



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년02월06일
 (11) 등록번호 10-1826256
 (24) 등록일자 2018년01월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C05G 3/00 (2006.01) C05C 1/00 (2006.01)
 C05C 7/00 (2006.01) C05D 1/00 (2006.01)
 C05D 9/02 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 C05G 3/0064 (2013.01)
 C05C 1/00 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2016-0078155
 (22) 출원일자 2016년06월22일
 심사청구일자 2016년06월22일
 (65) 공개번호 10-2018-0000214
 (43) 공개일자 2018년01월02일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2007145614 A*
 (뒷면에 계속)

(73) 특허권자
주식회사 메디뉴트럴
 전라남도 영광군 영광읍 그린테크로 48-8
조향현
 광주광역시 광산구 수등로76번길 40, 112동 602호(신가동, 대방노블랜드아파트)
 (72) 발명자
조향현
 광주광역시 광산구 수등로76번길 40, 112동 602호(신가동, 대방노블랜드아파트)
김희경
 광주광역시 광산구 풍영로 170번길 39-25, 101동 803호(장덕동, 수완피오레1단지)
노혜지
 울산광역시 동구 월봉10길 19, 704호(화정동)
 (74) 대리인
특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 김미화

(54) 발명의 명칭 상용 다액형 양액 비료 대체형 비침전 1액형 양액 비료 조성물의 제조방법

(57) 요약

본 발명의 방법으로 제조된 비침전 1액형 양액 비료 조성물은 1액형으로 A액, B액 등으로 각각 용해할 필요가 없는 1액형 양액 비료 조성물이고, 거의 침전이 발생하지 않기 때문에 공급관로의 막힘 현상이 현저히 감소하고 미네랄의 낭비를 줄일 수 있으며, 작물에 원하는 양만큼의 미네랄을 정확히 공급할 수 있으며, 고가의 전용 양액공급장치를 사용하지 않고 작물에 미네랄을 공급할 수 있으며, 토양 내 미네랄 염의 집적이나 환경 오염 우려를 낮추면서 작물 내 흡수능력을 증진시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C05C 7/00 (2013.01)

C05D 1/00 (2013.01)

C05D 9/02 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020080033801 A

KR100826635 B1

KR100748716 B1

KR100459292 B1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 114045-03

부처명 농림축산식품부

연구관리전문기관 농림수산식품기술기획평가원

연구사업명 첨단생산기술개발사업

연구과제명 시설원예용 친환경 맞춤형 영양비료(단일 및 다중 미네랄-핵산 컨주게이트 소재류)개발 및
가능성 미네랄 강화 농산물 생산 연구

기 여 율 1/1

주관기관 한일바이오메드

연구기간 2014.09.25 ~ 2017.09.24

명세서

청구범위

청구항 1

질소, 인산 및 칼륨으로 이루어진 그룹에서 2종 이상이 함유된 대량원소; 및 철, 망간, 아연, 붕소, 구리 및 몰리브덴으로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상이 함유된 미량원소;를 포함하는 양액 비료 조성물의 제조방법에 있어서,

상기 질소의 공급원은 질산칼리, 제1인산암모늄, 질산마그네슘 및 질산암모늄으로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상이고,

상기 인산의 공급원은 제1인산칼리 및 제1인산암모늄으로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상이며,

상기 칼륨의 공급원은 제1인산칼리, 질산칼리, 황산칼리 및 염화칼리로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상이고,

상기 철의 공급원은 EDTA-철이며,

상기 망간의 공급원은 황산망간이고,

상기 아연의 공급원은 황산아연이며,

상기 붕소의 공급원은 붕사 및 붕산으로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상이고,

상기 구리의 공급원은 황산구리이며,

상기 몰리브덴의 공급원은 몰리브덴소다이고,

(a) 상기 대량원소 및 미량원소의 공급원을 물에 용해시키는 a-1 단계; 및 상기 a-1 단계의 수용액에 비타민 C를 용해시키는 a-2 단계;를 포함하여 제조되거나, 또는

(b) 비타민 C를 물에 용해시키는 b-1 단계; 상기 비타민 C 수용액에 상기 대량원소 및 미량원소의 공급원을 용해시키는 b-2 단계;를 포함하여 제조되는 것을 특징으로 하는 비침전 1액형 양액 비료 조성물의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 a-1 단계는 1 내지 60 분 동안 수행되고, 상기 a-2 단계는 20분 내지 24 시간 수행되는 것을 특징으로 하는 비침전 1액형 양액 비료 조성물의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 비침전 1액형 양액 비료 조성물의 제조방법에서 상기 대량원소 및 미량원소에 추가로 마그네슘을 포함하고,

상기 마그네슘의 공급원은 황산마그네슘 및 질산마그네슘으로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상이며,

상기 a-1 단계에서 상기 마그네슘의 공급원을 추가로 용해시키거나 또는 상기 b-2 단계에서 상기 마그네슘의 공급원을 추가로 용해시키는 것을 특징으로 하는 비침전 1액형 양액 비료 조성물의 제조방법.

청구항 4

제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 비침전 1액형 양액 비료 조성물의 제조방법에서 상기 대량원소 및 미량원소에 추가로 칼슘을 포함하고,

상기 칼슘의 공급원은 질산칼슘 및 염화칼슘으로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상이며,

상기 a-2 단계의 수용액에 상기 칼슘의 공급원을 용해시키는 a-3 단계; 또는 상기 b-2 단계의 수용액에 상기 칼슘의 공급원을 용해시키는 b-3 단계;를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 비침전 1액형 양액 비료 조성물의 제조방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 작물 재배에 사용되는 양액 비료 조성물의 제조방법, 그로부터 제조된 양액 비료 조성물, 그를 이용한 작물의 재배방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 작물은 종류나 품종에 따라 최적의 생장을 나타내는 미네랄의 적정범위가 다르고 필수 미네랄들이 적절한 공급될 때 생육이 우수하며, 뿌리로부터 흡수되는 미네랄이 적절한 양보다 부족하거나 과잉될 때에 독특한 증상이 줄기, 뿌리 등에 나타난다[Bennett, 1993;Nelson, 2003].

[0003] 양액 재배가 실용화된 이후 생육단계별 합리적인 작물별 양액 관리 방법을 개발하기 위한 많은 노력을 해왔으며, 현재 사용되고 있는 대표적인 양액의 종류는 일본 원시 양액을 기초로 작성한 한국 원시 양액, 역경 재배를 대상으로 작성한 일본 원시 양액, 식물이 흡수하는 양분과 물의 흡수 비율을 기초로 작성한 야마자키 양액[山崎, 1984], 배지의 유무에 따라 작성한 네덜란드 온실작물연구소 양액[Sonneveld and Straver, 1992] 등을 기초로 하는 작물별 양액이 다양하게 개발되고 있다.

[0004] 국내외 시설원예산업에서 사용되는 전용 양액 비료는 물에 용해시키는 경우 침전되는 현상이 심하게 발생하기 때문에, 일반적으로는 A액, B액으로 분리된 전용 양액 비료 조성물을 각각 용해한 후, 고가의 전용 양액 공급장치를 혼합하여 작물에 공급하는 방법이 일반적이다. 이를 해결하기 위해 작물별 특성이 고려되고 고품질 및 생산성이 높은 전용 양액 연구[Gyonggi ARES, 2002]와 관비재배기술[NIHA, 2003] 및 이를 공급하기 위한 양액공급시스템[NHRI, 2006]이 연계되는 제품화 연구가 진행되고 있다.

[0005] 표 1 및 2에는 국내외 시설원예 현장에서 사용되고 있는 대표적인 전용 양액 비료의 조성을 작물별로 나타내었다.

