

GWP (Global Warming Potential)를 고려한 가시박 바이오차르의 토양 납 제거 효과 분석

A Study of Burcucumber Biochars to Remediate Soil Pb Considering GWP (Global Warming Potential)

김유진 · 박 한 · 김민호 · 서성희 · 옥용식* · 유가영†

You Jin Kim · Han Park · Min-Ho Kim · Sung Hee Seo · Yong Sik Ok* · Gayoung Yoo†

경희대학교 공과대학 환경학및환경공학과 · *강원대학교 바이오차연구센터

Department of Environmental Science and Engineering, College of Engineering, Kyung Hee University

*Korea Biochar Research Center, Kangwon National University

(Received June 30, 2015; Revised July 27, 2015; Accepted July 30, 2015)

Abstract : Biochar, a by-product from pyrolysis of biomass, is a promising option to mitigate climate change by increasing soil carbon sequestration. This material is also considered to have potential to remediate a soil with heavy metal pollution by increasing the soil's adsorptive capacity. This study conducted the assessment of two biochars considering the climate change mitigation potential and heavy metal removal capacity at the same time. Two kinds of biochars (BC_Ch, TW_Ch) were prepared by pyrolyzing the biomass of burcucumber (BC_Bm) and tea waste (TW_Bm). The soils polluted with Pb were mixed with biochars or biomass and incubated for 60 d. During the incubation, CO₂, CH₄, and N₂O were regularly measured and the soil before and after incubation was analyzed for chemical and biological parameters including the acetate extractable Pb. The results showed that only the BC_Ch treatment significantly reduced the amount of Pb after 60 d incubation. During the incubation, the CO₂ and N₂O emissions from the BC_Ch and TW_Ch were decreased by 24% and 34% compared to the BC_Bm and TW_Bm, respectively. The CH₄ emissions were not significantly affected by biochar treatments. We calculated the GWP considering the production of amendment materials, application to the soils, removal of Pb, and soil carbon storage. The BC_Ch treatment had the most negative value because it had the higher Pb adsorption and soil carbon sequestration. Our results imply that if we apply biochar made from burcucumber, we could expect the pollution reduction and climate change mitigation at the same time.

Key Words : Biochar, Pb, Soil Remediation, Greenhouse Gas Emission, Global Warming Potential (GWP)

요약 : 유기물의 열분해로 생성되는 바이오차는 토양 탄소 저장량을 증가시킴으로써 기후변화를 완화할 수 있는 전략으로 소개되고 있다. 또한 바이오차는 토양의 흡착능을 증대시켜 중금속으로 오염된 토양을 정화할 수 있다고 보고된다. 본 연구는 두 종류 바이오차의 토양 중금속 제거 효과와 함께 기후변화 완화효과를 동시에 알아보기 위해 수행되었다. 두 종류의 바이오차는 가시박 및 차 찌꺼기 바이오매스를 열분해 하여 준비했다. 납으로 오염된 농경지 토양은 바이오차 및 바이오매스와 혼합되어 60일 동안 배양하였다. CO₂, CH₄, N₂O는 배양 기간 동안 주기적으로 측정되었고 토양 분석은 배양 종료 후 아세트산을 이용한 납 추출량을 비롯한 생화학적 요소에 대해 수행하였다. 그 결과, 배양 후 납의 양은 BC_Ch에서 71% 만큼 감소했다. 배양 중 CO₂와 N₂O 발생은 BC_Ch, TW_Ch에서 각각 BC_Bm, TW_Bm 대비 약 24%, 34% 감소하였다. CH₄ 발생은 바이오차 처리에 의한 유의한 차이를 나타내지 않았다. GWP 계산 과정에서 온실가스(CO₂, CH₄, N₂O), 토양에 처리한 가시박 및 차 찌꺼기 바이오매스와 바이오차, 토양 내 총 탄소량을 고려하였으며, 바이오차 투입으로 토양 내 납의 농도가 감소한 BC_Ch를 제외한 나머지 처리구와 대조구에 제올라이트를 투입하였다고 가정하여 GWP 계산을 수행하였다. BC_Ch가 GWP 측면에서 가장 유리한 것을 보였는데, 이는 가시박 바이오차가 높은 납 흡착과 토양 내 탄소 격리 효과를 나타냈기 때문으로 사료된다. 결론적으로, 가시박으로부터 생성한 바이오차를 투입하는 것이 토양 오염 저감과 기후변화 완화 효과를 동시에 기대할 수 있는 전략임을 시사한다.

주제어 : 바이오차, 납, 토양 복원, 온실가스, GWP

1. 서론

인간의 광산 개발, 군사 활동 등으로 인한 토양 및 수계의 중금속 오염은 생태계를 위협하는 심각한 문제로 대두되고 있다.^{1,2)} 강한 독성을 나타내는 중금속은 분해가 되지 않는 물질로 토양 내에 영구적으로 잔류하며, 먹이연쇄에 따라 식물 및 미생물을 비롯한 생태계 전반에 걸쳐 축적될 수 있다고 알려져 있다.^{3,4)} 토양 내 중금속 오염에 따른 부

정적 영향을 저감 또는 제거하기 위해 물리화학적 또는 생물학적 처리 방법들이 이용되고 있다.⁵⁻⁷⁾

물리화학적 처리방법은 다량의 토양을 정화하는데 드는 시간이 짧다는 장점이 있지만, 처리 과정 중 또는 후의 토양으로부터 중금속의 재용출 및 투입제로 인한 2차 오염 등의 위험성이 있어 후처리가 필요하다는 단점이 있다.^{8,9)} 생물학적 처리방법은 비교적 친환경적인 처리방법으로 식물 및 미생물을 이용하여 토양 속 중금속을 제거 및 안정화하는

것이다.¹⁰⁾ 이는 물리화학적 처리방법에 비해 2차 오염의 위험이 없으며 경관향상에도 긍정적인 효과를 나타낼 수 있다.^{11,12)} 하지만, Shim¹³⁾은 식물체 내의 중금속 농도가 높을수록 낙엽의 분해 속도가 감소한다고 보고하였다. 이는 중금속 정화에 이용된 생물체는 다량의 중금속을 체내에 포함하고 있어 토양 미생물에 의한 분해 작용이 억제되므로 자연적인 물질순환흐름을 방해할 수 있다는 점을 시사한다.

