형이 만들어진다고 보고되어 있다(Park *et al*. 2006; Park *et al*. 2011). 상기 제제는 추가적으로 들어가는 유효성분에 종류에 따라서 나노 또는 마이크로 크기로 함유된 입자로 형성 가능하다.

이번 연구에서는 보르도액의 사용상 문제를 개선하기 위하여 커드란과 규산나트륨 혼합 용액에 감마선 조사하고 황산동($CuSO_4$)을 투여 함유하게 하여 마이크로 제제를 제조하고 그 물성 및 식물 병원성 곰팡이에 대한 살균효과를 확인해 보았다.

재료 및 방법

1. 마이크로 제제

규산나트륨(Na_2SiO_3 KANTO CHEMICAL SiO_2 35~38%, Na_2O 17~19%) 2 g을 1차 증류수 100 ml에 용해시키고, 마찬가지로 커드란($(C_6H_{10}O_5)_n$ KIRIN KYOWA FOODS COMPANY 100%) 1 g을 1차 증류수 95 ml을 녹였다. 규산나트륨 용액을 교반되고 있는 커드란 용액에 서서히 투여하여 현탁액을 제조하였다. 여기에 아이소프로판올($(CH_3)_2CHOH$ Fisher Scientific 99.9%) 5 ml을 첨가하였다. 상기용액은 ^{60}Co gamma-irradiation (150 TBq of capacity; ACEL, Canada)기기를 사용하여 총 선량 30 kGy로 3시간 동안 조사하였다. H_3PO_3 (H_3PO_3 Junsei Chemical 97%) 또는 $CuSO_4$ ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$ WAKO PURE CHEMICAL INDUSTRIS 99%) 그리고 $MgSO_4$ ($MgSO_4$ DAEJUNG 99%)을 각각 1 g 첨가 후 강제교반으로 유효성분이 포함된 세 가지 현탁액 제제를 제조하였다.

2. 주사전자현미경 분석

Scaning electron microscope (SEM, Hitach, Japan)으로 3 kV의 가속전압 조건에서 각각 유효성분이 포함된 마이크로 제제 형태 및 크기를 확인하였다.

3. 푸리에 변환 적외선 분광법 분석

브롬화칼륨(KBr SIGMA-ALDRICH)과 마이크로 Powder를 100 : 1 비율로 혼합 후 타정기를 이용하여 KBr pellet을 제조하였으며, 400~4,000 nm의 파장에서 확인하였다.

4. In vitro 식물 병원균에 대한 마이크로 제제의 살균효과 평가

병원균에 대한 Micro 제제의 살균효과를 알아보기 위해 정 등의 방법을 참고하였다. *Phytophthora capsici*와 *Botrytis cinerea*에 대한 살균효과는 V8A (V8 Juice, 100 ml; $CaCO_3$, 1.0 g; Agar powder, 1.7 g; 증류수, 900 ml), PDA (Potato dextrose agar, 3.9 g; 1차 증류수, 100 ml)에 Micro 제제를 혼합한 배지에서 평가되었다. 마이크로 제제의 살균효과평가는 식물병원균의 균사생장억제율(%)로 확인하였으며, 아래와 같은 방법으로 계산되었다. 마이크로 제제 농도(ppm)에 대한 균사생장억제율(%)은 다중 회귀식을 이용하여 50, 90%의 균사생장억제 효과율(EC_{50}, EC_{90})로 나타내었다. 모든 실험은 독립적으로 3반복 실험을 진행하였다.

$$\text{균사생장억제율}(\%) = \left(1 - \frac{\text{항균성 배지에서 균총의 직경}}{\text{무처리 배지에서 균총의 직경}}\right) \times 100$$

5. 애기장대에서의 마이크로 제제의 약해평가

4주간 생육된 애기장대는 21°C ± 0.5, 50% ± 5, 12 h 광주기 : 6 h (암)에서 마이크로 제제들을 농도(20, 50, 100, 150, 200, 500 ppm)에 맞게 1차 증류수에 희석하여 옆면에 살포하였으며, 21°C ± 0.5, 50% ± 5, 12 h 광주기 : 6 h (암) 조건에서 5일 동안 생육 후 약해평가를 실시하였다.

6. In vivo 마이크로 제제 처리된 애기장대에서의 *B. cinerea* 병반억제 평가

마이크로 제제의 식물병원균에 대한 예방 및 살균 효과 평가를 위해 다음과 같이 진행하였다. 예방효과에 확인하기 위해 150 ppm 농도의 마이크로 제제를 21°C ± 0.5, 50% ± 5,

