

보안과제(), 일반과제(○) 과제번호 106135-3

점토광물을 이용한 고기능성 Hybrid 비료의 개발
(Development of high-functionality hybrid fertilizer using clay minerals)

경북대학교

농림수산식품자료실



0017086

농림수산식품부

제 출 문

농림수산식품부 장관 귀하

이 보고서를 “점토광물을 이용한 고기능성 Hybrid 비료의 개발”의 보고서로 제출합니다.

2009년 4월 24일

주관연구기관명 : 경북대학교

주관연구책임자 : 박 만

세부연구책임자 : 노 희 명

세부연구책임자 : 김 중 수

연 구 원 : 이 상 만

연 구 원 : 이 동 훈

연 구 원 : 최 충 렬

연 구 원 : 서 영 진

연 구 원 : 김 찬 용

연 구 원 : 임 재 규

연 구 원 : 김 광 섭

연 구 원 : 추 환 용

연 구 원 : 김 준 형

연 구 원 : 아메드 임란

요 약 서

작물의 질소 비료원으로 전 세계적으로 가장 광범위하게 사용되는 요소(urea)는 60% 이상이 식물에 흡수되지 못하고 환경으로 유실된다. 유실 질소성분 중 일부는 NH_3 , N_2O 및 N_2 gas로 휘산되어 지구온난화 또는 산성비의 원인물질이 되며, 일부는 수계로 유입되어 수질 및 지하수를 오염시킨다. 따라서 요소의 이용효율을 극대화하고 환경오염을 최소화하기 위해서는 토양에 시비된 요소의 태양노출 억제, 열적 안정성 개선, urease 활동의 억제 및 유출성 조절 등의 기능을 동시에 만족시킬 수 있는 다기능성 친환경 요소비료의 개발이 절실히 요구된다.

본 연구에서는 양이온 교환용량과 토양개선 효과가 탁월한 montmorillonite(MMT)의 층간에 nanohybridization 기법을 활용하여 다량의 요소(urea)를 안전하게 도입하여 고기능성 친환경 hybrid 비료를 개발함으로써 토양의 이화학성 개선, 환경오염의 최소화, 비료효율의 극대화, 화학비료의 대체, 청정 농산물의 생산 및 자원활용을 극대화할 수 있을 뿐만 아니라 앞으로 전개될 새로운 국제농업의 무역장벽을 극복할 수 있는 첨단 친환경 비료로 활용하고자 하였다.

Hybrid 비료는 요소와 금속염을 일정한 비율로 혼합 및 가열하여 용융상태의 요소-금속 착화합물 [$\text{M}(\text{urea})_x$] $^{2+}$, $\text{M}=\text{Ca}$ or Mg]을 형성한 후, 용융상태에서 요소-금속 착화합물을 MMT 층간에 도입하여 제조된다. 먼저, 요소-금속 착화합물은 다양한 비료성분의 공급과 단일 금속염에 의한 작물 생육장해를 방지하기 위하여 Ca와 Mg가 함유된 요소-금속 착화합물을 제조하였다. 요소-금속 착화합물의 최적 반응조건은 Ca : Mg 몰비율 7 : 3, 요소/금속염 몰비율 9.0, 반응온도 100°C, 반응시간은 1시간이었다. 요소-금속 착화합물 형성은 적외선 분광분석 결과, 요소에는 나타나지 않았던 1448 및 1697 cm^{-1} 에서 새로운 적외선 흡수 band가 생성과 요소의 CO에 기인하는 흡수 band가 높은 파장으로 이동하는 반면에 CN에 의한 흡수 band는 낮은 파장으로 이동되었다. 요소-금속 착화합물의 최적 용융온도는 100°C로 90°C 이하에서는 완전한 용융물(eutetic solution)이 형성되지 않았으며, 120°C 이상에서는 요소 중합체(polymer)가 형성되는 것으로 확인되었다.

Hybrid 비료의 최적 합성조건은 요소-금속 착화합물 : MMT의 중량비 1 :

1, 반응온도 $103 \pm 2^\circ\text{C}$ 및 반응시간은 4시간 이었다. 요소-금속 착화합물/MMT의 혼합비율에 따라 분말 또는 gel 상태로 변화되었으며, hybrid 비료의 효과적인 성형가공을 위한 혼합비율은 1인 것으로 나타났다. 요소-금속 착화합물과 MMT의 반응시간이 2시간 이하에서는 염에 의한 불순물의 XRD peak가 관찰되었으며, 6시간 이상에서는 요소의 열변성에 의한 band가 FT-IR spectrum에서 관찰되었다. 반응온도를 달리하여 합성된 hybrid 비료의 001 peak는 약 17.0 \AA 으로 XRD pattern의 변화는 거의 없었다. Hybrid 비료는 다양한 반응조건에서도 MMT 고유의 격자성을 나타내는 4.48 \AA 의 XRD peak는 변화되지 않았으며, MMT 결정특성을 그대로 유지하고 있었다. Hybrid 비료를 전자현미경으로 morphology를 관찰한 결과, MMT의 전형적인 판상형의 모양을 그대로 유지하고 있었으며, 과잉으로 존재하는 요소의 아교작용에 의해 입자 size가 MMT에 비해 상대적으로 크게 나타났다. Hybrid 비료의 구성성분 함량은 전질소(T-N) 19.8%, CaO 6.8%, MgO 3.9% 및 Cl 6.6%로서 요소 및 금속염의 첨가에 의해 MMT의 구성성분과는 상이하게 나타났다. Hybrid 비료에서 요소-금속 착화합물로 존재하는 요소는 단독으로 존재하는 것에 비해 열적 안정성이 향상되는 것으로 열중량(TG)/시차열분석(DTA)에서 확인되었다.

Hybrid 비료의 요소 유출특성은 사용된 비료의 양에 따라 정도의 차이는 있지만 초기에 빠르게 유출되는 경향을 나타내었다. Hybrid 비료, 물리적 혼합물(MMT-urea-metal salts, MMT-Mix) 및 요소를 처리한 토양 중의 요소농도는 24시간까지 50% 정도의 비슷한 비율로 감소하였다. 그러나 48 시간에서는 hybrid 비료 처리구는 13% 정도가 토양에 잔류하였으나, MMT-Mix 및 요소 처리구에서는 약 6%가 토양에 존재하였다. 즉, hybrid 비료는 MMT 표면에 과잉으로 존재하는 요소가 미생물 및 수분에 의해 NH_4^+-N 및 NO_3^--N 으로 빠르게 전환되고, MMT 층간에 도입된 요소-금속 착화합물은 토양에서 일정기간 동안 미생물 및 수분에 의한 요소의 분해를 저해하는 것으로 나타났다.

Hybrid 비료 시용에 따른 토양 pH의 변화는 거의 없는 것으로 확인되었다. 토양에 10년간의 hybrid 비료 시비량을 일시에 처리하여도 사양토의 이화학성 변화는 거의 없었으며, 식양토의 경우 경도 감소에 의한 물리성의 개선효과를 나타내었다. 토양에 처리된 hybrid 비료는 요소, Ca, Mg 및 Cl의 이동은 확인되었으나, MMT는 판상형의 구조적 특성과 물분자에 의한 층간 팽창(swelling) 특성으로 인하여 수직이동이 제한되었다.

Hybrid 비료의 상추 생육효과를 조사하기 위하여 무처리, 요소 처리, hybrid 비료 1/2, 2/3 및 전량을 각각 처리하여 정식 30일 후에 생체중량을 조사한 결과, hybrid 비료 전량 > hybrid 비료 2/3량 > hybrid 비료 1/2 ≥ 요소 전량 ≫ 무처리 순으로 높게 나타났다. 또한, hybrid 비료의 케일 생육효과를 조사하기 위하여 무처리, 요소 및 hybrid 비료를 웃거름으로 각각 처리한 결과, 케일 지상부의 건물중량은 무처리, 요소 및 hybrid 비료 처리구에서 각각 4.65, 7.58 및 8.70(g/주)로서 hybrid 비료 처리구에서 가장 높게 나타났다. 질소비료를 달리하여 웃거름으로 처리하여 케일 잎의 생체중량 및 질소흡수량을 조사한 결과, hybrid 비료를 웃거름으로 시비할 경우 관행 질소시비량의 70% 수준으로 사용하여도 요소를 100% 수준으로 시비한 케일의 생육현황과 질소흡수량이 비슷하거나 우수한 것으로 나타났다. Hybrid 비료를 시비한 케일의 칼슘과 마그네슘 흡수량을 조사한 결과, 무처리 및 요소 처리구에 비해 Ca 흡수량은 약간 높았으나 Mg 흡수량은 비슷한 경향을 나타내었다. Hybrid 비료, 물리적 혼합물(MMT-Mix) 및 요소를 케일의 웃거름으로 표토에 처리하여 N₂O 발생량을 조사한 결과, hybrid 비료 처리구는 요소 및 MMT-Mix 처리구에 비해 N₂O 발생량이 50% 이상 감소되었다.

Hybrid 비료의 생산시설 제안 및 대량생산 시스템을 구축하기 위하여 pilot를 제작하였다. Hybrid 비료의 효율적 제조를 위하여 3단계로 나누어 pilot를 설계 및 제작하였다. 1 단계는 요소와 금속염을 혼합하여 교반 및 가열장치를 통하여 요소-금속 리간드 용융액을 제조하는 과정, 2단계는 형성된 요소-금속 리간드 용융액을 MMT와 혼합하여 유·무기 hybrid 화합물을 제조하는 과정, 3단계는 혼합된 생성물을 스크루(screw)장치를 통하여 일정한 모양의 비료로 성형하는 과정으로 나누어 제작하였다. Pilot를 이용하여 제조한 hybrid 비료는 lab. 수준에서 합성된 hybrid 비료와 유사한 이화학적 및 광물학적 특성을 나타내었다. Pilot를 이용하여 제조한 hybrid 비료에서 유해성분 및 중금속은 검출되지 않거나 비료공정규격 기준 이하로 검출되었다.

Hybrid 비료의 기능성을 확대하기 위하여 토양환경과 식물에 대한 기능성이 우수하며, 약산성을 띄고 있는 유기산을 용융상태에서 균일하게 첨가함으로써 비료의 기능성을 극대화시키고, pH 감소에 의한 암모니아 가스 발생을 억제하여 질소비료의 효율성을 높임과 동시에 보다 환경친화적인 유기산-Hybrid 비료를 제조하였다. 유기산을 0.5~4.0% 첨가하여 제조된 유기산-Hybrid 비료의 pH는 7.7에서

6.2~6.6으로 낮아졌다. 구연산 및 술폰산이 첨가된 hybrid 비료의 001 peak의 d -value는 17.6 Å 및 17.7 Å으로서 MMT 층간에 유기산-요소-금속염 착화합물이 도입되었음을 확인할 수 있었다. 구연산-Hybrid 비료의 IR 분석한 결과, 1400 cm^{-1} 부근에서 COO^- 에 기인하는 새로운 흡수 band가 관찰되었으며, 술폰산-Hybrid 비료는 1400 및 1320 cm^{-1} 부근의 SO_3 로부터 기인하는 흡수 band가 나타났다. 따라서 유기산은 요소-금속염 혼합물과 용융되는 과정에서 휘산 또는 변성되지 않고 MMT의 층간 및 외부에 존재함으로써 hybrid 비료의 기능성을 조절할 수 있는 것으로 확인되었다.

요소, MMT-Mix, hybrid 비료 및 구연산-hybrid 비료를 동일한 양의 질소 비료로 토양표면시비(top dressing)한 후 들깨의 생육상태와 암모니아 가스 장해현상을 밀폐된 비닐하우스 조건에서 조사한 결과, 요소 처리구에 비해 몬모틸로나이트가 첨가된 MMT-Mix, hybrid 비료 및 구연산-hybrid 처리구에서 암모니아 가스 피해가 감소되었다. 특히, 2일 후에는 요소, MMT-Mix 및 hybrid 비료 처리구의 들깨의 잎과 줄기가 말랐으나, 구연산-hybrid 처리구의 들깨는 암모니아 가스에 의한 장해현상이 매우 미미하게 나타났다.

이상의 결과를 종합해 볼 때, hybrid 비료는 요소를 bulk 상태로 시비할 때보다 질소비료 효율을 30% 이상 증진할 수 있으며, 온실가스인 N_2O 가스 발생량을 50% 절감할 수 있을 뿐만 아니라 암모니아 가스를 억제할 수 있는 환경친화적 비료로서 농업의 녹색성장 및 국제적 경쟁력을 갖고 있는 것으로 판단된다.

요 약 문

I. 제 목

점토광물을 이용한 고기능성 Hybrid 비료의 개발

(Development of high-functionality hybrid fertilizer using clay minerals)

II. 연구개발의 목적 및 필요성

작물의 질소 영양분으로 가장 광범위하게 사용되는 요소는 60% 이상이 식물에 흡수되지 못하고 유실되는데, 이 유실된 질소성분 중 일부는 NH_3 , N_2O 및 N_2 gas로 휘산되어 지구온난화 또는 산성비의 원인물질이 되며, 일부는 수계로 유입되어 수질 및 지하수를 오염시킨다. 따라서 요소비료의 이용효율을 극대화하고 환경오염을 최소화하기 위해서는 토양에 시비된 요소의 태양노출 억제, 열적 안정성 개선, urease 활동의 억제 및 유출성 조절 등의 기능을 동시에 만족시킬 수 있는 다기능성 친환경 요소비료의 개발이 절실히 요구된다.

본 연구에서는 최근 나노기술의 새로운 재료로 이용되는 양이온 교환용량과 토양개선 효과가 탁월한 montmorillonite(MMT)의 층간에 nanohybridization 기법을 활용하여 다량의 요소(urea)를 안전하게 도입하여 고기능성 친환경비료를 개발함으로써 환경오염 예방, 토양 개량, 비료 효율의 극대화 및 기존 비료의 단점을 보완한 대체 비료의 개발 등의 농업이 직면해 있는 당면과제를 해결함과 동시에 저부가성 점토광물의 고부가화를 통한 자원활용의 극대화, 농작물 생산 에너지의 절약, 지구 온난화 방지 등의 범국가적인 현안들의 해결에 기여함을 연구의 목표로 한다.

Ⅲ. 연구개발 내용 및 범위

본 연구에서는 유·무기 화합물의 ligand와 hybrid 결합을 이용하는 기술로서 팽창형 점토광물, Ca와 Mg salt 및 요소의 화학적·구조적 상호특성을 규명하고 이를 바탕으로 hybrid 비료의 제조기법을 확립하였다. 또한, hybrid 비료의 유출특성과 요소의 형태변화, 토양 중의 행동특성, 토양 중 안정성 및 영향인자를 중질소 (^{15}N) 추적법을 이용하여 규명하였다. 그리고 pilot 제작하여 hybrid 비료를 대량생산할 수 있는 기초연구를 수행하였으며, 합성된 hybrid 비료의 작물생육실험을 수행함으로써 비료 효율성 증대, 균형된 양분공급, 환경오염 예방 및 개선효과 등의 다양한 기능을 규명하여 hybrid 비료의 기능성 확립 및 적용법을 정립하였다.

1. Hybrid 비료 합성기법 확립

연구개발의 내용	연구범위
요소-금속염 착화합물 (Urea-Ca/Mg salt)의 최적 용융 조건	Urea와 Ca/Mg salt의 완전 용융 조건(온도범위, 각 구성물질의 혼합비율)을 규명하여 최적의 Ca and/or Mg (urea) _x 리간드 결합을 형성한 후 MMT- hybrid 비료 합성을 유도
Hybrid비료 합성의 영향인자 규명	Hybrid 비료 합성에 영향을 미치는 반응시간, 반응온도, Urea:Ca/Mg salt의 비율, MMT:요소-금속염 착화합물의 비율 등 외부인자가 미치는 영향을 정량적으로 규명

2. Hybrid 비료의 특성

연구개발의 내용	연구범위
이화학적·광물학적 특성	Hybrid 비료의 조성비, 존재 형태, 이화학적, 분광학적 특성 등을 XRF, 원소(이온)분석 및 이화학적 분석을 통하여 조사하고 이들의 결합형태, 3차원적 광물구조 변화, 광학적 특성을 XRD, IR, NMR, SEM 등의 기기를 이용하여 규명. Hybrid 중의 함유된 요소의 장기간 보관에 따른 요소의 안정성 검증

3. Hybrid 비료의 유출특성

연구개발의 내용	연구범위
Flow system에서 질소성분별 유출 kinetics 확립	조제 토양용액과 증류수를 연속적으로 유입하여 유출되는 질소성분 (Urea-N, NO_3^- , NH_4^+)을 시기별로 비교 정량하여 hybrid 비료의 특성 규명
토양중 질소성분별 유출 kinetics 확립	토양의 이화학적 특성 (pH, 수분함량 등)에 따라 유출되는 질소성분들을 정량분석하여 토양이화학과 유출성의 상호작용을 규명

4. Hybrid 비료가 토양 이화학성에 미치는 영향

연구개발의 내용	연구범위
토양물리성의 변화	Hybrid 비료 중의 MMT 및 Ca 성분에 의한 토양의 pH, 경도, 입단, 보수력 등의 물리성에 미치는 영향 규명
토양화학성에 미치는 영향	Hybrid 비료를 토양에 시비하여 MMT와 질소비료 용출에 의한 EC, T-N, Ca 및 Mg 이온 등의 화학성에 미치는 영향을 토양특성(사양토, 식양토)에 따라 규명

5. Hybrid 비료의 토양중 이동

연구개발의 내용	연구범위
Hybrid 비료 중 MMT의 토양 중 이동양상	Hybrid 비료의 장기 연용에 따른 hybrid 비료 내의 MMT의 이동양상을 추적
토양 중 hybrid 비료의 분해 양상 구명	토양에서 hybrid 비료의 시간경과에 따른 분해 양상을 토양에 잔류된 urea-N, NO_3^- , NH_4^+ 의 질소성분으로 정량

6. Hybrid 비료의 작물에 대한 기능성 연구

연구개발의 내용	연구범위
작물의 선별	Hybrid 비료의 기능성의 적용에 효과적인 작물 선정
비료성분 유효도 평가	질소(¹⁵ N) 추적자법을 이용하여 작물의 질소성분 흡수율을 평가

7. Hybrid 비료의 작물생육 효과

연구개발의 내용	연구범위
Hybrid 비료에 의한 작물의 생육효과 평가	Hybrid 비료의 작물에 대한 효과를 검증하기 위하여 요소 처리구, MMT + 요소 (Mixture)를 대조구로 비교하여 작물의 생육상태, 수확량 및 시험 전·후 토양의 이화학적 변화 규명

8. 현장적용을 위한 pilot 제작

연구개발의 내용	연구범위
Pilot 설계도 작성	Pilot 설계를 전문가와 상의하여 작성
Pilot 제작 및 기능성 평가	100°C 이상의 열처리 및 다양한 염을 사용함에 따른 pilot의 열적 안전성, 내구성, 기능성을 겸비한 pilot의 제작 및 pilot의 기능성 시험

9. Hybrid 비료의 적용법 확립

연구개발의 내용	연구범위
적용효과 분석	Hybrid 비료의 기능성, 작물의 생산성 등의 각종 부수적 효과 분석
적용법개선 및 확립	Hybrid 비료의 기능성 개선 및 최적의 기능성을 나타낼 수 있는 적용법 확립

IV. 연구개발 결과

1. Hybrid 비료 최적 합성조건

비료성분의 공급원 다양화와 Mg 단독 처리 시 다량의 단일염에 의한 작물의 생육저해 현상을 막기 위한 방안으로 Mg와 Ca가 동시에 포함된 요소-금속 착화합물을 제조하였다. 요소와 금속염의 몰비율을 9 : 1로 조절한 후, $MgCl_2$ 와 $CaCl_2$ 의 몰비율을 변화하여 착화합물의 형성 및 용융상태를 조사하였다. Ca와 Mg 금속염의 혼합비율은 작물의 요구도를 고려하여 $CaCl_2$ 와 $MgCl_2$ 의 몰비율을 7:3으로 고정하여 일련의 연구를 수행하였다. 요소-금속 착화합물의 최적 반응조건은 반응온도 $105\pm 2^\circ C$, 반응시간은 1시간 이었다. 또한, 요소-금속 착화합물과 MMT의 혼합비율은 중량비로 1 : 1이 hybrid 비료를 제조하는데 가장 적합한 것으로 나타났으며, 반응온도는 $105\pm 2^\circ C$, 반응시간은 4시간 이었다.

2. Hybrid 비료의 특성

Hybrid 비료는 제조과정 중 열에 의한 MMT 구조의 변화 혹은 요소의 변성은 일어나지 않았다. Hybrid 비료를 X-선 회절분석한 결과, 001 피크의 *d-value*는 17.6 \AA 으로서 MMT의 $9.6 \sim 15.5 \text{ \AA}$ 에 비해 크게 증가하였다. 즉, 요소-금속 착화합물이 MMT 층간에 도입되어 001 피크의 *d-value*가 증가된 것으로 확인되었다. Hybrid 비료는 금속염의 첨가에 의해 CaO 함량비가 증가하였으며, MMT에서는 존재하지 않았던 Cl이 검출되었다. Hybrid 비료의 morphology는 MMT의 전형적인 판상모양과 매우 유사한 형태를 나타내었다. Hybrid 비료에서 요소가 금속염과 리간드 결합을 형성하면 요소 단독으로 존재할 때와는 달리 리간드 결합에 의해 요소의 열적 안정성이 향상되었다. 또한, hybrid 비료는 장기보관 후에도 여전히 초기의 X-선 회절 패턴을 그대로 유지하고 있었다.

3. Hybrid 비료의 유출특성

Flow system을 통한 포화수용액 상에서 요소의 유출 양상은 유출실험에 사용된 비료의 양에 따라 정도의 차이는 있지만 각 처리구에서 초기에 빠르게 유출되는 양상을 나타내었다. 포화용액 상태에서 hybrid 비료와 물리적으로 혼합한 비료의 유출 특성은 조제된 토양용액에서 증류수에 비해 상대적으로 많은 양의 요소가 유출되었고, 동일한 용액에서는 물리적으로 혼합한 비료에서 요소의 유출량이 높아지는 경향을 나타내었다. 포화용액 상태에서 시간에 따른 hybrid 비료 중의 암모늄태 질소($\text{NH}_4\text{-N}$) 및 질산태 질소($\text{NO}_3\text{-N}$)의 유출은 시험구 별로 비슷한 유출경향을 나타내었다. 그러나 hybrid 비료를 조제 토양용액에서 유출한 시료에서는 암모니아의 유출이 다른 시료에 비해 서서히 유출되는 경향을 나타내었다. Hybrid 비료에 함유된 Ca 이온이 유출되는 특성은 수용액의 경우 요소의 유출 형태와 매우 유사한 경향을 나타낸 반면에 조제토양에서는 Ca 이온이 지속적으로 유출되었다.