최근에는 바이오차를 이용하여 오염된 토양에서 중금속을 정화하는 방법이 주목받고 있다.¹⁴⁻¹⁸⁾ 산소가 제한된 조건에서 유기물을 열분해하여 얻은 탄소질 물질인 바이오차는 미생물 및 기타 요인에 의해 쉽게 분해가 되지 못하므로 탄소 순환을 늦추는 역할을 한다.¹⁹⁾ 즉, 유기물 열분해 산물인 바이오차가 토양에 투입할 경우 탄소의 지중저장을 통한 기후변화 완화 효과를 나타낸다고 알려져 있다.¹⁹⁾ 바이오차는 구조적으로 다공성을 나타내 산소 및 수분 보유능을 높게 유지할 수 있어, 토양의 구조 및 질 개선에도 도움이 된다고 보고된다.²⁰⁻²³⁾ Ahmard는 납으로 오염된 토양에 바이오차를 투입하여 토양 내 pH의 증가를 통해 납이 침전물 형태로 전환되어 토양에 고립되는 것을 관찰하였다.²⁴⁾ 또한, 바이오차는 표면에 존재하는 극성작용기에 의해 높은 흡착능을 나타내 바이오차를 중금속 흡착제거 물질로 이용하려는 많은 연구들이 진행되고 있다.²⁵⁻²⁸⁾

바이오차는 다양한 물질을 원료로 활용할 수 있어 농업, 임업, 축산업에서 생산물을 수확하고 남는 부산물(벼짚, 왕겨, 잔가지 등)과 하수슬러지와 같은 폐자원까지 재활용 할 수 있다는 장점도 가지고 있다.²⁹⁻³³⁾ Lim³⁴⁾은 생태계 교란식물인 가시박(*Sicyos angulatus* L.)의 바이오매스를 열분해하여 얻은 바이오차의 항생물질 흡착제로서의 활용가능성을 평가하였고, 바이오차가 폐기물 감량 및 토양 오염 저감을 동시에 달성하는 매우 유익한 방법임을 제안하였다. 한편, 식품산업부분에서 다량으로 배출되는 차 찌꺼기와 같은 유기물질도 친환경적 처리가 필요한데, 이를 바이오차 원료물질로 활용하여 토양 중금속 오염저감 가능성을 기대할 수 있을 것이다.

본 연구는 친환경적으로 처리가 필요한 생태계 교란 물질인 가시박과 차 찌꺼기를 원료로 만든 바이오차를 중금속으로 오염된 농경지 토양에 투입하여 중금속 제거 효과를 보고 동시에 이들 바이오차의 투입이 토양에서의 온실가스 발생을 감소시키는지 알아보기 위해 수행되었다. 본 연구의 목적은 바이오차의 토양 내 중금속 흡착제로서의 활용 가능성 판단하고, 바이오차 투입이 바이오매스 투입에 비해 온실가스 배출을 효과적으로 저감시켜 지구 온난화 완화에 기여할 수 있는지를 GWP (Global Warming Potential) 산정을 통하여 알아보는 것에 있다.

2. 실험방법

2.1. 대상토양 준비

토양은 경상북도 봉화군에 위치한 폐광 인근의 농경지에서 표층 토양을 채취하였고, 실험실에서 일주일 간 풍건한 후 2 mm 체에 걸러 준비하였다. 토양 분석은 토성, pH, 총 탄소 및 질소, 유기물 함량, 중금속에 대해 실시하였다. 토성은 비중계법에 따라 분석한 후 USDA의 기준에 따라 분류하였다. pH는 토양과 증류수를 1:1 (w/v)의 비율로 혼합하여 1시간 교반 후 pH meter (Orion 3star, Thermo, USA)로 측정하였다. 총 탄소 및 질소 함량은 Carlo Erba NS 1500 C/N analyzer (Carlo Erba, Milan, Italy)를 이용하여 분석하였고, 유기물 함량은 토양을 550℃에서 1시간 동안 연소시키는 강열감량법을 통해 분석하였다. 토양 내 중금속의 총 함량 분석은 왕수 분해 과정 후 유도결합플라즈마발광도계(ICP-OES, Thermo iCAP6300, England)를 이용하여 수행하였다.³⁵⁾

2.2. 바이오매스 및 바이오차 준비

본 연구에서는 가시박(BC) 및 차 찌꺼기(TW)의 바이오매스와 바이오차를 준비하였다. 가시박은 환경부에서 지정한 생태계교란생물 중 하나로, 주로 물가에 서식하므로 이를 제거할 때 제초제 등의 화학약품을 사용하지 못하여 직접 뽑아내는 방법으로 제거하고 있다.^{36,37)} 이 과정에서 다량의 가시박 바이오매스가 생성되며, 이의 친환경적 처리가 필요한 실정이다. 한편, 차는 전 세계적으로 매년 3억 톤에 달하는 양이 생산 및 소비되고 있으며 다양한 차 음료 생산은 식품 산업의 한 분야로 자리 잡고 있다.³⁸⁾ 이는 차 음료 생산 후 다량으로 발생하는 차 찌꺼기를 환경적으로 유익한 방법으로 처리해야 할 필요가 있음을 시사한다. 따라서 본 연구에서는 가시박과 차 찌꺼기의 바이오매스 및 바이오차를 실험 재료로 선정하였다.

가시박 바이오차는 서울시 영등포구 안양천 일대에서 채취한 가시박 바이오매스의 지상부를 60℃에서 48 h 동안 건조하고 1 mm 이하로 분쇄하여 산소가 제한된 상황에서 열분해 하여 얻었다.³⁴⁾ 열분해는 산소가 제한된 조건 하에서 300℃로 약 3시간 진행하였고, 12시간 방냉한 후 가시박 바이오차를 수집하였다. 차 찌꺼기 바이오차는 차를 우려내고 난 후의 잔여물(차 찌꺼기 바이오매스)을 증류수로 여러 번 씻어낸 후 풍건하고 1 mm 이하로 분쇄 하여 산소가 제한된 상황에서 열분해 하여 얻었다. 열분해는 가시박 바이오차 생성 과정과 동일한 방식으로 진행되었다.³⁹⁾

가시박 및 차 찌꺼기의 바이오매스와 바이오차의 기초 성분 분석은 pH와 총 탄소 및 질소에 대해 진행하였으며, 그 방법은 토양 분석에서 사용한 것과 동일하다. 모든 투입 물질에 대해서 750℃로 가열 전 무게에 대한 가열 후의 무게의 비율을 통해서 수한 재(Ash) 함량을 계산하였으며, 가시박 및 차 찌꺼기의 바이오매스와 바이오차 내 수분, 휘발성 물질, 재의 함량을 제외한 Fixed matter의 함량을 구했다.³⁰⁾

2.3. 토양 배양

처리구는 토양에 가시박과 차 찌꺼기 각각의 바이오매스 및 바이오차를 투입하여 준비하였다. 가시박 처리구는 250

Table 1. Description of the treatments

	Control	BC_Bm	BC_Ch	TW_Bm	TW_Ch
Treatment	Soil 80 g	Soil 80 g + 3.2 g biomass from Bur cucumber	Soil 80 g + 3.2 g biochar from Bur cucumber	Soil 50 g + 0.8 g biomass from Tea waste	Soil 50 g + 0.8 g biochar from Tea waste

mL의 유리용기에 준비한 풍건 토양시료 80 g을 넣고 가시박 바이오매스 및 바이오차를 무게 기준으로 4%씩 투여하였으며, 차 찌꺼기 처리구는 동일한 유리용기에 토양시료 50 g을 넣고 차 찌꺼기 바이오매스 및 바이오차를 무게 기준으로 각각 1.6% 투여하였다. 두 바이오차의 투입 비율을 달리한 이유는 바이오차를 이용한 토양 배양 실험에서 널리 사용되는 농도 범위인 1~5% 내에서 보유한 바이오차의 가용량과 탄소농도를 고려하였기 때문이다. 대조구는 아무것도 넣지 않은 풍건 토양 시료를 준비하였고, 모든 처리구 및 대조구는 3회 반복하여 조성하였다(Table 1).

