Efficiency of Poultry Manure Biochar for Stabilization of Metals in Contaminated Soil

Jung Eun Lim · Sang Soo Lee · Yong Sik Ok*

계분 바이오차를 이용한 토양 중금속 안정화 효율 평가

임정은 · 이상수 · 옥용식*

Received: 12 September 2014 / Accepted: 1 November 2014 / Published Online: 31 March 2015
© The Korean Society for Applied Biological Chemistry 2015

Abstract Stabilization of heavy metals such as Pb, Cd, Zn, and Cu was evaluated in contaminated soil treated with poultry manure (PM) as well as its biochars pyrolyzed at 300°C (PBC300) and 700°C (PBC700) at the application rates of 2.5, 5.0, and 10.0 wt% along with the control, prior to 21-days incubation. After incubation, soil pH was increased from 6.94 (control) to 7.51, 7.24, and 7.88 in soils treated with PM 10 wt%, PBC300 10 wt%, and PBC700 10 wt% treatments, respectively, mainly due to alkalinity of treatments. In the soil treated with PM, the concentrations of the toxicity characteristic leaching procedure (TCLP)-extractable Pb, Cd, Zn, and Cu were increased by up to 408, 77, 24, and 955%, respectively, compared to the control. These increases may possibly be associated with an increased dissolved organic carbon concentration by the PM addition. However, in the soil treated with PBC700, TCLP-extractable Pb, Cd, Zn, and Cu concentrations were reduced by up to 23, 38, 52, and 36%, respectively, compared to the control. Thermodynamic modelling using the visual MINTEQ was done to predict the precipitations of $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ and P-containing minerals, such as chloropyromorphite [$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$] and hydroxypyromorphite [$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$], in the PBC700 10 wt% treated soil. The SEM-elemental dot mapping analysis further confirmed the presence of

Pb-phosphate species via dot mapping of PBC700 treated soil. These results indicate that the reduction of Pb concentration in the PBC700 treated soil is related to the formations of chloropyromorphite and hydroxypyromorphite which have very low solubility.

Keywords amendment · black carbon · charcoal · metal stabilization · poultry manure · pyromorphite

서론

중금속으로 인한 토양오염은 인간 건강에 심각한 위협이 되고 있어 전 세계적으로 이에 대한 정화복원 연구들이 지속적으로 수행되고 있다(Kumpiene 등, 2008; Ok 등, 2010; Almaroai 등, 2014b). 중금속은 유기오염물질과 달리 분해가 되지 않는 물질 고유의 특성상 주로 토양 세척법(soil washing), 굴착(excavation), 동전기법(electrokinetic separation) 등 물리·화학적인 방법으로 정화가 이루어져 왔다(Kumpiene 등, 2008; Ahmad 등, 2012d; Lim 등, 2013a). 그러나 이러한 방법들은 정화 비용이 많이 소모될 뿐만 아니라 중금속의 농도를 법적 기준 이하로 낮추는 데에만 목적을 두고 있어 정화 후에는 토양이 가진 고유의 생태적 기능을 상실하게 된다(Ok 등, 2011b; Almaroai 등, 2012). 이에 최근에는 토양으로부터 용출이 용이한 형태의 중금속 농도를 감소시킴으로써 생물유효도(bioavailability)를 낮출 수 있는 중금속 안정화(metal stabilization) 방법에 대한 연구와 기술개발이 활발히 진행되고 있다(Ok 등, 2011b; Abd El-Azeem 등, 2013).

중금속 안정화를 위하여 토양 개량제로 사용되는 물질로는 석회질 폐자원(lime-based waste materials)을 들 수 있다. 그 예로는 비산재(Kostarelos 등, 2006), 적니(red mud), 고로슬래그

J. E. Lim · S. S. Lee · Y. S. Ok
Korea Biochar Research Center & Department of Biological Environment,
Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Republic of Korea

*Corresponding author (Y. S. Ok: soilok@kangwon.ac.kr)

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.

(Lee 등, 2009), cement kiln dust(Moon 등, 2008), 굴껍질(Ok 등, 2011a; Lee 등, 2013), 소성 굴껍질(Moon 등, 2011), 달걀 껍질, 닭뿔(Lim 등, 2013b), 혼합껍질, 소뼈(Ahmad 등, 2012c) 등이 있으며 이들은 주로 토양의 pH를 상승시키는 물질이다. 토양의 pH가 상승하는 경우 토양의 음전하(negative charge) 증대를 통해 양이온성 중금속의 토양 흡착이 증가한다(Zhao와 Masaihiko, 2007). 또한 토양 pH가 알칼리 조건인 경우 중금속 양이온은 수산화물 침전을 형성하면서 안정화될 수 있다(Zhao와 Masaihiko, 2007; Ok 등, 2010). 이 외에도 납의 안정화를 위해 인 함유물질(phosphorus-containing materials)을 사용하는 경우 불용성의 pyromorphite[Pb₅(PO₄)₃X; X=Cl, OH, F, Br 등]가 형성되며 이 경우 생물유효도는 매우 낮아지는 것으로 알려져 있다(Kumpiene 등, 2008). 최근에는 바이오차(Biochar)를 토양 개량제로 활용한 중금속 안정화 연구들이 보고되고 있다(Ahmad 등, 2014a; 2014b; Mohan 등, 2014).

바이오차는 산소(O₂)가 제한된 조건에서 바이오매스(biomass)를 700°C 이하의 온도로 열분해하였을 때 생성될 수 있으며, 다른 유기물질에 비해 탄소(C)의 함량이 상대적으로 높은 것으로 알려져 있다(Lehmann과 Joseph, 2009; Lim 등, 2014). 특히, 바이오차를 토양에 투입하는 경우 탄소의 지중 저장이 가능하다고 알려져 있으며(Lehmann, 2007), 이 외에도 토양 투입에 의한 토양질(soil quality) 개선효과(Glaser 등, 2002)와 토양 및 수질 내 유·무기 오염물질의 정화·제거 효과(Uchimiya 등, 2010a; Cao 등, 2011; Ahmad 등, 2012b; 2014a)가 우수한 것으로 보고되고 있다. 바이오차를 생산하기 위한 원료는 목질계(lignocellulosic) 바이오매스 및 축분(manure) 등이 있으며 부산물로 발생하는 대부분의 바이오매스가 사용될 수 있다(Amonette와 Joseph, 2009). 그 예로는 옥수수, 콩, 땅콩 줄기 등과 같은 농업 부산물(Yuan 등, 2011; Ahmad 등, 2012b)과 계분, 우분과 같은 축산업 부산물(Uchimiya 등, 2010b; Cantrell 등, 2012) 및 하수슬러지와 같은 유기성 부산물(Khan 등, 2013) 등이 있다.

우리나라의 가축분뇨 발생량은 2012년에 4,649만톤으로, 이중 우분뇨(한육우+젓소)는 약 2,100만톤으로 전체의 45.1%이며 돈분뇨 1,775만톤(38.2%), 계분 656만톤(14.1%), 기타 119만톤(2.6%)에 달한다(MAFRA, 2013). 가축분뇨의 경우 질소(N), 인(P)과 같은 양분을 다량으로 함유하고 있어(Cao와 Harris, 2010) 퇴비 및 액비로 활용하는 자원화 방법(88.7%), 개별처리 및 공공처리장에서 정화 후 방류하는 방법(9.1%)들을 통해 처리되고 있다(MAFRA, 2013). 그러나 최근 가축 사육두수의 증가로 인해 분뇨 발생량 또한 증가 추세에 있어 이에 대한 추가적인 처리 및 활용방안이 요구되고 있다(MAFRA, 2013).

이에 본 연구에서는 계분에 대한 추가적인 활용방안 모색을 위해 토양 양분 공급이 기대되는 계분과 토양의 pH를 상승시킬 것으로 예상되는 계분 바이오차를 중금속(Pb, Cd, Zn, Cu)

오염토양에 처리하였다. 이 후 계분 및 계분 바이오차의 특성 평가를 실시하고, 토양의 화학성 분석을 통해 계분 및 계분 바이오차의 토양 양분 공급 효과를 평가하였다. 또한 대표적 오염물질 용출시험법인 TCLP(Toxicity characteristics leaching procedure)를 통해 토양 내 중금속 안정화 효율을 평가하였다. 이와 함께 열역학 모델링을 실시하여 중금속 안정화 물질의 형성을 예측한 후 SEM-elemental dot mapping을 이용한 토양 내 원소분포 조사를 통해 중금속 안정화 기작을 규명하고자 하였다.

