

# 생분해성 코팅 요소 종류별 질소 용출 및 온실가스 발생량에 미치는 영향

최재이<sup>a</sup>, 신중두<sup>bt</sup>, 조현종<sup>c</sup>, 정우진<sup>d</sup>, 이상범<sup>e</sup>, 윤석인<sup>f</sup>

## Effects of biodegradable polymer coating urea to nitrogen release in the soil column

Jaeyee Choi<sup>a</sup>, JungDu Shin<sup>bt</sup>, HyunJong Cho<sup>c</sup>, Woojin Chung<sup>d</sup>, Sang Beom Lee<sup>e</sup>, Seok In Yun<sup>f</sup>

(Received: Mar. 13, 2024 / Revised: Mar. 21, 2024 / Accepted: Mar. 24, 2024)

**ABSTRACT:** Biodegradable coating urea plays an important role in reducing the non-pollutants in agroecosystems, maximizing the plant nutrient utilization efficiency and slow-releasing nitrogen. Herein, the objective of this study was to investigate the nitrogen-releasing patterns and greenhouse gas emissions on different biodegradable coating urea. The treatments consisted of the control as an application of chemical fertilizers, NBCF as the non-biodegradable coating urea, NB60, and MDS as biodegradable coating urea. As a result of this study, the maximum accumulated total nitrogen (TN) concentration in the NBCF was higher at 33% than one in the NB60 during the precipitation periods. Its leaching period in the NBCF was prolonged for day 10 compared to the NB60. TN and NO<sub>3</sub>-N releasing patterns in the NBCF and NB60 were fitted well on linear types ( $R^2 \geq 0.991$ ), but their control and MDS were fitted well on Sigmoid curves ( $R^2 \geq 0.994$ ) with high releasing concentration in the MDS compared to the control during leaching periods. For the greenhouse gas emissions, CH<sub>4</sub> emissions in the NBCF, NB60, and MDS were increased at 0.38%, 11.36%, and 5.91%, and N<sub>2</sub>O emissions were also increased at 50.5%, 32.4%, 58.8% as compared to the control, respectively. Therefore, application of biodegradable polymer coating urea might mitigate the non-point pollutants in agro-ecosystem.

**Keywords:** Biodegradable coating urea, Precipitation of nitrogen, Greenhouse gas emissions

**초 록:** 생분해성 중합체 코팅 요소는 질소 용출을 제어하면서, 질소이용 효율을 극대화하며 농업생태계의 비점오염원을 줄여주는 역할을 한다. 따라서 본 연구의 목적은 생분해성 중합체 혼합물을 이용한 코팅 요소의 용출 패턴과 온실가스 배출량을 구명하는 것이었다. 처리내용은 속효성 비료인 요소를 대조구, 난분해성 코팅 요소(NBCF), 생분해 완료성 코팅 요소(NB60)와 생분해성 완료성 코팅 요소(MDS)를 토양에 혼합한 4가지 수준으로 구성하였다. 침출수에 대한 최대 총 질소 누적 농도는 NBCF가 NB60보다 33% 높았으며, NB60이 NBCF 보다 최대 용출 기간은 10일

<sup>a</sup> 전북테크노파크 전북과학기술센터 다학바이오택 연구원(Researcher, Bio-technology of Multidisciplinary Sciences, Co., JBTP R&D Center)

<sup>b</sup> 전북테크노파크 전북과학기술센터 다학바이오택 대표(CEO, Bio-technology of Multidisciplinary Sciences, Co., JBTP R&D Center)

<sup>c</sup> (주)누보 중앙연구소 소장(Director, Nousbo Co., Ltd.)

<sup>d</sup> 경기대학교 사회에너지시스템공학과 조교수(Assistant Professor, Department of Civil & Energy System Engineering, Kyonggi University)

<sup>e</sup> 국립식량과학원 농업연구사(Researcher, National Institute of Crop Science)

<sup>f</sup> 원광대학교 생물환경화학학과 교수(Professor, Department of Bio-Environmental Chemistry, Wonkwang University)

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

지연되는 것으로 나타났다. 누적 총 질소 및  $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 용출 패턴에서 NB60과 NBCF는 일차 직선형태로 동일하였지만, 대조구와 MDS는 Sigmoid curves 형태로 누적 용출 농도는 MDS가 대조구보다 높게 나타났다. 생분해성 코팅 요소의 온실가스 발생량을 살펴보면,  $\text{CH}_4$ 의 발생량은 대조구 대비 NBCF, NB60, MDS 각각 0.38%, 11.36%, 5.91% 증가하였고, 또한  $\text{N}_2\text{O}$ 의 발생량은 대조구 대비 각각 50.5%, 32.4%, 58.8% 증가하는 것으로 나타났다. 따라서 생분해 완료성 코팅 요소는 비료 이용성을 감안하여 포장에 시용할 경우 비료 사용량뿐만 아니라 농업생태계 비점 오염원을 줄일 수 있을 것으로 판단된다.

**주제어:** 생분해성 코팅 요소, 질소 용출, 온실가스 발생량

## 1. 서론

국내 비료 사용량(2017년)은 질소 ha당 133.8 kg, 인산 83.8 kg, 칼륨 87.3 kg, 주요 3요소 총시비량이 304.9 kg으로 우리나라는 OECD국가 평균 시비량) 대비 질소 131%, 인산 319%, 칼륨 296%, 그리고 주요 3요소는 193%를 사용하고 있어 OECD국가 중 비료를 가장 많이 사용하는 국가로 비료 사용량 절감이 절실히 요구된다.

요소 비료는 토양에 시용했을 때 암모니아 휘산, 질산태질소 용탈 및 표면 유거수에 의해 30-70%가 유실된다<sup>2)</sup>. 생분해 완료성 코팅 요소는 농경지의 양분관리를 위해 전량 기비로 시용하기 때문에 사용 횟수를 줄일 수 있으므로, 연구자들은 물과 비료 관리가 식량안보와 생산성을 증가시키는데 결정적 요인이라고 말한다<sup>3)</sup>. 작물생육의 필요성에 맞추어 양분을 천천히 지속해서 공급하는 완료성 비료는 환경을 보호하고 양분 이용 효율성을 증가시키는 관리 방법으로 알려져 있다<sup>4)</sup>. 그러므로 식물의 양분이용 효율성은 수계 부영양화 및 대기 오존층 파괴를 줄임으로써 환경오염을 줄여 준다<sup>5)</sup>. 이러한 완료성 비료 개발에 수십만 달러를 투입에도 불구하고, 여전히 완료성 비료 시용은 원예작물에 국한되어 있다<sup>5)</sup>. 합성 polymer로 코팅된 완료성 요소는 질소 성분을 제어하는데 이용되지만, polymer의 독성과 난분해성 때문에 토양오염을 유발한다<sup>5)</sup>. 또한 시중에 유통되고 있는 제품의 질소 함량은 기존 요소비료의 질소 함량 44~46%와 비교하여 코팅 비료는 35~36%에 그쳐, 단위면적 당 양분의 이용 효율성이 비료 사용 단가에 영향을 미친다. 낮은 비료 이용 효율성과 빈번한 가뭄은 전 세계적으로 작물 수량에 영향을 미치는

두 가지 요인이다<sup>6)</sup>.

