

# 폐지를 이용한 기능성 육묘지의 제조(제1보)

- 기능성 약제의 거동 -

박성배<sup>†</sup> · 엄태진

(2004년 4월 24일 접수: 2004년 10월 29일 채택)

## Development of Multipurpose Seed Paper from Waste Paper ( I )

- Focused on functional chemicals behavior -

Soung-Bae Park<sup>†</sup> and Tae-Jin Eom

(Received on April 24, 2004: Accepted on October 29, 2004)

### ABSTRACT

To make a basepaper for multipurposed seed paper, old news print (ONP) and mixed office waste paper (MOW), modified and unmodified with a commercial cellulase, were investigated. Each handsheet was applied with different chemicals such as insecticides, germicides and herbicides. The interactions behaviors of chemicals used with base papers were evaluated by means of the contents of chemicals impregnation and dissolving behaviors in water and soil. The ONP and MOW treated with the cellulase had higher impregnation and dissolving capacities in both water and soil than untreated ONP and MOW. However, the modified ONP showed lower impregnation and dissolving capacities compared to the modified MOW. The content of impregnation of chemicals would be affected with the degree of microfibrils produced by the modification treatment. Otherwise, dissolving capacities of chemicals depend on the affinity of the residual lignin in the paper.

*Keywords* : seed paper, herbicides, ONP, impregnation, modification, cellulase

### 1. 서론

최근의 농업환경은 기계화, 자동화 및 대량생산

에 대한 필요성이 생산자에게 가중되고 있으며 소비자로부터는 농산물의 고품질화 및 규격화에 대한 요구가 높아지고 있다. 반면 농업인구의 고령화

• 본 논문은 2000년도 농림부 농림기술개발사업의 지원에 의해 수행된 결과의 일부임.  
• 경북대학교 임산공학과(Wood Sci. and Tech. Kyungpook Nat'l Univ., Daegu 702-701, Korea)  
† 주저자(Corresponding author) : E-mail : canfafa@mail.knu.ac.kr

는 농업생산형태의 변화를 유도하는 촉매적 역할을 수행하고 있으며 이러한 변화는 전업·전문농가의 양산 체제를 구축하게 되었다. 급변하는 농업환경의 변화에 보다 적극적으로 대처하기 위하여 농업용 부자재의 개발은 매우 중요한 과제이다.<sup>1)</sup> 본 연구에서는 농업뿐 아니라 임업에서도 적극적으로 활용이 가능한 육묘용지를 개발하고자 하였으며, 육묘지를 개발하는데 있어 폐지를 사용함으로써 자원의 효율적인 이용과 함께 사회적인 문제가 되고 있는 쓰레기 발생량을 줄이고 하였다.<sup>2-7)</sup> 또한 재생 목재 섬유가 가지는 흡착, 흡수성을 이용하여 개발된 육묘지에 기능성 약제를 도입함으로써 육묘현장에서 사용되는 농약의 사용량의 절감을 통한 친환경적인 농업 생산환경 기반 조성에 그 목표를 두고 있다.<sup>8-12)</sup>

본 연구에서는 육묘원지를 제조함에 있어 폐지로부터 제조된 DIP의 개질을 통한 기능성 부여 효과를 증대시키고자 하였으며, 현장에서의 적용성을 검토하기 위하여 기능성 약제를 도입하고 수증 용탈 실험 및 토양 중 용탈 실험을 실시하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시 재료

#### 2.1.1 재생펄프 처리 및 육묘용 원지 제조

공시재료로 사용된 재생펄프로는 Old News Paper(ONP)와 Mixed Office Waste(MOW)를 사용하였으며, 효소를 사용하여 재생펄프의 개질을 시도하였다. 사용된 효소는 Novo社의 Denimax BT로 펄프의 전건중량에 대하여 0.4 IU를 첨가하여 해리한 개질 지료와 무처리 지료를 각각 준비하였다. 폐지의 해리는 고농도 pulper를 사용하였으며, MOW와 ONP의 지료농도는 12%, 10%로 하여

950 rpm에서 10 min동안 해리하고 dehydration, washing 및 flotation 처리하여 모두 12종의 DIP(deinked pulp) 원지를 준비하였다.

