

Research Article



CrossMark

Open Access

벼와 옥수수 부산물로 제조한 바이오차의 NH_4^+ 흡착 특성 평가

강윤구, 이재한, 천진혁, 오택근*

충남대학교 농업생명과학대학 생물환경화학과

Adsorption Characteristics of NH_4^+ by Biochar Derived from Rice and Maize Residue

Yun-Gu Kang, Jae-Han Lee, Jin-Hyuk Chun and Taek-Keun Oh* (Department of Bio-Environmental Chemistry, College of Agriculture and Life Science, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea)

Received: 26 August 2021/ Revised: 1 September 2021/ Accepted: 9 September 2021

Copyright © 2021 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

Yun-Gu Kang
<https://orcid.org/0000-0001-5368-5910>

Jae-Han Lee
<https://orcid.org/0000-0001-5761-2006>

Jin-Hyuk Chun
<https://orcid.org/0000-0002-3802-6834>

Taek-Keun Oh
<https://orcid.org/0000-0003-0215-0427>

Abstract

BACKGROUND: Biochar has ability to reduce N loss, increase crop yield, and sequester carbon in the soil. However, there is still limited study concerning the interactive effects of various biochars on NH_3 loss and plant growth. This study, therefore, was conducted to investigate the NH_4^+ adsorption characteristics of biochar derived from rice and maize residues.

METHODS AND RESULTS: By-products were pyrolyzed under oxygen-limited conditions at 300-700°C for 1 hour and used for experiment of NH_4^+ adsorption in aqueous solution. The adsorption characteristics of biochar were studied using Langmuir isotherm. Biochar yield and hydrogen content decreased with increasing pyrolysis temperatures, whereas pH, EC, and total carbon content increased. The biochar pyrolyzed at lower temperatures was more efficient at NH_4^+ adsorption than those produced at higher temperatures. In addition, the R_L values, indicating equilibrium coefficient were between 0 and 1, confirming that the result was suitable for Langmuir isotherm.

CONCLUSION: The maize stalk biochar pyrolyzed at 300°C was the most efficient to adsorb NH_4^+ from the aqueous solution. Furthermore, the adsorption results of this experiment were lower than those of other prior studies, which were ascribed to different experimental conditions such as ingredients, and pyrolysis conditions.

Key words: Biochar, Langmuir Isotherm, Maize Residue, NH_4^+ , Rice Residue

서론

질소는 다양한 형태로 생태계를 순환하는 비금속 화학 원소로 토양 내에서 대부분 유기태질소의 형태로 존재하며, 약 2% 이하의 질소만이 무기태질소의 형태(NH_4^+ , NO_3^-)로 존재한다[1, 2]. 최근 인류의 화학비료 사용 증가로 인해 토양 내 질소의 유입은 점차 증가하는 추세이며, 이로 인해 토양 내 잔류하는 잉여 질소가 유실되면서 다양한 환경오염을 야기한다[3]. 수계로 손실된 질소는 지표수에 유입되어 부영양화를 발생시킬 수 있으며, 대기로 유실된 질소는 온실가스로 분류되는 아산화질소(N_2O)와 미세먼지 원인 물질인 암모니아(NH_3)를 생성한다[4]. 특히 N_2O 는 전체 배출량의 약 80%가 농업 활동에 의해 발생하며, NH_3 는 약 78%가 농업 활동

*Corresponding author: Taek-Keun Oh
Phone: +82-42-821-6735; Fax: +82-42-821-6735;
E-mail: ok5382@cnu.ac.kr

에 의해 배출되는 것으로 알려져 있다[5-7]. 토양 내에 존재하는 NH_4^+ 은 일반적으로 식물이 이용할 수 있는 형태이지만 수산화 이온(OH^-)과 반응하여 NH_3 를 형성하며, NH_3 는 산화 과정을 거쳐 N_2O 로 전환될 수 있다[8]. 이에 따라 다양한 선행연구에서는 제올라이트(zeolite)나 바이오차(biochar)를 흡착제로 이용하여 농경지 토양에서 유실되는 질소를 고정시켜 작물 생육 증진 및 환경오염 방지를 목적으로 연구가 활발히 진행되고 있다[7, 9-12]. 바이오차는 산소가 제한된 조건에서 바이오매스(biomass) 및 유기 자원을 열 분해하여 얻은 탄소 함량이 높은 고형 물질로, 농업 생산성 증대 및 탄소 격리에 유리한 방법 중 하나이다[13, 14]. 바이오차는 토양에 투입 시 토양 pH, CEC (Cation Exchange Capacity), 보수력을 증가시키고, 높은 비표면적과 미세공극을 이용해 양분을 흡착하여 토양 내에 고정시킬 수 있다[15]. 바이오차의 흡착 효율은 표면적이 넓고, 표면에 활성화된 작용기가 많을수록 유리하며, 바이오차는 기존의 흡착제로 널리 사용되던 활성탄에 비해 유지 및 관리 비용이 적게 소모되어 저비용, 고효율 흡착제로 활용이 가능하다[16]. 바이오차 투입에 따른 토양 내 질소 고정 효과는 다양한 선행연구에서 보고되었다[17].