토양 배양은 토양 시료 보수력의 60%로 수분조건을 보정하고 온도 25°C에서 총 60일 동안 진행하였다. 배양 기간 중 용기 뚜껑을 닫아 수분손실을 최소화 하였으나 혐기조건 형성을 방지하기 위하여 기체 포집 후에는 뚜껑을 열어 용기 내부 공기를 주변 공기와 같도록 만들어 주었다. 보수력의 60% 조건을 유지하기 위해 줄어든 처리구의 무게에 해당하는 만큼의 수분을 보충하였다.

2.4. 기체 및 토양 분석

기체 포집은 배양 시작 후 10일까지는 2일 간격, 11~22일 동안은 3일 간격, 23~60일 동안에는 7일 간격으로 진행되었다. 기체 채취는 용기 뚜껑에 부착된 septum을 통해 용기의 headspace에서 10 mL 주사기를 이용하여 수행되었으며, 이를 ECD와 FID가 장착된 가스 크로마토그래피(Agilent 7890A GC)로 분석함으로써 배양 기간 동안 이산화탄소, 메탄 및 아산화질소의 변화량을 정량하였다. 기체의 양은 다음의 식을 이용하여 계산하였다.

$$Flux = \rho \times \frac{V}{A} \times \frac{\Delta c}{\Delta t} \times \frac{273}{T} \tag{1}$$

여기서 ρ는 기체의 밀도(g m⁻³), V는 배양용기에서 기체가 차지하는 부피(m³), A는 배양 용기의 밀면적(m²), Δc/Δt는 시간에 따른 기체 농도의 변화(ppm hr⁻¹), T는 절대온도(K)이다.

배양이 종료된 후 모든 처리구를 대상으로 토양 분석을 실시하였다. 총 탄소량은 Carlo Erba NS 1500 C/N analyzer (Carlo Erba, Milan, Italy)을 이용하여 분석하였고, 토양 무기태 질소(NO₃⁻, NH₄⁺) 함량은 salicylate microplate 방법에 따라 측정하였다.⁴⁰⁾ 토양의 미생물 활성도는 Adam and Ducan의 Fluorescein diacetate (FDA) hydrolysis 법을 이용하여 알아보았다.⁴¹⁾ 토양 내 유효 중금속 함량은 Mahtab의 방법

에 따라 NH₄OAc를 이용하여 추출 가능한 납의 농도를 이용하여 분석하였다.⁴²⁾

2.5. GWP 계산

GWP는 어떠한 물질 1 kg이 지구의 대류권으로 방출되었을 때, 일정한 기간 동안 지구 온난화에 기여하는 정도를 이산화탄소를 기준으로 환산한 수치이다.⁴³⁾ 본 연구에서는 기체 분석에서 측정한 이산화탄소, 메탄 및 아산화질소의 총 배출량에 이산화탄소는 1배, 메탄은 25배, 아산화질소는 298배를 곱하여 처리구별 GWP를 산정하였다.⁴³⁾ 그리고 처리구에 따라 토양에 추가로 저장된 탄소는 온실가스 배출을 상쇄하는 것으로 보고 대조구와 대비 토양 탄소 증가량을 이산화탄소 양으로 환산하여 음의 GWP로 계산하였다. 가시박 및 차 찌꺼기 투입물의 투입농도가 다름으로 인해 오는 토양 탄소량의 차이를 차 찌꺼기 투입물인 1.6%를 기준으로 변환하여 계산하였다. 한편, 바이오매스 및 바이오차 처리구에서 투입물질로 인한 GWP 계산은 각 처리구의 투입물질의 생성에 소요되는 에너지만을 고려하였다(Table 2). 바이오매스 및 바이오차 생성에 소요되는 에너지는 바이오매스는 0.03 MWh ton⁻¹, 바이오차는 1.41 MWh ton⁻¹으로 보았는데, 이는 Kim의 연구에서 제시한 열분해 조건인 300°C와 본 연구의 열분해 온도 조건이 같았기 때문이다.⁴⁴⁾ Kim의 연구는 벚짚을 원재료로 하여 300°C에서 열분해한 바이오차에 대한 결과이고, 본 연구는 가시박 및 차 찌꺼기를 원재료로 하여 300°C에서 열분해하였다. 여기서 계산된 에너지는 Moomaw⁴⁵⁾ 연구의 emission intensity인 1001 g CO₂ kWh⁻¹를 고려하여 바이오매스 및 바이오차 생성에 소요되는 GWP를 산정하였다. 무처리구와 토양 내 중금속 농도가 감소하지 않은 처리구에 대해서는 물리화학적 흡착제 투입이 필요하다 가정하였고, 물리화학적 흡착제로 제올라이트를 상정하였다.⁴⁶⁾ 제올라이트는 골격구조가 튼튼하며 양이온 교환이 용이하므로 흡착제로써 널리 활용되고 있으므로, 제올라이트를 무게기준 3% 투여하여 토양 내 중금속을 안정화시켰다.⁴⁷⁾ GWP 계산에는 제올라이트 생성과정에서 소모된 에너지만을 고려하였다. Fawer의 연구에 따라 제올라이트 생성 시 26461 MJ ton⁻¹의 에너지가 필요하며, 이

Table 2. Factors considered to calculate GWP in control and treatments

	Production and application of amendments			Environment effects of application to soil			
	Production			GHGs emission			Soil C storage
	Zeolite	Biomass	Biochar	CO ₂	CH ₄	N ₂ O	
Control	✓			✓	✓	✓	✓
BC_Bm		✓		✓	✓	✓	✓
BC_Ch			✓	✓	✓	✓	✓
TW_Bm		✓		✓	✓	✓	✓
TW_Ch			✓	✓	✓	✓	✓

✓ : included in calculation

는 emission intensity를 이용하여 GWP로 환산하였다.^{45,48)} 또한, 바이오매스, 바이오차와 제올라이트의 토양 투입에 따른 추가적 GWP 발생은 없다고 가정하였다.

2.6. 통계분석

통계분석은 SAS 9.3의 MIXED과정을 이용하여 처리구별 95% 신뢰수준에서 분산분석을 수행하였다.⁴⁹⁾ 분석은 이산화탄소, 메탄, 아산화질소, 총 탄소량 및 질소량, 토양 무기태 질소 함량, FDA에 대해 실시하였다. 한편, 토양 내 중금속 추출량에 대해서는 처리구별 99% 신뢰수준에서 분산분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 토양의 특성

배양 실험에 이용된 토양의 기초 분석 결과는 Table 3에 정리하여 나타냈다. 토성은 사양토(Sandy loam)로 같은 토성을 지닌 Yoo⁵⁰⁾의 농경지 토양에 비교적 낮은 pH를 보였다. 토양 내 탄소량은 0.28%로 매우 척박한 토양임을 알 수 있다. 한편, 토양 내 중금속 함량은 납 880.99 mg kg⁻¹ soil, 아연 328.58 mg kg⁻¹ soil, 비소 64.57 mg kg⁻¹ soil로 나타났다. 이는 토양 환경보전법 시행규칙에서 논토양에 대한 토양 우려기준 수치인 납 200 mg kg⁻¹ soil, 아연 300 mg kg⁻¹ soil, 비소 25 mg kg⁻¹ soil 보다 높은 값이다. 특히, 납은 토양 우려기준 보다 약 3.4배나 높았으며, 이에 따라 본 토양은 납에 의한 오염이 심각하다는 것을 알 수 있다.