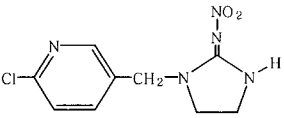
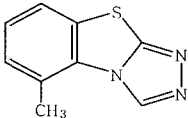
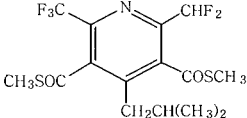
준비된 12종의 지료 및 ONP와 MOW를 50(wt%) : 50(wt%)으로 혼합한 6종의 지료를 추가하여 총 18종의 육묘 원지를 초지 하였다. 육묘용 원지는 KS M 7030에 의거하여 원형과 사각 수초지를 각각 초지 하였다. 육묘 원지의 초지에 사용된 지료를 Table 1에 나타내었다.

**Table 1. Prepared paper stock of ONP and MOW**

	enzyme	paper stock	marking
ONP	non-treatment	dehydration	A
		washing	B
		flotation	C
	treatment	dehydration	D
		washing	E
		flotation	F
MOW	non-treatment	dehydration	G
		washing	H
		flotation	I
	treatment	dehydration	J
		washing	K
		flotation	L
MIXED*	non-treatment	dehydration	가
		washing	나
		flotation	다
	treatment	dehydration	라
		washing	마
		flotation	바

\* MIXED : ONP(50 wt%) + MOW(50 wt%)

**Table 2. Chemical structure of functional chemicals**

chemical structure			
name	Imidacloprid	Tricyclazole	Dithiopyr

2.1.2 기능성 약제의 선발

농약으로 유통되고있는 시판품 중에는 증량제나 정착제와 같은 보조제가 혼합된 상태로 판매되고 있어 본 연구에서는 이들 보조제로 인한 약제의 도입량과 약제 발현기구에 미치는 영향을 줄이고자 농약원제를 사용하였다. 사용된 약제는 (주)경농으로부터 제공받은 것으로 살충제(Imidacloprid) 및 살균제(Tricyclazole)와 제초제(Dithiopyr)의 원제로 사용되는 것으로 각각의 화학구조를 Table 2에 나타내었다.

2.2 실험 방법

2.2.1 육묘지의 약제 함침량 측정

약제 0.1% 메탄올 용액에 초지된 육묘 원지를 함침하여 건조시킨 후 도입된 약제의 양은 MeOH로 추출 후 Dithiopyr은 GC로, Imidacloprid와 Tricyclazole은 HPLC를 사용하여 분석하였고, 분석 조건은 Table 3과 4에 나타내었다.

2.2.2 약제의 수중 용출 실험

약제가 원지에 가지는 친화력에 따른 용출속도를 알아보고 약효의 지속성을 측정하기 위하여 수중 용출 실험을 실시하였다. 실험은 일정량의 약제를 함침시킨 원지(5×5 cm)를 100 mL의 증류수에 넣고 교반하면서 시간별로 용출되는 약제의 양을 측정하기 위하여 일정시간 증류수에서 교반 후 약제를 함침시킨 원지를 건조하여 MeOH로 추출 후 HPLC와 GC를 사용하여 Table 3, 4의 조건으로 측정하였다.

Table 3. HPLC analysis condition of Imidacloprid and Tricyclazole

Model	Shimazu LC-10
Detector	UV 270 nm (Imidacloprid) UV 254 nm (Tricyclazole)
Column	4.0 mm × 15 cm reversed phase column (Inertsil phenyl-3, 5 μm, metachem)
Flow rate	1.0 mL/min
Mobile phase	MeOH : H <sub>2</sub> O 63:37 (Imidacloprid) MeOH : H <sub>2</sub> O 70:30 (Tricyclazole)

2.2.3 약제의 토양 중 용출 실험

그림과 같은 용출기 set (Fig. 1)를 사용하여 약제의 토양 중 용출 실험을 위하여 실습포장의 토양을 채취하여 풍건하고 2.0 mm screen을 통과한 것

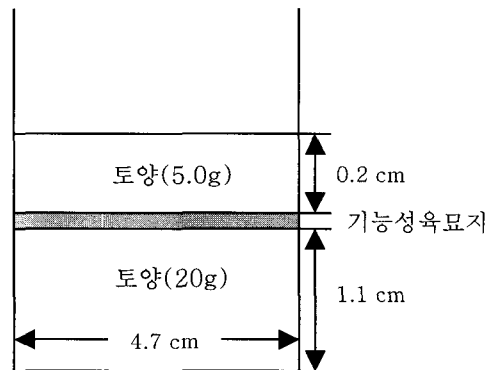


Fig. 1. Soil extracted set.