국내 농업부문의 바이오매스 잠재발생량은 연간 약 1,164만 톤으로 알려져 있으며, 농업부문에서 발생하는 바이오매스는 대부분 높은 수분함량을 가지고 있어 운송비 증가 및 저장 기간 중 원료의 부패를 유발한다[18]. 국내에서 발생하는 볏짚(659.8만 톤)과 왕겨(114.6만 톤)는 전체 바이오매스 잠재발생량의 약 56.7%와 9.8%를 차지한다[19]. 벼 부산물(볏짚, 왕겨)은 대부분 가축의 사료나 축사 깔개 등으로 이용되지만, 남은 부산물은 방치되거나 소각한다[20]. 옥수수에는 세계 3대 식량작물 중 하나로 단위 면적당 생산량이 높은 것이 특징이며, 토양 비옥도의 영향을 많이 받지 않아 과거부터 꾸준히 재배되었다[21]. 옥수수 부산물은 평균적으로 주당 약 671.2g이 발생하며, 이를 재배면적으로 환산하면 약 6000 kg / 10a가 발생한다. 발생한 옥수수 부산물(옥수수 대, 옥수수 속대)은 재이용방법이 마땅하지 않아 대부분 소각한다[22].

따라서 본 연구는 세계 3대 식량작물에 속하는 벼와 옥수수의 남은 부산물을 친환경적으로 재활용하기 위해 바이오차를 제조하였다. 또한 제조한 바이오차의 NH_4^+ 흡착 특성을 규명하였으며, 이를 통해 토양에 처리하였을 때 질소 손실을 최소화할 수 있는 바이오차 제조 조건을 제시하고자 하였다.

재료 및 방법

바이오차 제조

바이오차의 제조 원료로 사용된 부산물은 충남대학교 농업생명과학대학 부속 시험포장에서 수집하였다. 벼 부산물은 수집 후 볏짚과 왕겨로 구분하였고, 옥수수 부산물은 옥수수 대와 옥수수 속대로 구분하였다. 분류를 마친 부산물은 dry oven (Natural Convection Oven, Jeio tech, Seoul, Korea)을 이용해 80°C에서 수분을 제거하였다. 수분을 제거한 부산물은 furnace (1100°C Box Furnace, Thermo Scientific Inc.,

Waltham, Massachusetts, USA)에서 1시간 동안 열 분해하였고, 이때 열 분해 온도(300 - 700°C)를 달리하여 바이오차를 제조하였다.

바이오차 특성 분석

본 연구에 사용한 바이오차의 수득률(yield)은 시료의 열 분해 전·후 무게를 통해 산출하였으며, pH와 EC (Electrical conductivity)는 바이오차와 증류수를 1:20 (w/w)의 비율로 pH·EC meter (ORION™ Versa Star Pro™, Thermo Scientific Inc., Waltham, Massachusetts, USA)를 이용하여 측정하였다. 바이오차의 탄소 함량(T-C, Total carbon content)과 질소 함량(T-N, Total nitrogen content), 수소 함량(T-H, Total hydrogen content)은 CHN Analyzer (TruSpec Micro, Leco, Michigan, USA)로 측정하였다. 총 인산 함량(T-P₂O₅, Total phosphate)은 Nitric acid와 Perchloric-Nitric acid로 산 분해하여 파장 470 nm에서 UV/Vis - spectrophotometer (GENESYS 50 UV-Vis spectrophotometer, Thermo Scientific Inc., Waltham, Massachusetts, USA)로 분석하였다. 화학조성(CaO, K₂O, Na₂O, MgO)은 산 분해한 시료를 ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer, ICAP 7000series ICP spectrometer, Thermo Scientific Inc., Waltham, Massachusetts, USA)로 분석하였다.

NH_4^+ 등온흡착평가

바이오차의 NH_4^+ 흡착 특성을 평가를 위해 수용액의 농도를 고정한 상태에서 바이오차의 무게를 달리하여 수행하였다. 이는 흡착 효율이 가장 좋은 바이오차 조건(바이오매스 종류, 열분해 온도, 투입량)을 선정 후 농경지에 투입시켜 유실되는 NH_4^+ 를 바이오차가 흡착하여 작물 생육을 증진시키기 위함이다. 국내 농경지의 NH_4^+ 함량을 분석한 선행연구의 결과는 최소 4.2 mg / L에서 최대 9.4 mg / L이었다[23]. 이에 따라 그보다 농도가 높은 10 mg / L으로 제조한 NH_4^+ 수용액 40 mL를 바이오차의 무게를 0.1 - 1.0 g / L로 달리하여 넣은 50 mL conical tube에 처리하였다. NH_4^+ 수용액을 처리한 후 25°C 유지한 상태에서 24시간동안 160 rpm에서 진탕하였다. 앞선 선행연구는 NH_4^+ 흡착량은 시간이 지날수록 증가하여 처리 후 24시간째에 최고 흡착 효율을 보인 이후 감소한다고 보고하였다[11]. 이에 따라 본 연구에서도 바이오차 처리 후 24시간이 지난 후에 시료를 Whatman No. 2 여과지로 여과하여 평형 농도 상태의 시료를 Indophenol blue method를 이용하여 분석하였다[24]. NH_4^+ 흡착 효율을 객관적으로 비교 및 평가하기 위해 Langmuir 흡착등온식에 대입하여 값을 산출하였다. 앞선 선행연구에서는 흡착제의 무게를 달리하여 수행할 때 Langmuir 흡착등온식에 가장 잘 일치한다고 보고하였으며, Langmuir 흡착등온식은 일반적으로 흡착제의 흡착 부위에서 용매와 흡착질의 경쟁이 강하지 않고 흡착질이 흡착제 표면에 단층으로 흡착하는 경우에 나타나는 것으로 식 (1)과 같이 표현된다[25].