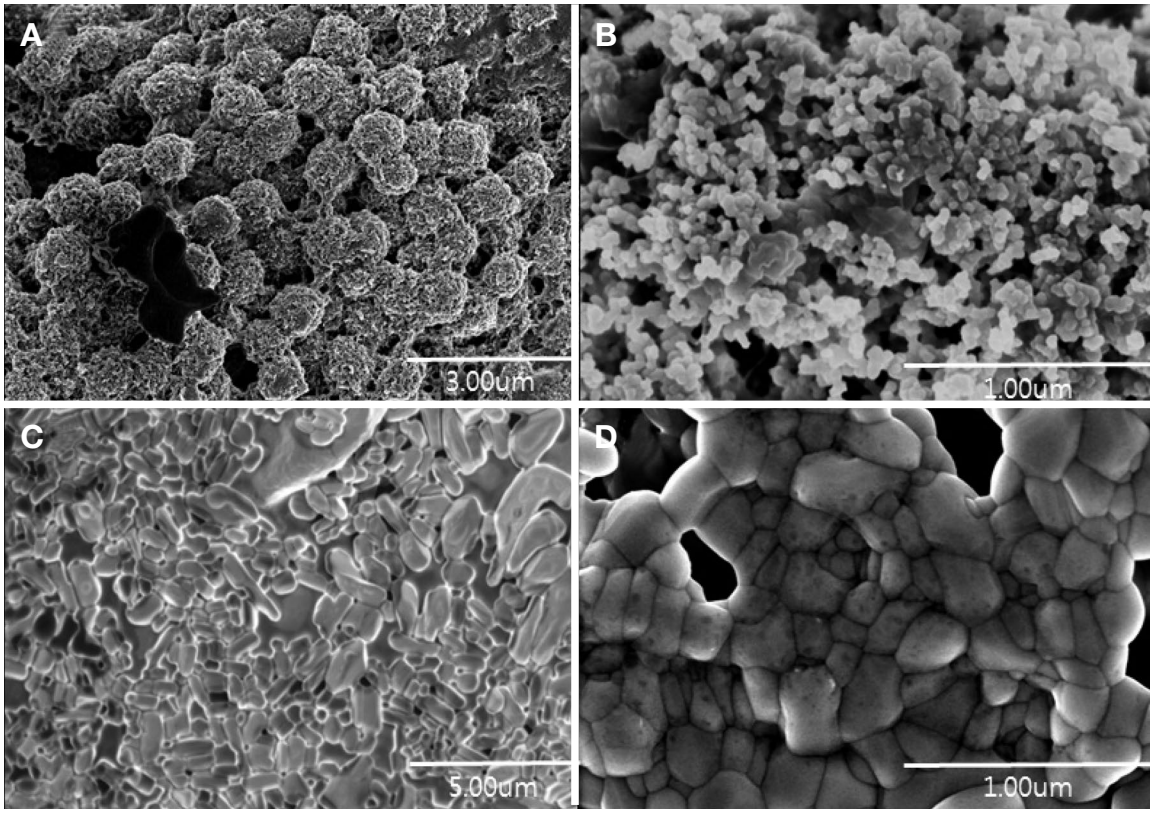

Fig. 1. Scanning Electron Microscopy images of micro formulation containing active ingredient. (A) Curdlan-silicate solution treated with gamma Irradiation; (B) $MgSO_4$ micro formulation; (C) H_3PO_3 micro formulation; (D) $CuSO_4$ micro formulation.

12 h 광주기 : 6 h (암) 조건에서 4주간 생육된 *A. thaliana* 엽면에 살포하였다. 24시간 후 *B. cinerea* 분생포자액을 (1×10^6 spores · ml^{-1}) 애기장대 엽면에 10 µl 분주하여 4일 동안 21°C ±0.5, 90%의 습도에서 생장시켰다. 한편 살균효과를 알아보기 위해 *B. cinerea* 분생포자액을 (1×10^6 spores · ml^{-1}) 같은 조건에서 생육된 *A. thaliana* 엽면에 10 µl 분주 후 150 ppm 농도의 마이크로 제제를 엽면에 살포하였다. 4일 동안 21°C ±0.5, 90%의 습도에서 생장시켰다. 예방 및 살균 효과는 *B. cinerea*의 병반의 크기 (mm)를 측정하여 평가되었으며, 모든 실험은 독립적으로 6반복 실험을 진행되었다.

결 과

1. 주사전자현미경 분석

주사전자현미경 분석 결과 $MgSO_4$, H_3PO_3, $CuSO_4$가 포함된 마이크로 제제들이 형성되었다. 커드란-실리케이트는 SEM 분석결과 커드란과 실리케이트의 결합으로 서로 연결되어 3차원의 망상구조를 가지고 있는 것을 확인하였다 (Fig. 1). 유효성분이 포함된 마이크로 제제들은 염의 형태가 확인되지 않아 해당 유효성분들이 커드란-실리케이트 제형 안으로 탑재되어 있음을 알 수 있었다.

$MgSO_4$가 포함된 마이크로 제제는 처리구 중에서 가장 작은 약 100 nm 입자크기로 형성되었으며, $CuSO_4$ 마이크로 제제는 약 1~3 µm 크기로, H_3PO_3을 포함한 제제는 약 1~5 µm의 입자 크기였다.

