



벼짚 회분의 토양적용에 따른 양분 특성 변화 Characteristics of Soil Nutrients by the Application of Rice Straw Ash

강구^a · 홍성구^{b, †}

Kang, Ku · Hong, Seong-Gu

Abstract

In this study physical and chemical characteristics of rice straw ash (RSA) were analyzed in agricultural by-products such as the characteristics of soil pH, electric conductivity (EC), total phosphorus (T-P), available phosphate (Avail-P), and cation exchange capacity (CEC). The results showed that RSA is of mainly C in 95.74% and followed by Si > Al > P > Mg > K > Ca. The pH of RSA was high near 11 and the T-P concentration was 2,322.38±10.35 mg/kg. The specific surface area of RSA was 123.50 m²/g, which was much lower than that of biochar. The X-ray diffraction (XRD) analysis indicated that RSA were C and Si based crystalline. TCLP and KSLT test results implied that the heavy metal concentrations were below the environmental standards and would not impose the risks. T-P concentration increased from 225.59±12.69 mg/kg to 593.39±17.36 mg/kg along with RSA mixing ratio to soil from 0% to 15%. Both pH and EC values were increased with the increase of RSA ratio. The changes in Avail-P and CEC were not when RSA mixing ratio was 1%. whereas the Avail-P concentration was slightly increase when the mixing ratio was more than 5%. Additional investigation considering receiving soil characteristics based on the results of this study would help effective application of RSA to soil.

Keywords: Rice straw ash; gasification by-products; soil nutrients; available phosphate; cation exchange capacity

1. 서론

일반적으로 바이오차 (biochar)는 제한된 산소 조건에서 열분해 시 생산되는 고체물질이다. 바이오차는 최근 탄소격리 연구 및 농업 생산성 향상 등의 활용성이 높아지고 있는데, 바이오차 생산방식은 크게 5~7 K/min 승온 속도로 반응시키는 저속 열분해와 ~300 K/min의 고속 열분해, 매우 빠른 가열속도에서 짧은 가열시간으로 반응하는 플래쉬 열분해 방식으로 구분할 수 있다 (Woo, 2013). 생산된 바이오차의 성분은 대부분 탄소로 구성되어 있고 약간의 수소와 산소, 무기물이 포함되어 있다 (Woo, 2013). 바이오차는 유기물과 달리 구조적으로 안정성이 높아 토양에 투입되면 분해가 일어나지 않고 대기 중의 이산화탄소를 장기간 저장할 수 있는 친환경 물질로 보고되고 있으며, 바이오차 적용에 따른 토양의 물리 화학적 변화로는 pH 증가에 의한 토양 개량이 가능하다는 연

구 (van Zwieten et al., 2010), 토양 미생물에 유리한 환경을 제공한다는 보고 (Luo et al., 2013) 등이 있다. 작물생산에 있어서도 바이오차는 pH 개량과 수분유지 능력으로 생산량이 10%정도 향상된다는 연구결과도 보고되었다 (Jeffery et al., 2011). 반면 바이오차 생산과정은 흡열반응에 기인하기 때문에 투입되는 에너지가 높으며, 열분해시 발생하는 휘발성 기체는 회수되지 못하고 바로 대기로 방출되는 단점이 있다. 이와 반대로 바이오매스 가스화는 발열반응에 의한 열분해 과정으로 주된 생산물은 CO (10~15%), H₂ (16~21%), CH₄ (2~5%)와 같은 가연성 성분이며, 열분해 가스화시 발생하는 바이오매스 회분은 발열반응에 의한 부산물로 투입되는 별도의 에너지 소비가 없는 장점이 있다. 바이오매스 회분의 발생량은 일반적으로 투입 바이오매스의 2~10% 정도로 알려져 있으며 (Hong, 2015; Kang et al., 2016), 탄소 및 무기질 등으로 구성되어 있고, 높은 분쇄도에 알칼리성 특징을 가지고 있다 (Kang et al., 2016). 최근 신재생에너지 정책 중 신재생에너지 발전 의무비율이 2030년까지 20%로 상향조정됨에 따라 바이오매스 가스화의 비중도 높아질 것으로 판단되어 (KEI, 2018), 향후 바이오매스 회분의 발생 가능성도 많아질 것으로 사료된다. 따라서 바이오매스 가스화 부산물로 발생하는 회분의 적절한 활용방법이 필요할 것으로 판단된다. 지금까지 선행된 바이오매스 회분의 토양적용에 대한 연구 사례를 살펴보면 회분의 토양환원에 따른 토양 내 중금속 안정화에 대한 연구를 수행한 사례가 있다 (Kang et al., 2016). 반면 바이

^a Research Professor, Research Institute of Agricultural and Environmental Science, Hankyong National University

^b Professor, Department of Bioresources and Rural systems Engineering, Hankyong National University

† **Corresponding author**

Tel: +81-31-670-5134 Fax: +82-31-670-5139

E-mail: bb9@hknu.ac.kr

Received: July 18, 2018

Revised: August 27, 2018

Accepted: August 28, 2018

오매스 회분의 토양적용에 따른 토양양분 특성 변화에 대한 연구는 바이오차에 비해 매우 미미한 것으로 판단된다. 이에 본 연구에서는 바이오매스 회분의 토양적용에 따른 양분특성을 파악하고자 농업부산물 중 발생량이 가장 많은 볏짚 회분의 물리 화학적 특성 분석과 토양적용 비율에 따른 토양의 산도, 전기전도도, 총인, 유효인산, 양이온교환용량 특성을 파악하여 바이오매스 회분의 토양적용을 위한 기초자료를 제시하고자 했다.