$$Q_e / Q_m = b \cdot C_e / (1 + b \cdot C_e) \quad (1)$$

식 (1)에서 Q_e 는 바이오차 무게 g당 흡착한 NH₄⁺의 양 (mg / g)이며, Q_m 은 바이오차의 최대 단분자층 흡착량(mg / g)이다. 또한 C_e 는 흡착 후 남은 수용액의 평형 농도 (mg / L)이며, b 는 바이오차의 흡착 세기(L / mg)이다. 식 (1)에 필요한 Q_e 를 구하기 위해 흡착 실험 후 결과를 식 (2)에 대입하여 값을 산출하였다.

$$Q_e = (C_0 - C_e) \cdot V / W \quad (2)$$

식 (2)의 C_0 는 NH₄⁺ 수용액의 초기 농도(mg / L)이며, V 는 수용액의 부피(L), W 는 흡착제(바이오차)의 무게(g)이다. 바이오차와 Langmuir 흡착등온식의 적합 여부는 평형상수(R_L)를 이용하여 평가할 수 있으며, 이를 통해 수용액 내 NH₄⁺ 흡착제로써 이용 가능성을 검토할 수 있다. R_L 값은 식 (3)을 통해 계산하였다[26].

$$R_L = 1 / (1 + b \cdot C_0) \quad (3)$$

R_L 값을 기반으로 한 흡착등온식의 분류 체계는 Table 1

에 나타내었으며, R_L 값이 0과 1 사이에 포함될 때 Langmuir 흡착등온식에 적합한 것으로 판단할 수 있다.

결과 및 고찰

바이오차의 화학적 특성

열 분해 온도를 달리하여 제조한 옥수수 부산물 바이오차의 화학적 특성을 분석한 결과는 Table 2에 나타내었다. 옥수수 대와 옥수수 속대의 수득률은 열 분해 온도가 증가할수록 감소하는 경향을 보였으며, 300°C에서 400°C로 증가할 때 급격하게 감소하였다. 또한 400°C 이상의 온도에서 옥수수 부산물의 수득률은 약 20%를 유지하였다. 바이오차의 pH의 경우 300°C에서 옥수수 대와 옥수수 속대 모두 중성에 가까운 pH 8.29, pH 7.57을 나타내었으며, 400°C 이상의 온도에서는 pH 10 이상으로 증가하였다. EC는 원료의 고유 EC값에 비해 300°C에서는 감소하였으며, 400°C 이상에서는 증가하였다. T-C는 전반적으로 열 분해 온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었으나, 700°C에서 제조한 옥수수 속대 바이오차는 열 분해 온도가 400°C에서 600°C인 옥수수 속대 바이오차에 비해 T-C가 감소하였다. T-N은 열 분해 온도에 따라 뚜렷한 경향을 나타내지 않았으며, T-H는 열 분해

Table 1. Adsorption isotherm classification system based on R_L value

Value of R_L *	Magnitude	Type of Langmuir isotherm
$R_L > 1$	Greater than one	Unfavorable
$R_L = 1$	Equal to one	Linear
$0 < R_L < 1$	Between zero to one	Favorable
$R_L = 0$	Zero	Irreversible

* R_L , Equilibrium coefficient of Langmuir isotherm.

Table 2. Pyrolysis conditions and chemical properties of biochar derived from maize residue

Feedstock	PT (°C)	Yield (%)	pH (1:20, H ₂ O)	EC (dS m ⁻¹)	T-C	T-N	T-H	T-P ₂ O ₅ , CaO, K ₂ O, Na ₂ O, MgO (%)				
								T-P ₂ O ₅	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	MgO
Maize stalk	Origin	-	5.31±0.02	24.69±0.18	45.77±0.12	0.96±0.04	6.13±0.02	0.45±0.03	0.00±0.00	1.29±0.06	0.11±0.01	0.02±0.00
	300	48.45±3.79	8.29±0.12	15.00±0.31	66.00±4.42	0.96±0.01	4.57±0.68	0.75±0.04	0.08±0.01	2.14±0.10	0.10±0.01	0.13±0.01
	400	31.17±1.53	10.37±0.48	23.31±0.41	71.30±0.50	0.91±0.00	3.77±0.04	1.07±0.01	0.18±0.01	3.12±0.08	0.11±0.00	0.21±0.01
	500	28.17±2.71	10.59±0.01	38.18±0.70	75.27±0.12	1.00±0.01	1.85±0.02	1.28±0.16	0.25±0.05	3.73±0.47	0.12±0.01	0.31±0.05
	600	23.68±0.21	11.83±0.02	56.74±3.20	74.90±0.10	1.00±0.03	1.31±0.02	1.39±0.17	0.31±0.07	3.90±0.49	0.13±0.00	0.33±0.06
	700	22.98±0.45	12.14±0.02	68.86±0.98	75.57±0.15	0.96±0.04	0.64±0.02	1.44±0.32	0.34±0.11	4.32±0.82	0.13±0.01	0.39±0.11
Maize cob	Origin	-	5.24±0.03	12.57±0.02	46.57±0.21	0.89±0.05	6.27±0.02	0.21±0.04	0.00±0.00	0.62±0.08	0.09±0.02	0.02±0.01
	300	59.05±13.05	7.57±0.06	8.50±0.16	58.87±0.06	0.94±0.02	5.44±0.03	0.33±0.03	0.00±0.00	1.01±0.05	0.05±0.00	0.06±0.01
	400	29.32±1.27	10.53±0.22	13.47±0.95	71.77±0.06	0.96±0.05	4.12±0.02	0.66±0.02	0.00±0.00	2.05±0.08	0.07±0.00	0.18±0.01
	500	24.55±0.69	10.59±0.02	32.04±0.63	76.63±0.12	0.95±0.04	2.07±0.02	1.05±0.04	0.01±0.00	2.58±0.08	0.07±0.00	0.32±0.02
	600	22.97±0.20	10.60±0.01	31.70±0.48	77.63±0.15	0.91±0.04	1.20±0.01	0.85±0.04	0.00±0.00	2.19±0.08	0.08±0.00	0.23±0.02
	700	19.68±0.00	10.83±0.02	41.07±0.45	69.60±0.44	0.82±0.01	0.75±0.07	0.56±0.03	0.00±0.00	1.98±0.13	0.06±0.00	0.15±0.01

