

왕겨를 가연성 담체로 하는 훈연제의 실용성 연구

유주현* · 임희경 · 최경자 · 박노중 · 김용환¹ · 조광연

한국화학연구원 생물기능연구팀, '신켄타 코리아

(2004년 4월 1일 접수, 2004년 8월 6일 수리)

왕겨를 가연성 담체로 하는 새로운 훈연제의 실용적 가치를 평가하기 위하여 살충제와 살균제를 포함하는 7종의 봉상 훈연제를 제제하고 연소성을 측정하여 시판 중인 과립훈연제와 비교하였다. 오이를 재배 중인 연동하우스에서 fenarimol 과립훈연제를 처리하고 유효성분 분포를 조사하여 농약 처리의 균일성을 검증하였다. 또한 오이 노균병과 토마토 역병에 대한 예방 효과를 측정하여 수화제와 비교하였다. 왕겨를 가연성 담체로 하고 산화제로 염소산나트륨을 첨가한 봉상 훈연제는 여러 가지 농약에 대하여 높은 훈연율을 나타내었으며, 모두 시판되고 있는 과립훈연제보다 더 높았다. 오이를 재배하고 있는 연동하우스(1,000 m²)의 5곳에 fenarimol 과립훈연제를 처리하고 조사한 9개 지점의 지표면에서는 26.2±7.7 ng/cm²의 유효성분이 검출되었으며, 비교적 균일한 분포를 나타내었다. 또한 살균제 농약을 함유하는 봉상 훈연제는 오이 노균병과 토마토 역병에 대한 예방 효과가 시판되고 있는 수화제와 동등하고 약해 유발이 없어서 농약 제형으로 손색이 없었다.

Key words: 왕겨, 훈연제, 훈연율, 목분, 분포, 예방 효과

서 론

훈연제는 제제가 스스로 연소하면서 농약 유효성분을 증기 형태로 방출하고, 증기로 된 농약은 공기 중에서 확산과 동시에 응축되어 콜로이드 크기의 입자 상태로 하강함으로써 넓은 면적에 농약을 균일하게 살포하는 효과를 나타내는 제형이다.¹⁾ 따라서 비닐하우스, 온실 등의 밀폐될 수 있는 시설 내에서 작물에 발생하는 병해충을 효과적으로 방제할 수 있다.^{2,3)}

비닐상자 내에서 과립훈연제를 처리하여 조사한 농약의 분포 특성 연구에서는 농약의 부착량이 엽면의 수평 투영 면적에 비례하였으며, 잎 이면의 부착량은 극히 적었다.^{2,4)} 또한 상하로 일정한 간격을 두고 중첩된 면의 농약 부착량은 중첩되지 않은 면보다 작아서 약간의 차폐 효과가 인정되었다. 살균제와 살충제 혼합 과립훈연제의 병해충 방제 효과를 측정한 연구에서는 각 농약의 조합에 따라서 병해충 방제 효과가 매우 높고 약해는 보이지 않았다고 하였다.⁵⁾

훈연제의 제제시 발열제나 가연성 담체로 사용될 수 있는 물질로는 목분,⁶⁾ 니트로셀룰로스,⁵⁾ 전분 및 탄분 등이 국내외의 학술 문헌이나 특허 명세서에서 발견되었다. 목분을 가연성 담체로 사용한 특허 기술은 대부분 살충제와 방염제를 함유하면서 서서히 연소하는 훈증제였다. 니트로셀룰로스를 첨가한 과립훈연제는 연소 온도가 높지 않아서 많은 종류의 농약에 적용하기는 어려운 것으로 예측되었다. 전분이나 탄분은 대부분의 경우 가연성 담체의 보조 성분으로 사용되었다.

전보에서와 같이 왕겨는 규소와 리그닌을 높은 비율로 함유하므로 이를 가연성 담체로 함유하는 훈연제는 연소 속도가 매

우 빠르지만 불꽃이나 불티가 발생하지 않았으며, 많은 농약에 대하여 높은 훈연율을 나타내었을 뿐만 아니라 가수 성형이 용이하다는 장점을 가지고 있었다.