표 1

비료종류 (단위: ppm, mg/L)	오이				토마토(방울토마토)				
	야마자키	일본 원시액	벨기에 EVRDC	화란 PTG	야마자키	일본 원시액	벨기에 EVRDC	화란 PTG	
A액	질산석회 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	826	944	1118	850	354	950	1263	725
	질산가리 KNO_3	206	268	120	100	134	310	173	112
	킬레이트철 Fe-EDTA(12.5%)	16	20	6.8	6.7	16	20	6.8	6.7
B액	질산가리 KNO_3	400	540	597	558	270	500	190	242
	황산고토 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	492	492	336	308	246	500	248	370
	질산고토 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-	-	55	50	-	-	262	-
	제1인산가리 K_2HPO_4	-	-	222	204	-	-	282	272
	제1인산암모늄 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	114	152	-	-	76	155	-	-
	황산가리 K_2SO_4	-	-	-	-	-	-	114	349
	질산암모늄 NH_4NO_3	-	-	-	70	-	-	-	70
	미량원소	1ℓ	1ℓ	1ℓ	ℓ	1ℓ	1ℓ	1ℓ	1ℓ
미량 원소	붕산 H_3BO_3	1200	2860	1550	1509	1200	2860	1227	1509
	황산망간 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	625	1567	1700	1700	625	1567	2540	1709
	황산아연 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	90	0.220	1450	1450	90	220	1150	1450
	황산구리 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	40	0.080	190	200	40	80	120	200
	몰리브덴소다 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	12.5	0.025	120	120	12.5	25	120	120
EC(dS/m)	2.0	2.2	2.5	2.0	1.1	2.2	3.0	2.3	

[0006]

표 2

비료종류 (단위: ppm, mg/L)	고추(피망)				멜론				
	야마자키	일본 원시액	벨기에 EVRDC	화란 PTG	야마자키	일본 원시액	벨기에 EVRDC	일본 시즈오카	
A액	질산석회 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	354	472	1190	750	826	944	1432	944
	질산가리 KNO_3	202	237	980	80	202	268	260	152
	킬레이트철 Fe-EDTA(12.5%)	16	20	6.8	4.8	16	20	4.3	8
B액	질산가리 KNO_3	404	470	562	374	404	540	332	303
	황산고토 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	185	246	403	277	369	493	320	493
	질산고토 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-	-	-	-	-	-	-	-
	제1인산가리 K_2HPO_4	-	-	222	170	-	-	221	-
	제1인산암모늄 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	95	115	-	-	152	150	-	150
	황산가리 K_2SO_4	-	-	-	22	-	-	29	-
	질산암모늄 NH_4NO_3	-	-	-	20	-	-	-	-
	미량원소	1ℓ	1ℓ	1ℓ	1ℓ	1ℓ	1ℓ	1ℓ	1ℓ
미량 원소	붕산 H_3BO_3	1200	2860	1791	1509	1200	2860	1194	2860
	황산망간 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	625	1567	1700	1700	625	1567	1700	1567
	황산아연 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	90	220	1450	1150	90	220	1150	220
	황산구리 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	40	80	190	120	40	80	120	80
	몰리브덴소다 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	12.5	25	120	120	12.5	25	120	25
EC(dS/m)	1.3	1.4	2.5	1.5	2.0	2.4	3.0	2.1	

[0007]

[0008]

한편 항산화 물질중 가장 대표적인 물질인 비타민 C는 식물세포들에 있는 가장 풍부한 수용성 산화물이며, 식물들 안에서 고합성율과 특히 엽록체 안의 축적 때문에 Xanthophyll회로에서의 비타민 C의 역할과 Oxygenic photosynthesis와 photoprotection을 하는 동안 Vit-C의 보호적인 기능은 서로 연관이 있다. 엽록체 내의 비타민 C의 농도는 50mM이며(Smirnoff, 1996), 식물체내 활성산소(ROS)을 제거하기 위해 진화한 산화적 방어시스템의 중요한 물질이다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0009]

(비특허문헌 0001) Bennet, W.F.1993 Nutrient deficiencies and toxicities in crop plant. AS Press, St. Paul, Minn, USA. Nelson, P.V.2003. Greenhouse operation and management. 6thed.PrenticeHall,NJ.

(비특허문헌 0002) 山崎肯哉. 1984. 養液栽培全篇. 博友社, 東京. pp. 34-40, 49-55.

(비특허문헌 0003) Sonneveld, C. and N. Straver. 1992. Voedingsoplossingen voor groenten en bloemen geteeld in water of substraten (Nutrient solution for vegetables and flowers grown in water or substrates). Voedingsoplossingen glastuinbouw. No. 8. P. 15.

(비특허문헌 0004) Gyonggi ARES(Gyonggi-Do Agricultural Research and Extension Services). 2002. Annual research report of Gyonggi-Do Agricultural Research report og Agricultural Research & Extension Services. GARES, Suwon, Korea. P.197-222.

(비특허문헌 0005) NIHA(National Institute of Highland horticulture).2003. Annual research report of national institute of highland agriculture. NIHA, Pyongchang, Korea. P.390-397.

(비특허문헌 0006) NHRI(National Horticultrual Research Institute).2006. Annual research report of national horticultural research institute. NHRI, Suwon , Korea. P.138-159.

(비특허문헌 0007) Smirnoff, N.1996. The function and metabolism of Ascorbic acid in plants. Ann. Bot.(78)661-669.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 종래 다액형 양액 비료와 같은 A액, B액 등으로 각각 용해한 후 혼합해야 하는 불편이 없고, 또한 혼합 후에 일정 시간이 경과하면 침전이 발생하여 공급관로의 막힘 현상이 발생할 가능성이 현저히 감소되고, 각각의 다액형 양액 비료를 용해한 후 혼합하여 공급하는 고가의 전용 양액공급장치를 사용할 필요가 없으며, 토양 내 미네랄 염의 집적이나 환경 오염 우려를 낮추면서 작물 내 흡수능력을 증진시킬 수 있는 비침전 1액형 양액 비료 조성물의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

[0011] 또한 본 발명의 다른 목적은 상기 방법으로 제조된 비침전 1액형 양액 비료 조성물을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명은 질소, 인산 및 칼륨으로 이루어진 그룹에서 2종 이상이 함유된 대량원소; 및 철, 망간, 아연, 붕소, 구리 및 폴리브덴으로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상이 함유된 미량원소;를 포함하는 양액 비료 조성물의 제조방법에 있어서,

[0013] 상기 질소의 공급원은 질산칼리, 제1인산암모늄, 질산마그네슘 및 질산암모늄으로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상이고,

[0014] 상기 인산의 공급원은 제1인산칼리 및 제1인산암모늄으로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상이며,

[0015] 상기 칼륨의 공급원은 제1인산칼리, 질산칼리, 황산칼리 및 염화칼리로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상이고,

[0016] 상기 철의 공급원은 EDTA-철이며,

[0017] 상기 망간의 공급원은 황산망간이고,

[0018] 상기 아연의 공급원은 황산아연이며,

[0019] 상기 붕소의 공급원은 붕사 및 붕산으로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상이고,