Abbreviation: PT, pyrolysis temperature; EC, electrical conductivity; T-C, total carbon; T-N, total nitrogen; T-H, total hydrogen; T-P₂O₅, total phosphate.

온도 상승 시 함량이 감소하였다. 옥수수 대의 T-P₂O₅는 열 분해 온도에 따라 증가하는 경향을 나타내었고, 옥수수 속대의 T-P₂O₅는 500°C에서 가장 높은 함량을 보인 이후 감소하였다. 화학조성(CaO, K₂O, Na₂O, MgO) 함량은 각 원료의 T-P₂O₅와 유사한 경향을 나타내었다.

벼 부산물을 활용한 바이오차의 화학적 특성은 Table 3에 나타낸 바와 같다. 벧짚과 왕겨의 수득률은 300°C에서 각각 44%와 49.77%이었으며, 열 분해 온도가 400°C 이상으로 상승 시 약 30%를 유지하였다. pH는 벧짚(pH 7.66)과 왕겨(pH 6.10)의 고유 pH에 따라 열 분해 온도가 상승함에 따라 증가하였으며, 700°C에서 열 분해한 벧짚 바이오차에서 pH 12.18로 가장 높게 증가하였다. 벧짚 바이오차의 EC는 열 분해 온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었으며, 왕겨 바이오차의 EC는 벧짚 바이오차와 유사한 경향을 보였지만 700°C에서 소폭 감소하였다. T-C의 경우 벧짚 바이오차에서는 50% 초반을 유지하였으며, 왕겨 바이오차에서는 500°C에서 59.49%로 가장 높은 함량을 나타내었다. 벼 부산물 바이오차의 T-N과 T-P₂O₅는 열 분해 온도가 증가할수록 증가하였으나, 700°C에서 제조된 왕겨 바이오차는 감소하였다. T-H는 옥수수 부산물 바이오차와 유사한 경향을 나타내었으며, 열 분해 온도가 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다. 국제 바이오차협회인 IBI (International Biochar Initiative)에서는 H:C ratio를 이용하여 바이오차의 구조적 안정성을 평가하였으며, H:C ratio가 0.7 이하일 때 바이오차의 구조적 안정성이 유지된다고 보고하였다[27]. 구조적 안정성이 유지되는 바이오차는 100년 이상 분해되지 않고 저장할 수 있어 토양에 처리 시 유실되는 NH₄⁺를 비교적 오랜 기간 줄일 수 있다[28]. 본 연구에 사용된 바이오차의 H:C ratio는 Table 4에 나타내었으며, 모든 원료는 열 분해 온도가 400°C 이상일 때 IBI 기준에 부합하였다. 또한 바이오차 내 산소 함량은 열 분해 온도가 200°C 이상으로 증가할 때 급격하게 감소하는 것으로 알려져 있으며,

이에 따라 O:C ratio는 열 분해 온도가 증가함에 따라 상대적으로 감소한다[15]. 화학조성(CaO, K₂O, Na₂O, MgO)의 경우 대부분 열 분해 온도에 따라 증가하였지만 원료의 함량이 극히 미량인 경우 뚜렷한 경향을 나타내지 않았다. 바이오차는 낮은 열분해 온도에서 낮은 탄소 함량, 낮은 방향성, 높은 반응성 및 변형 가능성을 가지며, 높은 온도에서는 이와 반대의 특성을 갖는다[15].

Table 4. H:C ratio of biochar produced in this experiment

Feedstock	PT		H:C ratio
	(°C)		
Maize stalk	300		0.83
	400		0.63
	500		0.29
	600		0.21
	700		0.10
Maize cob	300		1.10
	400		0.68
	500		0.32
	600		0.18
	700		0.13
Rice straw	300		0.99
	400		0.70
	500		0.47
	600		0.31
	700		0.15
Rice hull	300		1.14
	400		0.49
	500		0.36
	600		0.28
	700		0.11

Abbreviation: PT, pyrolysis temperature.

Table 3. Pyrolysis conditions and chemical properties of biochar derived from rice residue