토양 pH가 hybrid 비료와 물리적으로 혼합한 비료의 요소 유출특성에 미치는 영향을 조사한 결과, hybrid 비료와 물리적으로 혼합한 비료 모두 포화수분 상태에서 30분 안에 대부분의 요소가 유출되었다. 암모늄태 질소와 질산태 질소 역시 빠른 시간 안에 유출되는 특성을 보였으며, 산성토양에서는 시료의 종류에 관계없이 암모늄태 질소와 질산태 질소 모두 초기의 유출농도가 높게 나타났다. 토성에 따른 질소성분의 유출 kinetics는 점토함량이 많은 식양토에서 유출 속도가 느리기 때문에 사양토에서 보다 요소가 지속적으로 유출되었다.

4. Hybrid 비료가 토양 이화학성에 미치는 영향

Hybrid 비료를 시용한 토양 시간 경과에 따른 유출액의 pH를 조사했을 때 거의 일정하였으므로 hybrid 비료 사용에 따른 토양 pH의 변화는 거의 없는 것으로 판단되었다. 사양토 및 식양토에 hybrid 비료를 첨가한 후에도 토양 입단화는 거의 변화되지 않았으며, 실험에 사용된 토양의 보수력은 hybrid 비료를 첨가한 사양토에서 16% 정도 증가하였다. 또한 토양 경도는 사양토에서 일부 증가하였으나 뿌리신장에는 큰 문제가 없는 것으로 판단되었다.

5. Hybrid 비료의 토양 중 이동

칼럼 실험에서 hybrid 비료의 수직이동은 거의 일어나지 않았으며, 이후 30 일 동안 경시적 이동은 육안으로 관찰할 수 없었다.

Hybrid 비료, 물리적으로 혼합한 비료 및 요소를 토양과 일정한 비율로 혼합한 다음, 시간 경과에 따라 토양에 잔류하는 NH_4^+-N 및 NO_3^--N 을 정량하여 요소의 변화양상을 조사한 결과, hybrid 비료, 물리적으로 혼합한 비료 및 요소를 단독으로 처리한 토양 중의 요소농도는 24 시간까지 50% 정도의 비슷한 비율로 감소하였다. 그러나 48 시간에서는 hybrid 비료 처리구에서 13% 정도가 토양 중에 잔류하였으나 물리적으로 혼합한 비료 및 요소 처리구에서는 약 6%만이 토양 중에 존재하였다.

6. Hybrid 비료의 작물에 대한 기능성 연구

상추를 정식한 후 10일 간격으로 채취하여 생육기간별로 생체중량 변화를 조사한 결과, 30일 후에는 무처리, 요소, Hybrid 비료 1/2, 2/3 및 전량 처리구에서 각각 8.5, 28.7, 29.3, 31.3 및 34.8g으로서 hybrid 비료 전량 > hybrid 비료 2/3량 > hybrid 비료 1/2 \geq 요소 전량 \gg 무처리 순으로 높게 나타났다. 케일의 경우 수확 후의 지상부의 총 건물중량은 무처리, hybrid 비료 및 urea 처리구에서 각각 4.65, 8.70 및 7.58(g/주)로서 hybrid 비료 처리구에서 가장 높게 나타났다. 지하부의 건물중량은 각각 1.51, 2.39 및 2.38(g/주)로 hybrid 비료와 urea 처리구에서 큰 차이를 나타내지 않았다.

케일의 지상부와 지하부에 추비 시용한 ^{15}N -urea로부터 유래한 질소의 양(NDFU)은, 추비 시용 후 3일 차 NDFU에서 요소 및 hybrid 처리구에서 각각 38.7, 43.1 mg/pot로 거의 비슷하였으나, 재배 기간 경과에 따라 hybrid 처리구에서 더 높은 NDFU 값을 나타내었다. 특히, 10일 후의 NDFU 값은 hybrid 처리구가 요소 처리구에 비해 20% 가량 더 높은 값을 나타내었다(요소 80.2, hybrid 100.4 N mg/pot). 따라서 hybrid 비료를 사용할 경우 요소의 분해 및 용탈로 인한 손실을 억제할 수 있으므로 질소비료의 효율성을 향상시킬 수 있을 것이다.

7. Hybrid 비료의 작물생육 효과

Hybrid 비료를 웃거름으로 시비하여 케일의 생육현황을 조사한 결과, 관행 질소시비량의 70% 수준으로 hybrid 비료를 사용하여도 요소를 100% 수준으로 시비한 케일의 생육상태 및 질소흡수량이 비슷하거나 우수한 것으로 확인되었다. 그러므로 웃거름으로 하이브리드 비료를 사용한다면 질소 시비량을 30% 이상 줄일 수 있는 것으로 확인되었다.

8. 현장적용을 위한 pilot 제작

Hybrid 비료의 대량생산을 위한 기초자료로 활용하기 위하여 pilot는 요소와 금속염을 혼합하여 열처리 및 교반하여 요소-금속 착화합물 제조 공정, 요소-금속 착화합물과 MMT의 hybridization 공정, hybrid 비료의 성형 공정을 설정하여 제작하였다. 또한, hybrid 비료 제조시 수분의 간섭을 방지하기 위하여 heating 장치를 설치하였으며, 일정한 온도를 유지하기 위하여 자동온도 조절장치를 부착하였다.

Pilot에서 생산된 hybrid 비료는 Lab. 수준에서 합성된 hybrid 비료와 유사한 성분함량을 가졌으며, 유해성분 및 중금속은 검출되지 않거나 비료규격 기준 이하로 검출되었다.

9. Hybrid 비료의 적용법 확립

케일 재배과정에서 hybrid 처리구의 N_2O 발생량은 요소를 bulk 상태로 처리한 요소 및 물리적으로 혼합한 비료 처리구에 비해 50% 이상 감소되었다. 따라서 hybrid 비료 사용 시 전 생육기간에서 N_2O 발생량은 기존의 요소 처리에 비해 50% 이상 경감시킬 수 있는 것으로 나타났다.

다양한 유기산이 함유된 hybrid 비료는 밀폐된 비닐하우스 조건에서 깻잎 재배 실험을 통하여 NH_3 휘산이 확연히 줄어드는 것으로 나타났다. 즉, 유기산-Hybrid 비료의 유기산이 국부적으로 토양접촉면의 pH를 낮추어 줌으로써 암모니아 발생량을

현저하게 줄이는 것으로 판단되었다.

V. 연구성과 및 성과활용 계획

1. 실용화·산업화 계획

본 사업에서는 요소-금속염 착화합물을 활용한 hybrid 비료 합성기법을 확립하고 합성된 hybrid 비료의 특성, 토양 중 행동양상 및 작물에 대한 시용효과를 성공적으로 수행하였다. 또한, 대량생산을 위하여 pilot를 제작하여 hybrid 비료를 시제품으로 생산함으로써 대량생산설비 구축을 위한 기초자료를 마련하였다.

이와 같은 연구들을 바탕으로 현재(2009. 04. 20) 기 개발된 비료에 대한 비료공정규격 설정 절차를 수행 중이며, 농촌진흥청 2010년 신기술시범사업(식량작물 분야, 과제명 : ‘뉴그린 식량생산단지 조성’) 1차 심사에 통과하였다. 또한 경북농업기술원 기후 환경변화 대응 친환경농업 연구사업으로 ‘아산화질소 배출 저감 hybrid 비료 농가실증 시험’을 계획 중이다. 따라서 시범사업들을 통한 현장 실증을 거친 후 산업체로 완전히 이전하여 농가로 보급할 예정이다.

2. 지식재산권 확보 계획

본 연구에서 개발된 hybrid 비료는 이미 특허 출원되어 있는 상태이며, ① hybrid 비료 합성법 및 MMT 중 요소-금속염의 동태와 ② hybrid 비료의 토양 중 온실가스 감소 등은 국제학술지(SCI)에 투고할 예정이다. 또한 유기산을 첨가하여 hybrid 비료의 기능성을 향상시킨 유기산-hybrid 비료 제조방법에 대해서 특허 출원 중에 있다.

3. 추가연구 및 타 연구 활용계획

본 연구에서 개발된 유기산-hybrid 비료는 다양한 유기염 적용을 통한 적용성 확대를 계획하고 있으며, 이들 유기산(유기염)-hybrid 비료의 특성 규명, 작물

생육시험 및 NH_3 휘산 감소 등의 추가적인 연구를 통하여 정량적 자료를 구축한 후 현장에 적용할 예정이다. **요소-금속염 착화합물의 응용반응**은 다양한 금속염의 착화합물을 형성 연구는 **금속-유기물의 복합체를 이용하는** 타 산업분야에도 응용할 수 있을 것으로 판단된다.

Summary (영문요약서)

Urea has been the most preferred nitrogen source among various commercial nitrogen sources. Currently, it is estimated that about one hundred million tons of N fertilizers are applied to the agricultural fields annually. However, merely 30–50 % of applied nitrogen fertilizers could be assimilated into the crops. Furthermore, during their decomposition, a vast quantity of NO_3^- , NH_3 and NO_x gases are lost from the soils through the process of leaching and volatilization. A straightforward breakthrough to this problem would be enhancement of the application efficiency of nitrogen fertilizers, especially rapidly effective nitrogen fertilizers such as urea. In this study, we report the hybridization of metal–urea complexes with montmorillonite (MMT) to innovatively enhance the efficiency of urea without implying any adverse effects on the rapid effectiveness of urea.

Hybrid fertilizer which was composed of the metal(urea)_x complex–MMT (MUMHs) was synthesized by the reaction of air–dried MMT with molten urea and metal chloride or nitrate salt at $103 \pm 2^\circ\text{C}$ for 4hr under an ambient pressure. Characterization of MUMHs was performed by various instrumental techniques such as X–ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT–IR), thermal analysis, Scanning electron microscope image (SEM), and X–ray fluorescence spectroscopy (XRF). Effects of hybridization on the decomposition of urea and crop yields in a soil were examined by the pot and field experiments. For the commercial purposes, we manufactured the hybrid fertilizer by using the pilot plant, and examined its property as well as added function by the treatment of organic acid.

When some guest molecule intercalated within MMT, the interlayer space of complexes should be expanded by the degree of same height as the substrate. The *d spacing* of (001) peak of MUMHs was found to be $\sim 17 \text{ \AA}$.

This result strongly suggests that urea intercalation proceeds through the formation of Ca/Mg(urea)_x complex cations. The presence of Ca/Mg(urea)_x complex in MUMHs was further confirmed by characteristic IR absorption clearly distinguished from that of urea. The complexes resulted in a distinct shift of the CO bending and stretching vibrations into the lower wave number region and the CN asymmetry stretching vibration into the higher. For the synthesis of hybrid fertilizer (MUMHs), the optimal molar ratio of MMT and the eutectic solutions was a weight ratio of 1:1, and the optimal temperature and reaction time were $103\pm 2^\circ\text{C}$ and 4 hrs respectively. After the synthesis of MUMHs, it did not show any change or destruction in the framework of MMT but urea within the MUMHs showed a better thermal stability compared with that of urea alone.

The release pattern of urea from MUMHs was similar to that of urea by a flow experimental method. But rapid effectiveness and protection of the intercalated urea against rapid degradation were demonstrated by its behavior in soil. Compared with urea and mixture, the MUMHs showed a significant resistance against degradation in the soil. Furthermore, the yields and N uptake of kale plant were higher in MUMHs treatment than in those of urea treatment, even MUMHs-70 treatment in which the amount of applied urea was reduced by 30 % as compared with that of the MUMHs, showed the similar or higher yields and N contents of urea treatment in both the pot and field experiments.

Application of hybrid fertilizer synthesized in the presence of organic acid significantly decreased the N_2O emissions from urea fertilizer. And NH_3 volatilization of MUMHs with organic acid was extremely decreased implying that organic acid decreases the soil pH.

We built pilot system and successfully manufactured the trial product for the practical application of hybrid fertilizer in the field. The amounts of harmful components and heavy metals in this product were below the permitted level for the registration of fertilizer.

CONTENTS (영문목차)

Cover paper	1
Summary(Korean)	2
Summary(English)	16
Contents(English)	8
Contents(Korean)	9
Chapter 1. Outline of project	2
Chapter 2. Status of technology in domestic and aboard	3
Chapter 3. Content and result of research and development	2
Chapter 4. The attainment of this research's goal and contribution to related industries	112
Chapter 5. Outcome and application	116
Chapter 6. Technical information from aboard during the research	117
Chapter 7. Reference	119

목 차

제 출 문	1
요 약 서	2
요 약 문	6
I. 제 목	6
II. 연구개발의 목적 및 필요성	6
III. 연구개발 내용 및 범위	7
IV. 연구개발 결과	10
V. 연구성과 및 성과활용 계획	14
Summary (영문요약서)	16
CONTENTS (영문목차)	18
목 차	19
제 1 장 연구개발과제의 개요	21
제 2 장 국내외 기술개발 현황	23
제 1 절 세계적 수준	23
제 2 절 국내 수준	23
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	25
제 1 절 연구수행방법	25
제 2 절 연구수행내용	28
1. Hybrid 비료 합성기법 확립	28
2. Hybrid 비료의 특성	30
3. Hybrid 비료의 유출특성	30
4. Hybrid 비료가 토양 이화학성에 미치는 영향	32
5. Hybrid 비료의 토양 중 행동	33
6. Hybrid 비료의 작물에 대한 기능성 연구	35
7. Hybrid 비료의 작물생육효과	37
8. 대량생산 체계 구축을 위한 pilot 제작	39

9. Hybrid 비료의 적용법 확립	39
제 3 절 연구수행결과	45
1. Hybrid 비료 합성기법 확립	45
2. Hybrid 비료의 특성	60
3. Hybrid 비료의 유출특성	65
4. Hybrid 비료가 토양 이화학성에 미치는 영향	73
5. Hybrid 비료의 토양 중 행동	77
6. Hybrid 비료의 작물에 대한 기능성 연구	79
7. Hybrid 비료의 작물생육효과	83
8. 현장적용을 위한 pilot 제작	85
9. Hybrid 비료의 적용법 확립	91
첨부 : Pilot 설계도	99
제 4 장 목표달성도 및 관련분야 기여도	112
제 1 절 목표달성도	112
제 2 절 관련분야 기여도	113
제 5 장 연구개발 성과 및 성과활용 계획	116
제 1 절 실용화·산업화 계획	116
제 2 절 지식재산권 확보 계획	116
제 3 절 추가연구, 타연구 활용계획	116
제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보	117
제 1 절 Metal nitride 합성의 전구물질로 이용	117
제 2 절 비료 효율증진 연구방향	117
제 3 절 용존 유기질소의 흡수	117
제 7 장 참고문헌	119

제 1 장 연구개발과제의 개요

지난 20세기 농업은 ‘녹색혁명’이라 불리는 획기적인 기술적 성장을 통해 기하급수적으로 증가하는 인류의 식량 해결에 지대한 공헌을 담당했다. 이러한 생산성 증대는 전 세계적인 기아문제 해결, 인류의 영양개선은 물론 이를 통한 타 산업 분야에 인간의 역량을 극대화 시킬 수 있는 초석을 마련하였다¹⁾. 그러나 지난 세기의 농업이 관개시설의 개선, 다수확 품종의 개발, 화학비료나 화학농약의 고투입, 유전자 조작농산물(GMO)의 이용 등을 통한 생산성 증대에 집중했다면, 다음 세기의 농업은 인류 식량문제 해결은 물론 인류의 지속적 성장을 위한 자연환경과 사회적 이익을 동시에 고려해야 하는 문제에 직면해 있다. 이에 따라 세계 각국은 인류의 지속적인 발전을 위한 국가별 실정에 맞는 농업환경정책을 개발하여 농업과 환경의 조화를 도모하고 있으며, 국제무역기구(WTO) 경제협력개발기구(OECD), 유럽연합(EU) 등 각종 국제기관들은 농업에 의한 환경오염을 규제하거나 농업의 환경보전기능을 확대하기 위하여 국제적 논의를 활발히 진행하고 있다.

생산성 증대를 위한 농업활동에 따른 다양한 환경오염원 중 화학비료의 과다사용과 장기적인 연용은 인산·염류직접에 의한 토양오염, 양분불균형에 의한 작물의 생육장해, 다량의 질소가스 방출에 의한 대기오염, 농경지로부터 영양분 유출에 의한 수질오염 등의 여러 가지 문제를 동반하고 있는 실정이다. 비록 화학비료를 사용하지 않거나 사용량을 획기적으로 줄일 수 있는 농법으로 자연농업, 생태농업, 유기농업 및 저투입 지속농업 등의 다양한 형태의 농법이 이용되고 있지만 작물의 생산성 및 상품성 확보에 대한 문제는 여전히 해결해야할 과제이다. 따라서 시용비료의 효율성 증대를 통한 생산성 확보는 물론 환경친화성, 경제성을 동시에 만족시킬 수 있는 기능성 비료의 개발은 향후 인류의 지속적 성장 기반확립을 위해 해결해야할 당면과제이다.

작물의 생산성 증대에 관여된 다양한 인자 중 화학비료의 사용은 생산성 증대의 주요한 요인이 되었으며, 특히 질소와 인산은 지대한 역할을 수행했다. 지난 1960년~1995년 사이 전 세계적 질소비료의 이용은 이전 수확량의 7배에 이르는 작물 수확량을 이끌어 냈다¹⁾. 그 중 요소(urea)는 현재 사용되고 있는 질소비료 중에서도 높은 질소함량, 편리한 조작 등²⁾으로 가장 광범위하게 이용되고 있다.

일반적으로 토양표면에 시비된 요소는 빛이나 열에 의해 분해되며, 토양내부로 이동한 요소는 urease 및 질산화성균에 의해 암모니아 및 질산으로 전환된다. 또한 혐기성 탈질균의 작용으로 N_2 및 NO_x 등으로 변화되어 대기로 유실된다^{3,4}. 그리고 토양표면에 시용된 요소는 강우 또는 관개수의 유입으로 유거수나 투과수에 의해 용탈되거나 산화환원작용에 의해 가스상태로 휘산되어 유실되기도 한다. 이와 같이 식물에 흡수되지 못하고 유실된 60% 이상의 질소성분 중 일부는 NH_3 , N_2O 및 N_2 gas로 휘산되어 지구온난화 또는 산성비의 원인물질이 되며, 일부는 수계로 유입되어 수질 및 지하수를 오염시킨다. 따라서 요소비료의 이용효율을 극대화하고 환경오염을 최소화하기 위해서는 토양에 시비된 요소의 태양노출 억제, 열적 안정성의 개선, urease 활동의 억제 및 유출성 조절 등의 기능을 동시에 만족시킬 수 있는 다기능성 친환경 요소비료의 개발이 절실히 요구된다.

따라서 본 연구에서는 최근 나노기술의 새로운 재료로 이용되고 있는 점토광물과 요소-금속 리간드 화합물의 hybrid 기술을 이용하여 팽창형 점토광물인 몬모릴로나이트(montmorillonite, 이하 MMT)에 요소를 대량으로 도입하여 질소의 이용효율을 극대화 할 수 있는 환경친화적인 기능성 질소비료를 개발함으로써 지력약화, 염류집적, 비료유실, 양분불균형, 질소가스 발생 등을 최소화하여 농업활동에 의한 환경적·경제적 부담을 획기적으로 경감시킬 수 있을 것이다. 또한 경제성과 효율성을 겸비한 고기능성 비료의 개발은 첨단 친환경농업 자재로서 앞으로 전개될 국제규약에 의한 새로운 무역장벽을 극복할 수 있을 뿐만 아니라 고부가성의 기술로서도 경제적 가치가 클 것으로 판단된다.

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1 절 세계적 수준

세계농업의 추세는 집약농업에서 환경농업으로의 전환이 가시화되고 있으며, 경작지의 제한, 노동인구의 감소, 농산물 수요량의 지속적인 증가, 환경오염의 심화, 농산물의 안전성에 대한 관심 증가 등에 관한 대응은 국내외적으로 농업분야 연구의 주된 현안이다. 특히 토질악화의 예방과 개선, 노동력의 절감, 화학제품의 사용억제, 비료효율의 증진 및 환경오염 방지 등을 위한 연구는 활발하게 진행되어 왔으며, 이 결과 단순 유기질비료로부터 피막된 요소(urea)와 고분자 화합물에 이르기까지 다양한 형태의 완효성 비료들과 각종 토양개량제들이 개발되어 왔다^{5, 6, 7)}.

이러한 목적으로 개발된 유기질비료는 화학비료의 대체제로서 가장 광범위하게 이용되고 있으나 유기물, 인산, 질산염 및 유기물의 집적비율이 높아짐으로 양분의 불균형을 초래하고 비료효과가 낮은 문제점을 여전히 안고 있다. 완효성 비료의 경우, 완효성은 입증되어 상품화 되어 있으나 비료성분 유출속도의 조절이 미비하거나 난용성 피복물질이 토양에 잔류하여 2차적인 환경문제들을 유발시키고 있으며, 각종 토양개량제들은 단순히 토양의 이화학성 개선의 기능만을 갖고 있어서 지속적인 양분공급능력이나 토양인자들의 활성화 기능이 미약한 실정이다.

최근에 들어 제올라이트-인산암(phosphate rock) 혼합물의 상호작용에 의한 완효성비료의 개발이 주목을 받고 있으나, 여전히 제올라이트의 양이온 교환반응에 의존하므로 비료성분의 함량이 낮은 결점을 가지고 있다^{8, 9)}. 그러므로 환경친화성, 토양개량성 및 완효성 등의 다양한 기능들을 동시에 만족하는 고부가성 농업소재의 개발은 아직까지 실현되지 못하고 있는 실정이다.