II. 재료 및 방법

1. 논 토양 특성 분석

본 연구에서 사용한 논 토양은 경기도 안성시 보개면 양복리에 위치한 한경대학교 부속농장의 논 토양으로 휴경기간인 2018년 2월에 10 cm 깊이로 표층토양을 약 2 kg 채취한 후 실험실에서 분석을 실시하였다. 토양 분석은 농업과학기술원 토양화학분석법에 준하여 분석하였다. 토양입도 분석은 표준체 no.4부터 no.200 체를 사용하여 실시하였고, no.200 체를 통과한 토양은 비중법으로 분석하였다 (ASTM D422, 2005). 토양 산도 (pH)와 전기전도도 (electric conductivity; EC)는 1:5 비율로 토양과 증류수를 혼합하고 1시간 교반 후, 여과지 (No.2 Whatman, USA)로 고형물을 여과하여 pH/EC meter (HI5521, Hanna instrument, USA)로 측정하였고, 토양 내 총인 (total phosphorus; T-P)분석을 위하여 풍건토양 1 g을 분취하여 HClO₄로 분해 용출시킨 후 시료를 아스크로빈산 환원을 통해 발색시켜 UV-VIS 분광광도계 (DR5000, HACH, USA)로 측정하였다. 토양의 유효인산 (available phosphate; Avail-P)은 토양 5 g에 Lancaster 침출액 20 ml를 주입하고 10 분간 교반한 후 여과하여 몰리브덴 청법으로 비색 정량하고 UV-VIS 분광광도계로 분석하였다 (National Academy of Agricultural Science, 2010). 양이온교환용량 (cation exchange capacity; CEC)분석은 1N NH₄OAc (pH 7.0) 용액으로 토양 5 g을 30분간 교반 후 반응하여 용액의 pH를 측정하였고 추출된 양이온을 ICP-OES (Optima 8300, Perkin-Elmer, USA)로 Ca, Mg, K, Na의 농도를 측정하여 산출하였다 (Kang et al., 2017). 마지막으로 토양 유기물 (organic matter; OM)함량은 450°C의 온도에서 2시간동안 반응하여 질량변화를 측정하였다 (Kang et al., 2016).

2. 볏짚 회분의 특성 분석

본 연구에서 사용한 볏짚은 경기도 안성시 일대 벼 재배농가에서 수집하였으며, 볏짚 회분 (rice straw ash; RSA)은 일정

한 길이로 절단된 볏짚 2 kg을 고온전기로 (high temp electric furnace, IH H&C, UP-350, Korea)에 넣고 1000°C에서 1시간동안 반응하여 약 200g의 RSA를 제조한 후 425 µm 크기 이하로 체가름하여 준비하였다. RSA의 화학적 조성을 분석하기 위하여 XRF (X-ray fluorescence spectroscopy S8 Tiger 4K, Bruker, Germany)분석과 XRD (X-ray diffraction Ultima IV, Rigaku, Japan)를 수행하여 광물학적 특성을 분석하였다. RSA의 pH와 EC분석은 RSA와 증류수를 1:5 비율로 혼합한 후 pH/EC meter (HI5521, Hanna instrument, USA)로 측정하였고, T-P 농도 분석을 위하여 토양시료와 동일한 방법으로 HClO₄ 분해하였으며, 아스크로빈산 환원 후 UV-Vis 분광광도계로 측정하였다. RSA의 Avail-P 분석은 토양 분석법과 동일하게 Lancaster 침출 및 몰리브덴법 과정을 통하여 분석하였다. RSA의 물리적 특성파악을 위해 비표면적 (surface area), 기공 부피 (pore volume), 기공크기 (pore size)를 표면적 측정기 (surface area analyzer, Quandrasorb iQwin, Quantachrome Inc., USA)로 측정하였고, RSA의 표면특성을 살펴보기 위하여 주사전자현미경 (Scanning electron microscope, SU3500, Hitachi, Japan)을 사용하였다. 또한 RSA의 중금속 용출정도를 파악하고자 국내 폐기물 시험용출법인 KSLT (korea standard leaching test)와 EPA 시험용출법인 TCLP (toxicity characteristic leaching procedure, method 1311)를 적용하였는데, KSLT 분석은 HCl을 이용하여 pH를 5.8~6.3으로 조절한 증류수에 RSA를 10:1(V:W)비율로 혼합하고 6시간동안 교반 후 ICP-OES (Optima 8300, Perkin-Elmer, USA)로 분석하였으며, TCLP의 경우 CH₃COOH (pH2.88)와 CH₃COONa (pH4.93)으로 pH를 조절한 용액에 RSA를 20:1(V:W)의 비율로 혼합하고 18시간동안 반응 후 여과하여 ICP-OES (Optima 8300, Perkin-Elmer, USA)로 분석하여 용출특성을 평가하였다 (USEPA, 1999; Ministry of Environment, 2014).

3. 볏짚 회분 혼합에 따른 특성 분석

RSA의 혼합에 따른 논 토양 특성을 분석하기 위하여 500 ml 규격의 밀폐용기에 토양시료대비 RSA 비율을 각 0, 1, 10, 15%로 첨가하였고, 이후 시료의 무게비율로 50%의 증류수를 주입 후 충분한 교반을 통해 균질한 상태로 총 22일간 반응하였다. 혼합비율별 토양특성 측정은 실험기간 동안 총 7회 시료를 채취하여 분석에 사용하였다. RSA의 혼합에 따른 토양 양분특성은 기본적으로 T-P분석과 더불어 농촌진흥청이 제시한 일반농경지 토양화학성 변동 분석항목 중 pH, EC, 유효인산, 교환성 Ca, Mg, K을 분석하였다 (Korea Rural Economic Institute, 2014). RSA 혼합비율에 따른 T-P농도는 HClO₄ 분해 후 아스크로빈산 환원법으로 측정하였고, pH와 EC는 토양과