재료 및 방법

오염토양. 본 연구에서 사용한 토양은 강원도 원주시 신림면에 소재한 석광광산 인근의 밭토양이다. 이곳은 하천변에 방치되어 있는 광미가 강우에 의해 유실되면서 서서히 흘러나와 하류에 위치한 토양이 중금속으로 오염된 지역이다. 토양은 표토(0-15 cm)를 채취하여 실험실로 운반하였으며 풍건(air drying)한 후 2 mm 이하로 체거름을 실시하여 기본 특성 분석 및 계분 바이오차를 적용하여 항온배양을 실시하였다. 비중계법(hydrometer method)으로 분석한 토양의 토성(soil texture)은 모래(sand), 미사(silt), 점토(clay)의 함량이 각각 41.5, 40.0, 18.5%인 양토(loam)이며(Gee와 Or, 2002), pH가 7.0인 중성토양이었다. 토양의 유효인산(Avail. P₂O₅)과 치환성 칼슘(Exc. Ca) 함량은 우리나라 농경지 밭토양의 양분 최적범위를 약간 상회하는 수준인 것으로 나타났다(NAAS, 2014). 토양 내 중금속의 총 함량을 왕수(aqua regia) 분해 후 유도결합플라즈마발광광도계(ICP-OES, Thermo iCAP6300, England)로 분석한 결과 납, 카드뮴, 아연, 구리가 각각 1389.9, 6.6, 862.7, 300.6 mg/kg로 나타났다. 이는 우리나라 토양오염우려기준의 농경지(1지역: 전·답·과수원 등) 기준치(Pb: 200 mg/kg, Cd: 4 mg/kg, Zn: 300 mg/kg, Cu: 150 mg/kg)를 모두 상회하고 있는 오염 수준이다(MOE, 2014) (Table 1).

계분 및 계분 바이오차. 본 연구에서 사용된 계분 시료의 수집과 바이오차의 생산방법은 다음과 같다. 계분 시료는 경기도 가평군 설악면 소재의 계분퇴비공장에서 채취하였으며, 공장 내 양계장에서 발생하여 퇴비생산을 위한 부숙화 공정에 투입되기 직전의 생분(fresh manure)을 채취하였다. 채취 후에는 1주 이상 풍건을 실시하고 고무망치로 파쇄하여 2 mm 이하로 체거름한 것을 시료로 사용하였다. 바이오차의 생산방법은 다음과 같다. 앞서 체거름한 계분시료를 도가니(crucible)에 담고 덮개를 덮은 상태로 제한적 산소 조건에서 열분해를 실시하였다. 열분해 최고온도(HTT, highest treatment temperature)는 각각 300과 700°C로 설정하였고 분당 7°C의 승온 조건으로 최고 온도에 도달하게 한 후 2시간을 유지하였다. 이 후 24시간 동안 방

Table 1 Physicochemical properties of selected soil

Soil texture	pH	EC ^a (1:5)	OM ^b	Avail. P ₂ O ₅	Exc. cations			Heavy metals (total concentration)			
					Ca	K	Mg	Pb	Cd	Zn	Cu
					mg/kg	cmol(+) / kg	cmol(+) / kg	mg/kg			
Loam	7.0	0.5	31.2	404.7	10.5	0.4	2.0	1389.9	6.6	862.7	300.6
-	6.0-6.5 ^c	0.2-2.0 ^c	20-30 ^c	150-250 ^c	5.0-6.0 ^c	0.45-0.55 ^c	1.5-2.5 ^c	200 ^d	4 ^d	300 ^d	150 ^d

^aElectrical conductivity; ^bOrganic matter; ^cOptimum range (NAAS, 2014); ^dThe Korean warning standard for agricultural land (MOE, 2014).

랭한 후 생산된 바이오차를 시료로 사용하였다. 본 연구에 사용된 계분 시료는 PM (poultry manure), PBC300 (poultry manure biochar pyrolyzed at 300°C), PBC700 (poultry manure biochar pyrolyzed at 700°C)으로 명명하였다.

PM, PBC300, PBC700의 특성 평가. PM, PBC300, PBC700의 공업 분석(proximate analysis)은 다음과 같이 실시하였다. 수득률(yield)은 열분해 전·후의 시료무게로 산출하였고(식 1), PM, PBC300, PBC700에 대해 105°C에서 24시간 건조, 450°C에서 30분 가열, 750°C에서 30분의 가열과정을 연속적으로 실시하여 식 2-5의 계산을 통해 수분함량(moisture), 휘발분(mobile matter), 회분(ash), 고정탄소(resident matter) 함량을 산출하였다(Ahmad 등, 2012b; Lim 등, 2014).

- 식 1) 수득률(%)=(열분해 후 시료의 무게/열분해 전 시료의 무게)*100
 식 2) 수분함량(%)=[(105°C 건조 전 시료의 무게-105°C 건조 후 시료의 무게)/105°C 건조 전 시료의 무게]*100
 식 3) 휘발분(%)=[(450°C 가열 전 시료의 무게-450°C 가열 후 시료의 무게)/450°C 가열 전 시료의 무게]*100
 식 4) 회분(%)=(750°C 가열 후 시료의 무게/750°C 가열 전 시료의 무게)*100
 식 5) 고정탄소(%)=100-(수분함량+휘발분+회분)

PM, PBC300, PBC700의 pH와 전기전도도(EC, electrical conductivity) 분석은 다음과 같이 실시하였다. pH는 시료와 증류수를 1:10 비율로 혼합하여 30분간 교반한 후 pH meter (Inolab pH 7110 BNC, WTW, Germany)로 측정하였다. EC는 pH 측정 후 혼합액을 Whatman No. 2 여과지(8 µm)에 여과한 후 EC meter (Orion 3 star, Thermo, USA)로 측정하였다(Ahmad 등, 2012b).

원소 분석(ultimate analysis)은 원소 분석기(Flash EA 1112, Thermo, USA)를 이용하여 탄소, 수소(H), 산소(O), 질소, 황(S)의 함량을 분석하였으며, 각 원소 함량에 기초하여 방향성 및 극성의 정도를 유추할 수 있는 H/C 및 O/C atomic ratio를 산출하였다.

PM, PBC300, PBC700의 BET 비표면적 및 공극 부피 분석(surface area and pore volume)은 Particle and pore size analysis system (Accelerated Surface Area and Porosimetry System, ASAP 2010, USA)을 이용하여 실시하였다.

PM, PBC300, PBC700의 중금속 총 함량분석은 다음과 같이 실시하였다. 왕수를 시료와 혼합하고 16시간동안 상온에서 정치시킨 후 2시간 동안 130°C에서 분해하였다. 이 후 Whatman No. 41 여과지(20 µm)로 여과하고 0.5 M-HNO₃로 희석하여 ICP-OES로 중금속을 분석하였다.

PM, PBC300, PBC700의 작용기 분석은 푸리에 변환 적외선 분광기(FT-IR, fourier transform infrared spectrometer) (FT-3000 MX, BIO-RAD, USA)를 이용하여 scan range 650–3200 cm⁻¹에 대해 resolution 4 cm⁻¹, scan number 32로 측정하여 얻어진 스펙트럼을 Coates (2000)의 방법에 준하여 해석하였다.

한편, PM의 바이오차 생산과정 중 열분해에 의한 PM의 중량변화 및 열적 안정성을 평가하기 위하여 열중량분석기(SDT Q600, TA instrument, USA)로 열중량 분석(TGA, thermogravimetric analysis)을 실시하였다. 분석 시 약 16.88 mg의 PM을 사용하였으며 바이오차 생산과 동일하게 분당 7°C의 승온속도로 1000°C까지 가열하면서 분석하였다.

항온배양실험. PM 및 PBC300, PBC700 처리에 의한 토양 내 중금속의 안정화 효율과 토양의 화학적 특성변화를 평가하기 위해 항온배양실험을 실시하였다. 오염토양 150 g을 고밀도폴리에틸렌(HDPE, high-density polyethylene) 재질의 배양병에 담고 중금속 안정화 처리제로서 PM, PBC300, PBC700을 토양 무게 기준으로 2.5, 5, 10 wt%를 담고 균일하게 혼합하였다. 처리제와 혼합된 토양은 항온배양기(Cooled incubator, MIR-554, Sanyo, Japan) 내부에서 21일간 25°C를 유지하면서 배양하였다. 배양기간 동안 처리제와 토양 간의 반응이 원활히 이루어질 수 있도록 토양의 수분을 보수력(WHC, water holding capacity)의 70% 수준으로 유지하였다(Ahmad 등, 2012a). 항온배양실험은 3반복으로 수행되었으며 21일 후 토양 시료를 배양기에서 꺼내어 풍건한 후 분석을 위해 사용하였다.

토양 화학성 평가. PM, PBC300, PBC700의 토양 처리 21일 후 토양의 화학적 특성변화를 평가하기 위하여 토양 및 식물체 분석법(NIAST, 2000)에 준하여 분석을 실시하였다. 토양의 pH와 EC는 1_{soil}:5_{water} 법, 유기물(OM, organic matter) 함량은 Tyurin법, 총 질소(TN)는 원소분석기(vario MAX CN, Elementar, Germany)로 분석하였다. 또한 유효인산은 Lancaster법, 치환성 양이온(Exc. cations)은 1.0 N-NH₄OAc (pH 7.0)으로 용출한 후 여과액을 ICP-OES로 분석하였다.

