



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년01월06일

(11) 등록번호 10-1478564

(24) 등록일자 2014년12월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

A01G 7/06 (2006.01) C05D 11/00 (2006.01)

A01G 1/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0061528

(22) 출원일자 2013년05월30일

심사청구일자 2013년05월30일

(65) 공개번호 10-2014-0140757

(43) 공개일자 2014년12월10일

(56) 선행기술조사문헌

JP2004298732 A

JP2006158384 A

JP2007152156 A

전체 청구항 수 : 총 3 항

(73) 특허권자

주식회사 지앤에스바이오

경기도 고양시 일산동구 동국로 32, 동국대학교 산학협력관 233호(식사동)

(72) 발명자

이석재

경기도 고양시 일산동구 숲속마을로 68, 603동 303호 (풍동, 숲속마을)

(74) 대리인

유종완

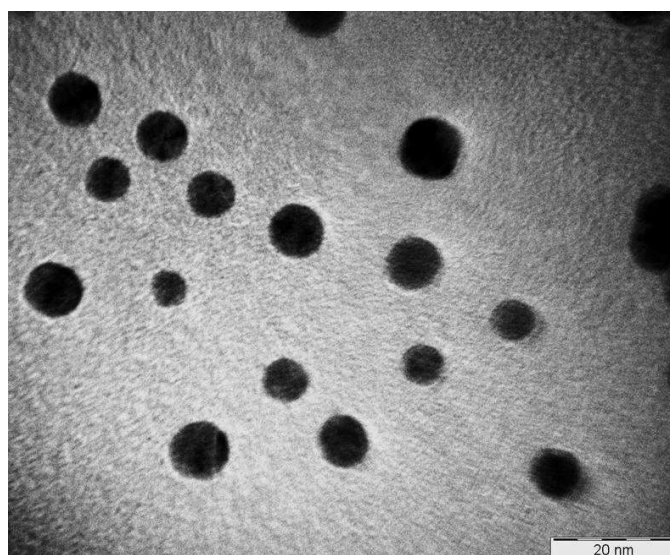
심사관 : 서광욱

(54) 발명의 명칭 **농작물 재배방법**

(57) 요약

본 발명은 미네랄 성분을 함유하는 나노입자를 사용한 농산물 재배방법에 관한 것이다. 구체적으로, 전해질이 첨가된 글리세린 용액에 한 쌍의 전도성 전극을 넣고, 교류전기를 가하여 상기 전도성 전극을 구성하는 금속 원자를 함유하는 나노입자를 합성하고 이를 농작물에 공급하는 것을 특징으로 하는 농작물의 재배방법에 대한 것이다. 본 발명에 따라 합성된 나노입자의 구조는 주로 금속의 환원형 결정구조로 이루어져 있으며, 금속산화물 나노결정구조로 이루어진 종래의 방법에 따라 합성된 나노입자에 대비하여, 농작물의 재배에 사용할 경우 농작물이 미량 미네랄 성분을 흡수하는 효율을 큰 폭으로 증가시킬 수 있으며, 농작물의 생장 촉진 및 면역력 증진 등의 특수한 효과를 기대할 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

비전도성 용기에 글리세린 및 전해질을 투입하고 이 용액에 한 쌍의 전도성 전극을 넣은 후, 상기 전극의 양단에 교류 전기를 가하여 상기 전극을 구성하는 금속 원자의 환원형 결정구조를 함유하는 나노입자를 합성하는 단계; 및

상기 나노입자를 함유한 반응용액을 물에 희석하여 농작물에 공급하는 단계를 포함하는 농작물 재배방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 교류 전기를 가하기 전의 상기 글리세린 및 전해질의 혼합 용액에 글리세린 100 중량부 당 정제수 0.01~100 중량부를 추가하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 농작물 재배방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 전도성 전극을 구성하는 금속 원자는 아연인 것을 특징으로 하는 농작물 재배방법.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 농작물 재배방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 환원된 금속 결정구조를 갖는 금속 나노입자를 함유한 글리세린 용액을 합성하여 이를 과량의 물에 희석하여 농작물에 공급하는 것을 특징으로 하는 농작물 재배방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