따라서 생분해성 코팅 요소의 질소 용출을 제어하고, 질소함량을 극대화하기 위해 표면적이 얇고 균일하게 코팅되어야 한다. 더 나아가서, 질소 용출 후에 토양에 혼합되어 필히 생분해 되어야 한다<sup>5,7)</sup>. 이러한 biopolymer는 작물에 따라 monomer에 관여한 아밀로스(30%)나 아밀로펙틴(70%) 함량이 달라, 최종 polymer 특성에 영향을 미치며<sup>8)</sup>, 높은 용해도는 질소 용출을 제어하는 데 유용하지 못하다고 보고 되어 있다<sup>9)</sup>.

이때 생분해성 소재인 Polylactide(PLA)는 재생가능한 자원으로부터 유래된 중합체로서, PLA의 생산능은 2018년부터 2023년까지 상당히 증가할 것으로 예측되었다<sup>10)</sup>. PLA는 폴리에스테르로, 여러 분야에 응용 가능하지만, 강도가 약하며 빛을 발하는 취약점을 가지므로 PLA는 Polycaprolactone (PCL)과 같은 유연성 있는 중합체와 혼합하여 사용한다<sup>11)</sup>. Polybutylene succinate(PBS)는 상업적으로 이용할 수 있는 생물 베이스 생분해성 중합체<sup>12,13)</sup>로, 다른 중합체와 비교하여 PBS는 좋은 생태 효율성을 가진다. PLA와 PBS의 단순 혼합은 각 성분에 대한 최적 특성을 결합시키고<sup>14,15,16)</sup>, 생분해에 의한 손실 없이 혼합물을 준비하는 잠재 매트릭스를 형성하는데<sup>14,17)</sup> 실용적이며 경제적인 방법이다. 이는 토양에서 <sup>13</sup>C labelled PBS는 425일 동안에 65% 분해되는 것으로 나타났다<sup>18)</sup>. 많은 생분해성 수지 중에 PBS는 비교적 쉬운 용해 과정, 열화학적 저항성 및 생분해성(<30°C)<sup>19)</sup>과 우수한 기계적 특성 때문에 가장 널리 이용되고 있다. 또한 PBS와 PCL 혼합물은 토양에서 항온 실험 60일 후에 32.7% 줄었으며, PBS는 PCL보다 더 빨리 분해되었다고 보고된 바 있다<sup>20)</sup>. 따라서 본 연구의 목적은 생분해성

polymer 코팅 요소를 이용한 질소 용출 패턴과 온실 가스 배출량을 구명하는 것이다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 생분해성 코팅 요소

본 연구에 사용된 요소는 제조사인 (주)남해화학에서 구매하였다. 난분해성 코팅 요소(NBCF) 및 생분해 완효성 코팅 요소(NB60)는 경기도 수원시 소재 (주)뉴보에서 제공받았으며, 생분해 완효성 코팅 요소(MDS)는 전라북도 완주군에 위치한 다학에서 공급받았다. 사용된 생분해성 중합체의 화학 구조는 아래 Fig. 1과 같다.

처리내용은 속효성 비료인 요소를 토양에 사용한

대조구, 난분해성 코팅 요소(NBCF), 생분해 완효성 코팅 요소(NB60)와 생분해 완효성 코팅 요소(MDS)를 4가지로 구성하였다. 처리 별 시료 견본은 Fig. 2와 같다. 시험구 배치는 요소 코팅 종류별로 토양에 혼합한 토양 칼럼 4 수준으로 3 반복 완전임의 배치법을 이용하였다.

### 2.2. 칼럼 실험

생분해성 코팅 요소가 토양 중에서 질소 용출에 미치는 영향을 알아보기 위해, 국립농업과학원 토양관리과 시험포장의 밭 토양을 채취하여 음건 후 체 (sieve, 2 mm)에 걸러진 밭 토양을 일정량의 생분해성 코팅 요소, 용성인비, 염화加里와 퇴비를 혼합하여 토양 칼럼에 충전 하였다. 시험에 사용한 밭 토양의 이화학적 성분은 Table 1과 같다.

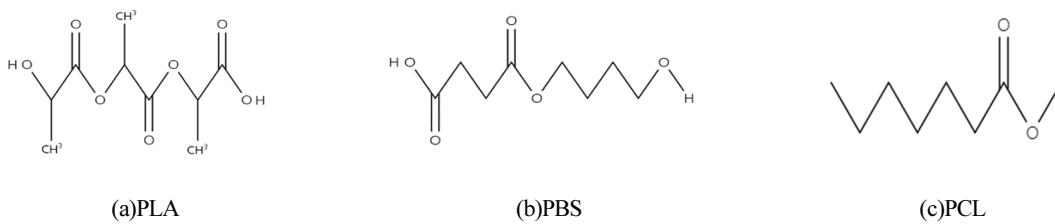


Fig. 1. Chemical structures of PLA, PBS, and PCL.

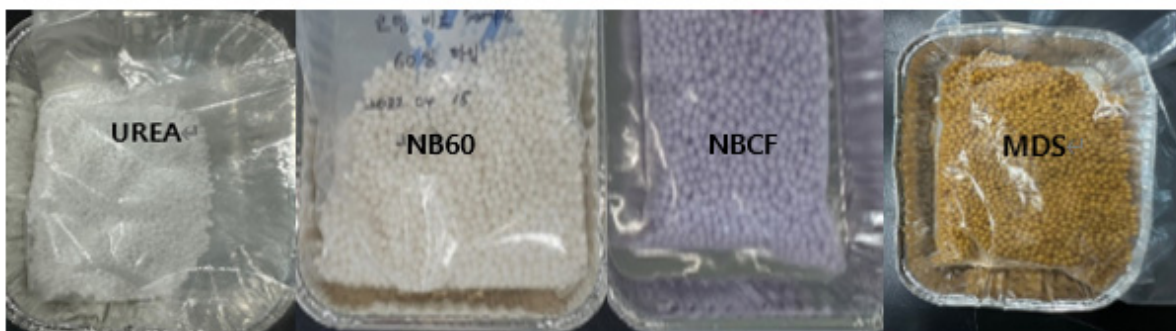


Fig. 2. The specimen of biodegradable polymer coating urea; non-degradable coating fertilizer (NBCF), biodegradable coating fertilizer (NB60), and biodegradable slow-releasing coating urea (MDS).