TCLP에 의한 중금속 용출시험. TCLP는 폐기물 용출시험법으로 액상(liquid), 고상(solid), 및 다상(multiphasic) 폐기물에 존재하는 유·무기 분석대상물질의 이동성을 평가할 수 있으며, 일반적으로 오염토양 정화 후 중금속 안정화 효율을 평가하기 위하여 사용하는 방법이다(USEPA, 1992). 본 연구에서는 PM, PBC300, PBC700의 토양 처리 후 중금속 안정화 효율을 평가하기 위해 TCLP를 수행하였다. 토양 2 g을 HDPE 용기에 취한 뒤 혼합추출용매 #1 (pH 4.93) 40 mL (1_{solid}:20_{liquid} 비율)을 가하였다. 이 후 23°C를 유지하면서 30 rpm에서 18시간 진탕한 다음 0.45 µm membrane filter로 여과한 용액의 pH를 측정하였으며, ICP-OES를 사용하여 납, 카드뮴, 아연, 구리를 분석하였다. 한편, 혼합추출용매의 선택방법은 다음과 같다. 토양 5 g에 증류수 96.5 mL를 가하고 마그네틱 교반기로 5분간 교반한 후 pH를 측정하여 pH<5.0이면 혼합추출용매 #1을 사용한다. pH>5.0 인 경우 1.0 N-HCl 3.5 mL를 다시 가한 뒤 시계접시(watch glass)를 덮고 50°C에서 10분간 방치한다. 방랭 10분 후에는 pH를 재측정하여 pH<5.0이면 혼합추출용매 #1을 가하고 pH>5.0이면 혼합추출용매 #2를 사용한다. 본 실험에서는 상기 과정을 수행한 후 혼합추출용매 #1을 사용하였다(USEPA, 1992).

열역학 모델링. 본 연구에서는 PM, PBC300, PBC700을 오염토양에 처리한 후 형성 가능한 화학종을 예측하고자 열역학 모델링 프로그램 visual MINTEQ ver. 3.0 (Gustafsson, 2012)을 사용하였다. MINTEQ 프로그램의 구동을 위한 입력값 도출을 위한 분석방법은 다음과 같다. 항온배양을 마친 후 처리제 10 wt%가 적용된 토양 10 g이 담긴 삼각플라스크에 증류수 100 mL (1_{soil}:10_{water})를 가하고 25°C에서 24시간 동안 교반하였다(Ahmad 등, 2012a). 교반 후에는 0.45 µm membrane filter로 여과하여 기기분석을 위한 시료로 사용하였다(Ahmad 등, 2012a). 여액은 pH를 측정하였으며, dissolved organic carbon (DOC)은 총 유기탄소측정기(TOC-V_{CPH}, Shimadzu, Japan)로, 양이온(Pb, Cd, Cu, Zn, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg)은 ICP-OES로, 음이온(Cl, NO₃, PO₄, SO₄)은 이온크로마토그래프(IC, DX-320, Dionex, USA)를 사용하여 측정하였다. 모든 측정값은

MINTEQ 프로그램의 구동 시 입력값으로 사용하였다. 이 후 처리제 별로 주요 화학종에 대한 포화지수(SI, saturation index)를 산출하였다. 이 때 $SI < -1$ 인 경우, 대상 화학종은 해당계에서 불포화상태(undersaturation)이며; $-1 < SI < 0$ 인 경우, 대상 화학종은 해당계에서 포화상태(saturation)로; $SI > 0$ 인 경우에는 과포화상태(supersaturation)로서 화학종이 침전(precipitation) 될 가능성이 있는 것으로 평가하였다(Ahmad 등, 2012a).

SEM 및 elemental dot mapping. PM, PBC300, PBC700의 처리에 의한 오염토양의 미세 변화 관찰 및 이에 대한 원소분포(elemental distribution)를 살펴보기 위해 에너지 분산형 X-선 분광기(EDS, energy dispersive X-ray spectrometer) system (ISIS 310)이 장착된 주사전자현미경(SEM, S-4300 FE-SEM, Hitachi, Japan)으로 elemental dot mapping을 실시하였다. 대상 시료는 PM, PBC300, PBC700이 10 wt% 처리된 토양을 풍건하여 사용하였으며, 이를 양면이 탄소로 코팅된 테이프(double-sided carbon coated tape)에 부착하였다. 이 후 charging 현상 방지를 위해 진공상태에서 백금(Pt)코팅을 실시한 후 SEM-EDS 장비 내부의 sample holder에 장착하여 광물학적 형태(mineralogical form)를 관찰하고 특이 형태에 대한 원소분포(Si, Al, O, P, Pb)를 조사하였다(Ahmad 등, 2012a).

통계분석. 본 연구에서는 PM, PBC300, PBC700 처리에 의한 중금속 안정화 효과와 토양의 화학적 특성 변화 정도를 비교평가하기 위하여 SAS package (ver. 9.1, SAS institute Inc., Cary, NC, USA)를 이용한 ANOVA 검정을 실시하였다. ANOVA 검정은 각 처리구 내에서 반복시료에 대한 분석값을 산출하고 처리구 사이의 유의성($P < 0.05$)을 검정하였다. 또한 평가 항목간 상관관계는 Pearson's correlation coefficient를 산출하여 평가하였다.

결과 및 고찰

PM, PBC300, PBC700의 특성. PM, PBC300, PBC700에 대한 공업 분석 결과 수득률은 PBC300과 PBC700이 각각 65.70, 47.00%, 휘발분 함량은 PM, PBC300, PBC700이 각각 48.43, 19.02, 4.13%로 수득률 및 휘발분 함량 모두 열분해 온도가 상승함에 따라 감소하는 것으로 나타났다(Table 2). Novak 등 (2009) 및 Cantrell 등(2012)은 바이오차 생산을 위한 열분해 과정 중 수산기(hydroxyl group)의 탈수작용(dehydration)과 목부 섬유소(ligno-cellulose) 구조의 분해를 통해 휘발성 물질이 제거되어 휘발분 함량은 급격히 감소하고 이와 함께 수득률도 감소하게 됨을 보고하였다. 또한 수득률 및 휘발분 함량의 감소는 온도증가에 의한 유기물의 분해와 CH_4 , H_2 , CO의 손실 등에 기인한 것으로 판단된다(Novak 등, 2009; Ahmad 등, 2012b). PM, PBC300, PBC700의 회분함량은 각각 16.02, 24.03, 24.17%였으며, PBC300과 PBC700간의 차이는 없었으나 PM과 PBC300, PBC700을 비교할 때 열분해에 따른 증가경향이 나타났다. 선행연구들(Shinogi와 Kanri, 2003; Cao와 Harris, 2010; Ahmad 등, 2012b)에 의하면 회분함량은 열분해 온도가 상승함에 따라 증가하는데 이는 분해 및 휘발되지 않는 무기 염류가 열분해 과정에서 회분의 형태로 농축된 것과 유기물질의 열분해 잔류물 생성에 의한 증가 효과라고 하였으며 본 연구결과도 이에 기인한 것으로 판단된다.

PM, PBC300, PBC700의 pH와 EC는 각각 7.24, 8.78,

Table 2 Physiochemical properties of poultry manure (PM), poultry manure biochar pyrolyzed at 300°C (PBC300) and poultry manure biochar pyrolyzed at 700°C (PBC700)

Parameters	Unit	PM	PBC300	PBC700
Yield	wt (%)	-	65.70	47.00
Moisture		5.30	0.45	1.97
Mobile matter		48.83	19.02	4.13
Ash		16.02	24.03	24.17
Resident matter		29.78	56.50	69.94
pH (1:10)	-	7.24	8.78	10.70
EC (1:10)	dS/m	13.38	14.08	16.19
C ^a	wt (%)	39.81	52.90	56.09
H ^a		5.59	3.92	1.52
O ^a		48.74	34.73	37.19
N ^a		5.14	7.80	4.16
S ^a		0.72	0.65	1.05
H/C ^b	-	1.67	0.88	0.32
O/C ^b		0.92	0.49	0.50
Surface area	m ² /g	2.915	4.340	6.617
Pore volume	cm ³ /g	0.012	0.012	0.020

^aMoisture- and ash-free basis contents; ^bAtomic ratio.

10.70과 13.38, 14.08, 16.19 dS/m였으며 열분해 온도가 상승함에 따라 증가하는 것으로 나타났다(Table 2). Shinogi와 Kanri (2003), Ahmad 등(2012b)은 열분해 과정에서 바이오매스 내 유기물질 중 알칼리성 염이 분리되면서 이로부터 생산되는 바이오차 자체가 알칼리화됨을 보고한 바 있다. EC의 경우 열분해 과정을 통해 휘발성 물질이 손실됨으로써 회분 내 다양한 염들이 농축되고 이를 통해 EC가 증가한 것으로 판단된다(Cantrell 등, 2012; Lim 등, 2014).