Table 4. GC analysis condition of Dithiopyr

Model	Varian-STAR 3400CX (USA) <sup>63</sup> Ni-ECD(Electron Capture Detector)	
Temp.	Injector	250°C
	Detector	300°C
	Column	Initial temp - 190°C, hold time - 2 min Rate(°C/min) - 6 Final temp - 250°C, hold time - 3 min
Column	Rtx-5 [5% diphenyl - 95% dimethyl polysiloxane] 30 m, 0.25 mm id, 0.25 μm df	
Injection volume	1.0 μL	

**Table 5. Properties of soil**

Texture	Particle size dist.(%)			pH (1:5)**	O.M (%)	C.E.C (me/100g)
	Clay(%)	Silt(%)	Sand(%)			
SiCL*	16.0	56.9	27.1	6.0	2.1	5.7

\*SiCL : Silty clay loam

\*\* Soil : H<sub>2</sub>O

을 사용하였으며 이의 물리·화학적 특성은 Table 5에 나타내었다. 약제가 함침된 3×3 cm 시료를 넣고 매일 포화용수량 100% (0.32 ml/g)의 수분을 첨가하여 12일간 보관하면서 날짜별로 set에서 약제가 처리된 육묘지와 토양을 분리하고 분리된 토양을 건조시킨 후 토양 중의 약제를 MeOH로 용출시켜 HPLC와 GC를 사용하여 분석하였으며, 분석 조건은 Table 3과 4의 조건으로 실시하였다.

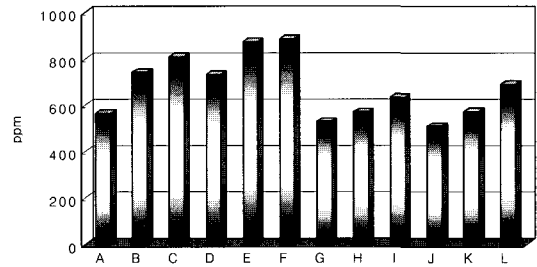
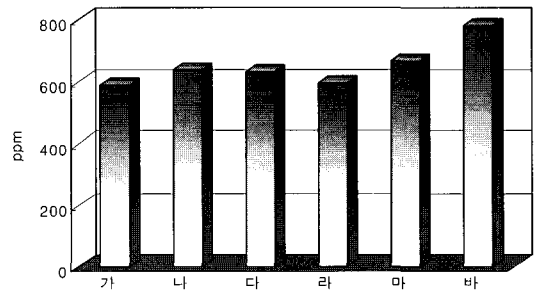
### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 육묘원지 중의 약제 함침량

지료에 도입된 약제의 함침량을 Fig. 2와 3에 나타내었다.

Fig. 2에서 ONP(시료 A-F)가 MOW(시료 G-L)보다 높은 함침량을 나타내는 것은 ONP 중에 잔존하는 리그닌과 약제와의 친화성에 기인하는 것으로 판단되며, 개질 처리 후 부상부유 처리 ONP(F)의 약제 함침량은 885 ppm, 개질 처리하지 않고 부상부유처리한 것(C)의 함침량은 808 ppm으로 개질처리 시료의 약제 함침량이 높은 것은 개질 처리로 인한 섬유 보수성 증가 현상과 밀접한 관계를 가지며 섬유의 내부피브릴화의 촉진에 의한 것으로 판단되며 이러한 경향은 MOW에서도 동일한 경향을 나타내었다.

