(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2021 년 11 월 4 일 (04.11.2021)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2021/221235 A1

(51) 국제특허분류:
C05G 1/00 (2006.01) *C05D 3/00* (2006.01)
C05G 3/80 (2020.01) *C05D 9/00* (2006.01)
C05F 11/00 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2020/010898

(22) 국제출원일: 2020 년 8 월 14 일 (14.08.2020)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2020-0052168 2020 년 4 월 29 일 (29.04.2020) KR

(71) 출원인: 경상국립대학교산학협력단 (**INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION GYEONGSANG NATIONAL UNIVERSITY**) [KR/KR]; 52828 경상남도 진주시 진주대로 501, Gyeongsangnam-do (KR).

(72) 발명자: **김필주 (KIM, Pil Joo)**; 52859 경상남도 진주시 소호로 39, 110동 301호, Gyeongsangnam-do (KR). **김길원 (KIM, Gil Won)**; 52820 경상남도 진주시 가호로 26, 204동 606호, Gyeongsangnam-do (KR). **하병연 (HA, Byung Yun)**; 52828 경상남도 진주시 진주대로 501, Gyeongsangnam-do (KR). **조송래 (CHO, Songrae)**; 51019 경상남도 김해시 율하1로 64, 401동 1002호, Gyeongsangnam-do (KR). **임지연 (LIM, Jiyeon)**; 51482 경상남도 창원시 성산구 대정로 84, 206동 1406호, Gyeongsangnam-do (KR).

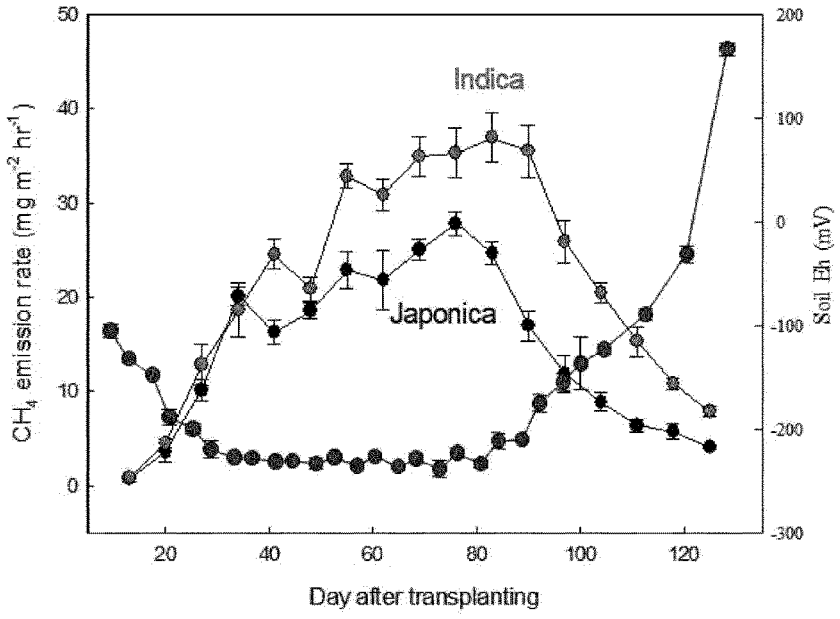
(74) 대리인: **최규환 (CHOI, Kyu Whan)**; 35209 대전시 서구 한밭대로 745, 12층 그린국제특허법률사무소, Daejeon (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,

(54) **Title:** FERTILIZER COMPOSITION FOR REDUCING GENERATION OF METHANE GAS COMPRISING ETHEPHON AND USE THEREOF

(54) **발명의 명칭:** 에테폰을 포함하는 메탄가스 발생 저감용 비료 조성물 및 이의 용도



(57) **Abstract:** A fertilizer composition of the present invention, for reducing the generation of methane gas, comprising ethephon as an active ingredient, has an excellent effect of reducing the emission of methane gas emitted from crop-cultivating soil and can reduce the number of fertilizer applications to one time, thereby saving labor and preventing environmental pollution.

(57) **요약서:** 본 발명의 에테폰을 유효성분으로 포함하는 메탄가스 발생 저감용 비료 조성물은 농작물 재배 토양에서 배출되는 메탄가스의 배출량을 감소시키는 효과가 우수하며, 비료 시비를 1 회로 줄일 수 있어 노동력 절감 및 환경오염을 방지할 수 있다.

WO 2021/221235 A1

[다음 쪽 계속]

FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 에테폰을 포함하는 메탄가스 발생 저감용 비료 조성물 및 이의 용도

기술분야

[1] 본 발명은 에테폰을 포함하는 메탄가스 발생 저감용 비료 조성물 및 이의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[2] 벼논에서 유기물이 혐기 분해되는 과정에서 메탄생성균에 의해 메탄(CH_4)이 다량 생성되고 있다. 메탄 분자는 이산화탄소에 비해 지구 온난화 유발효과(global warming potential, GWP)가 21~28배 정도 더 높기 때문에 메탄 배출량을 감축하는 것은 지구온난화 완화를 위해 매우 효과적인 전략이 될 수 있다. IPCC(기후변화에 관한 정부간 협의체) 보고에 따르면, 세계적으로 논에서 벼를 재배하는 과정 중 평균 1.30 kg/ha/day의 메탄이 배출되고 있으며, 우리나라 논에서는 이보다 훨씬 더 많은 평균 2.32 kg/ha/day의 메탄이 배출되고 있어 적극적으로 메탄 방출량을 감축하기 위한 노력이 요구되고 있다.

