

## 왕겨를 가연성 담체로 하는 봉상 농약 훈연제의 연소성에 미치는 산화제의 영향

유주현\* · 임희경 · 김용환<sup>1</sup> · 조광연

한국화학연구원 생물기능연구팀, '신젠타 코리아

(2004년 4월 1일 접수, 2004년 8월 6일 수리)

농약 원제, 왕겨, 무기산화제 및 아교 혼합 분말에 물을 가하여 반죽한 다음 성형하여 봉상 훈연제를 제조하고 훈연제의 연소성을 측정하여 보편적으로 사용될 수 있는 산화제를 선별하고자 하였다. 왕겨 분말을 가연성 담체로 하는 봉상 훈연제는 11개의 농약에 대하여 빠르고 균일한 연소 속도와 높은 훈연율을 나타내었다. 연소 균일성, 연소 속도 및 훈연율을 고려할 때 봉상 훈연제에는 산화제로써 염소산나트륨이 가장 적당하였다. 가장 높은 훈연율을 나타내는 산화제 첨가비는 농약에 따라 다르게 나타났지만 연소 속도가 빠른 훈연제가 훈연율도 높게 나타나는 경향이였다. 왕겨를 가연성 담체로 한 훈연제는 50°C에서 60일간 보관하였을 때 대부분 유효성분의 경시변화가 거의 없이 안정하였다. 연소실, 냉각기, 포집병 1, 여과기, 포집병 2, 포집병 3, 포집병 4, 응축기 및 진공펌프로 구성된 연기 포집 장치는 연소시 연기가 대량으로 발생하는 훈연제의 훈연율 측정에 적합하였다.

**Key words:** 농약, 왕겨, 훈연제, 산화제, 연소 속도, 훈연율

### 서 론

훈연제는 제품이 스스로 연소되면서 농약을 함유하는 연기를 방출하는 농약 제형의 하나로, 비닐하우스와 온실 등 밀폐될 수 있는 시설 내에서 농약을 함유한 연기가 넓은 면적에 균일하게 확산되므로 작물에 발생하는 병해충을 손쉽게 방제할 수 있는 장점이 있다.<sup>1,2)</sup>

훈연제는 다른 제형과 비교하여 사용이 매우 간편할 뿐만 아니라 농약 살포에 따르는 노동량과 시간이 가장 적고, 시설 내에 제제를 설치한 후 착화와 동시에 그 장소를 벗어날 수 있으므로 살포시 농약에 중독될 위험이 거의 없다. 또한 연기 형태로 농약을 살포하므로 약흔이 남지 않고, 농약의 분무 과정에서 발생할 수 있는 상처로 인한 상품 가치의 저하가 없으며, 농약 살포에 물을 전혀 사용하지 않으므로 과습으로 인한 병해충 발생 촉진 가능성을 배제할 수 있는 등 여러 가지 장점을 가지고 있어서 시설원예용으로는 매우 유용한 제형이라고 할 수 있다.<sup>3)</sup>

그러나 농약 유효성분이 고온에서 증기화되어야 하므로<sup>4)</sup> 약제는 어느 정도 열에 안정하여야 한다. 따라서 모든 농약에 적용할 수는 없다. 또한 훈연제의 구성에 따라 유효성분이 고온에 노출되는 시간과 연소 최고 온도가 다를 수 있으므로 유효성분이 열분해되지 않고 연기로 전환되는 비율(훈연율)이 다를 것으로 예측된다.

훈연제는 사용하는 발열제나 가연성 담체의 특성에 의해 조성이 매우 달라진다. 국내에서 가장 먼저 개발된 과립훈연제는 니트로셀룰로스를 발열제로 사용하면서 텔라민으로 연소속도를

조절하였다.<sup>5)</sup> 화약의 일종인 니트로셀룰로스는 분쇄, 건조 등 취급 중에 폭발 혹은 인화의 위험이 있으며, 니트로셀룰로스 및 텔라민은 고가이므로 이를 상당 비율로 함유하는 제품은 생산 단가가 높다. 일반적으로 농약은 분자량이 비교적 크고 기화점이 매우 높은 반면에 니트로셀룰로스를 함유하면서 별도의 가연성 담체를 함유하지 않는 훈연제는 연소 최고 온도가 비교적 낮아서 농약 유효성분의 훈연율이 상대적으로 낮을 뿐만 아니라 훈연제의 연소 후 훈연되지 않은 농약이 재에 남는 현상이 발생할 수 있다.<sup>5)</sup>

왕겨를 쌓아놓고 불을 붙이면 불꽃이 일지 않고 연기만을 내뿜으며 서서히 연소한다. 본 연구에서는 왕겨의 이러한 연소 특성에 착안하여 왕겨 분말을 가연성 담체로 하는 봉상 훈연제를 제조<sup>6)</sup>한 후 훈연제의 연소성에 미치는 산화제의 영향을 조사하여 여러 가지 농약에 보편적으로 사용될 수 있는 산화제를 선별하고자 하였다.

