



밭토양에서 저회의 풍화가 온실가스 배출 저감에 미치는 영향

허도영¹, 홍창오^{1,2*}

¹부산대학교 생명자원과학대학 생명환경화학과, ²부산대학교 생명융합연구원

Effect of Weathering of Bottom Ash on Mitigation of Green House Gases Emission from Upland Soil

Do Young Heo¹ and Chang Oh Hong^{1,2*} (¹Department of Life Science and Environmental Biochemistry, College of Natural Resources & Life Science, Pusan National University, Miryang 50463, Korea, ²Life and Industry Convergence Research Institute, Pusan National University, Miryang 50463, Korea)

Received: 25 September 2019/ Revised: 15 October 2019/ Accepted: 26 October 2019

Copyright © 2019 The Korean Society of Environmental Agriculture

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ORCID

Do Young Heo

<https://orcid.org/0000-0002-4552-6626>

Chang Oh Hong

<https://orcid.org/0000-0001-6456-804X>

Abstract

BACKGROUND: Weathering of bottom ash (BA) might induce change of its surface texture and pH and affect physical and chemical properties of soil associated with greenhouse gas emission, when it is applied to the arable soil. This study was conducted to determine effect of weathering of BA in mitigating emission of greenhouse gases from upland soil.

METHODS AND RESULTS: In a field experiment, methane (CH₄), carbon dioxide (CO₂), and nitrous oxide (N₂O) emitted from the soil was periodically monitored using closed chamber. Three month-weathered BA and non-weathered BA were applied to an upland soil at the rates of 0, 200 Mg ha⁻¹. Maize (*Zea mays* L.) was grown from July 1st to Oct 8th in 2018. Both BAs did not affect cumulative CH₄ emission. Cumulative CO₂ emission were 23.1, 19.8, and 18.8 Mg/ha/100days and cumulative N₂O emission were 35.8, 20.9, and 17.7 kg/ha/100days for the control, non-weathered BA, and weathered BA, respectively. Weathering of BA did not decrease emission of greenhouse gases significantly, compared to the weathered BA in this

study. In addition, both BAs did not decrease biomass yields of maize.

CONCLUSION: BA might be a good soil amendment to mitigate emissions of CO₂ and N₂O from arable soil without adverse effect on crop productivity.

Key words: Bottom ash, Carbon dioxide, Methane, Nitrous oxide

서론

석탄화력발전은 국내 발전 에너지원 중 약 39%를 차지하고 있으며 석탄의 연소과정에서 발생하는 석탄회는 연간 약 800만 톤 이상이다. 석탄회의 재활용율은 70% 수준으로 나머지 30%는 방치되거나 매립하고 있어 석탄회의 재활용율을 높이기 위한 방안의 모색이 절실히 필요한 실정이다(Korea Environment Institute, KEI, 2014). 석탄회는 기본적으로 성상에 따라 크게 Fly Ash(비회)와 Bottom Ash(저회)로 구분되는데, 저회는 발전 이후 하부에 포집되는 석탄회이며 총 석탄회 발생량 중 15% 정도에 불과하나 비회 보다 입자들이 크고 시멘트 또는 콘크리트 결합재의 성분으로 적합성이 떨어지는 이유로 국내에서는 재활용율이 낮은 상황이다(KEI, 2014). 또한 2020년경이 되면 석탄회가 연간 1,000만 톤 이상 발생되어 이를 처리하고 매립할 장소와 비용이 필요할 것으로 예측되며, 대부분의 발전소의 석탄회 처리장이 포화 상태에 이를 것으로 예상되며 이를 활용하기 위한 방안들이 필요하다(KEI, 2015).

*Corresponding author: Chang Oh Hong
Phone: +82-55-350-5548; Fax: +82-55-350-5549;
E-mail: soilchem@pusan.ac.kr

일반적으로 저회는 pH 8에 가까운 약알칼리성을 나타내다고 보고되었으며(Wearing et al., 2008), 규산(SiO_2), 산화알루미늄(Al_2O_3), 산화철(Fe_2O_3) 성분이 전체 성분의 90% 이상을 차지한다고 알려져 있다(Kniessa et al., 2007; Kim et al., 2012). 또한 저회와 같은 석탄 부산물들은 탄소 가스가 외부로 방출되면서 생성된 공극을 가지고 있어서 높은 공극률과 비표면적을 가지고 있다고 알려져 있다(Lee et al., 2011).

지난 세기에 걸쳐서 메탄, 이산화탄소, 아산화질소와 같은 대기중의 온실가스 농도는 급격하게 증가하였으며 이는 지구 온난화 현상을 일으켜 전 지구적인 대기온도 상승을 야기하였다. 지구온난화지수(global warming potential)는 이산화탄소가 지구 온난화에 미치는 영향을 기준으로 다른 온실가스가 지구온난화에 기여하는 정도를 나타낸 것으로 메탄이 25, 아산화질소가 298으로 보고되었다(IPCC climate change 2014 synthesis report, IPCC, 2014). 대기 중 이산화탄소 농도는 1900년대에 280 ppm 수준에서 현재는 380 ppm 수준으로 상승하였으며 메탄과 아산화질소의 농도는 850, 280 ppb 수준에서 1800 ppb, 330 ppb 수준으로 각각 상승하였다(IPCC, 2014). 1970년부터 2010년까지 인위적 온실가스 배출량 중 이산화탄소는 65%, 메탄과 아산화질소가 각각 16, 6.2%를 차지하고 있으며 이들 3가지 온실가스가 전체의 약 87%의 발생량으로 대부분을 차지하고 있다(IPCC, 2014). 전 지구적 차원에서 메탄과 아산화질소의 배출량 중 농업 부문이 차지하는 비율은 각각 40%와 62%로 큰 부분을 차지하고 있다(Anand, 2013). 따라서 농업부문에서도 온실가스 발생을 저감시키기 위한 노력이 필요하다.

