

왕겨 바이오차와 유기농자재 혼합에 따른 주요 양분 용출 모델 적용 및 N₂O 배출량 산정

이동건^a, 최재이^a, 심창기^b, 남주희^c, 윤석인^d, 송종석^e, 박도균^f, 신중두^{g†}

Application of major plant nutrient releasing model and N₂O emissions to the leachate from the mixtures of rice hull biochar and organic fertilizer materials

DongKeon Lee^a, JaeLee Choi^a, ChangKi Shim^b, JooHee Nam^c,
SeokIn Youn^d, JeongSeok Song^e, Dogyun Park^f, JoungDu Shin^{g†}

(Received: Aug. 10, 2023 / Revised: Aug. 29, 2023 / Accepted: Aug. 29, 2023)

ABSTRACT: This batch experiment evaluated the impacts of major plant nutrient releases by applying the modified Hyperbola model on the leachates and N₂O emissions from incorporated rice hull biochar with organic fertilizer materials. The treatments consisted of the control as incorporated with organic fertilizer materials, the incorporated rice hull biochar with organic fertilizer materials, and the incorporated plasma-activated rice hull biochar with organic fertilizer materials under redox conditions. The results indicated that the maximum release amount of NH₄-N was 3486.3 mg L⁻¹ in the control, and their reduction rates of NH₄-N, NO₃-N, PO₄-P, and K were 8.0%, 17.5%, 44.3.0% and 8.7%, respectively, relative to the control. In the control, the highest soluble amount of PO₄-P was 681.0 mg L⁻¹. The estimations for accumulated NH₄-N, NO₃-N, PO₄-P, and K-releases in all the treatments were significantly (p<0.01) fitted with a modified Hyperbola model. For greenhouse gas emissions, the lowest cumulative N₂O was 340.4 mg kg⁻¹ in the soil incorporated with plasma-activated rice hull biochar, and the reduction rates were 27.8% and 86.4% in the rice hull biochar and plasma-activated rice hull biochar treatments, respectively, compared to the control. Therefore, it concluded that the incorporated rice hull biochar can be especially useful for controlling PO₄-P release and N₂O emissions for bio-fertilizer applications.

Keywords: Rice hull biochar, modified Hyperbola model, nutrient release, N₂O emission

- ^a 전북테크노파크 전북과학기술센터 다학바이오택 연구원(Researcher, Bio-technology of Multidisciplinary Sciences, Co., JBTP R&D Center)
^b 농촌진흥청 국립농업과학원 유기농업과 연구관(Senior researcher, Organic Agricultural Division, National Agricultural Sciences, Rural Development and Administration)
^c 경기도농업기술원 친환경미생물연구소 연구사(Researcher, Environment-Friendly Microorganism Research Institute, Gyeonggi-Do Agricultural Research and Extension Service)
^d 원광대학교 생물환경화학과 교수(Professor, Department of Bio-Environmental Chemistry Wonkwang University)
^e 한국핵융합에너지연구원 플라즈마기술연구소 선임연구원(Senior Researcher, Plasma Technology Research Center, National Fusion Research Institute)
^f 충남대학교 생물환경화학과 박사과정(Doctoral Course, Department of Bio Environmental Chemistry, Chungnam National University)
^g 전북테크노파크 전북과학기술센터 다학바이오택 대표(CEO, Bio-technology of Multidisciplinary Sciences, Co., JBTP R&D Center)

† Corresponding author(e-mail: jdshin61@gmail.com)

초 록: 본 연구는 플라즈마 왕겨 바이오차와 왕겨 바이오차가 식물의 주요 영양소 용출과 온실가스 성분 중 N_2O 배출에 미치는 영향을 구명하기 위해 수행하였다. 처리는 3 수준으로 바이오차를 넣지 않은 혼합물(Control), 왕겨 바이오차를 넣은 혼합물(Rice hull biochar) 그리고 플라즈마 처리한 왕겨 바이오차를 넣은 혼합물(Plasma-treated rice hull biochar)로 구성되어 있다. 바이오차 처리에 따른 양분 누적 용출 농도를 살펴보면, NH_4-N 누적 용출 농도는 대조구에서 $3673.5mg L^{-1}$ 가장 높게 나타났으며, 플라즈마를 처리한 왕겨 바이오차 처리에서 $3296.35mg L^{-1}$ 로 가장 낮게 나타났다. 누적 인(PO_4-P) 용출 농도는 대조구에서 $681.0mg L^{-1}$ 로 가장 높게 나타났으며, 왕겨 바이오차 처리에서 가장 낮게 나타났다. 누적 칼륨(K) 용출 농도는 플라즈마 처리한 왕겨 바이오차 처리에서 가장 높은 누적 용출 농도를 보인 반면, 왕겨 바이오차 처리구에서 가장 낮은 누적 용출 농도를 나타냈다. 식물의 주요 영양소 용출 추정치는 수정된 Hyperbola 모델에 적합한 것으로 나타났다($p < 0.0001$). 각 N_2O 온실가스 배출량의 경우, 플라즈마 처리한 왕겨 바이오차(Plasma-treated rice hull biochar)가 혼합된 토양 중의 N_2O 발생량은 대조구 보다 약 3배 이상 감소하는 것으로 산정되었다. 기존 바이오차 보다 아산화 질소를 감축시키는 좋은 소재로 판단된다. 따라서, 향후 왕겨 바이오차 처리 별 작물 생육 반응 구명이 필요한 것으로 판단된다.

주제어: 왕겨바이오차, Hyperbola모델, 양분 용출, 아산화질소 배출

1. 서 론

1990년대 이후부터 비료와 농약에 의존한 결과 농업환경의 피해가 증가하고 식품안전 문제 등이 제기되면서 대안으로써 유기농업이 성장하기 시작하였다¹⁾. 예를 들면 유기농업은 2015년과 2016년에 친환경 유기 농산물과 친환경농업 인증면적이 각각 약 75,125 ha와 79,479 ha이었는데, 2020년에는 약 81,827 ha로 증가하였다²⁾. 최근 들어, 정부가 2050 탄소중립 정책을 발표함에 따라 유기농업 자재와 관련 산업이 다시 급증하기 시작하였다. 이는 온실가스로서 메탄(CH_4), 아산화 질소(N_2O), 등이 주로 공업에서 주로 많이 배출이 되고 있지만, 농업 환경에서도 점차 그 양이 많아지고 있어서 전 세계적으로 감축시키려는 노력을 많이 하고 있다³⁾. 그 예로, 우리나라 농가에서 발생하는 농업부산물의 바이오매스 양은 약 1,160만톤으로 추정되며, 이를 유기농 자재로써 유기질 비료 개발을 하려는 많은 연구들이 이루어지고 있다⁴⁾.