3.2. 바이오매스 및 바이오차의 특성

바이오차 및 바이오매스의 기초분석 결과는 Table 4에 정리하였다. 가시박과 차 찌꺼기 모두 pH, 총 탄소 및 질소량, C/N비, fixed matter가 바이오매스에 비해 바이오차에서 높게 나타났다. 특히, 총 탄소량은 바이오매스보다 바이오차에서 가시박은 약 46%, 차 찌꺼기는 약 35% 더 많았으며, fixed matter에서는 바이오매스를 기준으로 바이오차에서 가시박은 약 1.10배, 차 찌꺼기는 1.44배 많았다. 한편, 가시박 바이오차는 차 찌꺼기 바이오차보다 높은 pH를 보였으며, Fixed matter의 경우는 가시박 바이오차 대비 차 찌꺼기 바이오차에서 약 321% 더 높은 것을 알 수 있었다.

Table 3. Physicochemical properties of soil

Soil	Texture	pH (H ₂ O)	C		C/N ratio	OM (g kg ⁻¹ soil)
			(g kg ⁻¹ soil)	(g kg ⁻¹ soil)		
	Sandy loam	5.98	2.80	0.20	14.00	4.33
Heavy metal (mg kg ⁻¹ soil)						
	Pb	Cd	As	Zn	Cu	Ni
	880.99	0.23	64.57	328.58	46.42	2.90

Table 4. Physicochemical properties of bur cucumber biomass, tea waste biomass, bur cucumber biochar, and tea waste biochar

Feedstock	pH (H ₂ O)	C			Fixed matter (%)	Ash (%)	Surface area (cm ² g ⁻¹)
		(g kg ⁻¹)	(g kg ⁻¹)	ratio			
Bio-mass	Bur cucumber	7.79	468.70	48.00	9.76	6.49	16.82
	Tea waste	5.14	517.40	36.90	14.02	23.44	3.22
Bio-char	Bur cucumber	10.54	683.70	52.40	13.05	13.61	31.24
	Tea waste	7.73	700.00	53.00	13.21	57.27	6.00

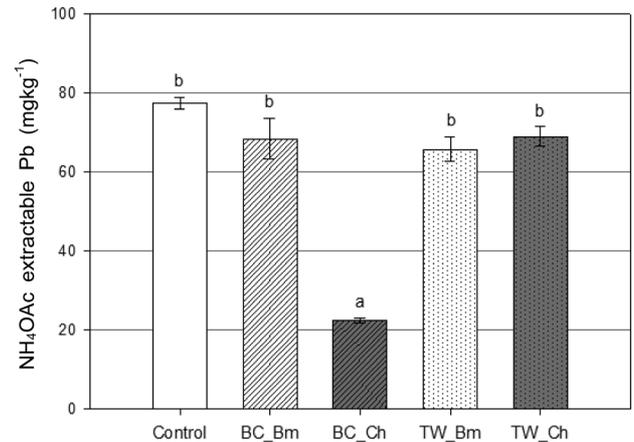


Fig. 1. Ammonium Acetate extractable Pb in Control, BC_Bm, BC_Ch, TW_Bm, and TW_Ch. Vertical lines represent the standard error and different letters indicate significant difference at 1% probability level.

3.3. 토양 내 유효 중금속 함량 변화

토양 내 유효 중금속 함량 변화는 납을 중심으로 결과를 분석하였다(Fig. 1). NH₄OAc에 의해 용출된 납의 양은 BC_Bm, TW_Bm, TW_Ch에서 대조구 대비 유의한 차이를 보이지 않았다. 반면 BC_Ch는 대조구 대비 약 71%의 납이 용출되지 않고 토양 내에 고정되어 있었다. 가시박 바이오차의 효율적인 납 안정화 효과는 바이오차 표면적 차이로 설명할 수 없었는데, 이는 가시박 바이오차의 표면적이 차 찌꺼기 바이오차의 표면적 보다 오히려 낮았기 때문이다 (Table 4). 한편, 재 함량은 가시박 바이오차가 차 찌꺼기 바이오차에 비해 약 4배 더 많았는데, 이는 재 함량이 높은 경우 오염 물질 흡착에 더 효과적이라는 Cao⁵¹⁾의 연구결과와 일치한다(Table 4). 또한, 가시박 바이오차의 pH가 차 찌꺼기 바이오차에 비해 더 높는데(Table 4), 이는 BC_Ch에서 유효 납이 Pb(OH)₂ 형태로 더 많이 고정되었기 때문이라고 추측할 수 있다.^{52,53)} 또한, Almaroai는 표면적 넓이 그 자체보다 표면에 있는 작용기로 바이오차 흡착능 차이를 설명하려 하였다.²⁵⁾ Uchimaya⁵⁴⁾는 토양의 오염물질 흡착에 보다 더 효과적인 산소를 포함한 작용기가 가시박 바이오차

에서 더 높을 수 있음을 제안하였다. Lim³⁴⁾의 연구에서 본 연구에서 사용된 가시박 바이오차에 대한 표면작용기 분석이 이루어졌는데, 이에 따르면 몇몇 파장에서 hydroxyl (-OH), amine (-NH), carboxyl (-COOH), aromatic CH, ester (-O-)의 peak를 관측할 수 있어 각 작용기가 존재함을 알 수 있었다. 반면, 차 찌꺼기 바이오차의 표면작용기에 관한 정보는 Rajapaksha⁵⁵⁾의 연구에 제시되어 있다. 두 바이오차 표면작용기의 직접적인 비교는 불가능 하지만, 차 찌꺼기 바이오차에 비해 가시박 바이오차가 산소를 포함한 작용기 및 기타 다양한 작용기를 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 가시박 바이오차의 높은 납 흡착능은 이처럼 다양한 표면 작용기의 기인한 것으로 생각할 수 있다. 비록 본 연구에서 바이오차 투입에 따른 납의 형태별 제거 가능성 및 형태 변화를 분석하지는 않았으나 향후 바이오차의 현장 적용을 위해서는 중금속 형태별 제거 관찰이 필요할 것으로 판단된다.

3.4. 온실가스 발생량 및 배양 후 토양 분석 결과

배양 기간 동안 토양에서 발생한 이산화탄소의 양은 Fig. 2(a)에 나타내었다. 이산화탄소 발생량은 Control과 비교하여 BC_Bm, BC_Ch, TW_Bm에서 많았으며, TW_Ch의 경우 유의한 차이가 없었다. 바이오차 처리구는 바이오매스 처리구에 비해 이산화탄소 발생량이 가시박의 경우 76%, 차 찌꺼기의 경우 85% 만큼 감소되었다. 이러한 감소는 바이오차에 함유된 fixed matter 함량에 비해 매우 높기 때문에 사료된다(Table 4). 처리구별 이산화탄소 배출량 결과는 배양 후 토양 내 총 탄소 분석 결과와도 일치하는데, BC_Ch는 BC_Bm 대비 약 22%, TW_Ch는 TW_Bm 대비 약 26% 더 많은 양의 탄소를 토양 내에 저장하고 있었다(Fig. 3(a)). 이러한 결과는 Lehmann 및 Kim의 결과와 일치하며, 바이오매스 처리구에 비해 바이오차 처리구에 함유된 탄소는 안정한 형태이며 토양 속에서 비교적 오랜 시간 보존될 수 있음을 시사한다.^{56,57)}

메탄의 발생은 Fig. 2(b)로 제시하였다. 대조구 대비 메탄의 발생은 TW_Ch와 TW_Bm에서는 차이가 없었고, BC_Ch와 BC_Bm에서 각각 9%, 6% 많은 것을 볼 수 있었다. 가시박 처리구에서만 메탄 발생이 소폭 증가한 것은 가시박 바이오매스 및 바이오차가 차 찌꺼기에 비해 fixed matter 양이 적으므로 상대적으로 미생물이 대사할 수 있는 유기물의 양이 많기 때문인 것으로 파악된다.