[3] 벼논에서 메탄 배출량을 줄이기 위해 재배학적으로는 간단관개(intermittent irrigation) 또는 중간낙수(midseason drainage)와 같은 물 관리방법, 미부숙 유기물보다는 퇴비와 바이오차 같은 안정화된 유기물의 시용방법, 저메탄생성 기능을 가지는 벼 품종 선택, 시비관리 방법 등이 개발되어 활용되고 있으나, 물 관리 방법은 물을 뺐을 때 강우가 발생하는 것과 같은 기상환경에 의해 크게 영향을 받을 수 있어 일정한 감축 효과를 기대하기 어려운 한계성이 있다. 또한, 퇴비와 바이오차와 같은 안정화된 유기물을 투입해도 유기물 투입하지 않았을 때에 비해 메탄 배출량이 크게 증대될 수 있으며, 벼 품종의 선택은 생산성과 맛 등에 의해 결정될 수 있기 때문에 메탄 생성이 적은 품종을 선택하여 광범위하게 적용하는 것에는 한계가 있다. 이외에도 전자수용체(electron acceptor)로서 산화철(Fe^{3+}), 산화망간(Mn^{4+}), 황산이온(SO_4^{2-}), 질산이온(NO_3^-)을 함유하고 있는 토양개량제나 비료 등을 투입하여 메탄 배출량을 줄이는 노력을 하고 있다.

[4] 또한, 메탄생성균에 의해 유기물이 분해되어 메탄을 생성하는 생화학적 반응 메커니즘을 이용하여 메탄생성균의 활성을 특이적으로 억제할 수 있는 기술이 개발되고 있다. 메탄생성균 활성 억제제로 2-BES(bromoethanesulfonate), 2-CES(chloroethanesulfonate), 2-MES(mercaptoethanesulfonate) 등이 개발되었으며, 이러한 물질들은 메탄생성균에 의해 메탄이 생성되는 과정에서 만들어지는 메틸 조효소 M(Methyl Coenzyme M)의 전구물질인 조효소 M(Coenzyme M)의 화학적 구조 유사체로, 토양이나 반추동물의 사료에 혼합하면 메탄 생성량을 줄일 수 있는 것으로 알려져 있다. 그러나 조효소 M의 구조 유사체는 제조 단가가 비싸고 메탄 배출량 감축 효과가 적어 현장에서 널리 활용되지 못하고

있다.

[5] 한편, 한국등록특허 제0829438호에는 '토양에서 메탄가스 발생을 저감하기 위한 규산질 비료조성물, 및 이를 이용하여 토양에서 메탄가스 발생을 저감하는 방법'이 개시되어 있으나, 본 발명의 에테폰을 포함하는 메탄가스 발생 저감용 비료 조성물 및 이의 용도에 대해서는 기재된 바가 없다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[6] 본 발명은 상기와 같은 요구에 의해 도출된 것으로서, 본 발명자들은 벼논에서 방출되는 메탄가스를 감소시키는 메탄생성균 활성 억제제로 알려진 조효소 M(coenzyme M)의 구조 유사체로 에테폰(ethephone)을 선발하였고, 에테폰이 토양의 높은 pH 조건에서 쉽게 가수분해되어 에틸렌(ethylene) 가스 형태로 손실되는 점을 보완하고자 에테폰 분해의 지연을 위한 생분해성 고분자를 선발하기 위해 다양한 생분해성 고분자와 에테폰을 혼합·가공하여 에테폰 제제의 에테폰 지속시간을 측정한 결과, 다양한 생분성 고분자 중에서 셀룰로오스 아세테이트가 에테폰을 약 75일 동안 지속시킴으로써 벼 재배 시 메탄 생성을 가장 효과적으로 억제할 수 있는 최적의 생분해성 고분자 물질임을 확인하였다. 또한, 상기 선발된 에테폰, 셀룰로오스 아세테이트 및 석고의 혼합물을 사용하여 비료를 제조하였고, 상기 제조된 비료를 벼 이앙 전 담수 상태의 벼논에 처리한 결과, 에테폰이 함유된 비료가 처리된 벼논에서 배출되는 메탄가스의 배출량이 에테폰을 함유하지 않은 비료가 처리된 벼논에서 배출되는 메탄가스의 배출량에 비해 현저하게 감소된 것을 확인함으로써, 본 발명을 완성하였다.

과제 해결 수단

[7] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 에테폰(ethephon)을 유효성분으로 포함하는 메탄가스 발생 저감용 비료 조성물을 제공한다.

[8] 또한, 본 발명은 상기 비료 조성물을 농작물 재배 토양에 처리하여 메탄가스 발생을 저감시키는 방법을 제공한다.