농림축산식품부 제2조 정의에 따르면, “유기농업 자재란” 유기 농축산물을 생산, 제조, 가공 또는 취급하는 과정에서 사용할 수 있는 허용물질을 원료 또는 재료로 하여 만든 제품을 뜻하며 등록된 유기농 자재들로는 왕겨, 벧짚, 참나무, 배, 계분, 돈분 등이 공시되어 있다^{5,6)}. 본래 유기농 자재는 토양의 pH

와 인산함량을 증가시키고 양이온 치환 용량(Cation Exchange Capacity)을 증가시키는 것으로 알려져 있으며, 유기농 자재로 만든 유기질 비료는 미생물의 분해 과정을 거치면서 무기양분과 각종 아미노산을 생성하는 장점이 있다⁷⁾. 또한, 유기질 비료는 완효성 비료로써 지속적이고 미량 영양소 등을 가지고 있는데, 과다 시용하면 토양에 양분이 축적되어 토양 오염과 토지 생산성이 감소한다고 발표가 있다⁸⁾. 현재 농촌진흥청, 흙 토람 등 다양한 곳에서 작물에 따른 추천 비료 시비량을 홈페이지에 공시하였지만, 실제로 농가들의 사용량은 농촌진흥청에 발표되어 있는 비료 시비량 보다 비료를 과다 시비하는 것으로 확인이 되었다⁹⁾. 최근에는 과도한 유기물 사용으로 인해 양분의 불균형과 같은 문제점을 유발하고¹⁰⁾, 과도한 비료 양분들은 토양수의 이동과 함께 지하수를 오염시킬 가능성이 크며, 또한 가뭄에 의해 갈라진 건조한 토양이 강우 시 유실되어 수질오염, 부영양화 현상 초래할 가능성을 내재하고 있다고 보고되었다¹¹⁾.

최근 활발하게 사용되는 바이오차는 유기농 자재로써 산성 토양에서 pH 증가와 양분 용출을 제어하는데 사용되고 있다. 여기서, 바이오차란 농업 부산물 등의 바이오매스를 높은 온도의 산소 없는 조건에서 만들어지는 숯(Char)과 같은 물질을 말하는데, 고온의 온도로 생산될 때 다공성 구조를 띠며 표면

적이 증가하는 것으로 알려졌다¹²⁾. 이러한 이유로 바이오차는 토양에 시용될 때 온실가스인 N₂O를 감축시킬 수 있고 토양 탄소를 반영구적으로 격리시킬 수 있기 때문에 현재 바이오차를 다양하게 개량하는 연구가 진행되고 있다^{13,14)}. 기존에 왕겨 바이오차는 토양에 다양한 물질들을 흡착하여 흡착능이 뛰어난 것으로 알려졌다¹⁵⁾, NH₄-N 흡착의 경우 적정량 투입이 필요하였다. 즉, NH₄-N 흡착 실험에서 투입량이 높을수록 표면적 형성이 방해되고 흡착능과 제거율이 떨어지기 때문이었다. 또한, NH₄-N과 과량 흡착되면 NO₃-N의 경우는 오히려 흡착되지 않고 용출되는 현상이 발생한다는 보고가 있다¹⁶⁾.

플라즈마 처리 기술은 양자 역학 상태에서 외부 힘을 이용해 활성 바이오차를 만드는데 도입되었다. 이리하여 바이오차는 전기에 기초를 두면서 특별히 전자를 띠므로 집약적인 화학반응과 더불어 입자가 바이오차의 표면에 부착하게 된다. 일상적인 바이오차 활성화 방법은 900°C에서 이루어지기 때문에 비효율적이다. 낮은 온도(150°C 이하)에서 플라즈마 처리를 함으로서 효율적으로 소나무 바이오차를 활성화시켰다고 보고한바 있다¹⁷⁾. 플라즈마 개질 기술은 물리적인 식각 처리를 통해 바이오차와 유사한 활성탄의 다공성을 향상시킬 수 있다고 알려졌다.

따라서, 본 연구는 플라즈마 개질 기술을 활용하면 왕겨 바이오차에 처리 시 양분을 더 많이 흡착시켜 양분 용출을 제어할 수 있다는 가설 하에, 왕겨 바이오차 종류별 유기 농자재와 혼용 시 양분 용출 모델 및 N₂O 가스 배출에 미치는 영향을 구명하고자 수행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 양분 용출 실험

본 실험은 유리 칼럼(ø 15mm)에 Iron mesh를 하부에 장착한 후 Sea sand 5g, 바이오차와 유기 농자재 혼합물(5g)을 충전 하였다. 처리는 3 수준으로 바이오차를 넣지 않은 혼합물(Control), 왕겨 바이오차를 넣은 혼합물(Rice hull biochar) 그리고 플라즈마 처리한 왕겨 바이오차를 넣은 혼합물(Plasma-treated rice hull biochar)로 구성되어 있다. 실험재료로 사용한 왕겨 바이오차는 유기산업 (주)에서 구매하였으며, 왕겨 바이오차를 한국핵융합에너지연구원 플라즈마기술연구소에서 10분간 플라즈마 처리하여 실험에 사용하였다. 유박과 퇴비는 전북 고창에서 구매하였으며, 배추재배 추천 시용량인 계분퇴비 및 유박 시용량은 각각 2500kg ha⁻¹, 320kg ha⁻¹ 기준으로 산정하였다¹⁸⁾. 왕겨 바이오차와 플라즈마 처리한 왕겨 바이오차의 시용량은 퇴비 사용량의 20%를 사용하였다. 양분 용출 특성을 분석하기 위해 24시간 간격으로 각각의 칼럼에 증류수 50ml 용출하고, 다시 채워 두었다. 용출액은 24시간 간격으로 채취하여 분광광도계 UV Spectrophotometer(Qvis 5000H)를 사용하여 측정용 키트(ST-Ammonim C-Mac, Korea)를 이용하여 NH₄-N, PO₄-P, NO₃-N, K를 분석하였다. 시료 분석 기간은 NH₄-N, NO₃-N, PO₄-P 및 K의 함량을 각각 120일, 49일, 61일 91동안 분석하였다. 투입원료로서 왕겨 바이오차, 플라즈마 처리한 왕겨 바이오차, 퇴비, 유박에 대한 이화학적 성분 함량은 Table 1에 나타났다. 왕겨 바이오차의 질소와 인의 함량은 0.82%, 0.41% 수준으로 양분들을 함유하고 있다. 왕