현재 우리나라에서의 농작물 재배방법은 화학비료의 시비에 크게 의존하고 있다. 화학비료의 사용에 따라 농작물의 소출은 크게 증가하지만, 장기적인 화학비료의 사용에 따른 부작용을 일으키게 된다. 이러한 부작용 중 가장 큰 문제의 하나로 토지에서의 필수 미네랄 원소의 결핍을 들 수 있다. 이는 대부분의 화학비료는 식물의 성장에 필요한 미량의 미네랄 원소들을 거의 함유하고 있지 않기 때문이다.

[0003]

이에 따라 미네랄 원소를 공급하기 위하여 금속의 황산염 또는 질산염을 토양이나 재배액에 공급하는 방식(하기 특허문헌 1 참조) 또는 미네랄 원소를 함유한 나노입자를 공급하는 방식(하기 특허문헌 2 참조)이 있으나, 이 경우 미네랄 성분이 환원형의 금속 성분으로 투여되지 않고 양이온 또는 산화물금속의 나노입자 형태로 공급되므로, 토양에 미네랄 이온 또는 금속산화물 나노입자가 흡착되어 시비된 미네랄 성분을 농작물이 흡수하기 어려워지는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004]

(특허문헌 0001) KR 10-0385626 B1 (2003-05-16)

(특허문헌 0002) KR 10-1120635 B1 (2012-02-20)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 이에, 본 발명자들은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 연구 노력한 결과, 필수 미네랄 성분을 주성분으로 하는 나노입자의 구조를 금속의 환원형 결정구조가 되도록 합성하여 농작물의 재배에 사용할 경우 농작물에서의 특정 미네랄 성분을 큰 폭으로 증가시킬 수 있으며, 농작물 생장 촉진효과 및 콩나물의 비린 맛을 제거해주는 등의 특수한 효과를 발현함을 확인하였다.