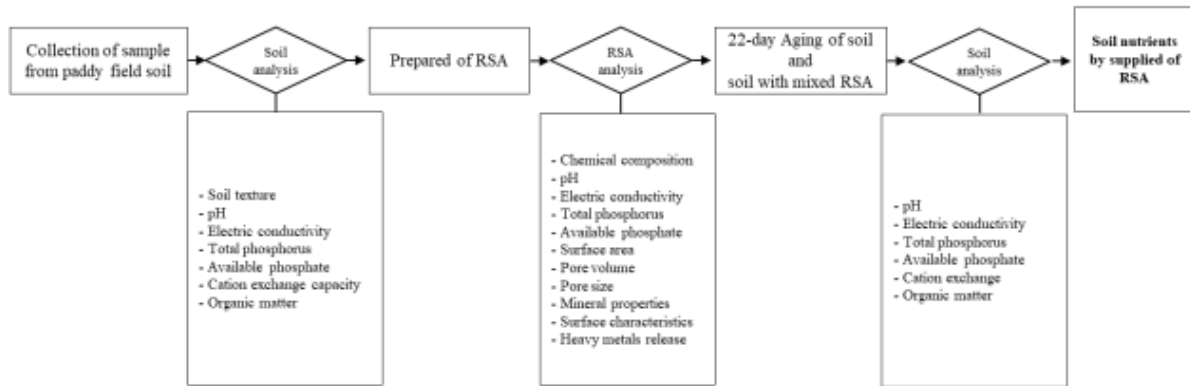


Fig. 1 Flowchart of experimental process

증류수의 비율을 1:5로 혼합하여 pH/EC meter (HI5521, Hanna instrument, USA)로 측정하였다. Avail-P의 농도는 Lancaster 침출법으로 사용하였고, 1N NH₄OAc 용액으로 토양의 교환성 Ca, Mg, K, Na를 추출하여 교환성 Ca, Mg, K과 CEC 농도를 측정하였다 모든 시험분석은 논 토양시료 분석과 동일하게 농업과학기술원 토양화학분석법에 준하여 분석하였고, 실험과정에 대한 전반적인 흐름은 Fig. 1에 나타내었다.

III. 결과 및 고찰

1. 토양 및 RSA의 특성 분석

가. 토양 및 RSA의 물리화학적 특성 분석

본 연구에서 사용한 논 토양 특성을 Table 1에 제시하였다. 토양의 sand, silt, clay 비율은 각 70.1, 11.3, 18.6%로 토양조성 (soil texture)은 사양토 (sandy loam)로 분석되었다. 토양 pH는 5.38±0.04이며, EC는 271.90±70.29 μS/cm으로 나타났다. T-P

의 함량은 225.59±12.69 mg/kg으로 분석되었지만, Avail-P의 농도는 측정되지 않았다. 토양 CEC는 7.99±0.23 cmol/kg로 분석되었으며, OM은 5.35±0.31%로 나타났다. 본 연구에서 사용한 토양시료의 T-P, Avail-P의 농도가 안성 지역을 대상으로 한 선행연구 결과에 비해 매우 낮게 나타났는데 (Park et al., 2015, Lee et al., 2016), 이는 토양 샘플링 시기가 기비전인 2018년 2월이며, 샘플링 지역은 한경대학교 부속농장으로 농업생산을 목적으로 지속적인 양분 관리가 이루어지는 인근지역의 토양 양분에 비해 매우 낮은 것으로 판단된다.

벼짚 회분 (rice straw ash; RSA)의 화학적, 물리적 특성을 분석하여 Table 2에 나타내었다. RSA의 XRF 분석결과 C (95.74%) > Si (2.24%) > Al (0.36%) > P (0.32) > Mg (0.30%) > K (0.28%) > Ca (0.21%)의 순으로 화학적 성분이 높게 나타났으며, pH는 10.78±0.16으로 알칼리성의 특성을 보였고, EC는 2.68±1.05 mS/cm로 높은 전기전도도를 나타내었다. T-P의 경우 2,322.38±10.35 mg/kg의 농도가 측정되었으며, Avail-P는 324.97±16.26 mg/kg으로 T-P의 약 14%정도로 분석되었다.

Table 1 Properties of soil sampled from paddy fields

Sand/Silt/Clay (%)	Soil texture	pH	EC (μ S/cm)	T-P (mg/kg)	Avail-P (mg/kg)	CEC (cmol/kg)	OM (%)
70.1/11.3/18.6	Sandy loam	5.38±0.04	271.90±70.29	225.59±12.69	ND	7.99±0.23	5.35±0.31

ND : Not detected

Table 2 Chemical composition and physical properties of RSA

Materials	Element wt. (%)											pH	EC (mS/cm)
	C	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Fe	Sn		
	95.74	0.20	0.30	0.36	2.24	0.32	0.11	0.28	0.21	0.08	0.16	10.78±0.16	2.68±1.05
RSA	T-P (mg/kg)		Avail-P (mg/kg)		Surface area (m ² /g)		Pore volume (cc/g)		Average pore size (nm)				
	2,322.38±10.35		324.97±16.26		123.50		0.20		6.40				