Table 1. Chemical Characteristics of Rice Hull Biochar Fellet, Plasma-treated Rice Hull Biochar, Poultry Manure Compost, and Oil Cake Used in the Experiment

| | PH | EC | C | N | K |
|----------------------------------|--------|-----------------------|-------|------|--------|
| | (1:20) | (dS m ⁻¹) | (%) | | (g kg) |
| Rice hull biochar | 10.68 | 0.88 | 56.27 | 0.82 | 2.21 |
| Plasma-treated rice hull biochar | 10.66 | 0.92 | 63.8 | 0.17 | 7.96 |
| Poultry Manure Compost | 7.35 | 4.08 | 26.01 | 2.35 | 10.02 |
| Oil cake | 6.83 | 1.77 | 33.05 | 4.24 | 6.79 |

겨 바이오차는 TN(total nitrogen) 0.42%로 질소 함량이 낮다고 보고한바 있다¹⁹⁾.

2.2. 양분 용출 모형

양분 용출 패턴을 비교하기 위하여 Michaelis-Menten 방정식의 Hyperbola model²⁰⁾을 적용하였다. 누적 용출 양분에 대한 예측치는 Hyperbola model을 적용하여 산출하였다.

$$Y = A_{max} [t] / (1/2(A_{max}) + [t]) \tag{1}$$

Y는 누적 용출량(mg), A_{max}는 최대 누적 용출 농도(mg L⁻¹), t1/2(A_{max})는 최대 용출 기간의 절반에 도달하는 데 필요한 시간, t는 용출기간(일)이다.

2.3. 온실가스 항온실험

처리는 바이오차를 넣지 않은 토양(Control)을 대조구로, 왕겨 바이오차가 혼합된 토양(Rice hull biochar), 플라즈마 왕겨 바이오차가 혼합된 토양(Plasma-treated rice hull biochar)으로 3 처리로 구성되었다. 토양 300g을 정량한 후 유박, 퇴비, 그리고 각기 다른 바이오차와 고르게 혼합한 후 1L 듀란병에 충전 하였다. N₂O

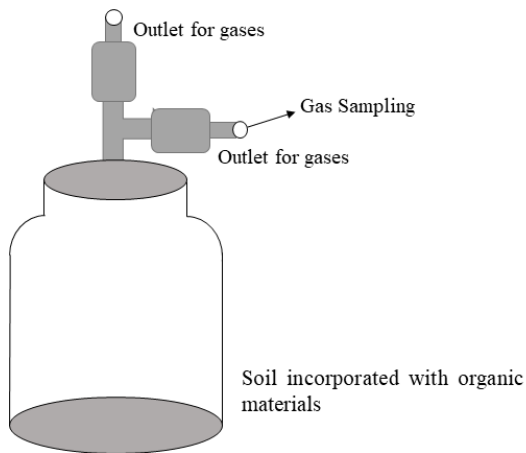


Fig. 1. Scheme of the reactor for greenhouse gas emissions.

가스를 측정하기 위하여 BD Connecta를 부착한 듀란병(1000 ml)에 포집된 가스를 채취하였다(Fig. 1).

계분 퇴비와 유박의 사용량은 배추 추천 시비량 기준으로 각각 2500kg ha⁻¹, N 320kg ha⁻¹ 기준으로 산정하였다¹⁸⁾. 바이오차의 사용량은 퇴비 사용량 기준 20%를 산정하여 투입하였다. 토양 수분 함량은 3일 간격으로 증발 산량을 보충하기 위해 증류수를 첨가하여 포장 용수량 60%로 보존하였다. 항온실험에 이용된 토양의 이화학적 특성은 Table 2와 같다.

2.4. 온실가스 시료 분석 및 발생량 산정

배양기의 온도는 25°C로 설정하였으며, 온실가스 샘플은 일주일 간격으로 오전 11시에 30분 동안 채류시킨 후 50ml 시린지를 이용하여 채취하였다. 온실가스 시료 분석은 Gas Chromatography(Agilent 7890B, Santa Clara, CA, USA)를 이용하여 N₂O 농도를 측정하였다. 온실가스 배출량 산정은 아래와 같은 수식 2를 이용하였다.

$$F = p \times V \times \Delta c / \Delta t \times 273 / T \tag{2}$$

- F: N₂O 발생량(mg kg⁻¹ h⁻¹), P는 N₂O의 273k에서의 가스 밀도 1.96,
- V: 가스 포집병의 부피(700ml), Δc/Δt=가스 농도 증가율(y L⁻¹h⁻¹),
- T: 절대온도(273+병 내 평균 온도)

온실가스 누적 배출량은 다음과 같은 방정식 3을 이용하여 계산하였다.

$$CGE = \sum_{i=1}^n \{ (F \times 24) | (1 + NSP) \} \tag{3}$$

- CGE: 누적 N₂O 가스 배출량(mg m⁻²)
- F: 시간당 온실가스 배출(mg m⁻²hr⁻¹)
- I: 샘플링 기간, NSP는 다음 샘플링 기간(일)

Table 2. Physicochemical Properties of Soil Used in the Experiment

| Soil types | pH (1:5) | EC (dS m ⁻¹) | T-C | T-N | Avail P mg kg ⁻¹ | K | Ca cmol _c ⁺ kg ⁻¹ | Mg |
|------------|----------|--------------------------|--------------------|------|-----------------------------|------|--|------|
| | | | g kg ⁻¹ | | | | | |
| Sandy loam | 6.6 | 0.12 | 3.77 | 0.37 | 28.7 | 0.27 | 2.44 | 1.37 |