Table 1. Physicochemical Properties in the Soil Used

pH	EC (dS/m)	OM	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	mg/kg			
					K	Ca	Mg	Na
6.6	0.95	19	393	187	0.21	6.0	1.2	0.21

본시험에 사용한 토양은 pH 6.6인 중성으로, 유기물은 적정 함량( $25-35 \text{ g kg}^{-1}$ ) 보다 매우 낮았으며, 인산은 일반토양과 유사한 수준( $350-450 \text{ mg kg}^{-1}$ )이었다(Table 1).

토양의 질소 용출능 평가를 위해, 노지 배추 재배 시 질소 추천 시비량인  $32 \text{ kg } 10\text{a}^{-1}$  기준으로 산정하여 각 생분해성 코팅 요소 종류별로 토양 200 g에 일정량의 용성인비, 염화加里와 계분 퇴비를 혼합하였다. 아래 그림과 같이 각각의 처리별로 혼합 토양을 칼럼에 충전 하였다(Fig. 3A). 질소 침출 실험 과정에서 미세한 토양입자로 침출액의 막힘 현상을 방지하기 위해 토양 칼럼 하부에 Sea sand를 넣었다. 초기 토양 수분 보유력의 60% 수준으로 유지하고자 5일 간격으로 같은 시간대에 지속적으로 증류수를 보충하는 Weighing method를 이용하였다. 토양 침출수에 대한 이화학 성분을 분석하기 위해 주기적으로 용출용액 20 ml을 채취하였다. 질소 비료 코팅 형태에 따른 토양 중 질소 용출 패턴을 구명하기 위해 용출액에 대한 주요 양분 분석은 용출액을 여과지(Whatman #2)로 여과한 후 UV Spectrophotometer 사용하여 측정용 키트(ST-Ammonium, C-Mac, Korea)로 질소 형태별 함량을 TN 및  $\text{NO}_3\text{-N}$ 는 Chromotropic acid,  $\text{NH}_4\text{-N}$ 는 Salicylate 방법을 이용하여 분석하였다.

### 2.3. 온실가스 항온실험 방법

요소 코팅 형태에 따른  $\text{CH}_4$ 와  $\text{N}_2\text{O}$  발생량에 미치는 영향을 구명하기 위해 100일간 항온실험(농촌진흥청 국립농업과학원 유기농업과)을 통하여 온실가스를 측정하였다. 질소 용출 패턴 평가와 같이 노지 배추 재배 시 질소 추천 시비량 기준으로 산정하여 요소 코팅 종류별로 4 수준의 처리를 토양 300 g와 혼합 후 온실가스 포집병(1L)에 넣었으며, 토양 수분은 각 처리 별 수분 보유력(water holding capacity, WHC)의 60% 수준으로 유지하고자 3일마다 온실가스 포집병의 무게를 잰 후 유실된 수분의 무게만큼 증류수를 첨가하여 보충하였다. 시험 기간 동안 항온 배양기 온도는  $25^\circ\text{C}$ 를 유지하였고, 일주일 간격으로 같은 시간대에 30분 동안 채류시킨 후 온실가스를 포집하였다(Fig. 3B).

온실가스 측정을 위해 50 ml 시린지를 이용하여 온실가스를 채취하였다. 또한 시료 분석을 위해 Gas Chromatography(Agilent 7890B, Santa Clara, CA, USA)를 이용하여  $\text{CH}_4$  및  $\text{N}_2\text{O}$  발생량을 측정하였으며, 발생한  $\text{CH}_4$ 와  $\text{N}_2\text{O}$ 의 발생량 산정은 아래와 같은 수식을 이용하였다.

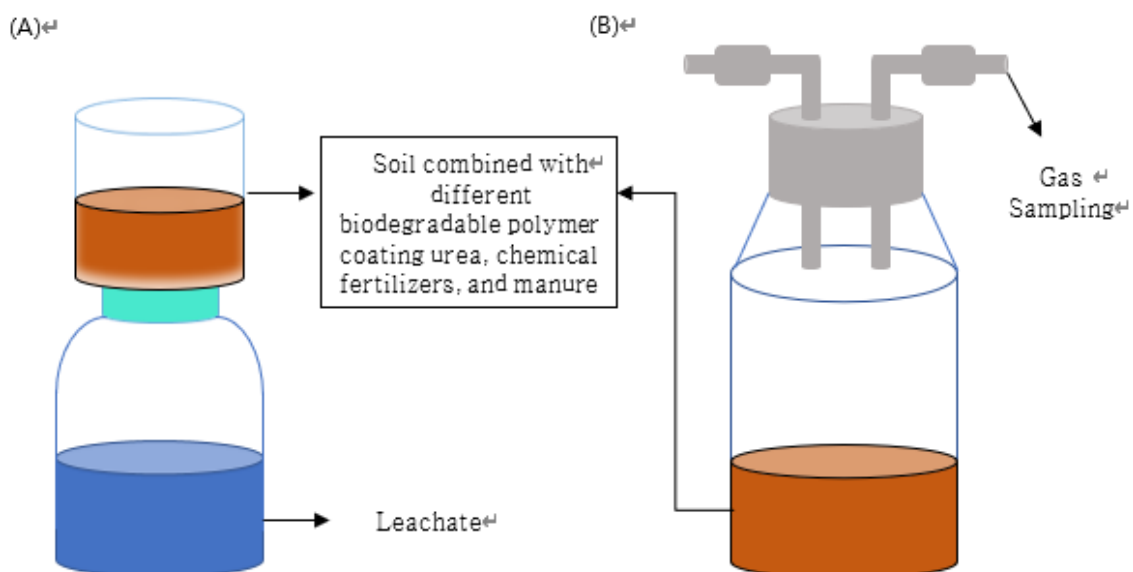


Fig. 3. Diagrams of leaching column for nitrogen leaching (A) and greenhouse gas collection bottle (B).

$$F = p \times V/A \times \Delta c/\Delta t \times 273/T$$

F = CH<sub>4</sub> or N<sub>2</sub>O flux (mg m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>)

ρ = gas density (mg L<sup>-1</sup>)

V = volume of chamber (m<sup>3</sup>)

A = surface area of chamber (m<sup>2</sup>)

Δc/Δt = rate of increase of gas concentration  
(μL L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>)

T = absolute temperature (273 + mean temperature  
in chamber)

### 2.4. 통계처리

생분해성 코팅 요소 종류별 처리 간에 질소 용출 농도에 대한 유의차를 분석하기 위해 표준편차를 이용하였으며, 질소 용출 패턴을 입증하기 위해 SigmaPlot 12 프로그램을 활용하여 작물 성장 모형(Sigmoid curve) 수식과 일차 직선을 적용하여 평가하였다.