제 2 절 국내 수준

1980년대 이후 국내에서는 다공성 물질로서 탁월한 보수력 및 통기성을 갖고 있을 뿐만 아니라 큰 양이온 교환용량에 기인된 양이온성 비료성분의 보유력과 토양의 이화학성 개선능 및 환경 친화력이 높은 점토광물(clay minerals)을 활용한

고기능성 완효성비료의 개발에 관한 연구들이 박 등^{10, 11)}에 의해 꾸준히 진행되어 왔다. 그 결과 제올라이트의 비료보유력과 특정 비료성분의 완효성이 다소 개선되었으나 양이온 교환반응의 한계와 고비용에 의한 낮은 경제성을 극복하지 못하여 완효성 비료로서의 점토광물의 적용은 현재 극히 제한적으로 연구되어지고 있는 실정이다. 또한 다공성 점토광물인 제올라이트에 salt occlusion 기법으로 질산염과 비질산염을 미세공극 속에 충전하여 완효성 비료로서의 활용 가능성을 확인하였으나, 다공성 점토광물을 이용한 비료개발의 경우 점토광물에 충전되는 비료의 양이 상대적으로 낮기 때문에 실용화하기 위해서는 다량의 비료를 도입할 수 있는 새로운 기법의 개발이 요구되고 있다.

최근에 박 등¹²⁾은 마그네슘(Mg)염과 요소를 일정한 비율로 혼합하여 $100\pm^{\circ}\text{C}$ 에서 완전 용융상태의 $\text{Mg}(\text{urea})_x$ 리간드 화합물을 제조한 후 팽창성 점토광물인 몬모릴로나이트(MMT)와 hybrid 결합시키는 새로운 기술을 개발하였다. 그러나 아직까지 MMT-urea-Mg hybrid 화합물의 개념을 정립하는 단계로서 이들의 농업적 활용은 비록 Mg가 작물의 필수원소이지만 다량으로 존재할 경우, 작물의 생육저해 현상을 일으킬 수 있는 단점을 가지고 있다. 따라서 MMT-urea-Mg hybrid 화합물 중의 Mg의 양을 줄임과 동시에 토양친화성이 우수하며, 작물의 필수영양분인 동시에 무해한 Ca로 대체하는 연구가 절실히 요구된다.

본 사업에서는 국내외적으로 토양개량제와 관련된 연구가 미미한 실정에서 양이온 교환용량과 토양개선 효과가 탁월한 MMT에 hybrid 기법을 활용하여 다량의 요소를 안전하게 도입하여 고기능성 친환경비료를 개발이다. 이를 통해 환경오염 예방 및 개량, 비효의 극대화, 화학비료의 대체품 개발 등의 현재 농업이 처해 있는 당면과제를 해결함과 동시에 저부가성 점토광물의 고부가화, 자원활용의 극대화, 농작물 생산 에너지의 절약, 농업용 노임 절감 등의 범국가적인 현안들의 해결에 기여하고자 한다.

제 3장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1절 연구수행방법

1. 이론적 접근방법

가. Montmorillonite의 특성

Montmorillonite(MMT)는 팽윤성 점토광물로서 Si-사면체와 Al-팔면체의 2:1 격자형 구조로서 Si가 Al 및 Fe 등에 의해 동형치환되어 양이온치환용량이 매우 높은 특성을 가지고 있다. 또한 MMT는 층간내부가 수화되면 층간이 팽창하는 판상형 구조를 가지므로 층간에서의 이온흡착은 결정의 가장자리에서부터 시작되어 내부로 진행되며, 이 때 층간의 간격은 이온의 크기, 하전량, 배위수 및 수화특성에 의해 변화된다. 이러한 특성을 지닌 MMT는 요소(urea)를 수용할 수 있는 담체로서 매우 효과적이며, 상당한 양의 요소가 미세분자로 가공하지 않아도 MMT 층간내부에 도입할 수 있다. 특히, 도입되는 물질의 크기가 MMT 층간보다 클지라도 점토광물의 격자층이 수직 및 수평으로 이동하여 층간 이온을 도입할 수 있다. 또한 음하전을 띠는 MMT 내부표면에 요소의 가수분해에 의해 생성되는 NH_4^+ 를 흡착함으로써 질소 비료성분의 유출을 억제할 수 있다.

나. Hybrid 기술을 이용한 기능화 원리

지금까지 MMT의 층간에 기능성 물질을 도입하는 기술은 단순히 정전기적 특성에 의존하는 양이온 치환방법이 주로 활용되어 왔다. 그러나 bulk 상태에서 요소는 중성분자이므로 MMT의 내부표면에 정전기적 결합이 어려우며, 일정온도(약 130°C) 이상에서 녹으므로 상온에서 MMT의 층간에 결합시키는 것이 거의 불가능하다. 따라서 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여 먼저 요소와 염(Ca or Mg)을 킬레이트 화합물로 변화시킨 요소-금속염 착화합물을 형성하면 MMT 층간에 도입하는 것이 가능하다. 즉, 요소와 염을 일정한 온도($103\pm 2^\circ\text{C}$)에서 리간드 결합을 유

도함으로서 요소분자들 사이의 수소결합을 약화시켜 용융점을 낮출 수 있으며, 양전하를 가지는 요소-금속염 착화합물인 $[M(\text{urea})_x]^{2+}$ ($M = \text{Mg or Ca}$) 형성하게 된다¹²⁾. 이와 같이 요소가 용융점보다 낮은 온도에서 용융상태의 $[M(\text{urea})_x]^{2+}$ 화합물을 형성함으로써 열에 의한 요소의 변성을 막을 수 있으며, $[M(\text{urea})_x]^{2+}$ 화합물은 음전하를 가진 MMT의 내부표면에 쉽게 흡착될 수 있는 양이온과 같이 행동한다. 그러므로 일정한 온도에서 양이온 형태의 $[M(\text{urea})_x]^{2+}$ 화합물과 층간내부에 음하전을 띄고 있는 MMT는 정기적 결합을 함으로서 hybrid 비료를 합성할 수 있다 (그림 1).

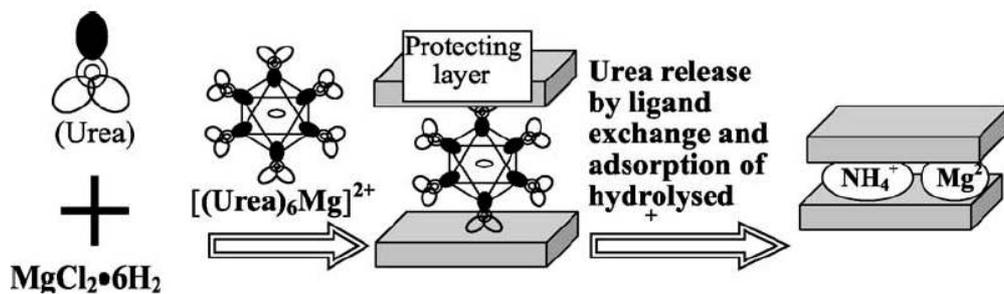


그림 1. MMT와 요소의 리간드 및 hybrid 결합 모식도

선행연구에서 hybrid 기술에 의해 조제된 MMT-Mg-urea 화합물을 토양에 처리하여 요소 처리구, MMT+요소 혼합물 처리구와 요소의 분해양상을 조사한 결과 요소 처리구와 MMT+요소 혼합물 처리구에서 24시간 이내에 시비된 요소의 약 90% 이상이 분해되었다¹⁾.

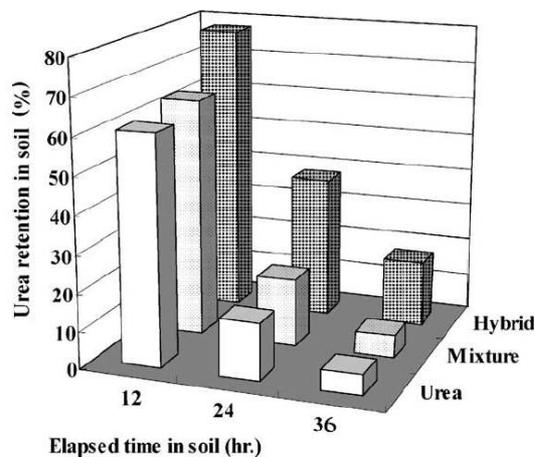


그림 2. MMT-Mg-urea 혼합물의 요소의 분해억제 능력

반면에 MMT-Mg-urea 화합물 처리구에서는 약 65% 분해되어 요소의 분해억제력이 매우 높은 것으로 나타났다(그림 2). 따라서 hybrid 기술을 이용하여 나노크기의 MMT 층간에 다량의 요소를 안전하게 도입함으로써 토양에서 질소의 분해 및 유실을 방지할 수 있는 기능성 비료로서 질소의 이용효율을 극대화 할 수 있을 뿐만 아니라 기존의 화학비료의 문제점을 극복할 수 있는 새로운 고기능성 비료로 활용될 수 있을 것이다.

제 2절 연구수행내용

1. Hybrid 비료 합성기법 확립

가. 요소-금속염 착화합물의 최적 용융 조건

요소-금속염 착화합물의 최적 용융조건을 규명하기 위하여 반응 몰비, 처리 온도 및 처리시간에 따른 용융상태를 조사하였다. 또한 MMT와 용융된 요소-금속 착화합물의 hybrid 비료 합성은 반응 무게비율, 반응온도 및 반응시간을 달리 하여 최적의 반응조건을 설정하고자 하였다. 그림 3은 hybrid 비료의 제조공정을 도식화한 것이다.

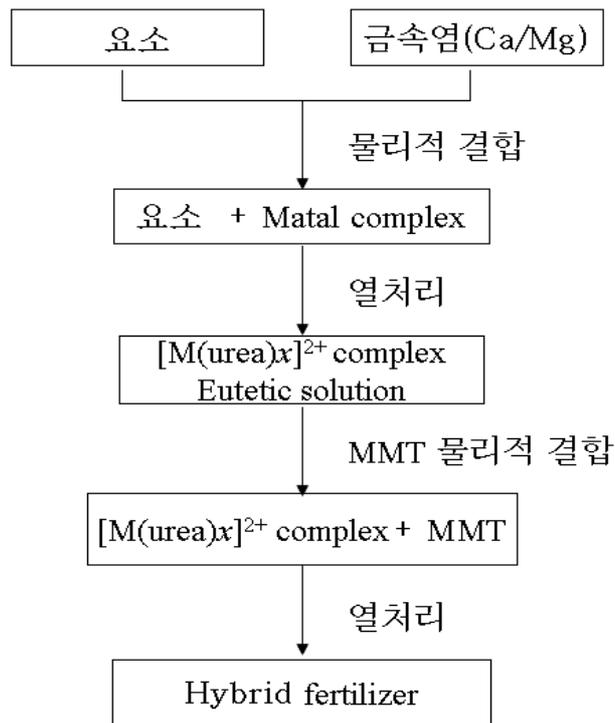


그림 3. 요소, 금속염 및 몬모릴로나이트를 활용한 hybrid 비료 제조 모식도

나. Hybrid 비료(MUMHs)의 최적 합성조건

반응시간, 반응온도, 요소-금속염 착화물과 MMT의 비율 등이 hybrid 비료 합성에 미치는 영향을 정량적으로 규명하고자 하였다. Hybrid 비료합성에 사용한

MMT는 경주에 있는 (주)동신으로부터 분양받은 것을 정제하여 사용하였다. 화학적인 조성은 표 1에서 보는 바와 같이 SiO_2 67.6, Al_2O_3 20.1, Fe_2O_3 3.6, MgO 4.4, CaO 3.8, K_2O 0.3%, Na_2O 2.2%이며, 양이온치환용량(CEC)은 $85 \text{ cmol}^+/\text{kg}$ 이었으며, 그들의 결정구조는 그림 4와¹³⁾ 같았다. 요소 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ 기본단위의 크기는 그림 5에서 보는 것과 같이 $x=y=5.661 \text{ \AA}$, $z=4.712 \text{ \AA}$ 이며, 각 단위별로 분자 2개가 하나의 기본구조를 이룬다(그림 5)¹⁴⁾.

표 1. 실험에 사용된 몬모릴로나이트의 화학조성

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	K_2O	TiO_2	CEC*
----- % -----							Cmol^+/kg
67.6	20.1	3.6	4.4	3.8	0.3	0.2	84.5

* Estimated from 1N ammonium acetate solution at pH 7.0

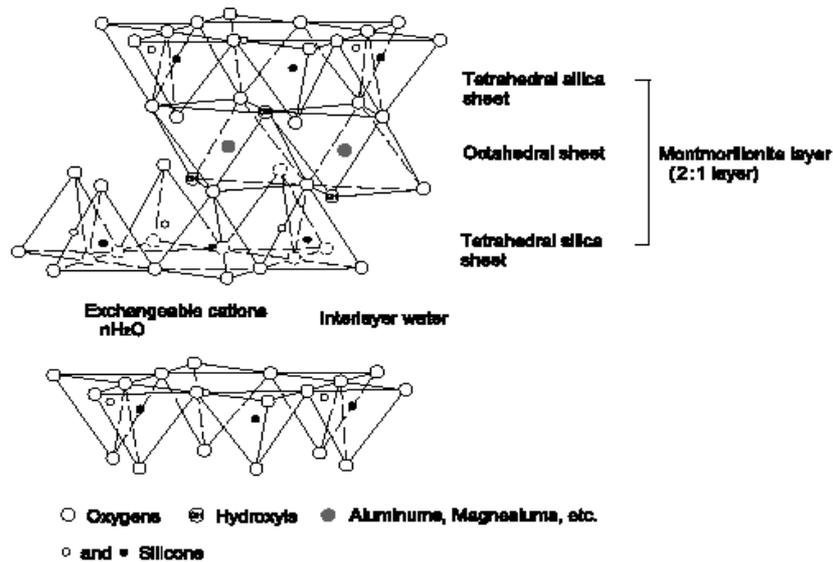


그림 4. 몬모릴로나이트의 광물학적 구조.

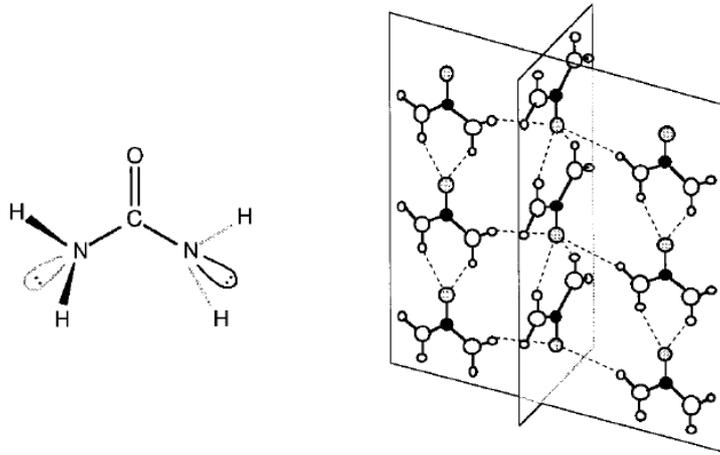


그림 5. 요소의 구조 (왼쪽: gas state, 오른쪽: crystalline state). 점선은 수소결합을 의미함.

2. Hybrid 비료의 특성

최적의 반응조건에서 합성된 hybrid 비료(MUMHs)의 조성비, 결합 형태, 분광학적 특성, 이화학적 등을 X-선 형광분석(XRF), 원소분석, 열분석, 적외선분광 분석, 전자현미경 분석 등을 이용하여 이화학적, 광물학적 특성을 조사하였다. 또한 합성된 hybrid 비료에 함유된 요소의 안정성을 조사하였다.

3. Hybrid 비료의 유출특성

가. Flow system에서 질소성분별 유출 kinetics

합성된 hybrid 비료를 조제 토양용액(6 mM $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 0.25 mM KCl) 과 증류수를 연속적으로 유입하여 질소성분(urea-N, NO_3^- -N, NH_4^+ -N)의 유출양상을 조사하였다. 유출실험에 사용된 칼럼은 높이 350 mm, 직경 27 mm로 바닥에 스테인레스 필터를 설치한 다음, 그 위에 솜으로 충전하고 5장의 filter paper를 다시 충전하여 실험에 사용된 시료의 잔사가 유실되지 않도록 하였다(사진 1). 사용된 시료의 양은 0.5 g으로 하였으며, 수기에 첫 방울을 받는 순간을 시작으로 시간별로 48 시간까지 40 ml 정도의 유출액을 모아 각각의 성분량을 분석하였다. 유출실험에 사용된 시료는 hybrid 비료와 동일한 물비의 물리적으로 혼합물(urea-CaCl₂-MgCl₂)

과 MMT의 무게비를 1:1로 하여 혼합한 시료를 각각 사용하였다. 증류수 및 조제 토양용액은 포화수분 상태로 유출실험 동안 일정한 높이를 유지시켰다.

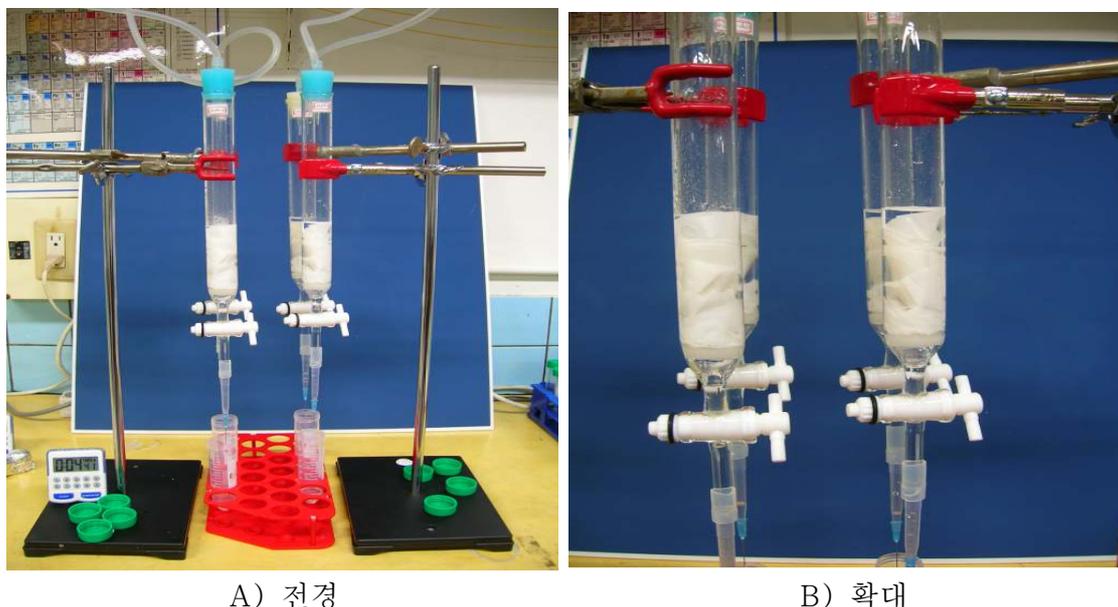
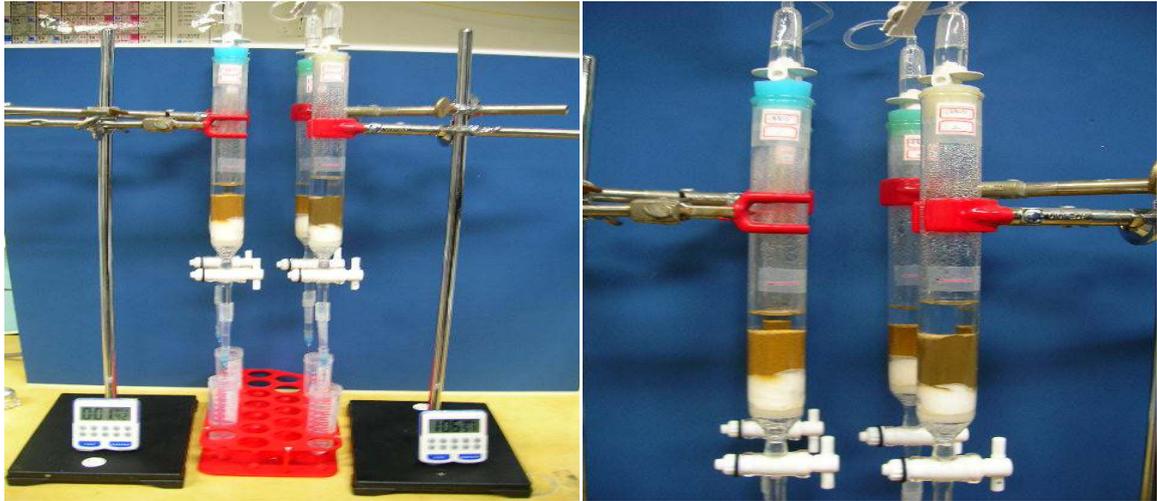


사진 1. Flow system에서 질소성분별 유출 kinetics를 조사하기 위한 장치

나. 토양 중 질소성분별 유출 kinetics

토양의 이화학적 특성에 따른 질소성분의 유출 특성을 조사하기 위하여 사진 2와 같은 장치를 사용하였다. 최적의 합성조건에서 제조된 hybrid 비료와 물리적으로 혼합된 비료의 양은 케일 재배시 시비하는 질소량(10kg/10a)을 기준으로 하여 토양 20g 중 시료 0.086 g을 혼합하였다. 토성에 따른 질소성분의 유출특성은 pH 5.5 부근의 식양토와 사양토를 사용하였으며, pH 5.5와 7.8의 사양토를 이용하여 토양 pH에 따른 질소성분의 유출 특성을 조사하였다. 유출실험은 증류수를 연속적으로 유입하여 각 질소성분(urea-N, NH_4^+ -N, NO_3^- -N)의 유출양상을 조사하였다. 사용된 칼럼은 높이 350 mm, 직경 27 mm로 바닥에 스테인레스 필터를 설치하고, 그 위에 솜과 2장의 filter paper를 충전한 후 토양과 비료를 충분히 섞은 시료를 넣고 칼럼을 가볍게 두드려 가비중이 1.2 g/cm³ 정도 되게 한 다음 증류수를 흘려 포화수분 상태를 유지하였다. 수기에 첫 방울이 떨어질 때부터 시간별로 96 시간까지 40 ml 정도의 유출액을 모아 각각의 성분량을 분석하였으며, 유출실험 기간 동안 일정한 높이의 포화수분 상태를 유지시켰다.



A) 전경

B) 확대

사진 2. Flow system에서 토양의 질소성분별 유출 kinetics 조사장치.