2. 푸리에 변환 적외선 분광법 분석

마이크로 제제 형성에 관련된 작용기를 알아보기 위해 VERTEX 70v (Bruker Opics, USA)를 사용하여 FT-IR spectra를 확인하였다 (Fig. 2). 커드란과 조사되지 않은 커드란-실리케이트에서는 780 cm^{-1}에서 베타 글루칸 구조와 3,450~3,500 cm^{-1}에서 O-H 그룹이 나타났으며, 규산나트륨은 880, 960 cm^{-1}에서 Si-O(Na)와 Si-O(Si) 진동을 확인하였으며, 조사하지 않은 커드란-실리케이트에서는 1,450 cm^{-1}부근에서 Na_2CO_3의 밴드가 나타났다. 이에 반해 조사된 커드란-실리케이트에서는 890, 3,000, 3,500 cm^{-1}에서 관찰되지 않았던 Si-C 및 C-H 그리고 O-H 밴드의 진동을 나타났다. 유효성분이 포함된 마이크로 제제들은 3,000 cm^{-1}에서 C-H의 진동을 나타나지 않았다.

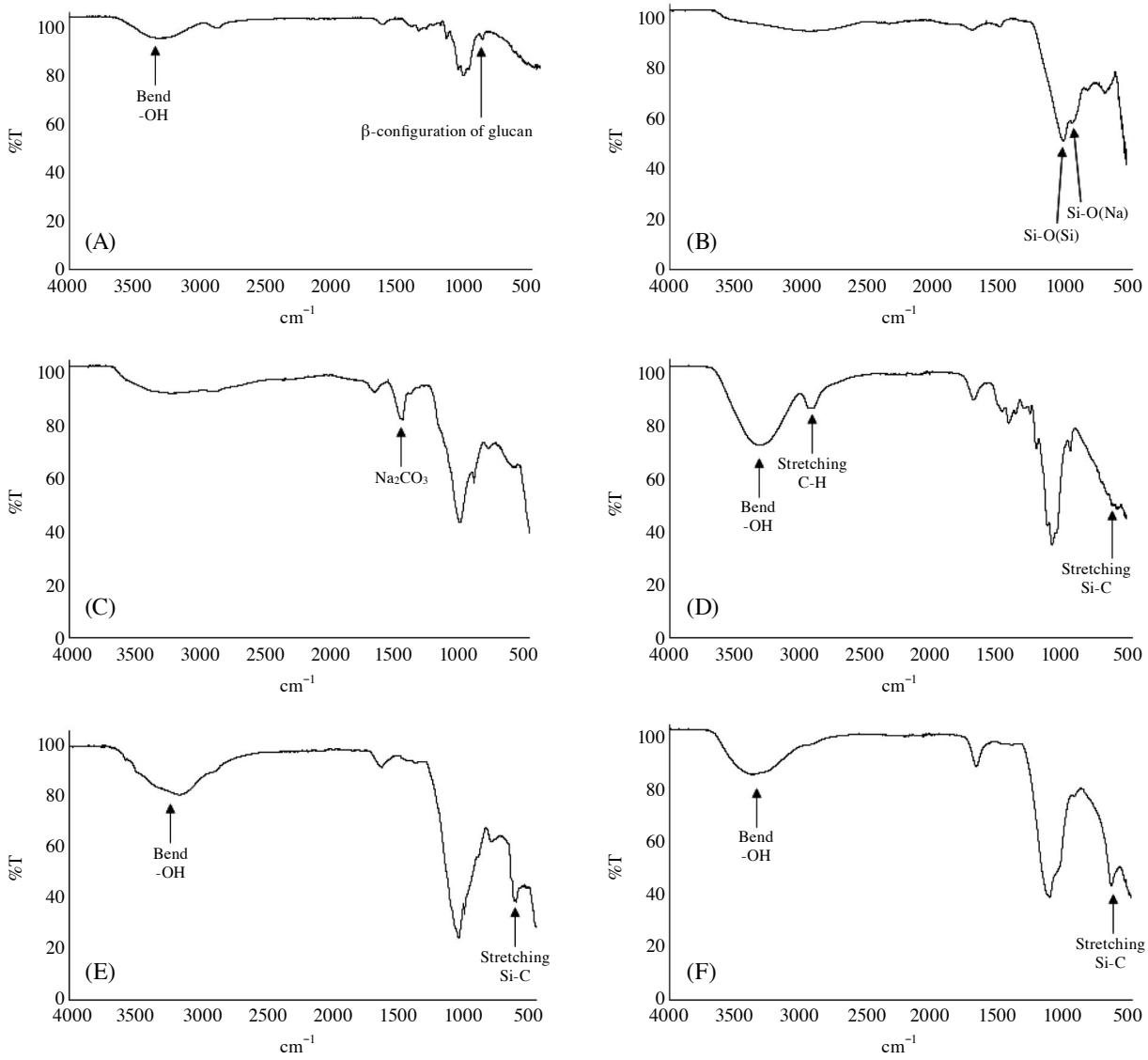

Fig. 2. Fourier transform infrared spectroscopy spectra of micro formulations. (A) Curdlan; (B) Sodium silicate; (C) Curdlan-silicate solution; (D) Curdlan-silicate solution treated with gamma irradiation; (E) $CuSO_4$ micro formulation; (F) $MgSO_4$ micro formulation.