### 재료 및 방법

**공시재료.** Cypermethrin, deltamethrin 및 permethrin은 모두 순도 95% 이상의 원제를 (주)LG생명과학으로부터 분양받았으며, chlorothalonil(98.0%), dimethomorph(98.0%), flusilazole(94.6%) 및 myclobutanil(93.5%)은 (주)경농, dichlorvos(92.3%)은 한국삼공(주), dichlofluanid(90.0%)와 bifenthrin(93.3%)은 동부농화학(주)로부터 각각 분양받았다. 왕겨는 추청벼를 도정할 때 얻은 부산물을 사용하였다. 아교와 procymidone 과립훈연제[40%, (주)동방아그로 제품]는 시중에서 구입하였으며, 과염소산나트륨(NaClO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O), 염소산나트륨(NaClO<sub>3</sub>) 및 질산나트륨(NaNO<sub>3</sub>)은 시약 1급(Junsei Chemical, Japan)을 사용하였다.

**훈연제 제제용 재료의 전처리.** 왕겨를 약 80°C에서 24시간

\*연락처

Phone: 82-42-860-7438; Fax: 82-42-861-4913

E-mail: jhyu@kricr.re.kr

동안 열풍 건조한 다음 충격식 분쇄기(Impact mill, Pulva Corporation, USA)로 조분쇄하였다. 아교는 유발에 갈아 조분쇄한 다음 충격식 분쇄기로 다시 미분쇄하였다.

**혼연제의 제제.** 조분쇄한 왕겨 분말에 원제 분말을 가하고 소형분쇄기를 이용하여 혼합하였다. 제제 총중량의 30%에 해당하는 끓는물에 산화제와 아교를 녹인 다음 원제 혼합물에 가하여 혼합 반죽하였다. 플라스틱 주사기(5 ml용)의 출구 부분을 잘라내고 혼합물을 채운 후 압축한 다음 밀어내어 직경 14 mm, 길이 40 mm의 막대 모양으로 성형하였다. 성형물을 80°C에서 3시간 동안 건조하여 봉상 혼연제를 제제하였으며, dichlorvos 혼연제는 40°C에서 6시간 동안 건조하였다. 혼연제는 습기가 스며들지 않도록 은박 봉지에 밀봉 포장하여 보관하면서 시료로 사용하였다.

**혼연제의 유효성분 함량 측정.** 혼연제는 농약의 종류와 관계없이 모두 유발에 넣고 갈아 분말로 만든 다음 유효성분 함량 측정에 사용하였다. 마쇄한 혼연제 분말 0.25 g을 정확히 달아서 원심분리관(50 ml용)에 넣고 내부표준물질을 녹인 acetone 혹은 acetonitrile 50 ml를 가하였으며, dichlofluanid의 경우는 추출용매로 toluene을 사용하였다. 용기를 밀봉하여 30분간 초음파 추출하고 원심분리하여 얻은 상징액을 HPLC 혹은 GLC로 유효성분을 정량하였다(Table 1, 2).

**혼연제의 연소 속도와 연소 온도의 측정.** 봉상 혼연제 약 2 g을 취하여 시판되고 있는 과립혼연제에 첨부된 점화용 심지를 위에 얹은 다음 불을 붙여 연소시간을 측정하였다. Myclobuthanil 원제를 사용하여 유효성분 20%, 아교 15% 및 염소산나트륨 12%가 첨가된 봉상 혼연제(직경 23 mm, 길이 50 mm)를 제제하고, 중심축 방향으로 직경 3.5 mm, 길이 30 mm의 구멍을 뚫었다. 이 구멍에 온도센서(Digital Pyrometer, Thermolyne PM 20700, USA)를 삽입하고 혼연제의 반대쪽 끝에 점화한 후 연소 최고 온도를 측정하였다. Procymidone 과립 혼연제 제품 50 g을 알루미늄 호일로 싸고 중심에 온도센서를 삽입한 다음 반대쪽에 점화용 심지를 삽입하여 점화한 후 온도를 측정하였다.

**연기 포집 장치 및 혼연을 측정.** 혼연제의 연소로 생성되는 다량의 연기로부터 농약을 회수하기 위한 포집 장치를 여러 가지 조합으로 시험하여 가장 포집 효율이 좋은 장치를 설치하였다(Fig. 1). Myclobuthanil 봉상 혼연제(20%)를 태워 연기를 포집하고 포집 장치의 각 부분을 용매로 각각 씻어 모은 다음 유효성분 분포를 조사하는 방법으로 포집 장치의 적절성을 검증하였다.

연기 포집 장치에 acetone(dichlofluanid의 경우 toluene)을 넣고 여러 가지 혼연제 약 1 g을 연소시켜서 연기에 함유된 유효성분을 회수하였다. 연기 포집 장치 내의 acetone을 증류플라스크(1 l용)에 모으고, 포집 장치의 모든 부분을 acetone으로 씻어서 모은 다음 감압 건조하였다. 내부표준물질 용액 100 ml와 수분 제거용 무수황산나트륨 3스푼을 잔사가 들어있는 증류플라스크에 가하고 격렬하게 진탕하여 유효성분을 추출한 다음 일부를 취하여 원심분리하였다. 상징액을 취하여 HPLC 혹은 GLC로 유효성분을 정량하였다.