4. Hybrid 비료가 토양 이화학성에 미치는 영향

Hybrid 비료 중의 MMT 및 Ca 성분에 의한 토양 pH, 경도, 입단, 보수력 등의 물리성에 미치는 영향과 질소비료 용출에 의한 EC, 전질소 등의 화학성에 미치는 영향을 토양특성에 따라 조사하였다.

Hybrid 비료를 토양 중에 처리했을 때 질소비료의 용출에 따른 유출 용액의 pH, 전기전도도(EC), Ca 및 Mg 이온 농도의 변화는 칼럼실험(사진 2 참조)을 통하여 조사하였으며, Ca 및 Mg 이온은 원자흡광광도계(AAs)를 이용하여 분석하였다. 또한 경도, 입단 및 보수력은 케일 재배시 연간 사용되는 질소의 양(9.6kg/10a)을 기준¹⁵⁾으로 하여 hybrid 비료의 양을 계산한 다음 10년간 연용하였을 때를 가정하여 식양토 40 g 당 1.7 g, 사양토 30 g 당 1.3 g을 토양과 각각 혼합하였다. 시료는 포화수분 상태를 유지하기 위하여 증류수를 지속적으로 유출하였으며(사진 3), 30일 후에 시료를 건조하여 경도, 입단 및 보수력을 측정하였다.



사진 3. Hybrid비료 첨가시 토양 물리성 변화 조사장치.

5. Hybrid 비료의 토양 중 행동

합성된 Hybrid 비료의 주요 점토광물 성분인 MMT의 토양 중 행동 특성을 조사하기 위한 칼럼장치(사진 4.)는 PVC 칼럼을 이용하였으며, 칼럼 바닥에 스테인레스 frit을 설치하고 그 위에 filter paper를 충전한 후 hybrid 비료 잔사가 유실되지 않도록 하였다. 토양 50 g을 PVC 칼럼에 충전하여 가볍게 두드려 가비중이 약 1.3 g/cm^3 정도 되게 한 다음 MMT 3.2 g(10년간 사용했을 때 가정), 6.4 g(20년 사용을 가정)을 넣은 후 증류수를 흘려 포화상태의 수분이동 조건을 형성하였다.

토양 중 hybrid 비료를 시비하였을 때 토양의 요소 분해 양상을 규명하기 위하여 항온배양 pot시험을 병행하였다. 토양에 시용한 hybrid 비료의 토양화학성 변화를 알아보기 위한 시험에 사용된 토양은 표 2와 같았다.

처리구는 hybrid 비료, 물리적으로 혼합한 비료 및 요소 처리구로 각 처리구는 질소량으로 $0.736 \text{ g N kg}^{-1}$ 에 해당하는 비료를 토양 충분히 혼합하였다. 사용된 pot의 토양수분포텐셜이 -33 kPa 이 되도록 유지하면서 30°C 에 각각 항온배양 후 24, 48, 72 및 144시간 후에 채취하여 NH_4^+-N , NO_3^--N 및 urea-N를 각각 분석하였다.

표 2. 항온 배양실험에 사용된 토양의 이화학적 특성

pH	NH ₄ ⁺ -N		NO ₃ ⁻ -N		Total N	Sand	Silt	Clay	Soil Texture	Ca	Mg
	mg	kg ⁻¹	mg	kg ⁻¹	g	kg ⁻¹	%	%		%	cmol/kg
5.5	23.1		202.4		1.7	47	42	11	Clay Loam	26.2	34.0



사진 4. Hybrid 비료 첨가 시 토양 중 MMT의 이동양상 조사장치.

6. Hybrid 비료의 작물에 대한 기능성 연구

가. 작물선별

Hybrid 비료(MUMHs)는 기존의 요소 비료가 가지는 속효성은 물론 안전하게 MMT 내부에 다량의 요소를 도입함으로써 토양에서 질소의 분해 및 유실을 방지할 수 있다. 특히, 시설재배지와 같이 밀폐된 공간에서 재배되는 작물에서 발생할 수 있는 가스 피해를 줄일 수 있는 장점 등을 고려하여 시설재배 작물로서 상추와 케일의 pot 시험을 병행하여 hybrid 비료의 작물에 대한 실질적 효과를 검토하였다.

상추(*Lactuca sativa* L.)는 청치마품종이었으며, 육묘용 상토에 파종하여 온실에서 20일 정도 육묘한 후 균일하게 자란 모종을 pot 시험에 사용하였다. 기비로는 농촌진흥청 작물별 시비처방기준 시설재배 상추를 참고로 질소 5.1kg/10a, 인산 4.9kg/10a, 칼리 4.3kg/10a에 준하는 요소와 KH_2PO_4 를 사용하였다. 추비로 Hybrid 처리와 Urea 처리구에 5.1kg N/10a에 해당하는 hybrid 비료와 요소를 처리하였으며, Hybrid 1/2 및 Hybrid 2/3은 Hybrid처리구의 1/2과 2/3에 해당하는 양을 처리하였다. 시험구 처리는 무처리구, 요소, Hybrid 1/2, Hybrid 2/3, Hybrid 전량의 5처리구로 5반복으로 시험을 수행하였다.

케일(Kale)은 아시아종묘의 포르투갈(Portugal, *Brassica oleracea* var. *alboglabra bailey*) 품종을 40일 동안 육묘한 후 생육이 균일한 모종을 pot 시험에 사용하였다. 기비로는 pot당 요소 0.37 g, KH_2PO_4 를 0.63 g을 사용하여 질소 5.2kg/10a, 인산 9.8kg/10a, 가리 6.6kg/10a 정도의 시비량이 되도록 하였으며, 추비로 hybrid 비료와 urea 처리구에 0.336g N/kg에 해당하는 시료를 처리하였다. 시험구 처리는 무처리, hybrid 비료 처리, Urea 처리 등 3처리구에 대하여 완전임의배치 5반복으로 시험을 수행하였다(사진 4).



A) 기비 후 1일차

B) 기비 후 16일차

사진 4. 온실에서 케일 pot 재배실험 전경.

나. 비료성분 유효도 평가

Hybrid 비료에 함유된 질소성분의 토양 및 식물체 중의 행동 및 수지평가를 위하여 N^{15} -urea가 함유된 hybrid 비료를 합성하여 앞서 언급된 작물선별 재배 시험과 동일한 조건으로 케일의 pot 시험에 적용하였다. 케일 재배는 과채류 육묘를 위해 전열온상이 설치된 단동형 육묘 하우스에서 실시하였다. Pot의 지온변화를 측정하기 위해 온도기록장치(HOBO, USA)를 토양 10 cm 깊이에 매설하였으며, 하우스 내의 기상환경변화를 조사하기 위해 온습도기록장치(TR-72, TandD, Japan)를 케일과 동일한 위치에 설치하였으며 토양수분 변화는 FDR 방식의 수분측정장치를 이용하여 조사하였다.

케일을 pot에 이식한 후 3, 6 및 10일 간격으로 케일의 지상부를 채취하였으며, 30일째에는 케일의 지상부와 지하부인 뿌리부분을 수확하여 분쇄하여 원소분석기에 연결된 안정성 동위원소비 질량분석기를 이용하여 총질소 함량과 ^{15}N atom %를 측정하였고 처리한 ^{15}N -urea로부터 유리한 질소의 양 (NDFU)를 동위원소법을 이용하여 구하였다. NDFU는 다음과 같이 계산하였다¹⁶⁾:

$$NDFU = T \times (AS/AF)$$

여기서, T는 요소를 처리한 시료에서 질소의 총량, AS는 요소를 처리한 시료에서 atom % excess ^{15}N , AF는 처리한 요소의 atom % excess ^{15}N 을 각각 나타낸다.

7. Hybrid 비료의 작물생육효과

Hybrid 비료의 케일에 대한 생육효과를 평가하기 위한 포장시험을 폭 6 m, 길이 21 m 크기의 대구시 북구 동호동 소재의 경북농업기술원의 동일한 포장 내의 농가형 비닐하우스 내에서 2년에 걸쳐 수행하였다. 처리내용은 무처리구, Hybrid-100 처리구, Hybrid-70 처리구, Urea 처리구, 물리적으로 혼합한 처리구 등 5처리구로서 처리구당 면적은 4.8 m²로 하여 난괴법 3반복으로 배치하였다(사진 5 참조).

케일(Kale)은 아시아종묘의 포르투갈(Portugal, *Brassica oleracea* var. alboglabra bailey) 품종을 40일 동안 육묘한 후 생육이 균일한 모종을 재식거리 40×50 cm의 간격으로 구당 24주를 포장에 정식하였다. 케일 재배시 구당 2열로 점점호수(Netafim사, 점적기 간격 15 cm)를 설치하고 토양수분장력계(Soil moisture 사)를 토양깊이 15 cm까지 매설한 후 -25 kPa의 장력일 때를 관수개시점으로 하여 -10 kPa가 될 때까지 관수하였다. 하우스 내 기온이 30℃ 이상일 경우 측창을 개폐하여 온도를 조절하였다.

한편 포장시험 재배지 토양의 이화학성은 표 3과 같이 우리나라의 일반적인 밭토양의 특성을 나타내었다.

표 3. 포장시험에 사용된 토양의 이화학적 특성

pH (1:5)	Organic matter (%)	P ₂ O ₅ (mg/kg)	Ex.-cations (cmol+/kg)			EC (ds/n (g/kg))	T-N (g/kg)	NO ₃ ⁻ (ppm)	Texture (wt %)		
			K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺				Clay	Silt	Sand
5.8	1.9	177	0.28	3.31	1.49	0.21	1.4	11.25	34	32	34

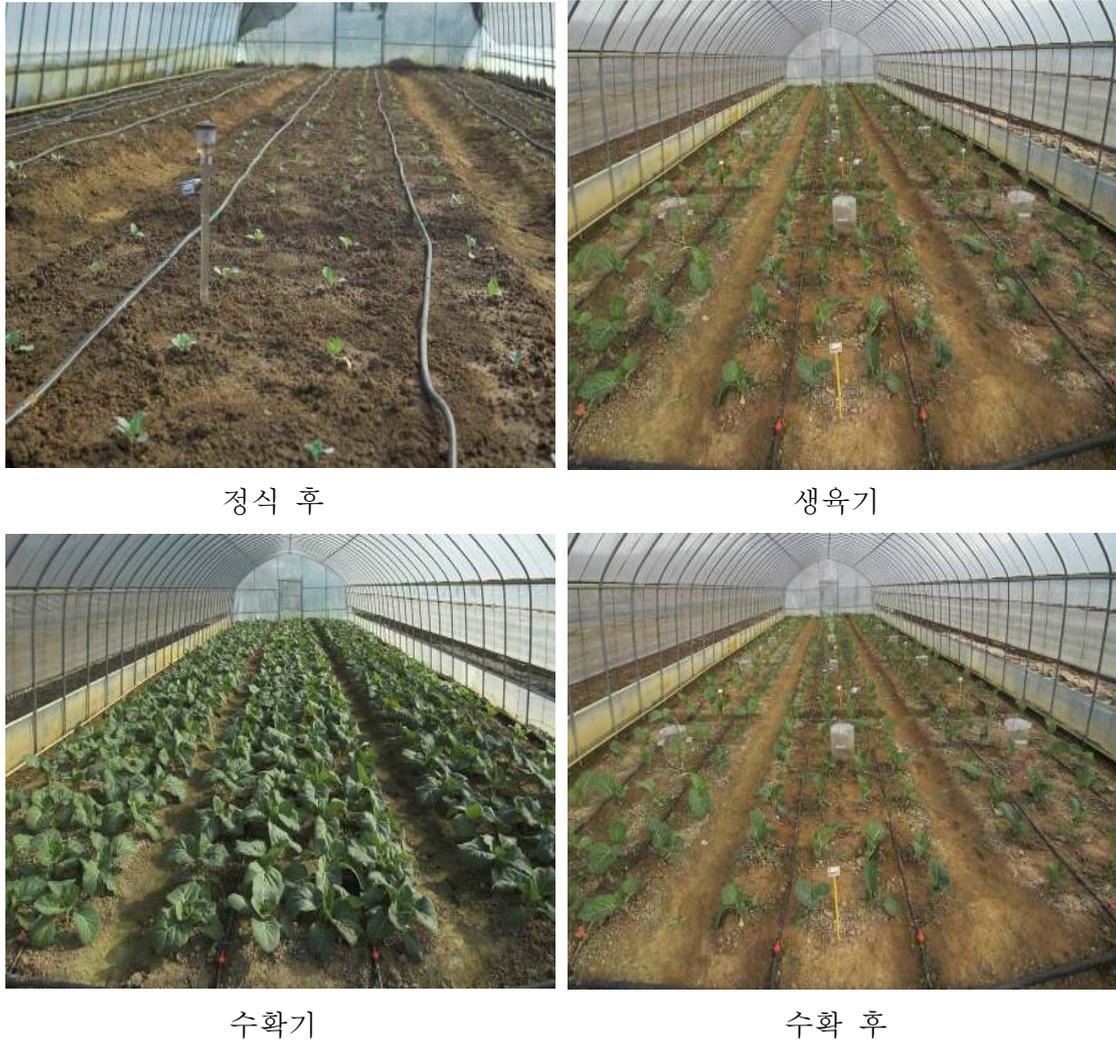


사진 5. 케일의 포장시험 전경

표 3. 포장시험에 쓰인 비료의 성분함량 및 시비량

처리내용	비료성분 함량(%)	시비량
Control	—	—
Urea	N 46%	*20.9 kg/10a
물리적 혼합	N 19.0%, Ca 3.5%, Mg 2.5%	48.6 kg/10a
Hybrid-70	N 19.0%, Ca 3.5%, Mg 2.5%	34.0 kg/10a
Hybrid-100	N 19.0%, Ca 3.5%, Mg 2.5%	48.6 kg/10a

* 케일 질소 웃거름 시비량 9.6kg/10a 기준 (농촌진흥청 표준시비량, 1999)

처리구의 비료사용량은 농촌진흥청 표준시비량을 적용하여 기비로 질소, 인산, 가리를 각각 10a에 5.2, 9.8, 2.1 kg을 기비로 사용하였다. 추비로는 질소 함량으로 10a에 9.6 kg에 해당되는 양을 각각 처리별로 환산한 양을 처리하였으며, 가리는 4.0 kg을 추비로 사용 하였다(표 3). 케일의 수확은 잎의 크기가 어른 손바닥 이상으로 만개한 잎을 수확한 후 즉시 바람의 흐름이 차단된 곳에서 전자저울을 이용하여 평량하여 수확량을 구하였다.

8. 대량생산 체계 구축을 위한 pilot 제작

최적의 조건에서 개발된 hybrid 비료의 현장적용을 위한 대량생산 체계 구축을 위한 전 단계로 일정용량의 hybrid 비료를 생산할 수 있는 pilot 제작을 수행하였다. 먼저 1회 생산량이 10 kg 정도가 되는 용량의 pilot를 제작 전문가 상의를 거쳐 설계 과정을 수행했으며, 이때 pilot는 100℃ 이상의 열처리와 다양한 염의 사용에 따른 열적 안전성, 내구성 및 기능성을 검비할 수 있도록 추진하였다.

또한 pilot를 제작시 여러 가지 부속장치들을 보강, 교체함으로써 작업자의 안전성 및 신속한 대량생산을 위한 방법들을 강구하였으며, 실제 포장에서 효율적인 사용 및 작업자의 편리성과 기호도를 감안하여 다양한 입자 크기의 hybrid 비료를 생산하였다.

Hybrid 비료의 대량생산을 위한 pilot 비료의 제조는 hybrid 비료 제조 모식도(그림 3 참조)와 같은 방법으로 수행하였다. 이에 사용된 MMT는 (주)동신으로부터 분양받았으며, 요소(N 함량, 46%), $MgCl_2$ (46%) 및 $CaCl_2$ (74%)는 공업용 재료를 구입하여 사용하였다. 또한 pilot로부터 제조된 hybrid 비료의 광물학적, 이화학적 특성, 공업용 비료 사용에 따른 유해물 존재 여부, NH_3 휘산, 수분흡착량 등의 특성을 조사하였다.

9. Hybrid 비료의 적용법 확립

요소의 비료효율의 증가 중 가장 중요한 부분의 하나가 공기 중으로 휘산되는 NO_x 와 NH_3 의 양을 줄여주는 것이다. 또한 이들 물질 중 NO_x 는 지구 온난화와 밀접한 관계를 가진 물질로 특히 N_2O 는 지구온난화에 미치는 잠재적 영향은 이산

화탄소(CO₂)에 비해 무려 296배나 이르고 있다¹⁷⁾. 따라서 비료로 사용된 요소의 N₂O로의 대기 중 발산을 줄이는 것은 질소효율 증진은 물론 지구 온난화 감소에 중요한 농업의 역할이 될 수 있다.

한편 암모니아는 비닐하우스와 같은 대기의 흐름이 원활하지 못하고 수분과 온도도 높은 장소에서 발생, 축적될 경우 작물의 고사 및 시용비료의 유실¹⁸⁾ 같은 경제적 손실을 유발한다. 따라서 작물 생장 초기에 비료로 사용된 요소의 급격한 NH₃의 발생량을 줄이는 것은 온실 혹은 비닐하우스와 같은 조건에서 작물 생산에 큰 기여를 할 수 있을 것으로 판단되었다.

따라서 기 개발된 hybrid 비료의 NO_x 발생량 조사와 생육초기 NH₃의 발생량을 줄여주는 기능성 부가를 통해 다양한 작물과 환경조건에 적용될 수 있는 기초를 마련하였으며, hybrid 시비량에 따른 생육효과 검증을 통해 최적의 시비 적용방법을 찾고자 하였다.

가. Hybrid 비료의 N₂O 발산 저감 효과

케일(Kale)은 아시아종묘의 포르투갈(Portugal, *Brassica oleracea* var. alboglabra bailey) 품종을 원예용상토에 과중한 후 온실에서 40일 동안 육묘하고 생육이 균일한 모종을 pot시험에 사용하였다. 케일채배를 위해 내경 18 cm, 높이 20 cm의 PVC 포트에 토양 4 kg을 가비중 1.25 g/cm³ 정도 되게 충진한 후 질소 5.2kg/10a, 인산 9.8kg/10a, 가리 6.6kg/10a 정도의 시비량이 되도록 하였으며, urea 0.45g, KH₂PO₄ 0.63g을 토양표면에 사용하였으며 추비는 0.386 g에 해당하는 질소량인 hybrid구는 N¹⁵이 포함된 hybrid 비료를 1.07 g, Urea 처리구는 urea N¹⁵(ISOTECTM)을 0.84 g, 물리적으로 혼합한 처리구는 urea N¹⁵(ISOTECTM) 0.84 g과 MMT를 1.07 g 혼합하여 사용하였다.

시험구 처리는 무처리, Urea, 물리적으로 혼합한 처리(urea, 금속염, 몬모릴로나이트 물리적 혼합), hybrid-70(hybrid 전량의 30% 감량), hybrid-100 등 5처리구에 대하여 완전임의배치 5반복의 시험구로 배치하여 시험을 수행하였다(사진 6). 케일의 수확은 잎의 크기가 어른 손바닥 이상으로 만개한 잎을 수확한 후 즉시 바람의 흐름이 차단된 곳에서 전자저울을 이용하여 평량하여 수확량을 구하였다.

N₂O gas는 Lei Meng 등¹⁹⁾이 사용한 close-chamber method를 변형하여 측

정하였다. 가스포집을 위한 PVC 챔버는 사진 6과 같이 내경 18 cm, 높이 20 cm의 PVC를 사용하였으며, pot와 챔버 사이에는 고무판을 부착하고 실리콘오일을 발라 가스의 누출을 방지하였다. 그리고 챔버 상단에는 가스채집을 위해 삼방향 밸브를 부착하였다. 가스시료는 추비 시용 후 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 11, 14, 17, 21, 24 및 30일에 채취하였으며, 일변화에 따른 영향을 최소화하기 위하여 오전 9시에서 11시 사이에 시료채취를 완료하였다. 가스포집상자를 밀봉 후 30분, 1시간 후에 50 ml 시료를 채취하였으며, 지온과 기온은 온도기록계(TR-71S, T&D)를 이용하여 측정하였다.



사진 6. N₂O 측정 시험을 위한 포토 재배 전경.

N₂O 분석은 시료 중 존재하는 수분과 산소를 제거하기 위하여 시료도입부에 10 port valve, 6 port valve 및 4 port valve를 장착한 가스크로마토그래피(Gas chromatography, Varian CP-3800)를 이용하여 분석하였다. N₂O 배출량은 단위시간 내에 단위면적당 배출하는 양으로 나타내었으며, 가스 포집챔버 내의 N₂O 농도의 변화, 기온변화, 시료채취 시간, 유효높이 등을 기준으로 하여 아래의 식에 따라 배출량(Flux, mg/m²/h)을 계산하였다.

$$\text{Flux} = \rho \times V / A \times \Delta C / \Delta t \times 273 / T \text{ or } \rho \times h \times \Delta C / \Delta t \times 273 / T$$

ρ : coefficient($\rho_{\text{N}_2\text{O}}=1.25$), A : chamber area(m²), V : chamber volume (m³)
 h : chamber height(m), $\Delta C / \Delta t$: N₂O concentration per hour
 T : chamber air temperature (T=273K)

표 4. N₂O 분석을 위한 Gas chromatography 상태

Instrument	Gas chromatography (Varian, CP-3800)	
Detector	Electron capture detector	
Column	Porpak Q(1/8"×1m, 80~100 mesh)	
	Porpak Q(1/8"×2m, 80~100 mesh)	
Carrier gas	N ²	
Flow rate	40ml/min	
Temperature	Oven	60°C
	Injector	150°C
	Detector	300°C

나. 기능성이 부가된 hybrid 비료 개발

질소질 비료의 효율성 증대를 위한 가장 좋은 방법 중의 하나가 시용한 비료에서 작물이 이용하지 못하고 환경 중으로 손실되는 50 % 이상¹⁾의 질소 양을 줄여 주는 것이다. 이러한 손실은 탈질작용, NO₃⁻의 유실, NH₃의 휘산, 미생물의 이용 등이 있으며, NH₃의 휘산은 온실 혹은 비닐하우스와 같이 수분함량과 온도가 높은 조건에서 질소질 비료의 유실은 물론 작물의 고사와 같은 직접적 피해를 줄 수 있으므로 이들의 양을 줄이는 것은 hybrid 비료의 적용확대를 위하여 매우 중요한 요소이다. 토양에서 질소질 비료의 NH₃ 휘산은 토양의 pH와 온도와 밀접한 관계를 맺고 있다³⁾(그림 6). 특히 pH가 높을 경우 휘산되는 양이 급격히 증가하므로 합성된 hybrid 비료가 토양과 접촉시 pH를 낮추어 주는 기능성 부여를 통해 비료효율성을 확대하기 위한 연구를 수행하였다.