$$F = y_0 + a / (1 + \exp(-(x - x_0)/b)) \quad (\text{Eq. 1})$$

a: Difference between maximum and minimum y value

b: Width of the transition

x<sub>0</sub>: 50% of the function's amplitude

y<sub>0</sub>: Minimum y value

x: Concentrations

y: Leaching periods

F: sigmoid

$$Y = ax + b \quad (\text{Eq. 2})$$

Y is the dependent variable, and x is the independent variable.

a is the regression coefficient and b is where the line intersects the Y-axis.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 토양의 질소 용출 패턴

작물 생육에 질소는 필수적인 영양원으로, 요소 비료는 빠르게 용해되어 강우의 영향으로 쉽게 유실되거나 휘산 되며, 작물이 이를 효과적으로 이용

하는 데 어려움이 따른다. 또한 작물의 질소 이용률은 전반적으로 50%를 넘지 못하고 있다<sup>21)</sup>. 이로 인해 전 세계적으로 많은 양의 비료가 사용되고 있지만, 완효성 비료 개발 및 용출 조절 기술은 상대적으로 낮은 비중을 차지하고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해, 식물 생육에 대한 요소 비료의 용출을 조절하면서 이용 효율을 향상함으로써 수질 및 환경 오염을 방지하는 방향으로 연구가 진행되고 있다<sup>22)</sup>. 특히 대조구와 비교하여 생분해성 코팅 요소 종류별 토양 침출수의 질소 용출 패턴을 분석하였다.

실험 결과에 따르면, 대조구에서는 토양의 침출액 중 TN의 농도가 특히 첫날에 352.7 mg L<sup>-1</sup>로, 20일 차에는 386.31 mg L<sup>-1</sup>로 가장 높게 용출되었으며, 30일 이후에는 급격하게 감소하는 경향이였다. NBCF 처리에서 최대농도는 30일 차에 380.7 mg L<sup>-1</sup>로, NB60에서는 40일 차에 256.0 mg L<sup>-1</sup>이었다. 또한 MDS는 30일 차에서 528.6 mg L<sup>-1</sup>로 최댓값을 보였지만, 용출 55일 이후에는 급격하게 감소하는 경향을 보였다(Fig. 4A).

대조구에서 누적 총 질소(TN)의 경우, 시간이 지남에 따라 급격하게 감소하여 누적 총 질소 농도는 2949.9 mg L<sup>-1</sup>로, 다른 처리구에 비해 약 11% 낮게 나타났다. MDS의 최대 용출 기간은 대조구보다 10일 정도 지연되었으며, MDS의 최대 용출 농도는 대조구보다 30% 높게 나타났다. 또한 NB60 처리의 최대 침출수에 대한 누적 총 질소 농도는 NBCF가 NB60보다 33% 높았으며, 최대 용출 기간은 NB60이 NBCF보다 10일 지연되는 것으로 나타났다. 따라서 NBCF와 NB60을 각 처리구의 TN 누적 농도는 NBCF > MDS > NB60 > 대조구 순으로 높게 나타났다(Fig. 4B).

누적 TN 농도에 대한 용출 패턴을 입증하기 직선(Eq. 1)과 식물 성장 곡선인 Sigmoid curves(Eq. 2)을 이용한 수식은 Table 2에 나타내었다. 누적 TN 농도에 대한 용출 패턴은 NB60과 NBCF는 처리별로 일차 직선형태로 유의성(R<sup>2</sup> ≥ 0.991) 있게 나타났지만, 대조구와 MDS는 Sigmoid curve 형태(R<sup>2</sup> ≥ 0.994)로 누적 용출 농도는 MDS가 대조구보다 높게 보였다. 이때 NBCF는 미생물에 의해 분해하지 못하는 성질로 인한 양분이 천천히 지속적으로 용출되는 일차 직선형태를 나타내게 되어 생분해 완효성 코팅 요

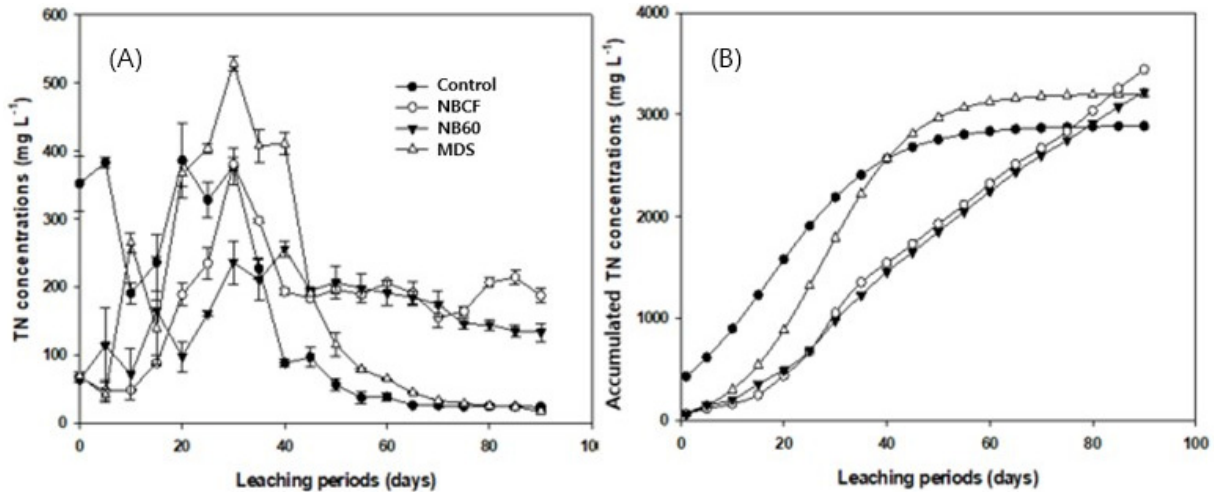


Fig. 4. Releasing patterns of total nitrogen in the leachates in the different treatments; The control as an application of chemical fertilizers, NBCF as the non-biodegradable coating urea, NB60 as biodegradable coating urea produced from NUSUBO co., and MDS as biodegradable coating urea produced from multidisciplinary Sciences, Co.; TN concentrations(A) and accumulated TN concentration(B).

Table 2. Predicted Equations for Accumulated TN Concentrations from Different Treatments

Treatments	Predicted equations	R <sup>2</sup>
Control	$F = -97.9 + 2990.1 / (1 + \exp(-(x - 17.4) / 10.7))$	0.9955
NBCF	$Y = -171.0 (x) + 40.6$	0.9988
NB60	$Y = -120.7 (x) + 38.2$	0.9916
MDS	$F = -81.3 + 3285.6 / (1 + \exp(-(x - 27.5) / 8.7))$	0.9940

F= Predicted accumulated NO<sub>3</sub>-N concentrations by Sigmoid equation for in the leachate

Y= Predicted accumulated NO<sub>3</sub>-N concentrations by linear regression in the leachate

소인 NB60 보다 더 높은 농도로 용출되는 것으로 나타났다. 또한 속효성 요소인 대조구는 빨리 용출되지만, 생분해 완효성 코팅 요소인 MDS와 같은 식물 성장 곡선인 Sigmoid Curves 형태로 정식 초기 용출 농도는 높지만 생육이 지연됨에 따라 MDS의 누적 질소 성분이 높게 용출되었다. 이러한 결과는 이전 선행연구와 일치하며, 생분해 완효성 코팅 요소를 사용한 처리구에서 총질소가 더 높게 나타났다는 결과와 부합하였다<sup>23)</sup>.