일반적으로 경작지 토양에서의 이산화탄소 발생은 토양 미생물에 의한 토양유기물 분해와 작물의 뿌리나 줄기의 호흡을 통해서 주로 발생하는 것으로 알려져 있다. 메탄은 주로 논토양과 같은 혐기적인 조건에서 methanogen과 같은 미생물들이 수소나 이산화탄소와 같은 물질들을 이용하여 에너지를 얻고 메탄을 생성하게 된다(Yang and Chang, 1998; Liu and Wu, 2004). 토양공극 내 수분함량(water filled pore space, WFPS)은 호기성 미생물들과 혐기성 미생물들의 활성을 알 수 있는 지표가 될 수 있다(Linn and Doran, 1984). 미생물에 의한 반응인 질산화(nitrification)와 탈질화(denitrification)는 WFPS에 크게 영향을 받는데 탈질화 환원효소들은 산소 농도가 증가함에 따라 탈질세균의 효소의 합성과 활성이 저해되며 특히 N_2O 를 N_2 로 환원시키는 N_2O 환원효소(nitrous oxide reductase)는 산소 농도에 가장 민감한 것으로 알려져 있다(Otte et al., 1996; David et al., 2005). 토양에서 배출되는 아산화질소는 주로 질산화와 탈질화 과정의 중간생성물로서 발생한다. 일반적으로 토양에서 발생하는 N_2O 배출량은 토양수분에 영향을 받는 것으로 알려져 있다(Davidson et al., 1993; Dobbie and smith, 1999; Bateman and baggs, 2005; Ruser et al., 2006). Bateman과 Baggs (2005)에 따르면 WFPS이 35~60%인 경우의 아산화질소 배출은 질산화가 주요 기작이고 70% 이상이 되면 탈질화가 주요 기작이라고 보고하였다.

저회와 같은 석탄 연소 부산물을 토양에 투입하였을 때 토양의 물리성 개선, 산성 토양 개량, 양분 보유능을 향상시킴으로써 토양의 개량효과를 기대 할 수 있는 것으로 보고되었다(Amonette et al., 2003; Jala and Goyal, 2006; Palumbo et al., 2007). 토양에 저회를 투입함에 따라 토양 내 수용성 망간, 아연의 함량이 감소하였으며(Kim et al., 2014), 저회가 투입됨에 따라 토양의 pH와 음전하의 증가로 인해서 카드뮴의 흡착이 증가하여 카드뮴 용출성이 감소하는 결과도 보고되었다(Kim et al., 2017). 저회를 이용한 온실가스 저감 연구는 주로 실내조건에서 높은 CO_2 농도를 저회에 주입해 탄소격리(Carbon sequestration)효과에 대해 집중적으로 실시되었으며 실제 현장 조건의 농경지 토양에서 발생하는 온실가스를 저감시키는 연구는 거의 이루어지지 않은 실정이다(Rendek et al., 2006; Baciocchi et al., 2009; Ukwattage et al., 2013).

저회는 석탄이 고온에서 소각 된 후 빠르게 냉각되어 떨어지기 때문에 생성 직후에는 불안정한 상태를 가지고 있으며 저회의 풍화(weathering)는 저회의 물리화학적 특성을 변화시킬 수 있다(Meima et al., 1999). Meima과 Comans (1997)에 따르면 저회는 풍화의 정도에 따라 3가지 단계로 구분할 수 있으며 각 단계마다 다른 pH 특성을 나타내며 이를 구분하면 (1) pH>12의 풍화되지 않은 저회, (2) pH 10-10.5의 생성 후 6주가량 시간이 지난 저회, (3) pH 8-8.5의 생성 후 1.5 년 에서 12 년 사이의 carbonated 된 저회로 구분할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 풍화되지 않은 저회와 생성 후 3달이 지나 풍화가 진행된 저회를 선별하여 (1) 저회의 투입에 따른 농경지 토양으로부터 발생하는 CH_4 , CO_2 , N_2O 발생 저감 효과를 조사하고 (2) 저회의 풍화 유무에 따른 온실가스 저감 효과를 평가하는 것을 목표로 하고 있다.

재료 및 방법

공시토양 및 저회의 특성

본 연구를 수행하기 위해 경남 밀양시 삼랑진읍 청학리에 소재하는 부산대학교 밀양캠퍼스 인근에 위치한 밭토양(35°26'59.9"N, 128°48'29.6"E)을 공시토양으로 선정하였다. 시험포장의 토양은 질곡토(Fine loamy, mixed, mesic family of Anthraquic Hapludalfs, 2-7% slope, well drained)으로 모래, 미사, 점토의 함량이 각각 40.1%, 38.2%, 21.6% 이었다. 시험 토양의 pH는 5.47이었으며 유기물 함량과 총 질소 함량은 각각 16.4, 1.05 g/kg 이었다. 자세한 공시토양의 이화학적 특성은 Table 1에 나타났다.

연구에 사용한 공시재료는 인천 영흥에 위치한 한국남동발전의 화력발전 부산물인 저회(Bottom ash)를 이용하여 만든 저회경량골재를 사용하였다. 사용된 저회의 이화학적 특성은 Table 2에 나타내었다. 저회의 pH는 non-weathered BA가 8.20, weathered BA가 7.24로 풍화가 됨에 따라 pH가 감소하였다. 또한 전기 전도도와 총 탄소함량과 같은 화학

Table 1. Chemical and physical properties of the soil before the test

Item	
pH (1:5, H ₂ O)	5.47
Electrical conductivity (dS/m)	0.35
Organic matter (g/kg)	28.2
Total nitrogen (g/kg)	1.05
Av. P ₂ O ₅ (mg/kg)	215
Bulk density (g/cm ³)	1.26
NH ₄ -N (mg/kg)	5.1
NO ₃ -N (mg/kg)	2.9
Exchangeable cations (cmol _c /kg)	
K	0.72
Ca	9.21
Mg	2.14
Particle size distribution (%)	
Sand	40.1
Silt	38.2
Clay	21.6
Soil texture	Loam

Table 2. Chemical and physical properties of bottom ash used in this study

Item	Bottom ash non-weathered	Bottom ash weathered
pH (1:5, H ₂ O)	8.20	7.24
Electrical conductivity (dS/m)	0.65	0.62
Total C (g/kg)	3.10	2.00
Total N (g/kg)	ND*	ND*
Total P (g/kg)	103	92.0
N (mg/kg)	4.90	3.00
Mg (mg/kg)	13.5	6.80
Na (mg/kg)	5.70	4.50
Ca (mg/kg)	58.6	44.0
Surface area (m ² /g)	0.10	0.11
Porosity (cm ³ /cm ³)	0.55	0.60

ND*: not detected.

적인 특성들은 weathered BA가 non-weathered BA에 비해서 감소하는 결과를 나타냈다. 하지만 표면적과 공극률은 풍화가 진행됨에 따라 다소 상승하는 것으로 나타났다.