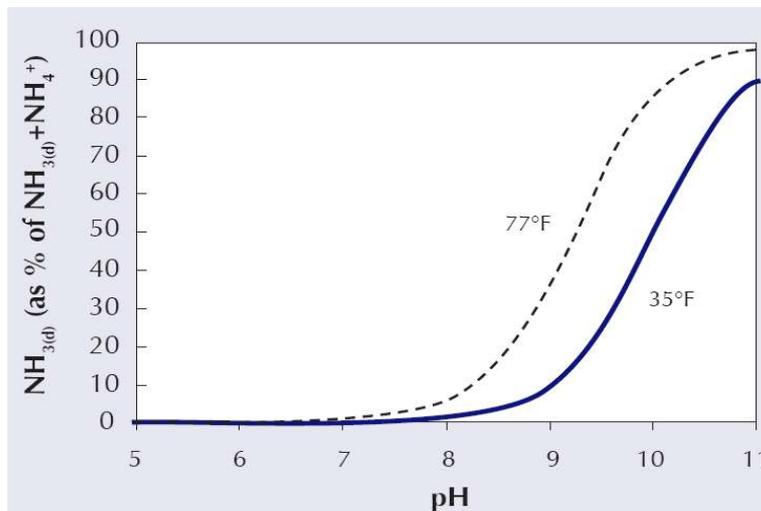


그림 6. NH₃ 농축에 대한 온도와 pH의 효과.

Hybrid 비료의 pH를 낮추고 기능성을 향상시키기 위한 방법으로 유기산을 함유된 유기산-Hybrid 비료를 제조하였다. 한편 유기산은 카르복시기(-COOH) 또는 설펜기(-SO₃H)를 가지며, 산성을 띠는 유기화합물로서 토양 중 각종 미네랄의 흡수 촉진, 불용성 인산염을 가용화하여 인산흡수 증진, 토양환경 개선, 유실되기 쉬운 비료성분의 용탈 방지, 뿌리활착 촉진, 가스발생 경감, 병원균 생육억제, 내병성 강화, 냉해와 생리장해 예방 등의 농업적 기능이 우수한 것으로 알려져 있다²⁰⁾.

(1) 유기산-Hybrid 비료 제조

그림 7은 유기산-Hybrid 비료의 제조과정이다. 기존의 hybrid 비료의 제조과정 중에 첫 번째 단계인 요소와 금속염의 물리적 혼합시 hybrid 중량 대비 0.1~4%의 유기산을 첨가하였다. 이 후의 제조과정은 기존의 hybrid의 공정과 동일하였다.

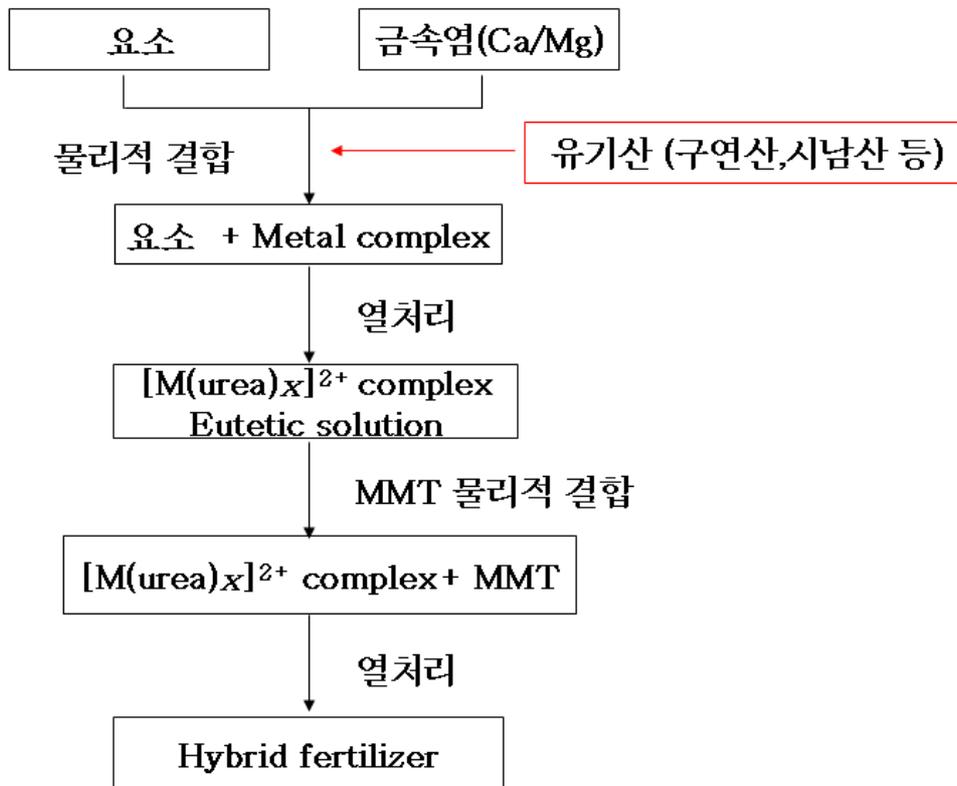


그림 7. 유기산을 함유한 hybrid 합성 과정

(2) NH₃ 휘산 절감 효과

들깨를 이용하여 유기산-Hybrid 비료의 작물 재배 중 NH₃ 휘산 절감 효과를 조사하였다.

들깨는 사카타 코리아(주) 만추잎들깨(*Perilla frutescens* var. *japonica*) 품종을 원예용 상토에 파종한 후 온실에서 25일 동안 육묘하고 생육이 균일한 모종을 pot 시험에 사용하였다. 토양 300 g에 요소(urea) 양으로 2,000 mg/kg에 해당되는 양을 Urea 처리구, 물리적 혼합 처리구(MMT-mix), Hybrid 처리구, 구연산-Hybrid 처리구(Cit-hybrid)로 나누어 각각 top dressing 한 다음, 간이 온실조건을 형성하여 NH₃에 의한 피해 양상을 조사하였다(사진 7). 실험기간 중 온도는 20~35℃ 이었으며, 상대습도는 70~90% 이었다.

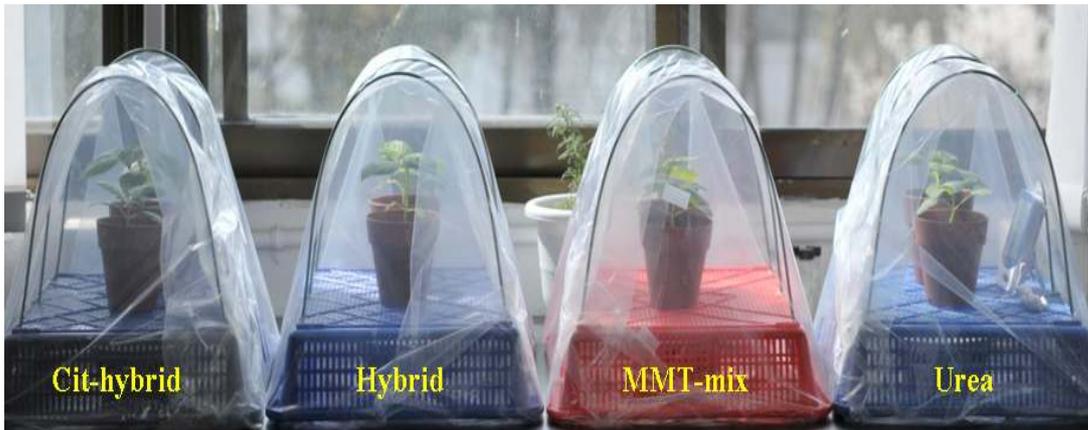


사진 7. 비료 처리별 NH₃ 가스 휘산 실험.

제 3 절 연구수행결과

1. Hybrid 비료 합성기법 확립

가. 요소-금속 착화합물 [$\{M(\text{urea})_x\}^{2+}$ complex]의 최적 용융 조건

(1) 염 종류에 따른 요소-금속 착화합물의 몰 농도

(가) 마그네슘(Mg) 염들의 요소-금속 착화합물

팽윤성 점토광물인 MMT 층간에 착화합물을 도입하기 위해서는 요소-금속 염 혼합물이 완전히 용융되어 착화합물이 형성되어야만 요소(urea)의 분해 혹은 변성 없이 MMT와 hybridization이 가능하다. 요소와 킬레이트 화합물 형성을 위한 금속화합물 중 마그네슘을 포함하는 금속염으로 MgCl_2 , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 등을 사용하여 $105 \pm 2^\circ\text{C}$ 에서 용융액(Eutectic solution) 형성 여부를 조사하였다. 그 결과 용융된 염은 위의 온도 조건에서 무색투명하게 된 반면 용융이 되지 않는 것은 침전되거나 잘 녹지 않는 것이 외관상으로 확연히 구분되었다(사진 8). 따라서 완전한 용융 가능한 염은 표 5와 같이 MgCl_2 에서는 요소의 몰비가 9 이상일 경우, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 에서는 요소의 몰비가 6일 때였다. 이와 같은 몰비의 차이는 금속염에 결합된 물 분자에 기인한 것으로 판단되며, 본 연구에서는 물 분자의 도입을 최소화하고 더 많은 요소를 도입하고자 MgCl_2 를 사용하였다.

표 5. Eutectic 용액을 형성을 위한 마그네슘염과 요소의 최적 몰 비율

Molar ratios of Reactants		Reaction time	A property of matter
MgCl_2	6urea	1 hr	No melting
MgCl_2	8urea	1 hr	No melting
MgCl_2	9urea	1 hr	Melting
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6urea	20 min	Melting
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6urea	20 min	Melting

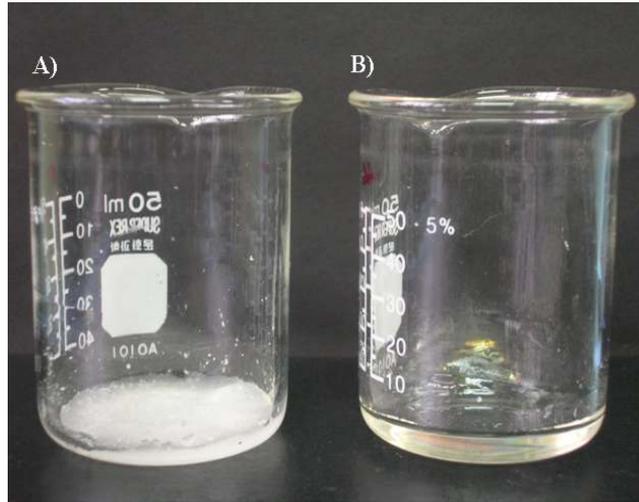


사진 8. 마그네슘염과 요소의 몰 비율에 따른 용융상태 : A) $MgCl_2-6urea$, B) $MgCl_2-9Urea$.

금속염과 요소의 몰비를 1:9로 조절된 요소-금속염 착화합물의 결합 형태를 조사하기 위하여 적외선 분광분석(FT-IR)한 결과는 그림 8과 같았다. 요소는 3352 , 3352 cm^{-1} (NH_2 의 대칭과 비대칭 신축진동에서 기인), 1683 cm^{-1} (CO 신축진동 기인), 1633 , 16061 cm^{-1} (NH_2 의 plane bending 기인), 1467 cm^{-1} (NCN 비대칭 신축진동에서 기인), 1050 , 1155 cm^{-1} (NH_2 의 rocking 기인) 789 cm^{-1} (CONN twisting에서 기인), 723 cm^{-1} (NH_2 의 wagging에서 기인)에서 흡수 band를 나타내었으며, 이와 같은 결과는 다른 연구자들^{14,21)}에 의해 밝혀진 것과 유사한 전형적인 요소의 흡수 band이다.

반면에 $MgCl_2$ 와 요소 몰비를 1:9로 조절된 요소-금속염 착화합물은 유사한 형태의 흡수 band를 나타내었지만, 몇몇의 흡수 band의 이동(shift)이 명확하게 관찰되었다. 이러한 결과는 요소와 금속염이 리간드 결합을 형성함으로써 나타나는 현상으로 CO로부터 기인된 789 cm^{-1} 와 1683 cm^{-1} 흡수 band가 각각 785 및 1674 cm^{-1} 으로 그 진동수가 감소하였다. 이에 반해 CN에서 기인된 1468 cm^{-1} 의 흡수 band는 진동수가 늘어나는 현상을 나타내었으며, 이와 같은 현상은 다른 연구자들의 요소-금속염 복합체의 결과와 일치하였다^{22,23)}. NH_2 로부터 기인된 흡수 band의 경우 대부분이 줄어들거나 사라지는 경향을 나타내었다. 즉, 요소-금속염 착화합물 형성에 의해 CN 결합이 강해지고, NH의 결합이 약해지므로 1050 와 1155 cm^{-1} 흡수 band 진동수가 늘어나는 방향으로 이동하면서 그 강도가 줄어들었다. 이는 일부

의 NH_2 의 H^+ 가 MgCl_2 의 Cl^- 과의 결합에 기인할 뿐만 아니라 1몰의 Mg 이 최대로 가질 수 있는 6몰 요소 이외의 금속과 착화합물을 형성하지 않은 요소의 NH_2 의 H 와 NH_2CONH_2 의 O 의 수소결합으로 인해 NH 의 결합력이 약해짐에 따라 나타나는 현상으로 판단되었다. 요소-금속염 착화합물의 형성에 의해 나타나는 1448와 1697 cm^{-1} 의 새로운 흡수 band는 각각 과잉의 요소에 의한 수소결합과 MgCl_2 로부터 기인된 것으로 판단되었다. M.S. Miao 등²⁴⁾에 따르면 요소는 압력이 높아짐에 따라 CO 의 결합길이는 커지고 CN 의 결합길이는 작아진다고 보고하였는데, 이와 잘 일치하였다. 이러한 결과는 본 연구에서 금속화합물과 요소의 용융반응이 안정하게 진행되었음을 의미한다.

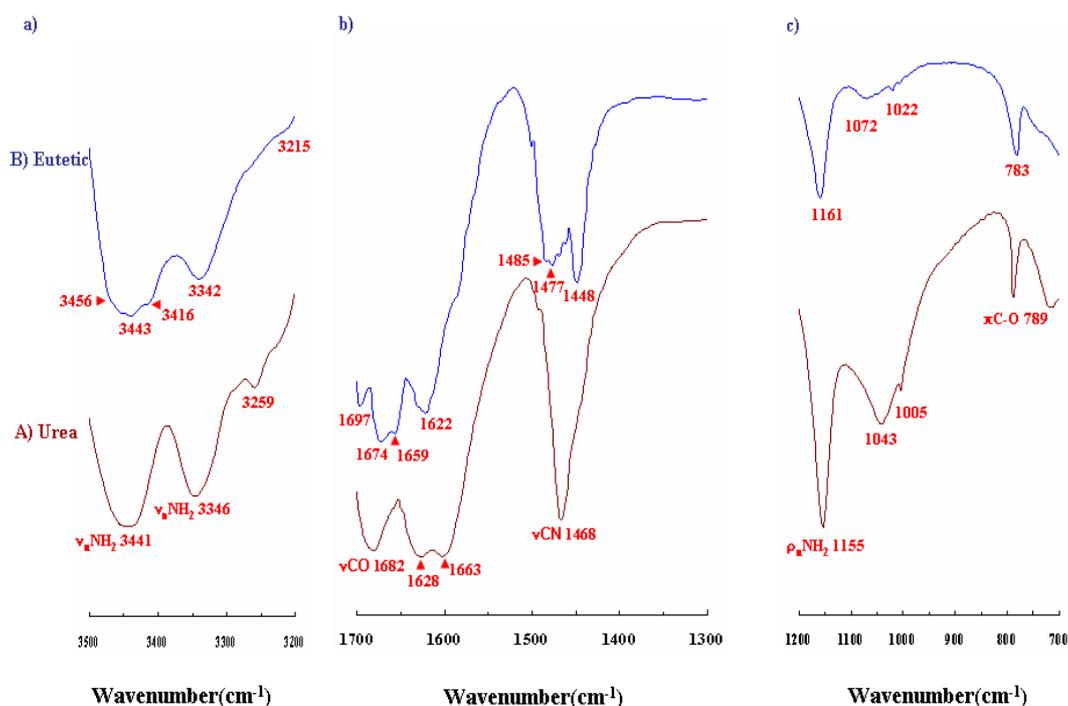


그림 7. Mg-urea 착화합물의 주요 영역별 적외선 분광분석. A) 요소, B) Mg-urea 착화합물(요소: MgCl_2 =9:1).

(나) 칼슘(Ca)염들의 요소-금속 착화합물

요소와 킬레이트 화합물 형성을 위한 칼슘 금속의 공급원으로 CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하여 조사한 결과, CaCl_2 와 요소는 1:9 이상의 비율에서 맑은 용융액을 형성하였다. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 는 요소의 몰 비가 8 이상일 때 투명하게

용융되었다(표 6). 그러나 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 는 $103 \pm 2^\circ\text{C}$ 에서 40분의 시간이 경과 되었을 때, 중합체를 형성하듯 하얀 양금이 생기는 부가반응이 일어났다. 이에 대한 해결책으로 80°C , 90°C 등의 온도조절을 통한 용융상태를 유지하고자 하였으나 여전히 중합체에 의한 완전한 용융상태는 형성되지 않았다. 금속염에 함유된 NO_3 가 용융반응에 미치는 영향을 조사하기 위하여 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 6 \text{ urea}$ 를 5시간 이상 반응시켰으나 중합체가 형성되지 않았으며, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 와는 다른 양상을 나타내었다.

표 6. 칼슘염과 요소 용융액의 최적 몰비율.

Molar ratio of Reactants		Reaction time	A property of matter
CaCl_2	8urea	1 hr	No melting
CaCl_2^*	9urea	1 hr	melting
CaCl_2	10urea	1 hr	melting
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	4urea	20 min	No melting
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	7urea	20 min	partially precipitation
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	8urea	20 min	Clear melting

* CaCl_2 용융은 110°C 에서 수행한 결과임.

(다) 마그네슘(Mg)과 칼슘(Ca) 혼합염들의 요소-금속염 착화합물

비료성분의 공급원 다양화뿐만 아니라 다량의 Mg에 의한 작물의 생육장해 현상을 방지하기 위한 방안으로 Mg와 Ca가 동시에 포함된 요소-금속 착화합물 형성을 시도하였다(표 7).

요소-금속염 착화합물의 몰비는 MgCl_2 와 CaCl_2 와 동일하게 요소와 염의 비율을 9 : 1로 조절하여 MgCl_2 와 CaCl_2 의 반응 몰비를 각각 변화시켰다. Mg와 Ca가 동시에 포함된 요소-금속 착화합물은 MgCl_2 의 반응조건과 같이 $103 \pm 2^\circ\text{C}$ 에서 1시간 정도 반응시켰을 때 용융상태에 도달하였다.

표 7. 복합염(칼슘, 마그네슘)의 비율에 따른 최적 용융형성

Component	MgCl ₂					
	<i>mole</i>	0.10	0.30	0.50	0.75	0.80
CaCl ₂	0.90	○	/	/	/	/
	0.70	/	○	/	/	/
	0.50	/	/	○	/	/
	0.25	/	/	/	○	/
	0.20	/	/	/	/	×

○ : molten, × : not molten, urea : metal salts = 9 : 1(mole ratio)

형성된 요소-금속염 착화합물의 적외선 분광분석 결과는 그림 8과 같이 단일염으로 사용한 MgCl₂와 요소의 복합체와 비슷한 경향의 적외선 흡수 band를 나타내었다. 즉, 이들 화합물의 리간드 결합은 CO의 bending(굽힘)과 stretching(신축) 진동은 요소에 비해 낮은 진동에서 흡수 band가 나타났으며, CN의 비대칭 stretching(신축) 진동은 높은 진동으로 이동하였다. 그러나 이와 같은 흡수 band의 이동양상은 Ca와 Mg 몰비의 변화에 따라 약간 다른 경향을 나타내었다. 즉, Mg의 양이 줄어들고 Ca의 양이 늘어남에 따라 CO 피크는 더 왼쪽으로 이동하는 현상을 보였다. 이러한 결과는 요소의 O가 금속과의 리간드 결합을 강하게 형성함을 의미한다. 또한, 금속염과 리간드 화합물을 형성하지 않고 과잉으로 존재하는 요소는 1468 cm⁻¹ 부근의 흡수 band에서 잘 나타났으며, 용융이 되지 않는 상태 (MgCl₂:CaCl₂:Urea=0.90:0.10:9) 이거나 적정 몰비가 구성되지 않을 경우, 피크가 3개로 갈라져 나타났다. 이러한 결과는 요소가 결정형태(1469 cm⁻¹), 리간드 결합형태(1479 cm⁻¹), 과잉의 요소들의 수소결합(1462 cm⁻¹)에 기인한 것으로 판단되었다.

따라서 본 연구에서 eutetic solution의 형성이 용이하고, 작물의 요구도를 고려하여 CaCl₂와 MgCl₂ 금속염의 혼합비율을 7:3으로 고정하여 일련의 연구를 수행하였다.