3. 결과 및 고찰

3.1. 누적 NH₄-N와 NO₃-N

바이오차 종류별 누적 NH₄-N와 NO₃-N 용출 결과는 Fig. 2에 나타내었다. NH₄-N의 누적 용출 농도의 경우 바이오차에서 3673.5mg L⁻¹로 가장 많이 용출되었으며, 플라즈마를 처리한 왕겨 바이오차는 3296.35mg L⁻¹로 가장 낮게 용출되는 것을 보였다. 이는 플라즈마 처리된 왕겨 바이오차가 처리하지 않은 바이오차 보다 NH₄-N를 더 많이 흡착하고 있다는 것을 보여주었다. NO₃-N의 누적 용출 농도의 경우 용출 실험을 진행한 후 50일에 검출 한계에 도달하였으며, NH₄-N와는 상이하게 대조구, 플라즈마를 처리한 왕겨 바이오차, 처리하지 않은 바이오차 순으로 낮은 용출을 나타냈다. 종합하면, 플라즈마를 처리한 왕겨 바이오차는 누적 NH₄-N와 NO₃-N에 있어서 바이오차를 넣지 않은 토양에 비해 흡착율이 각각 8.0%, 17.5%였다 한편, 일반 밭 토양에서는

산화 미생물들이 질산화 과정에 관여하여 유기물을 NH₄-N, NO₃-N과 같은 무기 화합물로 변환시킨다고 알려졌다²¹⁾. 본 연구의 결과는 담수 조건에서 용출 실험을 한 결과로서 밭 토양 조건과는 다른 결과가 예상된다. 밭 토양과 같이 질소 순환과정에 의해 산화되는 조건일 경우 토양 미생물 활성에 따라 NH₄-N가 질산화 과정으로 인하여 NO₃-N 변환되어 결과가 달라질 것으로 예상된다.

바이오차 종류별 누적 NH₄-N와 NO₃-N 용출 결과를 Hyperbolic model(수식 1)에 적용하여 Table 3과 같이 나타내었다. NH₄-N에 대한 용출 양상은 Hyperbolic model에 적합하였으며(P<0.001), 관측 값과 추정 값 사이에 상관 계수(R²)는 고도의 유의차가 인정되었다. 따라서, 추정 값을 토대로 누적 NH₄-N의 용출 농도값의 절반에 도달하는데 필요한 시간을 산출한 결과 왕겨 바이오차와 플라즈마 처리한 왕겨 바이오차 각각 77.03일과 65.41일로 추정되었다. 결과적으로 바이오차에 플라즈마를 처리함에 따라, 바이

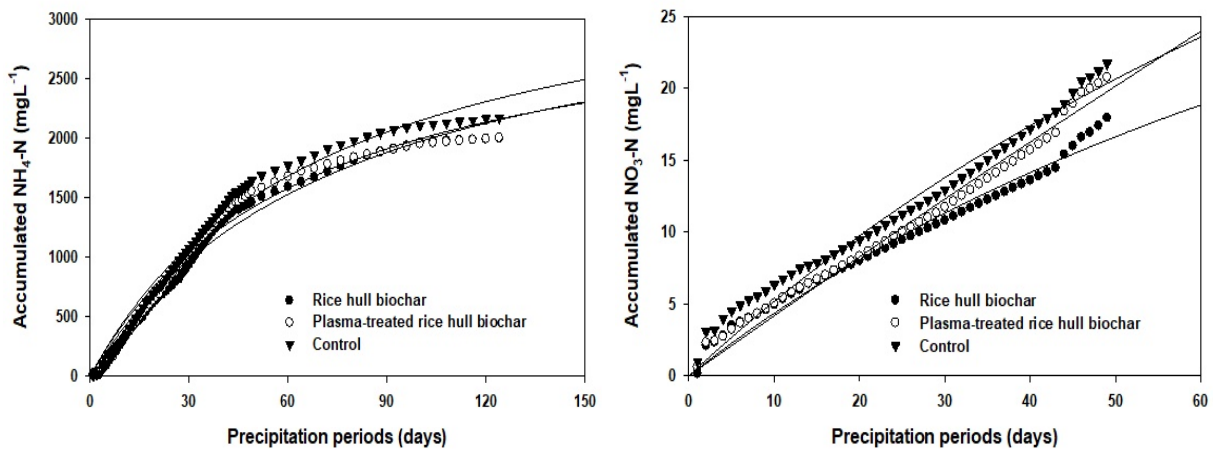


Fig. 2. Releasing curves of accumulated NH₄-N and NO₃-N in precipitation water from the treatments with a modified hyperbola model. The values are the means of triplicate samples. Error bars indicate the standard deviation.

Table 3. Estimation Model for NH₄-N Release from Different Types of the Blended Rice Hull Biochar

| Treatments * | Model Parameters | | | | Analysis of Variance | | Adj-R ² |
|----------------------------------|------------------|----------|------------|----------|----------------------|----------|--------------------|
| | Amax | p-Values | t1/2(Amax) | p-Values | F | p-Values | |
| Rice hull biochar | 3486.8 | <0.001 | 77.03 | <0.001 | 3616.1 | <0.001 | 0.982 |
| Plasma-treated rice hull biochar | 3296.4 | <0.001 | 65.41 | <0.001 | 2531.9 | <0.001 | 0.974 |
| Control | 3673.5 | <0.001 | 71.26 | <0.001 | 3071.1 | <0.001 | 0.979 |

* Means values indicate significant differences (p < 0.001) among treatments (ANOVA).

오차의 표면적과 흡착능 증가가 용출을 지연시킨 것으로 판단된다.

