

제형과 가연성 담체에 따른 농약 훈연제의 연소 특성

유주현* · 임희경 · 김용환¹ · 조광연

한국화학연구원 생물기능연구팀, ¹신젠타 코리아

(2004년 4월 1일 접수, 2004년 8월 6일 수리)

왕겨 분말을 가연성 담체로 첨가하여 분상, 과립상 및 봉상의 fenarimol 훈연제를 제조하고 제형이 훈연제의 연소성에 미치는 영향을 조사하였다. 가연성 담체로 목분을 사용한 목분 훈연제의 연소성을 조사하고 왕겨 훈연제와 비교하였다. 왕겨 분말을 가연성 담체로 한 fenarimol 훈연제(3%)는 분말, 과립 및 막대 모양으로 성형할 수 있었으며, 염소산나트륨 첨가비가 11% 이상일 때 모두 연속적으로 연소하였다. 형상과 무관하게 모두 염소산나트륨 첨가비가 13%인 훈연제의 훈연율이 가장 높았으며, 분상 훈연제(64.5%) < 과립훈연제(78.4%) < 봉상 훈연제(90.9%) 순으로 훈연율이 증가하였다. 봉상 훈연제는 과립훈연제보다 점화가 특히 용이하고 강도와 훈연율이 우수하였다. 목분을 가연성 담체로 사용한 훈연제는 방염 성분을 함유하여 연소 시간이 매우 길어지는 특성이 있어서 훈연제보다 서서히 연소하는 훈증제용 담체로 더 적합하였다.

Key words: 왕겨, fenarimol, 훈연제, 성형, 훈연율, 목분, 방염제

서 론

훈연제는 제품이 스스로 연소되면서 농약 유효성분이 고온에서 연기로 변하므로 적용하고자 하는 약제는 어느 정도 열에 안정하여야 한다. 그러나 훈연제의 조성에 따라 유효성분이 고온에 노출되는 시간과 연소 최고 온도가 다를 수 있으므로 유효성분이 열분해되지 않고 연기로 전환되는 훈연율이 다를 것으로 예측된다.^{1,3)}

훈연제는 발열제로 초산요소, 구아니딘염 및 니트로셀룰로스 등을 함유하는 제형,⁴⁾ 목분이나 탄분과 같은 가연성 담체와 질산나트륨 등의 무기산화제를 함유하는 제형^{5,6)} 및 이 두 가지가 혼합되어 있는 제형(일본특허에서 다수 발견되었으나 영문표기가 없음)으로 크게 나눌 수 있다. 반면에 연소성 농약제제이지만 산화제를 함유하지 않는 제형은 대부분 훈증제로 분류될 수 있다.

훈연제는 사용하는 발열제나 가연성 담체의 특성에 의해 조성이 매우 달라진다. 국내에서 가장 먼저 개발된 과립훈연제는 목분과 같은 가연성 재료를 함유하지 않고 니트로셀룰로스만을 발열제로 함유하므로 연소 온도가 높지 않은데, 전보에 의하면 procymidone 과립훈연제는 연소 최고 온도가 약 255°C에 불과하였다.⁴⁾ 이와 같이 연소 최고 온도가 높지 않을 경우 기화 온도가 높은 농약은 훈연율이 상대적으로 낮아 연소 후 발연되지 않은 유효성분이 재에 남을 수 있다.

목분은 셀룰로스를 주성분으로 하는 섬유질이므로 불에 잘 타지만, 연소 도중에 불꽃이 발생하거나 불티가 쉽게 발생하므로 azodicarbonamide 등의 방염제를 첨가하여 연소 특성을 조절하여야만 한다.⁵⁾ 또한 물을 머금으면 부피가 많이 팽창하고

건조되면 다시 수축하는 성질을 가지고 있으므로 농약을 함유하는 분말상 혼합물에 물을 함유하지 않는 접착제를 가하고 건식으로 타정하는 방식이 주로 이용되고 있다. 전분과 탄분은 가연성 담체의 보조 성분으로 첨가되기도 한다.

전보에서 왕겨 분말을 함유하는 봉상 훈연제는 많은 농약에 대해서 높은 훈연율과 빠른 연소 속도를 나타내어 왕겨가 훈연제용 가연성 담체로 우수한 특성을 가지고 있다는 것을 알 수 있었다. 또한 왕겨를 함유하는 훈연제에는 염소산나트륨이 산화제로 적합하였다.

본 연구에서는 왕겨 분말을 가연성 담체로 하는 분상, 과립상 및 봉상 훈연제와 이미 보고된 바 있는 가연성 담체로 목분을 사용한 봉상 훈연제를 제조하고 연소성을 측정 비교함으로써 훈연제의 연소 특성에 미치는 제형과 가연성 담체의 영향을 조사 평가하고자 하였다.