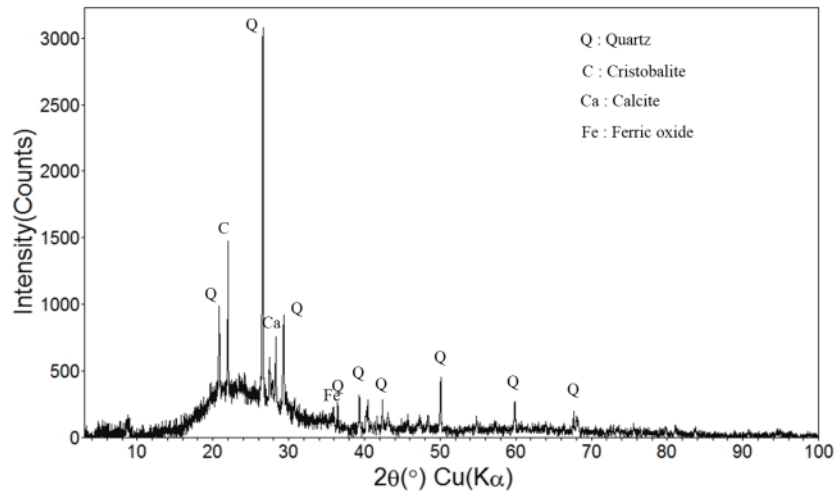


Fig. 2 X-ray diffraction peak image of RSA

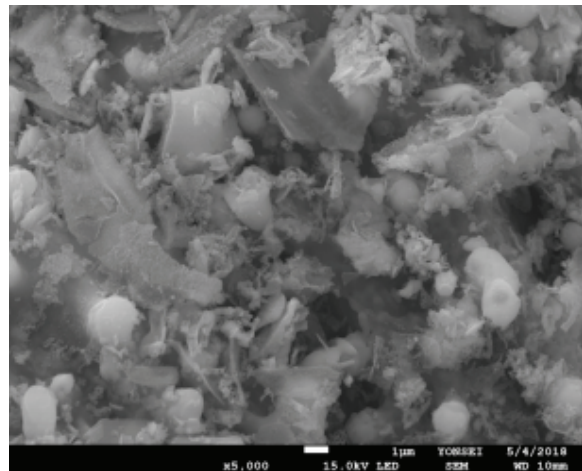
RSA의 물리적 특성으로 비표면적은 123.50 m²/g, 공극부피 0.20 cc/g, 평균 공극 크기는 6.40 nm로 분석되었다. RSA는 500°C에서 열처리된 바이오차 (300~2000 m²/g)에 비해 낮은 비표면적을 나타내고 있는데, 선행연구에 따르면 800°C 이상의 고온이 되면 비표면적이 감소하는 경향을 보이며, 미세기공이 발달 하는 것으로 보고되고 있다 (Woo, 2013) 따라서 RSA를 토양에 적용한다면 일반토양에 비해 상대적으로 수분 보유도가 높아질 것으로 판단된다.

RSA의 광물학적 특성을 분석하여 Fig. 2에 제시하였다. RSA는 20~30° 범위의 넓은 피크대를 형성하고 있는데, 이는 RSA의 주요 구성 성분인 C성분이 검출되는 것으로 판단되며, 이는 활성탄을 이용한 기존 연구결과와도 동일한 경향으로 판단된다 (Girgis et al., 2007; Monoj and Kunjomana 2012).

이외에도 규소 (Si) 또는 이산화규소 (SiO₂)로 구성된 결정형의 Quartz로 구성되어 있으며, 고온에서 생성되는 규산염 광물로 Cristobalite의 특성도 관찰되었다. 이와 더불어 약간의 결정형 Ca (Calcite)와 Fe (Ferric oxide)도 측정되었다. 이에 따라 RSA의 광물학적 특성은 C 및 Si 계열의 결정형 물질로 판단된다. 주사전자현미경을 이용하여 RSA의 표면 형태를 관찰하였다 (Fig. 3). RSA를 500배율로 확대하였을 때 RSA의 표면이 다공성으로 구성되었음을 확인할 수 있었으며, 5000배율로 확대한 경우에는 불규칙한 형태의 표면구조가 확인되었다. RSA는 바이오매스인 벼짚의 가스화에 의한 부산물로 높은 온도에서 헤미셀룰로오스와 셀룰로오스 분해에 따른 미반응 탄화물로 구성되어 분쇄성 (grindability)이 높고, 미세공극의 형성과 더불어 표면의 불규칙성을 동반하는 것으로 판



× 500



× 5,000

Fig. 3 Scanning electron microscope image of RSA

Table 3 Analytical result of leachate from RSA (Rice Straw Ash)

Materials	Korea Standard Leaching Test, (mg/L)					Toxicity Characteristic Leaching Procedure, (mg/L)				
	As	Cd	Cu	Pb	Cr ⁶⁺	As	Cd	Cu	Pb	Cr
RSA	0.10±0.04	LOQ	0.01±0.00	LOQ	LOQ	0.10±0.04	LOQ	0.01±0.00	LOQ	LOQ
Criteria	1.5	0.3	3.0	3.0	1.5	5.0	1.0	—	5.0	5.0

LOQ : Limit of quantitation

단된다 (Tapasvi et al., 2012; Chew and Doshi, 2011).

나. RSA의 유해 중금속 용출 실험 결과

볏짚을 이용한 합성가스 생산 후 발생하는 RSA는 가스화 부산물로 토양 적용 시 유해성이 확인되어야 하는데, 본 연구에서는 RSA의 유해성 확인을 위해 국내 폐기물 시험용출법 KSLT와 미국 EPA의 용출시험법 TCLP를 수행하였고, 그 결과를 Table 3에 제시하였다. KSLT와 TCLP 분석결과 As와 Cu의 용출은 각 0.10±0.04 mg/L과 0.01±0.00 mg/L로 나타났으며, Cd, Pb, Cr의 농도는 검출한계치 보다 낮은 값을 나타내었다. As와 Cu의 용출농도는 KSLT와 TCLP의 기준치 이하로 나타난 결과 RSA를 토양에 적용하였을 경우 중금속에 의한 토양의 2차 오염 가능성은 매우 낮을 것으로 판단된다.

2. RSA 혼합에 따른 토양 특성 변화

가. RSA 혼합에 따른 토양 T-P, pH, EC 변화

RSA 혼합비율에 따른 토양 내 T-P 변화를 살펴보기 위하여 논 토양과 RSA를 일정비율로 혼합한 후 분석하여 그 결과를 Fig. 4에 제시하였다. RSA를 미혼합한 시료 (only soil; OS)의 T-P 농도는 225.59±12.69 mg/kg으로 측정되었고, RSA를 각 1, 5, 10, 15%로 혼합한 토양의 경우 각 298.30±66.10 mg/kg

(soil with RSA 1%; SWR1), 351.18±16.69 mg/kg (soil with RSA 5%; SWR5), 509.35±21.37 mg/kg (soil with RSA 10%; SWR10), 593.39±17.36 mg/kg (soil with RSA 15%; SWR15)으로 RSA의 혼합비율이 증가할수록 토양 내 T-P 농도가 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 Table 2에 제시된 바와 같이 RSA의 인 (phosphorus)성분이 토양에 일정비율로 혼합되면서 증가되는 경향으로 설명할 수 있다.