3.2. 누적 PO₄-P

인산은 농작물 생산에 꼭 필요한 3대 영양소 중 하나이다. 왕겨 바이오차의 원료인 왕겨의 P₂O₅의 성분은 0.3%를 함유하고 있다²²⁾. 바이오차 종류별 누적 PO₄-P 용출 결과는 Fig. 3에 나타내었다. 대조구와 플라즈마 왕겨 바이오차의 경우는 20일부터 PO₄-P의 용출이 급속히 증가하는 반면, 왕겨 바이오차의 경우는 완만하게 증가하는 것으로 나타남에 따라 PO₄-P에 대한 왕겨 바이오차의 높은 흡착 특성을 띄고 있다는 연구 결과와 일치하였다²³⁾. PO₄-P는 대조구에 비하여 왕겨 바이오차 처리에서 용출 농도가 44.3%로 줄어 들었다. 플라즈마 처리시 표면적을 증가 효과가 있어서 바이오차의 다공성 구조에 비표면적의 구조를 증가시키게 되면 흡착력이 커진다는

연구결과²⁴⁾와는 상이한 경향을 보였다.

대부분의 바이오차들은 영양소들을 흡착한 양분을 조절하는 효과를 가지고 있다는 연구 결과²⁵⁾와 토양에서의 인의 흡착은 산화 조건일 경우 바이오차의 투입량을 증가시키면 P가 흡착이 증가되고 알칼리 토양에선 7% 감소²⁶⁾한다는 연구 발표가 있었지만, 본 연구 결과는 양분 용출 패턴을 보기위해 환원조건에서 수행하였기에 앞으로 발조건하에서 연구가 필요한 것으로 판단된다.

바이오차 종류별 누적 PO₄-P 용출 결과를 Hyperbolic model(수식 1)에 적용하여 Table 4와 같이 나타내었다. PO₄-P에 대한 용출 양상은 Hyperbolic model에 적합하였으며(P<0.001), 관측 값과 추정 값 사이에 상관 계수(R²)는 고도의 유의차가 인정되었다. 추정 값에 따르면 대조구누적 PO₄-P 용출값이 1015.83mg L⁻¹로 누적 용출 농도가 가장 높았으며, 일반 왕겨 바이오차나 플라즈마를 처리한 왕겨 바이오차에서

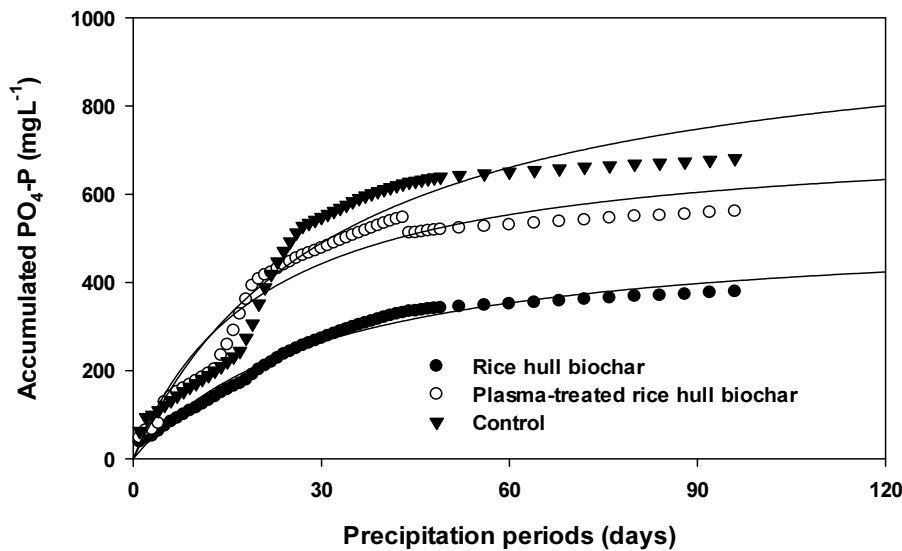


Fig. 3. Releasing curves of accumulated PO₄-P precipitation water from the treatments with a modified hyperbola model.

Table 4. Estimation Model for PO₄-P Release from Different Types of the Blended Rice Hull Biochar

| Treatments * | Model Parameters | | | | Analysis of Variance | | Adj-R ² |
|----------------------------------|------------------|----------|------------|----------|----------------------|----------|--------------------|
| | Amax | p-Values | t1/2(Amax) | p-Values | F | p-Values | |
| Rice hull Biochar | 529.23 | <0.001 | 29.84 | <0.001 | 2955.72 | <0.001 | 0.980 |
| Plasma-treated rice hull biochar | 739.63 | <0.001 | 20.15 | <0.001 | 861.99 | <0.001 | 0.935 |
| Control | 1015.83 | <0.001 | 32.27 | <0.001 | 748.47 | <0.001 | 0.926 |

* Means values indicate significant differences (p < 0.001) among treatments (ANOVA).

누적 PO₄-P 용출값이 각각 529.23mg L⁻¹과 739.63mg L⁻¹로 누적 용출 농도가 낮았다. 또한, 추정 값을 토대로 누적 PO₄-P의 용출 농도값의 절반에 도달하는데 필요한 시간을 산출한 결과 대조구와 플라즈마 처리한 왕겨 바이오차를 혼합한 토양에서는 20 내지 22일로 비슷하였으며 왕겨 바이오차에서 29.8일로 추정되었다. 결과적으로 바이오차에 플라즈마를 처리함에 따라, 바이오차의 인(PO₄-P) 흡착이 감소 되는 것으로 판단된다.

3.3. 누적 K

플라즈마 처리한 왕겨 바이오차와 왕겨 바이오차의 누적 K의 용출 패턴은 Fig. 4에 나타내었다(Fig. 4). K는 비료의 3대 주요 영양소로 포함할 만큼 식물이 성장할 때 필요한 성분으로, 플라즈마 바이오차 처리에서 K의 누적 농도는 211.97mg L⁻¹로 가장 높은 농도로 용출되었으며, 왕겨 바이오차 처리에서

170.21mg L⁻¹로 가장 낮았다. 이러한 현상은 왕겨바이오차에 프리즈마를 처리함으로써 K에 대한 흡착능은 줄어드는 데 기인되는 것으로 판단된다. 칼륨의 용출은 모든 처리에서 72일동안 꾸준히 증가하는 것으로 나타났다(Fig. 4). 칼륨의 용출 농도는 대조구에 비하여 8.7% 감소하는 것으로 나타났다. 하지만 왕겨 바이오차를 처리하게 되면 K 성분이 대조구에 비해 낮은 농도로 용출 되어 작물 생육에 미치는 영향을 구명해야 할 필요가 있다고 판단된다.