원소 분석 결과 PM, PBC300, PBC700의 탄소 함량은 각각 39.81, 52.90, 56.09%로 PBC700이 가장 높은 것으로 나타났다(Table 2). 이와 동일하게 Novak 등(2009)은 바이오차의 탄화(carbonization) 정도가 생산온도의 상승과 함께 증가한다고 하였으며, Ahmad 등(2012b)도 바이오차 생산온도가 높을 때 탄화의 정도가 높음을 보고하였다. 한편, 수소와 산소의 함량은 열분해 온도가 상승함에 따라 감소하는 경향으로 나타났다. 이는 열분해 과정 중 바이오매스의 탈수작용에 의한 수산기(-OH)의 손실과 분자구조의 변형을 통해 탄소와 결합한 수소, 산소 원자의 손실에 기인하는 것으로 판단된다(Novak 등, 2009). 특히, 방향성(aromaticity)과 관련된 H/C atomic ratio와 극성(polarity)과 관련된 O/C atomic ratio는 열분해 온도가 상승함에 따라 감소하는 것으로 나타났다. 이는 열분해 과정에서 바이오매스가 함유한 유기물질의 탄화에 의한 방향성 구조(aromatic structure)의 형성이 증진되었고, 바이오매스의 극성작용기(polar functional group)가 고온에서 감소하면서 나타난 결과로 판단된다(Uchimiya 등, 2010b; Ahmad 등, 2012b). 질소 함량의 경우, PBC700가 PM과 PBC300보다 낮았으며 열분해에 의한 질소 함유 휘발성 유기물질의 손실에 기인한 것으로 판단된다(Chan과 Xu, 2009).

PM, PBC300, PBC700의 비표면적과 공극 부피는 열분해 온도가 상승함에 따라 증가하는 것으로 나타났다(Table 2). 일반적으로 바이오차는 열분해 온도가 상승하면 비표면적이 증가하는 것으로 알려져 있으며 이는 aliphatic alkyl 및 ester group의

Fig. 1 Scanning electron microscopy (SEM) images of (A) poultry manure (PM), (B) poultry manure biochar pyrolyzed at 300°C (PBC300) and (C) poultry manure biochar pyrolyzed at 700°C (PBC700).

분해 등에 기인하는 것으로 보고된 바 있다(Ahmad 등, 2014b). 또한 열분해 과정 중 탈수산화작용(dehydroxylation)에 의해 방출되어 증가된 물 분자가 공극 형성자(pore-former) 및 활성화제(activation agent)로서의 역할을 하게 되고, 이 때 매우 미세한 크기(nanometer-size)의 공극 형성과 같은 다공성(porosity)의 증대를 통해 비표면적을 증가시키는데 본 연구결과도 이에 기인한 것으로 판단된다(Chan과 Xu, 2009). 한편, Zhang 등(2004)은 활성화탄(activated carbon)의 생산 시 고온에 의해 원료의 미세공극(micropore) 사이의 벽이 파괴되어 미세공극이 확장되면서 전체적인 공극의 부피가 증가한다고 보고하였으며 본 연구에서 나

Fig. 2 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) spectra of poultry manure (PM), poultry manure biochar pyrolyzed at 300°C (PBC300) and poultry manure biochar pyrolyzed at 700°C (PBC700).

탄 열분해 온도 상승에 따른 공극 부피의 증가도 이 같은 현상에 기인한 것으로 판단된다.

한편, 축산분야에서 구리와 아연은 사료효율 증대, 질병예방 등을 위해 가축 사료의 첨가제로 사용되는데(Adriano, 2001), 이로 인해 PM 및 PBC300, PBC700에서 구리와 아연이 낮은 수준으로 검출되었다(data not shown).

PM, PBC300, PBC700 표면 특성을 SEM으로 관찰한 결과는 Fig. 1과 같다. 관찰 결과 열분해 온도가 상승함에 따라 표면에서 상대적으로 미세한 크기의 공극들이 다량으로 관찰되었다. 이와 유사하게 Ahmad 등(2012b)은 열분해를 통해 휘발성 물질들이 제거되면서 바이오차의 공극이 증가됨을 보고하였다. 또한 앞서 기술한 바와 같이 열분해 과정에서 방출된 물 분자가 공극의 형성을 증대시키면서 이와 같은 관찰결과가 나타났을 것으로 판단된다(Chan과 Xu, 2009).

PM, PBC300, PBC700의 작용기 분석 결과 열분해 온도가 상승함에 따라 스펙트럼 상에서 작용기 peak가 매끄럽고 완만해지는 것으로 관찰되었다(Fig. 2). 이는 열분해 시 고온에 의한 작용기들의 감소에 기인한 결과로 판단된다(Lim 등, 2014). Coates (2000)에 방법에 준해 스펙트럼 상의 peak들을 해석한 결과 PM, PBC300의 경우 2923과 2854 cm^{-1} 부근의 지방족(aliphatic) C-H peak, 1650 cm^{-1} 의 amide N-C=O peak가 관찰되었으나 PBC700에서는 해당 그룹이 관찰되지 않았다. 한편, PM, PBC300, PBC700 모두 1596 cm^{-1} 에서 방향족(aromatic) C=C peak, 1410 cm^{-1} 에서 C-H peak가 관찰되었다. 특히, 990–1100 cm^{-1} 부근의 phosphate ion peak, 873 cm^{-1} 의 aromatic C-H peak가 PM, PBC300, PBC700에서 모두 관찰되었다. 흡수 스펙트럼 내 aliphatic C-H, amide N-C=O은 열분해 온도 상승과 함께 점차 peak가 감소하여 PBC700에서는 존재하지 않았

Fig. 3 Thermogravimetric analysis (TGA) of poultry manure (PM).

는데 이를 통해 휘발성의 작용기들은 감소하고 바이오차의 방향성이 증대되는 것으로 판단되었다(Ahmad 등, 2012b).

바이오차 생산과정에서 열분해에 의한 PM의 열적 안정성 평가를 위한 열중량 분석결과는 Fig. 3과 같다. 분석 결과, 약 100°C 부근과, 약 200–500°C 사이에서 상대적으로 급격한 중량의 감소가 나타났는데 이는 각각 수분의 증발과 유기물질의 분해·휘발에 의한 감소 효과인 것으로 판단되었다. 한편, 500°C 이후에는 중량이 서서히 감소하면서 PBC700 생산을 위한 온도인 700°C에서는 전체 중량의 약 60%가 감소하는 것으로 나타났다.

PM, PBC300, PBC700 처리 후 토양의 화학적 특성변화. PM, PBC300, PBC700 처리 후 토양의 화학적 특성변화를 분석한 결과는 Table 3과 같다. 토양의 pH는 무처리구의 경우 6.94였으며 PM 처리구는 7.51까지 증가하였다(Table 3). 이와 유사하게 Usman 등(2013)은 우리나라 농경지 토양에 계분을 1 wt% 처리하는 연구에서 무처리구 토양의 pH는 6.43였으나 계분 처리구의 pH는 7.12까지 상승함을 보고하였으며 이는 가축분 자체의 알칼리성 특성과 계분과 같은 유기물질에 함유된 질소가 무기화(mineralization)되면서 발생하는 NH_3 에 의한 영향이라고

하였다(Ortiz Escobar와 Hue, 2008). 또한 PBC300, PBC700 처리구 토양의 pH는 각각 7.24, 7.88까지 증가하는 것으로 나타났다. 이와 유사하게 Ahmad 등 (2014a)과 400°C에서 생산한 oak wood바이오차를 5 wt% 수준으로 토양에 처리하였을 때 무처리구의 pH (약 6.2)와 비교하여 pH 1 이상 상승(약 7.3)함을 보고하였으며, Almaroai 등(2014a)도 이와 동일한 바이오차를 5 wt%로 토양에 처리하였을 때 토양의 pH가 상승함을 보고하였고 이는 처리된 바이오차의 알칼리성(alkalinity)에 기인한다고 하였다. 한편, 토양의 EC는 무처리구의 경우 0.69 dS/m였으며, PM, PBC300, PBC700 처리구에서는 각각 3.69, 5.42, 3.27 dS/m까지 증가하였다(Table 3). 이는 PM, PBC300, PBC700에 함유된 무기 염류에 의한 것으로 판단된다(Table 2).

PM, PBC300, PBC700 처리 후 토양의 유기물과 총 질소 함량은 무처리구와 비교하여 유의한 수준으로 증가하였다(Table 3). 먼저 유기물 함량은 무처리구가 29.46 g/kg 였으며 PM, PBC300, PBC700 처리구는 각각 33.91–51.89, 35.61–53.86, 34.22–42.50 g/kg까지 증가하였다. 총 질소 함량은 무처리구가 6.93 g/kg였으며, PM, PBC300, PBC700 처리구가 각각 14.57–36.90, 18.33–54.23, 14.13–32.70 g/kg까지 증가하였다. 유기물과 총 질소함량은 PM, PBC300 처리구 사이에는 서로 유의한 차이가 없었으나 PBC700 처리구의 경우 PM, PBC300 처리구에 비해 유의한 수준으로 낮아졌다. 이는 고온의 열분해(700°C)를 통해 질소를 함유한 휘발성 유기물이 손실된 PBC700이 토양에 처리되면서 나타난 결과로 판단된다(Chan과 Xu, 2009).