Fig. 3에서는 ONP와 MOW를 50(wt%) : 50(wt%)으로 혼합 초지한 시료에서는 개질 후 부상부유 처리 시료(바)에서 가장 높은 함침량(780 ppm)을 나타내었으며, 개질 처리하지 않는 시료(가)의 함침량(592 ppm)이 낮은 결과를 나타내었다. 이러한 결과는 사용된 ONP(F)와 MOW(L)의 각각의 평균 함침량에 근접한 결과를 나타내었다.

**Fig. 2. Content of tricyclazole on paper sheet.****Fig. 3. Content of tricyclazole paper sheet(mixed stock).**

약제의 종류에 따른 함침량의 차이를 실험을 통하여 확인하여 본 바 ONP에서는 Imidacloprid가, MOW에서는 Tricyclazole가 가장 높은 함침량을 나타내었으며 약제별 함침량의 차이는 6% 미만이었다 (Table 6).

약제의 함침량은 탈수<세척<부상부유 순으로 수초지 중의 미세분 및 미세섬유의 함량이 감소함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. ONP가 MOW 보다 높은 함침량을 나타내었으며 효소처리로 개질된 시료가 개질 하지 않은 시료에 비하여 높은 함침량을 나타내어 효소에 의한 개질 효과를 확인할 수 있었다.

**Table 6. Absorption of functional chemicals on sheet**

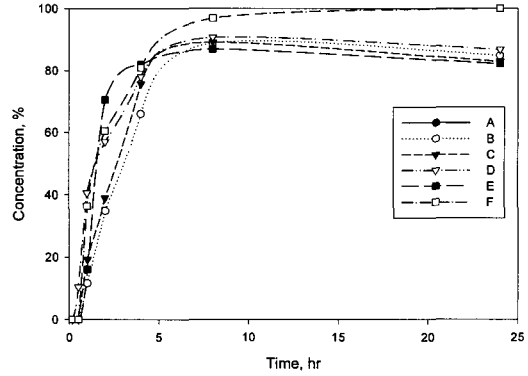
	ONP		MOW	
	min (ppm)	max (ppm)	min (ppm)	max (ppm)
Dithiopyr	557	862	498	676
Imidacloprid	580	927	516	660
Tricyclazole	564	885	510	691

**3.2 수중 용출 실험**

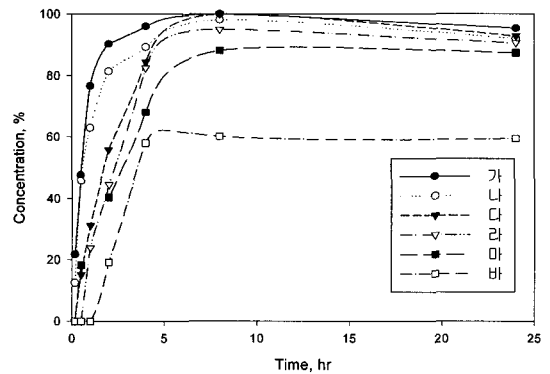
수중용출 실험 결과를 Fig. 4, 5와 6에 나타내었다. 수중용출 실험에서 살균제 원제인 Tricyclazole의 용출이 가장 빠르고 다음으로 살충제 원제인 Imidacloprid, 제초제 원제인 Dithiopyr 순으로 나타났다. 제초제의 경우 경시적으로 서서히 용출되어 약제의 지속시간이 길어 보다 효과적으로 장시간 제초력을 발현할 것으로 판단된다. 이에 비하여 살충제와 살균제는 종자 파종 후 토양 중의 균이나충에 대하여 짧은 시간에 약효를 발현할 것으로 판단된다.