재료 및 방법

공시재료. Fenarimol 원제(순도 99.0%) 분쇄물은 동양화학공업(주), dimethomorph 원제(98.0%)는 (주)동방아그로, bromopropylate 원제(93.5%)는 동부한농화학(주)로부터 각각 분양받았으며, chlorothalonil 원제(98.1%)는 수화제로부터 분리 정제한 것을 사용하였다. 아교는 시중에서 구입하였으며, 염소산나트륨(NaClO₃, Junsei Chemical, Japan), 질산칼륨(J.T.Baker, USA), paraffin oil(Aldrich, USA), azodicarbonamide (Aldrich, USA) 및 dioctyl phthalate(Tokyo Kasei, Japan)는 시약 1급을 사용하였다.

훈연제 제제용 재료의 전처리. 추청버를 도정한 후 얻어진 왕겨와 제제소에서 얻은 톱밥(육송)을 약 80°C에서 24시간 동안 열풍 건조하였다. 왕겨를 충격식 분쇄기(Impact mill, Pulva Corporation, USA)로 조분쇄한 다음 이중 절반을 다시 미분쇄하여 훈연제 제제용 왕겨 분말을 마련하였다. 톱밥을 충격식 분

*연락처자

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

E-mail: jhyu@kriect.re.kr

쇄기로 2회 분쇄하여 목분화하였다. 아교는 유발에 갈아 조분쇄한 다음 충격식 분쇄기로 다시 미분쇄하여 사용하였으며, 농약 원제와 질산칼륨은 소형분쇄기로 1회 분쇄하여 사용하였다.

훈연제 제제. 조분쇄한 왕겨와 원제 분말을 소형분쇄기에 넣고 혼합하였다. 제제 총중량의 30%에 해당하는 끓는물에 염소산나트륨과 아교를 녹인 다음 원제 혼합물에 가하여 혼합하였다. 은박지에 넓게 펴서 상온에서 2시간 동안 건조한 후 40°C에서 3시간 동안 건조하였다. 건조물을 소형분쇄기로 가볍게 분쇄하여 분상 훈연제를 제제하였다(Table 1).

제제 총중량의 52%에 해당하는 끓는물에 염소산나트륨과 아교를 가하여 녹였다. 혼합물을 가정용 믹서에 넣고 진탕하면서 xanthan gum을 소량씩 첨가하여 팽윤시켰다. 원제와 왕겨 혼합물에 염소산나트륨-아교-xanthan gum 수용액을 가하고 혼합하였다. 혼합물을 수평식 압출조립기(한국화학연구원 제작)에 넣고 직경 4 mm, 길이 약 10 mm가 되도록 조립하였다. 조립물은 상온에서 1일간 풍건한 다음 40°C에서 4시간 동안 열풍 건조하여 과립훈연제를 제제하였다.

분상 훈연제의 제제 방법과 유사하게 왕겨 분말-원제-염소산나트륨-아교 혼합물을 조제하였다. 이때 수분 첨가량은 제제 총중량의 30%로 하였다. 플라스틱 주사기(20 ml용)의 출구 부분을 잘라내고 혼합물을 채운 후 압축시킨 다음 밀어내어 직경 20 mm, 길이 50 mm로 성형하였다. 성형물을 60°C에서 6시간 동안 열풍 건조하여 분상 훈연제를 제제하였다.

농약 원제, 목분, 질산칼륨 및 azodicarbonamide를 비이커에 달아놓고 혼합한 후 paraffin oil을 첨가하여 다시 혼합하였다. 여기에 Tix-O-sil[®][합성실리카, 한불화학(주)]을 가하여 혼합하고 유입식 타정기(한국화학연구원 제작)에 넣고 4.5 kg/cm²로 타정하여 직경이 15 mm이고 무게가 각각 0.6 g, 2.0 g 및 6.0 g인 훈연제를 제제하였다.

훈연제의 유효성분 함량 측정. Fenarimol 훈연제 분쇄물 2 g을 정확히 달아서 마개 달린 삼각플라스크(100 ml용)에 넣고 acetonitrile 수용액(50/50, v/v) 100 ml를 가한 다음 밀봉하여 30분 동안 초음파 추출하였다. 이 중 일부분을 취하여 원심분리한 후 HPLC로 유효성분을 정량하였다(Table 2). 표준용액은 원제 0.15 g을 acetonitrile 수용액(50/50, v/v) 250 ml에 녹여서 조제하였다.

Bromopropylate 훈연제 분쇄물을 유효성분량으로 50 mg 상당량을 취하여 삼각플라스크에 넣고 내부표준물질로 silaprofen-acetonitrile 용액(500 mg/l) 100 ml를 가하였다. 밀봉하여 30분간 초음파 추출하고 이 중 일부분을 취하여 원심분리한 후 HPLC로 유효성분을 정량하였다. 표준용액은 원제 100 mg을 silafluofen-acetonitrile 용액(500 mg/l) 200 ml에 녹여 조제하였다. Chlorothalonil과 dimethomorph 훈연제의 유효성분 함량 측정은 전보에서 사용한 방법과 같았다.