아산화질소의 발생량은 Fig. 2(c)에 정리하였다. 배양 기간 동안 누적 아산화질소 발생량은 대조구 대비 BC_Ch, TW_Bm, TW_Ch에서 변화가 없었으며, BC_Bm에서만 큰 폭으로 증가하였다. 이 결과는 BC_Bm 처리구에서만 관찰된 높은 무기태 질소량 및 미생물 활성도로 설명할 수 있다(Fig. 3(b), (c)).

무기태 질소는 Control을 기준으로 BC_Bm에서 약 28% 증가되었으며, 미생물 활성도는 Control 대비 BC_Bm에서

만 약 68% 만큼 더 높은 활성을 보였다. 이러한 결과는 가시박 바이오매스의 투입으로 질소 순환이 자극되어 그 결과 아산화질소 발생이 증가한 것으로 보인다.

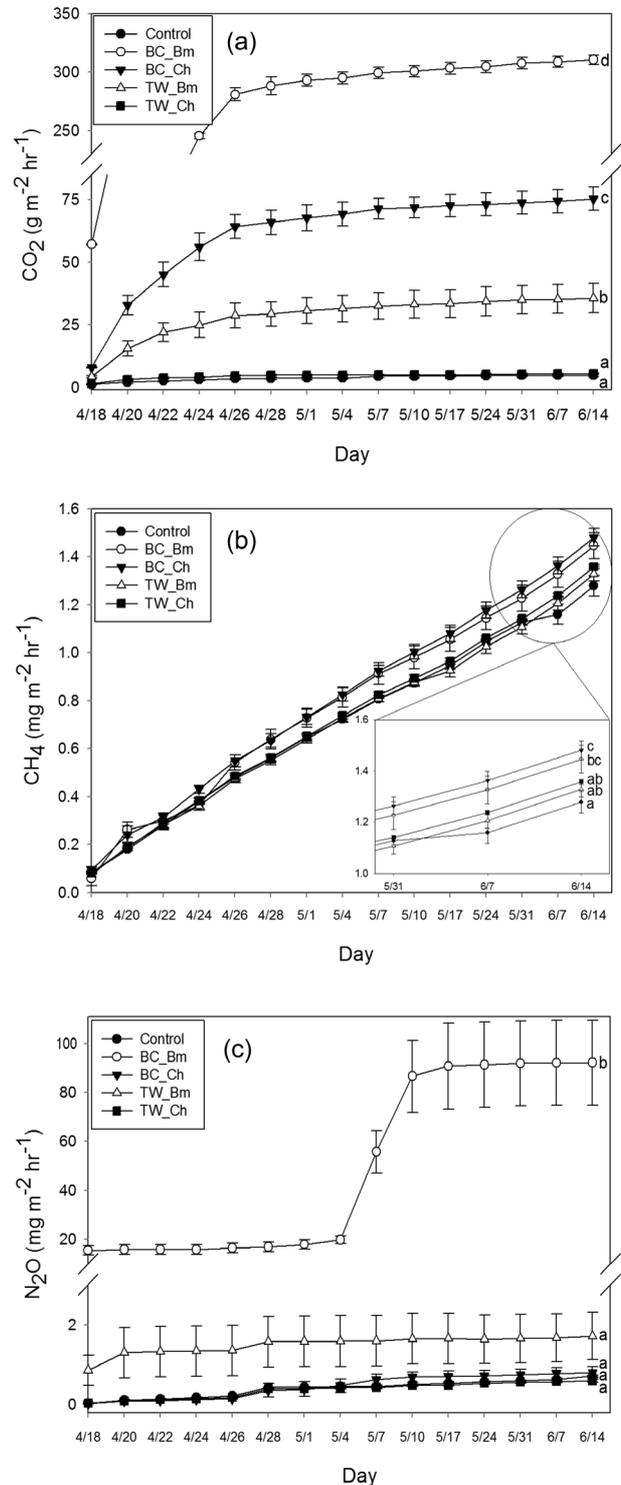


Fig. 2. Temporal change in CO₂ (a), CH₄ (b), N₂O (c) evolution from Control, BC_Bm, BC_Ch, TW_Bm, and TW_Ch. Vertical lines represent the standard error and different letters indicate significantly difference at 5% probability level.

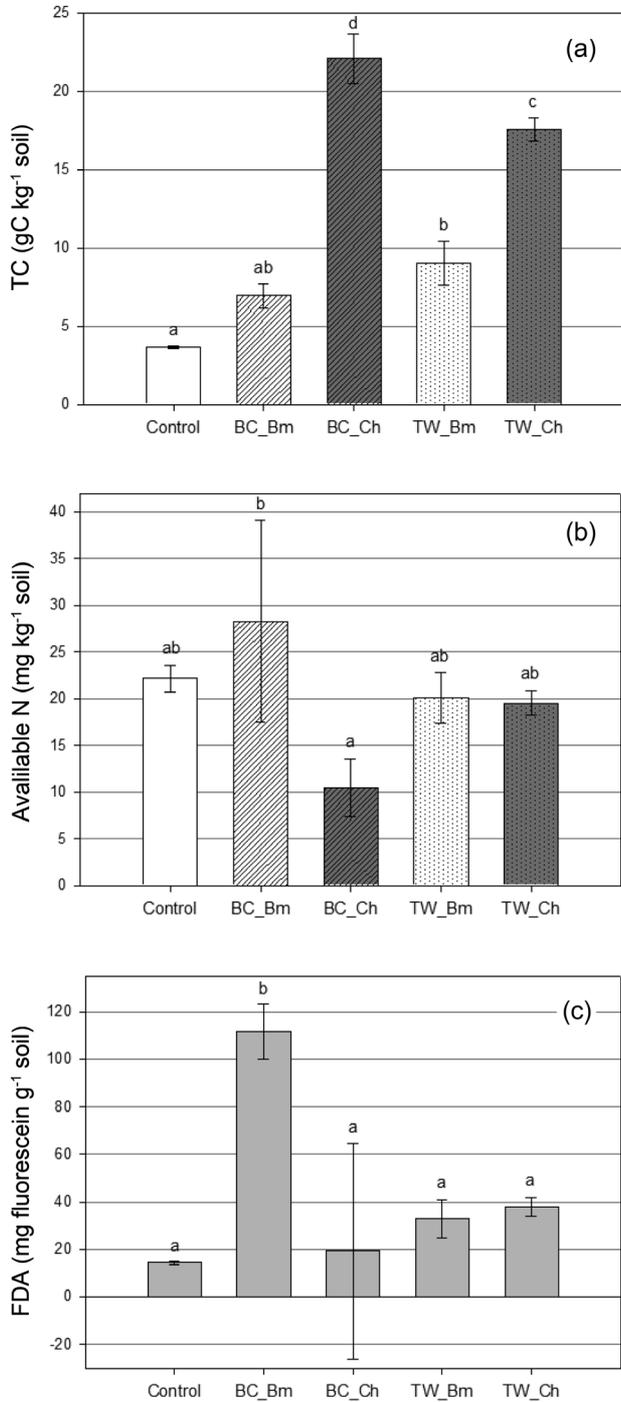


Fig. 3. Contents of soil total carbon (a), inorganic nitrogen (b) and analysis of FDA (c) after soil incubation. Vertical lines represent the standard error and different letters indicate significantly difference at 5% probability level.