본 연구에서는 왕겨를 가연성 담체로 사용한 봉상 훈연제와 시판되고 있는 과립훈연제의 훈연율을 측정하여 비교하고, 왕겨를 함유하는 과립훈연제의 연소에 의한 오이하우스 내 유효성분 분포를 조사하였으며, 오이 노균병과 토마토 역병 방제 효과를 측정함으로써 실용성을 평가하고자 하였다.

재료 및 방법

공시재료. Bifenthrin 원제(93.3%)와 profenofos 원제(95.5%)는 (주)경농, dimethomorph 원제(98.0%)는 (주)동방아그로로부터 분양받았으며, chlorothalonil 원제(98.1%), dichlofluanid 원제(95.1%), metalaxyl 원제(98.5%) 및 procymidone 원제(98.8%)는 수화제로부터 분리 정제한 것을 사용하였다. 대조약제로 procymidone 수화제(50%), procymidone 과립훈연제(30%), dichlofluanid 수화제(50%), dichlofluanid 과립훈연제(40%), dimethomorph 수화제(25%), chlorothalonil 수화제(75%), metalaxyl 수화제(25%) 및 bifenthrin 과립훈연제(4%)를 시중에서 구입하였다. 아교(공업용)는 시중에서 구입하였으며, 염소산나트륨(NaClO₃, Junsei Chemical Co., Ltd)은 시약 1급을 사용하였다.

훈연제 제제용 재료의 전처리. 추청버를 도정한 후 부산물로 얻어진 왕겨를 약 80°C에서 24시간 동안 열풍 건조한 후 충격식 분쇄기(Impact mill, Pulva Corporation, USA)로 조분쇄하여 봉상 훈연제의 제제에 사용하였다. 조분쇄물을 다시 미분쇄하고 체로 쳐서 얻은 212µm 이하의 분말을 과립훈연제의 제제에 사용하였다. 아교를 유발에 갈아 조분쇄한 다음 충격식 분쇄기로 다시 미분쇄하였다.

*연락처

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

E-mail: jhyu@kriect.re.kr

혼연제의 제제. 조분쇄한 왕겨 분말에 원제 분말을 가하고 소형분쇄기를 이용하여 혼합하였다. 제제 총중량의 30%에 해당하는 비등수에 산화제와 아교를 용해시킨 다음 원제 혼합물에 가하여 혼합 반죽하였다. 플라스틱 주사기(5 ml용)의 출구 부분을 잘라내고 혼합물을 채운 후 직경 14 mm, 길이 40 mm로 압축 성형하였다. 성형볼을 80°C에서 3시간 동안 열풍 건조하여 봉상 혼연제를 제제하였다.

왕겨를 가연성 담체로 하는 fenarimol 과립혼연제(3.0%)는 전보에서와 같은 방법을 사용하여 원제 3.03%, 염소산나트륨 13%, 아교 15%, xanthan gum 1.26% 및 왕겨 67.71%인 조성으로 대량 제제하였다.

혼연제의 연소 속도와 유효성분 함량 측정. 약 2 g의 혼연제를 취하여 무게를 측정하고 점화용 심지를 넣어 불을 붙인 후 연소가 끝날 때까지의 시간을 측정하였다. 혼연제는 농약의 종류와 관계없이 모두 유발에 넣고 갈아 분말로 만든 다음 유효성분 함량 측정에 사용하였다. 혼연제 분말 0.25 g을 정확히 달아서 원심분리관(50 ml용)에 넣고 내부표준물질을 녹인 acetone 혹은 acetonitrile 50 ml를 가하였다. 이때 dichlofluanid의 경우 추출용매로 toluene을 사용하였다. 밀봉하여 30분간 초음파 추출하고 원심분리한 다음 전보에서와 같은 방법으로 GLC 혹은 HPLC로 유효성분을 정량하였다.