훈연제의 연소 속도 측정. 분상 훈연제는 5 g, 과립훈연제는 15 g을 알루미늄 봉지에 넣고 점화용 심지(시판 과립훈연제의 점화용 심지)를 훈연제의 중앙에 꽂은 후 점화하여 연소가 완결될 때까지의 시간을 측정하였다. 분상 훈연제는 5 g(목분 훈연제는 6 g)을 취하여 점화용 심지를 위에 얹은 다음 점화하여 연소시간을 측정하였다. 훈연제 중량을 연소 시간으로 나누어

Table 1. Composition of fenarimol smoke generators

Component	Composition (%)		
	Powder	Granule	Rod
Technical fenarimol	3.03	3.03	3.03
Sodium chlorate	10.0~14.0	9.0~13.0	11.0~16.0
Glue	2.5	15.0	15.0
Xanthan gum	-	1.26	-
Rice chaff	80.47~84.47	67.71~71.71	65.97~70.97

1분당 연소량을 산출하였다.

훈연율의 측정. Fenarimol을 함유하는 분상과 봉상 훈연제의 훈연율 측정에는 약 1.6 g의 제제를 사용하였으며, 과립훈연제는 약 8 g을 사용하였다. 전보에서 사용하였던 연기 포집 장치에 acetone을 넣고 훈연제를 연소시켜서 연기에 함유된 유효성분을 회수하였다. 연기 포집 장치 내의 acetone을 모으고, 포집 장치의 모든 부분을 acetone으로 씻어서 모은 다음 감압 건조하였다. Dioctyl phthalate를 acetone에 녹여 내부표준물질용액(2,500 mg/l)을 조제한 다음 잔사가 들어있는 증류플라스크에 분상과 봉상 훈연제의 경우 20 ml, 과립훈연제의 경우 100 ml를 가하였다. 마개를 막고 격렬하게 진탕하여 녹인 다음 일부를 취하여 원심분리하였다. 상정액을 취하여 GLC(FID)로 유효성분을 정량하였다(Table 3).

Bromopropylate 훈연제는 2 g을 연소시켜서 연기를 포집하였다. 위와 같이 하여 얻은 잔사에 acetone 100 ml를 가하여 녹인 후 이 중 10 ml를 취하여 원심분리하였다. 상정액 5 ml를 취하여 감압건조하고 내부표준물질로 silafluofen-acetonitrile 용액(500 mg/l) 50 ml를 가하여 녹인 후 HPLC로 분석하였다.

Chlorothalonil과 dimethomorph 훈연제의 훈연율 측정은 전보에서 사용한 방법과 같았다.

결과 및 고찰

훈연제 제제용 왕겨 분말. 충격식 분쇄기로 조분쇄하여 분상 훈연제와 봉상 훈연제의 제제에 사용한 왕겨 분말의 평균입경(mean diameter)은 305 μ m이었으며, 이 중에는 1.2 mm 정도의 큰 입자도 섞여 있었지만 제제에는 전혀 지장이 없었다. 반면에 과립훈연제의 제제에서는 입자가 고울수록 압출 조립이 용이하였고, 압출된 과립의 표면이 매끄러웠다. 또한 건조 후의 강도도 증가하는 경향이였으므로 미분쇄한 분말을 다시 체로 쳐서 입경 212 μ m 이하의 분말만을 제제에 사용하였다.

훈연제의 제제. 각 훈연제의 제제에 사용한 재료는 각기 비중과 입도가 서로 달라서 모든 구성성분을 분말로 만들고 한꺼번에 혼합하여 물을 첨가하는 방식으로 훈연제를 제제하였을 때 연소성과 접착력이 균일하지 않은 경우가 많았다(Table 1). 특히 물을 사용하지 않고 모든 재료를 분말로 혼합하여 제제한 분상 훈연제는 지속적인 연소가 일어나지 않았다. 따라서 염소산나트륨과 아교를 먼저 끓는물에 함께 녹인 다음 원제-왕겨 혼합 분말에 첨가하고 혼합하는 방식을 취하였다. 건조하여 얻은 분상 훈연제는 아교의 접착력으로 인하여 작고 거친 덩어리 모양이었으므로 가볍게 분쇄하여 분말화한 후 연소성을 측정하

Table 2. Operating parameters of HPLC for the analysis of fenarimol and bromopropylate

Parameter	Fenarimol	Bromopropylate
Instrument	Waters 717 ^{plus} Autosampler, 2487 Detector, Model 510 Pump	
Column	μ Bondapak TM C ₁₈ (3.9 mm i.d.×300 mm L, Waters Co., USA)	
Mobile phase (acetonitrile/water, v/v)	55/45	80/20
Flow rate (ml/min)	1.5	1.0
Wavelength (nm)	254	230
Sample size	600 mg/l×20 μ l	500 mg/l×5 μ l
Retention time, min (AI ^a)	5.6	6.4
(Internal standard)	-	11.0 (silaf luofen, 500 mg/l)

^aactive ingredient

는 데 사용하였다.