[9] 또한, 본 발명은 에테폰을 유효성분으로 포함하는 메탄가스 발생 저감용 토양 개량제를 제공한다.

발명의 효과

[10] 본 발명의 비료 조성물은 토양의 높은 pH 조건에서 쉽게 가수분해되어 손실되는 에테폰의 안정성을 증가시키기 위해 셀룰로오스 유도체를 혼합하여 제조된 것으로, 작물의 생육 및 수확량에는 영향을 미치지 않으면서 농작물 재배 토양에서 배출되는 메탄의 배출량을 효과적으로 감소시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[11] 도 1은 자포니카(japonica) 및 인티카(indica) 벼(*Oryza sativa*)의 재배 과정에서 메탄 배출량(CH_4 emission rate; 왼쪽 세로축) 및 토양의 산소 농도를 간접적으로

보여주는 산화환원전위(soil redox, Eh value; 오른쪽 세로축)를 측정한 결과이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[12] 본 발명의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 에테폰(ethephon)을 유효성분으로 포함하는 메탄가스 발생 저감용 비료 조성물을 제공한다.

[13] 본 발명의 비료 조성물에 있어서, 상기 비료 조성물은 생분해성 고분자(biodegradable polymer); 및 석고, 석회, 규산질 비료, 벤토나이트 및 제올라이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나;를 추가로 함유할 수 있다. 상기 생분해성 고분자는 셀룰로오스(cellulose) 유도체, 부식(humus) 침출액, 아미노산 발효부산액(condensed molasses solubles) 및 아크릴(acryl)계 고분자로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있고, 바람직하게는 셀룰로오스 유도체일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[14] 본 발명의 비료 조성물에 있어서, 상기 셀룰로오스 유도체는 셀룰로오스 아세테이트(Cellulose acetate, CA), 카복시메틸셀룰로오스나트륨(Sodium carboxylmethyl cellulose, CMC), 하이드록시에틸 셀룰로오스(Hydroxylethyl cellulose, HEC) 및 메틸 셀룰로오스(Methyl cellulose, MC)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있고, 바람직하게는 셀룰로오스 아세테이트일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[15] 본 발명의 비료 조성물에 있어서, 상기 부식 침출액은 이탄 등에서 산과 알칼리 처리를 통해 부식(humus; 휴믹산, 풀빅산 등)을 추출한 용액일 수 있고, 상기 아미노산 발효부산액은 조미료 등의 제조과정 중 생성되는 고점성의 폐액일 수 있으며, 상기 아크릴계 고분자는 탄소수 1~18로 이루어진 알킬아크릴레이트, 알킬메타크릴레이트, 시클로알킬아크릴레이트, 시클로알킬에타크릴레이트, 알콕시알킬아크릴레이트, 알콕시알킬메타크릴레이트 에스테르, 탄소수 2~8의 히드록시알킬아크릴레이트, 히드록시알킬메타크릴레이트 에스테르, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 및 트리플루오르에틸메타크릴레이트 등의 반응성 불포화 아크릴레이트 단량체 또는 아크릴산, 메타크릴산, 비닐벤젠산, 이타콘산, 말레인산 및 프말산 등의 카르복시기를 함유한 단량체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[16] 본 발명의 비료 조성물에 있어서, 상기 에테폰, 셀룰로오스 유도체 및 석고를 혼합한 혼합물을 벼논에 처리할 경우, 벼논에서 배출되는 메탄가스의 배출량을 효과적으로 억제할 수 있다. 본 발명의 일 구현 예에 있어서, 상기 에테폰, 셀룰로오스 유도체 및 석고의 혼합물은 혼합물 총 중량에 대해 에테폰 0.05~5 중량%, 석고 90~98 중량% 및 셀룰로오스 유도체 1~10 중량%로 이루어진 것일 수 있고, 바람직하게는 에테폰 0.4~1 중량%, 석고 94~98 중량% 및 셀룰로오스 유도체 1.5~5 중량%로 이루어진 것일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 에테폰 0.5 중량%, 석고 96.5 중량% 및 셀룰로오스 유도체 3 중량%로 이루어진 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[17] 본 발명의 비료 조성물에 있어서, 상기 에테폰, 셀룰로오스 아세테이트 및 석고의 혼합물이 혼합물 총 중량에 대해 에테폰 0.5 중량%, 석고 96.5 중량% 및 셀룰로오스 아세테이트 3 중량%로 이루어질 경우, 논토양의 담수 조건에서도 에테폰이 쉽게 가수분해되지 않는 특징이 있어, 벼논에서 배출되는 메탄가스의 배출량을 약 98%까지 억제할 수 있다.