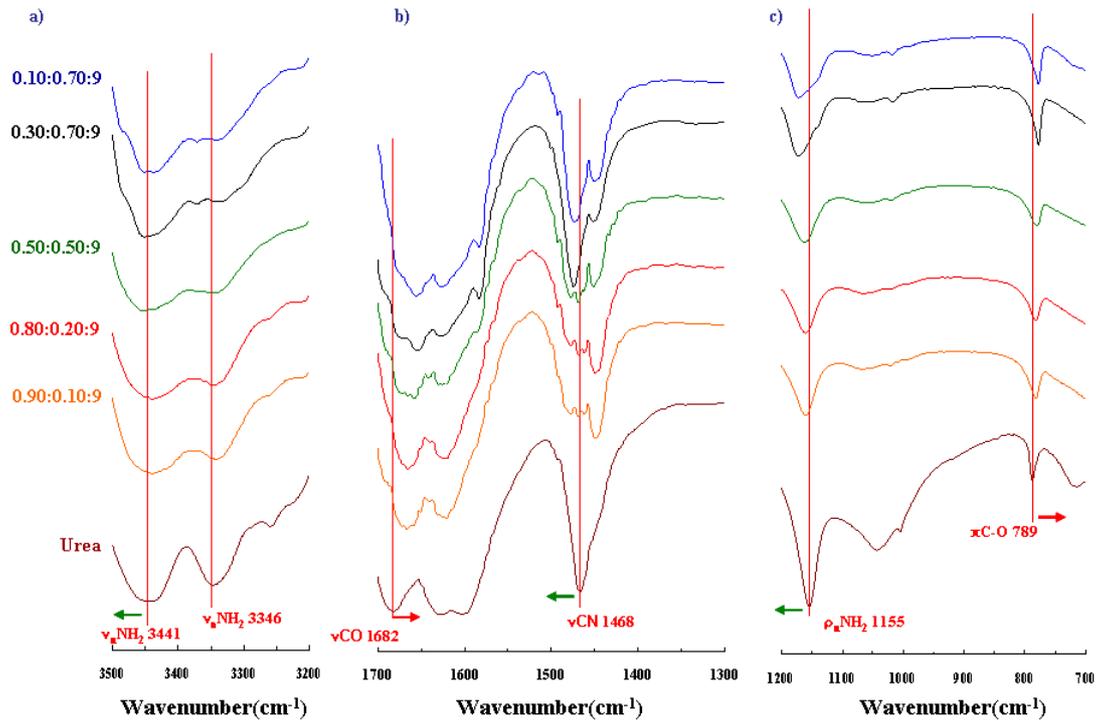


그림 8. 요소와 복합염을 이용한 요소-금속염 착화합물의 주요 영역별 적외선 분광 분석.

(2) 요소-금속염 착화합물 형성의 최적 온도

1

금속염과 요소의 최적 몰 농도와 용융온도를 달리하여 요소-금속염 착화합물의 물성변화를 관찰하고 적외선 분광분석을 실시하였다.

요소-금속염 혼합물의 용융온도가 100°C보다 낮은 90°C에서는 사진 9에서와 같이 일부의 하얀 알갱이가 존재하는 것이 확인되었다. 또한, 100°C보다 높은 120°C, 150°C에서는 끈적끈적한 물질의 중합체(polymer)가 형성되었으며, 200°C 이상에서는 물성이 완전히 변화되었다. 200°C에서의 용융액과 같이 요소-금속염 혼합물의 중합체가 형성될 경우, 상온에서 냉각하여도 고체로 변화되지 않고 끈적끈적한 gel 상태로 유지되었다.

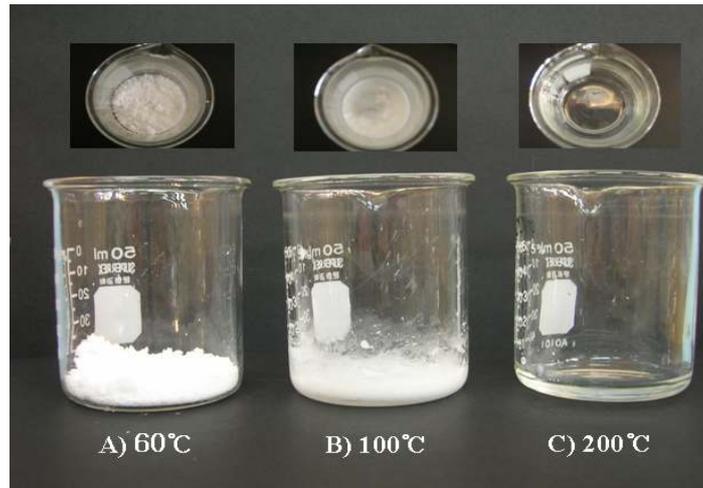


사진 9. 온도에 따른 용융반응 후 요소-금속염 착화합물의 상태.

요소-금속염 혼합물의 용융온도에 따른 물성의 변화는 적외선 분광분석에서도 잘 나타났다(그림 9). 용융온도를 100°C로 가열하였을 때 1330 cm^{-1} 부근의 흡수 band가 나타나지 않았으나, 용융온도가 높아짐에 따라 1330 cm^{-1} 부근의 흡수 band 강도가 강해지고 진동수가 높아졌다. 이와 같은 결과는 온도가 상승됨에 따라 요소-금속염 착화합물이 중합체를 형성하기 때문으로 판단되었다. 특히, 200°C로 가열된 요소-금속염 착화합물은 다른 용융온도와는 달리 CaCl_2 에 MgCl_2 에 기인하는 1450 cm^{-1} 부근의 흡수 band가 중합체를 형성하면서 완전히 사라져 버렸다. 이러한 결과들을 종합해 볼 때, 복합염을 사용한 요소-금속염 착화합물의 최적 반응온도는 100°C 부근인 것으로 판단되었다.

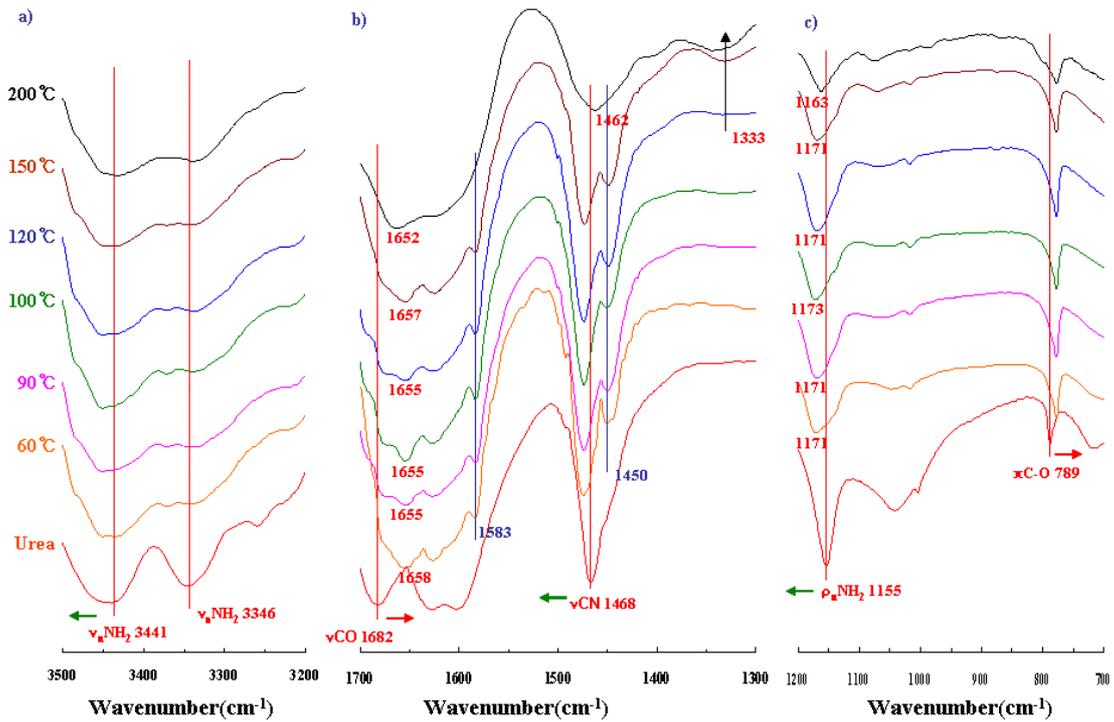


그림 9. 온도 변화에 따른 요소-금속염 착화합물의 주요 영역별 적외선 분광분석.

(3) 요소-금속염 착화합물 형성의 최적 반응시간

요소-금속염 혼합물의 착화합물 형성을 위한 최적 반응시간을 조사하기 위하여 $103^{\circ}\text{C} \pm 2$ 에서 0.5, 1, 2 및 4시간 동안 가열한 후, 물성변화를 관찰하고 적외선 분광분석을 하였다(그림 10). 0.5 시간 반응한 요소-금속염 혼합물은 흰색이 침전물이 일부 존재하는 것이 관찰되었으며, 리간드 화합물 형성을 위한 반응시간이 충분하지 않은 것으로 확인되었다. 그러나 요소-금속염 혼합물을 1시간 이상 반응할 경우 완전히 용융되는 것을 확인할 수 있었으며, 물성변화 및 적외선 분광분석 결과가 매우 유사한 경향을 나타내었다. 그러므로 요소-금속염 혼합물로부터 착화합물을 형성하기 위해 필요한 반응시간은 1시간 이상이면 충분한 것으로 판단되었으므로 본 연구에서는 1시간을 최적의 반응시간으로 정하여 일련의 연구를 수행하였다.

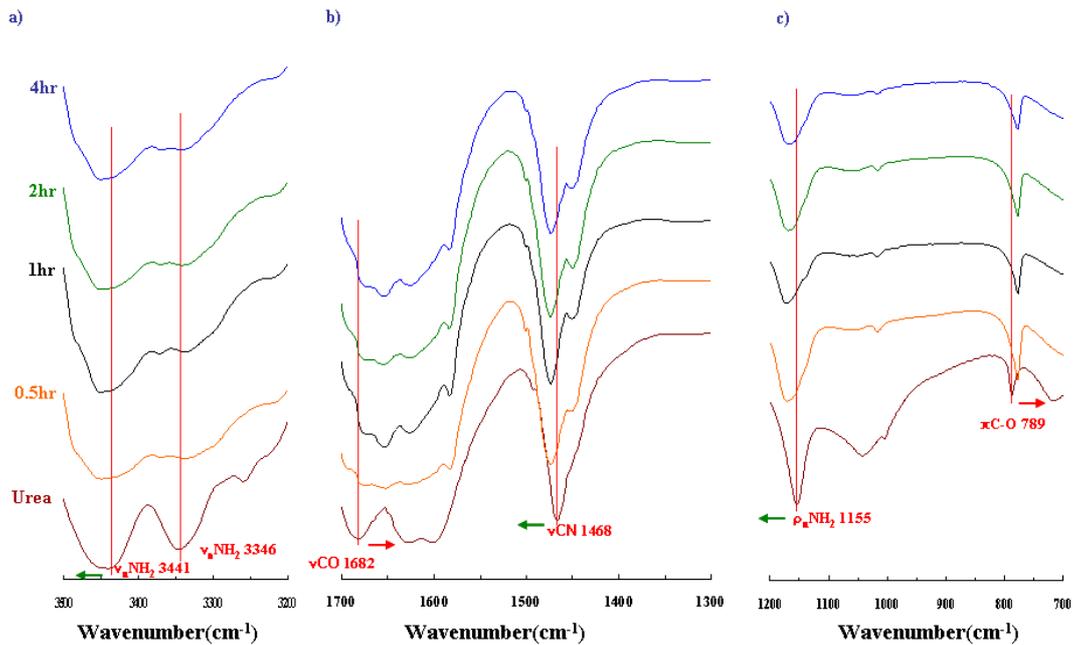


그림 10. 반응시간별 요소-금속염 착화합물의 주요 영역별 적외선 분광분석.

나 Hybrid 비료(MUMHs)의 합성 영향인자 규명

(1) Hybrid 비료의 최적 혼합비율

MMT는 판상형의 결정구조로서 층간내부가 수화되면 층간이 팽창하는 특성을 가지므로 요소-금속 착화합물을 수용할 수 있는 담체로서 매우 효과적이다. 그러므로 용융상태의 요소-금속염 착화합물의 MMT 층간으로 도입여부는 합성된 hybrid 비료를 X-선 회절분석하여 *d-value*를 측정하면 쉽게 확인할 수 있다²⁵⁾.

그림 11은 MMT와 용융된 요소-금속염 착화합물을 서로 다른 중량비로 103°C±2에서 4시간 반응시킨 다음 X-선 회절분석한 결과이다. Hybrid 비료의 001 peak의 *d-value*가 약 17 Å으로 MMT의 15.5 Å에 비해 1.5 Å 가량 증가되었다. 이러한 결과는 MMT 층간에 존재하는 양이온 또는 물분자가 요소-금속 착화합물로 치환되었기 때문인 것으로 판단되었다.

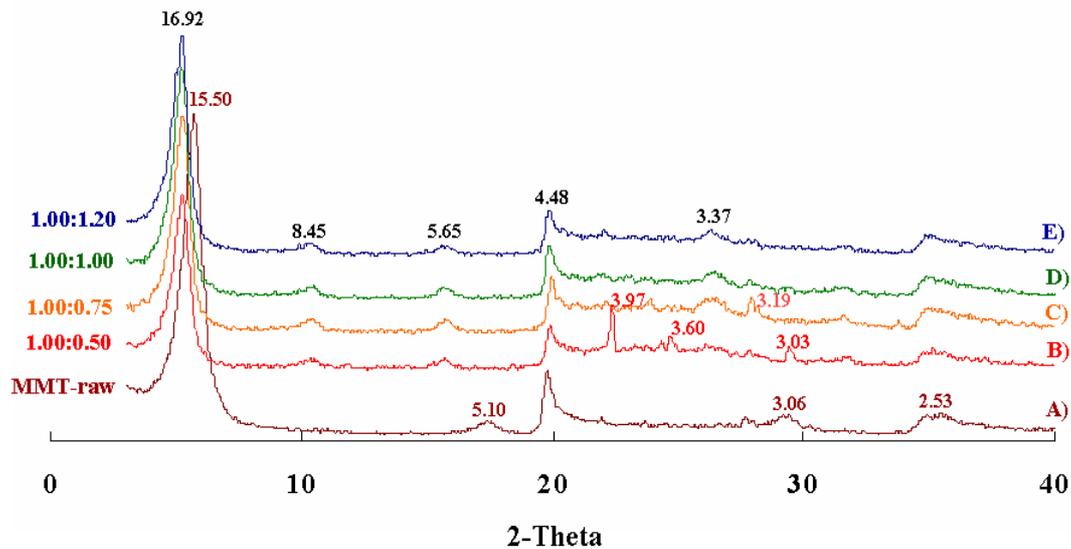


그림 11. 용융된 요소-금속염 착화합물(0.7CaCl₂-0.3MgCl₂-9urea)과 MMT의 혼합 비율에 따른 hybrid 비료의 X-선 회절분석.

용융된 요소-금속염 착화합물과 MMT의 혼합비율이 1:0.5일 때, 3.97 Å, 3.60 Å 등의 염의 피크가 여전히 남아 있는 것이 관찰되었다. 이와 같은 결과는 과량의 요소-금속염 착화합물이 MMT 층간으로 도입되지 못하고 표면에 남아있는 염에 기인한 것으로 판단된다. 그러나 이들의 혼합비가 0.75 이상에서는 결정성의 변화가 거의 없었다.

요소-금속염 착화합물 : MMT 혼합비율에 따른 물리적 특성의 변화를 조사한 결과, 혼합비가 1 : 0.5~0.75에서 합성된 hybrid 비료는 끈적끈적한 점성을 띄고 있었다(사진 10). 이와 같이 점성이 강하면, hybrid 비료의 제조 및 성형 과정에 어려움을 줄 뿐만 아니라 건조 후 과쇄라는 또 다른 공정을 거쳐야 하는 문제점이 있다. 또한, 요소-금속염 착화합물:MMT 혼합비율이 1:1.2에서 합성된 hybrid 비료는 건조한 분말상태로서 용융액과 MMT의 균일한 혼합이 매우 어려운 것으로 판단되었다. 그러나 요소-금속염 착화합물:MMT 혼합비율이 1:1에서 합성된 hybrid 비료는 제조 및 성형 공정이 용이한 물성을 나타냄으로 요소-금속염 착화합물과 MMT의 최적 혼합비는 중량비로 1:1인 것으로 판단되었다.



사진 10. MMT와 요소-금속염 착화합물($0.7\text{CaCl}_2-0.3\text{MgCl}_2-9\text{urea}$)의 혼합(무게)비율에 따른 반응 후 hybrid 비료(A. 1:1.2, B. 1:1, C. 1:0.75, 1:0.5).

이와 같은 결과는 적외선 분광분석기로 분석한 IR spectrum에서도 잘 나타났다(그림. 12, 13).

MMT는 $3624, 3438\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 물 분자에 의한 OH 신축진동, 1634 cm^{-1} 부근의 수화된 물 분자에 의한 OH 굽힘 현상에 기인한 흡수 band가 나타났다. 또한, $1096, 1039, 918, 850, 798$ 및 527 cm^{-1} 부근의 흡수 band는 SiO, AlAlOH, AlFeOH 및 AlMgOH 등의 MMT의 골격을 구성하는 원자들 사이의 상호작용에 기인하는 것으로 알려져 있다^{26,27}). Hybrid 비료에서는 나타나는 CO 흡수 band와 CN 흡수 band는 요소-금속염 착화합물에 비해 CO 결합길이는 늘어나고, CN의 결합길이는 줄어드는 경향을 나타내었다.

요소-금속염 착화합물과 MMT의 중량비가 1.2:1에서 합성된 hybrid 비료의 CO 흡수 band는 2 cm^{-1} 정도 흡수과장이 높아졌으나, CN 흡수 band는 2 cm^{-1} 가량 흡수과장이 낮아졌으며, 1683 cm^{-1} 부근의 흡수 band가 $1645, 1651, 1661$ 및 1666 cm^{-1} 로 분리되었다. 그러나 hybrid 합성과정에서 MMT 골격구조의 변화나 열에 의한 요소의 변성은 관찰되지 않았다.

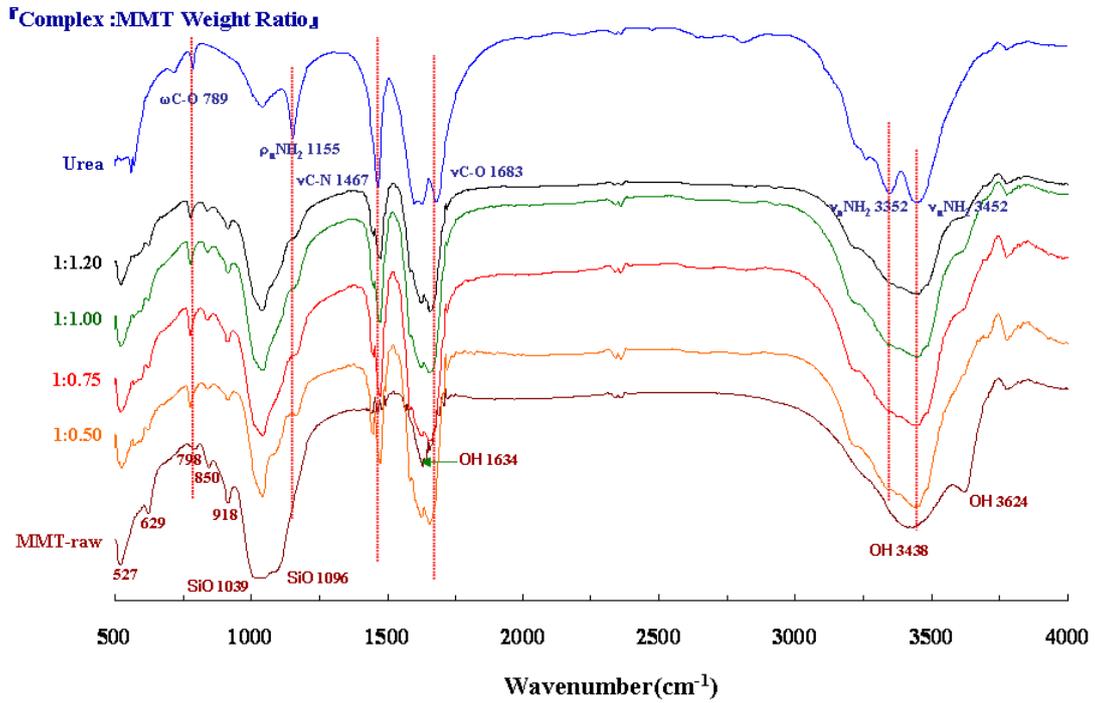


그림 12. 혼합비율에 따른 hybrid 비료의 적외선 분광분석.

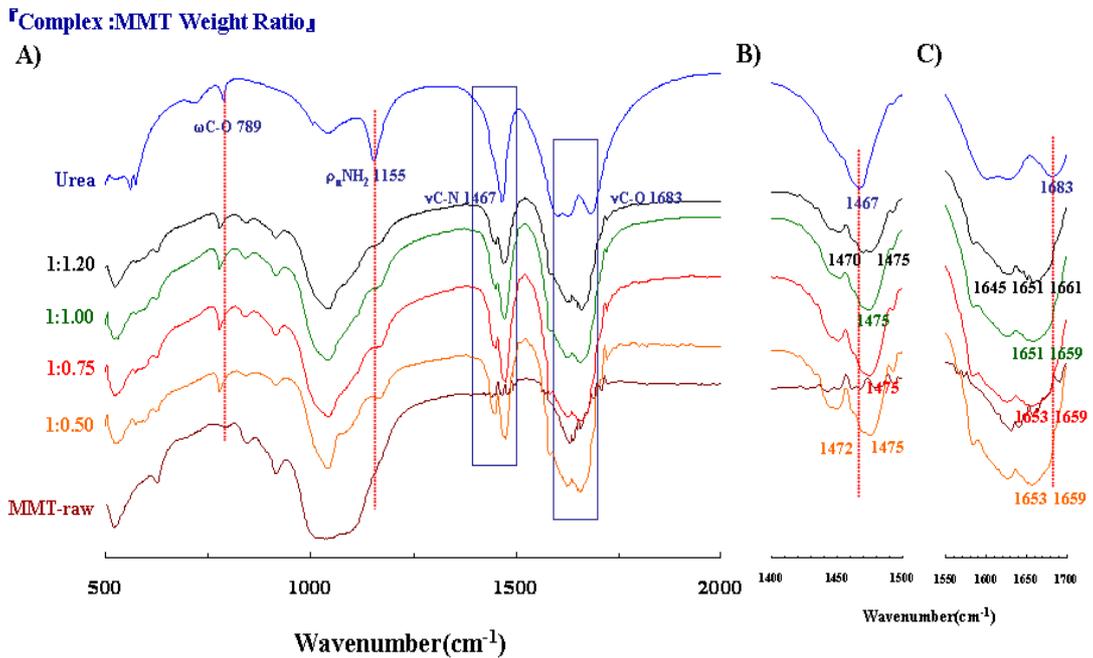


그림 13. 혼합비율에 따른 hybrid 비료의 주요 영역별 적외선 분광분석 A) 500-2000 cm^{-1} , B) 1400-1500 cm^{-1} , C) 1550-1700 cm^{-1} .