토양의 유효인산 함량은 PM, PBC300, PBC700 처리구에서 모두 유의한 수준으로 증가하였는데(Table 3), 무처리구가 371.00 mg/kg였으며 PM, PBC300, PBC700 처리구가 각각 577.00–1250.00, 743.33–1980.33, 613.00–1368.33 g/kg까지 증가하였다. 이 중에서도 PBC300 처리구의 유효인산의 함량이 가장 크게 증가하였다. 인의 경우 열분해 온도가 상승함에 따라 총 인(Total P)의 함량은 증가할 수 있으나 유효태 인(Available P)의 농도는 감소하게 되는데(Chan과 Xu, 2009), 이와 유사하게 본 연구 결과도 PBC700에 비해 상대적으로 낮은 온도에서 생산된 PBC300이 처리된 처리구에서 유효인산의 함량이 가장 높은 것으로 판단된다.

토양의 치환성 칼슘의 함량은 무처리구가 10.48 $\text{cmol}_{(+)}/\text{kg}$ 였

Table 3 Chemical properties in the control soil and treated soil. Same letters in the same column are not significantly different using Tukey's HSD test ($p < 0.05$, $n = 3$)

Treatments		pH	EC (1:5)	OM	T-N	Avail. P_2O_5	Exchangeable cations		
							Ca	K	Mg
							----- $\text{cmol}_{(+)}/\text{kg}$ -----		
		1:5	dS/m	----- g/kg -----		mg/kg			
Control		6.94f	0.69f	29.46d	6.93c	371.00g	10.48a	0.40g	1.87e
PM ^a	2.5%	7.06ef	1.46e	33.91c	14.57bc	577.00f	10.78a	0.94f	2.15de
	5.0%	7.46b	2.09d	37.67c	20.90b	924.00d	11.04a	1.59e	2.61bcd
	10.0%	7.51b	3.69b	51.89a	36.90a	1250.00c	11.57a	2.89c	2.88bc
PBC300 ^b	2.5%	7.02ef	1.83de	35.61c	18.33bc	743.33e	10.37a	0.97f	2.29cde
	5.0%	7.14de	3.05c	42.89b	30.50b	1007.00d	11.09a	1.70e	2.63bcd
	10.0%	7.24cd	5.42a	53.86a	54.23a	1980.33a	11.41a	3.42b	3.04b
PBC700 ^c	2.5%	7.30c	1.41e	34.22c	14.13c	613.00f	7.85b	1.07f	1.81e
	5.0%	7.55b	2.12d	37.00c	21.20c	759.33e	11.16a	2.19d	3.11b
	10.0%	7.88a	3.27be	42.50b	32.70bc	1368.33b	10.45a	4.17a	4.06a

^aPoultry manure; ^bPoultry manure biochar pyrolyzed at 300°C; ^cPoultry manure biochar pyrolyzed at 700°C.

Fig. 4 Concentrations of TCLP extractable (A) Pb, (B) Cd, (C) Zn and (D) Cu in soils treated with poultry manure (PM), poultry manure biochar pyrolyzed at 300°C (PBC300) and poultry manure biochar pyrolyzed at 700°C (PBC700) at 2.5, 5 and 10% application rates. Same letters above bars are not significantly different using Tukey's HSD test ($p < 0.05$, $n = 3$).

으며 PM, PBC300, PBC700 처리구는 통계적으로 유의한 차이가 없었다(Table 3). 치환성 칼륨의 함량은 무처리구가 0.40 $\text{cmol}_{(+)}/\text{kg}$ 였으며 PM, PBC300, PBC700 처리구는 각각 2.89, 3.42, 4.17 $\text{cmol}_{(+)}/\text{kg}$ 까지 유의한 수준으로 증가하였다. 치환성 마그네슘 함량은 무처리구가 1.87 $\text{cmol}_{(+)}/\text{kg}$ 였으며 PM, PBC300, PBC700 처리구는 각각 2.88, 3.04, 4.06 $\text{cmol}_{(+)}/\text{kg}$ 까지 유의한 수준으로 증가하였다. Cantrell 등(2012)은 가축분 바이오차가 열분해(350, 700°C)에 의해 무기양분(Ca, K, Mg 등)이 농축되어 그 함량이 원재료에 비해 증가된다고 하였다. 본 연구 결과도 열분해를 통해 농축된 무기양분이 토양에 처리됨에 따라 나타난 결과로 판단된다.

TCLP용출시험 결과. 항온배양 후 PM, PBC300, PBC700 처리에 따른 토양 내 중금속의 용출정도를 TCLP를 통해 알아본 결과는 Fig. 4와 같다.

납의 경우 무처리구의 농도는 0.68 mg/L였으며, PM, PBC300, PBC700 처리구는 각각 1.65–3.47, 0.59–0.88, 0.64–0.53 mg/L로 나타나 PBC700을 제외한 모든 처리구에서 납의 농도가 증가하였다(Fig. 4A). 카드뮴의 경우 무처리구의 농도는 0.26 mg/L였으며, PM, PBC300, PBC700 처리구는 각각 0.37–0.47, 0.29–0.24, 0.23–0.16 mg/L로 나타나 PBC300 10.0% 및 PBC700 처리구를 제외한 모든 처리구에서 카드뮴의 농도가 증가하였다(Fig. 4B). 아연의 경우 무처리구의 농도는 5.01 mg/L였으며,

PM, PBC300, PBC700 처리구는 각각 6.01–6.20, 4.16–4.20, 4.48–2.41 mg/L로 나타나 PM 처리구에서만 아연의 농도가 증가하였다(Fig. 4C). 구리의 경우 무처리구의 농도는 0.43 mg/L였으며, PM, PBC300, PBC700 처리구는 각각 1.46–4.51, 0.61–1.06, 0.34–0.28 mg/L로 나타나 PBC700을 제외한 모든 처리구에서 구리의 농도가 증가하였다(Fig. 4D).

PM 처리구의 경우 모든 조사대상 중금속의 농도가 증가하였는데 살펴보면, 납이 약 142–408%, 카드뮴이 약 39–77%, 아연이 약 20–24%, 구리가 약 241–955% 수준으로 증가하여 가용화(mobilization)되는 것으로 나타났다(Table 4). 일반적으로 가축분 등의 유기성 토양 처리제는 토양의 DOC와 같은 용해성 유기물(DOM, dissolved organic matter)을 증대시키는데(Usman 등, 2013), 본 연구결과 각 10 wt% 처리구별 토양의 DOC 함량은 PM 처리구(127.08 mg/L) > PBC300 처리구(25.73 mg/L) > PBC700 처리구(9.63 mg/L) 무처리구(9.03 mg/L)의 순으로 나타났다. 특히, DOC 함량과 TCLP 용출성 중금속의 농도는 매우 높은 수준의 정의 상관관계를 나타내었으며 토양의 pH를 비롯한 다른 항목들과는 연관성이 없는 것으로 나타났다(Table 5). 그러므로 PM 처리구에서 나타난 중금속 용출농도 증가는 계분 처리에 의해 증가된 토양 내 DOC 함량과 관련이 있는 것으로 판단되었다. 토양의 pH가 중성이나 알칼리성과 같이 상대적으로 높은 조건일 때, DOM이 함유한 작용기(hydroxyl group,

Table 4 Percentage stabilized metals (Pb, Cd, Zn and Cu) in soils treated with poultry manure (PM), poultry manure biochar pyrolyzed at 300°C (PBC300) and poultry manure biochar pyrolyzed at 700°C (PBC700) at 2.5, 5 and 10% application rates. Negative numbers indicate the % mobilized metals.

Treatments		Pb	Cd	Zn	Cu
		Stabilization rate (%)			
PM	2.5%	-141.91	-38.73	-19.86	-241.28
	5.0%	-171.54	-60.76	-16.94	-428.82
	10.0%	-407.99	-76.96	-23.80	-954.67
PBC300	2.5%	13.84	-8.86	17.03	-42.83
	5.0%	-18.23	-2.28	12.59	-87.69
	10.0%	-28.46	7.59	16.21	-146.57
PBC700	2.5%	6.82	11.39	10.67	19.47
	5.0%	19.30	28.35	49.48	33.33
	10.0%	22.71	37.97	51.86	35.51

carboxyl group)의 이온화 반응이 용이해져 중금속 이온과 결합할 수 있는 음전하를 증가시키고, 이렇게 형성된 용해성 DOM-중금속 복합체의 산소, 질소 함유 작용기들이 해리되면서 음전하가 증가된다(Wong 등, 2007). 이 경우 동일하게 음전하를 띤 토양과 반발하면서 중금속의 토양 흡착이 감소하고 이동성이 증대될 수 있다(Zhou와 Wong, 2001; Wong 등, 2007). 특히, Wong 등(2007)은 토양의 pH 5–8 조건일 때 DOM에 의하여 카드뮴과 아연의 토양 흡착이 감소하며, pH 7–7.5인 경우에 흡착 감소가 최대에 도달함을 보고하였다. 더욱이 PM처리구의 토양 pH는 7.06–7.51로 나타나 이러한 내용에 잘 부합하였다(Table 3). 또한 Pérez-Esteban 등(2014)은 양과 말의 분(manure)이 1:1 (v:v)로 혼합된 축분을 토양에 적용하는 연구를 통해 높은 pH에서 토양유기탄소(SOC, soil organic carbon)가 구리와 soluble complex를 형성하면서 토양의 구리 흡착이 감소되어 soluble Cu가 증가한다고 하여 본 연구 결과와 유사하다. 한편, 조사대상 중금속 중 구리의 경우 가장 큰 가용화율을 나타내었는데(Table 4), 이는 구리가 타 중금속에 비해 DOM 등의 유기물질과 화학적 친화성(affinity)이 높아 복합체를 형성하면서 가용화되는 정도가 큰 것에 기인한 결과로 판단된다(Adriano, 2001; Zhou와 Wong, 2001).