시험포장 및 재배관리

밭토양에서 저회의 투입에 따른 온실가스 발생량과 토양 특성 및 작물수량에 미치는 영향을 조사하기 위하여 2018년 7월 1일에 옥수수(*Zea mays* L.) 모종을 75 x 30 cm 간격

으로 정식하여 10월 8일에 수확하였다.

저회는 제조 후 시간경과에 따른 온실가스 배출 저감 효과를 보기 위하여 제조 직후의 저회(non-weathered BA)와 세 달의 시간이 경과한 저회(weathered BA) 두가지 종류를 각각 0, 200 Mg/ha를 투입하였다. 모든 처리구에 N-P₂O₅-K₂O (93-35-74 kg/ha)를 기비로 7월 1일에 시비하였으며 추비로 질소 93 kg/ha를 8월 1일에 시비하였다. 각 처리구(각각 3 x 4 m)는 난괴법(Randomized complete block desing)에 따라 4반복 하여 배치하였다.

온실가스 시료채취 및 분석

밭토양에서 발생하는 CO₂, CH₄, N₂O를 측정하기 위해서 closed chamber 법(Conen and Smith, 1998)을 사용하였다. 챔버는 각 처리구 두둑 정 중앙에 지름이 0.18 m 높이가 0.23 m인 챔버를 1 개 설치하였으며 1 주 간격으로 온실가스시료를 채취하였다. 재배기간 동안에는 챔버 안에 식물체가 자라지 않게 하였다. 챔버 설치 후 2 주 안정기를 가진 후 매주 1 회 간격으로 채취를 하였으며 질소비료 시비와 집중강우 후에는 주 2 회씩 시료를 채취하였다. 가스시료 채취는 10:00~12:00시 사이에 진행하였으며, 가스 채취 시간은 0, 20, 40분으로 하였으며(Chadwick et al., 2014) 가스 채취 시작 전, 후에 대기 중 가스도 채취하였으며 각 처리구의 챔버 내 온도 및 토양 온도와 수분을 센서(5TE Water Content, Temperature, and Electrical Conductivity, Decagon, USA)를 이용하여서 3 시간 간격으로 측정하였다. 실험 기간 동안의 일 평균 온도, 일 강수량 등의 기상자료는 기상청 지역별상세관측자료(AWS, Automatic Weather Station)를 참고하였으며, 실험장소와 가장 가까운 경상남도 밀양시 점필재로 5에 위치한 관측소에서 측정한 자료를 이용하였다(위도: 35°29N 경도: 128°44E, 시험포장에서 이격거리: 7.48 km). 가스 시료 채취 후 CO₂, N₂O, CH₄ 농도 분석은 가스크로마토그래피-질량분석계(GC-MS QP2020, Shimadzu, Japan)를 이용하였다. 온실가스의 flux 계산은 아래의 식을 이용하였다.

$$F \text{ (g/ha/day)} = \rho \times (V/A) \times (\Delta c / \Delta t) \times (273/T)$$

F는 단위 시간당 단위면적에서 발생하는 온실가스의 배출량, ρ는 각각의 온실가스의 가스밀도로써 273 K와 1 atm 조건하에서 CO₂는 1.977 mg/cm³, N₂O는 1.967 mg/cm³, CH₄는 0.714 mg/cm³, V는 챔버 내 공기체적 (m³), A는 챔버 바닥면적 (m²), Δc/Δt 챔버 내 가스농도의 평균 증가속도 (mg/m/hr), T는 챔버 내 평균기온 (K)을 의미한다.

산정된 온실가스 flux를 이용하여서 옥수수 재배기간동안 배출된 누적 발생량을 아래의 식을 이용하여서 산정하였다.

$$\text{누적 발생량} = \sum_{i=1}^n (R_i \times D_i)$$

R_i는 i 번째 시료채취 시기에 온실가스 flux (g/ha/day),

D_i 는 i 번째 시료채취 시기에 시료 채취 간격(day)을 의미한다.

토양 공극 내 수분함량(Water Filled Pore Space, WFPS)은 채취한 토양의 용적밀도(Bulk density)와 설치된 수분센서를 이용하여 산정한 부피수분 함량을 이용하여 산정하였다.

$$\text{WFPS \%} = [\text{부피수분 함량 \%} / \text{공극률 \%}] \times 100$$

$$\text{공극률 \%} = [1 - (\text{Bulk density} / 2.65)] \times 100$$

토양 및 식물체 분석

토성은 비중계법으로 분석하여 미국농무성법 분류기준으로 분류하였다. 저회 투입에 따른 토양화학성 변화를 알아보기 위해 시험 전 토양과 옥수수 수확 후 토양을 Auger (지름 4 cm)를 이용하여 채취하여 분석에 이용하였다. pH 및 전기전도도(Electrical conductivity, EC)는 토양을 증류수와 1:5로 하여 30분간 교반하여 pH meter (Orion Star A215, Thermo Scientific Orion, USA)와 EC meter (Orion Star A215, Thermo Scientific Orion, USA)로 측정하였고, 유기물 함량은 Walkley and Black 법을, 총 질소 함량은 Kjeldahl 법을, 유효인산의 함량은 Lancaster 법을 이용하여 분석하였다. 토양 내 무기태 질소 분석은 토양 건조시료 5 g에 25 mL의 2 M KCl을 넣고 30분 동안 진탕한 후 Whatman No. 2로 여과하여 침출액을 각각의 실험에 이용하였다. 암모늄태 질소(NH_4^+)는 Indophenol-Blue 비색법(Searle, 1984)으로 측정하였으며 질산태 질소(NO_3^-)는 brucine 법(Wolf, 1944)으로 측정하였다.

저회의 pH와 EC는 토양분석 시 사용한 장비를 동일하게 이용하여 측정하였고, 총인산의 함량은 Vanadate 법을 이용하여 분석하였다. 치환성 양이온 K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ 는 1 M $\text{NH}_4\text{-acetate}$ (pH 7.0)로 침출한 후 AAS (Atomic Absorption Spectroscopy, AA-7000, Shimadzu, Japan)로 측정하였다. 저회의 표면적은 비표면적 분석기(MicroPore Physisorption Analyzer, ASAP-2020M, Micromeritics, USA)를 이용하여서 측정하였다.

수확 후 옥수수의 이삭부분을 분리하여 드라이 오븐을 이용하여 70°C에서 72시간 동안 건조 후 건물중을 측정하였다.