과제의 해결 수단

- [0006] 본 발명에 따른 농작물 재배방법은 비전도성 용기에 글리세린 및 전해질을 투입하고 이 용액에 한 쌍의 전도성 전극을 넣은 후, 상기 전극의 양단에 교류 전기를 가하여 상기 전극을 구성하는 금속 원자의 환원형 결정구조를 함유하는 나노입자를 합성하는 단계; 및 상기 나노입자를 함유한 반응용액을 물에 희석하여 농작물에 공급하는 단계를 포함하는데 그 특징이 있다.
- [0007] 본 발명에서, 상기 한 쌍의 전도성 전극은 비전도성 용기에 담긴 글리세린 및 전해질의 혼합용액에 잠긴 상태로 이격 배치될 수 있다. 상기 한 쌍의 전도성 전극은 평판의 형태로서 용액 내에서 서로 마주보이도록 배치되는 것이 바람직하다.
- [0008] 상기 전도성 전극을 이루는 재료로는, 농작물의 재배에 사용될 수 있는 미량 미네랄 원소들을 함유하는 금속 또는 금속의 합금을 사용할 수 있다. 그 예로서 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 게르마늄, 금, 및 이들의 조합으로 된 합금으로 이루어진 일군에서 선택된 하나를 들 수 있다.
- [0009] 본 발명에서, 글리세린은 전극 표면으로부터 생성되는 나노입자의 주위에서 상호 수소결합 네트워크를 형성하며 나노입자를 안정화시킬 수 있다. 따라서 종래 기술에서 사용되고 있는 이온성 또는 비이온성 계면활성제의 도움 없이도 반응용액 내에서 생성된 나노입자가 안정한 분산상태로 존재할 수 있도록 해준다. 또한 글리세린이 나노입자 주위에 형성하는 전기 이중층은 물이나 모노알코올에 비하여 약 10배 수준의 두께로 형성되므로, 전극 주위에서 생성되는 나노입자가 산소 또는 수산이온 등의 산화성 물질과 반응하여 산화되는 것을 효과적으로 방지해주는 역할을 하게 된다. 또한 글리세린은 생물체의 대사에 관여되는 물질로서 재배작물에 해를 끼치지 않으며 인간에게도 무해하다.
- [0010] 본 발명에서의 전해질은 글리세린에 첨가되어 전도성을 부여해주기 위한 것으로서, 그 예로는 알칼리금속 또는 알칼리토금속의 염과 같은 양이온성 무기 전해질, 카르복실산 및 그 염과 같은 음이온성 유기 전해질, 및 양이온을 형성하는 아민화합물 등을 들 수 있으나, 이러한 예시에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0011] 본 발명에서는 상기 한 쌍의 전극 사이에, 일반적인 금속의 산화환원 전위에 비하여 충분히 큰 전압을 가지는 교류전기를 가하게 된다. 그 결과, 상기 전극의 표면으로부터 상기 전극을 이루는 금속 원자들이 원자의 형태 또는 원자들의 클러스터 형태로 분리되면서 글리세린 용액 내로 분산된다. 이렇게 분산된 상기 금속의 원자 또는 원자 클러스터는 글리세린 용액 내에서 순간적인 자기 응집을 통하여 1~50 nm 크기의 구형 또는 구형에 가까운 타원형의 나노입자를 형성한다. 일단 형성된 나노입자는 그 표면에 형성된 글리세린 분자들로 이루어진 이중층에 의해 산화반응으로부터 보호되며 또한 반응용액 내에 안정하게 분산됨으로써 상호 응집에 의한 이차입자의 생성이 방지된다.
- [0012] 본 발명에서는 교류전기의 전압을 조정함으로써 나노입자의 형성속도를 조절할 수 있다. 예컨대 전압이 너무 낮을 경우 나노입자의 형성속도가 너무 느려져 문제된다. 또한 전압이 너무 높을 경우 열 발생 등으로 인한 에너지효율의 감소가 문제될 수 있다. 바람직하게는, 본 발명에서 사용되는 전기의 전압은 10~10000V 범위에서 조절할 수 있다.
- [0013] 만일 나노입자를 형성하는 과정 중에 상기 금속 원자나 원자 클러스터가 용액 내에 용해된 상태로 존재하는 산화성 물질이나 전극 표면으로부터 발생하는 산화성 물질과 반응할 경우 산화형 결정상으로서 나노입자를 형성할 수 있다. 이 경우 나노입자를 이루는 금속의 종류에 따라, 외부로부터 공급되는 질소에 의한 비활성 환경의 조성 여부, 그리고 전극이 담기는 용액의 물리화학적 특성에 따라 나노입자를 이루는 금속이 환원형 금속 결정 형태, 또는 산화형 결정 형태를 가질 수 있다. 예를 들면 금과 같은 반응성이 비교적 낮은 원소의 경우 용액의 물리화학적 특성에 무관하게 대부분 환원형 금속 결정을 가진 나노입자를 형성하는 경향이 있으나, 반응성이 큰

철, 아연 등의 원소의 경우 환원형 금속 결정과 산화형 결정이 공존하는 결정 형태를 가진 나노입자를 형성하는 경향이 있다.

[0014] 반응성이 큰 원소를 전극으로 사용하여 나노입자를 합성할 경우, 반응용액의 구성 성분을 변화시킴에 따라, 생성되는 나노입자의 전체 결정 형태 중의 환원형 금속 결정 및 산화형 결정의 상대적 비율을 조정할 수 있다. 예를 들면, 무수(anhydrous) 글리세린 및 전해질로만 이루어진 반응용액을 사용할 경우 환원형 금속 결정으로만 이루어진 나노입자를 합성할 수 있으나, 상기 반응용액에 소량의 물을 첨가할 경우 환원형 금속 결정과 산화형 결정이 공존하는 나노입자가 형성될 수 있다. 또한 상기 반응용액 중 물의 혼입비가 매우 커질 경우 산화형 결정으로만 이루어진 나노입자가 합성될 수도 있다.