토양 중에서 용출되는 질소의 형태로 암모니아태 질소와 질산태 질소 두 가지 형태의 양분 용출 패턴을 분석한 결과, 토양 침출수의 NH<sub>4</sub>-N 농도에서 대조구의 최대농도는 5일 차에 424.7 mg L<sup>-1</sup>로 다른 처리구에 비해 높게 나타났지만, 25일 차부터 급격하게 감소하였다. 즉, 수용성인 요소는 물에 잘 용해되

는 특성으로 인해 용출 실험에서 초기에 빨리 용출된 것으로 판단된다. NBCF는 20일 차에 63.1 mg L<sup>-1</sup>, NB60은 15일 차에 81.8 mg L<sup>-1</sup>로 최대농도를 보였으며 대조구와 같이 25일차부터 급격하게 감소하는 경향이였다. 또한 MDS의 경우 10일 차부터 30일 차까지 높은 농도의 값을 나타낸 반면, 30일 차부터 급격하게 낮아졌다. MDS처리구를 제외하고 모든 처리구에서 NH<sub>4</sub>-N의 농도는 초기에 높은 농도를 유지하였다가 25~30일 차부터 급격하게 하락하는 경향을 보였다(Fig. 5A). 고분자 코팅 요소의 NH<sub>4</sub>-N 용출패턴은 polymer의 종류에 따라 용출 농도가 다른 것으로 나타났다.

또한 NH<sub>4</sub>-N의 누적 농도는 대조구에서 1035.1 mg L<sup>-1</sup>로 가장 높게 나타났으며 NBCF에서 326.87 mg L<sup>-1</sup>로 가장 낮게 나타났다. NBCF, NB60, MDS의 처



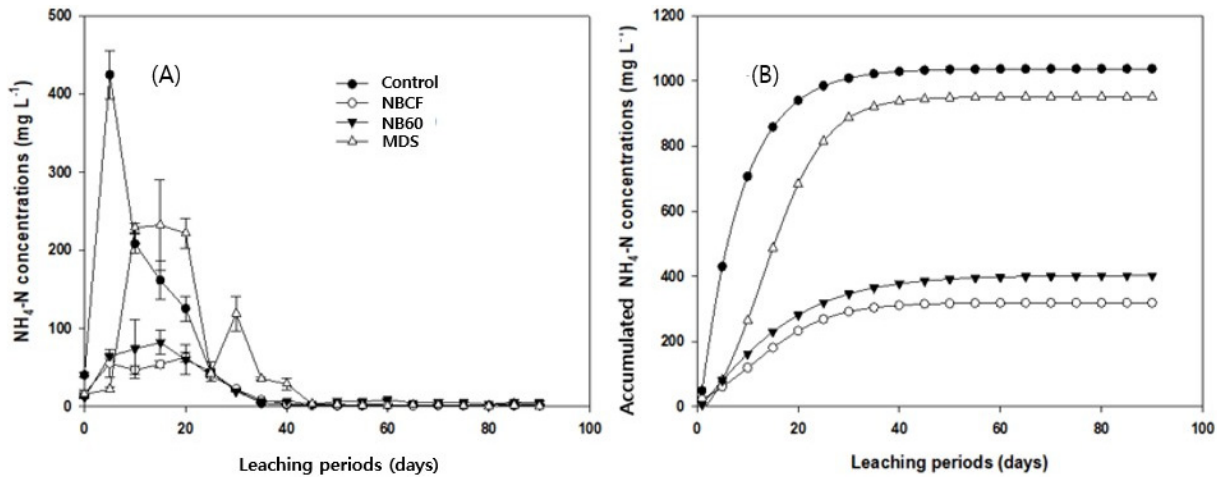


Fig. 5. Releasing patterns of NH<sub>4</sub>-N in leachates from the different treatments; NH<sub>4</sub>-N concentrations(A) and accumulated NH<sub>4</sub>-N concentrations(B).

Table 3. Predicted Equations for Accumulated NH<sub>4</sub>-N Concentrations from Different Treatments

Treatments	Predicted equations	R <sup>2</sup>
Control	$F = -151234.0 + 152271.3 / (1 + \exp(-(x+40.1)/8.1684))$	0.9958
NBCF	$F = -56.7 + 375.7 / (1 + \exp(-(x-10.9)/7.5))$	0.9963
NB60	$F = -532.5 + 935.2 / (1 + \exp(-(x+2.6)/11.9))$	0.9691
MDS	$F = -147.6 + 1098.7 / (1 + \exp(-(x-13.1)/6.1))$	0.9952

F= Predicted accumulated NO<sub>3</sub>-N concentrations by Sigmoid equation for in the leachate

Y= Predicted accumulated NO<sub>3</sub>-N concentrations by linear regression in the leachate

리구는 대조구에 비해 각각 68.5%, 59.5%, 8% 정도 낮은 농도로 NH<sub>4</sub>-N가 용출된 것으로 나타났다(Fig. 5B). Sigmoid curve 수식을 이용한 누적 NH<sub>4</sub>-N 용출 농도에 대한 용출 패턴을 입증하기 위한 수식은 Table 3과 같다. 생분해성 코팅 요소의 누적 NH<sub>4</sub>-N 용출 패턴은 대조구, NBCF, NB60와 MDS와 같은 모든 처리에서 작물 성장 모형인 Sigmoid curve 용출 패턴에 부합 (R<sup>2</sup> ≥ 0.995) 하였으며, 대조구와 MDS 처리에서 누적 NH<sub>4</sub>-N 농도는 NBCF와 NB60 처리에서 보다 약 3배 정도 높게 나타났다.

토양에 시비된 질소 비료인 요소는 토양 중 미생물인 *Bacillus pasteurii* 의해 생성된 urease는 분해과정을 거쳐 질소 대사에 중심적인 역할을 하여 식물체에 이용되며<sup>24</sup>), 일부는 암모니아로 휘산되거나<sup>25-27</sup>) 토양수분의 이동에 따라 용탈 된다. 앞선 연구 결과에 따라, 용출 조절이 가능한 코팅 요소의 사용 또는 질산화 억제제를 사용하여 비료성분의 유실을 저감

시킬 수 있는 것으로 밝혀졌다<sup>28,29</sup>).