통계분석

저회투입에 따른 토양 화학성, 온실가스 및 작물 생산량의 변화에 미치는 영향을 Statistix 통계프로그램(버전 9.0)을 이용하여 통계처리 하였다. 처리간의 차이를 비교하기 위하여 ANOVA 검증을 실시하였으며 F-test 결과 값이 $p < 0.05$ 의 범위에서 유의한 경우에만 최소유의차검정(Least Significant Difference)을 실시하였다.

결과 및 고찰

기상환경 및 토양수분함량

작물 재배 중 대기온도 및 강우량은 Fig. 1과 같다. 대기

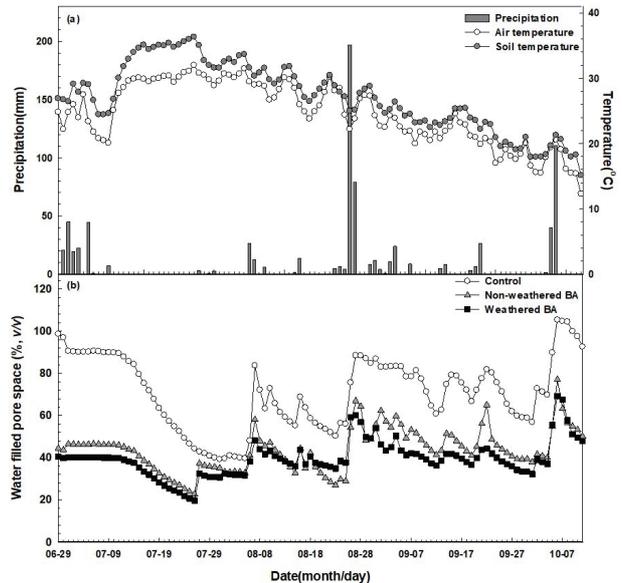


Fig. 1. Daily air and soil temperatures and precipitation (a) and daily water filled pore space at different treatments during growing season of maize (b).

온도와 토양온도는 유사한 경향을 나타내었으며 시험 시작 후 점차 상승하여 7월 27일에 최고 대기온도 33°C를 보인 후 점차 기온이 하강하였으며 수확일인 10월 8일에는 15.5°C로 나타났다. 재배 중 평균 일별 대기온도는 25.4°C였다. 재배기간 중 누적 강수량은 788.3 mm 이었으며, 2018년 전체 강수량이 1,337 mm으로 재배기간에 집중된 것으로 나타났다. 6월 30일부터 7일간 비가 연속적으로 내렸으며 8월 24일과 25일에 걸쳐서 약 270 mm의 많은 비가 내렸으며 또한 10월 5일과 6일에 약 150 mm의 비가 내렸다. 작물 재배기간 중 WFPS는 강우량이 집중된 시기와 동일한 시기에 크게 상승하였다. 무처리구와 저회 처리구의 WFPS의 차이는 다공성의 특성을 가진 저회가 투입됨으로써 토양의 용적밀도가 낮아지게 되고 이로 인해서 WFPS 역시 감소한 것으로 판단된다. Weathered BA 처리구의 WFPS는 non-weathered 처리구에 비해 다소 낮은 결과를 나타내었는데 이는 풍화로 인해 표면적과 공극률이 다소 상승한 weathered BA의 물리적인 특성 때문인 것으로 판단된다(Table 2).

CH₄와 CO₂ 배출특성

작물 재배기간 중 CH₄ 일일 배출량은 WFPS의 변화에 따라 유사한 양상을 나타내었고 CO₂ 일일 배출량은 대기온도와 유사한 양상을 나타내었다(Figs. 1, 2). 이는 토양에서 발생하는 CH₄는 주로 혐기적인 조건에서 주로 생성이 되기 때문이며 CO₂는 유기물이 분해될 때 미생물의 대사활동으로 주로 생성되기 때문인 것으로 판단된다(David et al., 1998). 또한 유기물은 온도가 낮고 혐기적인 환경에서는 느리게 분해되기 때문에 CO₂ 배출양상은 토양의 수분조건을 나타내는 WFPS와 반대되는 경향을 나타낸 것으로 판단된다. 토양의 WFPS가 높았던 6월 29일과 8월 29일에 CH₄ flux 값은 상

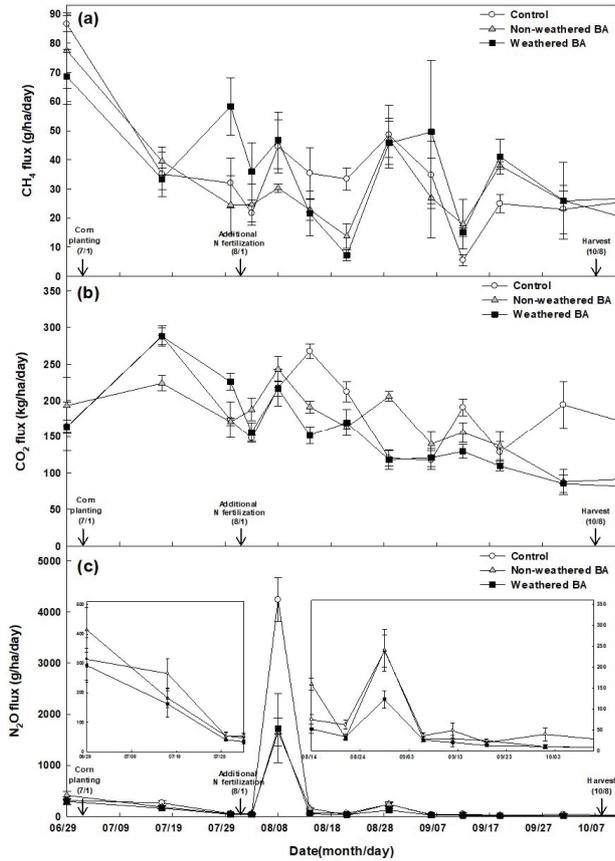


Fig. 2. CH₄ (a), CO₂ (b), and N₂O (c) gas fluxes monitored during growing season of maize.