[18] 본 발명의 비료 조성물에 있어서, 상기 에테폰은 토양 내 메탄생성균(methanogens)의 메탄 생성효소인 Me-CoM reductase(Methyl coenzyme M reductase)의 활성을 억제하는 것으로 알려진 조효소 M(coenzyme M)과 화학적으로 구조가 유사한 구조 유사체로, 벼논 토양에 존재하는 메탄생성균에서 메탄 생성을 억제하여 토양에서 배출되는 메탄 배출량을 저감시키는 역할을 한다. 또한, 상기 셀룰로오스 아세테이트는 토양의 높은 pH에 의해 가수분해되어 에틸렌 가스로 쉽게 방출되는 것을 억제하여 에테폰의 지속 효과를 증가시키는 역할을 하며, 상기 석고는 에테폰 및 셀룰로오스 아세테이트의 혼합물이 작물 재배를 위한 비료 또는 토양 개량제로 사용할 수 있도록 적당한 형상 또는 형태로 만들기 위해 사용한 것이다.

[19] 용어 '비료'는 식물이 정상적으로 생육하기 위하여 필요한 원소의 하나 혹은 그 이상을 공급하는 모든 물질을 의미하며, 유기비료(분해되는 식물/동물 물질로 이루어짐)와 무기비료(화학 물질 및 무기 물질로 이루어짐) 등으로 구분될 수 있다.

[20] 본 발명의 비료 조성물은 농업적으로 허용 가능한 담체를 더 포함할 수 있으며, 상기 허용 가능한 담체는 충전제(fillers), 용매, 부형제, 계면활성제(surfactants), 현탁제(suspending agents), 스프래더(spreaders), 부착제(adhesives), 소포제, 분산제, 습윤제, 드리프트 감소제(drift reducitng agents), 보조제(suxiliaries), 보강제(adjuvants) 또는 이의 혼합물을 포함할 수 있으며, 본 발명에 따른 메탄 발생 저감 효과에 부정적인 영향을 미치지 않는 한, 포함되는 성분의 종류에 특별한 제한이 있는 것은 아니다.

[21] 본 발명의 비료 조성물은 일반적인 제형기를 사용하여 적당한 크기의 과립, 분말 또는 펠렛 등의 다양한 형태로 제형화될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 상기에서 제형화된 본 발명의 비료 조성물은 그대로 사용되거나 또는 실온에서 풍건하거나 동결 건조 또는 고온 건조 방법으로 건조시켜 사용할 수 있다.

[22] 본 발명의 비료 조성물은, 상기 비료 조성물 단독 또는 다른 농업용 제제, 예를 들어, 식물 영양제와 함께 배합하거나 순차적으로 사용될 수 있다. 상기 식물 영양제로는 통상적으로 사용되는 식물 영양공급용 비료를 사용할 수 있다. 또한 상기 비료로서, 유기질비료, 복합비료, 질소비료, 인산비료, 칼슘비료, 석회비료, 유산질비료, 황산비료, 마그네슘 비료, 미량원소비료, 유기질비료, 분뇨비료 등이 이용될 수 있다. 이때, 상기 농업용 제제의 특정 예는 당업계의 통상의 지식을 가진 사람에게는 자명한 것이다.

[23] 본 발명은 또한, 상기 비료 조성물을 농작물 재배 토양에 처리하여 메탄가스

발생을 저감시키는 방법을 제공한다.

[24] 본 발명의 일 구현 예에 따른 방법에 있어서, 바람직하게는 상기 비료 조성물을 농작물 재배 토양에 직접 처리할 수 있고, 더 바람직하게는 상기 비료 조성물을 벼 이앙 전 담수 상태의 논토양에 1~50 톤/ha로 처리하여 토양에서 배출되는 메탄가스의 발생을 저감시킬 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[25] 본 발명의 비료 조성물은 벼논에 물을 댄 상태에서 이앙하기 전 토양에 직접 처리할 수 있으며, 논토양의 담수 조건에서도 에테폰이 쉽게 가수분해되지 않아 메탄가스 발생의 저감 효과가 우수한 특징이 있다.

[26] 본 발명은 또한, 에테폰을 유효성분으로 포함하는 메탄가스 발생 저감용 토양 개량제를 제공한다.

[27] 본 발명의 상기 토양 개량제는 생분해성 고분자(biodegradable polymer); 및 석고, 석회, 규산질 비료, 벤토나이트 및 제올라이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나;를 추가로 함유할 수 있다. 상기 생분해성 고분자는 전술한 것과 같다.

[28] 본 발명의 토양 개량제에 있어서, 상기 에테폰, 셀룰로오스 유도체 및 석고를 혼합한 혼합물을 벼논에 처리할 경우 벼논에서 배출되는 메탄가스의 배출량을 효과적으로 억제할 수 있으며, 상기 에테폰, 셀룰로오스 유도체 및 석고의 혼합물은 전술한 것과 같다.