RSA 혼합비율에 따른 토양 내 pH 변화를 실험기간동안 살펴보았다 (Fig. 5). RSA를 미혼합한 OS는 실험 초 5.38±0.04에서 실험 22일차 6.28±0.07로 증가한 반면 RSA를 혼합한 SWR1은 6.70±0.04에서 6.81±0.01로 SWR5는 7.97±0.07에서 실험 22일차 8.07±0.13으로 미미하게 증가하는 경향을 나타냈다. SWR10과 SWR15는 각 8.63±0.06 (SWR10), 9.24±0.23 (SWR15)에서 실험 22일차 8.51±0.13 (SWR10), 8.83±0.01 (SWR15)로 미미하게 감소하는 경향을 보였다. RSA는 고온의 열분해에 의한 부산물로 OH⁻이온을 다량 함유하고 있어 혼합비율이 높을수록 토양의 pH는 높았지만 SWR10과 SWR15의 토양 pH가 미미하게 감소하는 경향은 토양 내 유기물, 알루미늄, 치환성 양이온 등과 같은 토양원충인자들에 의해 수소 이온농도가 조절되는 것으로 판단된다 (Lee et al., 2000). 일반적으로 바이오매스 탄화물을 토양에 적용할 경우 토양의 pH가 증가하게 되는데 이러한 효과는 토양 개량제로

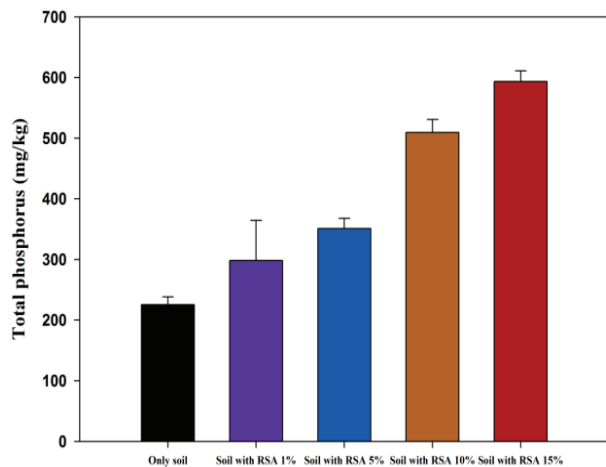


Fig. 4 Total phosphorus of soil with only soil and different mixed RSA

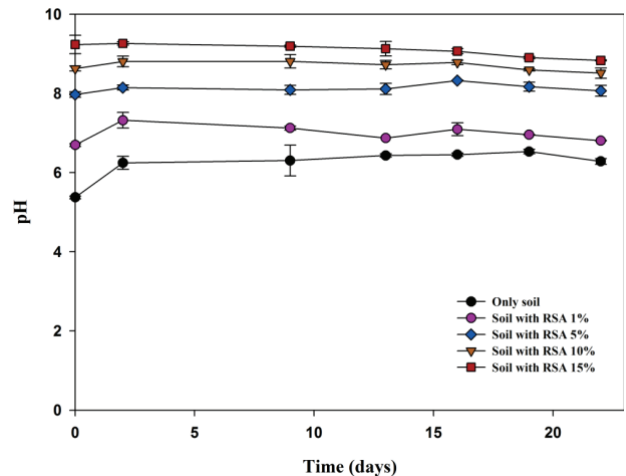


Fig. 5 Change the pH of soil with only soil and different mixed RSA

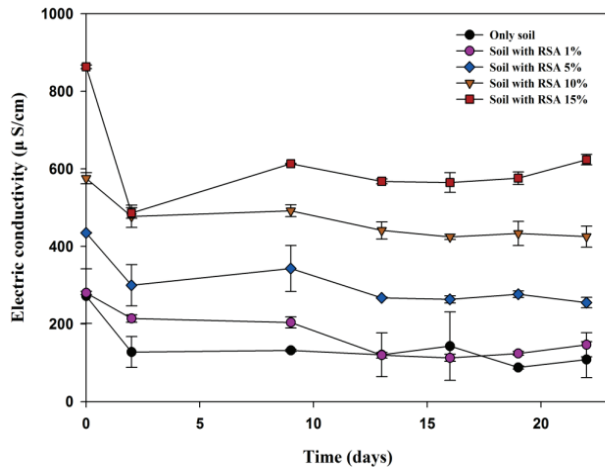


Fig. 6 Change the EC of soil with only soil and different mixed RSA

쓰이는 calcite의 33%에 해당하는 능력을 가지는 것으로 보고 되고 있다 (van Zwieten et al., 2010).

EC의 경우 회분의 혼합비율인 0%에서 15%로 증가할수록 EC의 초기 값이 271.90±70.29 µS/cm (OS), 280.20±4.24 µS/cm (SWR1), 435.15±0.78 µS/cm (SWR5), 575.75±14.21 µS/cm (SWR10), 862.95±4.45 µS/cm (SWR15) 높아졌다. 이는 회분 내 다양한 이온들이 수중에 용해되면서 이온전도도를 높이는 것으로 사료된다. 반면 실험 22일차에는 108.35±46.32 µS/cm (OS), 146.40±30.97 µS/cm (SWR1), 255.20±13.44 µS/cm (SWR5), 425.35±27.08 µS/cm (SWR10), 623.75±13.51 µS/cm (SWR15)로 낮아지는 경향을 보였다 (Fig. 6).

나. RSA 혼합에 따른 토양 Avail-P와 CEC 변화

RSA 혼합에 따른 토양 내 Avail-P의 변화 추이를 Fig. 7에 제시하였다. RSA 미혼합 토양인 OS의 경우 실험 기간 동안 Avail-P의 농도는 검출 한계치 이하로 가용 가능한 인산은 측정되지 않았다. RSA를 1% 혼합한 SWR의 경우 실험 초기 검출 한계치 이하로 유효인산의 농도는 측정되지 않았지만 실험 13일차 0.17±0.24 mg/kg의 농도가 측정되었고 실험 22일차 1.45±0.53 mg/kg으로 미미하게 증가되는 경향을 보였다. SWR5의 경우도 실험 9일차 4.69±1.50 mg/kg으로 Avail-P의 농도가 측정된 후 실험 22일차 7.71±1.58 mg/kg으로 증가되는 결과를 나타내었다. SWR10과 SWR15의 경우 실험 초기에 각 4.80±2.10 mg/kg과 18.06±1.80 mg/kg의 Avail-P가 측정되었고 실험 22일차에 각 17.10±1.95 mg/kg (SWR10), 31.37±0.38 mg/kg (SWR15)로 증가되는 Avail-P의 농도를 나타내었다. RSA의 혼합 후 Avail-P의 농도가 증가되는 경향을 보이는데 이는 토양에 혼합된 회분의 투입량 외에 pH의 증가와도 관련성이 있는 것으로 판단된다. 선행연구에 따르면 토양의 pH가