3.5. GWP 계산

GWP 계산 과정에서 세 가지 온실가스(이산화탄소, 메탄, 아산화질소), 토양에 처리한 가시박 및 차 찌꺼기 바이오매스와 바이오차르, 토양 내 총 탄소량을 고려하였으며, 바이오차르 투입으로 토양 내 납의 농도가 감소한 처리구인 BC_Ch를 제외한 나머지 처리구와 대조구에 제올라이트를

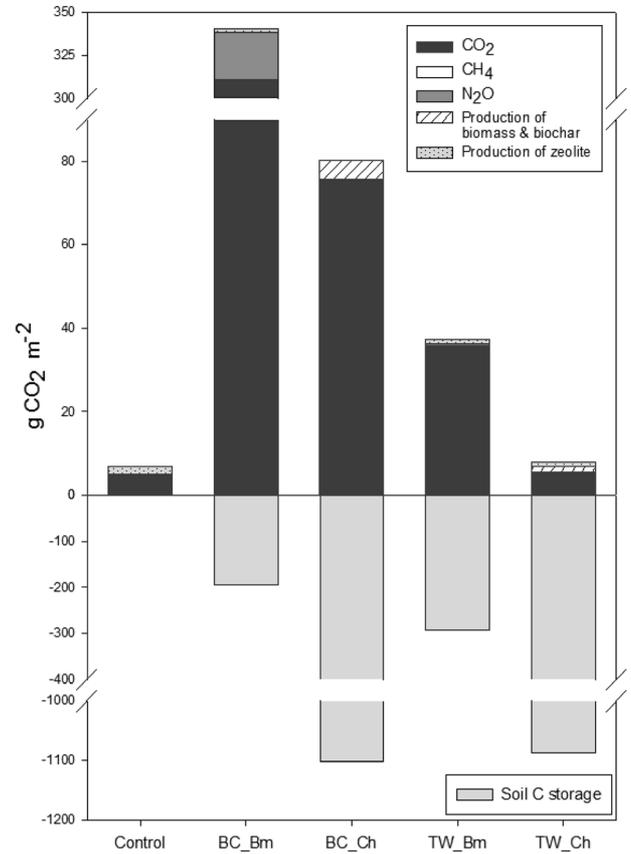


Fig. 4. GWP calculated from the control and treatments. Positive GWP includes GHGs emission (CO₂, CH₄, and N₂O), production of amendments (biomass, biochar, and zeolite). Negative GWP considers the amount of soil C.

투입하였다고 가정하고 GWP 계산을 수행하였다(Fig. 1).

GWP 계산 결과는 Fig. 4에 정리하였다. 이를 이용하여 순 GWP 값을 계산할 수 있었는데, 순 GWP 값은 대조구에서 6.83 gCO₂ m⁻², BC_Bm에서 -145.56 gCO₂ m⁻², BC_Ch에서 -1020.75 gCO₂ m⁻², TW_Bm에서 -255.05 gCO₂ m⁻², TW_Ch에서 -1078.20 gCO₂ m⁻²이었다. BC_Ch에서 적은 GWP 값을 보였는데, 이는 가시박 바이오차 생성에 소요되는 에너지에 따른 GWP를 고려하더라도 가시박 바이오차 처리구가 유리한 것을 보여준다. TW_Ch의 경우에는 토양 내 탄소 저장량은 BC_Ch에 비해 적었지만, 가시박 및 차 찌꺼기 투입량을 고려한 결과로 TW_Ch는 GWP 측면에서 그 효과가 좋은 것으로 나타났다.

한편, 야외에서 바이오차를 매년 투입하여 토양 탄소 저장량 변화를 관찰한 Chen에 따르면 토양 탄소는 바이오차 투입 후 20개월 경과된 시점에서 559.7 gCO₂ m⁻² 만큼 저장되어 있었다.⁵⁸⁾ 이 수치는 본 연구 바이오차 처리구의 토양 탄소 저장량에 비해 매우 적음을 알 수 있다. 이는 본 실험이 약 60일 간의 단기 배양을 진행했기 때문에 투입된 물질의 분해가 미처 진행되지 않아 야외 실험 결과에 비해 과장되었음을 의미한다. 이 때문에 Fig. 4의 모든 처리구에서 순 GWP 값이 음수로 나왔다고 판단된다.

4. 결론

본 연구는 친환경적 바이오차 활용을 위해 바이오차의 기후변화 완화 잠재능과 중금속 흡착능을 동시에 고려한 평가를 진행하였다. 재활용되기 어려운 폐기물 중 국내 생태계 교란식물인 가시박과 해외 차 찌꺼기 바이오매스를 바이오차로 활용하여 납으로 오염된 농경토양의 정화에 활용 가능한지 확인하였다. 동시에 바이오차 투입에 따른 추가적 온실가스 배출 변화를 살펴봄으로써 각 처리구의 GWP를 계산하여 바이오차의 토양투입에 따른 다목적 활용의 가능성에 대해 평가하였다.

가시박 바이오차는 대조구 대비 약 71%의 납을 부동화시킨 반면, 차 찌꺼기 바이오차는 납의 부동화에 기여하지 못하였다. 두 종류 바이오차 중 표면적이 더 적은 가시박 바이오차가 납의 흡착에 더 효과적이었던 이유는 가시박 바이오차의 높은 재 함량 때문인 것으로 판단되며, 또한 산소를 포함한 작용기를 포함한 다양한 작용기를 더 많이 포함하고 있기 때문으로 추측할 수 있었다. 한편, 토양 투입 후 발생된 온실 가스는 가시박 및 차 찌꺼기를 바이오매스의 형태로 투입한 경우에 비하여 바이오차 형태로 투입한 경우, 이산화탄소는 평균 24%, 아산화질소의 경우는 34% 적게 배출되었다. 본 연구 결과를 종합하면, 생태계 교란식물인 가시박 바이오매스를 바이오차로 전환하여 중금속 오염 토양에 투입한 경우, 바이오차 생산에 추가적으로 투입된 에너지를 감안한다 하더라도 온실가스 배출 저감과 중금속 오염 정화라는 편익을 동시에 달성할 수 있을 것으로 기대된다. 차 찌꺼기 바이오차는 납 제거에 효과를 보이지 않았으나 토양 탄소 저장 증대 및 토양 물리화학적 특성에 긍정적인 영향을 보였으므로 기후변화 완화 전략 및 토양 개량제로써 제안할 수 있을 것이다.

Acknowledgement

본 연구는 농촌진흥청 어젠다사업(PJ009253022015)과 한국연구재단(NRF-2013R1A1A2060747)의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임.