생분해성 중합체 코팅 요소 종류별 토양 침출수의 NO<sub>3</sub>-N 농도 및 누적 농도는 Fig. 6에 나타내었다. 대조구, NBCF, NB60와 MDS의 처리구에서 공통적으로 30일 차에 각각 360.4 mg L<sup>-1</sup>, 363.1 mg L<sup>-1</sup>, 268.7 mg L<sup>-1</sup>, 427.3 mg L<sup>-1</sup>로 최대농도를 보였다. 대조구의 경우 20일 차부터 35일 차까지 높은 농도를 유지하다가 40일 차부터 급격하게 감소하면서 90일 차에서 24.7 mg L<sup>-1</sup>로 가장 낮은 농도를 보이면서 또한 누적 농도 188.0 mg L<sup>-1</sup>로 가장 낮게 나타났다. NBCF 및 NB60는 NO<sub>3</sub>-N 용출 농도는 실험 90일 차에서 각각 220.5 mg L<sup>-1</sup> 및 128.9 mg L<sup>-1</sup>로 다른 처리구에 비해 높은 농도를 유지하며 누적함량 또한 각각 3322.3 mg L<sup>-1</sup>, 2756.4 mg L<sup>-1</sup>로 높게 나타났다. MDS의 최대 농도는 427.3 mg L<sup>-1</sup>로 가장 높았으나 45일 차부터 급격하게 감소하여 21.5 mg L<sup>-1</sup>로 가장 낮은 농도를 보였다(Fig. 6A). 대조구는 40일 차부터

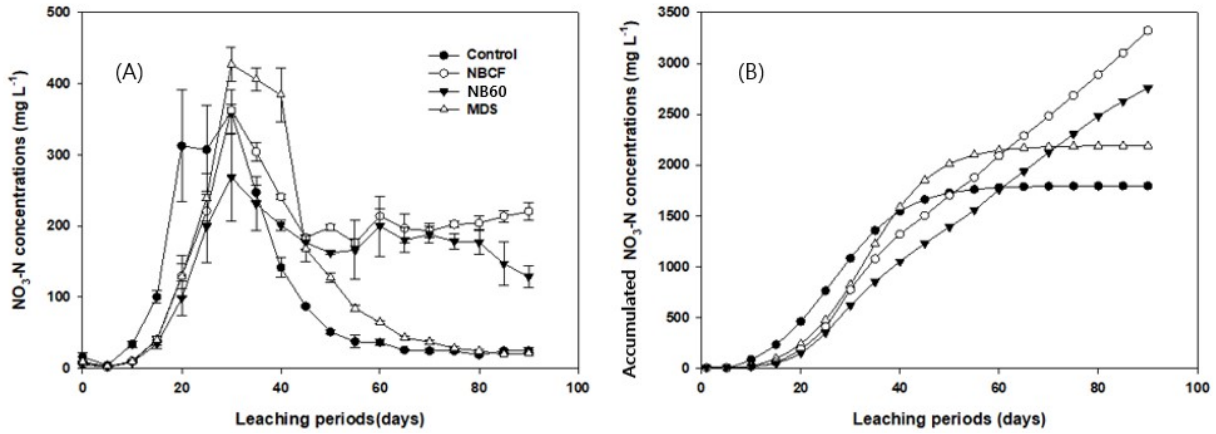


Fig. 6. Releasing patterns of NO<sub>3</sub>-N in leachates from the different treatments; NO<sub>3</sub>-N concentrations(A) and accumulated NO<sub>3</sub>-N concentrations(B).

Table 4. Predicted Equations for Accumulated NO<sub>3</sub>-N Concentrations from Different Treatments

Treatments	Predicted equations	R <sup>2</sup>
Control	$F = -91.8 + 1887.3 / (1 + \exp((x - 26.4) / 7.3))$	0.9948
NBCF	$Y = -367.2 (x) + 40.6$	0.9868
NB60	$Y = -327.8 (x) + 34.5$	0.9864
MDS	$F = -56.4 + 2245.8 / (1 + \exp(-(x - 33.0) / 6.9))$	0.9968

F= Predicted accumulated NO<sub>3</sub>-N concentrations by Sigmoid equation for in the leachate

Y= Predicted accumulated NO<sub>3</sub>-N concentrations by linear regression in the leachate

낮은 농도로 용출이 되는 반면 코팅 요소는 90일 동안 높은 농도를 유지하며 용출되었다.

NO<sub>3</sub>-N의 누적합량 패턴을 보았을 때 대조구에서 초기에 16.3 mg L<sup>-1</sup>로 가장 높은 농도로 용출되지만 시간이 지날수록 낮은 농도로 용출되면서 지속력이 좋지 않아 다른 처리구에 비해 총 누적 NO<sub>3</sub>-N 농도는 1881.0 mg L<sup>-1</sup>로 가장 낮게 나타났다. 이로써 NO<sub>3</sub>-N의 누적 농도는 NBCF > NB60 > MDS > 대조구 순으로 각각 3322.3 mg L<sup>-1</sup>, 2756.4 mg L<sup>-1</sup>, 2267.3 mg L<sup>-1</sup>, 1881.0 mg L<sup>-1</sup>로 용출되었다(Fig. 6B).

직선과 Sigmoid curve 수식을 이용한 누적 NO<sub>3</sub>-N 농도의 용출 모형에 대한 수식은 Table 4와 같으며, NO<sub>3</sub>-N의 누적 용출 패턴은 NBCF와 NB60은 1차 직선 형태를 유의성(R<sup>2</sup> ≥ 0.986)을 보인 반면, 대조구와 MDS는 Sigmoid curve 형태에 부합한(R<sup>2</sup> ≥ 0.994) 용출 패턴을 보였다.

질산태 질소보다 암모늄태 질소의 비율이 높은 용출 조절이 가능한 코팅 요소를 사용함으로써 식물

체중의 단백질 함량이 높아진다고 보고되었다<sup>30</sup>. 질산태 질소 용출 결과를 보았을 때 생분해성 코팅 요소는 속효성 요소인 대조구에 비해 질산태 질소 용출이 지연됨으로써 비료 사용량을 절감할 수 있을 것으로 판단된다.

### 3.2. 생분해성 코팅 요소 종류별 CH<sub>4</sub> 및 N<sub>2</sub>O 배출량 산정

농업부문에서 메탄(CH<sub>4</sub>)과 아산화질소(N<sub>2</sub>O)는 온실가스 배출에 기여하는 물질로서 CH<sub>4</sub> 및 N<sub>2</sub>O의 지구온난화잠재력(Global Warming Potential: GWP)은 CO<sub>2</sub> 대비 각각 25배, 298배로 온실가스 배출에 큰 영향을 미칠 수 있다고 보고되었다<sup>31</sup>. CH<sub>4</sub>는 환원 상태에서 미생물에 의해 탄소를 포함한 유기물이 분해됨에 따라 발생한다<sup>32</sup>. 따라서 생분해성 코팅 요소 처리구의 온실가스 항온실험을 통해서 누적 CH<sub>4</sub>의 발생량을 분석하였다(Fig. 7A).