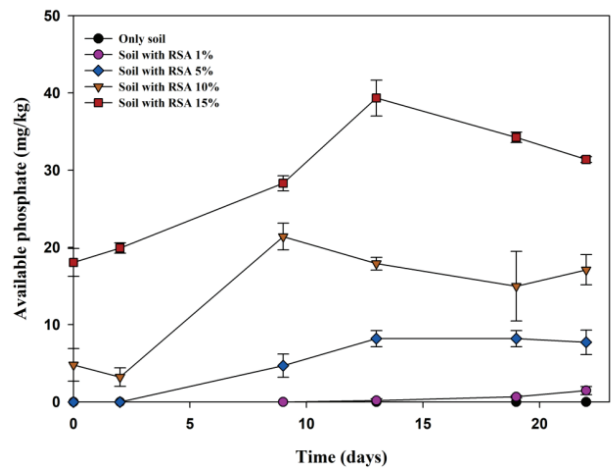


Fig. 7 Available phosphate concentration of the soil with only soil and different mixed RSA

8.0 이상일 경우 유효인산의 증가량이 2~3.5배 증가되는 결과를 나타내었다 (Kim et al., 2013). 이와 더불어 인산 화합물의 가수분해, 음이온의 치환, 황화철의 생성, 산화철의 환원 등의 영향으로 인산 유효화가 증가되는 것으로 설명할 수 있다 (Patrick and Mahapatra, 1968; Ponnampetuma, 1972). 또한 실험 초기 Avail-P의 급격한 증가 후 일정한 상태를 유지하는 결과는 선행연구와 동일한 결과로 판단된다 (Jung et al., 2003). 국내 논 토양의 적정 유효인산 농도는 80~120 mg/kg으로 보고되고 있다 (Korea Rural Economic Institute, 2014). 이에 RSA를 적용하고자 하는 토양은 해당 토양의 특성을 파악하여 적정 비율로 RSA를 토양에 사용한다면 토양의 유효인산 함량 증대에 효과적일 것으로 판단된다.

토양 CEC의 경우 OS는 실험 초기 7.99±0.23 cmol/kg에서 실험 20일차 10.33±0.01 cmol/kg으로 증가하였고, RSA를 1% 혼합한 SWR1은 실험 초기 9.52±0.06 cmol/kg, 에서 10.47±0.17 cmol/kg (실험 20일)로 증가되는 경향을 보인 반면, RSA를 각 5, 10, 15% 혼합한 SWR5, SWR10, SWR15의 경우 실험초기 각 16.95±5.84 cmol/kg, 30.10±0.93 cmol/kg, 41.74±0.23 cmol/kg에서 실험 20일차 13.67±0.28 cmol/kg (SWR5), 20.98±0.04 cmol/kg (SWR10), 27.12±0.78 cmol/kg (SWR15)로 감소되었다 (Fig. 8).

치환성 칼슘 (Ca), 마그네슘 (Mg), 칼륨 (K)의 농도변화도 OS의 경우 실험초기 4.67±0.13 cmol/kg (Ca), 2.19±0.00 cmol/kg (Mg), 0.32±0.08 cmol/kg (K)에서 실험 20일차 4.60±0.08 cmol/kg (Ca), 2.22±0.05 cmol/kg (Mg), 0.30±0.05 cmol/kg (K)으로 실험초기와 실험종료시점의 치환성 양이온의 농도차이는 없는 것으로 판단된다. SWR1의 Ca는 5.60±0.03 cmol/kg에서 5.52±0.15 cmol/kg로 큰 차이가 없었으

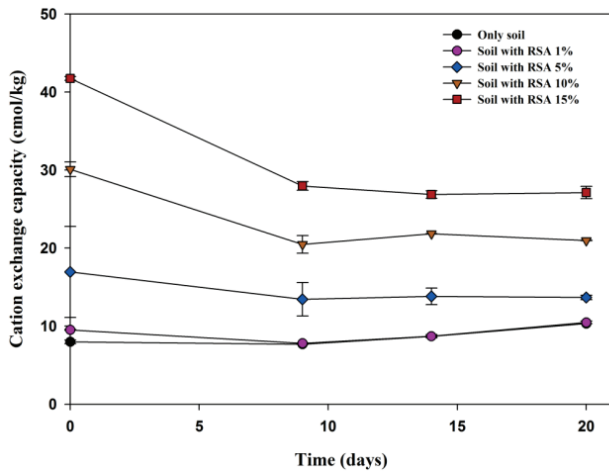


Fig. 8 Cation exchange capacity of the soil with only soil and different mixed RSA

며, Mg 또한 2.38 ± 0.03 cmol/kg에서 2.39 ± 0.01 cmol/kg로 차이가 없었다. 반면 K의 경우 실험초기 1.21 ± 0.02 cmol/kg에서 1.01 ± 0.02 cmol/kg로 미미하게 감소되는 경향을 보였다. SWR5, SWR10, SWR15의 Ca는 실험초기 각 11.37 ± 4.17

cmol/kg, 19.05 ± 0.09 cmol/kg, 24.62 ± 0.28 cmol/kg에서 실험 20일차 9.24 ± 0.36 cmol/kg (SWR5), 12.37 ± 0.31 cmol/kg (SWR10), 14.43 ± 0.13 cmol/kg (SWR15)로 실험초기에 비해 농도가 많이 감소하였고, Mg 농도변화는 SWR5의 경우 3.93 ± 1.23 cmol/kg에서 3.42 ± 0.05 cmol/kg, SWR10은 6.03 ± 0.01 cmol/kg에서 4.57 ± 0.10 cmol/kg로 SWR15는 7.74 ± 0.28 cmol/kg에서 5.85 ± 0.39 cmol/kg로 미미하게 감소되었다. 마지막으로 K 또한 SWR5, SWR10, SWR15의 실험초기 농도는 5.12 ± 1.58 cmol/kg, 10.16 ± 0.90 cmol/kg, 16.16 ± 0.47 cmol/kg에서 실험 20일차에는 4.11 ± 0.12 cmol/kg (SWR5), 8.07 ± 0.26 cmol/kg (SWR10), 12.10 ± 0.56 cmol/kg (SWR15)로 감소되는 경향을 나타내었다 (Table 4).