[0020] 상기 구리의 공급원은 황산구리이며,

[0021] 상기 폴리브덴의 공급원은 폴리브덴소다이고,

[0022] (a) 상기 대량원소 및 미량원소의 공급원을 물에 용해시키는 a-1 단계; 및 상기 a-1 단계의 수용액에

비타민 C를 용해시키는 a-2 단계;를 포함하여 제조되거나, 또는

- [0023] (b) 비타민 C를 물에 용해시키는 b-1 단계; 상기 비타민 C 수용액에 상기 대량원소 및 미량원소의 공급원을 용해시키는 b-2 단계;를 포함하여 제조되는 것을 특징으로 하는 비침전 1액형 양액 비료 조성물의 제조방법에 관한 것이다.
- [0024] 또한 본 발명은 상기 비침전 1액형 양액 비료 조성물의 제조방법에서 상기 대량원소 및 미량원소에 추가로 마그네슘을 포함하고,
- [0025] 상기 마그네슘의 공급원은 황산마그네슘 및 질산마그네슘으로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상이며,
- [0026] 상기 a-1 단계에서 상기 마그네슘의 공급원을 추가로 용해시키거나 또는 상기 b-2 단계에서 상기 마그네슘의 공급원을 추가로 용해시키는 것을 특징으로 하는 비침전 1액형 양액 비료 조성물의 제조방법에 관한 것이다.
- [0027] 상기 비타민 C는 수용해성이 뛰어난 아스코르빈산 또는 아스코르빈산나트륨이고 바람직하게는 아스코르빈산이다.
- [0028] 본 발명에서 사용하는 '비침전'은 상기 양액 비료 조성물을 제조한 직후는 물론 수일 또는 수주가 경과하도록 실질적으로 침전물이 생성되지 않는 것이다. 상기 실질적으로 침전물이 생성되지 않는다는 것은 상기 양액 비료 조성물을 제조하고 24 시간 경과 후 측정하였을 때 상기 양액 비료 조성물 제조에 첨가된 대량원소 및 미량원소의 공급원을 합한 총 무게에서 생성된 침전물의 무게가 2 % 이하인 것, 바람직하게는 1 % 이하인 것, 더욱 바람직하게는 0.5 % 이하인 것, 가장 바람직하게는 0.2 % 이하인 것이다.
- [0029] 상기 a-1 단계는 1 내지 60 분 동안 수행되고, 바람직하게는 5 분 내지 45 분, 더욱 바람직하게는 15 내지 30 분 동안 수행된다. 상기 a-1 단계의 용해 시간의 하한치는 상기 대량원소 및 미량원소의 공급원을 물에 용해하기에 충분한 시간을 설정한 것이다. 상기 a-1 단계의 용해 시간의 상한치는 상기 대량원소 및 미량원소의 공급원을 물에 용해시킨 후 일정시간이 경과할 경우 상기 원소들 사이의 화학 반응에 의해 침전물이 형성되고, 일단 침전물이 형성되면 a-2 단계에서 비타민 C를 첨가하더라도 다시 물에 용해되지 않으므로 상기 상한치 이하의 시간동안 수행되는 것이 바람직하다.
- [0030] 상기 a-1 단계는 교반을 통해 수행될 수 있다. 상기 교반 속도는 상기 용해 시간 동안 용해가 가능한 속도이면 특별히 한정할 필요는 없으나, 통상 10 내지 300 rpm, 바람직하게는 20 내지 100 rpm으로 교반할 수 있다.
- [0031] 상기 a-1 단계는 별도로 가열 또는 냉각하는 과정 없이 실온에서 수행될 수 있다. 다만 상기 a-1 단계는 상기 대량원소 및 미량원소의 공급원의 조성에 따라 정도에 차이는 있으나 통상 흡열반응이므로 가열을 통해 용해속도가 증진될 수 있다. 만일 별도의 가열을 진행하는 경우 직접 가열 또는 간접 가열 어느 것이나 가능하고, 바람직하게는 간접 가열하는 것이고 간접 가열시 열매체의 온도는 30 내지 100 °C, 바람직하게는 40 내지 90 °C일 수 있다. 상기 a-1 단계를 별도로 가열 또는 냉각하는 과정 없이 실온에서 수행하기 시작하면, a-1 단계 종료시 a-1 용액의 온도는 -10 내지 0 °C 정도가 될 수 있다.
- [0032] 상기 a-2 단계는 20 분 내지 24 시간 동안 수행되고, 바람직하게는 30 분 내지 6 시간, 더욱 바람직하게는 40 분 내지 3 시간 동안 수행된다. 상기 a-2 단계의 용해 시간의 하한치는 상기 a-1 단계의 수용액에 비타민 C가 용해되면서 반응할 수 있는 충분한 시간을 설정한 것이다. 상기 a-2 단계의 용해 시간의 상한치는 일단 a-1 단계의 수용액에 비타민 C가 용해되어 반응이 완료되고 나면 더 이상 반응이 진행되거나 침전이 발생하거나 품질의 변화가 발생하는 것이 아니므로, 상기 상한치는 양액 비료 조성물의 상업적인 제조에서 이용될 수 있는 현실적인 시간 범위를 제공하고자 하는 것 이외의 의미는 없다.
- [0033] 상기 a-2 단계는 교반을 통해 수행될 수 있다. 상기 교반 속도는 상기 용해 시간 동안 용해가 가능한 속도이면 특별히 한정할 필요는 없으나, 통상 10 내지 300 rpm, 바람직하게는 20 내지 50 rpm으로 교반할 수 있다.
- [0034] 상기 a-2 단계는 별도로 가열 또는 냉각하는 과정 없이 실온에서 수행될 수 있다. 다만 상기 a-2 단계는 통상 발열반응이므로 냉각을 통해 용해속도가 증진될 수 있다. 만일 별도의 냉각을 진행하는 경우 직접 냉각 또는 간접 냉각 어느 것이나 가능하고, 바람직하게는 간접 냉각하는 것이고 간접 냉각시 열매체의 온도는 -5 내지 20 °C, 바람직하게는 0 내지 15 °C일 수 있다. 상기 a-1 단계 및 a-2 단계를 별도로 가열 또는 냉각하는 파

정 없이 실온에서 수행하기 시작하면, a-1 단계 종료시 a-1 용액의 온도는 -10 내지 0 °C 정도이고, a-2 단계 종료시 a-2 단계의 수용액은 15 내지 25 °C 정도가 될 수 있다.

- [0035] 상기 b-1 단계의 용해 시간은 비타민 C가 충분히 용해될 정도의 시간이면 특별히 한정할 필요는 없고, 예를 들어 10 분 내지 24 시간 동안 수행되고, 바람직하게는 15 분 내지 120 분, 더욱 바람직하게는 20 내지 60 분 동안 수행된다. 상기 b-1 단계의 용해 시간의 하한치는 상기 비타민 C를 물에 용해시키기 충분한 시간을 설정한 것이다. 상기 b-1 단계의 용해 시간의 상한치는 비타민 C가 용해되면 더 이상 품질의 변화가 발생하는 것이 아니므로, 상기 상한치는 비타민 C의 용해에 이용될 수 있는 현실적인 시간 범위를 제공하고자 하는 것 이외의 의미는 없다.
- [0036] 상기 b-1 단계는 교반을 통해 수행될 수 있다. 상기 교반 속도는 상기 용해 시간 동안 용해가 가능한 속도이면 특별히 한정할 필요는 없으나, 통상 10 내지 300 rpm, 바람직하게는 20 내지 100 rpm으로 교반할 수 있다.
- [0037] 상기 b-1 단계는 별도로 가열 또는 냉각하는 과정 없이 실온에서 수행될 수 있다. 다만 상기 b-1 단계는 통상 발열반응이므로 냉각을 통해 용해속도가 증진될 수 있다. 만일 별도의 냉각을 진행하는 경우 직접 냉각 또는 간접 냉각 어느 것이나 가능하고, 바람직하게는 간접 냉각하는 것이고 간접 냉각시 열매체의 온도는 -5 내지 20 °C, 바람직하게는 0 내지 10 °C일 수 있다.
- [0038] 상기 b-2 단계의 용해 및 반응시간은 상기 대량원소 및 미량원소의 공급원이 충분히 용해될 정도의 시간이면 특별히 한정할 필요는 없고, 예를 들어 10 분 내지 24 시간 동안 수행되고, 바람직하게는 15 분 내지 120 분, 더욱 바람직하게는 20 내지 60 분 동안 수행된다. 상기 b-2 단계의 용해 시간의 하한치는 상기 대량원소 및 미량원소의 공급원을 상기 b-1 단계의 수용액에 용해하기에 충분한 시간을 설정한 것이다. 상기 b-2 단계의 용해 시간의 상한치는 상기 대량원소 및 미량원소의 공급원이 용해되어 반응이 완료되면 더 이상 품질의 변화가 발생하는 것이 아니므로, 상기 상한치는 대량원소 및 미량원소의 공급원이 용해 및 반응의 용해에 이용될 수 있는 현실적인 시간 범위를 제공하고자 하는 것 이외의 의미는 없다.
- [0039] 상기 b-2 단계는 교반을 통해 수행될 수 있다. 상기 교반 속도는 상기 용해 및 반응시간 동안 용해가 가능한 속도이면 특별히 한정할 필요는 없으나, 통상 10 내지 300 rpm, 바람직하게는 20 내지 50 rpm으로 교반할 수 있다.
- [0040] 상기 b-2 단계는 별도로 가열 또는 냉각하는 과정 없이 실온에서 수행될 수 있다. 다만 상기 b-2 단계는 통상 흡열반응이므로 가열을 통해 용해속도가 증진될 수 있다. 만일 별도의 가열을 진행하는 경우 직접 가열 또는 간접 가열 어느 것이나 가능하고, 바람직하게는 간접 가열하는 것이고 간접 가열시 열매체의 온도는 30 내지 100 °C, 바람직하게는 40 내지 90 °C일 수 있다.
- [0041] 작물 재배에는 칼슘 공급원을 포함하는 전용 양액 비료 조성물을 사용하거나 별도의 칼슘 제제를 사용하는 경우가 많으므로 칼슘을 추가로 포함하는 비침전 1액형 양액 비료 조성물도 본 발명의 제조방법을 통해 제조될 수 있다.
- [0042] 따라서 본 발명은 상기 비침전 1액형 양액 비료 조성물의 제조방법에서 대량원소 및 미량원소에 추가로 칼슘을 포함하고,
- [0043] 상기 칼슘의 공급원은 질산칼슘 및 염화칼슘으로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상이며,
- [0044] 상기 a-2 단계의 수용액에 상기 칼슘의 공급원을 용해시키는 a-3 단계; 또는 상기 b-2 단계의 수용액에 상기 칼슘의 공급원을 용해시키는 b-3 단계;를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 비침전 1액형 양액 비료 조성물의 제조방법에 관한 것이다.
- [0045] 상기 칼슘 공급원을 상기 대량원소 및 미량원소의 공급원과 함께 a-1 단계 또는 b-2 단계에서 용해시킬 경우 침전물이 생성될 수 있다.
- [0046] 상기 a-3 단계 또는 b-3 단계의 용해 및 반응시간은 상기 칼슘의 공급원이 충분히 용해될 정도의 시간이면 특별히 한정할 필요는 없고, 예를 들어 10 분 내지 24 시간 동안 수행되고, 바람직하게는 15 분 내지 120 분, 더욱 바람직하게는 20 내지 60 분 동안 수행된다. 상기 a-3 단계 또는 b-3 단계의 용해 시간의 하한치는 상기 칼슘의 공급원을 상기 a-2 단계의 수용액 또는 b-2 단계의 수용액에 용해하기에 충분한 시간을 설정한 것이다. 상기 a-3 단계 또는 b-3 단계의 용해 및 반응시간의 상한치는 상기 칼슘의 공급원이 용해되어 반응이 완료되면 더 이상 품질의 변화가 발생하는 것이 아니므로, 상기 상한치는 칼슘의 공급원이 용해 및 반응의 용해에

이용될 수 있는 현실적인 시간 범위를 제공하고자 하는 것 이외의 의미는 없다.