Fig. 4에서 용출이 가장 빠른 살균제 원제인 Tricyclazole의 용출률이 10시간 이후에 낮아지는 경향을 나타내었다. 이를 검증하기 위하여 약제의 수중 안정성 실험에서 20시간 경과 후 약제의 14%가 분해되는 것으로 나타나 용출량 감소는 약제의 분해에 의한 것으로 판단된다. Imidacloprid의 수중 안정성 실험에서 8일 경과 후 3%의 약제가 분해되고 이후 급격하게 분해되는 것으로 나타났으며 비교적 안정적인 Dithiopyr의 경우는 12일 경과 후에도 2% 미만의 분해도로 수중 분해도가 가장 낮게 나타났다. Tricyclazole의 실험에서 MOW 중 개질 처리 후 부상부유 처리 시료가 수중 용출율이 가장 높았으나 ONP에서는 탈수 처리 시료의 수중 용출율이 가장 높게 나타나 MOW와 ONP의 서로 다른 경향을 확인할 수 있었으며 이러한 경향은 치료 중의 잔존 lignin과 처리 약제와의 친화성에 기인한다고 판단된다.

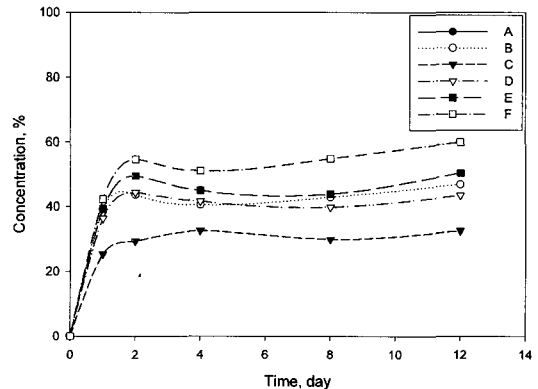
Fig. 5에서는 개질처리 후 부상부유 처리 시료의 수중용출율이 가장 낮게 나타났는데 이는 ONP의 낮은 용출율에 영향을 받은 것으로 생각된다.



**Fig. 4. Extraction in water of Tricyclazole (MOW).**



**Fig. 5. Extraction in water of Tricyclazole (ONP:MOW=50:50).**



**Fig. 6. Extraction in water of Dithiopyr (ONP).**

Imidacloprid를 사용한 실험에서 ONP의 경우 미개질 시료 A가, MOW에서는 개질 시료 J가 가장 낮은 용출율을 나타내었다. Dithiopyr를 사용한 실험에서 12일 후 ONP의 용출율은 미개질 시료 C가 32%로 가장 낮았고 개질 시료 F는 61%로 가장 높은 용출율을 보인 반면 MOW에서는 개질 시료 J가 42.4%로 가장 낮았고 미개질 시료 I가 73% 가장 높은 용출율을 나타내었다. Tricyclazole의 경우 ONP와 MOW의 개질 시료의 용출량이 낮은 것으로 나타났으며 이러한 경향은 ONP에서 보다 명확한 차이를 나타내었다.

이상의 결과에서 용출율은 약제에 따른 차이가 인정되며 이러한 것은 방향족 환을 가진 약제와 목섬유의 잔존 리그닌과의 친화성에 기인하며 ONP가 MOW보다 수중 용출량이 낮은 것으로 판단된다. 또한 약제의 함침량이 높은 개질 처리 시료에서 약제 용출률이 높은 경향을 나타내었는데 이는 섬유 개질에 따른 섬유 내부 피부열화와 이로 인하여 초치된 육묘용 원지의 벌키도 증가도 영향을 미쳤을 것으로 생각된다.

### 3.3 토양 중 용출 실험

Imidacloprid의 용출실험 결과 ONP 중 개질 처리를 하지 않은 기능성 육묘지 A, B 그리고 C에서 1일 후 함침된 농약의 용출률은 각각 76.2%, 75.2% 그리고 85.4%로 나타났고, 개질 처리를 한 D와 F는 각각 86.3%와 86.7%로 나타나 개질 처리를 하지 않은 기능성 육묘지에서 용출률이 낮은 결과를 나타내었다. 또한 MOW 중 개질 처리를 하지 않은 G, H 그리고 I의 1일 후 용출률은 각각 96.0%, 95.9% 그리고 97.3%로 나타났으며, 개질처리를 한 J와 L은 각각 97.2%와 97.5%로 나타나 개질 처리 유무에 관계없이 비슷한 양상을 나타내었다. 전반적으로 1일 이내에 함침된 약제의 75% 이상이 용출되었으며, ONP가 MOW보다는 용출률이 낮았다. 특히 개질 처리를 하지 않은 기능성 육묘지 A와 B에서 상대적으로 낮은 용출률을 보였다.