KSEE

References

- Mattina, M. I., William, L. B., Musante, C. and White, J. C., "Concurrent plant uptake of heavy metals and persistent organic pollutants from soil," *Environ. Pollut.*, **124**(3), 345~378(2003).
- Chehregani, A., Noori, M. and Yazdi, H. L., "Phytoremediation of heavy-metal-polluted soils: screening for new accumulator plants in Angouran mine (Iran) and evaluation of removal ability," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **72**(5), 1349~1353 (2009).
- Cao, X., Ma, L. Q., Chen, M., Singh, S. P. and Harris, W. G., "Impacts of phosphate amendments on lead biogeochemistry in a contaminated site," *Environ. Sci. Technol.*, **36** (24), 5296~5304(2002).
- Boularbah, A., Schwartz, C., Bitton, G., Abouddrar, W., Ouhamou, A. and Morel, J. L., "Heavy metal contamination from mining sites in South Morocco: 2. Assessment of metal accumulation and toxicity in plants," *Chemosphere*, **63**(5), 811~817(2006).
- Moon, D. H., Cheong, K. H., Kim, T. S., Khim, J., Choi, S. B., Ok, Y. S. and Moon, O. R., "Stabilization of Pb contaminated army firing range soil using calcined waste oyster shell," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **32**(2), 185~192(2010).
- Jeong, S., Kim, T. S. and Moon, H. S., "Characteristics of heavy metal s uptake by plants: based on plant species, types of heavy metals, and initial metal concentration in soil," *J. Soil Groundw. Environ.*, **15**(3), 61~68(2010).
- Baek, Y., Lee, J., Park, S. K. and Bae, S., "The characteristics of the biochar with the synthetic food waste and wood waste for soil contaminated with heavy metals," *J. Soil Groundw. Environ.*, **19**(1), 1~7(2014).
- Kumino, T., Seaki, K., Nagaoka, K., Oyaizu, H. and Matusmoto, S., "Characterization of copper-resistant bacterial community in rhizosphere of highly copper-contaminated soil," *Eur. J. Soil Biol.*, **37**(2), 95~102(2001).
- Kim, S. U., Choi, I. W., Seo, D. C., Han, M. H., Kang, B. H., Heo, J. S., Sohn, B. H. and Cho, J. S., "Biosorption of heavy metal in aqueous solution by heavy metal tolerant microorganism isolated from heavy metal contaminated soil," *Korean J. Environ. Agric.*, **24**(4), 379~385(2005).
- Ju, J. H. and Yoon, Y. H., "Characteristics of heavy metal accumulation and removing from soil using Korean native plant, *Liriope platyphylla* for phytoremediation," *J. Environ. Sci. Intern.*, **23**(1), 61~68(2014).
- Antonkiewicz, J. and Jasiewicz, C., "The use of plants accumulating heavy metals for detoxification of chemically polluted soils," *J. Pollut. Agric. Univ.*, **5**(1), 121~143(2002).
- Igwe, J. C. and Abia, A. A., "A bioseparation process for removing heavy metals from wastewater using biosorbents," *Afr. J. Biotechnol.*, **5**(12), 1167~1179(2006).
- Shim, J. K., Son J. H., Shin, J. H. and Yang K. C., "The effects of heavy metal content on the decomposition of plant litter the abandoned mine," *Korean J. Environ. Eco.*, **24**(3), 279~285(2010).
- Ro, K. S., Cantrell, K. B. and Hunt, P. G., "High-Temperature pyrolysis of blended animal manures for producing renewable energy and value-added biochar," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49** (20), 10125~10131(2010).
- Uchimiya, M., Lima, I. M., Klasson, K. T. and Wartelle, L. H., "Contaminant pimmobilization and nutrient release by biochar soil amendment: Roles of natural organic matter," *Chemosphere*, **80**(8), 935~940(2010).
- Uchimiya, M., Lima, I. M., Klasson, K. T., Chang, S. C., Wartelle, L. H. and Rodgers, J. E., "Immobilization of heavy