혼연제 연소 속도와 혼연을 측정. 유효성분량으로 약 0.4 g 상당량의 혼연제를 취하여 봉상 혼연제의 위에 점화용 심지를 없거나 알루미늄 호일로 씌운 과립혼연제의 중앙에 점화용 심지를 삽입한 다음 불을 붙여 혼연율을 측정하였다. 과립혼연제(약 1.5 g)는 acetone에 녹인 nitrocellulose를 접착제로 하여 점화용 심지에 붙인 후 사용하였다. 연기 포집 장치에 acetone을 넣고 혼연제를 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 무수 황산나트륨 3스푼을 잔사가 들어있는 증류플라스크에 가하였다. 마개를 막고 격렬하게 진탕하여 녹인 다음 일부를 취하여 원심분리하였다. 상징액을 취하여 HPLC 혹은 GLC(FID)로 유효성분을 정량하였다.

비닐하우스 내에서 과립혼연제의 연소에 의한 유효성분 분포. 오이를 재배하고 있는 가로 71.5 m, 세로 14.4 m인 연동형 비닐하우스(1,000 m²)를 임차하여 9개 지점(Fig. 1)에 한 변이 10 cm인 아크릴판을 각각 5개씩 수평으로 설치하고 그 위에 직경 9 cm의 여과지(Whatmann No. 42)를 놓았다. 하우스의 5개 지점에서 fenarimol 과립혼연제를 30 g씩 연소시켰다. 연소 14시간 후에 여과지를 수거하여 표면에 손이 닿지 않도록 둘둘 만 다음 마개달린 시험관(15 ml용)에 넣었다. 여기에 50% acetonitrile 수용액 5 ml를 가하고 10분간 초음파 추출하였다. 여과지를 제거하고 원심분리한 후 상징액 중의 유효성분을 정량하였다.

혼연제의 식물병 방제 효과 측정

오이 잿빛곰팡이병 방제 효과. 배양상토(부농 5호)가 담긴 1회용 포트(직경 5 cm, 높이 4.5 cm)에 오이[백미 백다다기, (주) 동부한농종묘]를 파종하여 온실에서 2엽기까지 재배하였다. 와

그너 포트(1/5000 a)에 2엽기 오이를 이식하고 5주간 재배하였다(높이 약 150 cm). 야외 비닐하우스에 비닐로 칸막이를 설치하여 가로, 세로 및 높이가 각각 500 cm×125 cm×165 cm인 시험구를 마련하고 각 시험구마다 성체오이 10포트와 2엽기 오이 5포트를 배치하였다.

Procymidone 수화제를 물로 1,000배 희석하고 전착제[(주)미성 제품]를 가한 다음 손분무기를 이용하여 5개의 시험구에 각각 500 ml씩 살포하였다. 또한 별도의 시험구 5개에 procymidone 봉상 혼연제 1.25 g씩(수화제 처리량과 동등한 유효성분량) 태우고 연기가 새지 않도록 밀봉하였다.

Dichlofluanid 수화제를 물로 606배 희석하고 전착제를 가하여 살포하였으며, dichlofluanid 봉상 혼연제는 2.06 g씩(수화제 처리량과 동등한 유효성분량) 처리하였다.

약제처리 12시간 후에 2엽기 오이를 모두 수거하였다. 감자한천배지에서 오이 잿빛곰팡이병균(*Botrytis cinerea*)을 15일간 배양하여 형성된 포자를 증류수로 수확하였다. 이 포자현탁액(1.0×10⁶ 포자/ml)을 농약이 처리된 오이와 무처리 오이에 분무 접종하였다. 이것을 20°C의 암상태 습실상자(상대습도 95% 이상)에서 3 내지 4일간 보관한 후 생겨난 병반면적을 조사하였다. 이와 동시에 약해 정도도 육안으로 조사하였다. 약제를 처리하지 않았던 오이의 병반면적과 비교하여 방제가를 산출한 후 다시 통계처리하여 병방제 효과를 산출하였다.