3. In vitro 식물 병원균에 대한 마이크로 제제의 살균효과 평가

P. capsici 균주에 대한 6개의 마이크로 제제 처리구의 결과는 다음과 같다(Fig. 3). H_3PO_3 마이크로 제제는 29 ppm에서 처리구 중에 가장 낮은 농도에서 EC_{50}를 나타내었다(Table 1). 상기 제제의 EC_{90}은 250 ppm으로 나타났다. $CuSO_4$ 마이크로 제제의 EC_{50}은 67 ppm로 H_3PO_3 마이크로 제제보다 낮은 균사억제를 나타났지만 처리구 중에서 218 ppm에서 가장 낮은농도에서 EC_{90}을 나타났다. H_3PO_3 또는 $CuSO_4$ 시약은 물에 용해된 처리구보다 커드란-실리케이트로 제제 형성된 마이크로 제제에서 *P. capsici*에 대한 높은 균사생장 억제를 나타내었다. 반면에 커드란-실리케이트으로만 구성된 처리구는 *P. capsici* 균주에 대한 균사억제를 나타나지 못했으며, $MgSO_4$가 희석된 처리구에서 균사 억제를 나타내지 않았으며, $MgSO_4$ 마이크로 제제 또한 낮은 균사억제 농도를 나타내었다. 실험에 사용한 *B. cinerea* 균주에 대한 6개의 마이크로 제제 처리구의 결과는 다음과 같다(Fig. 4). 모든 처리구에서 600 ppm 이하의 농도에서는 균사억제 효과를 나타내지 못했다. $CuSO_4$ 마이크로 제제의 EC_{50}은 886 ppm으로 나타났으며, H_3PO_3 마이크로 제제의 EC_{50}은 1,451 ppm에서 효과를 나타내었다. 유효성분이 포함된 마이크로 제제들은 물로 처리되었을 때와 비교하여 균사억제율이 낮게 나타내었다.