일반적으로 pH가 낮으면 CEC의 값이 낮게되고, pH가 증가할수록 CEC의 값도 증가되는 것으로 보고된다 (Lehmann, 2007). 선행연구에 따르면 바이오매스 탄화물 제조 온도가 높으면 용해되는 이온의 농도가 높다고 보고되고 있다 (Woo, 2013). 반면, 본 연구에서는 동일한 온도에서 발생된 RSA를 이용하여 혼합비율을 달리하였기 때문에 비율에 따라 치환성 양이온의 농도가 달라진 것으로 판단되며, 또한 RSA는 미세

Table 4 Effective cation concentration of the soil with only soil and different mixed RSA

Time (days)	Classification	cmol/kg			
		Ca	Mg	K	Cation exchange
0	Only soil	4.67 ± 0.13	2.19 ± 0.00	0.32 ± 0.08	7.99 ± 0.23
	Soil with RSA 1%	5.60 ± 0.03	2.38 ± 0.03	1.21 ± 0.02	9.52 ± 0.06
	Soil with RSA 5%	11.37 ± 4.17	3.93 ± 1.23	5.12 ± 1.58	16.95 ± 5.84
	Soil with RSA 10%	19.05 ± 0.09	6.03 ± 0.01	10.16 ± 0.90	30.10 ± 0.93
	Soil with RSA 15%	24.62 ± 0.28	7.74 ± 0.28	16.16 ± 0.47	41.74 ± 0.23
9	Only soil	4.49 ± 0.01	2.21 ± 0.00	0.43 ± 0.04	7.68 ± 0.03
	Soil with RSA 1%	5.36 ± 0.15	2.41 ± 0.04	1.12 ± 0.08	7.79 ± 0.06
	Soil with RSA 5%	8.73 ± 1.12	3.49 ± 0.72	4.29 ± 0.89	13.44 ± 2.14
	Soil with RSA 10%	11.92 ± 1.38	3.99 ± 0.33	7.96 ± 0.25	20.49 ± 1.13
	Soil with RSA 15%	14.87 ± 0.27	4.84 ± 0.12	12.39 ± 0.23	27.97 ± 0.55
14	Only soil	4.51 ± 0.06	2.19 ± 0.06	0.30 ± 0.03	8.69 ± 0.09
	Soil with RSA 1%	5.42 ± 0.20	2.38 ± 0.13	1.09 ± 0.00	8.70 ± 0.22
	Soil with RSA 5%	9.11 ± 0.83	3.37 ± 0.04	4.32 ± 0.22	13.81 ± 1.06
	Soil with RSA 10%	12.98 ± 0.45	4.19 ± 0.09	8.26 ± 0.50	21.83 ± 0.03
	Soil with RSA 15%	14.73 ± 0.36	4.63 ± 0.01	11.55 ± 0.77	26.86 ± 0.48
20	Only soil	4.60 ± 0.08	2.22 ± 0.05	0.30 ± 0.05	10.33 ± 0.01
	Soil with RSA 1%	5.52 ± 0.15	2.39 ± 0.01	1.01 ± 0.02	10.47 ± 0.17
	Soil with RSA 5%	9.24 ± 0.36	3.42 ± 0.05	4.11 ± 0.12	13.67 ± 0.27
	Soil with RSA 10%	12.37 ± 0.31	4.57 ± 0.10	8.07 ± 0.26	20.97 ± 0.04
	Soil with RSA 15%	14.43 ± 0.13	5.85 ± 0.39	12.10 ± 0.56	27.12 ± 0.78
Optimum range in paddy fields		5.00~6.00	1.50~2.00	0.20~0.30	

한 입자를 형성하고 있는데, 이는 토양 내에서 다양한 토양 입자와 결합이 가능하여 시간이 지날수록 치환성 양이온의 용출이 안정화되는 경향으로 사료된다. 본 연구결과를 토대로 RSA의 토양 적용은 Avail-P의 공급에 용이할 수 있을 것으로 판단된다. 하지만 치환성 양이온의 경우 RSA를 적용하는데 있어 Ca, Mg, K의 논 토양 권장 허용치 (Korea Rural Economic Institute, 2014)를 초과할 수 있기 때문에 적절한 관리와 효율적 활용방안에 대한 연구가 모색되어야 할 것이다.

IV. 결 론

본 연구에서는 농업부산물인 RSA의 물리 화학적 특성을 분석하였고, 토양적용 비율에 따른 토양 pH, EC, T-P, Avail-P, CEC 특성을 살펴보았다. RSA의 화학적 분석결과 C의 비율이 95.74%로 가장 높았고, Si > Al > P > Mg > K > Ca 순으로 나타났다. RSA는 높은 pH를 나타냈고, 2,322.38±10.35 mg/kg의 T-P농도가 측정되었다. RSA의 비표면적은 123.50 m²/g으로 바이오차 (biochar)에 비해 매우 낮게 나타났다. 광물학적 특성을 분석한 결과 RSA는 C 및 Si 계열의 결정형 물질로 판단된다. RSA의 중금속 용출 실험 결과 기준치 이하의 용출도를 나타내어 중금속 용출에 따른 위해성은 매우 낮은 것으로 판단된다. RSA의 토양 적용 비율이 증가함에 따라 T-P, pH, EC가 일정하게 증가하는 경향을 보였고, Avail-P와 CEC의 경우 RSA를 1% 처리했을 때 농도변화가 미미하였지만 5%이상 처리한 경우 Avail-P의 농도가 증가되는 경향을 나타냈다. 반면, 치환성 양이온의 경우 RSA를 5%이상 처리했을 때 Ca, Mg, K 모두 논 토양 권장 허용치를 초과하는 결과를 나타내었다.

본 연구는 실험실 환경에서 RSA의 토양적용에 따른 토양 내 양분특성 변화만 관찰한 한계를 나타내고 있으며, 토양 내 인과 치환성 양이온에 대한 변화만 관찰하였다. 따라서 향후에는 RSA의 현장적용에 따른 토양 내 다양한 양분의 거동분석과 함께 토양환원에 따른 작물특성 연구 등도 병행되어야 할 것이다. 이와 더불어 RSA의 토양 적용을 위해서는 해당 토양의 정확한 특성파악이 필요하다.