**혼연제의 경시변화 시험.** 혼연제를 은박봉지에 밀봉 포장하

여 50±1°C에서 60일간 항온처리한 다음 유효성분 함량을 측정하여 분해율을 산출하였다.

## 결과 및 고찰

**혼연제 제제용 재료의 특성.** 왕겨는 100°C 이상에서 건조할 경우 온도가 높아질수록 진하게 갈변하였고 압착에 의해 쉽게 부스러졌다. 이는 고온에서 왕겨에 함유되어 있는 유지가 휘발하고, 셀룰로스 섬유 일부가 열분해되어 보다 깨지기 쉬운 상태로 변하기 때문으로 생각되었다.<sup>7-8)</sup> 그러나 고온에서 건조하는 것은 자연 발화의 위험성이 있으므로 혼연제의 제제에 사용한 왕겨는 80°C에서 24시간 동안 열풍 건조하였다. 충격식 분쇄기로 조분쇄한 왕겨 분말의 평균입경은 305 μm이었으며, 이 중에는 1.2 mm 정도의 큰 입자도 섞여 있었지만 봉상 혼연제의 제제에는 전혀 지장이 없었다. 분쇄물은 대부분 박편상이었다.

**혼연제의 제제.** 분말화된 혼연제 재료는 비중과 평균 입경이 서로 달라서 아주 균일한 혼합물의 조제는 어려웠다. 특히 무기산화제는 비중이 가장 커서 다른 성분과 분말로 혼합하였을 때 혼연제의 연소 속도가 다소 불균일하였고 국부적인 소폭 발로 인하여 불티가 간혹 발생하였다. 따라서 무기산화제는 물에 녹여 혼합물에 균일하게 흡수시켰고, 그 결과 연소 속도를 균일하게 하고 불티의 발생을 방지할 수 있었다.

왕겨 혼합물을 반죽하여 봉상으로 성형하였을 때 아교 첨가비 10% 미만에서는 건조 과정 중에 균열이 생기거나 건조 후에도 강도가 매우 약하여 쉽게 부스러졌지만, 그 이상의 첨가비에서는 매우 단단한 제제가 얻어졌다. 아교 첨가비가 같아도 원제가 액체일 때에는 고체일 때보다 제제 강도가 약하였지만, 고체 원제는 첨가비가 증가할수록 혼연제의 강도가 증가하였다. 이러한 점을 고려하여 모든 제제에 아교를 15% 첨가하였고, 얻어진 혼연제는 농약의 종류와 유효성분 함량에 관계없이 대부분 손으로는 부러뜨리기 어려울 만큼 단단하였다.

성형 직후에는 압축되었을 때보다 부피가 약간 팽창하였으나 모양은 잘 유지되었다. 성형된 혼연제는 상온에서 2시간 정도 건조한 후 원제의 특성에 따라서 80°C 이하에서 3시간 내지 6시간 건조함으로써 최종 제제를 얻을 수 있었다. 혼연제는 공기 중의 수분을 흡수하여 눅눅해지는 경향을 보였으므로 은박 포장하여 상온에 보관하였다.

**왕겨를 가연성 담체로 한 혼연제의 연소 특성.** 봉상 혼연제에 직접 불을 붙였을 때 혼연제는 가연성 물질이 인화되는 것처럼 점화되었으며, 불꽃을 입으로 불어 끈 후 곧바로 연기를 방출하기 시작하였다. 혼연제의 산화제 첨가비가 적당한 경우 혼연제 표면에 점화용 심지를 올려놓고 심지에 불을 붙이기만 하여도 제제에 확실하게 점화되었으며, 산화제 첨가비가 과도하여 폭발적으로 연소하는 경우를 제외하고는 불꽃이 발생하는 경우는 전혀 없었다. 산화제 첨가비가 작은 혼연제는 쉽게 점화되지 않았고, 연소 속도도 불균일하였을 뿐만 아니라 연소 도중에 자주 소화되었다. 심지에 의해 점화될 수 있는 혼연제는 산화제 첨가비에 따라서 연소 속도가 달랐지만 대부분 균일한 속도로 연소되었다.

**Table 1. Operating parameters of HPLC for the analysis of pesticides**

Parameter	Bifenthrin	Chlorothalonil	Cypermethrin	Deltamethrin	Dimethomorph	Fenitrothion
Instrument	Waters 717 <sup>plus</sup> Autosampler, 2487 Detector, Model 510 Pump					
Column	μBondapak <sup>TM</sup> C <sub>18</sub> (3.9 mm i.d.×300 mm L, Waters Co., USA)					
Mobile phase (acetonitrile/water, v/v)	85/15	65/35	85/15	90/10	50/50	65/35
Flow rate (ml/min)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Wavelength (nm)	220	230	230	230	243	245
Sample size (μl)	3	2	3	3	10	5
Retention time, min (AI <sup>a</sup> )	6.8	5.0	5.1	5.8	6.0, 6.4	5.5
(IS <sup>b</sup> )	3.7 (DNBP <sup>c</sup> )	6.2 (biphenyl)	3.3 (biphenyl)	3.4 (biphenyl)	-	6.8 (biphenyl)
AI ratio to IS (mg/l)	1,000/2,000	1,000/480	1,000/1,000	1,000/900	1,000/0	1,000/100