[0015] 예를 들면, 아연을 전극으로 하여 아연 나노입자를 합성할 경우, 생성되는 나노입자의 결정 형태가 환원형 금속 결정과 산화형 결정의 복합 결정 형태가 되도록 하기 위해, 글리세린 100 중량부 당 정제수 0.01~100 중량부를 첨가할 수 있다. 첨가량이 0.01 중량부일 경우 정제수의 첨가에 의해 산화형 결정을 유발하기 위한 효과를 기대하기 어려우며, 첨가량이 100 중량부 이상일 경우 반응용액의 점도가 낮아지고 글리세린의 전기이중층 형성이 어려워지므로 나노입자의 분산 안정성이 감소하고 산화 방지효과를 기대하기 어려워진다.

[0016] 본 발명에 따라 제조되는 나노입자의 1차 입자 크기는 1 내지 50 nm의 범위 내에서 합성될 수 있으며, 그 크기는 나노입자의 구성 성분, 전압, 전극 사이의 간격, 용액의 구성 성분, 용매의 온도 등의 반응조건을 변화시킴에 따라 조절될 수 있다. 다양한 금속 원소들에 대해 본 발명에 따른 합성방법에 의해 제조한 나노입자들을 전자현미경 상에서 확인한 결과, 그 형태는 구형 또는 구형에 가까운 타원형의 입자인 것으로 나타났다.

[0017] 본 발명에 따라 제조된 나노입자를 함유하는 반응용액을 물에 첨가하여 농작물에 시비할 수 있다. 시비 방법으로는 토양에 뿌리는 방법, 수경재배의 재배액으로서 공급하는 방법, 또는 엽면에 뿌리는 방법을 들 수 있다. 본 발명에 따라 제조되는 나노입자는 환원된 형태의 금속 결정상을 주성분으로 하고 입자의 평균크기가 작아 농작물에 쉽게 흡수될 수 있는 특징을 가진다. 이에 반하여 종래의 수열합성방법에 따라 합성된 금속 나노입자는 금속 산화물 입자로 얻어지므로 토양에 흡착되기 쉽고, 대부분 50 nm 이상의 크기를 가진 입자이므로 뿌리 또는 잎을 통해 농작물에 흡수되기 어렵다.

발명의 효과

[0018] 본 발명에 따라 합성된 금속 나노입자의 구조는 주로 금속의 환원형 결정으로 이루어져 있으며, 금속산화물 나노결정 구조를 가지는 종래의 나노입자에 대비하여, 농작물의 재배에 사용할 경우 농작물에서의 특정 미네랄 성분을 큰 폭으로 증가시킬 수 있으며, 농작물 생장 촉진효과 및 콩나물의 비린 맛을 제거해주는 등의 특수한 효과가 있음을 확인하였다. 이에 더하여, 일반적인 농지에서 고갈되기 쉬운 필수 미네랄을 환원형 결정의 나노입자 형태로 뿌리 또는 잎을 통하여 농작물에 공급할 수 있게 되어 농작물의 병충해에 대한 면역력이 향상되고 낙과 방지효과를 부여해줄 수 있을 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명 농작물 재배방법의 실시예 1에 따라 합성된 아연 나노입자의 전자현미경 사진이다.
도 2는 본 발명 농작물 재배방법의 실시예 1에 따라 합성된 아연 나노입자의 분말 XRD 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하, 본 발명은 실시예를 통하여 더욱 구체적으로 설명되나, 본 발명이 이러한 실시예에 의하여 제한되는 것은 아니다.