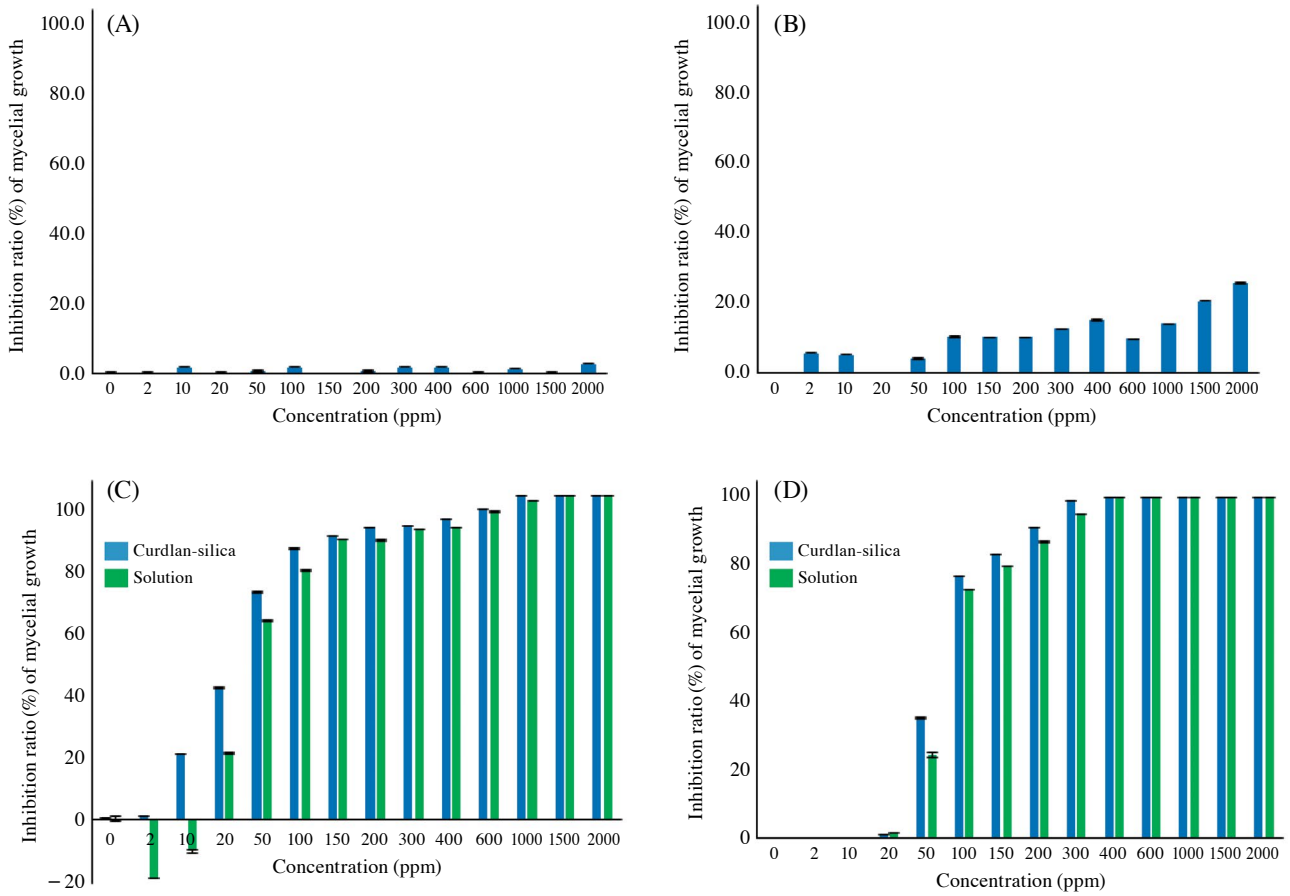

Fig. 3. Inhibition effect of micro formulations prepared radiation on mycelial growth of *Phytophthora capsici* on V8A medium. (A) Curdlan-silicate solution treated with gamma irradiation; (B) $MgSO_4$ micro formulation; (C) H_3PO_3 solution and micro formulation; (D) $CuSO_4$ solution and micro formulation. Each value represents the mean of three experiments with the S.D.

4. 마이크로 제제 처리된 애기장대의 약해평가

H_3PO_3 및 $CuSO_4$가 포함된 마이크로 제제는 희석용액과 비교하여 약해가 적게 나타났다, 200 ppm 농도의 H_3PO_3과 $CuSO_4$ 용액은 약해가 일어났지만 유효성분이 커드란-실리케이트에 포함된 제제들은 약해가 일어나지 않았다. 조사된 커드란-실리케이트 용액과 $CuSO_4$가 포함된 마이크로 제제는 500 ppm에서 약해가 일어나지 않았다(Fig. 5).

5. 마이크로 제제 처리된 애기장대에서의 *B. cinerea* 병반억제 평가

$CuSO_4$가 포함된 마이크로 제제에서는 하루 전에 제제를 처리한 조건 및 *B. cinerea* 접종 직후 제제 처리된 조건 모두 8~9%의 *B. cinerea* 병반억제를 나타내었다(Fig. 6). 커드란-실리케이트, 150 ppm 농도의 H_3PO_3, $CuSO_4$ 용액은 첫 번째 실험 조건의 경우 대조구와 비교하여 균사생장의 증가를 나타내었으며 두 번째 조건에서는 4% 이상의 병반억제가 나타났으며, 유효성분이 포함되지 않은 커드란-실리케이트에서 8% 이상의 병반억제가 나타났다.

고 찰

유효성분이 포함되는 마이크로 제제는 주사전자현미경 분석으로 마이크로 크기의 제제로 형성됨을 확인하였다. 커드란은 감마선 조사(30 kGy)로 올리고머화되어 저분자 크기로 실리케이트 골격에 게스트로 들어간다. 커드란-실리케이트에 유효성분을 일정량 첨가하게 되면 pH의 변화가 발생하게 되면서 커드란-실리케이트 구조에서 수소결합으로 구형의 마이크로 제제가 형성이 되었다고 추측할 수 있다(Park *et al*. 2010). 푸리에 변환 적외선 분광법 분석방법으로 커드란-실리케이트의 조사 전 후에서 차이를 확인할 수 있었다. 조사하지 않은 커드란-실리케이트에서는 커드란의 베타글루칸 구조(890 cm^{-1})와 O-H (3,450~3,500 cm^{-1}) 그룹 그리고 실리케이트에서 Si-O (880, 960 cm^{-1}) 진동 및 Na_2CO_3가 나타났다. 이것은 실리케이트의 성분인 Na_2O가 공기 중의 CO_2와 결합 반응으로 발생된 것이라 사료된다(Rao *et al*. 1998; Kalyanasundaram *et al*. 2012; Ravikumar *et al*. 2012; Ryu *et al*. 2018). 이에 반하여 감마선 조사된 커드란-실리케이트에서는 780, 3,000, 3,400 cm^{-1} 부근에서 Si-C와 C-H 그리고