<sup>a</sup>active ingredient, <sup>b</sup>internal standard, <sup>c</sup>Di-n-butyl phthalate

Parameter	Flusilazole	Metalaxyl	Methomyl	Myclobutanil	Procymidone	Profenofos
Instrument	Waters 717 <sup>plus</sup> Autosampler, 2487 Detector, Model 510 Pump					
Column	μBondapak <sup>TM</sup> C <sub>18</sub> (3.9 mm i.d.×300 mm L, Waters Co., USA)					
Mobile phase (acetonitrile/water, v/v)	70/30	50/50	40/60	50/50	70/30	75/25
Flow rate (ml/min)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Wavelength (nm)	228	228	229	220	229	274
Sample size (μl)	5	10	2	6	2	20
Retention time, min (AI <sup>a</sup> )	4.5	5.0	5.3	8.7	4.1	4.7
(IS <sup>b</sup> )	6.1 (biphenyl)	7.0 (2-phenylphenol)	-	4.9 (metalaxyl)	5.1 (biphenyl)	8.3 (deltamethrin)
AI ratio to IS(mg/l)	1,000/500	1,000/250	1,000/0	1,000/1,200	1,000/1,000	1,000/400

<sup>a</sup>active ingredient, <sup>b</sup>internal standard

연소가 진행되면서 연갈색의 혼연제는 짙은 갈색을 거쳐 까만 색으로 변하였고, 재 속에는 불덩이가 남아 있었다. Myclobutanil 혼연제는 연소가 진행됨에 따라서 온도가 상온에서 900°C 내외까지 상승하였던 반면에 시판 procymidone 과립 혼연제는 연소 최고 온도가 약 255°C에 불과하였다. 과립혼연제의 경우 과립들의 사이에 삽입된 온도 센서가 감지하는 온도 이므로 실제 과립 내의 온도는 이보다 높을 것으로 추정되었지만 왕겨 혼연제보다 훨씬 낮은 것은 분명하였다.<sup>5)</sup>

농약을 첨가하지 않고 왕겨와 염소산나트륨, 아교만을 사용하여 만든 혼연막대도 연소시 많은 연기를 방출하였다. 따라서

왕겨를 가연성 담체로 하는 혼연제가 방출하는 연기의 대부분은 왕겨의 연소 과정에서 생성된다는 것을 알 수 있었다.

**혼연율.** 제제의 유효성분 함량 분석을 위해서 혼연제 중의 유효성분을 추출할 때 봉상의 혼연제를 그대로 시료로 사용하면 초음파 추출 시간에 따라서 유효성분의 추출율이 달라졌다. 반면에 혼연제를 분쇄한 다음 추출할 경우 30분 이내에 대부분 추출되는 것으로 나타났으며 50% acetonitrile 수용액에서는 봉상 제제가 스스로 붕괴되면서 유효성분이 모두 추출되었다.

건조 직후 혼연제는 대부분 제제의 유효성분 함량을 나타내었고 제제 과정 중에 소실되는 유효성분은 거의 없었다. 그러나 dichlorvos 혼연제의 경우에는 80°C에서 3시간 동안 건조하였을 때 처음에 가했던 유효성분의 절반 가량이 소실된 것으로 나타났는데, 40°C에서 6시간 동안 건조함으로써 소실을 거의 방지할 수 있었다.

시판되고 있는 과립혼연제와 비교할 때 왕겨를 가연성 담체로 한 혼연제는 연기의 발생량이 훨씬 많았다. 따라서 혼연제의 연소시 발생하는 연기를 모두 포집하여 농약 유효성분을 회수하기 위해 여러 번의 예비실험을 거쳐 최종적으로 Fig. 1과 같은 포집 장치를 설치하였다. 포집 장치는 연소실, 냉각기, 포집병 1, 여과기, 포집병 2, 포집병 3, 포집병 4, 응축기 및 진공펌프로 구성하였다.

연소실은 내경 37 mm, 길이 170 mm의 유리관 한 쪽 끝을 Fig. 1과 같이 원뿔 모양으로 하고, 다른 쪽 끝은 그대로 이용하였다. 구멍이 작은 위쪽은 냉각기에 연결하였고, 구멍이 큰 아래쪽에는 가운데에 직경 5 mm의 구멍을 뚫은 고무마개를 끼울 수 있도록 준비하였다. 냉각관은 내경 8 mm의 유리관을 Fig. 1과 같이 구부러서 굽은 부분을 드라이아이스와 acetone이 담겨 있는 Duwar jar에 담갔다. 제 1 포집병(250 ml용)은 병 안