[0021] 실시예 1(아연 나노입자의 합성)

[0022] 유리 반응용기에 아연판으로 제작된 전극 두 개를 이격 배치한 다음, 전극의 절반 이상이 잠기도록 글리세린 1 L, 정제수 5mL 및 수산화칼륨 1g을 넣어주고 두 전극 사이에 외부전원을 사용하여 60Hz, 600V의 교류전기를 3 시간 동안 가하였다. 1 시간 지난 이후부터 반응용액의 색깔이 무색으로부터 연두색으로 변하면서 3 시간이 지

난 후에는 반응용액의 색깔이 노란색을 띠었다.

비교예 1(정제수를 사용한 아연 나노입자의 합성)

유리 반응용기에 아연판으로 제작된 전극 두 개를 이격 배치한 다음, 전극의 절반 이상이 잠기도록 정제수 1L, 수산화칼륨 5g, 및 폴리소르베이트 2g을 넣어주고 두 전극 사이에 외부전원을 사용하여 60Hz, 600V의 교류전기를 3 시간 동안 가하였다. 1 시간 지난 이후부터 반응용액의 색깔이 무색으로부터 흰색으로 변하였다.

실시예 2(나노입자의 분석 및 그 결과)

실시예 1에 따라 합성된 반응용액에 과량의 메탄올을 가하여 나노입자를 하방에 침전시켜 그 침전물을 정제수로 회석한 후 기질에 도포, 건조한 후 전자현미경으로 관찰하여 도 1에 나타내었다. 이에 따르면, 상기 나노입자들은 구형 또는 구형에 가까운 형상을 가지며, 5~15nm 범위의 크기를 가짐을 알 수 있으며, 그 평균 크기는 약 10nm이었다.

상기 침전물을 질소 분위기에서 건조한 후 분말 X-레이 회절 스펙트럼을 얻어 도 2에 나타내었다. 이에 따르면, 상기 침전물은 환원형 결정구조인 금속 Zn 결정, 그리고 산화형 결정구조인 $Zn(OH)_2$ 결정이 복합화되어 있으며, 수치분석 결과 환원형 금속 결정이 70 부피%, 그리고 산화형 결정이 30 부피%를 차지하고 있음을 알 수 있었다.

이에 대비하여, 비교예 1에 따라 얻어진 나노입자는 평균직경 30nm를 가지는 로드 형태로서 평균길이는 약 300nm 이었으며, 분말 X-레이 회절 스펙트럼으로 밝혀진 구조는 대부분 $Zn(OH)_2$ 결정이었다.

실시예 3(나노입자를 공급한 콩나물의 재배 및 그 결과)

표 1은 실시예 1(시료 1) 및 비교예 1(시료 2)에서 얻은 나노입자를 함유한 반응용액을 콩나물 재배에 공급되는 물에 혼합하여 콩나물을 5일간 재배한 결과를 나타낸 것이다. 시료 3은 황산아연 수용액을 사용하여 콩나물을 재배한 것이며, 대조군은 물만 사용하여 재배한 것이다. 시료 1 내지 3에서, 각각 200주 정도의 콩나물에 공급된 배양액의 양은 2.6L였으며, 아연 농도는 각각 용액에서 0.3mg/L가 되도록 조정하였다.

표 1

콩나물 재배실험 결과

	아연 함량 (mg/kg)	콩나물의 평균신장(cm)
시료 1(실시예 1)	0.35	14.3
시료 2(비교예 1)	0.07	11.8
시료 3(황산아연)	0.22	13.1
대조군	0.01 미만	12.2