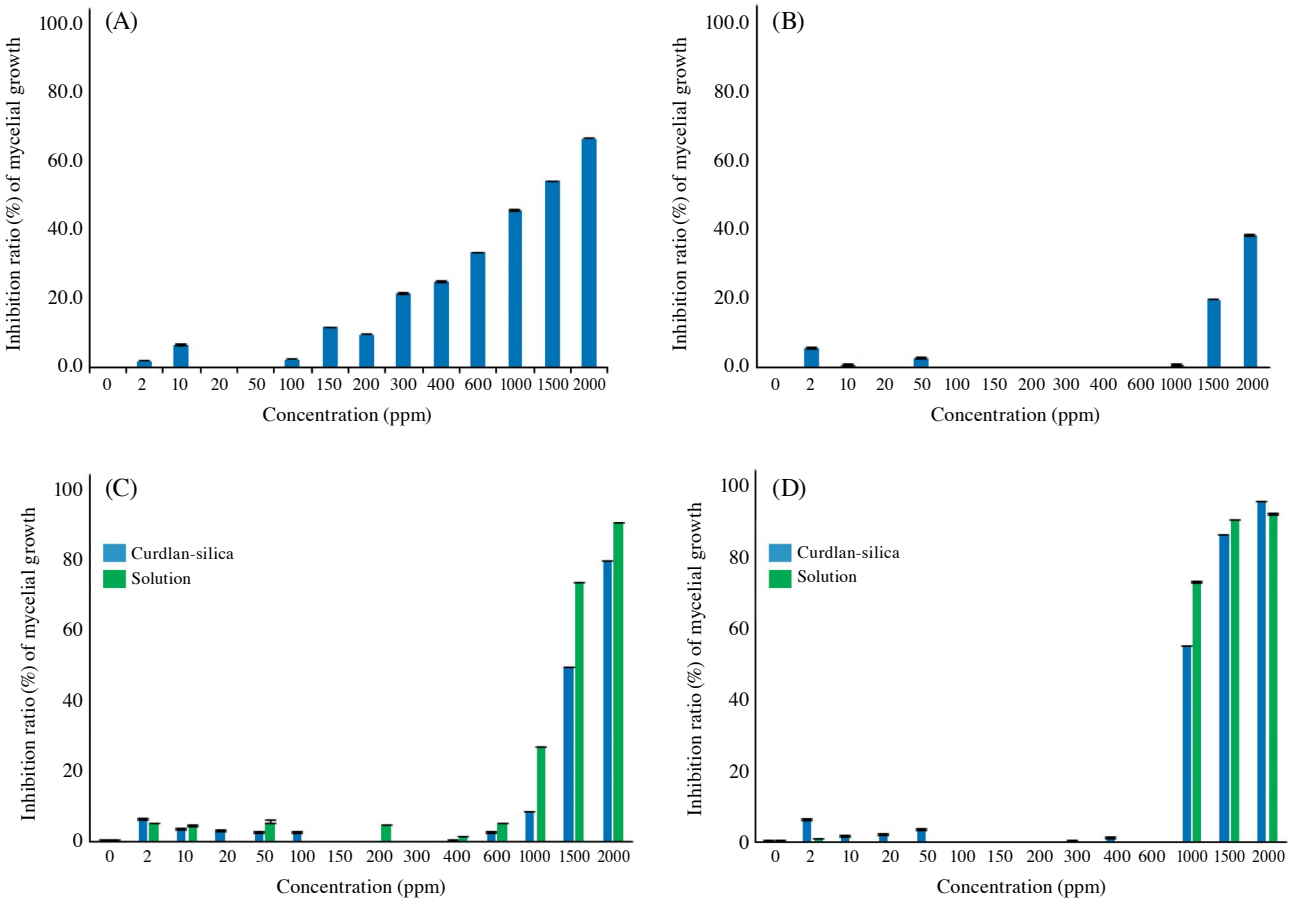

Fig. 4. Inhibition effect of micro formulations prepared radiation on mycelial growth of *Botrytis cinerea* on PDA medium. (A) Curdlan-silicate solution treated with gamma irradiation; (B) $MgSO_4$ micro formulation; (C) H_3PO_3 solution and micro formulation; (D) $CuSO_4$ solution and $CuSO_4$ micro formulation. Each value represents the mean of three experiments with the S.D.

Table 1. Inhibitroy effect of on mycelial growth of plant pathogenic fungi

	EC (Effect concentration)	$CuSO_4$ micro formulation	$CuSO_4$ solution	H_3PO_3 micro formulation	H_3PO_3 solution
P. capsici	EC_{50} (ppm)	67	75	29	38
	EC_{90} (ppm)	193	218	250	300
B. cinerea	EC_{50} (ppm)	886	–	1451	1115
	EC_{90} (ppm)	1725	1500	2000<	2000<

O-H 결합 간의 진동이 나타남을 확인하였다. 이는 감마선 조사를 통해 생성되는 자유라디칼이 커드란과 실리케이트의 결합 구조를 분해하여 저분자화 시킨 후 가교 결합 및 중합반응을 통한 Co-polymer 형태의 마이크로 제제로 형성됨 추측할 수 있다(Nagasawa *et al*. 2000). 이상의 결과로 생분해성 고분자인 커드란은 나선 구조에서 Na_2SiO_3를 첨가하여 염기성 용액상태가 되며 수소결합이 끊어지면서 선모양의 커드란 구조가 된다. 상기 용액을 방사선 조사는 구조를 무작위로 결합을 끊게 되며 그 후 실리케이트에 게스트로 붙어서 제형을 완성할 것으로 추찰한다. 산 처리, Ca^{2+}, Mg^{2+} 이온 또는 투석하는 방법으로 수소결합을 이용한 마이크로 제제를 완성하게 되며 그 안에 유효성분들이 포함되어진다. H_3PO_3와 $CuSO_4$는 산도를 낮춰주어 조사된 커드란과 실리케이트의 수소결합 시켜 제제 형성을 하였으며, $MgSO_4$는 Mg^{2+}의 금속이온을 포함하여 제제 형성을 완성하였다. 커드란-실리케이트 제형의 내부구조는는 다공성 담체 형태를 가질 것으로 추측한다.