**Table 2. Operating parameters of GLC for the analysis of pesticides**

Parameter	Dichlofluanid	Dichlorvos
Instrument	Varian GC 3600	
Column	1/8" SST	
	5% SE-30, 2 m	20% DC-550, 2 m
Detector	FID	
Temperature (°C)	Column	250
	Inlet	190
	Detector	270
Flow rate (ml/min)	N <sub>2</sub>	20
	air	300
	H <sub>2</sub>	20
Sample size (μl)	1.5	2
Retention time, min (AI <sup>a</sup> )	6.3	3.8
	(IS <sup>b</sup> ) 4.2 (octadecane)	6.9 (biphenyl)
AI ratio to IS (mg/l)	1,000/350	1,000/150

<sup>a</sup>active ingredient

<sup>b</sup>internal standard

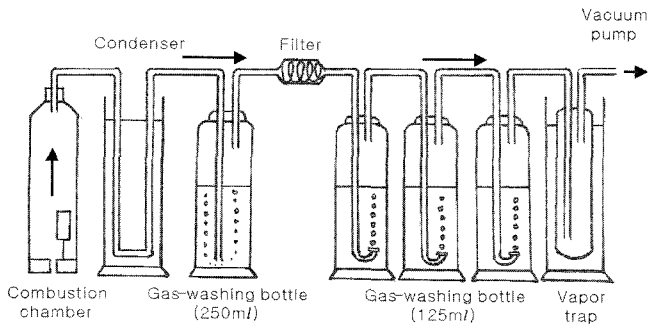


Fig. 1. Smoke-trapping apparatus.

의 유리관에 유리 필터가 없는 것을 사용하였다. 여과기는 glass joint 내에 유리섬유를 뭉쳐 넣어 만들었다. 제 2 포집병, 제 3 포집병 및 제 4 포집병은 125 ml 용으로 병 안의 유리관에 필터가 부착된 것을 사용하였고, 포집병 4의 한쪽 끝은 응축기에 연결하고 이어서 진공펌프에 연결하였다. 모든 부분은 고무튜브로 연결하였고, 포집병 내에는 acetone을 용기의 1/3 가량 채웠다.

진공펌프를 작동시키면서 중앙에 구멍이 뚫린 고무마개 위에 점화용 심지를 붙인 혼연제를 올려놓고 점화 직후에 연소실에 삽입하였다. 여과기의 유리섬유에 모아진 입자들에 의해 공기의 흐름이 방해받을 때마다 주사기로 acetone을 소량씩 주입하였다. 혼연제의 연소가 끝나고 연소실 내의 연기가 모두 없어진 후에 연소실 쪽으로부터 각 연결 부분의 고무튜브 한쪽 끝을 빼낸 다음 진공펌프의 가동을 멈추었다.

연기의 포집 후 혼연제가 타고남은 재를 제외하고 연기가 집축할 수 있는 모든 부분을 acetone으로 씻어 증류플라스크에 모았다. 여과기의 유리섬유 뭉치는 그대로 플라스크에 넣었다. 감압 건조한 다음 내부표준물질 용액을 가하고 플라스크의 입구를 막은 후 진탕하여 유효성분을 추출하였다. 추출물 중 10 ml를 취하여 원심분리한 후 유효성분을 정량하였다.

Myclobutanil 혼연제로부터 방출된 연기는 먼저 냉각기를 통과하면서 유효성분의 일부가 고형화되어 냉각관 내벽에 부착되었다. 냉각관을 통과한 농약은 포집병을 거치면서 회수되었다. 연기 속에 함유되어 있던 그늘음과 같은 불순물은 냉각관을 통과하여 여과기에서 걸러졌지만, 제 1포집병에 필터가 부착되어 있을 때에는 이러한 불순물이 필터 구멍을 막아서 공기의 흐름을 심하게 방해하였다. 따라서 제 1포집병은 반드시 필터가 없는 것을 사용하여야만 하였다. 여과기의 유리섬유에는 불순물과 함께 많은 양의 유효성분이 부착되어서 공기의 흐름이 저해

Table 3. Trapping of myclobutanil in smoke-trapping apparatus

Apparatus	Trapped (%)	Cumulative (%)
Combustion chamber	10.7	10.7
Condenser	12.0	22.7
Gas-washing bottle 1	16.4	39.1
Filtering module	29.9	69.0
Gas-washing bottle 2	30.6	99.6
Gas-washing bottle 3	0.4	100
Gas-washing bottle 4	0.0	100

되었다. 이때 고무 재질의 연결관 내에 주사기로 용매를 흘려 주어 석출된 유효성분을 녹여줌으로써 공기의 흐름을 원활하게 할 수 있었다.

연기 포집 장치의 각 부분별 myclobutanil의 분포를 측정하기 위해 각 부분을 씻어낸 용액을 각각의 증류플라스크에 모은 다음 위와 같은 방법으로 유효성분을 정량한 결과는 Table 3과 같았다.

Myclobutanil은 제 2 포집병까지 대부분 포집되었으며, 제 3 포집병에서는 극미량만이 검출되었다. 이와 같은 실험 결과로 볼 때 농약의 종류와 관계없이 모든 유효성분을 회수하는 데에는 4개의 포집병을 설치하는 것이 적당한 것으로 판단되었다.