PBC700 처리구의 경우 PM 처리구와 달리 납이 약 7–23%, 카드뮴이 약 11–38%, 아연이 약 11–52%, 구리가 약 19–36% 수준으로 감소하여 안정화되는 것으로 나타났다(Table 4). PBC700 처리구의 DOC 함량은 무처리구와 거의 동일한 수준으로써 용출되는 중금속의 감소는 pH 등의 다른 인자가 관련된 것으로 판단되었다. 토양의 pH는 중금속의 용해도와 생물유효도를 제어하는 인자이며(Brallier 등, 1996), pH가 상승하는 경우 토양 표면의 음전하가 증대되어 양이온성 중금속의 흡착이 증대된다(Zhao와 Masaihiko, 2007). 이와 함께 토양의 pH가 알칼리 조건으로 바뀌면 중금속 양이온은 수산화물을 형성하게 되어 안정화된다(Zhao와 Masaihiko, 2007; Ok 등, 2010). 본 연구결과도 알칼리성인 PBC700(pH 10.70)이 토양에 처리되면서 PBC700 처리구의 pH가 7.88까지 상승하였는데(Table 3), 이에 따라 양이온성의 중금속인 납, 카드뮴, 아연, 구리가 안정화되어 용출농도가 감소한 것으로 판단된다. 한편, Cao 등(2011)은 유효태 인을 다량 함유한 dairy manure를 450°C에서 바이오차

Table 5 Correlation coefficients between TCLP-extractable metal concentrations and soil properties

Variables	Cd ^a	Cu ^a	Pb ^a	Zn ^a
DOC ^b	0.9444***	0.9954***	0.9949***	0.7343**
pH	-0.1325	0.1274	0.1360	-0.5017
EC ^c	0.0537	0.2669	0.1964	-0.1331
OM ^d	0.3478	0.5256	0.4736	0.1146
T-N ^e	0.4635	0.5993*	0.5384	0.2814
Available P ₂ O ₅	-0.0994	0.1197	0.0526	-0.2797
Exchangeable Ca	0.4122	0.4110	0.3949	0.3059
Exchangeable K	-0.1986	0.0890	0.0535	-0.5305
Exchangeable Mg	-0.3546	-0.0905	-0.1038	-0.6891*

Correlation significant levels: * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$, *** $p < 0.001$.

^aTCLP (Toxicity characteristics leaching procedure) extractable metals;

^bDissolved organic carbon; ^cElectrical conductivity; ^dOrganic matter; ^eTotal nitrogen.

로 생산한 후 사격장 토양 내 납을 정화하는 연구에서 불용성의 hydroxypyromorphite[Pb₅(PO₄)₃(OH)] 형성이 토양으로부터 용출되는 납의 농도 감소에 대한 주요 메커니즘임을 보고하였다. 이와 유사하게 본 연구결과에서도 PBC700 처리에 의하여 토양 내 유효인산의 함량이 급격하게 증가하였는데(Table 3), 이를 통해 납 농도 감소의 원인이 hydroxypyromorphite 등의 형성과도 관련 가능성이 있는 것으로 판단되었다.

한편, PBC300 처리구의 중금속 용출농도는 PM 처리구와 PBC700 처리구의 결과의 중간에 해당하는 경향이 나타났다(Fig. 4). 아연의 경우에는 PBC300 처리량과 상관없이 용출농도가 감소(약 13–17%)하여 안정화되었으나, 납의 경우에 용출농도가 증가(약 18–28%) 또는 감소(약 14%), 카드뮴의 경우에도 용출농도가 증가(약 2–9%) 또는 감소(약 8%)하는 것으로 나타났다. 특히, 구리의 경우 PBC300 처리량 증가에 따라 용출농도가 증가(약 43–147%)하여 가용화되는 것으로 나타났다(Table 4).

열역학 모델링 결과. PM, PBC300, PBC700 처리에 따른 오염 토양 내 화학종 형성 예측을 위해 visual MINTEQ으로 열역학 모델링을 실시한 결과는 Table 6과 같다. 연구결과 과포화상태(SI>0)로서 침전이 예상되는 납 화학종으로는 인 함유물질인 chloropyromorphite[Pb₅(PO₄)₃Cl], hydroxypyromorphite, Pb₃(PO₄)₂, PbHPO₄, plumbogummite[PbAl₃(PO₄)₂(OH)₅·H₂O], tsumebite [Pb₂Cu(PO₄)(SO₄)(OH)]가 예측되었고, 수산화물인 Pb(OH)₂도 예측되었다. 구리 화학종의 경우에도 brochantite[Cu₄(SO₄)(OH)₆]와 Cu₃(PO₄)₂ 등 주로 인과 황을 함유한 물질들과 수산화물인 Cu(OH)₂등이 예측되었다. 아연의 화학종으로는 Zn₃(PO₄)₂·4H₂O만 예측되었다. 이러한 결과는 PM, PBC300, PBC700이 함유한 황과 인에 의한 결과로 판단된다. 한편, 카드뮴의 화학종은 예측되지 않았으며 이는 토양 중 카드뮴이 납, 아연, 구리에 비해 저농도인 것에 기인한 것으로 판단되었다(Table 1). 침전이 예상되는 화학종들의 SI값은 plumbogummite, cupric ferrite를 제외하면 PBC700 처리구>무처리구>PBC300 처리구>PM 처리구의 순서로 나타나 PBC700 처리구가 가장 큰 것으로 나타났으며 이를 통해 예상되는 화학종의 침전형성이 PBC700 처리구에서 가장 활발할 것으로 판단되었다. 이는 TCLP 용출성 중금속의 안정화가 PBC700 처리구에서 가장 높은 것을 나타내는 결과(Table 4)로써 예상되는 화학종의 침전물 형성을 통해 중금속이 안정화되는 것으로 판단되었다. 특히, 납 화학종으로 예상

Table 6 Precipitation minerals in a water aqueous system of control soil and treated soils as predicted by the visual MINTEQ thermodynamic model

Pb containing minerals	Chemical formula	Saturation index (SI)			
		Control	PM ^a	PBC300 ^b	PBC700 ^c
Chloropyromorphite	Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl	17.98	1.58	8.81	20.44
Hydroxypyromorphite	Pb ₅ (PO ₄) ₃ OH	11.33	-5.66	0.83	12.53
Pb ₃ (PO ₄) ₂	Pb ₃ (PO ₄) ₂	6.31	-4.21	0.04	7.03
PbHPO ₄	PbHPO ₄	0.83	-3.22	-1.21	1.07
Pb(OH) ₂	Pb(OH) ₂	0.58	-1.83	-1.62	0.82
Plumbogummitite	PbAl ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₅ · H ₂ O	13.36	0.68	-0.12	8.92
Tsumebite	Pb ₂ Cu(PO ₄)(SO ₄)(OH)	4.87	-5.42	-1.47	5.55
Cu containing minerals					
Antlerite	Cu ₃ (SO ₄)(OH) ₄	0.25	-12.01	-5.34	1.29
Atacamite	Cu ₂ Cl(OH) ₃	0.30	-6.76	-2.58	1.96
Brochantite	Cu ₄ (SO ₄)(OH) ₆	3.14	-12.94	-4.55	4.38
Cu(OH) ₂	Cu(OH) ₂	0.04	-3.79	-2.07	0.23
Cu ₃ (PO ₄) ₂	Cu ₃ (PO ₄) ₂	1.44	-13.33	-4.58	2.02
Cu ₃ (PO ₄) ₂ · 3H ₂ O	Cu ₃ (PO ₄) ₂ · 3H ₂ O	-0.29	-15.06	-6.31	0.29
Tenorite	CuO	0.84	-2.99	-1.27	1.03
Cupric Ferrite	CuFe ₂ O ₄	21.81	-25.47	-24.62	14.39
Langite	Cu ₄ (SO ₄)(OH) ₆ · 2H ₂ O	0.88	-15.21	-6.82	2.12
Tsumebite	Pb ₂ Cu(PO ₄)(SO ₄)(OH)	4.87	-5.42	-1.47	5.55
Zn containing minerals					
Zn ₃ (PO ₄) ₂ · 4H ₂ O	Zn ₃ (PO ₄) ₂ · 4H ₂ O	-0.23	0.27	0.27	0.80

^aPoultry manure; ^bPoultry manure biochar pyrolyzed at 300°C; ^cPoultry manure biochar pyrolyzed at 700°C.