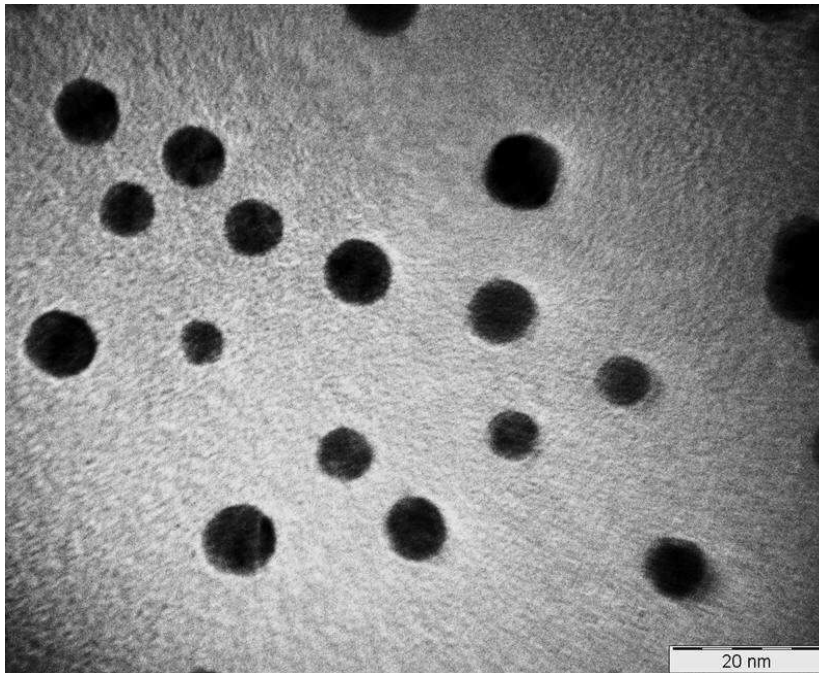
표 1을 참조하면, 수산화아연 결정을 가진 비교예 1의 나노입자에 비하여, 환원된 아연결정을 가진 실시예 1의 나노입자를 사용할 경우 콩나물의 아연 함량이 크게 증가하면 알 수 있으며, 콩나물 평균신장의 측정결과로 미루어 콩나물의 성장에도 도움이 됨을 알 수 있다.

이에 더하여, 실시예 1에 따라 합성된 아연 나노입자를 사용한 콩나물의 가장 특징적인 현상은 일반적인 콩나물에서 말할 수 있는 비린내가 거의 사라진 점을 들 수 있다. 시료 3의 경우 황산아연이 용해된 물을 공급함으로써 콩나물의 아연함량은 0.22mg/kg 수준에 달했으나 비린내는 대조군에 비하여 거의 줄지 않았으며, 시료 2의 경우도 마찬가지였다.

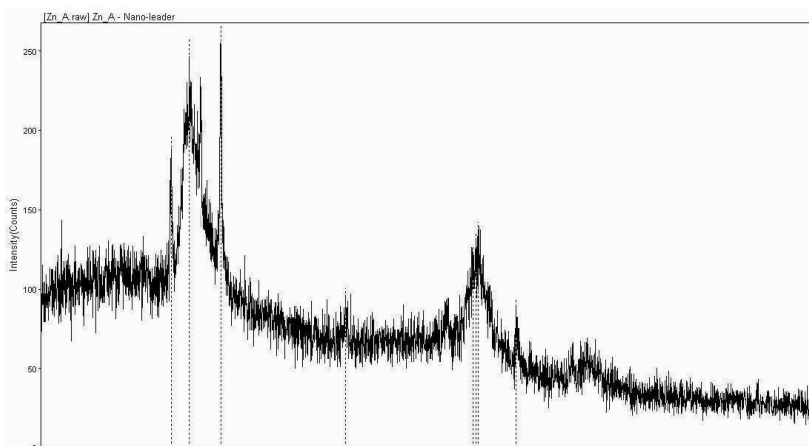
본 실험 결과는 실시예 1의 방법에 따라 합성된 나노 금속입자를 농작물에 공급할 경우 농작물에서의 특정 미네랄 성분을 늘릴 수 있을 뿐 아니라, 작물의 성장촉진 및 면역력 증강 등의 기타 유용한 특성의 발현에도 도움이 될 것임을 예시하고 있다.

도면

도면1



도면2



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 3

【변경전】

제배방법

【변경후】

재배방법