$$\text{방제가(\%)} = \frac{[\text{무처리구 병반면적} - \text{처리구 병반면적}]}{\text{무처리구 병반면적}} \times 100$$

토마토 역병 방제 효과 측정. 원예용 상토와 버미큘라이트를 동량씩 혼합한 토양이 담긴 1회용 포트(직경 5 cm, 높이 4.5 cm)에 토마토(홍농 대형복수)를 파종하고 온실에서 2엽기까지 재배하였다. 와그너 포트(1/5000 a)에 2엽기 토마토를 이식하고 5주간 재배하였다(높이 약 90 cm). 잿빛곰팡이병 방제 시험에서 사용한 비닐하우스의 시험구에 각각 성체 토마토 10포트와 2엽기 토마토 5포트를 배치하였다.

Dimethomorph 수화제를 물로 2,000배 희석하고 전착제를 가한 다음 손분무기를 이용하여 5개의 시험구에 각각 500 ml씩 살포하였다. 또한 별도의 시험구 5개에 dimethomorph 봉상 혼연제 0.625 g씩(수화제 처리량과 동등한 유효성분량) 태우고 연기가 새지 않도록 밀봉하였다.

Chlorothalonil 수화제는 606배 희석액을, chlorothalonil 봉상 혼연제는 3.095 g(수화제 처리량과 동등한 유효성분량)을 처리하였다. 또한 metalaxyl 수화제는 1,000배 희석액을, metalaxyl 봉상 혼연제는 0.625 g(수화제 처리량과 동등한 유효성분량)을 처리하였다.

약제처리 12시간 후에 2엽기 토마토를 모두 수거하였다. 토마토 역병(*Phytophthora infestans* KA2) 유주자 용액(1×10⁵ 유주자/ml)을 농약이 처리된 토마토와 무처리 토마토에 분무 접종하였다. 이것을 20°C에서 습실처리한 후 항온항습실(20°C, 상대습도 90% 이상)에 3 내지 4일간 보관하여 발병시켰다. 이것을 본 연구실의 표준 병반 면적을 대비표에 준하여 발병률을 조사하고 방제가를 식 (1)에 의해 산출하였다. 이와 동시에 약해 정도도 육안으로 조사하였다.

Table 1. Composition, AI contents and smoking rate of AI of smoke rods

Agrochemical	Smoke rod containing rice chaff				AI (%)	SR ^a (%)	Commercial formulation
	Composition of formulation (%)						
	Technical	Sodium chlorate	Glue	Rice chaff			
Bifenthrin	4.3	12.0	15.0	68.7	3.95	95.1	41.0 (bifenthrin FU)
Chlorothalonil	20.4	16.0	15.0	48.6	20.0	78.9	-
Dichlofluanid	21.0	11.0	15.0	53	19.2	47.5	40.6 (dichlofluanid FU)
Dimethomorph	20.4	15.0	15.0	49.6	20.1	93.9	-
Metalaxyl	20.3	12.0	15.0	52.7	20.4	95.9	-
Procymidone	20.3	13.0	15.0	51.7	20.2	92.7	84.3 (procymidone FU)
Profenofos	10.5	15.0	15.0	59.5	9.70	59.4	-

^asmoking rate of AI

결과 및 고찰

훈연제의 연소 특성. 왕겨를 가연성 담체로 하는 봉상 훈연제는 진보에서 보고한 바와 같이 농약에 따라 연소 속도와 훈연율이 각각 달랐지만 대체로 연소 속도가 빠른 제제가 훈연율이 더 높게 나타났다. 본 연구에서 사용한 훈연제는 연소 속도가 분당 1g 이상인 것 중에서 훈연율이 가장 높은 산화제 첨가비를 가지는 것들이었다.

또한 본 연구의 목적은 왕겨를 가연성 담체로 하는 훈연제의 특성을 조사하는 것이므로 보다 연소성이 우수하고 제제가 용이하도록 제제중 유효성분 함량을 20% 내외로 하였다. 단위면적당 사용량이 적은 bifenthrin은 시판되고 있는 훈연제와 유사하게 4%로 제제하였다. 원제가 액체 상태인 profenofos는 합성실리카와 같은 흡수제를 사용하지 않고 왕겨 분말에 흡수시켜서 제제하기 위해 유효성분 함량을 10%로 하였다.