바이오차 종류별 누적 칼륨(K) 용출 결과를 Hyperbolic model(수식 1)에 적용하여 Table 5와 같이 나타내었다. 칼륨(K)에 대한 용출 양상은 Hyperbolic model에 적합하였으며(P<0.001), 관측 값과 추정 값 사이에 상관 계수(R²)는 고도의 유의차가 인정되었다. 추정 값을 토대로 누적 칼륨(K)의 용출 농도값의 절반에 도달하는데 필요한 시간을 산출한 결과 일반 바이오차와 플라즈마 처리한 왕겨 바이오차를 각각 혼합

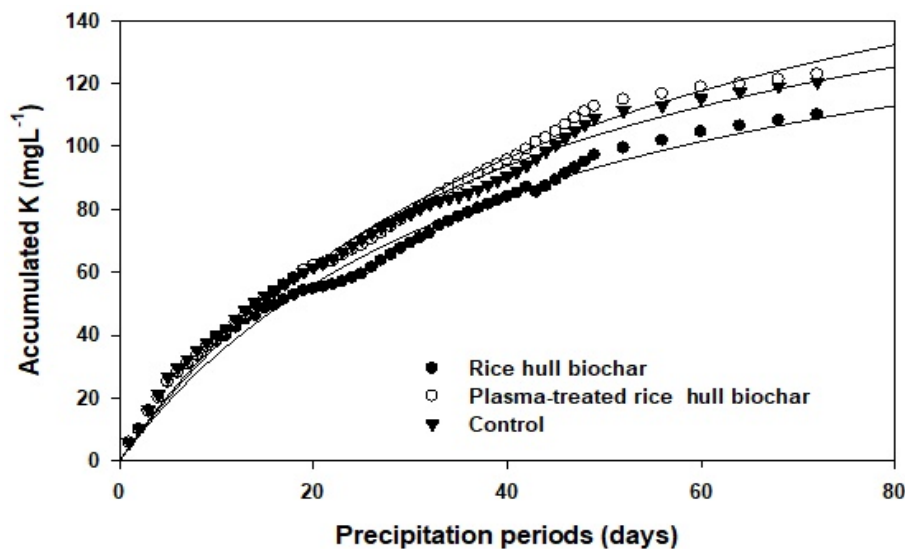


Fig. 4. Releasing curves of accumulated K in precipitation water from the treatments with a modified hyperbola model.

Table 5. Estimation Model for K Release from Different Types of the Blended Biochar Pellet (Rice Hull Biochar)

| Treatments * | Model Parameters | | | | Analysis of Variance | | Adj-R ² |
|----------------------------------|------------------|----------|------------|----------|----------------------|----------|--------------------|
| | Amax | p-Values | t1/2(Amax) | p-Values | F | p-Values | |
| Rice hull Biochar | 170.21 | <0.001 | 40.57 | <0.001 | 3525.51 | <0.001 | 0.985 |
| Plasma-treated rice hull biochar | 211.97 | <0.001 | 48.11 | <0.001 | 6867.79 | <0.001 | 0.992 |
| Control | 188.46 | <0.001 | 40.35 | <0.001 | 5877.21 | <0.001 | 0.991 |

* Means values indicate significant differences (p < 0.001) among treatments (ANOVA).

한 토양에서 40.6일과 48.1일로 추정되었다. 결과적으로 바이오차에 플라즈마를 처리함에 따라, 바이오차의 칼륨(K) 흡착이 더 감소되는 것으로 판단된다.

3.4. 수용성 주요 양분 용출

주요 작물 영양원에 수용성 함량은 처리 간에 유의차(p<0.001)가 인정되었으며(Table 6), 전반적으로 각 영양원에 대한 가장 높은 수용성은 대조구에서 나타났으므로, 바이오차를 혼용함에 따라 양분 용출을 제어할 수 있다고 판단되었다. 또한, 플라즈마 왕

겨 바이오차는 주요 양분 용출 제어에 크게 기여하지 못하는 것으로 나타났다.

3.5. 왕겨바이오차 처리에 따른 N₂O 배출량

바이오차 종류별 N₂O 누적 배출량 결과는 Fig. 5에 나타내었다. 누적 N₂O 배출량은 수식 4를 이용하여 산정하였다. N₂O 누적 발생량은 대조구에서 600 mg kg⁻¹로 가장 많이 발생되었으며, 플라즈마 처리한 왕겨 바이오차에서 340.4 mg kg⁻¹으로 가장 적게 발생되었다. 또한, 왕겨 바이오차 및 플라즈마 처리

Table 6. Comparisons of Total Water-soluble Accumulated Major Nutrients from the Treatments

| Treatments* | Total water-soluble major nutrients | | | |
|---------------------|--|--|--|-------------------------|
| | NH ₄ -N (mg L ⁻¹) | NO ₃ -N (mg L ⁻¹) | PO ₄ -P (mg L ⁻¹) | K (mg L ⁻¹) |
| Rice hull biochar | 1995.8 c | 17.9 b | 379.2 b | 110.0 b |
| Plasma-treated rice | 1999.4 b | 20.8 a | 561.3 c | 122.9 a |
| Control | 2168.6 a | 21.7 a | 681.0a | 120.5 a |
| F | 30.51 | 53.36 | 751.69 | 1.58 |
| P-values | <0.036 | <0.017 | <0.002 | <0.393 |

*Mean values followed by different letters indicate significant differences (P<0.001) among treatments with NH₄-N, NO₃-N, PO₄-P, and K (ANOVA and subsequent Duncan Multiple Range Test).