승하였으나 CO₂ flux는 반대로 감소하는 모습을 나타내었으며 WFPS가 낮았던 7월 17일과 9월 12일에는 CH₄ flux는 감소하는 것에 비해 CO₂ flux는 상대적으로 증가하는 모습을 보였다. CO₂ flux는 7월 16일 이후 대기온도가 감소함에 따라 전체적인 배출량 또한 감소하는 추세를 보이는데 이는 대기 온도가 하강하면서 토양 내의 유기물 분해 또한 감소하여 CO₂ 발생이 감소하는 것으로 판단된다. 저회를 투입함에 따른 누적 메탄 발생량은 무처리구, non-weathered BA 그리고 weathered BA 순으로 각각 4.34, 4.13 그리고 4.19 kg/ha/100days로 나타났으며 누적 CO₂ 배출량은 각각 23.09, 19.75 그리고 18.75 Mg/ha/100days로 나타났다 (Fig. 3). 저회를 투입함에 따라 CO₂ 누적 배출량은 무처리에 비해서 유의하게 감소하였으나 CH₄의 경우 처리구의 포장이 호기적인 밭토양의 특성상, CH₄의 배출량이 높지 않아서 저회의 투입으로 인해 통계적 유의차를 나타낼 정도의 효과는 나타나지 않았다. 저회의 투입으로 인해 토양의 통기성이 증가하고 무처리구에 비해서 호기적인 조건이 형성되어서 CH₄ 발생량이 저감된 것으로 판단된다. 높은 온도에서 생성된 저회는 생물학적 분해에 크게 영향을 받지 않는 난분해성 물질이기 때문에 직접적인 CO₂ 배출원이 되지 않은 것으로 판단된다. Nele 등(2014)은 다공성 재료를 토양에 투입하여 기존의 토양 무기화가 저해되어 CO₂ 발생이 감소하는 결과를 보

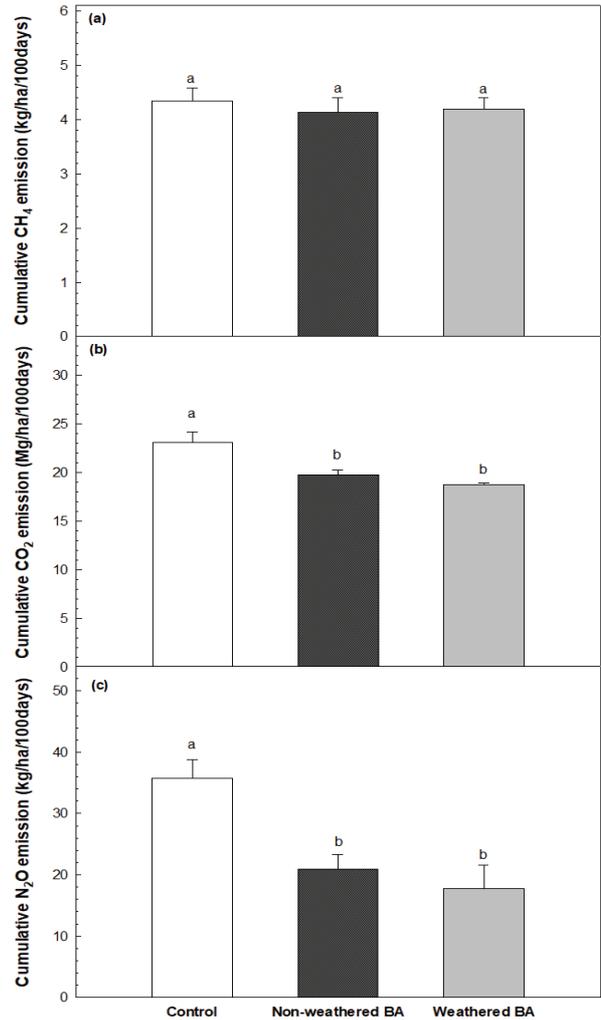


Fig. 3. Cumulative CH₄ (a), CO₂ (b), and N₂O (c) emission during growing season of maize.

고하였다. Park 등(2012)은 혐기적인 토양 조건에서 저회의 투입이 CO₂ 발생속도와 누적 CO₂ 발생량을 저감시킨다고 보고하였다. Weathered BA 처리구는 non-weathered BA 처리구에 비해서 누적 CH₄ 배출량은 증가하였으나 누적 CO₂ 배출량은 감소하였다. 하지만 풍화에 따른 CH₄와 CO₂ 누적 배출량의 통계적인 유의차는 없었다.

N₂O 배출특성

무기질 질소비료의 시비는 토양 내 다량의 무기질 질소를 공급함으로써 많은 양의 N₂O 배출의 원인이 된다(Kim et al., 2018). 추비를 주고 난 후 비가 내려 토양 내 WFPS가 무처리구, non-weathered BA 그리고 weathered BA 순으로 각각 83, 58, 48%으로 높아진 8월 8일에 가장 높은 N₂O flux 수치를 나타냈다(Figs. 1, 2). 또한 8월 24일과 25일에 걸쳐서 약 270 mm의 많은 비가 내린 직후인 8월 29일에도 N₂O flux가 상승하는 모습을 나타내었으며 이때 WFPS는 무처리구, non-weathered BA 그리고 weathered BA 순으로 각각 88, 67, 60%으로 높은 수치를 나타내었다. 이는 추가적

인 질소원을 투입하지 않았음에도 강우로 인해서 N_2O flux가 상승했던 다른 연구들과 일치하였다(Dobbie and Smith, 2003; Kim et al., 2019).

누적 N_2O 발생량은 각각 무처리구에서 35.8 kg/ha/100days 이었고, non-weathered BA 처리구에서 20.9 kg/ha/100days 이었으며 weathered BA 처리구에서 17.7 kg/ha/100days 이었다. 저회를 투입한 처리구에서 무처리구보다 누적 N_2O 발생량이 유의하게 낮았다. Weathered BA 처리구와 Non-weathered BA 처리구간 누적 N_2O 배출량의 통계적 유의차는 없었으나 평균 수치는 weathered BA 처리구가 non-weathered BA 처리구보다 낮은 것으로 나타났다. Weathered BA 처리구의 누적 N_2O 배출량이 non-weathered BA 처리구보다 적은 이유는 공극률이 더 높은 weathered BA의 물리적인 특성으로 인한 토양 용적밀도의 차이 때문인 것으로 판단된다(Table 2). 재배기간 중 평균 WFPS는 무처리구가 71.5%, non-weathered BA 41.3%, Weathered BA 37.2%로 저회를 투입함에 따라 토양 WFPS가 크게 감소하였다(Fig. 1). BA 처리구간의 WFPS 차이는 풍화로 인한 저회의 물리적인 특성변화 때문인 것으로 판단된다. Non-weathered BA에 비해서 표면적과 공극률이 높아진 weathered BA는 토양에 투입되어서 용적밀도를 더욱 감소시켰고 결과적으로 토양 WFPS 역시 감소시키는 결과를 나타냈다.