(2) Hybrid 비료의 최적 반응시간

Hybrid 비료 합성을 위한 최적 반응시간을 조사하기 위하여 용융된 요소-금속염 착화합물과 MMT를 $103\pm 2^\circ\text{C}$ 에서 1, 2, 4 및 6시간 동안 처리하여 합성한 hybrid 비료를 X-선 회절분석한 결과는 그림 14와 같았다.

요소-금속염 착화합물과 MMT를 $103\pm 2^\circ\text{C}$ 에서 4시간 동안 가열처리한 hybrid 비료의 001 peak는 약 17.0\AA 에서 강하게 나타났으나, 1시간과 2시간 가열처리한 hybrid 비료에서는 3.19\AA 및 3.18\AA 의 불순물 피크가 나타났다. 특히, 2시간 처리한 경우, 001 peak가 17.2\AA 와 16.7\AA 으로 분리되었으며, 이는 요소-금속염 착화합물이 MMT 층간에 도입되는데 필요한 시간이 부족하기 때문으로 판단되었다. 또한, 6시간 동안 반응했을 경우 4시간 반응한 hybrid 비료와 비슷한 X선 회절분석 pattern을 나타내었다. 이와 같은 결과로 볼 때, hybrid 비료를 합성하기 위한 최적 반응시간은 4시간인 것으로 판단된다.

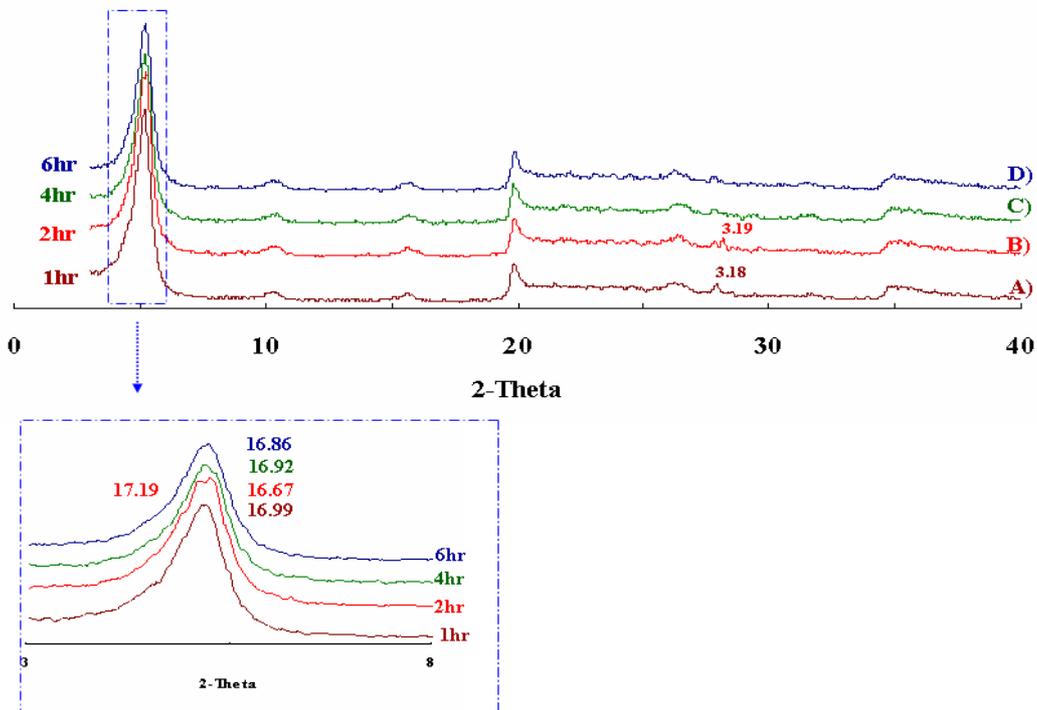


그림 14. 반응시간에 따른 hybrid 비료의 X선 회절분석(요소-금속염 착화합물과 MMT의 혼합 무게비율은 1:1로 고정). A) 1hr, B) 2hr , C 4hr and D) 6hr.

「 Different reaction times 」

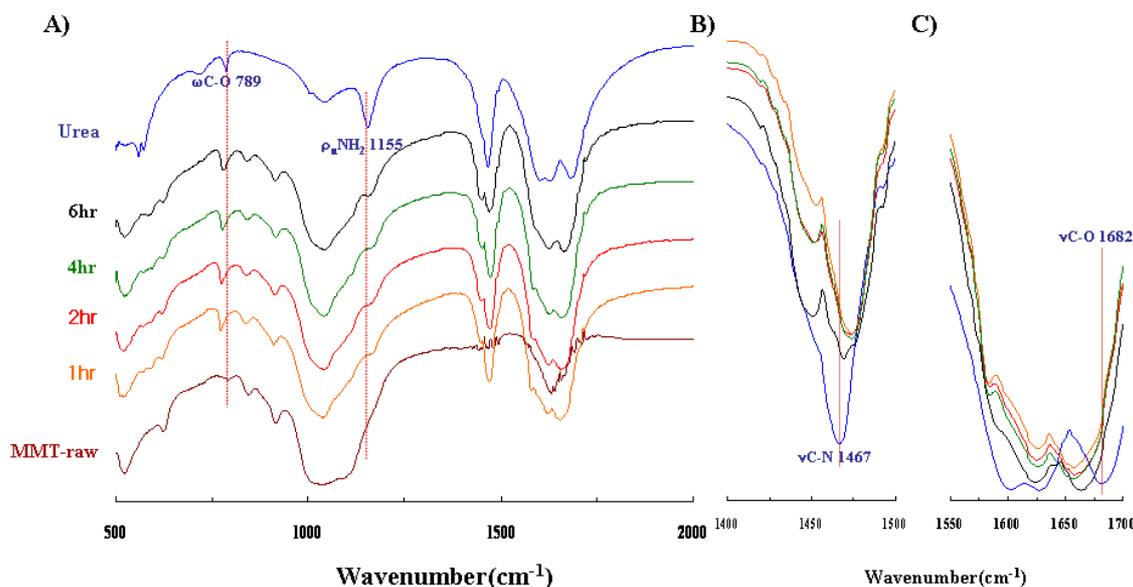


그림 15. 반응시간에 따른 hybrid 비료의 주요영역별 적외선 분광분석. A) 500–2000 cm^{-1} , B) 1200–1500 cm^{-1} , C) 1550–1700 cm^{-1} .

요소-금속염 착화합물과 MMT를 $103 \pm 2^\circ\text{C}$ 에서 1, 2, 4 및 6시간 동안 처리하여 합성한 hybrid 비료를 적외선 분광분석한 결과는 그림 15와 같았다.

1682 cm^{-1} 부근의 CO 흡수 band는 반응시간에 따라 다른 경향을 나타내었다. 반응 1, 2 및 4시간에서는 각각 $1659, 1659, 1657 \text{ cm}^{-1}$ 로 반응시간이 길어짐에 따라 그 결합력이 느슨해지는 반면에 반응 6시간에서는 1666 cm^{-1} 로서 이동(shift)이 줄었으며, 1640 cm^{-1} 의 새로운 흡수 band가 생성되었다. 이러한 유사한 현상은 1467 cm^{-1} 에서도 일어났으며, CN 결합길이는 1~4시간 반응에 비해 6시간 반응하였을 때 보다 짧아지는 경향을 나타내었다. 이와 같은 결과는 요소-금속염 착화합물과 MMT의 반응시간이 길어짐에 따라 요소의 열적 변성이 일어나는 것으로 판단되었다. 따라서 X-선 회절분석과 적외선 분광분석 결과를 종합해 볼 때, hybrid 합성을 위한 최적 반응시간은 4시간으로 판단된다.

(3) Hybrid 비료의 최적 반응온도

Hybrid 비료 합성을 위한 최적 반응온도를 조사하기 위하여 요소-금속염 착화합물과 MMT를 혼합하여 80, 100 및 120°C 에서 4시간 처리하여 합성한 hybrid

비료를 X-선 회절분석한 결과는 그림 14와 같았다.

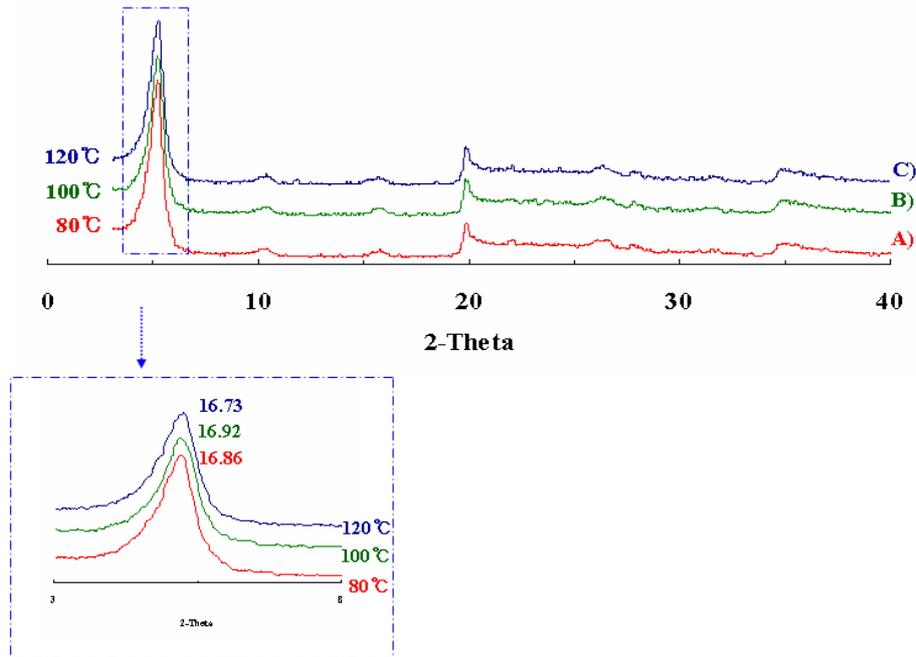


그림 16. 반응온도에 따른 hybrid 비료의 X선 회절분석(요소-금속염 착화합물과 MMT의 혼합 무게비율은 1:1로 고정.). A) 80°C, B) 100°C, C) 120°C.

「 Different reaction temperatures 」

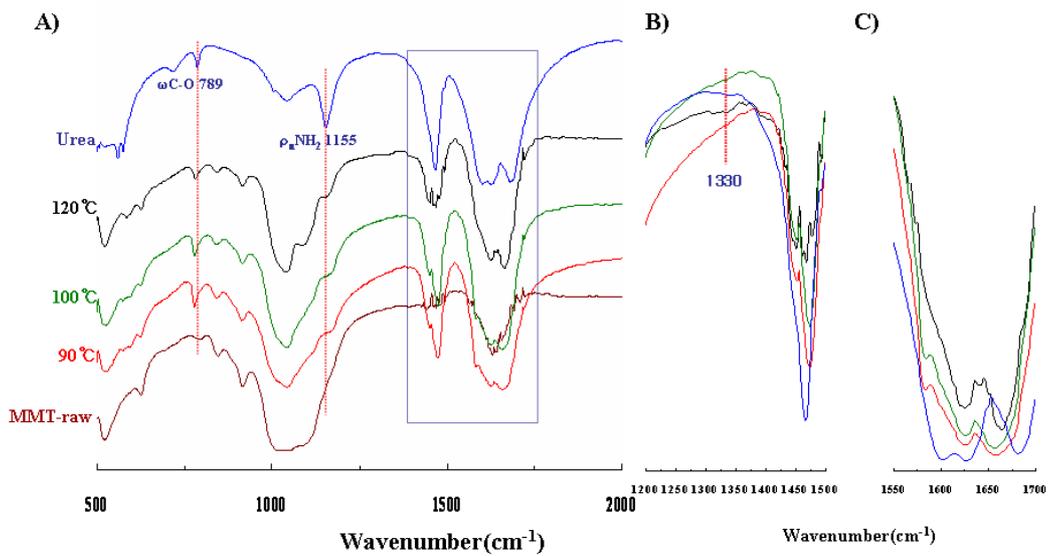


그림 17. 반응시간에 따른 hybrid 비료의 주요영역별 적외선 분광분석. A) 500-2000 cm^{-1} , B) 1200-1500 cm^{-1} , C) 1550-1700 cm^{-1} .

반응온도를 달리하여 합성된 hybrid 비료의 001 peak는 약 17.0 Å으로 XRD pattern의 변화는 거의 없었다. 이와 같은 결과는 요소-금속염 착화합물이 MMT 층간으로 도입되는데 반응온도의 영향은 거의 없는 것으로 판단되었다. 단지, 반응온도가 너무 낮으면 요소-금속염 착화합물이 gel화 또는 고형화되어 MMT 층간으로의 이동이 제한될 수는 있을 것이다.

120°C에서 합성한 hybrid 비료를 적외선 분광분석한 결과, 1330 cm⁻¹ 부근의 새로운 흡수 band가 생성되었으며, 온도 증가에 따라 흡수 band의 강도가 증가되었다. M.M. Mortland²⁷⁾는 요소-MMT 복합체에서 나타나는 1360 cm⁻¹ 부근의 흡수 band는 요소의 hemi-salt에 의한 것으로 보고하였다. 본 연구에서도 120°C에서 합성한 hybrid 비료는 urea-Ca/Mg complex 용융액이 높은 열에서 hemi-salt와 같은 중합체가 형성된 것으로 판단된다.

또한 1467 cm⁻¹ 부근에서 나타나는 흡수 band가 120°C 이상의 고온에서 1462, 1468 및 1479 cm⁻¹의 3개로 분리되었다. 이와 같은 결과는 요소의 CO 밴드가 나타나는 1682 cm⁻¹ 부근의 흡수 band에서도 유사한 현상을 나타내었다. 즉, 120°C 반응에서는 1682 cm⁻¹ 부근의 흡수 band가 1664 cm⁻¹로 이동되었으며, 1641cm⁻¹의 새로운 흡수 band가 생성되었다. 이와는 달리 80°C와 100°C에서는 1659 cm⁻¹로 흡수 band가 이동되었다.

이러한 결과를 종합해 볼 때, 비록 80°C 부근에서도 urea-Ca/Mg complex 용융액과 MMT와의 hybrid 반응이 충분히 일어나지만, hybrid 비료 합성을 위한 최적 반응온도는 100°C 부근인 것으로 판단되었다.

따라서 hybrid 비료의 제조를 위한 최적 합성조건은 먼저, MgCl₂:CaCl₂:urea의 몰비를 0.3:0.7:9로 조절하여 100°C에서 1시간 반응하여 용융된 요소-금속염 착화합물을 제조한 다음, 요소-금속염 착화합물을 MMT와 중량비로 1:1로 혼합하여 103±2°C에서 4시간 반응하여 hybrid 비료를 합성하는 것이다.

2. Hybrid 비료의 특성

가. Hybrid 비료의 광물학적 특성

최적의 조건에서 합성된 hybrid 비료의 광물학적 특성은 구성성분의 몰비

을, 반응온도 및 반응시간을 달리하여도 MMT 고유 즉 점토광물로서의 특성을 그대로 유지하고 있다는 것이다. 이와 같은 결과는 그림 11, 14 및 16의 X-선 회절분석에서 나타난 바와 같이, 다양한 반응조건에서도 MMT 고유의 격자성을 나타내는 4.48 Å peak의 강도(intensity)와 이동(shift)은 관찰되지 않았다. 또한, 그림 12, 15 및 17의 적외선 분광분석에서도 MMT의 골격을 구성하는 원자들 사이의 상호작용에 의해 나타나는 1096, 1039, 918, 850, 798 및 527 cm⁻¹ 부근의 흡수 band들이 다양한 반응조건에서도 변화되지 않았다.

다만, 그림 12에서 나타난 바와 같이 물 분자의 진동에서 기인한 1634 및 3624 cm⁻¹ 부근의 흡수 band가 hybrid 비료 합성과정에서 탈수되어 사라지거나 약해지는 현상을 관찰할 수 있었으나, MMT에 존재하는 흡착수는 그 양은 적지만 hybrid 비료 속에 여전히 존재하고 있는 것으로 나타났다.

나. Hybrid 비료의 이화학적 조성

Hybrid 비료(MUMHs)의 이화학적 조성을 조사하기 위하여 X-선 형광분석(XRF)한 결과는 표 8과 같았다. Hybrid 비료는 CaO 함량이 6.8%로서 MMT의 3.3%에 비해 증가하였으나, MgO 함량은 거의 변화되지 않았다. 또한, MMT에서는 존재하지 않았던 Cl이 hybrid 비료에서 6.6% 함유된 것은 첨가된 금속염(CaCl₂, MgCl₂)으로부터 비롯된 것으로 판단되었다. 요소-금속염 착화합물로부터 기인한 Ca와 Mg의 이론적 함량과 MMT 광물에 존재하는 Ca 및 Mg의 함량을 계산하면 각각 3.60 및 1.75% 이었으나, XRF 분석에서는 각각 2.83 및 1.39%로 약간 상이하게 나타났다. 그러나 Cl의 이론적 함량(6.10%)과 실제 분석치(6.60%) 사이에는 큰 차이가 없었다.

표 8. MMT와 hybrid 비료(MUMHs)의 화학적 조성

Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	TiO ₂	Cl
----- % -----								
MMT	60.3	18.0	3.2	3.9	3.3	0.3	0.2	-
MUMHs	36.5	11.3	2.3	3.9	6.8	0.2	-	6.6

다. Hybrid 비료의 형태적 특성

MMT와 최적 반응조건에서 합성된 hybrid 비료(MUMHs)의 morphology를 전자현미경(SEM)으로 분석한 결과는 사진 11 및 12와 같았다.

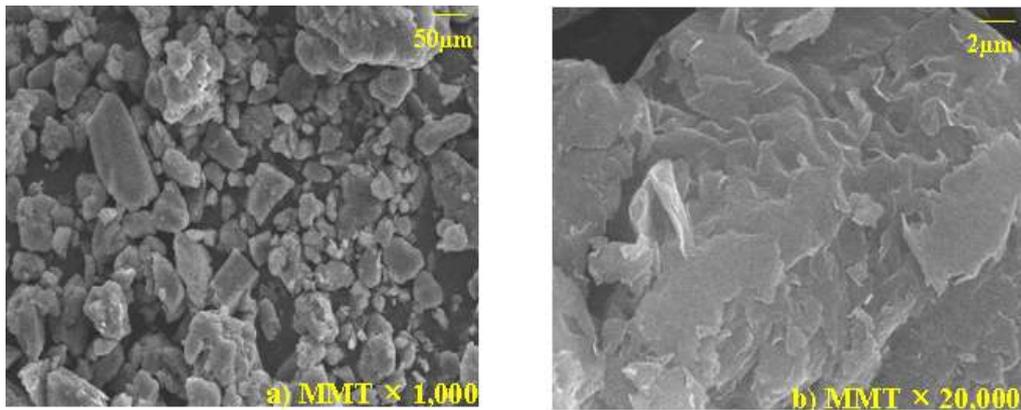


사진 11. 주사전자현미경을 통한 MMT 형태. a) 1,000 확대, b) 20,000 확대

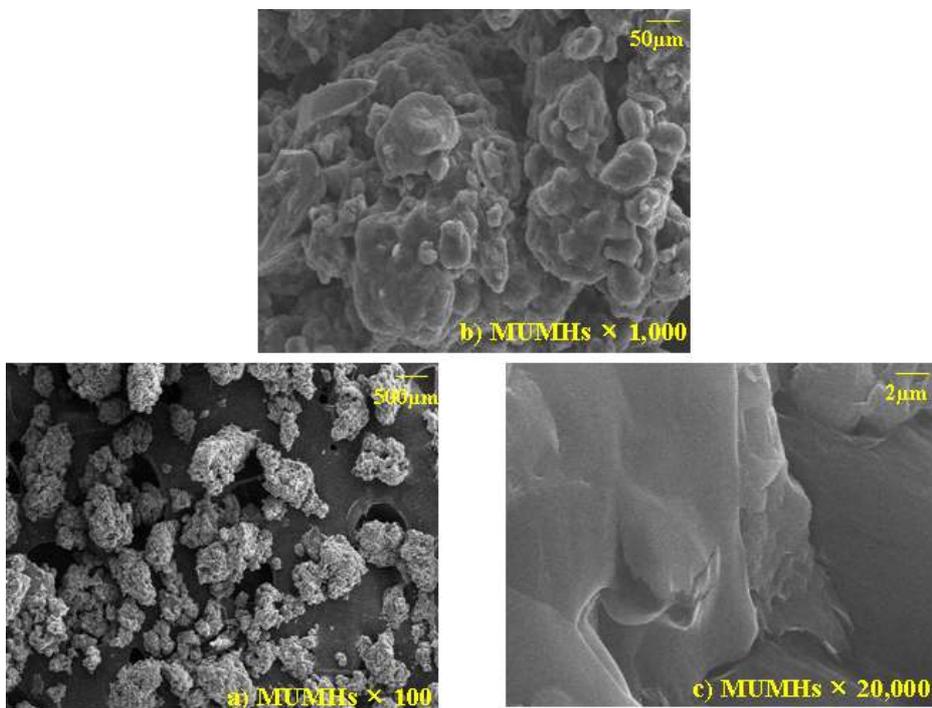


사진 12. 주사전자현미경(SEM)을 통한 hybrid 비료(MUMHs)의 형태. a) 100 확대, b) 1,000 확대, c) 20,000 확대.

Hybrid 비료는 MMT의 전형적인 판상형의 모양을 그대로 유지하고 있는 것을 관찰할 수 있었다. 즉, 합성과정 중 MMT의 구조의 변형이나 파괴가 일어나지 않고, 결정구조의 안정성을 유지하는 것으로 나타났다. 또한 hybrid 비료는 MMT에 비해 입자 size가 상대적으로 크게 관찰되었으며, 이러한 결과는 과잉으로 존재하는 요소가 hybrid 비료를 연결하는 아교와 같은 역할을 하기 때문으로 판단되었다.