감사의 글

이 논문은 2017년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임 (No. 2017R1A6A3A01007762 & No. 2017R1D1A1B05032956).

REFERENCES

1. ASTM D422, 2005. *Standard test method for particle size analysis of soils*. ASTM Standard 04. 08, ASTM, West Conshohocken, PA, USA, 10-17.
2. Chew, J. J., and V. Doshi, 2011. Recent advance in biomass pretreatment - torrefaction fundamentals and technology. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 15(8): 4212-4222. doi:10.1016/j.rser.2011.09.017.
3. Girgis, B. S., Y. M. Temerk, M. M. Gadelrab, and I. D. Abdullah, 2007. X-ray diffraction patterns of activated carbons prepared under various conditions. *Carbon Science* 8(2): 95-100. doi:10.5714/CL.2007.8.2.095.
4. Hong, S. G., 2015. Estimation of synthesis gas composition by biomass fuel conditions using thermodynamic equilibrium model. *Journal of the Korean Society of Agricultural Engineers* 57(1): 79-87 (in Korean). doi:10.5389/KSAE.2015.57.1.079.
5. Jeffery, S., F. G. A. Verheijen, M. van der Velde, and A. C. Bastos, 2011. A quantitative review of the effects of Biochar application to soils on crop productivity using meta-analysis, agriculture. *Ecosystems and Environment* 144: 175-187. doi:10.1016/j.agee.2011.08.015.
6. Jung, B. G., J. H. Yoon, Y. H. Kim, and S. H. Kim, 2003. Dependence of 0.01 M CaCl₂ soluble phosphorus upon extractable P and P sorptivity in paddy soil. *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer* 36(6): 384-390 (in Korean).
7. Kang, K., S. J. Park, and S. G. Hong, 2016. Stabilization of heavy metal (Ni, Cr) in soil amended with biomass ash. *Journal of the Korean Society of Agricultural Engineers* 58(3): 39-46 (in Korean). doi:10.5389/KSAE.2016.58.3.039.
8. Kang, K., W. H. Shin, S. G. Hong, Y. K. Kim, and S. J. Park, 2017. Applicability of natural zeolite with different cation exchange capacity as In-situ capping materials for adsorbing heavy metals. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers* 39(2): 50-58 (in Korean). doi:10.4491/KSEE.2017.39.2.51.
9. Kim, M. S., H. K. Kwak, Y. H. Kim, S. S. Kang, M. S. Gong, Y. S. Zhang, H. B. Yoon, and C. H. Lee, 2013. Comparison of soil testing methods for plant available phosphate. *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer* 46(3): 153-162 (in Korean). doi:10.7745/KJSSF.2013.46.3.153.
10. Korea Environment Institute, 2018. Estimation of potentiality by environmental and social in agricultural

- reservoir. *KEI FOCUS* 6(4): 1-23 (in Korean).
11. Korea Rural Economic Institute, 2014. *Evaluation of Soil Nutrient Management Policy in Korea*, Korea Rural Economic Institute Research Report - R732 (in Korean).
 12. Lee, I. B., J. H. Lim, and M. S. Yiem, 2000. Determination of sulfur requirement to adjust pH of alkaline soil by buffer curve method. *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer* 33(6): 405-415 (in Korean).
 13. Lee, T. G., B. W. Gu, and S. J. Park, 2016. Assessment on environmental characteristics of organic paddy and conventional paddy by comparing their soil properties and water quality. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers* 38(9): 504-512 (in Korean). doi:10.4491/KSEE.2016.38.9.504.
 14. Lehmann, J., 2007. Bio-energy in the black. *Frontiers in Ecology and the Environment* 5(7): 381-387. doi:10.1890/1540-9295(2007)5[381:BITB]2.0.CO;2.
 15. Luo, Y., M. Durenkamp, M. De Nobili, Q. Lin, B. J. Devonshire, and P. C. Brookes, 2013. Microbial biomass growth, following incorporation of biochars produced at 350°C or 700°C, in a silty-clay loam soil of high and low pH. *Soil Biology & Biochemistry* 57: 513-523. doi: 10.1016/j.soilbio.2012.10.033.
 16. Ministry of Environment, 2014. *Waste Leaching Methods*. Ministry of Environment.
 17. Monoj, B., and A. G. Kunjomana, 2012. Study of stacking structure of amorphous carbon by X-ray diffraction technique. *International Journal of Electrochemical Science* 7: 3127-3134.
 18. National Academy of Agricultural Science, 2010. *Method of Soil Chemical Analysis*. Rural Development Administration, Korea (in Korean).
 19. Park, J. S., L. Wang, K. Kang, B. W. Gu, H. J. Kim, S. G. Hong, S. G. Hong, and S. J. Park, 2015. Comparison of soil chemistry and environmental characteristics of organic paddy and conventional paddy before basal Fertilizer application. *Journal of the Korean Society of Agricultural Engineers* 57(6): 47-57 (in Korean). doi:10.5389/KSAE.2015.57.6.047.
 20. Patrick Jr, W. H., and I. C. Mahapatra, 1968. Transformation and availability to rice of nitrogen and phosphorus in waterlogged soils. *Advances in Agronomy* 20: 323-359.
 21. Ponnampereuma, F. N., 1972. Chemistry of waterlogged soils. *Advances in Agronomy* 24: 29-96. doi:10.1016/S0065-2113(08)60860-3.
 22. Tapasvi, D., R. Khalil, Q. Skeriberg, K. Q. Tran, and M. Gronil, 2012. Torrefaction of norwegian birch and spruce: an experimental study using Macro-TGA. *Energy Fuels* 26(8): 5232-5240. doi:10.1021/ef300993q.
 23. USEPA, 1999. *Toxicity Characteristic Leaching Procedure (method 1311)*. United States Environmental Protection Agency.
 24. Van Zwieten, L., S. Kimber, S. Morris, K. Y. Chan, A. Downie, J. Rust, S. Joseph, and A. Cowie, 2010. Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility. *Plant Soil* 327: 235-246.
 25. Woo, S. H., 2013. Biochar for soil carbon sequestration. *Clean Technology* 19(3): 201-2011 (in Korean). doi:10.7464/ksct.2013.19.3.201.