Feedstock	PT (°C)	Yield (%)	pH (1:20, H ₂ O)	EC (dS m ⁻¹)	T-C	T-N	T-H	T-P ₂ O ₅ , CaO, K ₂ O, Na ₂ O, MgO (%)				
								Origin	-	7.66±0.03	51.28±0.25	38.07±0.06
Rice straw	300	44.00±1.13	9.25±0.01	76.77±3.32	51.57±0.12	0.76±0.04	4.29±0.01	0.49±0.02	0.34±0.02	5.04±0.25	0.23±0.01	0.22±0.01
	400	36.87±0.31	10.72±0.02	120.93±9.90	51.93±0.06	0.84±0.03	3.06±0.02	0.67±0.02	0.60±0.01	7.02±0.11	0.28±0.03	0.37±0.02
	500	33.60±1.73	11.40±0.04	150.03±2.65	53.07±0.25	0.88±0.02	2.09±0.01	0.78±0.03	0.88±0.17	7.55±0.34	0.30±0.07	0.45±0.04
	600	31.73±0.59	11.60±0.01	158.40±1.57	53.43±0.21	0.90±0.05	1.37±0.01	0.80±0.04	0.94±0.10	8.45±0.30	0.31±0.06	0.50±0.02
	700	29.90±0.00	12.18±0.01	169.70±1.25	52.37±0.06	1.04±0.04	0.67±0.01	0.78±0.01	1.08±0.03	9.04±0.23	0.29±0.00	0.54±0.01
Rice hull	Origin	-	6.10±0.02	7.45±0.04	41.03±0.12	0.25±0.04	5.61±0.07	0.05±0.01	0.00±0.00	0.35±0.04	0.14±0.02	0.00±0.00
	300	49.77±0.78	7.03±0.01	3.48±0.70	50.77±0.15	0.34±0.03	4.87±0.02	0.12±0.01	0.00±0.00	0.52±0.07	0.16±0.01	0.00±0.00
	400	32.48±0.10	11.01±0.00	9.40±0.10	58.10±0.20	0.46±0.02	2.41±0.03	0.19±0.02	0.13±0.05	0.89±0.15	0.19±0.01	0.02±0.02
	500	32.10±0.20	11.12±0.02	14.04±0.07	59.47±0.29	1.01±0.03	1.79±0.02	0.19±0.00	0.11±0.02	0.94±0.01	0.20±0.02	0.02±0.00
	600	32.05±0.66	11.21±0.01	16.09±0.26	58.90±0.36	1.12±0.05	1.38±0.03	0.18±0.01	0.09±0.01	1.00±0.04	0.18±0.00	0.01±0.01
700	30.68±0.00	11.16±0.01	15.99±0.29	59.13±0.42	0.99±0.07	0.56±0.02	0.12±0.02	0.10±0.01	1.07±0.05	0.18±0.01	0.02±0.01	

Abbreviation: PT, pyrolysis temperature; EC, electrical conductivity; T-C, total carbon; T-N, total nitrogen; T-H, total hydrogen; T-P₂O₅, total phosphate.

NH_4^+ 흡착효율평가

Fig. 1과 Fig. 2는 바이오매스의 종류와 열 분해 온도를 달리 하여 제조한 바이오차의 NH_4^+ 흡착 효율을 객관적으로 평가 및 비교하기 위해 Langmuir 흡착등온식에 대입한 결과이다. 식(1) - 식(3)에 실험 결과를 대입하여 얻은 기울기와 절편을 통해 최대 단분자층 흡착량(Q_m)과 흡착 친화도(b), 평형 계수 (R_L)을 산출하였으며, 그 결과는 Table 5와 Table 6에 표시하였다. 옥수수 대로 제조한 바이오차의 Q_m 은 300°C에서 700°C로 열 분해 온도가 증가함에 따라 최대 2.171 mg / g에서 최소 0.010 mg / g로 감소하였으며, b 는 0.035-0.197 L / mg으로 추정되었다. 옥수수 속대 바이오차에서도 이와 유사하게 300°C에서 1.288 mg / g으로 가장 높은 흡착 효율을 보였으며, 700°C에서 0.022 mg / g으로 가장 저조한 흡착 효율을 보였다. 벼 부산물 (벼짚, 왕겨) 바이오차의 최대 Q_m 은 300°C에서 각각 1.686, 0.316 mg / g이었으며, 최소 Q_m 은 700°C에서 0.127, 0.050

mg / g이었다. 벼짚 바이오차의 b 는 0.74-0.110 L / mg로 추정되었으며 왕겨 바이오차의 b 는 0.100-0.113 L / mg으로 추정되었다. 같은 열 분해 온도(300°C) 시 흡착량은 옥수수 대 > 벼짚 > 옥수수 속대 > 왕겨 순으로 나타났으며, 600°C 이상에서는 유사한 흡착량을 보였다. 가시박을 이용하여 NH_4^+ 흡착량을 조사한 선행연구에서는 고온에서 열 분해 시 바이오차의 작용기가 감소한다고 보고하였다[29]. 본 연구에서도 열 분해 온도가 상승함에 따라 바이오차의 작용기가 감소하여 NH_4^+ 흡착량이 감소한 것으로 사료된다. 바이오차의 R_L 값은 최소 0.337에서 최대 0.741로 산출되었으며, 식(5)를 통한 모든 R_L 값은 0과 1 사이에 포함되었다. R_L 값을 통해 본 연구의 결과와 Langmuir 흡착등온식의 적합성을 판단할 수 있으며, R_L 값이 0과 1 사이에 포함되므로 벼 부산물과 옥수수 부산물로 제조한 바이오차의 흡착 효율 평가는 Langmuir 흡착등온식을 이용하는 것이 적합함을 확인하였다(Table 1).

Table 5. Parameters calculated from Langmuir isotherm

Feedstock	PT	$Q_m^{1)}$	$b^{2)}$	R^2	$R_L^{3)}$
	(°C)	(mg / g)	(L / mg)		
Maize stalk	300	2.717	0.060	0.938	0.625
	400	1.152	0.197	0.983	0.337
	500	1.086	0.035	0.956	0.741
	600	0.041	0.097	0.888	0.508
	700	0.010	0.103	0.979	0.493
Maize cob	300	1.288	0.073	0.968	0.578
	400	0.776	0.097	0.950	0.508
	500	0.280	0.100	0.925	0.500
	600	0.099	0.081	0.858	0.552
	700	0.022	0.090	0.569	0.526

Abbreviation: PT, pyrolysis temperature

¹⁾ Q_m , Maximum monolayer adsorption amount of biochar

²⁾ b , Strength of binding between biochar and NH_4^+

³⁾ R_L , Equilibrium coefficient of Langmuir isotherm.