$MgSO_4$ 및 $CuSO_4$의 2가 금속양이온은 조사된 커드란-실리케이트에 배위 결합된 고분자 골격을 형성하는 제제가 만들어진다. 하지만 유효성분의 제제 형성 수율에 관하여 확인

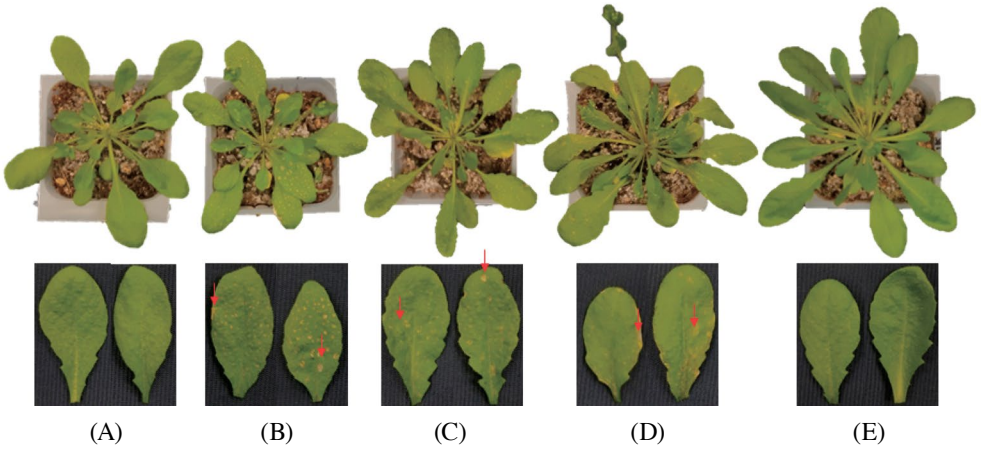

Fig. 5. Phytotoxicity evaluation of *Arabidopsis thaliana* treated with Micro formulations. *A. thaliana* showing phytotoxicity was marked with a red arrow. (A) Curdlan-silicate solution treated with gamma irradiation; (B) H_3PO_3 solution; (C) H_3PO_3 micro formulation; (D) $CuSO_4$ solution; (E) $CuSO_4$ micro formulation.

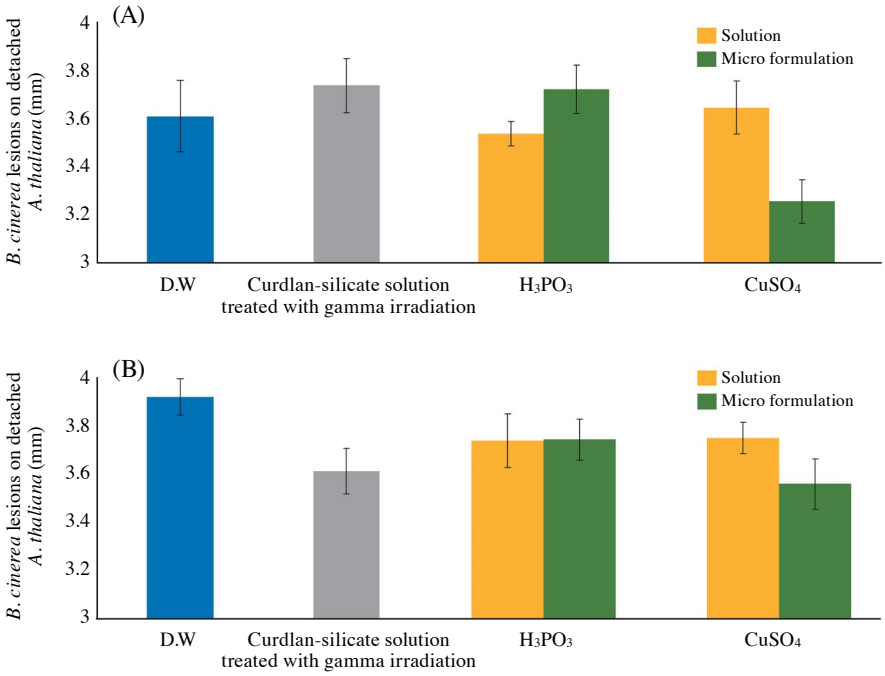

Fig. 6. Controlling effect against *B. cinerea* on *A. thaliana* treated with Micro formulations. (A) After 24 h in *A. thaliana* treated with micro formulation. (B) After 0 h in *A. thaliana* treated with micro formulations. Each value represents the mean of three experiments with the S.D.

하지 못하였다. 유효성분은 커드란-실리케이트에 포함된 정도를 알아보는 추가적인 연구가 필요하다.