[29] 용어 '토양 개량제(soil conditioner)'는 토양의 물리화학적 성질을 식물생육에 알맞게 개선하여 생산성을 높이기 위해 사용되는 물질을 의미하며, 상기 토양개량제는 본 발명의 에테폰, 생분해성 고분자 및 석고의 혼합물을 기존의 화학비료, 벤토나이트(bentonite), 제올라이트(zeolite), 버미큘라이트(vermiculite), 암모늄, 석회염, 볏짚, 보릿짚, 들풀로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상과 혼합하여 사용될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[30]

[31] 이하, 본 발명의 실시예에 의해 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[32]

[33] **제조예 1. 비료의 제조**

[34] **1-1. 메탄 배출량 억제를 위한 조효소 M의 구조 유사체 선발**

[35] 메탄생성균의 세포내 반응(intercellular reaction) 과정에서 생성되는 조효소 M(coenzyme M, 이하, Co-M)이 메탄생성균의 메탄 생성 활성을 특이적으로 억제할 수 있는 억제제로 알려져 있다. 이에, 본 발명에서는 Co-M의 구조 유사체로 에테폰(ethephone)을 선발하였다. 구체적으로, Co-M의 구조 유사체로 알려진 CES(2-chloroethane sulfonate), BES(2-bromoethane sulfonate), MES(2-mercaptoethane sulfonate)와 본 발명에서 Co-M 구조 유사체로 선발된 에테폰(ethephon, IUPAC name: 2-chloroethyl phosphonic acid)을 담수 조건의 토양에 동일 농도(20 ㎎/㎏)로 처리하고 50일 간 배양하면서

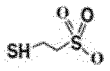
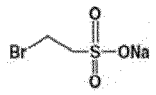
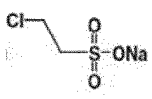
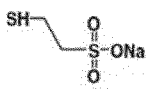
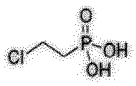
헤드스페이스(headspace) 내 메탄 농도와 토양 내 메탄생성균의 활성을 측정하였다.

[36] 우선, 헤드스페이스 내 메탄 농도를 측정하여 메탄 배출량을 분석한 결과, 대조구(시료 무처리 토양)에 비해 CES, BES 또는 에테폰 처리구에서 메탄 배출량이 각각 약 48%, 56%, 56% 정도 감소된 것을 확인하였다. 또한, 메탄생성균의 활성을 나타내는 *mcrA*(methyl coenzyme-M reductase) gene copy number를 분석한 결과, 대조구에 비해 CES, BES 또는 에테폰 처리구에서 메탄생성균의 활성도가 각각 약 39%, 45%, 55% 정도 감소된 것을 확인하였다(표 1 및 표 2).

[37] 이를 통해, 에테폰이 토양 내 메탄생성균의 활성을 억제하여 메탄 배출량을 효과적으로 저감시킬 수 있는 Co-M의 구조 유사체로 사용될 수 있음을 알 수 있었다.

[38] [표1]

Methyl Coenzyme M(Me-CoM) 전구물질 Co-M과 Co-M 구조 유사체

물질	Coenzyme M (Co-M)	2-bromoethane sulfonate (BES)	2-chloroethane sulfonate (CES)	2-mercaptoethane sulfonate (MES)	2-chloroethyl phosphonic acid (Ethephone)
화학 구조					
비고	Me-CoM 전구물질	Coenzyme M의 구조 유사체 (메탄생성균 활성 특이적 억제제)			신규 Target 물질

[39] [표2]

토양에서 메탄 배출량 및 메탄생성균 활성도 측정 결과

Headspace 내 메탄 농도(mg/L)				메탄생성균 활성도(mcrA gene copy no./g soil)			
무처리	CES	BES	에테폰	무처리	CES	BES	에테폰
9.8	5.1	4.4	4.4	3.01×10^6	1.86×10^6	1.65×10^6	1.35×10^6

[40] **1-2. 에테폰의 안정화를 위한 생분해성 고분자 선발**

[41] 벼는 개화기에 가장 많은 양의 메탄이 배출되고 그 이후에 빠르게 감소하는 특징을 가지고 있으므로(도 1), 벼 재배 과정에서 메탄 배출을 효과적으로 줄이기 위해서는 이앙기부터 개화기까지(약 70~80일) 기간 동안 메탄생성균의 활성을 효과적으로 억제하는 것이 중요하다. 또한, 환원 상태의 논토양 pH가 7 이상일 경우 에테폰이 쉽게 가수분해되어 에틸렌 가스 형태로 손실될 수 있으므로 에테폰이 토양 안에서 체류할 수 있는 기간을 벼 이앙기부터 개화기까지로 조절할 수 있어야 한다. 이에 본 발명자는 에테폰의 가수분해를 지연시켜 토양에서 메탄 배출을 효과적으로 억제하기 위하여 에테폰의 안정화를 증가시킬 수 있는 생분해성 고분자 물질인 셀룰로오스 아세테이트를 선발하였다.