대조구 및 NBCF의 경우 100일 동안 각각 166.6



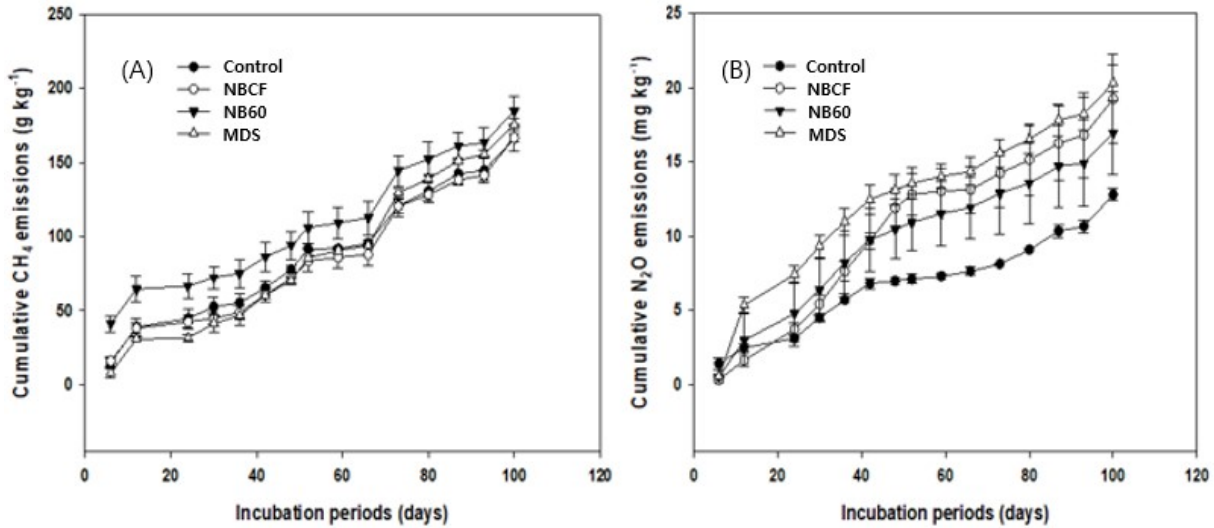


Fig. 7. Estimations of CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O cumulative emissions in the different treatments. The values were the average of three replications, and error bars displayed standard deviation.

mg kg<sup>-1</sup>, 166.8 mg kg<sup>-1</sup>로 비슷한 형태로 배출되었으며 NB60와 MDS의 경우, 184.9 mg kg<sup>-1</sup>, 175.9 mg kg<sup>-1</sup>로 대조구에 비해 각각 10% 및 5% 많이 발생되었다. CH<sub>4</sub>는 코팅된 유기화합물로 인해 분해가 이루어지게 될 때 발생하게 되는데 생분해 완료성 코팅 요소의 경우 생분해성 폴리머 수지를 이용하여 코팅됨으로 생분해성 수지가 분해 될 때 CH<sub>4</sub> 발생됨에 따라, CH<sub>4</sub> 발생량이 높게 나타나는 것으로 판단된다.

생분해성 코팅 요소 종류별 N<sub>2</sub>O의 발생량은 Fig. 7B와 같다. 생분해성 코팅 요소 종류별 처리구에서 초기의 N<sub>2</sub>O의 배출량에는 차이가 없었지만, 누적 N<sub>2</sub>O 발생량은 대조구와 비교해 모든 처리구에서 높았다. 특히 MDS가 가장 높게 나타났다. 이러한 온실가스 발생량이 높은 원인은 생분해성 코팅 요소의 암모늄태 및 질산태 질소의 느린 용출 특성에도 불구하고 작물에 의한 질소 이용성을 배제하였기 때문인 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

생분해 완료성 코팅 요소는 질소 성분을 천천히 용출시키고, 질소이용 효율성을 증가시킨다. 따라서

본 연구는 생분해성 코팅 요소의 종류에 따른 질소 성분 용출 특성과 온실가스 발생량을 산정하였다.

연구결과, 초기에 대조구에서 총질소가 높은 농도로 용출되었지만, 시간이 지남에 따라 급격하게 감소하여 누적 총 질소 농도는 2949.9 mg L<sup>-1</sup>로, 다른 처리구에 비해 약 11% 낮게 나타났다. MDS의 최대 용출 기간은 대조구보다 10일 정도 지연되었으며, 최대 용출 농도는 대조구보다 30% 높게 나타났다. 또한 침출수에 대한 NB60 처리의 최대 총 질소 누적 농도는 NBCF가 NB60보다 33% 높았으며, 최대 용출 기간은 NB60이 NBCF 보다 10일 지연되는 것으로 나타났다. 누적 총 질소 및 NO<sub>3</sub>-N의 용출 패턴은 NB60과 NBCF는 일차 직선형태로 동일하였지만, 대조구와 MDS는 Sigmoid curve 형태로 누적 용출 농도는 MDS가 대조구보다 높게 나타났다. 생분해성 코팅 요소의 온실가스 발생량을 살펴보면, CH<sub>4</sub>의 발생량은 대조구 대비 NBCF, NB60, MDS 각각 0.38%, 11.36%, 5.91% 증가하였다. 또한 N<sub>2</sub>O의 발생량은 대조구 대비 각각 50.5%, 32.4%, 58.8% 증가하는 것으로 나타났다. 생분해 완료성 코팅 요소의 온실가스 발생량이 높은 원인은 작물에 의한 질소 이용성을 배제하였기 때문인 것으로 판단된다.

따라서 향후 작물 재배 시 온실가스 발생량 기준 생분해 완료성 코팅 요소 종류별 적정 시용량 구명

이 요구된다.

## 사 사

본 연구는 농촌진흥청 국립농업과학원 연구과제 (Project NO. PJ01711401)로 수행되었음을 감사하게 생각합니다.