토양의 화학적 특성 및 작물생산량 변화

작물 수확 후 토양의 pH는 저회를 투입함에 따라 무처리구에 비해서 증가하였다(Table 3). Non-weathered BA 처리구의 토양 pH가 Weathered BA 처리구에 비해 pH 증가폭이 더 크게 나타났는데 이는 저회가 풍화되면서 감소된 pH가 원인인 것으로 판단된다(Table 2). Seniunaite과 Vasarevicus (2017)의 연구에서 저회는 생성 후 약 3개월 후에 pH가 12.15에서 7.75로 감소한다고 보고하였다. 그 이유는 저회내부의 칼슘과 알루미늄의 수화 황산염(ettringite)이 형성되어 수소이온이 다량 발생하게 되고 결과적으로 pH가 하강한 후 안정화된다고 보고하였다(Bayuseno and Schmahl, 2010).

저회의 투입은 토양의 전기전도도(EC)를 상승시켰으나 풍화 정도에 관계없이 통계적으로 유의한 차이는 없었다(Table 3). 이러한 결과는 non-weathered BA와 weathered BA의 전기전도도가 각각 0.65와 0.62로 상대적으로 낮은 수준이기 때문인 것으로 판단된다(Table 2). 수확 후 토양 용적밀도

는 무처리구, non-weathered BA 그리고 weathered BA 순으로 1.24, 1.09 그리고 1.07으로 나타났으며 이는 다공성의 제재인 저회가 투입 됨으로써 토양의 용적밀도가 감소한 것으로 판단된다. Wearing 등(2008)은 이와 비슷하게 토양에 저회가 투입되어서 토양의 수분 보유력과 통기성과 같은 물리적인 특성이 개선되었다고 보고 하였다.

저회의 투입은 수확 후 토양의 유기물 함량을 다소 감소시켰으나 통계적으로 유의한 차이는 없었다(Table 3). 이는 탄소 함량이 낮은 저회가 상당히 많은 양이 투입됨에 따른 희석 효과에 의한 것으로 판단된다. Non-weathered BA를 투입한 토양에서 유기물 함량의 감소가 Weathered BA 처리구보다 적었던 이유는 총 탄소 함량이 Non-weathered BA가 Weathered BA에 비해 다소 높았기 때문인 것으로 판단된다(Table 2). 풍화가 된 저회와 되지 않은 저회의 비교시험에 따르면 풍화에 따른 저회의 pH가 감소함에 따라 무기태 탄소(inorganic carbon)와 유기태 탄소(organic carbon) 모두 용탈되는 양이 증가한다고 보고하였다(Rendek et al., 2005).

저회의 투입에 따라 토양 내 유효인산의 함량은 감소되었다(Table 3). 저회의 투입에 따른 토양 내 유효인산 함량의 감소는 다른 연구에서도 보고가 되었는데 Park 등(2012)은 저회의 투입에 의하여 토양 중 미생물의 증가로 인해 미생물 체내로 동화된 것으로 보고하였고 Kim 등(2014)은 많은 양의 저회 투입에 따른 희석효과인 것으로 보고하였다. Non-weathered BA를 투입한 토양에서 유효인산 함량은 75 mg/kg으로 Weathered BA 처리구의 62 mg/kg보다 높은 것으로 나타났다. 이는 총 인산의 함량이 Non-weathered BA가 Weathered BA에 비해 다소 높았기 때문인 것으로 판단된다(Table 2).

저회의 투입은 수확 후 토양 내 무기태 질소의 함량을 다소 증가시켰으나 NH_4^+ 의 함량은 유의한 차이를 나타내지 못하였고 NO_3^- 함량은 Weathered BA 처리구에서 유의한 증가를 나타내었다(Table 3). 이와 같은 결과는 저회 투입에 의한 재배기간 내의 WFPS의 감소로 판단된다. 재배기간 평균 WFPS가 71.5%인 무처리구에서는 탈질화로 인해서 기질인 NO_3^- 가 많이 소비되었고 평균 WFPS가 각각 41.3%, 37.2%인 non-weathered BA, weathered BA 처리구에서는 질산화로 인해서 NH_4^+ 형태의 무기태 질소가 NO_3^- 형태로 많이 전환된 것으로 판단된다(Fig. 1). 하지만 NH_4^+ 함량이 감소하지 않았던 이유는 저회의 투입으로 인한 NH_4^+ 의 용탈이 감소했기 때문인 것으로 판단된다. Lee 등(2010)은 저회의 투

Table 3. Chemical and physical properties of soil at harvest time

	pH (1:5, H_2O)	EC (dS/M)	B.D (g/cm ³)	O.M (g/kg)	T-N (g/kg)	Av.P ₂ O ₅ (mg/kg)	NH ₄ (mg/kg)	NO ₃ (mg/kg)
Control	5.44 ^b	0.65 ^a	1.24 ^a	30.7 ^a	1.03 ^a	92 ^a	7.1 ^a	6.3 ^b
Bottom ash non-weathered	5.68 ^a	0.79 ^a	1.09 ^b	27.7 ^a	0.99 ^a	75 ^{ab}	7.2 ^a	7.8 ^{ab}
Bottom ash weathered	5.60 ^a	0.88 ^a	1.07 ^b	24.6 ^a	0.92 ^a	62 ^b	7.5 ^a	9.6 ^a

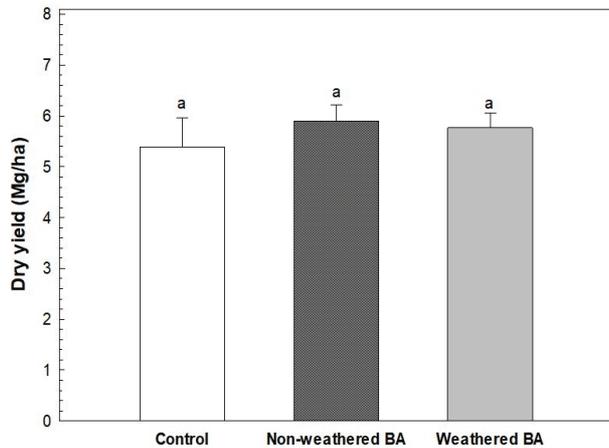


Fig. 4. Grain yield of maize at different treatments.

입으로 인해 상승한 토양 pH로 인해서 NH_4^+ 이 토양에 흡착되는 시간과 양이 증가하여 용탈되어 빠져나가는 양이 적은 것으로 보고하였다.