된 pyromorphite 유형의 광물들은 토양 내 납의 안정화를 위해 인산염 등 인 함유개량제를 처리하는 경우 형성되는 물질로써 매우 낮은 용해도를 보유하여 납-인산염광물들 중 가장 안정한 물질로 알려져 있다(Ryan 등, 2001; Kumpiene 등, 2008). 이 중 chloropyromorphite는 hydroxy-, bromo-, fluoro-pyromorphite 중 용해성이 가장 낮은 광물로(Ryan 등, 2001), K_{sp} (solubility product) 값이 $10^{-84.4}$ 로 매우 낮아 화학적으로 안정하다고 알려진 물질이다(Hashimoto 등 2009). 또한 hydroxypyromorphite의 K_{sp} 값도 약 10^{-78} 으로 매우 낮은 편이다(Cao 등, 2011). 그러므로 중금속 용출시험 결과(Fig. 4, Table 4)와 모델링 결과(Table 6)를 종합할 때, PBC700 처리구의 납 안정화는 PBC700이 함유한 인과 토양 내 납이 chloro- 및 hydroxy-pyromorphite 침전물을 형성하면서 나타난 결과로 판단된다.

SEM 및 elemental dot mapping 분석 결과. PM, PBC300, PBC700 처리에 따른 오염토양의 미세구조 및 elemental dot mapping을 통한 원소분포 조사 결과는 Fig. 5와 같다. 원소분포 조사 결과, PM(Fig. 5A) 및 PBC300 처리구(Fig. 5B)의 경우에는 elemental dot map 상에서 규소(Si), 알루미늄(Al), 산소, 인 등이 관찰되었으며 납은 거의 관찰되지 않았다. 이와 달리 PBC700 처리구(Fig. 5C)에서는 dot map 상에서 규소, 알루미늄, 산소, 인과 함께 납이 확인되었다. 특히 납이 분포하는 부분에서 인의 분포가 확인되어 두 원소간의 연관성이 있는 것으로 판단되었다(Moon 등, 2013). 이는 열역학 모델링(Table 6)을 통해 예상된 chloropyromorphite, hydroxypyromorphite 등 인 함유 납 화학종의 침전물 형성을 뒷받침하는 결과이다. 이를 통해 용출시험 결과(Fig. 4)에서 제시된 PBC700 처리구의 납 농도 감소는 PBC700이 함유한 인과 오염토양에 존재하는 납이 화학종(chloropyromorphite, hydroxypyromorphite 등)을 형성하

면서 나타난 결과로 판단된다. 한편, 구리와 아연의 경우 열역학 모델링 결과에서 인 화학종의 형성이 예측되었으나 카드뮴과 함께 elemental dot mapping을 통해 관찰되지 않았으며 이는 본 연구에서 사용된 토양 중 카드뮴, 아연, 구리가 납에 비해 상대적으로 저농도로 존재하고 있어 관찰되지 않은 것으로 판단된다.

연구결과를 종합하면, 오염토양에 대한 양분 증대 및 중금속 안정화를 위해 계분을 처리하는 경우 양분 증대 효과는 기대할 수 있으나 중금속 안정화 효과는 토양의 pH, DOC 함량이 고려되어야 하므로 그 사용이 매우 제한적일 수 있다. 그러므로 이를 보완하기 위해 본 연구결과에서 나타난 바와 같이 양분 증대 및 중금속의 안정화가 동시에 가능한 계분 바이오차의 토양 처리가 매우 적절한 것으로 판단된다.

초 록

본 연구에서는 오염토양 내 중금속 안정화 효율 평가를 위해 계분(PM), 300°C에서 생산한 바이오차(PBC300), 700°C에서 생산한 바이오차(PBC700)를 2.5, 5.0, 10.0 wt% 수준으로 토양에 처리하고 21일 간 항온배양하였다. 항온배양 후 토양의 pH는 PM 10.0 wt%, PBC300 10.0 wt%, PBC700 10 wt% 처리구에서 각각 7.51, 7.24, 7.88로 나타나 무처리구(pH 6.94)에 비해 유의적으로 증가하였는데 이는 PM, PBC300, PBC700 자체의 알칼리성에 기인한 결과로 판단되었다. 중금속의 TCLP 용출시험 결과 PM 처리구의 경우 용출되는 납(142–408% 증가), 카드뮴(39–77% 증가), 아연(20–24% 증가), 구리(241–955% 증가)의 농도가 모두 증가하였으며, 이는 PM 처리 시 급격하게 증가된

Fig. 5 Scanning electron microscopy (SEM) images and elemental dot maps (Si, Al, O, P and Pb) of the soil treated with (A) 10 wt% of poultry manure (PM), (B) 10 wt% of poultry manure biochar pyrolyzed at 300°C (PBC300) and (C) 10 wt% of poultry manure biochar pyrolyzed at 700°C (PBC700).

토양 내 DOC와 관련된 것으로 판단되었다. 그러나 PBC700 처리구의 경우 납, 카드뮴, 아연, 구리의 농도가 모두 감소하여 안정화되었으며, 무처리구 대비 감소율은 각각 7–23, 11–38, 11–52, 19–36%으로 나타났다. MINTEQA를 이용한 열역학 모델링 결과 PBC700 10.0 wt% 처리구에서는 납과 구리 화학종의 경

우 수산화물인 $Pb(OH)_2$, $Cu(OH)_2$ 의 침전이 예상되었다. 특히, 납의 경우 매우 낮은 용해도를 보유한 chloropyromorphite $[Pb_5(PO_4)_3Cl]$, hydroxypyromorphite $[Pb_5(PO_4)_3OH]$ 등의 침전이 예상되었다. 이와 함께 SEM-elemental dot mapping을 이용한 원소분포 조사 결과, 다른 처리구와 달리 PBC700 처리구의 경

우 납과 인의 분포부분이 중첩되어 두 원소간의 연관성이 있는 것으로 판단되었다. 이를 종합할 때, PBC700 처리구의 납 용출 농도의 감소는 PBC700이 함유한 인과 오염토양에 존재하는 납이 매우 안정한 형태의 화학종인 chloropyromorphite, hydroxypyromorphite 등을 형성하면서 나타난 결과로 판단된다.

Keywords amendment · black carbon · charcoal · metal stabilization · poultry manure · pyromorphite

감사의 글 본 연구는 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행되었습니다(과제번호 2012 R1A1B3001409). 시료의 기기분석은 한국기초과학지원연구원, 서울대학교 기초과학공동기기원, 강원대학교 공동실험실습관 및 강원대학교 환경연구소에서 수행되었습니다.