## References

1. FAO, "FAOSTAT", <http://www.fao.org/faostat/en/#data> (accessed date: January 9, 2018)
2. Azeem, B., KuShaari, K., Man, Z. and Trinh, T.H., "Nutrient release characteristics and coating homogeneity of biopolymer coated urea as a function of fluidized bed process variables", *Can. J. Chem. Eng.*, 95(5), pp. 849~862. (2017).
3. Mueller, N.D., Gerber, J.S., Johnston, M., Ray, D.K., Ramankutty, N. and Foley, J.A., "Closing yield gaps through nutrient and water management", *Nature*, 490, pp. 254~257. (2012).
4. Liu, X., Yang, Y., Gao, B., Li, Y. and Wan, Y., "Environmentally friendly slow-release urea fertilizers based on waste frying oil for sustained nutrient release", *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 5(7), pp. 6036~6045. (2017).
5. Azeem B., KuShaari K., Man Z. B., Basit A. and Thanh T. H., "Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer", *J. Control Release.*, 181, pp. 11~21. (2014).
6. Liu, J. Y., Kuang, W. H., Zhang, Z. X., Xu, X. L., Qin, Y. W. and Ning, J., "Spatiotemporal characteristics, patterns, and causes of land-use changes in China since the late 1980s", *J. Geogr. Sci.*, 24, pp. 195~210. (2014).
7. Bortoletto-Santos, R., Ribeiro, C. and Polito, W. L. "Controlled release of nitrogen- source fertilizers by natural-oil-based poly(urethane) coatings: The kinetic aspects of urea release", *J. Appl. Polym. Sci.*, 133(33), pp. 1~8. (2016).
8. Klaić, R., Plotegher, F., Ribeiro, C., Zangirolami, T.C. and Farinas, C.S., "A novel combined mechanical-biological approach to improve rock phosphate solubilization", *Int. J. Miner. Process.*, 161, pp. 50~58, (2017).
9. Ye, F., Xiao, L., Liang, Y., Zhou, Y. and Zhao, G. "Spontaneous fermentation tunes the physicochemical properties of sweet potato starch by modifying the structure of starch molecules", *Carbohydr. Polym.*, 213, pp. 79~88. (2019).
10. European Bioplastics, "Bioplastics market data". (2019). <https://www.european-bioplastics.org/market/>
11. Wang, L., Ma, W., Gross, R.A. and McCarthy, S.P., "Reactive compatibilization of biodegradable blends of poly(lactic acid) and poly( $\epsilon$ -caprolactone)", *Polym. Degrad. Stab.*, 59(1-3), pp. 161~168. (1998).
12. Bhatia, A., Gupta, R., Bhattacharya, S. and Choi, H., "Compatibility of biodegradable poly (lactic acid) (PLA) and poly (butylene succinate) (PBS) blends for packaging application", *Korea-Aust. Rheology. J.*, 19(3), pp. 125~131. (2007).
13. Gigli, M., Fabbri, M., Lotti, N., Gamberini, R., Rimini, B. and Munari, A., "Poly (butylene succinate)-based polyesters for biomedical applications: A review", *Eur. Polym. J.*, 75, pp. 431~460. (2016).
14. Zhao, P., Liu, W., Wu, Q. and Ren, J., "Preparation, mechanical, and thermal properties of biodegradable polyesters/poly(Lactic Acid) blends", *J. Nanomater.*, 2010, pp. 1~8. (2010).
15. Yokohara, T. and Yamaguchi, M., "Structure and properties for biomass-based polyester blends of PLA and PBS", *Eur. Polym. J.*, 44(4), pp. 677~685. (2008).
16. Supthanyakul, R., Kaabhuathong, N., and Chirachanchai, S., "Random poly(butylene succinate-co-lactic acid) as a multi-functional additive for miscibility, toughness, and clarity of PLA/PBS blends", *Polymer.*, 105, pp. 1~9. (2016).
17. Chaiwutthinan, P., Pimpan, V., Chuayjuljit, S. and Leejarkpai, T., "Biodegradable plastics prepared

- from poly(lactic acid), poly(butylene succinate) and microcrystalline cellulose extracted from waste-cotton fabric with a chain extender”, *J. Polym. Environ.*, 23, pp. 114~125. (2015).
18. Nelson, T. F., Baumgartner, R., Jaggi, M., Bernasconi, S. M., Battagliarin, G., Sinkel, C., Künkel, A., Kohler, H. P. E., McNeill, K. and Sander, M., “Biodegradation of poly (butylene succinate) in soil laboratory incubations assessed by stable carbon isotope labelling”, *Nature Communications*. (2022).
  19. Weise, B., Huysman, S., Marvi, P. and Theunissen, L. “PBS-based fibers for renewable textiles”, *Bioplastics Mag.*, 5, pp. 24~25. (2018).
  20. Huang, J., Cui, C., Yana, G., Huang, H. and Zhang, M., “A study on degradation of composite material PBS/PCL”, *Polym. Compos.*, 24(2), pp. 143~148. (2016).
  21. Trenkel, M.E., “Controlled release and stabilized fertilizers in agriculture”, *International Fertilizer Industry Association*, Paris, France. (1997).
  22. Park, J. H., Choi, H. K., Kim, J. K. and Kim, K. Y., “Effect of slow-release fertilizer on yield and quality of third-harvest tea leaves”, *Korean J. Soil Sci. Fer.*, 38(5), pp. 47~51. (2005).
  23. Kim, Y. S., Kim, T. S., Ham, S. K., Bang, S. W. and Lee, C. E., “The effect of compound fertilizer contained slow release nitrogen on Turfgrass growth in Kentucky bluegrass and on nitrogen change in root zone”, *Weed & Turfgrass Science*, 23(1), pp. 101~110. (2009).
  24. Bremner, J. M., and Mulvaney, R. L., “Urease activity in soils”, In R. G. Burns (Ed.), *Soil enzymes*. Academic Press, Inc., New York, pp. 149~196. (1978).
  25. Vlek, P.L.G., and Craswell, E.T., “Ammonia volatilization from flooded soil”, *Fertil. Res.*, 2, pp. 227~245. (1981).
  26. Frency, J.R., Simpon, J.R. and Demeed, O.P., “Volatilization of ammonia”, In J.R. Frency and J.R. Simpson (Eds.), *Gaseous Loss of Nitrogen from Plant-Soil System*. Martinus Nijhoff., pp. 1~32. (1983).
  27. Joo, Y.K., Christians, N.E. and Bremner, J.M., “Effect of N-(nButyl) thiophostoric triamide(MBPT) on growth response and ammonia volatilization following fertilization of kentucky bluegrass(*Poa pratensis* L.) with urea”, *J. Fert. Issues*, 4(3), pp. 98~102. (1987).
  28. Alexander, A. and Helm, H.U.. “Urea form as a slow-release fertilizer: A review”, *Z. Pflanzenernaehr Bodenkd.*, 153(4), pp. 249~255. (1990).
  29. Amberger, A., “Research on dicyandiamide as a nitrification inhibitor and future outlook”, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 20, pp. 1933~1956. (1989).
  30. Givol, M., “Controlled release fertilizers interaction with plants and soil”, *M.Sc. Faculty Agric. Eng. Technion-IIT, Haifa, Israel*. (1991).
  31. RDA (Rural Development Administration). “Criteria for prescription of crops”, *National Institute of Agricultural Sciences*. (2017).
  32. Conrad, R., “Control of microbial methane production in wetland rice fields”, *Nutr. Cycl. Agroecos.*, 64(1), pp. 59~69. (2002).