- [0047] 상기 a-3 단계 또는 b-3 단계는 교반을 통해 수행될 수 있다. 상기 교반 속도는 상기 용해 및 반응시간 동안 용해가 가능한 속도이면 특별히 한정할 필요는 없으나, 통상 10 내지 300 rpm, 바람직하게는 20 내지 50 rpm으로 교반할 수 있다.
- [0048] 상기 a-3 단계 또는 b-3 단계는 별도로 가열 또는 냉각하는 과정 없이 실온에서 수행될 수 있다. 다만 상기 a-3 단계 또는 b-3 단계는 통상 발열반응이므로 냉각을 통해 용해속도가 증진될 수 있다. 만일 별도의 냉각을 진행하는 경우 직접 냉각 또는 간접 냉각 어느 것이나 가능하고, 바람직하게는 간접 냉각하는 것이고 간접 냉각시 열매체의 온도는 -5 내지 20 ℃, 바람직하게는 0 내지 10 ℃일 수 있다.
- [0049] 또한 본 발명은 상기 방법으로 제조된 비침전 1액형 양액 비료 조성물에 있어서,
- [0050] 상기 대량원소 및 미량원소의 공급원의 혼합물 100 중량부에 대하여, 물 250 내지 900 중량부 및 상기 비타민 C 10 내지 100 중량부 포함하는 것을 특징으로 하는 비침전 1액형 양액 비료 조성물에 관한 것이다.
- [0051] 상기 대량원소 및 미량원소의 공급원의 혼합물 100 중량부에 대하여, 물은 250 내지 900 중량부, 바람직하게는 300 내지 600 중량부일 수 있다. 상기 하한치 미만에서는 본 발명의 양액 비료 조성물에서 대량원소 및 미량원소의 함량이 높아지지만 침전물이 생성될 수 있고, 상기 상한치를 초과하면 본 발명의 양액 비료 조성물에서 대량원소 및 미량원소의 함량이 낮아져 더 많은 부피의 양액 비료 조성물을 시비해야 하는 불편함이 있다.
- [0052] 상기 대량원소 및 미량원소의 공급원의 혼합물 100 중량부에 대하여, 상기 비타민 C 10 내지 100 중량부, 바람직하게는 20 내지 50 중량부일 수 있다. 상기 하한치 미만에서는 본 발명의 양액 비료 조성물에서 침전물이 생성될 수 있고, 상기 상한치를 초과하면 본 발명의 양액 비료 조성물에서 비타민 C의 함량이 높아지지만 가격이 상승하고, pH가 적정 수준보다 낮아질 수 있다.
- [0053] 상기 대량원소 및 미량원소의 공급원의 혼합물 100 중량부에 대하여, 상기 칼슘 공급원을 2 내지 20 중량부, 바람직하게는 5 내지 15 중량부 추가로 포함할 수 있다. 상기 하한치 미만에서는 본 발명의 양액 비료 조성물에서 원하는 수준의 칼슘 함량을 얻을 수 없을 수 있고, 상기 상한치를 초과하면 본 발명의 양액 비료 조성물에서 침전물이 생성될 수 있다.
- [0054] 상기 비침전 1액형 양액 비료 조성물에서 상기 대량원소 및 미량원소의 공급원의 혼합물의 조성은 비료의 규격, 작물의 성장 단계 또는 작물의 종류 등에 따라 그 조성을 달리할 수 있다.
- [0055] 상기 비침전 1액형 양액 비료 조성물은 대량원소 중 2종 이상이 함유된 것으로, 암모니아태질소 및 질산태질소를 합한 질소 전량, 수용성 인산 및 수용성 칼륨의 합계량이 10 중량% 이상이고, 각각의 대량원소의 함량은 1 중량% 이상인 제4중복합 비료일 수 있다[농촌진흥청 고시 제2015-21호 '비료 공정규격설정 및 지정'].
- [0056] 또한 상기 비침전 1액형 양액 비료 조성물은 미량원소 중 하나 이상이 함유된 것으로, 수용성 망간 0.1 중량% 이상, 수용성 붕소 0.05 중량% 이상, 수용성 철 0.1 중량% 이상, 수용성 몰리브덴 0.0005 중량% 이상, 수용성 아연 0.05 중량% 이상, 수용성 구리 0.05 중량% 이상일 수 있다.
- [0057] 또한 상기 비침전 1액형 양액 비료 조성물은 미량원소 중 2종 이상이 함유된 것으로, 수용성 망간 0.1 중량% 이상, 수용성 붕소 0.05 중량% 이상, 수용성 철 0.1 중량% 이상, 수용성 몰리브덴 0.0005 중량% 이상, 수용성 아연 0.05 중량% 이상, 수용성 구리 0.05 중량% 이상인 미량요소복합 비료일 수 있다[농촌진흥청 고시 제 2015-21호 '비료 공정규격설정 및 지정'].
- [0058] 상기 비침전 1액형 양액 비료 조성물은 예를 들어 성장 초기의 작물에 사용되는 초세용 양액 비료 조성물일 수 있다. 상기 초세용 양액 비료 조성물은 질소, 인산 및 칼륨의 비율이 2-10 : 0.4-1.6 : 0.5-2 일 수 있다. 또한 대량원소 공급원으로 질산암모늄 6 내지 25 중량%, 제1인산칼리 1.5 내지 7 중량% 및 질산마그네슘 1.5 내지 7 중량%를 2종 이상 함유하고, 미량원소 공급원으로 EDTA-철 0.02 내지 0.08 중량%, 붕소 0.005 내지 0.04 중량%, 황산구리 0.0005 내지 0.003 중량%, 황산아연 0.1 내지 0.5 중량%, 황산망간 0.005 내지 0.03 중량% 및 몰리브덴소다 0.0005 내지 0.003 중량%를 하나 또는 2종 이상 함유하며, 아스코르빈산 2.5 내지 15 중량% 및 정제수 잔량을 함유하는 것일 수 있다. 또한 칼슘 공급원으로 염화칼슘 0.01 내지 0.05 중량%를 추가로 함유할 수 있다.
- [0059] 상기 비침전 1액형 양액 비료 조성물은 예를 들어 생식 또는 결실 단계의 작물에 사용되는 결실용 양액

비료 조성물일 수 있다. 상기 결실용 양액 비료 조성물은 질소, 인산 및 칼륨의 비율이 1-4 : 0.3-1.5 : 3-12 일 수 있다. 또한 대량원소 공급원으로 질산칼륨 6 내지 25 중량%, 제1인산칼리 1.5 내지 7 중량% 및 황산마그네슘 1.5 내지 7 중량%를 2 종 이상 함유하고, 미량원소 공급원으로 EDTA-철 0.02 내지 0.08 중량%, 붕산 0.005 내지 0.04 중량%, 황산구리 0.0005 내지 0.003 중량%, 황산아연 0.003 내지 0.03 중량%, 황산망간 0.005 내지 0.03 중량% 및 폴리브덴소다 0.0005 내지 0.003 중량%를 하나 또는 2종 이상 함유하며, 아스코르빈산 2.5 내지 15 중량% 및 정제수 잔량을 함유하는 것일 수 있다.

[0060] 또한 본 발명은 상기 비침전 1액형 양액 비료 조성물을 시비하는 작물의 재배방법을 제공한다.

[0061] 상기 비침전 1액형 양액 비료 조성물은 엽면시비, 관주시비, 엽면 및 관주 동시 시비가 가능하고, 100 내지 10000 배, 바람직하게는 500 내지 5000 배 희석해서 사용할 수 있고, 1 내지 15회/1월 사용할 수 있으며, 작물묘당 표준 시비량은 1 회 5 내지 500 mL이다.

[0062]

발명의 효과

[0063] 본 발명의 방법으로 제조된 비침전 1액형 양액 비료 조성물은 1액형으로 A액, B액 등으로 각각 용해할 필요가 없는 1액형 양액 비료 조성물이고, 거의 침전이 발생하지 않기 때문에 공급관로의 막힘 현상이 현저히 감소하고 미네랄의 낭비를 줄일 수 있으며, 작물에 원하는 양만큼의 미네랄을 정확히 공급할 수 있으며, 고가의 전용 양액공급장치를 사용하지 않고 작물에 미네랄을 공급할 수 있으며, 토양 내 미네랄 염의 집적이나 환경 오염 우려를 낮추면서 작물 내 흡수능력을 증진시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0064]

- 도 1은 실시예 1-1에서 제조된 양액 비료 조성물의 사진이다.
- 도 2는 비교예 1-3에서 제조된 양액 비료 조성물의 사진이다.
- 도 3은 실시예 2-1에서 제조된 양액 비료 조성물의 사진이다.
- 도 4은 실시예 3-1에서 제조된 양액 비료 조성물의 사진이다.
- 도 5는 비교예 3에서 제조된 양액 비료 조성물의 사진이다.
- 도 6은 실험예 1에서 대조군(A)과 비교예 1-3의 500 배 희석 처리군의 7주째 약해 발생 정도를 확인한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0065] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나, 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것일 뿐 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않는다.