반죽물을 과립 형태로 압출하기 위해서는 매우 큰 압력이 필요하였으며 농약 입체 제제용 압출조립기로는 성형이 불가능하였다. 이는 왕겨 분말의 평균 입경이 입체 제제용 원료보다 크고 또한 왕겨 분말의 표면이 매우 거칠어서 마찰력이 너무 크기 때문인 것으로 추정되었다. 따라서 과립혼연제로의 성형에는 압축력이 특히 크게 제작된 압출조립기를 사용하였다.

접착제로 아교만을 첨가한 농약 혼합물을 압출조립기로 성형하여 얻어진 과립은 찌그러지고 갈라지는 등 모양이 일정하지 않았으며, 약간의 충격에도 변형되거나 깨지기 쉬웠다. 따라서 스크린을 통과할 때 마찰력을 줄이고 압출 후 모양을 그대로 유지하기 위하여 부형제로 xanthan gum을 첨가하였으며, 그 결과 얻어진 과립은 대부분 고른 모양을 나타내었다.

반죽물을 플라스틱 주사기에 충전하고 압축한 다음 밀어내서 봉상으로 성형할 때 반죽물의 수분 첨가량이 적정 수준을 넘어서면 압축 과정에서 산화제-아교 수용액이 유출되거나 성형 직후 자발적으로 일어나는 팽창에 의해 성형물이 형태를 유지하지 못하였으며, 또한 건조 후 혼연제의 강도가 현저히 저하되었다. 반면에 수분 첨가량이 부족하여도 성형물이 조각나거나 건조 후 갈라지는 등 혼연제의 강도가 저하되는 경향을 보였다. 그러나 수분 첨가량이 적정할 때에는 혼연제 표면의 균열이 거의 없었고 강도도 가장 큰 것으로 나타났다.

제제의 균일한 연소 속도와 성형성을 고려하였을 때 적정한 수분 첨가량은 분상과 봉상 혼연제의 경우 제제 후 혼연제 무게의 30% 내외, 과립혼연제의 경우 50% 내외였다. 건조 후의 분상 혼연제는 부서져서 쉽게 작은 입자로 부서졌지만, 원료로 사용한 왕겨와 원제의 혼합 분말보다 부피가 증가하였다. 과립혼연제는 손으로 압착해서는 부서지지 않을 정도로 단단하였지만 표면이 매끄럽지 않아서 과립간의 마찰에 의해 작은 조각들이 소량 생성되었으므로 조립성 향상을 위한 추가적인 연구가 필요한 것으로 사료되었다. 봉상 혼연제는 조직이 치밀하고 매우 단단하여 부러지거나 깨지지 않았으며, 표면 또한 매끄러워서 혼연제 간의 마찰에 의해서도 부서러기가 생기지 않았다.

혼연제 중의 유효성분 함량을 HPLC로 분석하였을 때(Table 2) 각 형태의 fenarimol 혼연제는 모두 2.88~3.0%의 유효성분 함량을 나타내어 제제 과정 중 유효성분 소실 요인은 거의 없는 것으로 나타났다. 또한 제제 직후에 은박 봉지에 밀봉 포장하여 실내에 보관한 혼연제는 1년 후에도 연소성에 변화가 없

Table 3. Operating parameters of GLC for the analysis of fenarimol

Instrument	Varian GC 3600
Column	3% OV-17, 1/8 inch id., 2 m SST column
Detector	FID
Temperature: Column	250°C
Injection port	280°C
Detector	300°C
Flow gas and flow rate	N ₂ , 20 ml/min, air 300 ml/min, H ₂ 20 ml/min
Sample size (μ l)	3
Retention Time	4.4min (fenarimol), 8.4min (dioctyl phthalate)

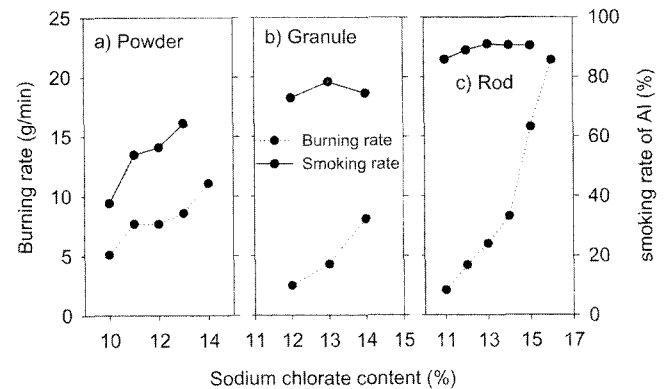


Fig. 1. Effect of formulation and sodium chlorate content of smoke generator on burning rate and smoking rate of AI.

는 것으로 나타났다.