커드란-실리케이트 제제의 곰팡이균에 대한 항균성 결과는 *P. capsici*가 *B. cinerea*에 비해 높은 감수성을 나타내었다. H_3PO_3의 경우 P-H 구조가 역병균의 유주자를 형성하는 인산대사 작용을 억제하여 병원균의 생장 및 번식을 방해하고 $CuSO_4$는 Cu^{2+}이 *P. capsici*의 유주자낭 및 유주자 발아를 억제하여 균사 생장을 억제하였으며, *B. cinerea*의 균사 생장억제율의 경우는 H_3PO_3 및 $CuSO_4$를 포함한 처리구가 높은 농도에서 EC_{50} 값을 나타내었다. *P. capsici*에 대한 항균성 결과는 증류수로 희석한 유효성분보다 유효성분이 커드란-실리케이트 제형에 함유된 제제에서 더 높은 균사생장억제율(%)을 나타났으며, *B. cinerea*에 대해서는 반대의 결과가 나타났다. 유효성분이 희석된 용액이 커드란-실리케이트 포함한 제제보다 더 높은 균사생장억제율(%)을 나타내었다.

유효성분이 포함된 제제를 애기장대를 통해서 약해평가를 확인하였다. 커드란-실리케이트에 함유되어있는 유효성분들은 물로 희석된 유효성분들보다 같은 농도에서 약해가 적게 나타났으며, 특히 $CuSO_4$가 포함된 제제에서는 500 ppm에서도 약해가 발생하지 않았다. 이는 $CuSO_4$을 커드란-실리케이트 제형이 감싸고 있기 때문에 일정량의 $CuSO_4$가 제형에서 방출되어 적용되었음을 나타낸다.

결 론

본 연구에서는 커드란-실리케이트 화합물 안에 $CuSO_4$가 들어가 있는 마이크로 제제로 제조하였다. 상기 제제는 일정 농도 이상에서 *P. capsici*에 대한 균사생장억제를 나타내며, 식물에서 약해를 감소시키는 제제로써 사용될 수 있음을 시사하였다. 따라서 $CuSO_4$ 마이크로 제제는 식물에 살포 및 관주되었을 때 약해를 방지할 수 있는 작물 보호제로써 농업분야에 활용될 수 있을 것으로 기대한다.

사 사

본 연구는 과학기술정보통신부 재원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다. 또한 분석기기 사용을 도와주신 (재)대구나노테크노파크 나노융합실용화센터 전경수 님께 감사드립니다.

참 고 문 헌

Byun EH, Kim JH, Sung NY, Choi JI, Lim ST, Kim KH, Yook HS, Byun MW and Lee JW. 2008. Effects of gamma irradiation on the physical and structural properties of β-glucan. *Radiat. Phys. Chem.* **77**(1):781-786.

Kalyanasundaram GT, Doble M and Gummadi SN. 2012. Production and downstream processing of (1-3)-β-D-glucan from mutant strain of Agrobacterium sp. ATCC 31750. *AMB Express* **2**(1):31-40.

Nagasawa N, Mitomo H, Yoshii F and Kume T. 2000. Radiation-induced degradation of sodium alginate. *Poly. Degradat. Stabil.* **69**(1):279-285.

Park HJ and Kim HJ. 2010. Preparation of a nanosized micro element fertilizer formulation by using gamma-irradiation Technique. *J. Radiat. Indust.* **4**(4):347-352.

Park HJ, Kim HJ and Kim DH. 2011. Development of sustainable releasing micro formulation system using γ-irradiation technique to control phytophthora blight disease. *J. Radiat. Indust.* **5**(4):305-311.

Park HJ, Kim SH and Jee HJ. 2007. A new formulation system for slow releasing of phosphorous acid in soil for controlling phytophthora diseases. *Plant Pathol. J.* **23**(1):26-30.

Park HJ, Kim SH, Kim HJ and Choi SH. 2006. A NEW compositoin of nanosized silicate-silver for control of various plant diseases. *Plant Pathol. J.* **22**(3):295-302.

Park SJ, Lee SM, Gwon HW, Lee HT and Kim HT. 2014. Control efficacy of Bordeaux mixture against pepper anthracnose. *Korean J. Pestic. Sci.* **3**(18):168-173.

Rao NP, Tymiak N, Blum J, Neuman A, Lee HJ, Girshick SL, McMurry PH and Heberlein J. 1998. Hypersonic plasma particle deposition of nanostructured silicon and silicon carbide. *J. Aerosol Sci.* **29**(5-6):707-720.

Ravikumar D and Neithalath N. 2012. Reaction kinetics in sodium silicate powder and liquid activated slag binders evaluated using isothermal calorimetry. *Thermochi. Acta* **546**(1):32-43.

Ryu YB and Lee MS. 2018. Infrared spectra and thermal properties of sodium silicate solutions. *Korean J. Met. Mater.* **56**(1):72-78.

Spicer EJ, Goldenthal EI and Ikeda T. 1999. A toxicological assessment of curdlan. *Food Chem. Toxicol.* **37**(1):455-479.

Takahiro F, Hideo Y and Yukihiro N. 1998. Curdlan properties for application in fat mimetics for meat products. *J. Food Sci.* **63**(2): 283-287.

Received: 7 September 2019
Revised: 22 September 2019
Revision accepted: 5 October 2019