[0066] 실시예 1-1: 초세용 비침전 1액형 양액 비료 조성물의 제조

[0067] 1) 제조공정

[0068] 가) 공정 1 : 상온(20 ℃)에서 반응기에 정제수를 3,725 g을 충전한다.

[0069] 나) 공정 2 : 공정 1의 반응기에 표 3의 양액 비료 조성표에서 아스코르빈산을 제외한 대량원소 및 미량원소의 혼합물 1 kg을 동시 투입한다.

표 3

[0070]

원료명		혼합량(g)	배합비율(%)
질산암모늄	NH ₄ NO ₃	633	12.7
제1인산가리	KH ₂ PO ₄	176	3.5
질산마그네슘	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	176	3.5
EDTA-철	Fe-EDTA	2.11	0.042
붕산	H ₃ BO ₃	0.70	0.014

황산구리	CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.05	0.001
황산아연	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	11.3	0.225
황산망간	MnSO ₄ ·H ₂ O	0.49	0.010
몰리브덴소다	Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	0.06	0.001
아스코르빈산	C ₆ H ₈ O ₆	275	5.50
정제수	-	3,725	74.5
합 계	-	5,000	100

[0071] 다) 공정 3 : 100 rpm에서 20 분 교반하여, 이온반응으로 인한 침전이 생성되기 전까지 대량원소 및 미량원소를 용해시킨다. 이때 흡열반응에 의해 용액의 온도는 ??10 °C가 된다.

[0072] 라) 공정 4 : 공정 3 종료 후 아스코르빈산을 276 g 첨가하고 100 rpm에서 1시간을 교반한다. 1 시간 교반 후 용액의 온도는 20 °C가 된다.

[0073] 2) 성장 및 특성

[0074] 상기 실시예 1-1은 NPK가 4.816-0.801-1.011 이었다.

[0075] 상기 실시예 1-1의 양액 비료 조성물은 연한 황색의 액체이고, 침전물은 관찰할 수 없었다(도 1 참조). 실시예 1-1의 양액 비료 조성물을 제조 24 시간 후 측정된 침전물의 양은 0.01% 미만이었다. 침전물의 양은 침전물을 분리하여 건조시킨 후 그 건조중량을 투입된 대량원소 및 미량원소의 합계 중량으로 나눈 백분율로 계산하였다.

[0076] 실시예 1-2 및 1-3: 초세용 비침전 1액형 양액 비료 조성물의 제조

[0077] 실시예 1-1에서 공정 4의 아스코르빈산의 첨가량을 각각 0.5 배(138 g) 및 3 배(828 g) 첨가하는 것만 제외하고 동일하게 각각 실시예 1-2 및 1-3의 양액 비료 조성물을 제조한다.

[0078] 실시예 1-2 및 1-3의 양액 비료 조성물은 실시예 1-1의 양액 비료 조성물과 NPK는 동일하였고, 아스코르빈산의 함량이 증가하면 제조된 양액 비료 조성물의 황색의 농도는 진해졌으나, 어느 것이나 침전물은 관찰할 수 없었다. 실시예 1-2 및 1-3의 양액 비료 조성물을 제조 24 시간 후 측정된 침전물의 양도 0.01% 미만이었다.

[0079] 실시예 1-4, 비교예 1-1 및 비교예 1-2: 초세용 비침전 1액형 양액 비료 조성물의 제조

[0080] 실시예 1-1에서 공정 3의 교반 시간을 40분, 80분, 120분 실시한 것만 제외하고 동일하게 각각 실시예 1-4, 그리고 비교예 1-1 및 비교예 1-2의 양액 비료 조성물을 제조한다.

[0081] 실시예 1-4, 그리고 비교예 1-1 및 비교예 1-2의 양액 비료 조성물을 제조 24 시간 후 측정된 침전물의 양은 각각 0.52g, 1.03 및 1.51g으로 나타나 결론적으로 5% 수준의 침전물이 형성된 것을 확인하였다. 그러나, 첨가되는 양에 따른 침전물의 생산량은 더 높을 것으로 판단되었다.

[0082] 비교예 1-3: 초세용 양액 비료 조성물의 제조

[0083] 1) 제조공정

[0084] 가) 공정 1 : 상온에서 반응기에 정제수를 4,000 g을 충전한다.

[0085] 나) 공정 2 : 공정 1의 반응기에 표 4의 양액 비료 조성표의 대량원소 및 미량원소의 혼합물 1 kg을 동시 투입한다.

표 4

원료명		혼합량(g)	배합비율(%)
질산암모늄	NH ₄ NO ₃	633	12.7
제1인산가리	KH ₂ PO ₄	176	3.5
질산마그네슘	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	176	3.5
EDTA-철	Fe-EDTA	2.11	0.042
붕산	H ₃ BO ₃	0.70	0.014

황산구리	CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.05	0.001
황산아연	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	11.3	0.225
황산망간	MnSO ₄ ·H ₂ O	0.49	0.010
몰리브덴소다	Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	0.06	0.001
정제수	-	4,000	80.0
합 계	-	5,000	100

[0087] 다) 공정 3 : 100 rpm에서 20 분 교반한다.

[0088] 2) 성상 및 특성

[0089] 상기 비교예 1-3는 NPK가 3.78-0.628-0.8 이었다.

[0090] 상기 비교예 1-3의 양액 비료 조성물은 연한 황색의 액체이고, 침전물이 생성되었다(도 2 참조). 비교예 1-3의 양액 비료 조성물을 제조 24 시간 후 측정된 침전물의 양은 12.8%이었다.

[0091] 실시예 2-1: 결실용 비침전 1액형 양액 비료 조성물의 제조

[0092] 1) 제조공정

[0093] 가) 공정 1 : 상온에서 반응기에 정제수를 3,725 g을 충전한다.

[0094] 나) 공정 2 : 공정 1의 반응기에 표 5의 양액 비료 조성표에서 아스코르빈산을 제외한 대량원소 및 미량원소의 혼합물 1 kg을 동시 투입한다.

표 5

[0095]

원료명		혼합량(g)	배합비율(%)
질산칼륨	KNO ₃	664	13.3
제1인산가리	KH ₂ PO ₄	166	3.32
황산마그네슘	MgSO ₄ ·7H ₂ O	166	3.32
EDTA-철	Fe-EDTA	1.99	0.04
붕산	H ₃ BO ₃	0.66	0.013
황산구리	CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.05	0.001
황산아연	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0.40	0.008
황산망간	MnSO ₄ ·H ₂ O	0.47	0.009
몰리브덴소다	Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	0.07	0.0014
아스코르빈산	C ₆ H ₈ O ₆	275	5.50
정제수	-	3,725	74.5
합 계	-	5,000	100

[0096] 다) 공정 3 : 100 rpm에서 20 분 교반하여, 이온반응으로 인한 침전이 생성되기 전까지 대량원소 및 미량원소를 용해시킨다. 이때 흡열반응에 의해 용액의 온도는 0 °C가 된다.

[0097] 라) 공정 4 : 공정 3 종료 후 아스코르빈산을 276 g 첨가하고 100 rpm에서 1시간을 교반한다. 1 시간 교반 후 용액의 온도는 20 °C가 된다.

[0098] 2) 성상 및 특성

[0099] 상기 실시예 2-1는 NPK가 1.84-0.76-6.09 이었다.

[0100] 상기 실시예 2-1 양액 비료 조성물은 연녹색 액체이고, 침전물은 관찰할 수 없었다(도 3 참조). 실시예 2-1의 양액 비료 조성물을 제조 24 시간 후 측정된 침전물의 양은 0.01% 미만이었다.

[0101] 실시예 2-2: 결실용 비침전 1액형 양액 비료 조성물의 제조

- [0102] 1) 제조공정
- [0103] 가) 공정 1 : 상온에서 반응기에 정제수를 3,725 g을 충전한다.
- [0104] 나) 공정 2 : 공정 1의 반응기에 표 5의 양액 비료 조성표에서 아스코르빈산을 투입한다.
- [0105] 다) 공정 3 : 100 rpm에서 20 분 교반하여, 아스코르빈산을 용해시킨다.
- [0106] 라) 공정 4 : 공정 3 종료 후 제외한 대량원소 및 미량원소의 혼합물 1 kg을 동시에 첨가하고 100 rpm에서 1시간 교반한다.

- [0107] 2) 성장 및 특성
- [0108] 상기 실시예 2-2는 NPK가 1.84-0.76-6.09 이었다.
- [0109] 상기 실시예 2-2 양액 비료 조성물은 연녹색 액체이고, 침전물은 관찰할 수 없었다. 실시예 2-2의 양액 비료 조성물을 제조 24 시간 후 측정된 침전물의 양은 0.15% 이었다.