저회와 같은 석탄부산물들을 농경지 토양에 투입하였을 우려되는 부분 중 하나는 부산물들에 포함된 중금속과 같은 유해물질에 의한 생산성 저해이다(Amonette et al., 2003; Jala and Goyal 2006). Kim 등(2014)은 저회 내 망간과 아연의 함량이 각각 20.1과 6.2 mg/kg 으로 분석하였으며 저회를 토양에 투입하였을 때 토양 내 수용성 망간과 아연의 함량이 유의하게 감소하였다고 보고하였다. 또한 Kim 등(2016)은 저회를 투입한 토양에서 상추의 카드뮴 흡수량 저감 효과를 조사하였는데 가지적인 독성현상은 관찰되지 않았으며 저회 투입량이 증가할수록 상추 내 카드뮴의 농도는 감소하였다고 보고하였다. 본 연구에서 옥수수 이삭 수량은 무처리구가 5.4 Mg/ha, Non-Weathered BA 5.9 Mg/ha, Weathered BA 5.8 Mg/ha으로 저회를 투입함에 따라 다소 상승하였으며 작물에 가지적으로 드러나는 이상증상은 발견되지 않았다(Fig. 4). 이상의 결과를 바탕으로 볼 때, 저회의 투입은 옥수수 수량에 어떠한 부정적인 영향을 미치지 않으면서 토양의 물리적 특성과 pH 및 무기태 질소와 같은 화학적인 특성을 개선시키는 것으로 판단된다.

결론

옥수수 재배기간 동안 누적 CO_2 와 N_2O 의 배출량은 무처리구에 비해 Non-Weathered BA 와 Weathered BA의 투입에 의해 저감되는 것으로 나타났다. 하지만 저회의 풍화에 따른 온실가스 저감효과는 유의한 차이를 나타내지 않았다. 저회는 토양에 투입되어 작물생산성에 악영향을 끼치지 않으면서 토양 통기성을 증대시키고 pH 상승과 무기태 질소 함량을 높이는 토양개량 효과를 나타내었다. 따라서 저회를 이용한다면 농경지 토양에서 발생하는 온실가스를 줄이는 전략으로 사용 할 수 있을 것이며 다른 다공성 물질과는 다르게 온실가스 저감에 대한 연구가 많이 이루어지지 않은 만큼 저

회를 이용한 온실가스 저감을 위해 추가적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

Note

The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgement

This study was carried out with the support of "Research Program for Agricultural Science & Technology Development (Project No. PJ01185504)", National Academy of Agricultural Science, Rural Development Administration, Republic of Korea.

References

- Amonette, J. E., Kim, J. B., Russell, C. K., Palumbo, A. V., & Daniels, W. L. (2003). Enhancement of soil carbon sequestration by amendment with fly ash. *International Ash Utilization Symposium, Center for Applied Energy Research, University of Kentucky*, 1-11.
- Anand, S. V. (2013). *Global environmental issues. Open Access Scientific Reports*, 2(2), 1-9.
- Baclocchi, R., Costa, G., Lategano, E., Marini, C., Polettini, A., Pomi, R., Postorino, P., & Rocca, S. (2010). Accelerated carbonation of different size fractions of bottom ash from RDF incineration. *Waste Management*, 30(7), 1310-1317.
- Baral, K. R., Arthur, E., Olsen, J. E., & Petersen, S. O. (2016). Predicting nitrous oxide emissions from manure properties and soil moisture: an incubation experiment. *Soil Biology Biochemistry*, 97, 112-120.
- Bateman, E. J., & Baggs, E. M. (2005). Contributions of nitrification and denitrification to N_2O emissions from soils at different water-filled pore space. *Biology and Fertility of Soils*, 41(6), 379-388.
- Bayuseno, A. P., & Schmah, W. W. (2010). Understanding the chemical and mineralogical properties of the inorganic portion of MSWI bottom ash. *Waste Management*, 30(8-9), 1509-1520.
- Boone, D. R., Whitman, W. B., & Rouvire, P. (1993). *Methanogenesis*. pp. 35-80. Springer, USA.
- Case, S. D. C., McNamara, N. P., Reay, D. S., & Whitaker, J. (2012). The effect of biochar addition on N_2O and CO_2 emissions from a sandy loam soil - The role of soil aeration. *Soil Biology and Biochemistry*, 51, 125-134.
- Chadwick, D. R., Cardenas, L., Misselbrook, T. H., Smith,