혼연제의 연소 특성. 분상 혼연제와 과립혼연제는 적량을 알루미늄 호일로 싸고 가운데 깊숙이 점화용 심지를 꽂아야만 확실히 점화되었으며, 특히 염소산나트륨의 첨가비가 작은 과립혼연제는 심지와 접촉하는 부분이 많아야 확실하게 점화될 수 있었다. 반면에 봉상 혼연제는 표면에 점화용 심지를 올려 놓아도 쉽게 점화되었다.

혼연제를 태워 조제한 혼연을 분석 시료는 HPLC 분석에서 유효성분 피크에 대한 불순물의 간섭이 심하였으므로 GLC로 분석하였다(Table 3).

분상 혼연제의 경우 염소산나트륨이 10% 첨가되었을 때 지속적으로 연소하였지만 간혹 불완전 연소가 일어나는 것으로 보였으며, 유효성분의 혼연율도 매우 낮았다. 반면에 산화제 첨가비가 증가함에 따라 연소 속도가 증가하고 또한 혼연율도 크게 증가하였다. 그러나 염소산나트륨이 13% 첨가된 분상 혼연

제의 혼연율이 64.5%에 지나지 않아 과립혼연제나 봉상 혼연제와 비교할 때 매우 낮았다(Fig. 1).

봉상 혼연제와 봉상 혼연제는 염소산나트륨 첨가비가 작은 제제도 연소 시간은 길더라도 연속적으로 연소되었지만, 과립 혼연제는 염소산나트륨 첨가비가 9% 이하일 때에는 연속적인 연소가 이루어지지 않았다. 염소산나트륨이 13% 첨가된 과립 혼연제의 혼연율은 78.4%로 봉상 혼연제보다 높았다.

Fenarimol 봉상 혼연제는 시험 제제한 모든 시료에서 연속적인 연소가 일어났으며, 염소산나트륨의 첨가비가 증가할수록 연소 속도가 급격히 증가하였다. 유효성분의 혼연율은 염소산나트륨 첨가비 13%까지 점차 증가하다가 그 이상에서는 더 이상 증가하지 않는 경향이였다. 혼연제가 연소되는 모습을 관찰하였을 때 염소산나트륨의 첨가비가 작은 봉상 혼연제의 경우 연소 부위에 가까워질수록 갈변된 색깔이 점점 진해지고, 연소가 끝난 부위는 까만 재로 변하였다. 연기가 격렬하게 방출되는 부위는 가장 진하게 갈변된 부위로부터 까맣게 재로 변하기 시작하는 부위였다. 염소산나트륨의 첨가비가 커서 급속한 연소를 보이는 봉상 혼연제의 경우 갈변된 부위가 세 제형 중에서 가장 큰 것으로 나타났다.

모든 제제 형태에서 염소산나트륨 첨가비가 13%일 때 혼연율이 가장 높게 나타났다. 혼연율은 봉상 혼연제(64.5%) < 과립 혼연제(78.4%) < 봉상 혼연제(90.9%) 순이었다.

이렇게 혼연율이 제제 형태에 따라서 차이가 나는 것은 제제의 밀도 차이에 기인하는 것으로 추정된다. 즉, 혼연제는 연소시 연소 부위에 인접한 갈변 부위와 연소가 시작되는 부위에서 농약의 대부분이 증기화될 것으로 예상되는데, 조직이 치밀할수록 연소 부위에 인접한 갈변 부위로의 열전도도가 커서 본격적인 연소 직전부터 유효성분의 발연이 효율적으로 일어날 것이다.

봉상 혼연제는 인접한 입자에 대한 열전도율이 가장 낮아서 연소 직전에 일어날 수 있는 발연이 상대적으로 가장 적고, 왕겨와 농약의 동시 연소에 의해 혼연율이 가장 낮게 나타나는 것으로 추정되었다. 반면에 봉상 혼연제는 밀도가 커서 연소 직전에 인접 부위로 열이 더 잘 전달되므로 넓은 부위에서 발연이 이루어져 혼연율이 가장 높게 나타났을 것이다. 과립혼연제의 경우 개개의 과립은 밀도가 커서 혼연율이 높지만 서로 떨어져 있는 과립간의 인화 과정에서 어느 정도의 열손실이 있으므로 혼연율이 봉상 혼연제보다는 높지만 봉상 혼연제보다는 작은 것으로 추정되었다.

염소산나트륨 첨가비가 작아서 연소 속도가 느린 혼연제는 연소시 흰색에 가까운 연기를 방출하였으나 염소산나트륨 첨가비가 증가하여 연소 속도가 빨라질수록 연기의 색깔은 황백색을 거쳐 황색으로 변하였다. 이와 같이 연기의 색깔이 변하는 것은 연소 속도가 빨라짐에 따라서 충분히 공급되는 열에 의해 왕겨 중에 함유된 유지의 상당 부분이 연기로 방출되기 때문에 나타나는 현상으로 판단되었다.