[42] 구체적으로, 생분해성 고분자 물질로 셀룰로오스 유도체인 셀룰로오스

아세테이트(Cellulose acetate, CA), 카복시메틸셀룰로오스나트륨(Sodium carboxylmethyl cellulose, CMC), 하이드록시에틸 셀룰로오스(Hydroxylethyl cellulose, HEC) 및 메틸 셀룰로오스(Methyl cellulose, MC)와 아미노산 발효부산액(CMS)을 먼저 선발한 후, 에테폰이 용해된 물 또는 아세톤 100 ㎖에 셀룰로오스 유도체 또는 아미노산 발효부산액을 각각 2 g씩 넣어 용해시키고 석고 10 g을 혼합하여 건조한 다음 입자의 크기가 2 mm 이하가 되도록 분쇄하여 분말 형태의 비료를 제조하였다. 에테폰은 수용성이면서 아세톤에도 잘 용해되는 특징을 가지고 있으나, 셀룰로오스 아세테이트는 아세톤에서 가장 잘 용해되기 때문에 셀룰로오스 아세테이트 실험군에서만 용매로 아세톤을 사용하였고, 아세톤은 휘발성이 강하여 에테폰, 셀룰로오스 아세테이트 및 석고를 혼합하고 건조하는 과정에서 완전히 증발되기 때문에 건조된 상태의 비료의 제조가 가능하다. 그리고, 상기 제조된 비료 10 g을 물 500 ㎖에 넣고 헤드스페이스 내 에틸렌 농도 변화를 측정하여 수용액 내 에테폰의 지속 시간을 평가하였다.

[43] 그 결과, 대조구(생분해성 고분자 무처리)에서는 약 2일 만에 에테폰이 전량 분해된 반면, 생분해성 고분자 처리구에서는 대조구에 비해 에테폰의 지속기간이 현저히 증가하였고, 특히 셀룰로오스 아세테이트(CA) 처리구에서는 에테폰이 75일까지 지속되는 것을 확인하였다(표 3).

[44] 즉, 벼 재배 과정에서 주로 이앙기부터 개화기까지의 기간(약 70~80) 동안 메탄이 다량 배출되기 때문에, 약 75일 동안 에테폰의 분해를 지연시킬 수 있는 셀룰로오스 아세테이트가 벼의 논토양에서 메탄 배출량을 가장 효과적으로 억제할 수 있는 최적의 생분해성 고분자 물질임을 알 수 있었다.

[45] [표3]

셀룰로오스 유도체별 에테폰 분해지연 효과 확인

구분	비교구	셀룰로오스 유도체				아미노산 발효부산액(CMS)
폴리머	무처리	CMC	HEC	MC	CA	
용매	물	물	물	물	아세톤	물
용액 pH	5.7	6.8	6.8	7.5	5.6	3.6
에테폰 지속기간(일)	2.1	23	35	36	75	120 이상
에테폰 회수율(%)	98	89	87	85	91	78

[46]

[47] **1-3. 에테폰, 셀룰로오스 아세테이트 및 석고를 이용한 비료의 제조**

[48] 하기 표 4에 나타난 배합비율에 따라 에테폰이 농도별로 용해된 아세톤에 셀룰로오스 아세테이트를 첨가하여 용해시키고 석고를 혼합한 후 아세톤이 휘발할 때까지 혼합물을 건조한 다음 입자의 크기가 2 mm 이하가 되도록 분쇄함으로써 토양 내에서 에테폰의 분해를 지연시켜 메탄 배출량을 저감시킬 수 있는 비료를 제조하였다. 상기 아세톤은 휘발성이 강하여 에테폰, 셀룰로오스

아세테이트 및 석고를 혼합하고 건조하는 과정에서 증발되기 때문에 혼합물의 양에 따라 최소한의 양으로 사용하였다. 그리고 에테폰 처리량 2 kg/ha, 6 kg/ha 및 10 kg/ha는 토양 내에 에테폰을 1 mg/kg, 3 mg/kg, 5 mg/kg(ppm)로 처리하는 것을 의미한다.

[49]

[50] **실시예 1. 본 발명의 비료를 이용한 메탄 배출량 저감 효과 확인**

[51] 에테폰, 셀룰로오스 아세테이트 및 석고를 다양한 배합 비율로 배합하여 제조된 비료 조성물을 벼 이앙 전 논토양에 2 톤/ha의 양으로 처리한 후 벼 재배 과정에서 메탄 배출량, 메탄 배출 억제 효과 및 벼의 수량 특성을 분석하였다.

[52] 그 결과, 에테폰이 혼합되지 않은 비료(석고 1940 kg 및 CA 60 kg 혼합) 처리구에서는 총 74.2 kg CH_4/ha의 메탄이 배출된 반면, 에테폰이 각각 2 kg, 6 kg 또는 10 kg이 혼합된 비료 처리구에서는 각각 36.9 kg CH_4/ha, 15.9 kg CH_4/ha, 1.4 kg CH_4/ha의 메탄이 배출되었으며, 특히 에테폰 10 kg이 혼합된 비료의 경우 메탄 배출 억제율이 약 98.1%로 메탄 배출 억제 효과가 매우 우수함을 확인하였다(표 4).

[53] 또한, 에테폰 처리량에 관계 없이 벼의 수량에 큰 차이가 없음을 확인하였고, 이를 통해 본 발명의 비료가 벼의 생육 및 수량에 영향을 미치지 않으면서 메탄 배출량을 효율적으로 감소시킬 수 있음을 알 수 있었다.