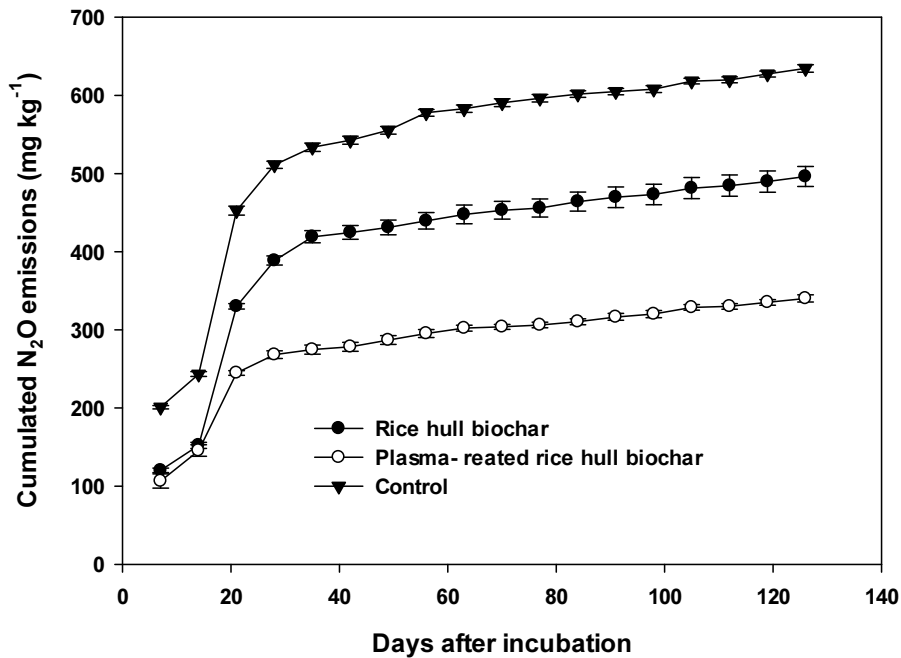


Fig. 5. Effect of accumulated N₂O emissions in the soil incorporated with plasma-treated rice hull biochar and activated rice hull biochar for organic bio-fertilizer. The values were average of the three replications, and error bars display standard deviation (p<0.05).

한 왕겨 바이오차를 각각 대조구와 비교하였을 때 아산화질소 발생 저감율이 각각 27.8% 및 86.4%로 플라즈마 처리한 왕겨 바이오차가 가장 효과가 큰 것으로 산정되었다. 이전 결과에 따르면, 왕겨 바이오차가 N₂O를 80% 감축하는 것으로 보고²⁷⁾가 되었지만, 본 연구에서는 기존의 연구 결과보다 N₂O를 52.2% 적게 감축시키는 결과를 보였다. 이는 바이오차의 온실가스 저감 효과가 여러 변수에 따라 변동될 수 있음을 보여주는 것으로, 밭 토양 조건에서 산화 조건일 경우 미생물에 의해 질산화작용이 빠르게 일어나, 탈질 됨에 따라 N₂O가 증가한다는 연구 결과도 있다²⁸⁾. 또한, 바이오차가 통기성을 증가시켜 탈질 작용을 억제하여 아산화 질소의 배출량이 줄어들었다는 발표도 있다²⁹⁾. 본 연구에서 왕겨 바이오차에 플라즈마를 처리함으로써 아산화질소 배출을 확연히 제어하는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구는 플라즈마 처리한 왕겨 바이오차와 일반 왕겨 바이오차가 식물의 주요 양분(NH₄-N, NO₃-N, PO₄-P, K)의 용출 및 온실가스 성분 중 N₂O 배출에 미치는 영향을 구명하기 위해 수행하였다. 식물의 주요 양분 용출 양상을 수정된 Hyperbola 모델에 적용한 결과 적합한 것으로 나타났으며(p<0.001) 누적 용출 농도 추정값을 다음과 같이 평가하였다. 바이오차 시용에 따른 누적 양분 용출 농도를 살펴보면, 누적 NH₄-N 용출 농도는 바이오차를 대조구에서 3673.5mg L⁻¹ 가장 높게 나타났으며, 플라즈마를 처리한 왕겨 바이오차는 3296.35mg L⁻¹로 가장 낮게 나타났다. 누적 인(PO₄-P) 용출 농도는 대조구에서 681.0mg L⁻¹로 가장 높게 나타났으며, 왕겨 바이오차에서 가장 낮게 나타났다. 누적 칼륨(K) 용출 농도는 플라즈마 처리한 왕겨 바이오차에서 가장 높은 누적 용출 농도를 보인 반면, 왕겨 바이오차는 가장 낮은 누적 용출 농도를 나타냈다. N₂O 배출량의 경우, 플라즈마 처리한 왕겨 바이오차의 N₂O 발생량은 대조구 보다 약 3배 이상 감소하는 것으로 산정되었다. 기존 바이오차 보다 아산화 질소를 감

축시키는 좋은 소재로 판단된다. 따라서 NH₄-N 양분 용출 제어와 N₂O 저감 측면에서는 플라즈마 처리한 왕겨 바이오차가 크게 기여하는 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 2023년도 농촌진흥청 국립농업과학원의 유기농업과 연구과제 (과제번호: PJ01705803) 의 하여 연구되었다.

References

1. Lee, S. B., Cho, S. Y., Yoo, J. H. and Joo, J. H., "Effect of Several Organic Farming Materials Application on Soil Environments", *Journal of Agricultural, Life and Environmental Sciences*, 24(1), pp. 62~66. (2012).
2. Kim, H., "Analyses on Management Situations of 'A' and 'B' Corporations as the Environment-Friendly Agricultural Organization at Asan", *Korean Journal of Organic Agriculture*, 30(4), pp. 471~483. (2022).
3. Choi, M. K., Yun, S. W. and Yoon, Y. C., "Greenhouse Gases in Compound Fertilizer and Livestock Manure Compost for Crops Cultivation", *Journal of Bio-Environment Control*, 30(2), pp. 95~100. (2021).
4. Lee, S.-I., Park, W.-K., Kim, G.-Y. and Shin, J.-D., "Effect of the Application of Carbonized Biomass from Crop Residues on Soil Organic Carbon Retention", *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer*, 47(6), pp. 486~490. (2015).
5. Kim, M. Y. and Kim, G. H., "Analysis of Environmental Impacts for the Biochar Production and Soil Application", *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 36(7), pp. 461~468. (2014).
6. Jeon, C., Lim, K. J., Hong, K. C., Lim, J. E., Choi,