Tricyclazole의 용출실험 결과, ONP 중 개질 처리를 하지 않은 기능성 육묘지 A, B 그리고 C에 함침된 농약의 1일 후 용출률이 각각 84.2%, 90.4% 그리고 89.1%로 나타났고, 개질처리를 한 D와 F는

각각 87.5%와 92.7%로 나타나 개질 처리의 유무에 상관없이 비슷한 용출률을 보였다. 또한 MOW에 개질 처리를 하지 않은 G, H 그리고 I의 1일 후 용출률은 96.4%, 93.5% 그리고 90.8%로 나타났고, 개질 처리를 한 J와 L은 각각 91.8%와 94.8%로 나타났다. 전반적으로 1일 이내에 함침된 약제의 84.2% 이상 용출 되었으며, 개질 처리의 유무에 따른 ONP와 MOW의 용출률 차이는 미미하였으나 ONP의 용출률이 상대적으로 낮은 경향을 보였다. 특히 육묘원지 시료 A에서 그 경향이 뚜렷하게 나타났다.

Dithiopyr의 용출실험 결과 기능성 육묘지의 재질 특성에 큰 영향을 받지 않고 전반적으로 용출률이 높았다. ONP 중 개질 처리를 하지 않은 기능성 육묘지 A, B 그리고 C에 함침된 농약의 1일 후 용출률이 88.5%, 96.0% 그리고 97.6%로 나타났고, 개질 처리를 한 D와 F는 각각 95.7%와 92.9%로 비슷한 용출률을 나타내었다. 또한 MOW 중 개질 처리를 하지 않은 G, H 그리고 I의 용출률은 모두 95.5% 이상으로 나타났고, 개질 처리를 한 J와 L은 각각 98.1%와 97.8%로 나타났다. 전반적으로 1일 이내에 함침된 약제의 90% 이상이 용출 되었으며 ONP와 MOW간의 차이는 미미하였다.

기능성 육묘지에 함침된 농약이 토양 환경 중으로 용출되었을 때의 행동양상을 알아보기 위해, pH 7.0인 일반적인 토양 환경조건에서 공시토양과의 흡착실험을 수행한 결과, Imidacloprid (non-ionic polar compound), Tricyclazole (ionic basic compound) 그리고 Dithiopyr (hydrophobic compound)는 초기 농도의 각각 10%, 55% 그리고 38%가 흡착하였다.

약제가 함침된 기능성 육묘지의 토양 환경 중 용출 실험을 통하여, 토양 중으로의 용출 가능성을 확인하게 되었고, 기능성 육묘지의 재질에 따라 함침된 농약의 용출성에 차이가 있음을 확인하였다.

이상의 결과를 종합해 볼 때 Imidacloprid와 Tricyclazole는 기능성 육묘지 중 개질 처리를 하지 않은 ONP가 MOW 보다 기능성 육묘지에 함침된 농약의 용출률이 낮게 나타났으며, Dithiopyr은 ONP와 MOW간의 차이가 거의 나지 않았다. 또한 전체적으로 약제별 1일 후 용출률은 Dithiopyr >