References

- Abd El-Azeem SAM, Ahmad M, Usman ARA, Kim KR, Oh SE, Lee SS et al. (2013) Changes of biochemical properties and heavy metal bioavailability in soil treated with natural liming materials. *Environ Earth Sci* **70**, 3411–20.
- Adriano DC (2001) Trace elements in terrestrial environments, second edition. Springer-Verlag, USA.
- Ahmad M, Hashimoto Y, Moon DH, Lee SS, and Ok YS (2012a) Immobilization of lead in a Korean military shooting range soil using eggshell waste: an integrated mechanistic approach. *J Hazard Mater* **209-210**, 392–401.
- Ahmad M, Lee SS, Dou X, Mohan D, Sung JK, Yang JE et al. (2012b) Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. *Bioresour Technol* **118**, 536–44.
- Ahmad M, Lee SS, Lim JE, Lee SE, Cho JS, Moon DH et al. (2014a) Speciation and phytoavailability of lead and antimony in a small arms range soil amended with mussel shell, cow bone and biochar: EXAFS spectroscopy and chemical extractions. *Chemosphere* **95**, 433–41.
- Ahmad M, Lee SS, Yang JE, Ro HM, Lee YH, and Ok YS (2012c) Effects of soil dilution and amendments (mussel shell, cow bone, and biochar) on Pb availability and phytotoxicity in military shooting range soil. *Ecotoxicol Environ Saf* **79**, 225–31.
- Ahmad M, Rajapaksha AU, Lim JE, Zhang M, Bolan N, Mohan D et al. (2014b) Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere* **99**, 19–33.
- Ahmad M, Usman ARA, Lee SS, Kim SC, Joo JH, Yang JE et al. (2012d) Eggshell and coral wastes as low cost sorbents for the removal of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} from aqueous solutions. *J Ind Eng Chem* **18**, 198–204.
- Almaroai YA, Usman ARA, Ahmad M, Kim KR, Moon DH, Lee SS et al. (2012) Effects of synthetic chelators and low-molecular-weight organic acids on chromium, copper, and arsenic uptake and translocation in maize (*Zea mays* L.). *Soil Sci* **177**, 655–63.
- Almaroai YA, Usman ARA, Moon DH, Cho JS, Joo YK, Jeon C et al. (2014a) Effects of biochar, cow bone, and eggshell on Pb availability to maize in contaminated soil irrigated with saline water. *Environ Earth Sci* **71**, 1289–96.
- Almaroai YA, Vithanage M, Rajapaksha AU, Lee SS, Dou X, Lee YH et al. (2014b) Natural and synthesized iron-rich amendments for As and Pb immobilization in agricultural soil. *Chem Ecol* **30**, 267–79.
- Amonette JE and Joseph S (2009) Characteristics of biochar: Microchemical properties. In *Biochar for Environmental Management Science and Technology*, Lehmann J and Joseph S, pp. 33–52. Earthscans, UK.
- Brallier S, Harrison RB, Henry CL, and Dongsan X (1996) Liming effects on availability of Cd, Cu, Ni and Zn in a soil amended with sewage sludge 16 years previously. *Water Air Soil Pollut* **86**, 195–206.
- Cantrell KB, Hunt PG, Uchimiya M, Novak JM, and Ro KS (2012) Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioresour Technol* **107**, 419–28.
- Cao X and Harris W (2010) Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation. *Bioresour Technol* **101**, 5222–8.
- Cao X, Ma L, Liang Y, Gao B, and Harris W (2011) Simultaneous immobilization of lead and atrazine in contaminated soils using dairy-manure biochar. *Environ Sci Technol* **45**, 4884–9.
- Chan KY and Xu Z (2009) Biochar: Nutrient properties and their enhancement. In *Biochar for Environmental Management Science and Technology*, Lehmann J and Joseph S, pp. 67–84. Earthscans, UK.
- Coates J (2000) Interpretation of infrared spectra, a practical approach. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Meyers RA, pp. 10815–37. John Wiley & Sons Ltd, UK.
- Gee GW and Or D (2002) Particle-size analysis. In *Methods of soil analysis, Part 4-Physical methods*, Dane JH and Topp GC, pp. 255–93. Soil Science Society of America, Inc., Madison, USA.
- Glaser B, Lehmann J, and Zech W (2002) Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal - a review. *Biol Fertil Soils*, **35**, 219–30.
- Gustafsson JP (2012) Visual MINTEQ ver. 3.0. KTH. Sweden.
- Hashimoto Y, Matsufuru H, Takaoka M, Tanida H, and Sato T (2009) Impacts of chemical amendment and plant growth on lead speciation and enzyme activities in a shooting range soil: an X-ray absorption fine structure investigation. *J Environ Qual* **38**, 1420–8.
- Khan S, Chao C, Waqas M, Arp HPH, and Zhu YG (2013) Sewage sludge biochar influence upon rice (*Oryza sativa* L.) yield, metal bioaccumulation and greenhouse gas emissions from acidic paddy soil. *Environ Sci Technol* **47**, 8624–32.
- Kostarelos K, Reale D, Dermatas D, Rao E, and Moon DH (2006) Optimum dose of lime and fly ash for treatment of hexavalent chromium-contaminated soil. *Water Air Soil Poll: Focus* **6**, 171–89.
- Kumpiene J, Lagerkvist A, and Maurice C (2008) Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments - A review. *Waste Manag* **28**, 215–25.
- Lee SH, Lee JS, Choi YJ, and Kim JG (2009) In situ stabilization of cadmium-, lead-, and zinc-contaminated soil using various amendments. *Chemosphere* **77**, 1069–75.
- Lee SS, Lim JE, Abd El-Azeem SAM, Choi B, Oh SE, Moon DH et al. (2013) Heavy metal immobilization in soil near abandoned mines using eggshell waste and rapeseed residue. *Environ Sci Pollut Res* **20**, 1719–26.
- Lehmann J (2007) A handful of carbon. *Nature* **447**, 143–4.
- Lehmann J and Joseph S (2009) Biochar for Environmental Management Science and Technology. Earthscans, UK.
- Lim JE, Ahmad M, Lee SS, Shope CL, Hashimoto Y, Kim KR et al. (2013a) Effects of lime-based waste materials on immobilization and phytoavailability of cadmium and lead in contaminated soil. *Clean* **41**, 1235–41.
- Lim JE, Ahmad M, Usman ARA, Lee SS, Jeon WT, Oh SE et al. (2013b) Effect of natural and calcined poultry waste on Cd, Pb and As mobility in contaminated soil. *Environ Earth Sci* **69**, 11–20.
- Lim JE, Kim HW, Jeong SH, Lee SS, Yang JE, Kim KH et al. (2014) Characterization of burcucumber biochar and its potential as an adsorbent for veterinary antibiotics in water. *J Appl Biol Chem* **57**, 65–72.
- MAFRA (2013) Medium- and long-term countermeasure for recycling of livestock manure. Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs. Korea.
- MOE (2014) The Korean warning standard for agricultural land. Ministry of Environment, Korea.
- Mohan D, Sarswat A, Ok YS, and Pittman Jr CU (2014) Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent - A critical review. *Bioresour Technol* **160**, 191–202.
- Moon DH, Kim KY, Yoon IH, Grubb DG, Shin DY, Cheong KH et al. (2011) Stabilization of arsenic-contaminated mine tailings using natural and calcined oyster shells. *Environ Earth Sci* **64**, 597–605.

- Moon DH, Park JW, Chang YY, Ok YS, Lee SS, Ahmad M et al. (2013) Immobilization of lead in contaminated firing range soil using biochar. *Environ Sci Pollut Res* **20**, 8464–71.
- Moon DH, Wazne M, Yoon IH, and Grubb DG (2008) Assessment of cement kiln dust (CKD) for stabilization/solidification (S/S) of arsenic contaminated soils. *J Hazard Mater* **159**, 512–8.
- NAAS (2014) Korean Soil Information System. National Academy of Agricultural Science, Korea.
- NIAST (2000) Method of Soil and Plant Analysis. National Institute of Agricultural Science and Technology. Korea.
- Novak JM, Lima I, Xing B, Gaskin JW, Steiner C, Das KC et al. (2009) Characterization of designer biochar produced at different temperatures and their effects on a loamy sand. *Ann Environ Sci* **3**, 195–206.
- Ok YS, Lee SS, Jeon WT, Oh SE, Usman ARA, and Moon DH (2011a) Application of eggshell waste for the immobilization of cadmium and lead in a contaminated soil. *Environ Geochem Health*, **33**, 31–9.
- Ok YS, Oh SE, Ahmad M, Hyun S, Kim KR, Moon DH et al. (2010) Effects of natural and calcined oyster shells on Cd and Pb immobilization in contaminated soils. *Environ Earth Sci* **61**, 1301–8.
- Ok YS, Usman ARA, Lee SS, Abd El-Azzem SAM, Choi B, Hashimoto Y et al. (2011b) Effects of rapeseed residue on lead and cadmium availability and uptake by rice plants in heavy metal contaminated paddy soil. *Chemosphere* **85**, 677–82.
- Ortiz Escobar ME and Hue NV (2008) Temporal changes of selected chemical properties in three manure-amended soils of Hawaii. *Bioresour Technol* **99**, 8649–54.
- Pérez-Esteban J, Escolástico C, Masaguer A, Vargas C, and Moliner A (2014) Soluble organic carbon and pH of organic amendments affect metal mobility and chemical speciation in mine soils. *Chemosphere* **103**, 164–71.
- Ryan JA, Zhang P, Hesterberg D, Chou J, and Sayers DE (2001) Formation of chloropyromorphite in a lead-contaminated soil amended with hydroxyapatite. *Environ Sci Technol* **35**, 3798–803.
- Shinogi Y and Kanri Y (2003) Pyrolysis of plant, animal and human waste: physical and chemical characterization of the pyrolytic products. *Bioresour Technol* **90**, 241–7.
- Uchimiya M, Lima IM, Klasson KT, Chang SC, Wartelle LH, and Rodgers JE (2010a) Immobilization of heavy metals ions (Cu^{II} , Cd^{II} , Ni^{II} , and Pb^{II}) by broiler litter-derived biochars in water and soil. *J Agric Food Chem* **58**, 5538–44.
- Uchimiya M, Wartelle LH, Lima IM, and Klasson KT (2010b) Sorption of deisopropylatrazine on broiler litter biochars. *J Agric Food Chem* **58**, 12350–6.
- USEPA (1992) Toxicity characteristic leaching procedure. Method 1311, United States Environmental Protection Agency, USA.
- Usman ARA, Almaroai YA, Ahmad M, Vithanage M, and Ok YS (2013) Toxicity of synthetic chelators and metal availability in poultry manure amended Cd, Pb, and As contaminated agricultural soil. *J Hazard Mater* **262**, 1022–30.
- Wong JWC, Li KL, Zhou LX, and Selvam A (2007) The sorption of Cd and Zn by different soils in the presence of dissolved organic matter from sludge. *Geoderma* **137**, 310–7.
- Yuan JH, Xu RK, and Zhang H (2011) The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. *Bioresour Technol* **102**, 3488–97.
- Zhang T, Walawender WP, Fan LT, Fan M, Daugaard D, and Brown RC (2004) Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO_2 activation. *Chem Eng J* **105**, 53–9.
- Zhao XL and Masaihiko S (2007) Amelioration of cadmium polluted paddy soils by porous hydrated calcium silicate. *Water Air Soil Pollut* **183**, 309–15.
- Zhou LX and Wong JWC (2001) Effect of dissolved organic matter from sludge and sludge compost on soil copper sorption. *J Environ Qual* **30**, 878–83.