Table 6. Parameters calculated from Langmuir isotherm

Feedstock	PT	$Q_m^{a)}$	$b^{b)}$	R^2	$R_L^{c)}$
	(°C)	(mg / g)	(L / mg)		
Rice straw	300	1.686	0.074	0.995	0.575
	400	0.532	0.107	0.948	0.484
	500	0.246	0.105	0.990	0.488
	600	0.126	0.104	0.896	0.490
	700	0.127	0.110	0.943	0.477
Rice hull	300	0.316	0.105	0.978	0.488
	400	0.316	0.104	0.729	0.489
	500	0.076	0.113	0.979	0.469
	600	0.053	0.100	0.973	0.500
	700	0.050	0.106	0.786	0.487

Abbreviation: PT, pyrolysis temperature

^{a)} Q_m , Maximum monolayer adsorption amount of biochar

^{b)} b , Strength of binding between biochar and NH_4^+

^{c)} R_L , Equilibrium coefficient of Langmuir isotherm.

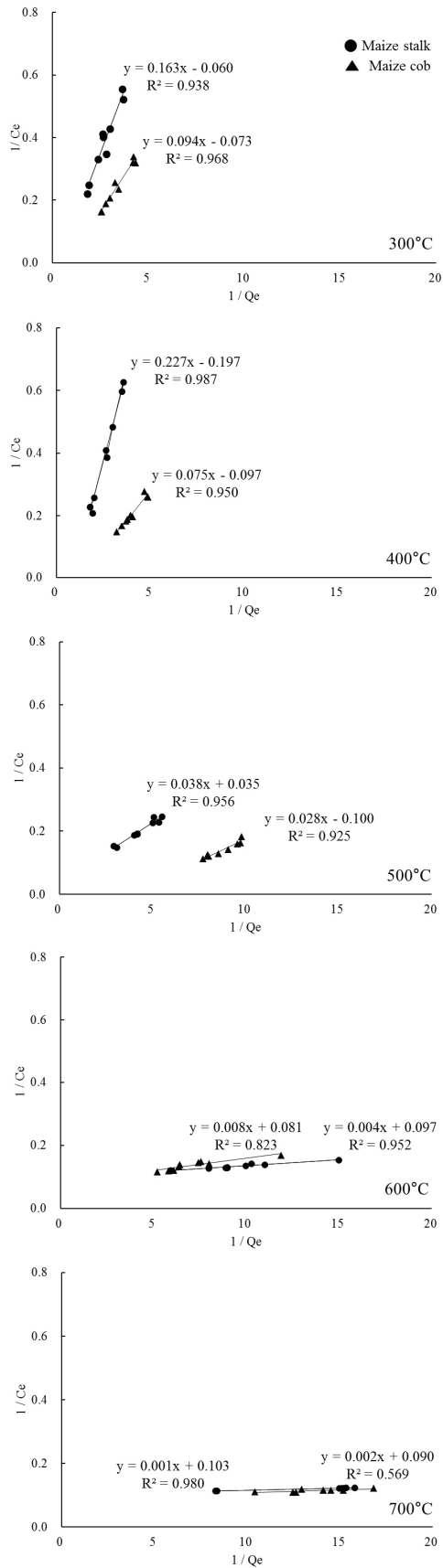


Fig. 1. Langmuir isotherm of NH_4^+ on biochar derived from maize residues by pyrolysis temperature.

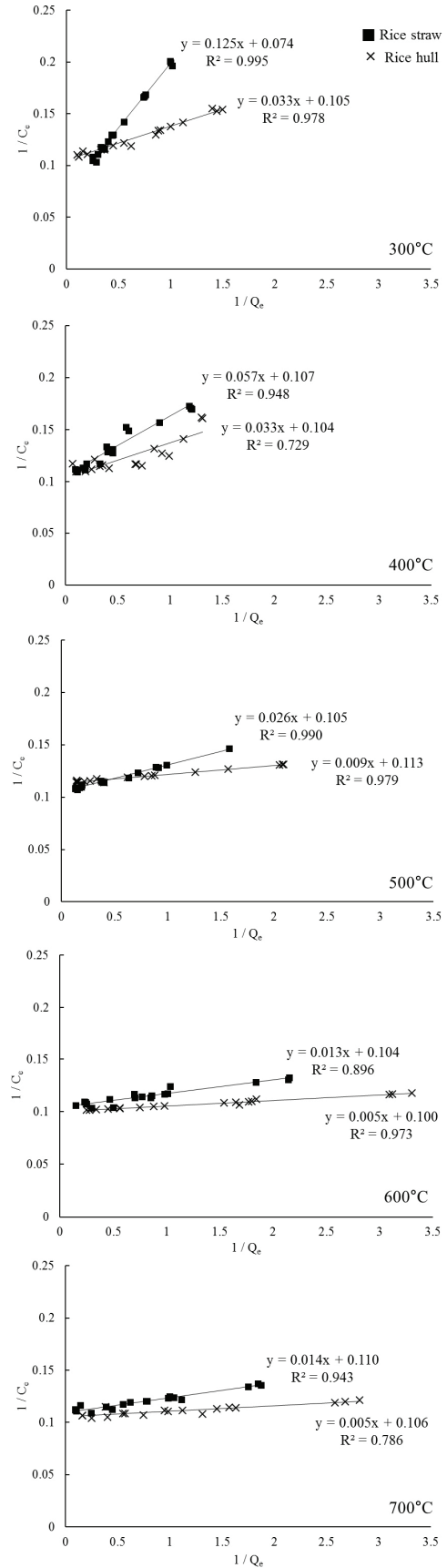


Fig. 2. Langmuir isotherm of NH_4^+ on biochar derived from rice residues by pyrolysis temperature.