목분을 가연성 담체로 하는 혼연제, 목분을 혼연제용 가연성 담체로 사용한 예는 독일과 일본 등 여러 나라의 특허⁵⁾에서 발견되었다. 목분은 물을 흡수하면 팽창하고 건조되면 다시 수축하는 성질을 가지고 있으므로 성형 과정에서 물을 사용할 경우 일본의 특허(영문표기 없음)에서와 같이 접촉제로 전분을 사용하고 모기향 코일을 생산할 때와 같이 성형한 다음 그대로 건조하여야 한다. 반면에 독일 특허⁵⁾에서는 paraffin oil을 접촉제로 하여 건식으로 타정하는 방식을 사용하였다. 목분을 가연성 담체로 사용한 혼연제를 왕겨 혼연제와 비교하기 위하여 이들 특허에 기재된 대로 혼연제를 제제하고 연소성을 시험하였다.

목분을 가연성 담체로 하는 독일 특허에 명시된 bromopropylate 혼연제의 조성과 구성 성분의 역할은 Table 4와 같았다.

이 특허는 질소화합물인 azodicarbonamide를 혼연제에 첨가함으로써 과도한 발열이나 화재 위험을 최소화한 것이 특징인데, 유효성분인 bromopropylate가 기화한 후 혼연제가 불뚱으로 변하기 전에 azodicarbonamide의 열분해에 의해 생성된 질소 산화물과 이산화탄소의 압력으로 연소 부위가 자동으로 해체될 수 있다고 하였다. 이 혼연제 중에서 유효성분 함량이 16.7%인 제제의 연소 속도는 분당 0.4 g, 33.3% 제제는 분당 0.075 g으로 매우 천천히 연소되며, 벌통에 넣어 벌에 기생하는 진드기를 방제하는 데 주로 사용하는 것으로 기재되어 있다.

가연성 담체의 종류에 따른 혼연제의 제조 방법과 연소 특성을 비교하기 위해 독일 특허에 명시된 바에 따라 목분을 가

Table 4. Composition of smoke pellet using wood flour as a combustible carrier and their role in the formulation⁵⁾

Component	Composition (%)	Role in formulation
Bromopropylate	16.7~33.3	Acaricide
Wood flour	26.2~42.8	Combustible carrier
Potassium nitrate	12.8	Oxidizing agent
Synthetic silica	6.0	Flow-aider
Paraffin oil	4.2	Binder
Azodicarbonamide	17.5	Antiflame agent

Table 5. Composition and smoking rate of smoke pellet of bromopropylate using wood flour as a combustible carrier (%)

Component	Formulation					
	30-Ox13	30-Ox15	16.7-Ox13	16.7-Ox14	16.7-Ox15	
Bromopropylate	32.09	32.09	17.86	17.86	17.86	
Potassium nitrate	12.80	15.00	13.00	14.00	15.00	
Azodicarbonamide	17.50	17.50	17.50	17.50	17.50	
Paraffin oil	4.20	4.20	4.20	4.20	4.20	
Wood flour	27.41	25.21	41.44	40.44	39.44	
Tix-O-sil [®]	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	
Smoking rate (%) of AI ^a	N/I ^b	N/I	N/I	N/I	33.2	

^aactive ingredient, ^bnot ignitable

Table 6. Composition of smoke pellet of dimethomorph and chlorothalonil containing wood flour as a combustible carrier (%)

Component	Formulation	20D-Ox13	20D-Ox15	20C-Ox15	20C-Ox20	20C-Ox20'
Dimethomorph		20.40	20.40	-	-	-
Chlorothalonil		-	-	20.42	20.42	20.42
Potassium nitrate		13.00	15.00	15.00	20.00	20.00
Azodicarbonamide		17.50	17.50	17.50	17.50	17.50
Paraffin oil		4.20	4.20	4.20	4.20	4.20
Wood flour		38.90	36.90	36.88	31.88	37.88
Tix-O-sil®		6.00	6.00	6.00	6.00	-
Burning rate (g/min)		0.21	0.25	N/I ^a	N/I	N/I

^anot ignitable

Table 7. Composition and burning characteristics of smoke rod containing bromopropylate (%)

Component	Formulation	20-Ox12	10-Ox10	10-Ox11	10-Ox12
Bromopropylate		21.39	10.70	10.70	10.70
Sodium chlorate		12.00	10.00	11.00	12.00
Glue		15.00	15.00	15.00	15.00
Rice chaff		51.61	64.30	63.30	62.30
Burning rate (g/min)		10.0	2.7	6.7	10.0
Smoking rate of Al ^a (%)		86.6	89.7	92.3	98.2

^aactive ingredient

연성 담체로 하고 건식으로 타정하여 제제한 bromopropylate 혼연제의 조성은 Table 5와 같았다.