**Table 7. Extraction ratio in soil of Imidacloprid, Tricyclazole and Dithiopyr**

	imidacloprid(%)				tricyclazole(%)				dithiopyr(%)			
	1day	3day	6day	12day	1day	3day	6day	12day	1day	3day	6day	12day
<b>A</b>	76.2	88.1	92.2	97.1	84.2	90.3	95.1	96.6	88.5	93.5	93.0	97.7
<b>B</b>	75.2	88.4	94.6	99.5	90.4	94.0	94.4	100.0	96.0	92.8	96.6	97.0
<b>C</b>	85.4	84.4	93.6	97.6	89.1	91.8	92.9	96.8	97.6	97.8	95.8	98.4
<b>D</b>	86.3	90.0	95.2	98.8	87.5	93.6	95.5	97.8	95.7	94.2	94.6	95.9
<b>E</b>	86.5	91.4	92.9	96.1	90.6	95.0	95.9	97.1	93.9	95.1	96.5	98.6
<b>F</b>	86.7	93.6	91.9	95.7	92.7	96.7	97.0	97.5	92.9	96.6	100.0	100.0
<b>G</b>	96.0	96.4	98.8	99.6	96.4	100.0	100.0	100.0	99.5	100.0	98.2	100.0
<b>H</b>	95.9	98.1	98.3	99.0	93.5	100.0	100.0	100.0	100.0	99.2	99.4	100.0
<b>I</b>	97.3	97.5	97.5	97.6	90.8	96.7	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
<b>J</b>	97.2	97.3	97.5	97.6	91.8	94.7	97.1	100.0	98.1	97.4	98.4	98.7
<b>K</b>	97.1	97.4	97.5	97.6	92.9	95.8	97.0	100.0	97.9	98.4	98.9	99.3
<b>L</b>	97.5	97.4	97.5	97.7	94.8	97.1	97.8	100.0	97.8	99.3	100.0	100.0
	89.78	93.33	95.63	97.83	91.22	95.47	96.89	98.82	91.22	95.47	96.89	98.82

Tricyclazole > Imidacloprid 순으로 나타났다.

수중 용출 실험 및 토양 중 용출 실험 결과에서 약제의 용출 속도는 ONP와 MOW의 적절한 배합으로 조절이 가능할 것으로 판단되며 이러한 방안은 육묘 조건 및 육묘 대상에 따라 적절히 조절할 수 있을 것으로 기대된다.

### 4. 결론

폐지를 이용하여 육묘지를 제조하였으며 제조된 육묘지에 기능성을 부여하기 위하여 제초제, 살균제 및 살충제를 사용하였고 이들 약제의 거동에 대한 연구 결과를 다음과 같이 요약할 수 있다.

1. 약제의 함침량은 ONP가 MOW보다 높았으며 약제별 함침량의 차이는 6% 미만이었다.
2. 폐지료를 개질 처리함으로써 기능성 약제의 함침량은 보다 높일 수 있었다.
3. 약제의 수중 및 토양 중 용출율은 미개질 지료가 개질 지료에 비하여 낮게 나타나 미개질 지료를 사용할 경우 약효의 지속시간을 연장시킬 수 있었다.

4. 약제의 수중 용출량은 Imidacloprid > Tricyclazole > Dithiopyr 순이었다.

5. 1일 후 약제의 토양중 용출율은 Dithiopyr > Tricyclazole > Imidacloprid 순이었다.

### 인용문헌

1. Takura Araoka. 「古紙リサイクル再資源化の新開発」. 紙パルプ技術タイムス, pp. 7-10 (1993).
2. (株)テックタイムス, "技術アニュアル1986" (1986).
3. 尾鍋史彦, 紙パ技術タイムス, 29(7): p.8-17 (1986).
4. TAPPI CA Report NO.60(Chemical Additives Committe, TAPPI (1975).
5. K. Ward Jr. : "Chemical Modification of Papermaking Fibers", Mareel Dekker Inc., New York p. 21(1973).
6. 펄프·廢紙統計年報. 「韓國製紙工業聯合會」 (1993).
7. 古紙再生促進センタ. 「世界の古紙の將來展望」 (1990).
8. 日本植物防疫協會: 農藥製劑ガイド. 14-16 (1997).
9. 오병렬, 박영선, 심재완, 강창식, 이형래: 제제방법별 혼합입제 농약의 특성과 약효, 한국농화학회지, 29(1): 90-95 (1986).

10. 이희동, 박승순, 오병렬, 김윤정, 김장익: 수도용 농약과 요소비료 복합제의 제제 및 생물효과, 농약과 학회지, 1, 23-27 (1997).
11. 김진화, 오병렬, 오경석, 김성기, 김미혜, 김영구: 방출조절형 살충성 농약제제의 특성과 약효에 관한 연구, 한국환경농학회지, 14(3): 289-295 (1995).
12. 김진화, 오병렬, 허노열, 박영선: 천연고분자 화합물을 이용한 방출조절제 농약개발연구, 농시연보, 34(2) (1992).