**산화제의 종류와 첨가비에 따른 혼연제의 연소 속도와 혼연율.** 왕겨를 가연성 담체로 하여 혼연제를 제제할 때 무기산화제로는 과염소산염( $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{KClO}_4$ ), 염소산염( $\text{NaClO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$ ), 차아염소산염( $\text{NaClO}_2$ ,  $\text{KClO}_2$ ) 및 질산염( $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ) 등이 사용될 수 있다. 이러한 산화제는 열분해 온도와 물에 대한 용해도가 Table 4와 같이 각각 다르다.<sup>9)</sup> 칼륨염보다 분자량이 작은 나트륨염 중에서 열분해 온도가 서로 다른 과염소산나트륨( $130^\circ\text{C}$ ), 염소산나트륨( $300^\circ\text{C}$ ) 및 질산나트륨(열분해 온도 미상) 등 3종을 산화제로 선택하였다.

먼저 bifenthrin, cypermethrin, dichlofluanid, flusilazole 및 myclobutanil 등 5종의 농약을 시료로 하여 유효성분 함량, 산화제 종류 및 산화제 첨가비가 다른 봉상 혼연제를 각각 제제하고 이들이 각 농약의 혼연율에 미치는 영향을 조사하였다. 이때 과염소산나트륨은 무수물로 환산하여 첨가하였다.

농약 유효성분을 20% 함유하는 cypermethrin, dimethomorph 및 flusilazole 혼연제 모두 산화제가 10% 내지 11% 이하로 첨가되었을 때에는 연속적인 연소가 이루어지지 않았다. 그 이상의 산화제가 첨가되었을 때는 산화제 첨가비가 증가할수록 연소 속도가 증가하였다(Fig. 2). 혼연제의 연소 속도는 산화제에 따라 달랐으며, 염소산나트륨을 함유하는 혼연제가 더 빠른 속

Table 4. Physicochemical properties of oxidizing agents<sup>7)</sup>

Oxidizing agent	Decomposition temp. ( $^\circ\text{C}$ )	Water solubility (g/ml)
Sodium perchlorate ( $\text{NaClO}_4$ )	130	very soluble
Sodium chlorite ( $\text{NaClO}_2$ )	180-200	0.34-0.55
Sodium chlorate ( $\text{NaClO}_3$ )	300	1.0-2.0
Sodium nitrate ( $\text{NaNO}_3$ )	N/A	0.91-1.67
Potassium chlorate ( $\text{KClO}_3$ )	368	0.56
Potassium perchlorate ( $\text{KClO}_4$ )	400	0.15
Potassium nitrate ( $\text{KNO}_3$ )	400	0.36-2.0

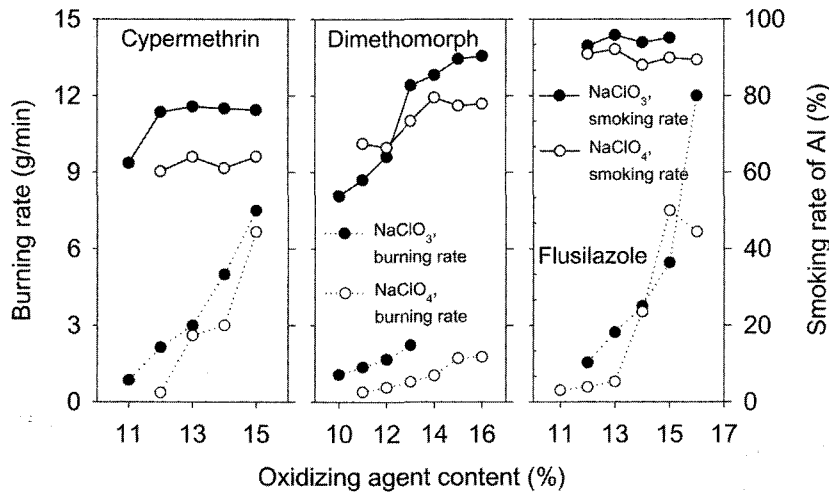


Fig. 2. Effect of oxidizing agents of smoke rod formulation on burning rate and smoking rate of AI.

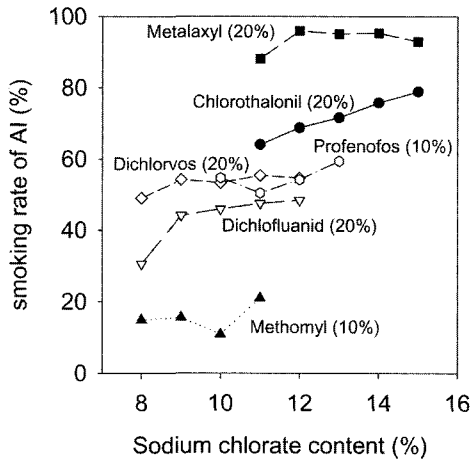


Fig. 3. Effect of sodium chlorate content of smoke rod on smoking rate of AI.