- K. A., Rees, R. M., Watson, C. J., McGepigi, K. L., Williams, J. R., Cloy, J. M., Thorman, R. E., & Dhanoa, M. S. (2014). Optimizing chamber methods for measuring nitrous oxide emissions from plot-based agricultural experiments. *European Journal of Soil Science*, 65(2), 295-307.
- David, M. S., Jeffry, J. F., Peter, G. H., & David, A. Z. (1998). *Principles and applications of soil microbiology* pp. 498-515, second ed., Pearson Education, USA.
- Davidson, E. A. (1993). *Soil water content and the ratio of nitrous oxide to nitric oxide emitted from soil*. In *Biogeochemistry of Global Change*, pp. 369-386, Springer, Boston, MA.
- Dobbie, K. E., & Smith, K. A. (2003). Nitrous oxide emission factors for agricultural soils in Great Britain: the impact of soil water-filled pore space and other controlling variables. *Global Change Biology*, 9(2), 204-218.
- Dobbie, K. E., McTaggart, I. P., & Smith, K. A. (1999). Nitrous oxide emissions from intensive agricultural system; Variations between crops and seasons, key driving variables, and mean emission factors. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 104(21), 26891-26899.
- Hayashi, K., Tokida, T., Kajiura, M., Yanai, Y., & Yano, M. (2015). Cropland soil plant systems control production and consumption of methane and nitrous oxide and their emissions to the atmosphere. *Soil Science and Plant Nutrition*, 61(1), 2-33.
- Jala, S., & Goyal, D. (2006). Fly ash as a soil ameliorant for improving crop production. *Bioresource Technology*, 97(9), 1136-1147.
- Kang, S. W., Seo, D. C., Cheong, Y. H., Park, J. W., Park, J. H., Kang, H. W., Park, K. D., Yong, S. O., & Cho, J. S., (2016). Effect of barley straw biochar application on greenhouse gas emissions from upland soil for Chinese cabbage cultivation in short-term laboratory experiments. *Journal of Mountain Science*, 13(4), 693-702.
- Kim, M. S., Kim, J. H., & Park, K. R., (2010). A Comparison of Methane Production and Community Structure for Methanogen in Rice Paddy Soil and Dry Farm Soils. *The Korean Journal of Microbiology*, 46(4), 319-325.
- Kim, S. U., Owens, V., Kim, S. Y., & Hong, C. O. (2017). Effect of different way of bottom ash and compost application on phytoextraction of cadmium in contaminated arable soil. *Applied Biological Chemistry*, 60(4), 353-362.
- Kim, S. U., Ruangcharus, C., Kumar, S., Lee, H. H., Park, H. J., Jung, E. S., & Hong, C. O. (2019). Nitrous oxide emission from upland soil amended with different animal manures. *Applied Biological Chemistry*, 62(1), <https://doi.org/10.1186/s13765-019-0409-5>.
- Kim, S. U., Ruangcharus, C., Lee, H. H., Park, H. J., & Hong, C. O. (2019). Effect of Application Rate of Composted Animal Manure on Nitrous Oxide Emission from Upland Soil Supporting for Sweet potato. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 37(3), 172-178.
- Kim, Y. G., Lim, W. S., Hong, C. O., & Kim, P. J. (2014). Effect of combined application of bottom ash and compost on heavy metal concentration and enzyme activities in upland soil, *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 33(4), 262-270.
- Kim, Y. T., Kim, H. J., & Jang, C. S. (2012). Characteristics of geopolymer based on recycling resources, *Journal of the Crystal Growth and Crystal Technology*, 22(3), 152-157.
- Kniessa, C. T., Lima, J. C., Prates, P. B., Kuhnen, N. C., & Riella, H. G. (2007). Dilithium dialuminium trisilicate phase obtained using coal bottom ash. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353(52-54), 4819-4822.
- Lee, J. Y., Choi, H. Y., & Yang, J. E. (2011). Physicochemical Effects of Bottom Ash on the Turfgrass Growth Media of Sandy Topsoil in Golf Course. *Korean Journal of Turfgrass Science*, 24(2), 199-204.
- Lee, S. I., Kim, G. Y., Choi, E. J., Lee, J. S., & Jung, H. C., (2018). Reduction of Carbon Dioxide and Nitrous Oxide Emissions through Various Biochars Application in the Upland. *Journal of the Korea Organic Resource Recycling Association*, 26(2), 11-18.
- Linn, D. M., & Doran, J. W. (1984). Effect of Water-Filled Pore Space on Carbon Dioxide and Nitrous Oxide Production in Tilled and Nontilled Soils. *Soil Science Society of America Journal*, 48(6), 1267-1272.
- Liu, C. W., & Wu, C. Y. (2004). Evaluation of methane emissions from Taiwanese paddies. *Science of The Total Environment*, 333(1-3), 195-207.
- Liyang, S., Lu, L., Zhaozhi, C., Jinyang, W., & Zhengqin, X. (2014). Combined effects of nitrogen deposition and biochar application on emissions of N₂O, CO₂ and NH₃ from agricultural and forest soils. *Soil Science and Plant Nutrition*, 60(2), 254-265.
- Meima, J. A., & Comans, R. N. (1999). The leaching of trace elements from municipal solid waste incinerator bottom ash at different stages of weathering. *Applied Geochemistry*, 14(2), 159-171.
- Meima, J. A., & Comans, R. N. J. (1997). Geochemical modeling of weathering reactions in municipal solid waste incinerator bottom ash. *Environmental Science & Technology*, 31(5), 1269-1276.
- Nele, A., Steven, S., Case, S. D. C., Giorgio, A., Niall, P.

- M., Costanza, Z., Bram, V., Gemini, D. V., & Stefan, D. N. (2014). C mineralization and microbial activity in four biochar field experiments several years after incorporation. *Soil Biology and Biochemistry*, 78, 195-203.
- Otte, S., Grobber, N. G., Robertson, L. A., & Jetten, M. S. M. (1996). Nitrous oxide production by *Alcaligenes faecalis* under transient and dynamic aerobic and anaerobic conditions. *Applied and Environmental Microbiology*, 62(7), 2421-2426.
- Palumbo, A. V., Amonette, J. E., Tarver, J. R., Fagan, L. A., McNeilly, M. S., & Daniels, W. L. (2007). Fly ash characteristics and carbon sequestration potential. Conference: World of Coal Ash - Science, Applications and Sustainability: World of Coal Ash Conference Proceedings, 115-183.
- Park, J. C., Chung, D. Y., Han, G. H. (2012). Effects of Bottom Ash Amendment on Soil Respiration and Microbial Biomass under Anaerobic Conditions. *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer*, 45(2), 260-265.
- Rendek, E., Ducom, G., & Germain, P. (2006). Influence of organic matter on municipal solid waste incinerator bottom ash carbonation. *Chemosphere*, 64(7), 1212-1218.
- Rendek, E., Ducom, G., & Germain, P. (2006). Carbon dioxide sequestration in municipal solid waste incinerator (MSWI) bottom ash. *Journal of Hazardous Materials*, 128(1), 73-79.
- Ruser, R., Flessa, H., Russow, R., Schmidt, G., Buegger, F., & Munch, J. C. (2006). Emission of N₂O, N₂ and CO₂ from soil fertilized with nitrate: effect of compaction, soil moisture and rewetting. *Soil Biology and Biochemistry*, 38(2), 263-274.
- Searle, P. L. (1984). The Berthelot or indophenol reaction and its use in the analytical chemistry of nitrogen. A review. *Analyst*, 109(5), 549-568.
- Seniunaite, J., & Vasarevicius, S. (2017). Leaching of Copper, Lead and Zinc from Municipal Solid Waste Incineration Bottom Ash. *Energy Procedia*, 113, 442-449.
- Ukwattagea, N. L., Ranjitha, P. G., & Wang, S. H. (2013). Investigation of the potential of coal combustion fly ash for mineral sequestration of CO₂ by accelerated carbonation. *Energy*, 52, 230-236.
- Wearing, C., Birch, C. J., & Nairn, J. D. (2008). An Assessment of Tarong Bottom Ash for Use on Agricultural Soils. *Development in Chemical Engineering and Mineral Processing*, 12(5-6), 531-543.
- Wolf, B. (1944). Determination of nitrate, nitrite, and Ammonium Nitrogen rapid photometric determination in soil and plant extracts. *Industrial and Engineering Chemistry*, 16(7), 446-447.
- Yang, S. S., & Chang, H. L. (1998). Effect of environmental conditions on methane production and emission from paddy soil. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 69(1), 69-80.