- metals ions(Cu, Cd, Ni, and Pb) by broiler litter-derived biochars in water and soil," *J. Agric. Food Chem.*, **58**(9), 5538-44(2010).
17. Jiang, T. Y., Jiang, J., Xu, R. K. and Li, Z., "Adsorption of Pb(II) on variable chare soils amended with rice-straw derived biochar," *Chemosphere*, **89**(3), 249-256(2012).
 18. Kolodyńska, D., Wnetrazak, R., Leachy J. J., Hayes, M. H. B., Kwapinski, W. and Hubicki, Z., "Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal," *Chem. Eng. J.*, **197**, 295-305(2012).
 19. Lehmann, J., Guereña, D. and Rondon, M., "Biochar sequestration in terrestrial ecosystems: A review," *Mitig. Adapt. Strateg. Glob. Change*, **11**, 403-427(2006).
 20. Novak, J. M., Busscher, W. J., Laird, D. L., Ahmendna M., Watts D. W. and Niandou, M. A. S., "Impact of biochar amendment on fertility of a southeastern coastal plain soil," *Soil Sci.*, **174**(2), 105-112(2009).
 21. Laird, D., Fleming, P., Wang, B., Horton, R. and Karlen, D., "Biochar impact on nutrient leaching from a Midwestern agricultural soil," *Geoderma.*, **158**, 436-442(2010).
 22. Lechmann, J., Rilling, M., Thies, J., Masiello, C. A., Hockaday, W. C. and Crowley, D., "Biochar effects on soil biota-A review," *Soil Biol. Biochem.*, **43**(9), 1812-1836(2011).
 23. Mucherjee, A. and Zimmerman, A. R., "Organic carbon and nutrient release from a range of laboratory-produced biochars and biochar-soil mixtures," *Geoderma.*, **193**, 122-130(2013).
 24. Ahmad, M., Lee S. S., Yang, J. E., Ro, H., Lee Y. H. and Ok, Y. S., "Effects of soil dilution and amendments (mussel shell, cow bone, and biochar) on Pb availability and phytotoxicity on military shooting range soil," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **79**, 225-231(2012).
 25. Almaroai, Y. A., Usman, A. R. A., Ahmad, M., Moon, D. H., Cho, J., Joo, Y. K., Jeon, C., Lee, S. S. and Ok, Y. S., "Effects of biochar, cow bone, and eggshell on Pb availability to maize in contaminated soil irrigated with saline water," *Environ. Earth Sic.*, **71**(3), 1289-1296(2014).
 26. Beesley, L. and Marmiroli, M., "The immobilisation and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar," *Environ. Pollut.*, **159**(2), 474-480(2011).
 27. Bae, S. Y. and Koh, E. S., "Lead and zinc sorption on biochar of cabbage using hydrothermal carbonization," *J. Korean Soc. Environ. Analys.*, **14**(4), 228-233(2011).
 28. Lu, H., Zhang, W., Yang, Y., Huang, X., Wang, S. and Qiu, R., "Relative distribution of Pb²⁺ sorption mechanisms by sludge-derived biochar," *Water Res.*, **46**(3), 854-862(2012).
 29. Shackely, S., Hammond, J., Gaount, J. and Ibarrola, R., "The feasibility and coasts of biochar deployment in the UK," *Carbon Manage.*, **2**(3), 335-356(2011).
 30. Ahmad, M., Lee, S. S., Dou, X., Mohan, D., Sung, J. K., Yang, J. E. and Ok Y. S., "Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water," *Bioresour. Technol.*, **118**, 536-544(2012).
 31. Cantrell, K. B., Hunt, P. G., Uchimiya, M., Novak, J. M. and Ro, K. S., "Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar," *Bioresour. Technol.*, **107**, 419-428(2012).
 32. Bird, M. I., Wurster, C. M., de Paula Silva, P. H., Gass, A. M. and de Nys, R., "Algal biochar-production and properties," *Bioresour. Technol.*, **102**(2), 1886-1891(2011).
 33. Awad, Y. M., Blagodatskaya, E., Ok, Y. S. and Kuzyakov, Y., "Effects of polyacrylamide, biopolymer and biochar on the decomposition of ¹⁴C-labelled maize residues and on their stabilization in soil aggregates," *Eur. J. Soil Sci.*, **64**(4), 488-499(2013).
 34. Lim, J. E., Kim, H. W., Jeong, S. H., Lee, S. S., Yang J. E., Kim, K. H. and Ok, Y. S., "Characterization of burcucumber biochar and its potential as an adsorbent for veterinary antibiotics in water," *J. Appl. Biol. Chem.*, **57**(1), 65-72(2014).
 35. Lim, J. E., Lee, S. S., Ok, Y. S., "Efficiency of poultry manure biochar for stabilization of metals in contaminated soil," *J. Appl. Biol. Chem.* **58**(1), 39-50(2015).
 36. Kang, C. K., Oh, Y. J., Lee, S. B., Lee, B. M., Nam, H. S., Lee, Y. K., Jee, H. J., Hong, M. K. and Koo, S. J., "Herbicidal activity of naturally developed d-Limonene against *Sicyos angulatus* L. under the greenhouse and open field condition," *Korean J. Weed Sci.*, **31**(4), 368-374(2011).
 37. Choi, J. S., Ko, U. K., Cho, N. G., Hwang, K. H. and Koo, S. J., "Herbicidal activity of d-Limonene to burcucumber (*Sicyos angulatus* L.) with potential as natural herbicide," *Korean J. Weed Sci.*, **32**(3), 263-72(2012).
 38. Park, S., "A study on entry strategies of Korean greentea into the world market," Master thesis, Wonkwang University (2010).
 39. Rajapaksha, A. U., Vithanage, M., Zhang, M., Ahmad, M., Mohan, D., Chang, S. X., Ok, Y. S., "Pyrolysis condition affected sulfamethazine sorption by tea waste biochar," *Bioresour. Technol.*, **166**, 303-308(2014).
 40. Sims, G., Ellsworth, T. and Mulvaney, R., "Microscale determination of inorganic nitrogen in waer and soil extracts," *Commun. Soil Sci. Plant. Anal.*, **26**, 303-316(1995).
 41. Adam, G. and Ducan, H., "Developent of a sensitive and rapid method for the measurement of total microbial activity using fluorescein diacetate(FDA) in a fange of soils. Soil," *Biol. Biochem.*, **33**, 943-951(2001).
 42. Ahmad, M., Lee, S. S., Lim, J. E., Lee, S. E., Cho, J. S., Moon, D. H., Hashimoto, Y. and Ok, Y. S., "Speciation and phytoavailability of lead and antimony in a small arms range soil with mussel shell, cow bone and biochar: EXAFS spectroscopy and chemical extractions," *Chemosphere*, **95**, 433-441(2014).
 43. IPCC, "Climate change 2007: the physical science basis, contribution of working group I to the fourth assessment report of the intergovernment panel on climate change," IPCC(2007).
 44. Kim, Y., "Feasibility study of biochar application as an agricultural management practice - focused on the agricultural utilization," Master thesis, Kyunghee University(2014).
 45. Moomaw, W., Burgherr, P., Heath, G., Lenzen, M., Nyboer,

- J. and Verbruggen, A., "Annex II: methodology," IPCC Special report on renewable energy sources and climate change mitigation, Edenhofer, O., Pichs-Madruga, R., Sokona, Y., Seyboth, K., Matschoss, P., Kadner, S., Zwickel, T., Eickemeier, P., Hansen, G., Schlomer, S. and von Stechow, C. (Eds.), Cambridge University Press, New York, pp. 974~100 (1993).
46. Jeon, C., "Review for remediation techniques of contaminated soil with heavy metals," *J. KORRA*, **21**(3), 21~31(2013).
 47. Jeon, J., Bae, B. and Kim, Y., "Applicability test of various stabilizers for heavy metals contaminated soil from smelter area," *Korean Geoenvirom. Soc.*, **11**(11), 63~75(2010).
 48. Fawer, M., Postlethwaite, D., Klüppel, H. J., "Life cycle inventory for the production of Zeolite A for detergents," *Int. J. LCA*, **3**(2), 71~74(1998).
 49. SAS Institute, SAS user's guide, SAS Institute Inc. Cary, NC(2008).
 50. Yoo, G., Son, Y., Lee, S. H., Yoo, Y. and Lee, S. H., "Greenhouse gas emissions from soils amended with biochar," *Korean J. Environ. Biol.*, **31**(4), 471~477(2013).
 51. Cao, X., Ma, L., Liang, Y., Gao, B., Harris, W., "Simultaneous Immobilization of Lead and Atrazine in Contaminated Soils Using Dairy-Manure Biochar," *Environ. Sci. Technol.*, **45**(11), 4884~4889(2011).
 52. Ahmad, M., Hashimoto, Y., Moon, D. H., Lee, S. S. and Ok, Y. S., "Immobilization of lead in a Korean military shooting range soil using eggshell waste: an integrated approach," *J. Hazard. Mater.*, **209-210**, 392~401(2012).
 53. Ahmad, M., Lee, S. S., Lim, J. E., Lee, S. E., Cho, J. S., Moon, D. H., Hashimoto, Y. and Ok, Y. S., "Speciation and phytoavailability of lead and antimony in a small arms range soil with mussel shell, cow bone and biochar: EXAFS spectroscopy and chemical extractions," *Chemosphere*, **95**, 433~441(2014).
 54. Uchimiya, M., Klasson, K. T., Wartelle, L. H. and Lima, I. M., "Influence of soil properties on heavy metal sequestration by biochar amendment: 1. Copper sorption isotherms and the release of cations," *Chemosphere*, **82**(10), 1431~1437 (2011).
 55. Rajapaksha, A. U., Vithanage, M., Zhang, M., Ahmad, M., Mohan, D., Chang, S. X. and Ok, Y. S., "Pyrolysis condition affected sulfamethazine sorption by tea waste biochars," *Bioresour. Technol.*, **166**, 303~308(2014).
 56. Lehmann, J., Gaunt, J. and Rondon, M., "Biochar sequestration in terrestrial ecosystems - a review," *Mitig. Adapt. Strat. Glob. Change*, **11**(2), 403~427(2006).
 57. Kim, H., "A study for aggregate formation and dynamics influenced by biochar application using carbon stable isotope ratio ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)," Master thesis, Kyunghee University(2014).
 58. Chen, J. J., "Effects of biochar addition on CO_2 and N_2O emissions following fertilizer application to a cultivated grassland soil," Master thesis, Kyunghee University(2014).