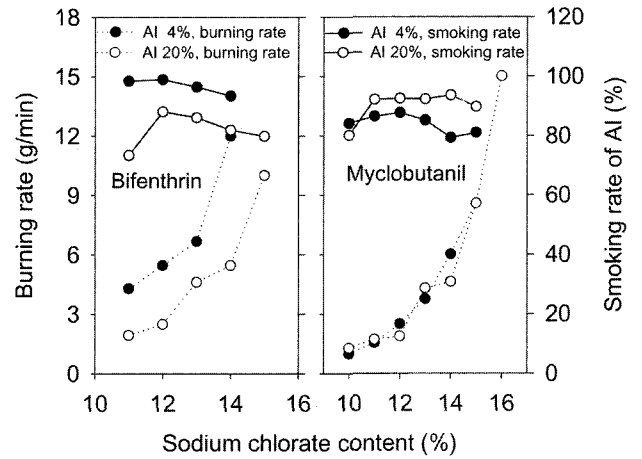


Fig. 4. Effect of AI and sodium chlorate content of smoke rod on burning rate and smoking rate of AI.

Table 5. Burning rate of smoke rod formulations containing sodium nitrate as an oxidizing agent

Composition of smoke generator (%)			Burning rate (g/min)
Sodium nitrate	Glue	Rice chaff	
10	15	75	0.40
15	15	70	0.82
20	15	65	5.45

도로 연소하는 경향을 보였다. 또한 혼연율에 있어서도 과염소산나트륨 첨가 제제보다 염소산나트륨 첨가 제제가 더 높았다. 산화제 첨가비가 어느 정도까지 증가함에 따라서 혼연율도 증가하였지만, 혼연율의 증가폭과 혼연율이 최대가 되는 산화제 첨가 비율은 농약의 종류에 따라서 다르게 나타났다. Cypermethrin 혼연제와 flusilazole 혼연제는 염소산나트륨 첨가비가 13%일 때 혼연율이 각각 77.2%와 95.8%로 가장 높았다. 반면에 dimethomorph 혼연제는 염소산나트륨 첨가비가 16%가 되어도 혼연율이 지속적으로 증가하였다. 과염소산나트륨을 산화제로 사용한 cypermethrin 혼연제는 연소 속도가 빠를 때 연소 중에 미처 연기화되지 못한 액상 성분이 튀어 연소실의 내벽에 방울로 맺히는 현상이 관찰되었다.

Metalaxyl 혼연제(20%)와 dichlorvos 혼연제(20%)는 각각 염소산나트륨이 12%와 11% 첨가되었을 때 혼연율이 95.9%와 55.4%로 시험한 산화제 첨가비에서 최대가 되었지만, chlorothalonil 혼연제(20%), methomyl 혼연제(10%) 및 profenofos 혼연제(10%)는 염소산나트륨 첨가비가 증가할수록 혼연율이 증가하였다(Fig. 3). 특히 methomyl 혼연제는 최대 20% 정도의

낮은 혼연율을 나타냈지만 열에 불안정한 농약도 왕겨를 가연성 담체로 하였을 때 어느 정도 혼연제의 제제가 가능하다는 것을 알 수 있었다. 그러나 각 농약의 분자량, 비등점 등의 이화학적 성질과 혼연율 간에 특기할 만한 상관관계는 발견되지 않았다.

Bifenthrin 혼연제는 유효성분 함량이 작은 제제의 연소 속도가 빠르고 혼연율이 더 높게 나타났지만, myclobutanil 혼연제는 정반대의 경향을 나타내었다(Fig. 4). 따라서 제제중 유효성분 함량과 혼연율의 관계는 명확히 알 수 없었다.

농약 원제 대신에 왕겨분말을 추가하고 아교 15%와 산화제로써 질산나트륨을 첨가한 혼연제 공막대는 대체로 질산나트륨

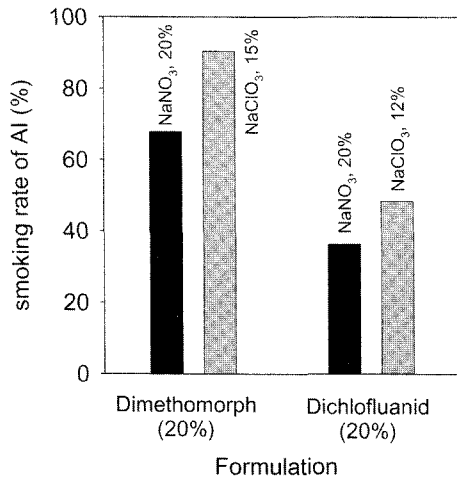


Fig. 5. Effect of oxidizing agent of smoke rod on smoking rate of AI.