[0110] 비교예 2: 결실용 양액 비료 조성물의 제조

- [0111] 1) 제조공정
- [0112] 가) 공정 1 : 상온에서 반응기에 정제수를 4,000 g을 충전한다.
- [0113] 나) 공정 2 : 공정 1의 반응기에 표 6의 양액 비료 조성표의 대량원소 및 미량원소의 혼합물 1 kg을 동시 투입한다.

표 6

원료명		혼합량(g)	배합비율(%)
질산칼륨	KNO ₃	664	13.3
제1인산가리	KH ₂ PO ₄	166	3.32
황산마그네슘	MgSO ₄ ·7H ₂ O	166	3.32
EDTA-철	Fe-EDTA	1.99	0.04
붕산	H ₃ BO ₃	0.66	0.013
황산구리	CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.05	0.001
황산아연	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	1.33	0.008
황산망간	MnSO ₄ ·H ₂ O	0.47	0.009
몰리브덴소다	Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	0.07	0.0014
정제수	-	4,000	80.0
합 계	-	5,000	100

- [0115] 다) 공정 3 : 100 rpm에서 20 분 교반한다.
- [0116] 2) 성장 및 특성
- [0117] 상기 비교예 2는 NPK가 1.442-0.592-4.78 이었다.
- [0118] 상기 비교예 2의 양액 비료 조성물은 연한 황색의 액체이고, 침전물이 생성되었다. 비교예 2의 양액 비료 조성물을 제조 24 시간 후 측정된 침전물의 양은 11%이었다.

[0119] 실시예 3-1: 칼슘 공급형 초세용 비침전 1액형 양액 비료 조성물의 제조

- [0120] 1) 제조공정
- [0121] 가) 공정 1 : 상온에서 반응기에 정제수를 3,714 g을 충전한다.
- [0122] 나) 공정 2 : 공정 1의 반응기에 표 7의 양액 비료 조성표에서 아스코르빈산 및 염화칼슘을 제외한 대량원소 및 미량원소의 혼합물 1 kg을 동시 투입한다.

표 7

원료명		혼합량(g)	배합비율(%)
질산암모늄	NH ₄ NO ₃	633	12.7
제1인산가리	KH ₂ PO ₄	176	3.5
질산마그네슘	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	176	3.5
EDTA-철	Fe-EDTA	2.11	0.042
붕산	H ₃ BO ₃	0.70	0.014
황산구리	CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.05	0.001
황산아연	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	11.3	0.225
황산망간	MnSO ₄ ·H ₂ O	0.49	0.010
몰리브덴소다	Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	0.06	0.001
아스코르빈산	C ₆ H ₈ O ₆	275	5.50
염화칼슘	CaCl ₂ ·2H ₂ O	11.12	0.022
정제수	-	3,714	74.28
합 계	-	5,000	100

[0124] 다) 공정 3 : 100 rpm에서 20 분 교반하여, 이온반응으로 인한 침전이 생성되기 전까지 대량원소 및 미량원소를 용해시킨다. 이때 흡열반응에 의해 용액의 온도는 10 °C가 된다.

[0125] 라) 공정 4 : 공정 3 종료 후 아스코르빈산을 275 g 첨가하고 100 rpm에서 1시간을 교반한다. 1 시간 교반 후 용액의 온도는 20 °C가 된다.

[0126] 마) 공정 5 : 공정 4 종료 후 염화칼슘 11.12 g 첨가하고 100 rpm에서 1시간 교반한다.

[0127] 2) 성장 및 특성

[0128] 상기 실시예 2는 NPK가 4.816-0.801-1.011 이었다.

[0129] 상기 실시예 2 양액 비료 조성물은 연한 갈색 액체이고, 침전물은 관찰할 수 없었다(도 4 참조). 실시예 3의 양액 비료 조성물을 제조 24 시간 후 측정된 침전물의 양은 0.01% 미만이었다.

[0130] 실시예 3-2: 칼슘 공급형 초세용 비침전 1액형 양액 비료 조성물의 제조

[0131] 실시예 3-1에서 염화칼슘을 공정 5에 첨가하지 않고 공정 2에서 대량원소 및 미량원소 혼합물과 함께 투입하고, 공정 5를 생략하여 실시예 3-2의 양액 비료 조성물을 제조한다.

[0132] 실시예 3-2의 양액 비료 조성물은 실시예 3-1의 양액 비료 조성물과 NPK는 동일하였고, 약간의 침전물이 관찰되었다. 실시예 3-2의 양액 비료 조성물을 제조 24 시간 후 측정된 침전물의 양은 0.75% 이었다.

[0133] 비교예 3: 칼슘 공급형 초세용 양액 비료 조성물의 제조

[0134] 1) 제조공정

[0135] 가) 공정 1 : 상온에서 반응기에 정제수를 4,000 g을 충전한다.

[0136] 나) 공정 2 : 공정 1의 반응기에 표 8의 양액 비료 조성표의 대량원소 및 미량원소의 혼합물 1 kg을 동시에 투입한다.

표 8

원료명		혼합량(g)	배합비율(%)
질산암모늄	NH ₄ NO ₃	633	12.7
제1인산가리	KH ₂ PO ₄	176	3.5
질산마그네슘	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	176	3.5
EDTA-철	Fe-EDTA	2.11	0.042

[0137]

붕산	H ₃ BO ₃	0.70	0.014
황산구리	CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.05	0.001
황산아연	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	11.3	0.225
황산망간	MnSO ₄ ·H ₂ O	0.49	0.010
몰리브덴소다	Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	0.06	0.001
염화칼슘	CaCl ₂ ·2H ₂ O	11.12	0.022
정제수	-	3,989	79.78
합 계	-	5,000	100

- [0138] 다) 공정 3 : 100 rpm에서 20 분 교반한다.
- [0139] 2) 성상 및 특성
- [0140] 상기 비교예 3은 NPK가 3.62-0.582-0.71 이었다.
- [0141] 상기 실시예 2 양액 비료 조성물은 진한 황색 액체이고, 하부에 몽글몽글한 침전물이 관찰되었다(도 5 참조). 비교예 3의 양액 비료 조성물을 제조 24 시간 후 측정된 침전물의 양은 13.2% 이었다.
- [0142] 실험예 1: 공시작물 상추(적치마)를 대상으로 한 비료 특성 확인
- [0143] 대량원소 및 미량원소 조성비가 동일한 실시예 1-1 및 비교예 1-3의 양액 비료 조성물을 500 배(고농도), 1000 배(중농도) 및 2000 배(저농도)로 일반수에 희석하여 주 1회 작물묘당 50 mL씩 관주시비하였다. 양액 비료 조성물을 처리하지 않은 군을 대조군으로 함께 실험하였다. 양액 비료 조성물 처리 이외의 물 관리 및 시험포 관리는 친환경 재배기준에 따라 동일하게 실시하였다.
- [0144] 시험장소의 토양조건을 우선 분석한 결과 친환경 인증 기준범위에 해당됨을 확인하였다. 즉, pH는 7, 유기물 함량은 25g/Kg, P는 438mg/Kg, K는 0.37cmol+/Kg, Ca은 6.5cmol+/Kg 그리고 Mg 함유량은 2.7cmol+/Kg였으며, EC수치는 1.4dS/m 조사되어 비료개발과 관련한 평가장소로서 적절함을 확인하였다(P<0.01).
- [0145] 1) 약해 발생 여부 확인
- [0146] 대조군과 비교했을 때 실시예 1-1 및 비교예 1-3의 양액 비료 조성물의 약해 발생 여부를 확인하였다. 약해 발생 여부는 공시작물 잎의 Tip-Burn 현상 발생 및 이로 인한 공시작물의 시듦 또는 사멸 발생 유무로 확인하였다.
- [0147] 대조군과 대비하여 1000 배 및 2000 배 희석 관주시비의 경우에는 약해가 발생하지 않았다. 그러나 비교예 1-3을 500 배 희석한 경우 2주째부터 약해가 발생하기 시작하여 7주째에는 전체 작물의 29% 정도에서 약해 발생이 확인되었다. 도 6의 A는 대조군의 7주째 사진이고, B는 비교예 1-3의 500 배 희석 처리군의 7주째 사진이다.
- [0148] 그러나 실시예 1-1의 양액 비료 조성물은 전 희석 농도에서 모두 약해가 발생되지 않았다. 따라서 실시예 1-1의 양액 비료 조성물은 500 배, 1000 배 및 2000 배 희석한 처리군을 모두 실험하고, 비교예 1-3의 양액 비료 조성물은 2000 배 희석한 처리군만을 실험에 사용하였다.
- [0149] 2) 정식 후 초기 수확전단계 생장조사
- [0150] 9월 중순 정식 후 24일 경과한 시점에서 상추 수확전 각 시험구 별로 무작위 3 개체를 선발하여 지상부 및 근권부 생장 패턴을 비교하였다.
- [0151] 지상부는 초장(cm), 경경(mm), 엽장(cm), 엽폭(cm), 엽수(개), 엽두께(mm), 엽록소(SCDSV) 및 엽면적(Cm²), 그리고 뿌리길이(cm)를 파기조사하여 표 9에 나타내었고, 지상부의 잎 및 줄기 근권부 뿌리의 생체중 및 전체중(g)을 조사하여 표 10에 나타내었다.