- B. S., Kim, N. W., Yang, J. E. and Ok, Y. S., "Adsorption Characteristics of Heavy Metal Ions onto Chemically Modified Rice Husk and Sawdust from Aqueous Solutions", *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 28(2), pp. 158~164. (2009).
7. Yang, C. H., Yoo, C. H., Kim, B. S., Park, W. K., Kim, J. D. and Jung, K. Y., "Effect of Application Time and Rate of Mixed Expeller Cake on Soil Environment and Rice Quality", *Korean Society of Soil Science and Fertilizer*, 41(2), pp. 103~111. (2008).
 8. Whang, K. S., Yoo, S. J. and Chang, K. W., "Soil Sciences Fertilizer Plant Nutrition: A Synthesis of New 2-Iminothiazolines and Their Antifungal Activities (2)", *Applied Biological Chemistry*, 40(2), pp. 139~143. (1998).
 9. Park, W.-K., Park, N.-B., Shin, J.-D., Hong, S.-G. and Kwon, S.-I., "Estimation of Biomass Resource Conversion Factor and Potential Production in Agricultural Sector", *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 30(3), pp. 252~260. (2011).
 10. Park, J., Lee, I. B., Kang, Y. and Hwang, K. S., "Effects of Mineral and Organic Fertilizations on Yield of Hot Pepper and Changes in Chemical Properties of Upland Soil", *Korean Journal of Horticultural Science & Technology*, 27, pp. 24~29. (2009).
 11. Son, S. M., "Measures to enhance soil fertility in Korean agriculture, which relies on the application of organic fertilizers - its problems and alternatives", *Symposium of the Korean Society of Organic Agriculture*, pp. 161~196. (1999).
 12. Kim, Y. S., Kim, C. A. and Hyun, S. H., "Biochar Research Trends and Perspectives in South Korea Based on a Bibliometric Analysis", *Journal of Korea Society of Waste Management*, 33(3), pp. 207~223. (2016).
 13. Jung, S., Park, Y. K. and Kwon, E. E., "Strategic use of biochar for CO₂ capture and sequestration", *Journal of CO₂ Utilization*, 32, pp. 128~139. (2019).
 14. Hagemann, N., Kammann, C. I., Schmidt, H. P., Kappler, A. and Behrens, S., "Nitrate capture and slow release in biochar amended compost and soil", *PLOS ONE*, 12(2), p. e0171214. (2017).
 15. Han, K.-H., Zhang, Y.-S., Jung, K.-H., Cho, H.-R. and Sonn, Y.-K., "Evaluating germination of lettuce and soluble organic carbon leachability in upland sandy loam soil applied with rice husk and food waste biochar", *Korean Journal of Agricultural Science*, 41(4), pp. 369~377. (2014).
 16. Choi, Y.-S., Shin, J., Lee, S. and Kim, S., "Study Bulletin: Soil Environment; Ammonium Tae-Nitrogen (NH₄-N) adsorption properties of rice husk baiocha", *Journal of Environmental Agriculture*, 34(3), pp. 155~160. (2015).
 17. Gupta, R. K., Dubey, M., Kharel, P., Gu, Z. and Fan, Q. H., "Biochar Activated by Oxygen Plasma for Supercapacitors", *J Power Sources*, 174, pp. 1300~1305. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.10.169>. (2015).
 18. NASS, *Recommended Application Amounts of Fertilizers for Crop Cultivation* (eds); National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration: Korea, p. 111. (2010).
 19. Kim, Y.-S., Kim, K.-H., Han, J.-W., Jeong, T.-G., Kim, M.-J. and Kim, I.-J., "Effect of Rice Hull-Derived Biochar Application on Watermelon Growth, and Soil Physico-chemical Properties under Greenhouse", *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer*, 55(3), pp. 175~184. (2022).
 20. Shin, J., Park, W. and Lee, S., "Optimum method of uploaded nutrient solution for blended biochar pellet with application of nutrient releasing model as slow-release fertilizer", *Applied Sciences*, 9(9), p. 1899. (2019).
 21. Martens, D. A. and Dick, W., "Recovery of fertilizer nitrogen from continuous corn soils under contrasting tillage management", *Biol Fertil Soils*, 38, pp. 144~153. (2003).

22. Park, S.-J., Kim, M.-H. and Shin, H.-M., "Chemical composition and thermal properties of chaff and chaff", *Journal of Biosystems Engineering*, 30(4), pp. 102~109. (2005).
23. Eduah, J. O., Nartey, E. K., Abekoe, M. K., Henriksen, S. W. and Andersen, M. N., "Mechanism of orthophosphate (PO₄-P) adsorption onto different biochars", *Environmental Technology & Innovation*, 17, p. 100572. (2020).
24. Choi, M.-Y., "A study on the evaluation of phosphorus removal efficiency by manufacturing phosphorus adsorption ceramic carriers and immobilization of microorganisms", Master's thesis in Korea Chonnam National University. (2017).
25. Lee, J.-Y., Lee, J.-H., Kang, Y.-G., Kim, J.-H. and Oh, T.-K., "Effect of nutrient adsorption of biochar on crop growth and soil chemistry", *Korea Organic Resources Recycling Association Spring Conference*, p. 114. (2023).
26. Xu, G., Sun, J., Shao, H. and Chang, S. X., "Biochar Had Effects on Phosphorus Sorption and Desorption in Three Soils with Differing Acidity", *Ecological Engineering*, 62, pp. 54~60. (2014).
27. Lee, S. I., Kim, G. Y., Choim, E. J., Lee, J. S. and Jung, H. C., "Reduction of carbon dioxide and nitrous oxide emissions through various biochars application in the upland", *Journal of the Korea Organic Resources Recycling Association*, 26, pp. 11~18. (2018).
28. Davidson, E. A., Keller, M., Erickson, H. E., Verchot, L. V. and Veldkamp, E., "Testing a conceptual model of soil emissions of nitrous and nitric oxide: using two functions based on soil nitrogen availability and soil water content, the hole-in-the-pipe model characterizes a large fraction of the observed variation of nitric oxide and nitrous oxide emissions from soils", *Bioscience*, 50, pp. 667~680. (2000).
29. Park, W.-K., Kim, G.-Y., Lee, S.-I., Shin, J.-D., Jang, H.-Y., Na, U.-S. and So, K.-H., "Effect of Carbonized Rice Hull Application on Increasing Soil Carbon Storage and Mitigating Greenhouse Gas Emissions during Chinese Cabbage Cultivation", *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer*, 49(2), pp. 181~193. (2016).