[54] [표4]

에테폰, 석고 및 셀룰로오스 아세테이트(CA)의 배합비율에 따른 메탄배출 억제 효과 및 벼 생육 특성 확인

처리량(kg/ha)			메탄배출량 ($kg\ CH_4\ ha^{-1}$)	메탄배출억제 효과 (%)	정조수량 (kg/ha)	수량 지수	볏수량 (kg/ha)
에테폰	석고	CA					
0	1940	60	74.2	0	6320	100	6952
2	1940	60	36.9	50.5	6331	100	6964
6	1940	60	15.9	78.6	6298	99.6	6928
10	1940	60	1.4	98.1	6315	99.9	6946

청구범위

[청구항 1] 에테폰(ethephon)을 유효성분으로 포함하는 메탄가스 발생 저감용 비료 조성물.

[청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 비료 조성물은 생분해성 고분자(biodegradable polymer); 및 석고, 석회, 규산질 비료, 벤토나이트 및 제올라이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나;를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 메탄가스 발생 저감용 비료 조성물.

[청구항 3] 제2항에 있어서, 상기 생분해성 고분자는 셀룰로오스(cellulose) 유도체, 부식(humus) 침출액, 아미노산 발효부산액(condensed molasses solubles) 및 아크릴(acryl)계 고분자로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 메탄가스 발생 저감용 비료 조성물.

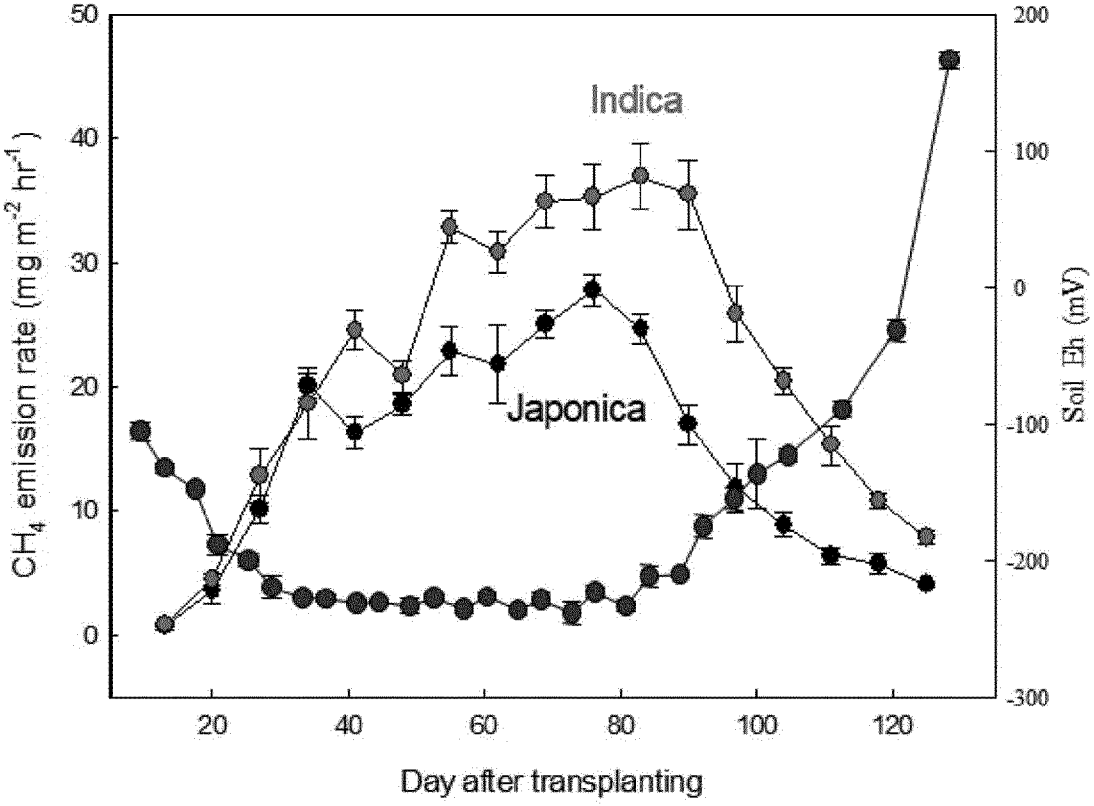
[청구항 4] 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 비료 조성물을 농작물 재배 토양에 처리하여 메탄가스 발생을 저감시키는 방법.

[청구항 5] 제4항에 있어서, 상기 비료 조성물을 벼 이앙 전 논토양에 1~50 톤/ha로 처리하는 것을 특징으로 하는 방법.

[청구항 6] 에테폰(ethephon)을 유효성분으로 포함하는 메탄가스 발생 저감용 토양 개량제.

[청구항 7] 제6항에 있어서, 상기 토양 개량제는 생분해성 고분자(biodegradable polymer); 및 석고, 석회, 규산질 비료, 벤토나이트 및 제올라이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나;를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 메탄가스 발생 저감용 토양 개량제.