위의 제제중 유효성분 함량이 30%인 30-Ox13과 30-Ox15, 유효성분이 16.7%인 16.7-Ox13과 16.7-Ox14는 점화용 심지를 사용하여 3회 이상 점화하였으나 착화되지 않았다. 유효성분 함량이 16.7%이고 산화제 첨가비가 15%인 16.7-Ox15는 연소 속도가 분당 0.36 g으로 특허에서 명시된 연소속도를 보였지만 혼연율은 평균 33.2%(36.3, 31.5, 31.8%)에 불과하였다. 또한 혼연제의 연소시 섬광같은 불티가 연속적으로 발생하였는데, 이는 입자상으로 혼합되어 있는 질산나트륨에 의한 것으로 추정되었다. 또한 제제가 서로 부딪혔을 때 쉽게 부스러기가 발생하였다.

이러한 결과는 특허 기재 사항과 다른 것으로 사용된 목분의 종류, 분말도 등 여러 가지 세부 사항이 명시되어 있지 않은 독일특허를 정확하게 재현하는 것은 불가능하였다. 따라서 가연성 담체에 의한 혼연제의 연소 특성 차이를 구명하기 위하여 농약 원제를 dimethomorph와 chlorothalonil로 대체하여 혼연제를 제제하고 연소 속도를 측정하였다(Table 6).

목분을 가연성 담체로 한 dimethomorph 혼연제들은 착화가 용이하였고, 연소속도도 비교적 균일한 편이었다. 그러나 20-Ox13의 연소속도는 분당 0.21 g, 20-Ox15는 분당 0.25 g으로 산화제 첨가비가 증가하여도 연소 속도는 거의 증가하지 않는 경향이였으며, 연소 중에 불티가 계속 발생하였다.

반면에 chlorothalonil 혼연제는 산화제인 질산칼륨의 첨가비를 증가시켜도 착화되지 않았으며, 또한 독일 특허에서 불연성이지만 타정이 쉽도록 첨가하였던 합성실리카를 첨가하지 않고 대신에 목분을 채워도 착화되지 않았다. 따라서 목분을 가연성 담체로 한 chlorothalonil 혼연제는 제제가 불가능하였다.

목분을 가연성 담체로 하는 일본의 혼연제 특허는 살충제 pyrethroid를 함유하는 바퀴벌레 방제용 제제에 관한 것이었다. 이 특허에서는 산화제 염소산칼륨과 접착제 검 방염제로 전분이나 carboxymethylcellulose를 사용하고 있었으며, 혼연제 1g이 연소되는 데 10분 내외의 시간이 소요되는 것으로 나와 있다.

이러한 실험 결과와 특허 문헌에 기재된 바를 감안할 때 목분을 가연성 담체로 사용한 혼연제에는 불꽃이나 과도한 발열을 억제하기 위해서 azodicarbonamide나 전분 등의 방염제를 첨가하는 것이 보통이며, 혼연제가 연소되는 시간이 매우 긴 것이 특징이었다. 따라서 이러한 목분을 가연성 담체로 하는 혼연제는 장시간 동안 지속적으로 연소하여 공기 중의 살충 성분 농도를 오래 유지함으로써 벌통이나 가정집과 같이 작은 공간에 서식하는 벌 진드기나 모기 등과 같은 해충을 방제하는 데에는 보다 효과적이며, 혼연제라고 하기보다는 혼중제에 가까운 것으로 사료되었다. 반면에 chlorothalonil과 같이 기화되기 어렵거나 농약을 함유하는 연기를 짧은 시간 내에 방출하여 넓은 면적에 균일하게 확산시킬수록 효과적인 대부분의 농약에는 적용하기 어려울 것으로 추정되었다.

목분을 사용한 혼연제와 연소 특성을 비교하기 위해서 가연성 담체로 왕겨를 사용하여 제제한 bromopropylate 봉상 혼연제의 조성은 Table 7과 같았다.

이 혼연제는 매우 단단하고 내마모성도 강하여 제조, 운반 및 취급 중에 거의 부스러기가 발생하지 않았고, 점화용 심지를 제제 위에 올려놓고 점화하는 방법으로 용이하게 착화되었다.

왕겨를 가연성 담체로 하는 bromopropylate 혼연제의 연소 속도는 산화제 첨가비가 증가할수록 현저히 증가하여 10-Ox12의 연소 속도는 분당 10 g에 달하였으며, 연소 중에 섬광같은 불티나 불꽃은 전혀 관찰되지 않았다. 또한 유효성분의 기화율

은 최고 98.2%를 나타내어 독일 특허에 명시된 혼연율보다 10% 이상 높았다.

위의 실험 결과와 같이 왕겨를 가연성 담체로 한 여러 가지 농약의 분상 혼연제는 기존의 과립혼연제나 목분을 가연성 담체로 하는 혼연제와 비교하여 연소 속도가 빠르면서도 불꽃이나 불티를 발생시키지 않고 혼연율이 높게 나타났다. 이는 가연성 담체로써 사용한 왕겨가 자체적으로 규소를 16%(건물중 기준) 정도 함유^{7,9)}하고 있기 때문으로 추정된다.