본 연구의 결과는 다양한 선행 연구들과 비교 시 낮은 흡착량이 산출되었다. 이는 앞선 선행 연구들과 바이오차 제조 원료, 제조 조건(온도 및 시간), 교반 조건 등의 조건이 다르기 때문에 바이오차의 흡착 능력이 차이를 보이는 것으로 사료된다. 또한 본 연구는 흡착 효율이 높은 바이오차를 선정 후 농경지에 처리하여 유실될 수 있는 NH_4^+ 을 바이오차가 흡착함으로써 작물 생육을 증진시키기 위한 목적으로 수행되었다. 그렇기에 대부분의 농도를 변화시키는 선행연구와 달리 흡착제인 바이오차의 무게를 달리하여 실험을 수행하였고, 이로 인해 수용액의 농도를 달리하여 수행한 선행연구들과 차이를 보였다[30 - 32]. 농경지 토양에서 손실되는 NH_4^+ 를 줄이기 위한 방법으로 바이오차를 이용하기 위해서는 토양 내 바이오차의 NH_4^+ 흡착 효율을 평가하는 연구와 작물의 생육 증진 효과를 확인할 수 있는 연구가 요구된다.

Note

The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgment

This work was carried out with the support of "Cooperative Research Program for Agriculture Science and Technology Development (Project No. PJ01425302)" Rural Development Administration, Republic of Korea

References

1. Considine GD (2005) Nitrogen. Van Nostrand's encyclopedia of chemistry, pp. 1082-1086, 5th edition, Wiley-Interscience, Hoboken.
<https://doi.org/10.1021/ed082p840>.
2. Li SX, Wang ZH, Stewart BA (2013) Responses of crop plants to ammonium and nitrate N. *Advances in Agronomy*, 118, 205-397.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-405942-9.00005-0>.
3. Nam YH, An SW, Park JW (2011) Nitrogen budget of South Korea in 2008: evaluation of non-point source pollution and N_2O emission. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 33(2), 103-112.
<https://doi.org/10.4491/KSEE.2011.33.2.103>.
4. Kim DH, Kang YJ, Choi JJ, Yun SI (2020) Lettuce growth and nitrogen loss in soil treated with corn starch carbamate produced using urea. *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer*, 53(1), 13-21.
<https://doi.org/10.7745/KJSSF.2020.53.1.013>.
5. Shey U, Ruser R, Munch JC (2003) Nitrous oxide fluxes from maize fields: relationship to yield, site-specific fertilization, and soil conditions. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 99(1-3), 97-111.
[https://doi.org/10.1016/S0167-8809\(03\)00139-7](https://doi.org/10.1016/S0167-8809(03)00139-7).
6. Lee YY, Lee SI, Lee JH, Choi SW, Kim SY (2020) Impacts of different nitrogen fertilization on greenhouse gas emissions and lettuce productivity in upland soils during cultivation. *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer*, 53(4), 600-613.
<https://doi.org/10.7445/KJSSF.2020.53.4.600>.
7. Park SY, Choi HY, Kang YG, Park SJ, Luyima D, Lee JH, Oh TK (2020) Evaluation of ammonia (NH_3) emissions from soil amended with rice hull biochar. *Korean Journal of Agricultural Science*, 47(4), 1049-1056.
<https://doi.org/10.7744/kjoas.20200088>.
8. Park SM, Hong CO (2019) Comparison of the effect of peat moss and zeolite on ammonia volatilization as a source of fine particulate matter ($\text{PM}_{2.5}$) from upland soil. *Korean Journal of Agricultural Science*, 46(4), 907-914.
<https://doi.org/10.7744/kjoas.20190073>.
9. Park JH, Park SJ, Kwon OH, Choi SY, Park SD, Kim JE (2015) Effect of mixed treatment of nitrogen fertilizer and zeolite on soil chemical properties and growth of hot pepper. *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer*, 48(1), 44-49.
<https://dx.doi.org/10.7745/KJSSF.2015.04.01.044>.
10. Park JH, Park SJ, Seo YJ, Kwon OH, Choi SY, Park SD, Kim JE (2014) Effect of mixed treatment of urea fertilizer and zeolite on nitrous oxide and ammonia emission in upland soil. *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer*, 47(5), 368-373.
<https://dx.doi.org/10.7745/KJSSF.2014.47.5.368>.
11. Choi YS, Kim SC, Shin JD (2015) Adsorption characteristics and kinetic models of ammonium nitrogen using biochar from rice hull in sandy loam soil. *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer*, 48(5), 413-420.
<https://doi.org/10.7745/KJSSF.2015.48.5.413>.
12. Lee SI, Kim GY, Choi EJ, Lee JS, Gwon HS, Shin JD (2020) Effect of biochar application on nitrous oxide emission in the soil with different types of nitrogen fertilizer during corn (*zea may*) cultivation. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 39(4), 291-304.
<https://doi.org/10.5338/KJEA.2020.39.4.35>.
13. Sohi SP (2012) Carbon storage with benefits. *Science*, 338(6110), 1034-1035.
<https://doi.org/10.1126/science.1225987>.
14. Oh TK, Lee JH, Kim SH, Lee HC (2017) Effect of biochar application on growth of Chinese cabbage (*Brassica Chinensis*). *Korean Journal of Agricultural Science*, 44(3), 359-365.