Table 6. Changes in AI contents of smoke generator after 60 day storage at 50°C

Pesticide	AI content (%)		Decomposed (%)
	Before storage	After storage	
Cypermethrin	18.93	18.93	0.0
Deltamethrin	19.74	19.73	0.01
Fenitrothion	19.40	17.67	1.73
Flusilazole	20.30	20.13	0.17
Permethrin	19.39	19.21	0.18
Procymidone	19.33	19.12	0.21

의 첨가비가 증가할수록 연소 속도가 빨라졌지만, 한 개의 제제 내에서도 연소 속도가 매우 불균일하였다. 또한 농약 원제를 함유할 경우 연소 속도가 더욱 느려지는 현상이 나타났으므로 훈연제에 적당한 연소 속도를 부여하기 위해서는 최소한 20%의 질산나트륨을 사용해야 할 것으로 예측되었다(Table 5). 이는 산화제로 염소산나트륨이나 과염소산나트륨을 사용할 때 보다 훨씬 많은 양이었다.

산화제로 질산나트륨을 20% 함유하는 dimethomorph 훈연제 (20%)의 훈연율은 67.9%, dichlofluanid 훈연제(유효성분 20%)의 훈연율은 36.3%로 염소산나트륨을 각각 15%와 12% 함유하는 제제의 훈연율 90.4%와 48.4%보다 훨씬 낮았다(Fig. 5).

**훈연제의 경시적 안정성.** 농약 원제 20%, 과염소산나트륨

15%, 아교 15% 및 왕겨를 혼합하여 제제한 봉상의 훈연제 6종을 50°C의 항온기에 60일간 보관하였을 때 fenitrothion을 제외하면 모든 훈연제의 유효성분 함량이 거의 변화되지 않았으며, 이에 따라 왕겨를 가연성 담체로 하는 훈연제는 경시적으로 안정할 것으로 예측되었다.

이상과 같이 농약 원제, 무기산화제, 아교 및 왕겨 분말 혼합물에 물을 가하여 반죽하고 성형하여 얻은 봉상 훈연제는 11개의 농약에 적용하였을 때 빠르고 균일한 연소 속도와 높은 훈연율을 나타내었다. 산화제의 첨가비에 따른 연소 균일성, 연소 속도 및 훈연율을 고려할 때 왕겨를 가연성 담체로 하는 봉상 훈연제에는 산화제로써 염소산나트륨이 가장 적합하였다.

### 참고문헌

- Uchino Kaznari (1968) Physical properties of smoke generator (in Japanese). *Plant Protection* **22**, 345-348.
- Yu, J. H., Lim, H. K., Kim, J. H. and Cho, K. Y. (2001) Distribution of procymidone in a small vinyl house after application of smoke generator. *J. Korean Soc. Appl. Biol. Chem.* **44**, 7-11.
- Uejima Toshiharo (1977) Pesticide application in greenhouse (in Japanese). *Plant Protection* **31**, 101-106.
- Hassall, K. A. (1990) In *The Biochemistry and Uses of Pesticides* (2nd ed.) Macmillan Press Ltd, London.
- Jin, Y. D., Oh, B. Y., Kim, Y. K. and Kim, S. K. (1993) Development of mixed smoking pellet for the control of major diseases and insect pests under greenhouse conditions. *RDA. J. Agri. Sci.* **35**, 440-445.
- Yu, J. H., Lim, H. K. and Cho, K. Y. (1993) Smoke generator carrying agricultural chemical, and process for preparation thereof. Korea Patent 0108365.
- Fan, L. T., Lee, Y. H., Beardmore, D. H. and Gharpuray, M. M. (1982) The nature of lignocellulosics and their pretreatments for enzymatic hydrolysis. *Adv. Biochem. Eng.* **23**, 157-187.
- Saddler, J. N., Browell, H. H. and Clermont, L. P. (1982) Enzymatic hydrolysis of cellulose and various pretreated wood fraction. *Biotechnol. Bioeng.* **24**, 1389-1402.
- Windholz M., Budavari, S., Blumetti, R. F. and Otterbein, E. S. (1983) In *The Merck Index* (10th ed.), Merck, Rahway, N.J., USA.

---

**Effect of Oxidizing Agents on the Burning Characteristics of Smoke Rod of Pesticides Using Rice Chaff as a Combustible Carrier**

Ju-Hyun Yu\*, He-Kyoung Lim, Yong-Whan Kim<sup>1</sup> and Kwang-Yun Cho (*Bio-organic Science Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea; <sup>1</sup>Syngenta Korea Limited, Seoul 110-702, Korea*)

**Abstract:** An investigation in search of the best oxidizing agent for smoke generators using rice chaff as a combustible carrier was carried out. Smoke rods formulated with active ingredients (AIs) such as inorganic oxidizing agents, glue, and powdered rice chaff, showed constant and high burning rate and high smoking rate on 11 kinds of pesticides. Sodium chlorate was the most suitable oxidizing agent for smoke rod. Even though the sodium chlorate content of the formulation showing the highest smoking rate of AI was variable to pesticides, the smoking rate appeared to increase as the burning rate increased. Active ingredients in smoke generator using rice chaff as a combustible carrier were stable for 60 days when stored at 50°C. An apparatus designed for smoke trapping was useful to collect smoked active ingredients.

---

Key words: pesticide, rice chaff, smoke generator, oxidizing agent, burning rate, smoking rate of active ingredient

\*Corresponding author