왕겨를 가연성 담체로 하는 봉상 훈연제는 농약의 종류에 따라 훈연율이 달라서 dichlofluanid 훈연제가 47.5%로 가장 낮았고, metalaxyl 훈연제가 95.9%로 가장 높았다(Table 1). 반면에 시중에서 구입한 과립훈연제는 모두 왕겨를 가연성 담체로 한 훈연제보다 훈연율이 낮았다(본 연구에서 실험 결과로 제시한 시판 중인 과립훈연제의 훈연율은 본 논문의 저자가 고안한 훈연율 측정법에 의거한 것으로 측정법에 따라 다를 수 있음). 이는 시판 중인 과립훈연제에는 연소할 수 있는 성분이 농약 원제와 발열제(니트로셀룰로스)에 불과한 반면에 본 연구에서 사용한 훈연제는 가연성 담체로 왕겨 분말을 함유하고 있어서 농약 유효성분이 효과적으로 연기화될 수 있도록 많은 열을 공급할 수 있었기 때문인 것으로 추정되었다.

과립훈연제의 처리후 비닐하우스 내 fenarimol 분포. 훈연제의 연소에 의한 유효성분의 분포를 조사한 연동하우스는 Fig. 1과 같이 통상의 비닐하우스 2동을 간격을 두지 않고 설치한 후 중간의 비닐 벽을 제거한 M자 형태를 하고 있어서 중간의 높이가 어른 키만큼 낮은 것이었다. 오이 수확이 거의 거의 종료되는 시기로 하우스 내에 오이가 빽빽하게 들어차 있었으며, 밀폐가 완벽하지는 않았다. Fenarimol 과립훈연제(유효성분 함량 2.99%, 훈연율 76.1%)를 하우스의 5개 장소에서 동시에 태우고 연소 14시간 후 9개 지점의 지표면에 떨어진 유효성분량을 조사하였을 때 각 지점의 유효성분량은 18.2~43.2 ng/cm²이었고 평균 분포량은 26.2±7.7 ng/cm²이었다. 유효성분 분포에

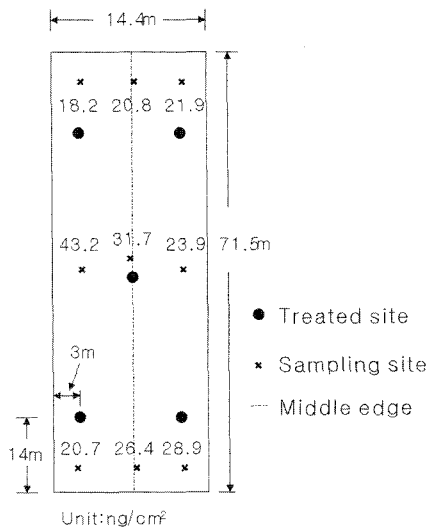


Fig. 1. AI distribution in vinyl house 14h after application of fenarimol smoke pellet.

특이한 경향은 없었으며, 하우스 중간을 가로지르는 낮은 지붕의 영향도 보이지 않았다.

훈연제의 식물병 방제 효과. 왕겨를 가연성 담체로 한 봉상 훈연제와 시판 수화제를 동시에 처리하고 식물병에 대한 예방 효과를 조사하였을 때 두 제형 모두 농약의 종류에 관계없이 모두 방제 효과가 우수하였으며, 두 제형간에 유의할 만한 차이는 보이지 않았다.

Procymidone의 오이 잿빛곰팡이병에 대한 예방 효과 측정 실험에서는 두 제형 모두 병 발생을 완전히 억제하였으며, 약해도 전혀 보이지 않았다(Table 2). Dichlofluanid는 훈연제로 처리하였을 때 96%의 예방 효과를 나타내었으나 5개의 시험구에서 보여준 편차를 고려할 때 수화제와 동등한 효과를 보인 것으로 판단되었다.