[도1]


Indica
Japonica
CH_4 emission rate (mg m^{-2} hr^{-1})
Soil Eh (mV)
Day after transplanting
50
40
30
20
10
0
200
100
0
-100
-200
-300
20
40
60
80
100
120

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2020/010898

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C05G 1/00(2006.01)i; **C05G 3/80**(2020.01)i; **C05F 11/00**(2006.01)i; **C05D 3/00**(2006.01)i; **C05D 9/00**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C05G 1/00; B09C 1/10; C02F 3/00; C05D 3/02; C05D 3/04; C05D 9/00; C09K 17/00; C09K 17/02; C05G 3/80; C05F 11/00; C05D 3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 에테폰(ethephon), 에트렐(ethrel), 메탄가스(methane gas), 비료(fertilizer), 셀룰로오스(cellulose)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-0829438 B1 (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION GYEONGSANG NATIONAL UNIVERSITY) 15 May 2008. See claims 1, 3 and 4.	1-7
A	KR 10-2013-0049914 A (KYONGSANGBUK-DO AGR ICULTURAL TECHNOLOGY ADMINISTRATION) 15 May 2013. See claims 1-3.	1-7
A	KR 10-2012-0046421 A (CHUNGBUK NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION et al.) 10 May 2012. See entire document.	1-7
A	JP 2016-516563 A (INNOCATIVE ENVIRONMENTAL TECHNOLOGIES,INC.) 09 June 2016. See entire document.	1-7

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
22 January 2021	**01 February 2021**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208**	
Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2020/010898

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SAIPRASAD, G.V.S. et al. Influence of ethylene inhibitors and ethrel on production of protocorm like bodies in orchid – Dendrobium 'Sonia'. Journal of Horticultural Sciences. 2007, vol. 2, no. 1, pp. 13-18. See tables 1 and 2.	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2020/010898

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-0829438 B1	15 May 2008	None	
KR 10-2013-0049914 A	15 May 2013	KR 10-2013-0049914 A	15 May 2013
KR 10-2012-0046421 A	10 May 2012	KR 10-2012-0046421 A	10 May 2012
JP 2016-516563 A	09 June 2016	AU 2014-235822 A1	24 September 2015
		AU 2014-235822 A1	25 September 2014
		BR 112015021710 A2	18 July 2017
		CA 2904133 A1	25 September 2014
		CN 105246841 A	13 January 2016
		CN 105246841 B	26 June 2018
		DK 2969977 T3	24 February 2020
		EP 2969977 A2	20 January 2016
		EP 2969977 B1	04 December 2019
		US 2014-0251900 A1	11 September 2014
		US 2014-0322798 A1	30 October 2014
		US 2015-0183670 A1	02 July 2015
		US 9221699 B2	29 December 2015
		US 9637731 B2	02 May 2017
		WO 2014-153567 A2	25 September 2014
		WO 2014-153567 A3	04 June 2015

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2020/010898

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C05G 1/00(2006.01)i, C05G 3/80(2020.01)i, C05F 11/00(2006.01)i, C05D 3/00(2006.01)i, C05D 9/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C05G 1/00; B09C 1/10; C02F 3/00; C05D 3/02; C05D 3/04; C05D 9/00; C09K 17/00; C09K 17/02; C05G 3/80; C05F 11/00; C05D 3/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 에테폰(ethephon), 에트렐(ethrel), 메탄가스(methane gas), 비료(fertilizer), 셀룰로오스(cellulose)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-0829438 B1 (경상대학교산학협력단) 2008.05.15 청구항 1, 3, 4 참조.	1-7
A	KR 10-2013-0049914 A (경상북도(농업기술원)) 2013.05.15 청구항 1-3 참조.	1-7
A	KR 10-2012-0046421 A (충북대학교 산학협력단 등) 2012.05.10 전체 문헌 참조.	1-7
A	JP 2016-516563 A (INNOCATIVE ENVIRONMENTAL TECHNOLOGIES,INC.) 2016.06.09 전체 문헌 참조.	1-7
A	SAIPRASAD, G.V.S. 등, "Influence of ethylene inhibitors and ethrel on production of protocorm like bodies in orchid - Dendrobium 'Sonia'", Journal of Horticultural Sciences, 2007년, 2권, 1호, 페이지 13-18 표 1, 2 참조.	1-7

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2021년 01월 22일 (22.01.2021)	2021년 02월 01일 (01.02.2021)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
민인규
전화번호 +82-42-481-3326

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2020/010898

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-0829438 B1	2008/05/15	없음	
KR 10-2013-0049914 A	2013/05/15	KR 10-2013-0049914 A	2013/05/15
KR 10-2012-0046421 A	2012/05/10	KR 10-2012-0046421 A	2012/05/10
JP 2016-516563 A	2016/06/09	AU 2014-235822 A1	2015/09/24
		AU 2014-235822 A1	2014/09/25
		BR 112015021710 A2	2017/07/18
		CA 2904133 A1	2014/09/25
		CN 105246841 A	2016/01/13
		CN 105246841 B	2018/06/26
		DK 2969977 T3	2020/02/24
		EP 2969977 A2	2016/01/20
		EP 2969977 B1	2019/12/04
		US 2014-0251900 A1	2014/09/11
		US 2014-0322798 A1	2014/10/30
		US 2015-0183670 A1	2015/07/02
		US 9221699 B2	2015/12/29
		US 9637731 B2	2017/05/02
		WO 2014-153567 A2	2014/09/25
		WO 2014-153567 A3	2015/06/04