즉, 왕겨 중에 적당히 함유되어 있는 규소 성분은 혼연제용 가연성 담체로서의 왕겨에 다음과 같은 유용한 물성을 제공하는 것으로 추정된다. 왕겨는 가연성 담체로 사용되었지만 왕겨 중의 규소 성분은 혼연제가 급격하게 연소할 때 방염제 역할을 하여 불꽃이나 불티 발생을 억제한다. 왕겨는 단단하여 분쇄기의 성능에 따라서 미분말화가 가능할 뿐만 아니라 왕겨 분말은 박편상의 불규칙한 형상을 가지므로 성형 후 혼연제에는 공기를 함유하는 공극이 풍부하여 연소에 유리하다. 또한 왕겨는 표면층이 규산 망상조직으로 되어 있고 lignin 함량이 13.7%나 되어 왕겨 조직 안으로 물의 침투가 어려운 특성이 있다.¹⁰⁾ 따라서 수분 흡수에 의한 부피 팽창율도 매우 작아서 건식 타정이나 습식 성형이 모두 용이하며, 매우 강도가 크고 내마모성이 강한 성형물을 얻을 수 있다. 이와 같은 특성에 의해 왕겨를 가연성 담체로 하는 분상 혼연제는 대부분의 농약에 대해서 높은 혼연율을 나타내므로 적용할 수 있는 농약의 범위가 매우 넓었다.

이상과 같이 왕겨 분말을 가연성 담체로 한 fenarimol 혼연제(3%)는 형태와 무관하게 모두 염소산나트륨 첨가비가 13%인 혼연제의 혼연율이 가장 높았으며, 분상 혼연제(64.5%) < 과립혼연제(78.4%) < 분상 혼연제(90.9%) 순으로 혼연율이 증가하였다. 분상 혼연제는 과립혼연제보다 강도와 혼연율이 우수하여 실용성이 높은 것으로 사료되었다. 목분을 가연성 담체로 사용한 혼연제는 대부분 방염 성분을 함유하여 연소 시간이 매우 길어서 목분은 서서히 연소하는 혼연제용 가연성 담체로 더 적

합한 것으로 사료되었다.

참고문헌

1. Uchino Kaznari (1968) Physical properties of smoke generator (in Japanese). *Plant Protection* **22**, 345-348.
2. 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.
3. Uejima Toshiharo (1977) Pesticide application in greenhouse (in Japanese). *Plant Protection* **31**, 101-106.
4. 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.
5. Grimm Bernd, Hanselmann Bodo (1989) Auto-extinguishable smoke tablet for insect eradication (in German). German Patent DD 264335 A3.
6. Yu, J. H., Lim, H. K. and Cho, K. Y. (1993) Smoke generator carrying agricultural chemical, and process for preparation thereof. Korea Patent 0108365.
7. Han, I. K., Park, H. K. and Kim, C. S. (1976) Studies on the nutritive value of zeolite, 2. Effect of zeolite rice hull mixture on the performance of growing-finishing swine. *Korean J. Anim. Sci.* **18**, 225-230.
8. Hutauwatr Narong, Hinds F. C. and Davis C. L. (1974) An evaluation of methods for improving the *in vitro* digestibility of rice hulls. *J. Anim. Sci.* **33**, 140-148.
9. Tillman, A. D., Furr, R. D., Hanson, K. R., Sherrol, L. B. and Word, J. D. Jr. (1969) Utilization of rice hulls in cattle finishing ration. *J. Anim. Sci.* **29**, 792-796.
10. Oh, Y. T., Park, N. K. and Han, P. J. (1994) Frictional shredding of rice hull on oil expeller with reformed rotor. *RDA. J. Agric. Sci.* **36**, 648-654.

Burning Characteristics of Smoke Generator of Pesticides Depending on Combustible Carrier and Formulation Type

Ju-Hyun Yu*, He-Kyoung Lim, Yong-Whan Kim¹ and Kwang-Yun Cho (*Bio-organic Science Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea; ¹Syngenta Korea Limited, Seoul 110-702, Korea*)

Abstract: In order to study the effect of formulation type on the burning characteristics of smoke generator, fenarimol smoke generators containing the powdered rice chaff as a combustible carrier were prepared by molding the kneaded mixtures into various shapes. Smoke generators containing wood flour as a combustible carrier were also prepared and compared with smoke generators containing rice chaff. All the fenarimol smoke generators moulded into powders, granules, and rods continuously burned out when the sodium chlorate content exceeded 11%. Regardless of their types, the highest smoking rate of fenarimol was observed with more than 13% of sodium chlorate. The smoking rate of active ingredient followed with the increasing order of powder (64.5%) < granule (78.4%) < rod (90.9%). The smoke rod was robust, easy to ignite, and showed the highest smoking rate among the tested formulations. When the mixture of wood flour and anti-flame agent was used as a combustible carrier, the burning rate was so slow that wood flour formulation seemed to be more suitable to a slow-burning fumigant rather than smoke generator.

Key words: rice chaff, fenarimol, smoke generator, smoking rate of active ingredient, wood flour

*Corresponding author