- <https://doi.org/10.7744/kjoas.20170039>.
15. Woo SH (2013) Biochar for soil carbon sequestration. *Clean Technology*, 19(3), 201-211.
<https://doi.org/10.7464/ksct.2013.19.3.201>.
 16. Kwak JW, Park SW, Shin JG, Chon KM (2020) Effects of the pyrolysis temperature on adsorption of carbamazepine and ibuprofen by NaOH pre-treated pine sawdust biochar. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 42(2), 29-39.
<https://doi.org/10.4491/KSEE.2020.42.2.29>.
 17. Yoo GY, Son YI, Lee SH, Yoo YN, Lee SH (2013) Greenhouse gas emissions from soils amended with biochar. *Korean Journal of Environmental Biology*, 31(4), 471-477.
<https://dx.doi.org/10.11626/KJEB.2013.31.4.471>.
 18. Yu GD, Na HB, An GH, Koo BC, Ahn JW, Moon YH, Cha YL, Yoon YM, Yang JW et al. (2013) Physicochemical characteristics for bale types and storage periods of agricultural by-products as a lignocellulosic biomass. *Korean Journal of Crop Science*, 58(3), 324-330. <http://dx.doi.org/10.7740/kjcs.2013.58.3.324>.
 19. Park WK, Park NB, Shin JD, Hong SG, Kwon SI (2011) Estimation of biomass resource conversion factor and potential production in agricultural sector. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 30(3), 252-260. <https://doi.org/10.5338/KJEA.2011.30.3.252>.
 20. Kim YH, Nam JJ, Hong SY, Choe EY, Hong SG, So KH (2009) Establishment of database and distribution maps for biomass resources. *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer*, 42(5), 379-384.
<https://doi.org/10.7745/KJSSF.2009.42.5.379>.
 21. Kang SW, Kim SH, Park JH, Seo DC, Cho JS (2017) Selection of optimal application condition of corn waste biochar for improvement of corn growth and soil fertility. *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer*, 50(5), 452-461.
<https://doi.org/10.7745/KJSSF.2017.50.5.452>.
 22. Choi EH, Lee MY, Yoon YM, Kim CH, Yoon SY (2012) Estimation of community-based unused biomass generation. *Journal of Korea Association of Organic Agriculture*, 20(4), 447-458.
<https://doi.org/10.11625/KJOA.2012.20.4.447>.
 23. Kim GY, Na US, Lee SI, Jeong HC, Kim PJ, Lee JE, Seo YH, Lee JS, Choi EJ et al. (2016) Assessment of integrated N₂O emission factor for Korea upland soils cultivated with red pepper, soy bean, spring cabbage, autumn cabbage and potato. *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer*, 49(6), 720-730.
<https://doi.org/10.7745/KJSSF.2016.49.6.720>.
 24. Searle PL (1984) The Berthelot or indophenol reaction and its use in the analytical chemistry of nitrogen. *Analyst*, 109(5), 549-568.
<https://doi.org/10.1039/AN9840900549>.
 25. Na CK, Han MY, Park HJ (2011) Applicability of theoretical adsorption models for studies on adsorption properties of adsorbents [I]. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 33(8), 606-616.
<https://doi.org/10.4491/KSEE.2011.33.8.606>.
 26. Kim HS, Park SW, Yun SI, Choi H, Shin JD (2020) Phosphate adsorption characteristics of activated palm biochar in aqueous solution. *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer*, 53(3), 301-308.
<https://doi.org/10.7745/KJSSF.2020.53.3.301>.
 27. McLaughlin H, Anderson PS, Shields FE, Reed TB (2009) All biochars are not created equal, and how to tell them apart. In *Proceedings, North American Biochar Conference*, 1-36.
 28. Lee SI, Kim GY, Gwon HS, Lee JS, Choi EJ, Shin JD (2020) Effects of different nitrogen fertilizer and biochar applications on CO₂ and N₂O emissions from upland soil in the closed chamber. *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer*, 53(4), 431-445.
<https://doi.org/10.7445/KJSSF.2020.53.4.431>.
 29. Lim JE, Kim HW, Jeong SH, Lee SS, Yang JE, Kim KH, Ok YS (2014) Characterization of burcucumber biochar and its potential as an adsorbent for veterinary antibiotics in water. *Journal of Applied Biological Chemistry*, 57(1), 65-72.
<http://dx.doi.org/10.3839/jabc.2014.011>.
 30. Kim HJ, Lee HC, Kim HS, Kim KH (2014) Effect of biochar bead on adsorption of heavy metals. *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer*, 47(5), 351-355.
<http://dx.doi.org/10.7745/KJSSF.2014.47.5.351>.
 31. Kim MS, Park SJ, Lee CH, Yun SG, Ko BG, Yang JE (2016) Characteristics of phosphorus adsorption of acidic, calcareous, and plastic film house soils. *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer*, 49(6), 789-794.
<https://doi.org/10.7745/KJSSF.2016.49.6.789>.
 32. Park JH, Kim HC, Kim SH, Kim YJ, Kang SW, Cho JS, Seo DC (2019) Zinc adsorption characteristics by biochar derived from spent coffee grounds. *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer*, 52(1), 29-39.
<https://doi.org/10.7745/KJSSF.2019.52.1.029>.