토마토 역병에 대한 예방 효과는 3개의 약제가 모두 제형간의 차이를 보여주지 않았다(Table 9). 그러나 chlorothalonil 훈연제에 의한 방제 효과는 반복간 편차가 매우 심한 것으로 나타나서 훈연제 처리에 의한 유효성분 분포가 다소 불균일하였던 것으로 추정되었다.

이상과 같은 연구 결과를 종합하여 볼 때 왕겨를 가연성 담체로 하고 산화제로 염소산나트륨을 첨가한 봉상 훈연제는 연

Table 2. Protective effect of fungicides against cucumber gray mold (*Botrytis cinerea*) depending on formulation

Fungicide	Formulation (%)	Dosage (g ai/ha)	Control value (%)	Phytotoxicity
Procymidone	Wettable powder (50%)	400	100	ND
	Smoke rod (20%)	400	100	ND
Dichlofluanid	Wettable powder (50%)	660	100	ND
	Smoke rod (20%)	660	96±4	ND

Table 3. Protective effect of fungicides against tomato late blight (*Phytophthora infestans*) depending on formulation

Fungicide	Formulation (%)	Dosage (g ai/ha)	Control value (%)	Phytotoxicity
Chlorothalonil	Wettable powder (75%)	990	98±5	ND
	Smoke rod (20%)	990	92±21	ND
Dimethomorph	Wettable powder (25%)	200	96±11	ND
	Smoke rod (20%)	200	100	ND
Metalaxyl	Wettable powder (25%)	200	86±10	ND
	Smoke rod (20%)	200	86±7	ND

소성이 우수할 뿐만 아니라 식물병에 대한 방제 효과가 시판되고 있는 수화제와 동등하고 약해 유발이 없어서 농약 제형으로 손색이 없었다.

참고문헌

- Hassall, K. A. (1990) In *The Biochemistry and Uses of Pesticides* (2nd ed.) Macmillan Press Ltd, London.
- Uchino Kaznari (1968) Physical properties of smoke generator (in Japanese). *Plant Protection* **22**, 345-348.
- Uejima Toshiharo (1977) Pesticide application in greenhouse (in Japanese). *Plant Protection* **31**, 101-106.
- 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.
- 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.
- Grimm Bernd, Hanselmann Bodo (1989) Auto-extinguishable smoke tablet for insect eradication (in German). German Patent DD 264335 A3.
- Yu, J. H., Lim, H. K. and Cho, K. Y. (1993) Smoke generator carrying agricultural chemical, and process for preparation thereof. Korea Patent 0108365.

Practical Usability of Smoke Generator Containing Rice Chaff as a Combustible carrier

Ju-Hyun Yu*, He-Kyoung Lim, Gyung-Ja Choi, No-Jung Park, Yong-Wan 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: Smoke rods were prepared for 2 insecticides and 5 fungicides using powdered rice chaff as a combustible carrier, and their burning characteristics were investigated. The distribution of active ingredient was investigated after the application of the granular smoke generator containing fenarimol in the connected vinyl plastic house growing cucumber. The protective effects of fungicide smoke generators were evaluated against cucumber gray mold (*Botrytis cinerea*) and tomato late blight (*Phytophthora infestans*), and compared with commercial wettable powders. Smoke rods containing powdered rice chaff showed high smoking rates of AI that were higher than commercial smoke pellets. The deposition of fenarimol on the ground of vinyl plastic house was 26.2 ± 7.7 ng/cm² when averaged from 9 sites, and application uniformity was found. Also, the protective effects of 5 fungicidal smoke rods against plant diseases were so similar to the commercial wettable powders with no phytotoxicity that smoke rod formulations containing rice chaff as a combustible carrier could be used as an effective formulation for pesticides.

Key words: rice chaff, smoke generator, smoking rate of AI, wood flour, distribution, protective effect

*Corresponding author