표 9

시험구		뿌리		줄기		잎	
		생체중 (g)	건체중 (g)	생체중 (g)	건체중 (g)	생체중 (g)	건체중 (g)
대조군	mean	0.5	0.1	0.1	0.01	5.8	0.4
	SD	0.0	0.0	0.1	0.00	0.8	0.1
비교예1-3 2000배	mean	1.0	0.1	0.3	0.01	12.9	0.7
	SD	0.2	0.0	0.1	0.00	5.0	0.2
실시예1-1 2000배	mean	0.9	0.1	0.2	0.01	10.9	0.6
	SD	0.1	0.0	0.1	0.00	1.6	0.1
실시예1-1 1000배	mean	1.1	0.2	0.6	0.04	19.2	1.2
	SD	0.2	0.0	0.0	0.00	3.8	0.2
실시예1-1 500배	mean	1.0	0.1	0.3	0.02	13.0	0.9
	SD	0.1	0.0	0.1	0.01	2.0	0.1

[0152]

표 10

시험구		초장 (cm)	경경 (mm)	엽장 (cm)	엽폭 (cm)	엽수 (개)	엽무게 (mm)	엽록소 (xg/g)	엽면적 (cm ²)	뿌리 길이 (cm)
대조군	mean	22.1	3.0	12.6	6.5	7.7	0.2	21.2	140	8.3
	SD	1.6	1.0	1.4	0.4	1.2	0.1	0.5	24	0.3
비교예1-3 2000배	mean	24.4	5.5	16.4	9.6	9.3	0.4	21.3	237	8.0
	SD	0.7	0.8	0.8	1.2	1.5	0.5	3.1	112	0.5
실시예1-1 2000배	mean	24.1	5.6	14.5	7.2	9.0	0.1	21.4	249	7.8
	SD	1.3	0.2	1.4	0.9	1.0	0.0	2.0	46	0.6
실시예1-1 1000배	mean	25.8	6.9	17.6	9.6	11.0	0.1	23.3	369	6.8
	SD	0.8	0.7	0.3	0.2	1.7	0.0	7.4	63	0.5
실시예1-1 500배	mean	23.7	5.5	15.2	7.8	10.3	0.2	20.6	273	6.5
	SD	1.2	0.4	0.1	0.8	1.5	0.0	1.1	55	0.9

[0153]

[0154]

먼저 비교예 1-3의 2000 배 희석 처리가 생장에 미치는 효과를 대조군(100% 기준)와 비교하여 보았더니, 식물 생장에 있어 가장 중요한 세근수치가 증가함에 따라 부피증가로 인한 뿌리활력이 200% 그리고 수확과 관련한 엽수(No. of leaf)와 엽면적은 120%와 205%로 증가하는 결과를 보였으며, 초장(plant height)은 110%, 경경(stem diameter)은 183%, 엽장(leaf length)은 130%, 엽폭(leaf width)은 148%로 나타나 지상부 및 근권부를 전체적으로 생장시키는 효과가 있는 것으로 평가되었다(P<0.01).

[0155]

그러나 엽록소(chlorophyll)의 수치는 변화가 없었는데, 이는 잎의 성장촉진 효과가 매우 빠르기 때문인 것으로 판단되었다(P<0.01).

[0156]

또한 상추 품질과 관련하여 부위별 부피생장과 더불어 이들의 조직 치밀도가 동시에 증가하는지를 확인하여 보았더니, 지상부의 경경 및 잎 부위 그리고 뿌리 전체에서 부피생장에 주로 영향을 미치는 것으로 조사되었다(P<0.01).

[0157]

이를 기준으로 본 발명의 실시예 1-1가 희석농도별로 상추의 성장촉진에 미치는 추가 효과가 있는지를 비교예 1-3의 2000 배 희석 처리군(100% 기준)와 비교하여 보았다.

[0158]

실시예 1-1의 1000배 처리군에서 지상부 및 근권부 전체에서 높은 성장증가 효과를 보였다(P<0.01). 즉, 뿌리길이는 2.5%가 감소하였는데 반하여 생체중은 120%로 증가함으로써 실시예 1-1은 세근의 활력을 보다 증진시키는 효과가 있는 것으로 확인되었다(P<0.01).

[0159]

수확과 관련한 상추잎의 경우는 엽장(leaf width)은 차이가 없었으나 엽길이가 107%로 증가되었고, 엽수와 엽면적 및 엽무게는 118%, 129% 그리고 149%로 나타났으며, 경경 또한 125%로 높게 나타남으로서 지상부 및 근권부 동시 생장에 유기태화 기능이 매우 효과적임이 확인되었다(P<0.01).

[0160]

미네랄 흡수와 이의 생체 이용성 평가의 지표인 엽록소(chlorophyll)의 수치가 비교예 1-3 처리군은 대조군과 비교시 변화가 없었는데, 실시예 1-1은 잎을 포함한 지상부의 성장촉진 효과가 매우 빠름에도 불구하고 109%의 수치를 보여 미네랄의 생체흡수 증진 및 이의 생체 이용성에 있어 우수함이 인정되었다(P<0.01).

[0161]

또한 상추의 보관성 등의 품질향상에 실시예 1-1이 기여할 수 있는지를 생체중 대비 건조중량 차이를

있, 줄기 그리고 뿌리 부위로 구분한 후 평가한 결과 비교예 1-3의 양액 비료 조성물은 부피생장에만 효과적이었는데 반하여 실시예 1-1의 양액 비료 조성물은 지상부 및 근권부 전체에서 부피 성장과 더불어 조직치밀도가 동시에 증가하는 결과를 보임으로서 상추 수확량 증대와 더불어 보존성을 보다 연장시킬 수 있는 고품질 상추생산이 가능함을 예상할 수 있었다(P<0.01).

[0162] 결과적으로, 실시예 1-1의 양액 비료 조성물은 비교예 1-3의 양액 비료 조성물과 대량원소 및 미량원소의 조성이 동일함에도 실시예 1-1의 양액 비료 조성물은 비교예 1-3의 양액 비료 조성물에 비해서 지상부와 근권부의 활력 및 조직치밀도까지도 증가시킬 수 있는 우수한 비료효능을 보유하고 있음을 확인할 수 있었다(P<0.01).

[0163] 3) 상추 수확량(생산량) 증대여부 조사

[0164] 정식 후 24일 경과한 시점부터 1주 단위로 15주 동안 상추잎의 수확량을 조사하였다. 상추 1묘당 총생산량(건조중량)을 확인하여 표 11에 나타내었다.

표 11

시험구	총생산량(g/1주,1묘)	증감율(% 대조군 대비)
대조군	137.6	100
비교예1-3 2000배	175.3	127
실시예1-1 2000배	216.4	157
실시예1-1 1000배	197.6	144
실시예1-1 500배	214.7	156

[0166] 대조군 대비 비교예 1-3의 2000배 희석 처리군은 127%, 실시예 1-1의 처리군은 144 내지 157 %의 수확량 증대 효과를 나타내어 비료로서 우수성을 확인할 수 있었다.

[0167] 실시예 1-1의 저농도(2,000배)와 고농도(500배)처리군 공히 약 157%의 증대효과를 나타내어 엽채류를 대표하는 공시작물인 상추에서 관주시비시 처리농도에 농도에 상관없이 수확량을 증대시킴을 확인하였다.

[0168] 4) 상추 잎 내 무기이온 적정성 평가

[0169] 3주차 상추 수확물 잎 건조물에서 16 종의 무기이온 Ca, Zn, Fe, Cu, Se, K, Mg, Mn, B, Mo, Na, Co, P, S 및 Cr 그리고 4 종의 중금속 As, Cd, Hg 및 Pb의 함량을 IPC방법으로 측정하여 표 12에 나타내었다.

표 12

구분	대조군	비교예1-3 2000배	실시예1-1 2000배	실시예1-1 1000배	실시예1-1 500배
Ca	7,143±13	7,045±21	7,706±5	7,032±23.9	7,845±9.46
Zn	37±0.11	41±0.12	51±0.16	44±0.31	45±0.31
Fe	255±2.17	335±1.21	172±0.33	196±0.85	304±1.48
Cu	0.31±0.02	ND	1.13±0.06	ND	0.25±0.05
Se	ND	ND	ND	ND	ND
K	40,953±146	35,549±58	43,048±148	45,822±127	45,811±225
Mg	2,095±7.06	2,034±5.93	2,228±6.99	2,291±24.2	2,356±2.69
Mn	13±0.02	13±0.03	17±0.05	18±0.07	27±0.19
B	20±0.12	19±0.06	25±0.17	31±0.22	20±0.03
Mo	ND	ND	ND	ND	ND
Na	2,039±12	1,439±3	2,230±0.32	2,494±4	2,308±9
Co	ND	ND	ND	ND	ND
P	6,465±28	4,632±12	6,364±11	5,306±17	6,807±49
S	1,873±10	2,051±14	2,076±11	1,548±15	2,119±20
Cr	39.6±0.15	44.9±.02	53.8±0.14	46.6±0.29	48.70.55
As	ND	ND	ND	ND	ND
Cd	ND	ND	ND	ND	ND
Hg	ND	ND	ND	ND	ND
Pb	ND	ND	ND	ND	ND

합계	60,933±219	53,203±115 ^a	63,972±183 ^{ab}	64,829±213 ^{ab}	67,691±318 ^{ab}
----	------------	-------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------

[0171] 먼저 대조군(60,933ppm)를 기준으로 건조 상추 잎내 미네랄 20종에 대한 총합계량을 기준으로 이온흡수 및 생체이용성을 평가하여 보았더니, 비교예 1-3의 2000 배 희석 처리군의 경우는 53,203ppm으로 나타나 대조군 대비 약 87% 수준이었으나, 실시예 1-1의 경우 63972 내지 67691 ppm범위를 보였는데 고농도, 중농도 및 저농도 순위였다(P<0.01).

[0172] 이러한 미네랄 분포량의 차이를 3주차 상추 수확물과 연계하여 보면 대조군(19.8g) 대비 비교예 1-3의 2000 배 희석 처리군은 110% 그리고 실시예 1-1의 경우 저농도 처리군은 135%, 중농도는 140% 그리고 고농도 처리군의 경우는 147%의 증수효과수치를 나타내었다. 따라서 본 발명의 양액 비료 조성물은 토양 내 미네랄류의 생체내 흡수 촉진 및 생체이용성의 증대에 효과를 발휘하였다고 평가되었다.

[0173] 대조군 대비 비교예 1-3의 2000 배 희석 처리군은 대표적인 대량원소인 K는 35,549ppm의 Ca는 7,045ppm, P는 4,632ppm, Mg는 2,034ppm, Na는 1,439ppm의 수치를 나타내어 전반적으로 감소하는 패턴을 보였다. 이는 대조군 대비 3주 상추생산량이 110%의 증수효과와 연계하면 미네랄류의 생체흡수 및 이용성에 있어 일반 알려진 화학비료의 단점인 생체흡수 저하를 확인시켜 주었다.

[0174] 그러나 비교예 1-3의 2000 배 희석 처리군과 비교시 실시예 1-1 처리군은 Fe의 수치를 제외하고는 전체 농도에서 높은 미네랄류 분포량을 보였으며, 처리농도는 고농도가 가장 유의성 있는 증가효과를 보였으며 다음으로는 중농도 및 저농도순 이었다.

[0175] 따라서 본 발명의 양액 비료 조성물은 상추의 지상부 및 근권부의 생육촉진과 더불어 상추수확물의 증가와 관련된 미네랄류의 생체흡수 효능 증대와 더불어 생체이용성 또한 동시에 증가시키는 우수한 비료효능성을 보유하고 있는 것으로 평가되었다.

[0176] 5) 최종 수확단계(15주) 뿌리 활력증대성 평가

[0177] 정식 24일 경과 후, 최종 15주 단계(상추잎 수확후) 시험구별 무??위 3주 선발하여, 지상부 생육(잎 제외), 근권부 생육 및 건물중체량을 조사하여 표 13에 나타내었다.

표 13

시험구		지상부 파기조사					건물중체량조사	
		전체 초장 (Cm)	경경 (mm)	뿌리 길이 (Cm)	경경 무게 (g)	뿌리 무게 (g)	뿌리 (g)	경경 (g)
대조군	mean	21.0	12.4	9.67	4.47	4.99	0.63	0.36
	SD	1.0	0.58	2.31	0.83	1.03	0.18	0.04
비교예 1-3 2000배	mean	20.3	13.6	8.67	6.19	6.21	1.03	0.42
	SD	1.53	0.81	1.04	2.11	1.19	0.59	0.14
실시예 1-1 2000배	mean	20.8	14.24	7.50	7.13	5.99	0.82	0.47
	SD	0.29	1.65	1.50	0.70	0.45	0.11	0.06
실시예 1-1 1000배	mean	21.33	14.70	9.00	8.38	7.08	1.08	0.57
	SD	0.58	0.79	0.00	1.21	0.60	0.16	0.14
실시예 1-1 500배	mean	19.67	14.07	7.83	7.17	7.30	1.46	0.49
	SD	1.53	1.18	1.26	0.32	1.00	0.46	0.03

[0178]

[0179] 초장 길이에 미치는 효과로서는 대조군(21 cm, 100% 기준) 비교예 1-3의 2000배 희석 처리군은 20.3 cm의 수치를 나타내고, 실시예 1-1은 19.67 내지 21.33 cm의 초장길이 범위를 나타냄으로서 전체 시험구에서 지상부 생장에 미치는 효과는 인정되지 않았다. 이는 실시예 1-1의 양액 비료 조성물이 상추잎의 총수확물을 증대시키는 것을 고려하면, 본 발명의 양액 비료 조성물은 길이 성장보다는 잎의 생육증진에 관여하는 생육 메카니즘을 보유하고 있는 것으로 평가되었다.

[0180] 경경두께 및 무게증대에 관련 여부를 확인하여 보았더니 대조군의 경경두께는 12.4mm 그리고 4.47g의 무게성장 결과를 보였는데, 이를 기준으로 비교예 1-3의 2000배 희석 처리군 경우는 13.6mm와 6.19g의 무게증가

결과를 보여, 두께는 110%, 생체중은 139% 그리고 경경의 조직치밀도(건체중량 기준)는 117%로 증가시키면서 동시에 수확물(상추잎)의 수확량의 증수효과를 보이는 것으로 평가되었다. 또한 실시예 1-1은 경경 두께는 14.1 내지 14.2mm와 무게는 7.13 내지 8.36g이 범위를 보였고, 즉 비교예 1-3의 2000배 희석 처리군 대비 경경두께는 약 104% 그리고 무게는 115~135%범위의 증가효과를 보였으며, 전체 지상부 생장에 있어 가장 효과적인 농도는 중농도 처리군(1000 배 희석)였다.

[0181] 지상부 경경부 생체중 결과를 기준으로 대조군(0.36g) 대비 건물중량을 기준으로 조직의 치밀도에 미치는 효능과의 관계를 조사하여 보았더니, 비교예 1-3의 2000배 희석 처리군은 0.42g으로 대조군 대비 117% 그리고 실시예 1-1의 경우는 0.47 내지 0.57g의 건물중량을 보였는데, 대조군과 비교시는 131 내지 158% 그리고 비교예 1-3의 2000배 희석 처리군과 비교시는 112 내지 136%의 증가효과를 보임으로서 길이생장보다는 상추 잎의 성장 촉진, 경경 두께와 경경의 무게 및 조직치밀도를 동시에 강화하는 것이 확인되었다.

[0182] 근권부인 뿌리의 생장에 관련하여 대조군의 뿌리길이는 9.67 cm 그리고 생체중은 4.99g을 그리고 건물중량은 0.63g의 무게성장 결과를 보였고, 비교예 1-3의 2000배 희석 처리군의 경우는 뿌리길이는 10.3%가 감소하는 결과를 보였는데 반하여 생체중은 124%와 조직치밀도와 관련한 건체중량은 약 164%로 증가하는 결과를 보임으로서 비교예 1-3의 양액 비료 조성물은 뿌리의 길이생장보다는 신근발현에 효과를 주는 부피 성장과 조직 치밀도를 동시에 증가시키는 효능을 보임을 알 수 있었다.

[0183] 또한 실시예 1-1의 경우 근권부의 건체중량은 대조군과 비교시는 130 내지 232% 그리고 비교예 1-3의 2000 배 희석 처리군과 비교시는 최대 142%의 증가효과를 보임으로서 중농도 이상의 농도 처리시 상추수확량 증대와 더불어 지상부 및 근권부의 무게 및 조직 치밀도를 동시에 강화하는 비료효능이 입증되었다(P<0.01)

[0184] 따라서 본 발명의 양액 비료 조성물은 비교예 1-3과 대량원소 및 미량원소의 조성은 동일하지만, 시설 원예 현장에서 고질적 현장애로사항인 전용화학비료의 응집에 의한 시비시 전용양액시스템의 사용에 따른 현장 애로를 해결(전용양액시스템 불필요, 비응집 제제)하였고, 또한 작물의 길이생장이 아닌 지상부 및 근권부의 활성을 증가시키면서 상추 수확량 증수 및 수확기간 연장 및 저온한계이하에서도 생장을 유도시키는 우수한 비료 임을 확인할 수 있었다.

도면

도면1



도면2



도면3



도면4



도면5



도면6