라. Hybrid 비료의 열적 안정성

Hybrid 비료의 열적 안정성을 조사하기 위하여 열중량(TG)/시차열분석(DTA)한 결과는 그림 18과 같았다.

Hybrid 비료는 800°C 이상에서 약 47% 정도 중량 감소가 관찰되었다. Hybrid 비료 구성 물질이 단독으로 존재할 때, MMT 18%, CaCl₂ 45%, MgCl₂ 45% 및 요소 100%의 중량 감소가 발생되므로, 이를 hybrid 비료의 구성 비율로 환산하면 전체 중량의 46% 정도 중량 감소가 일어날 것으로 계산된다. 그러므로 hybrid 비료에서 발생하는 약 47%의 중량 감소는 각 구성성분의 중량감소와 거의 일치하는 것으로 나타났다.

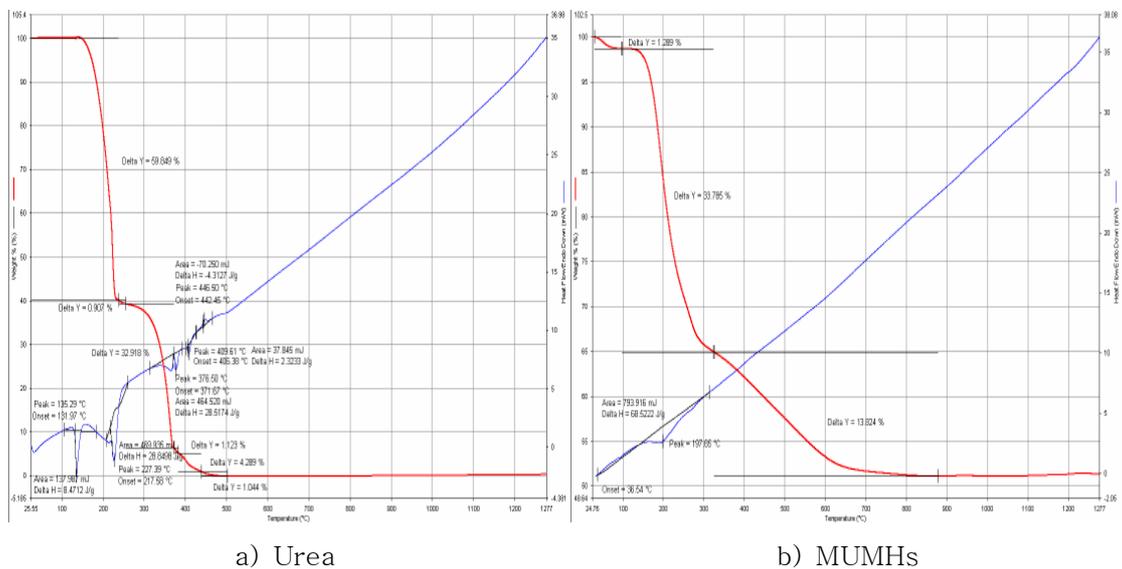


그림 18. 요소와 hybrid 비료(MUMHs)의 열중량 및 열시차분석 (Heating rate of 5°C/min).

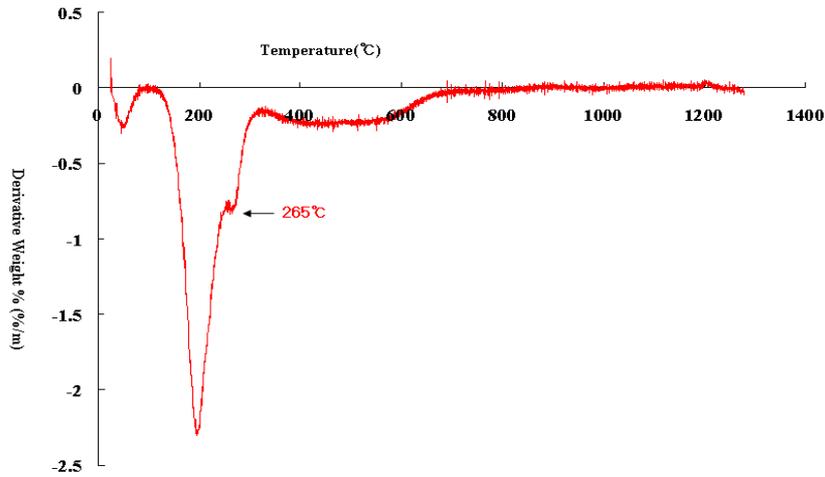


그림 19. 합성된 hybrid 비료의 열중량 이차미분곡선.

Hybrid 비료의 중량 감소는 0~150°C, 150~300°C, 300°C 이상 등 3단계로 구분되며, 중량 감소량은 각각 1.29%, 33.8% 및 13.8% 이었다. 요소의 경우(그림 18 참조) 150°C에서 300°C까지 총 중량의 60% 이상이 급격히 감소하는 경향을 나타내었으며, 나머지 40%의 중량 감소는 480°C까지 일어났다. 이와 같은 요소의 중량 감소는 Qiu 등²⁸⁾이 보고한 결과와 매우 유사한 경향을 나타내었다.

요소가 금속염과 리간드 결합을 형성하여 요소-금속염 착화합물 상태로 MMT속에 도입되면 150°C에서 300°C사이의 무게 감소가 두 단계로 구분되는 것을 hybrid 비료의 열중량 곡선을 이차미분하면 명확하게 관찰할 수 있다(그림 19). 265°C 부근에서 나타나는 새로운 중량 감소 peak는 요소가 단독으로 존재하는 것에 비해 요소-금속 리간드 결합으로 존재할 때 요소의 열적 안정성이 향상된다는 것을 나타낸다.

마. Hybrid 비료에 함유된 요소의 안정성

Hybrid 비료에 함유된 요소의 안정성을 조사하기 위하여 상온에서 6개월 동안 저장한 후에 X-선 회절분석한 결과는 그림 20과 같았다.

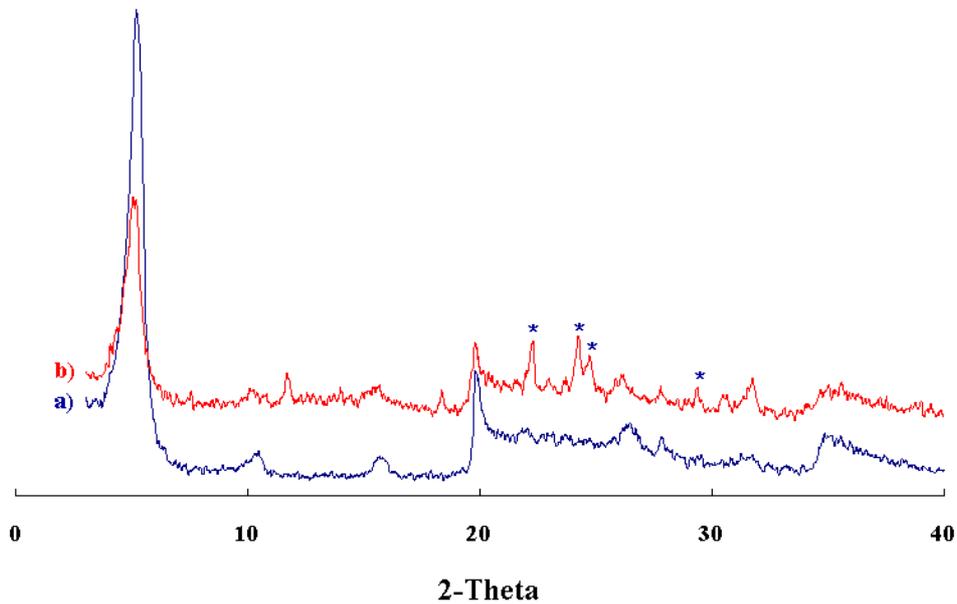


그림 20. 시간경과에 따른 MUMHs의 X선 회절분석. a) 합성 직후, b) 6개월 후.

Hybrid 비료의 001 peak 강도는 초기에 비해 약간 줄어들었으며, 20° 부근에서 염으로부터 기인하는 peak가 관찰되었다 (*: 염 peak). 비록 밀봉된 플라스틱 용기에 보관하였으나 실험과정 중 마개의 개폐 혹은 용기 중 존재하는 공기 중의 물 분자와의 반응에 의해 hybrid 비료 표면으로 염이 유출된 것으로 판단된다. 그러나 6개월 후에도 hybrid 비료는 여전히 초기의 XRD pattern을 그대로 유지하고 있는 것으로 볼 때, 요소-금속염 착화합물은 MMT 층간에 안정하게 도입되어 있는 것으로 판단되었다. 일반적으로 시판되고 있는 상용 요소와 염류성 비료 등에서도 수화현상이 종종 발생하는 것을 감안한다면 hybrid 비료의 저장성 및 안정성에는 큰 문제가 없는 것으로 판단되었다. 특히, hybrid 비료에 압력을 가하여 일정한 모양으로 성형한다면 안정성과 저장성을 보다 획기적으로 개선할 수 있을 것이다.

3. Hybrid 비료의 유출특성

가. Flow system에서 질소성분별 유출 kinetics

(1) Urea 유출 kinetics

포화수용액 상에서 hybrid 비료(MUMHs)와 물리적으로 혼합한 비료(Mix)에서 요소의 유출 양상은 그림 21에서와 같이 4시간 정도에서 대부분의 요소가 유출되었으며, 유출실험에 사용된 비료의 양에 따라 정도의 차이는 있었지만 초기에 빠르게 유출되는 양상을 나타내었다.

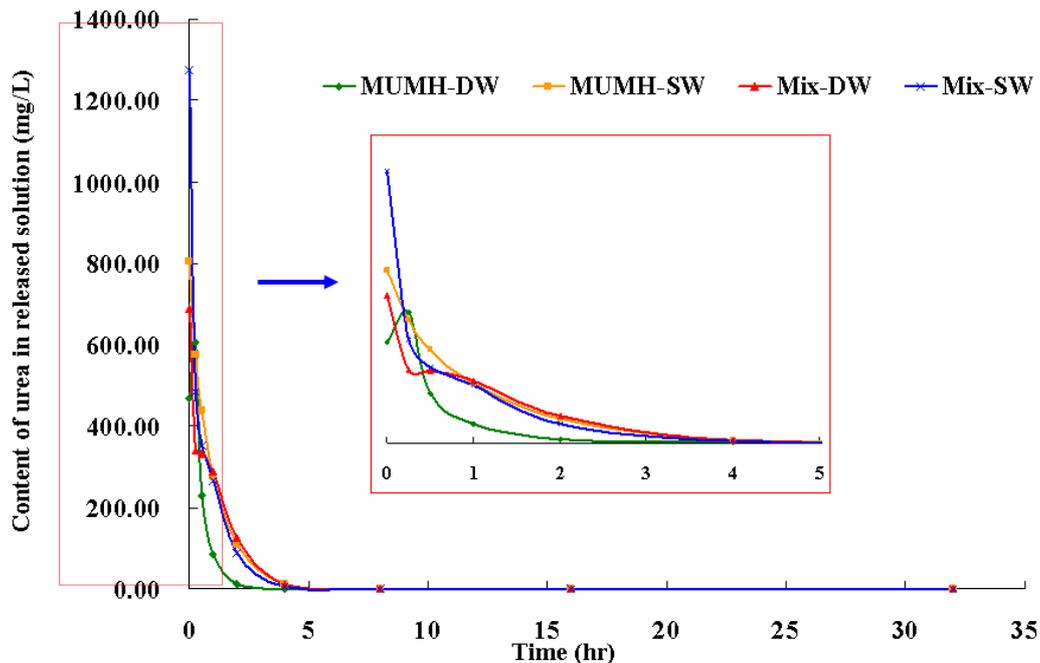


그림 21.. 포화용액상태에서 MUMHs와 Mixture의 요소 유출 양상. DW(distilled water), SW(manufactured soil solution).

포화용액 상태에서 hybrid 비료와 물리적으로 혼합한 비료의 유출 특성은 조제된 토양용액에서 증류수에 비해 상대적으로 많은 양의 요소가 유출되었고, 동일한 용액에서는 물리적으로 혼합한 비료에서 요소의 유출 양이 높은 경향을 나타내었다. 특히 증류수에서 hybrid 비료의 유출양상은 다른 처리조건에 비해 유출 후 30분 정도에서 요소 농도가 가장 높게 나타났다.

이는 hybrid 비료의 요소는 MMT 판상에 이온결합을 하고 있기 때문에 물리적으로 혼합된 요소와 달리 유출되는 속도가 상대적으로 느려진 것으로 판단된다. 따라서 hybrid 비료는 기존의 요소 비료가 가지는 속효성 성질을 그대로 유지하고 있으며 단순히 혼합된 요소보다는 hybrid 비료의 요소가 상대적으로 안정되어 있음을 알 수 있다.

(2) $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 과 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 유출 kinetic

요소는 토양 중에서 일반적으로 암모늄태 또는 질산태 질소로 산화된다. 따라서 포화용액 상태에서 시간에 따른 hybrid 비료 중의 요소의 변화 및 행동 양상을 규명하기 위하여 암모늄태 질소 및 질산태 질소의 유출 특성을 조사하였다(그림 22). Hybrid 비료 및 물리적으로 혼합한 요소비료에서 암모늄태 질소의 유출은 초기에 MUMHs-DW, MUMHs-SW, Mix.-DW 및 Mix.-SW에서 각각 25.6, 24.5, 23.09, 29.16 mg/L가 검출되었다. 2시간 이후에는 각각 1.8, 1.7, 1.6, 1.9 mg/L를 검출되었으며, 4시간 이후에는 암모늄태 질소는 검출되지 않았다. 이들의 유출양상은 비슷한 경향을 나타내었으나, hybrid 비료를 조제 토양용액에서 유출한 시료(MUMH-SW)는 다른 시료에 비해 1시간 이후까지 서서히 유출되었다. 이와 같은 결과는 hybrid 비료가 충전된 칼럼이 다른 칼럼에 비해 조밀하게 다져져 초기의 유출속도가 다른 시료에 비해 보다 천천히 진행된 것으로 판단되었다.

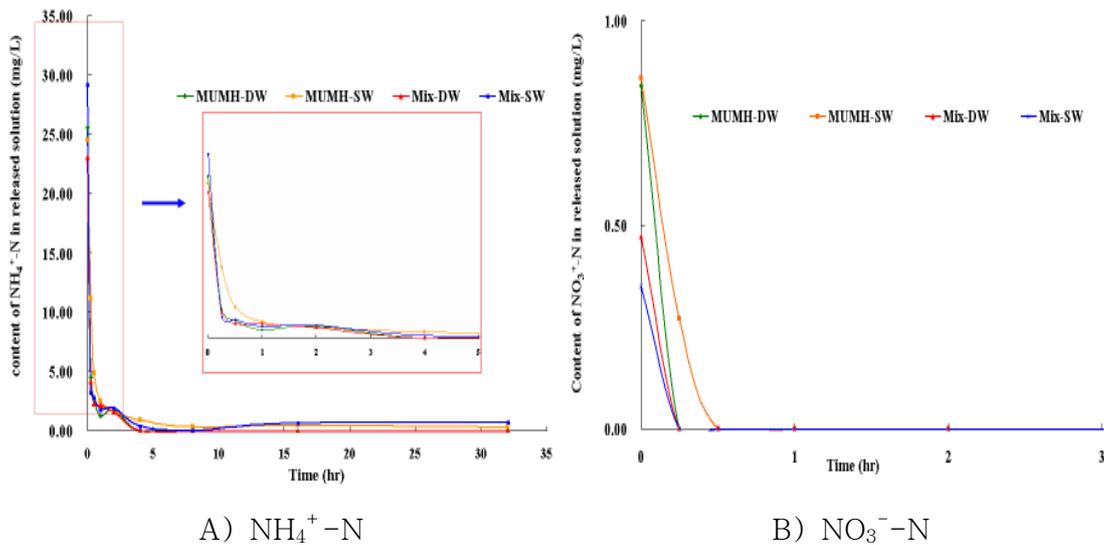


그림 22. 포화용액상태에서 MUMHs와 Mixture의 암모늄태 질소 및 질산태 질소의 유출 양상. DW(distilled water), SW(manufactured soil solution).

질산태 질소의 유출 역시 초기에 MUMH-DW, MUMH-SW, Mix-DW, Mix-SW에서 각각 0.84, 0.86, 0.47, 0.35 mg/L가 검출되었으며, 30분 이후에는 MUMH-SW(0.27 mg/L)를 제외한 모든 시료에서 질산태 질소가 검출되지 않았다. 초기 암모늄태 질소와 질산태 질소의 유출은 천평과 같은 실험 조작 중 공기 노출

과 용액에 존재하는 산소에 의해 산화된 요소에 의한 것으로 사료된다. 특히 hybrid 비료(MUMHs)에서 질산태 질소의 양이 초기에 높게 나오는 것은 물리적 혼합비료의 경우 유출실험 당시에 제조하는 반면 hybrid 비료의 경우 조제한 후 비록 밀봉을 하였지만 보관 중 산소에 노출되어 이러한 결과가 나타난 것으로 판단되었다.

(3) Ca^{2+} 유출 kinetic

Hybrid 비료의 요소-금속염 착화합물은 MMT 내부에서 양이온과 같은 행동을 할 것으로 판단된다. 양이온과 같은 행동 특성을 나타내는지 알아보기 위해 포화용액 상태에서 hybrid 비료로부터 Ca^{2+} 가 유출되는 특성 조사하였다(그림 23).

수용액에서 MUMH-DW, MUMH-SW, Mix-DW 및 Mix-SW으로부터 Ca^{2+} 의 유출 형태는 요소의 유출 형태와 매우 유사한 경향을 나타내었다. 초기에 Ca^{2+} 는 MUMH-DW, MUMH-SW, Mix-DW 및 Mix-SW에서 각각 50, 111, 114 및 131 mg/L이 유출되었으며, 2시간 후에는 10.5, 15.7, 15.8 및 14.8 mg/L의 비슷한 유출농도를 나타내었다. MUMH-DW에서 초기 Ca^{2+} 유출이 현저히 적은 것은 요소-금속염 복합체(Ca-urea complex)가 MMT 내에 안정적으로 존재하기 때문인 것으로 사료된다. 4시간 이후에는 포화 증류수 상태에 있는 MUMH-DW 및 Mix-DW의 Ca^{2+} 유출 양은 0.68 및 0.96 mg/L로 급격히 감소하였으며, 32시간 후에는 0.02 및 0.07 mg/L로 미세한 양만이 유출되었다.

반면에 조제토양에서 4시간 후의 MUMH-SW 및 Mix-SW에서 Ca^{2+} 유출 양은 5.7 및 5.2 mg/L 이었으며, 32시간 후에는 각각 8.8 및 4.1 mg/L로서 지속적으로 유출되었다. 이와 같은 결과는 Ca^{2+} 가 MMT의 양이온교환 반응에 의해 결합된 Ca^{2+} 가 조제 토양 용액에 함유된 K^+ 및 Mg^{2+} 에 의한 치환반응으로 반응 32시간까지 Ca^{2+} 가 지속적으로 유출되는 것으로 판단되며, 이와 달리 경쟁 양이온이 없는 증류수에서는 과잉의 Ca^{2+} 가 초기에 유출된 것으로 판단된다.

경쟁 양이온이 없는 증류수로 포화된 용액에서 hybrid 비료(MUMH-DW)와 물리적으로 혼합된 비료(Mix-DW)의 Ca^{2+} 초기 유출 양상은 Mix-DW가 MUMH-DW에 비해 급격한 변화를 나타내었다. 이러한 결과는 hybrid 비료의 경우 요소-금속염 착화합물이 MMT와 정전기적 결합을 하고 있기 때문으로 판단되며, 단순히 물리적 결합보다는 금속중합체와 MMT가 hybrid된 요소의 안정성이 보다

높은 것으로 사료된다.

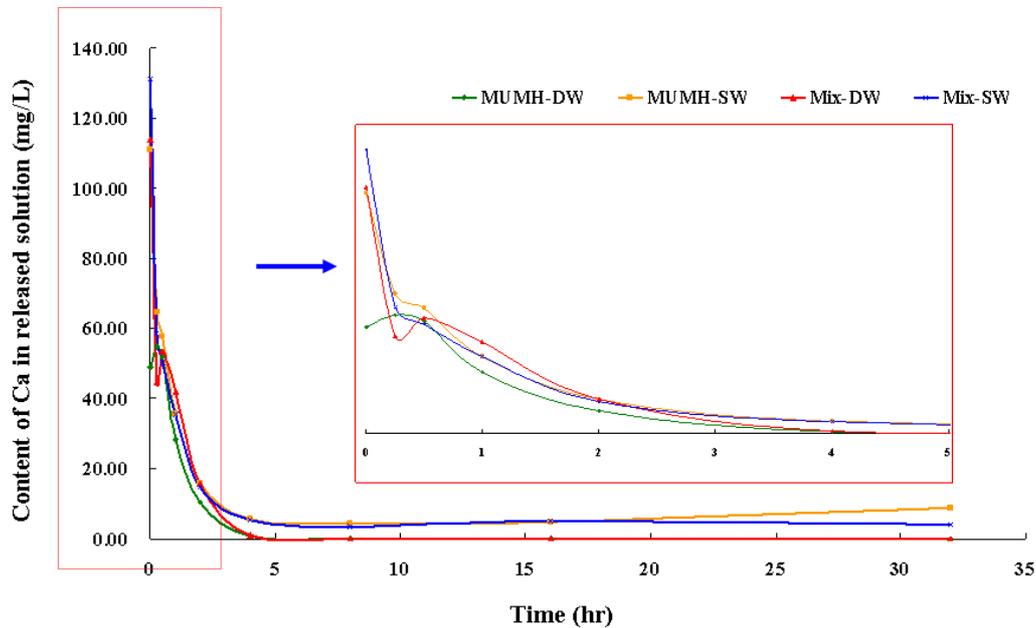


그림 23. 포화용액상태에서 MUMHs와 Mixture의 요소 유출 양상. DW(distilled water), SW(manufactured soil solution).

나. 토양 중 질소성분별 유출 kinetics

(1) 토양산도(pH)에 따른 유출 kinetic

(가) Urea 유출 kinetic

토양 pH가 hybrid 비료와 물리적으로 혼합한 비료 사이의 요소 유출에 미치는 영향을 조사한 결과는 그림 24와 같았다.

Hybrid 비료(MUMHs)와 물리적으로 혼합한 비료(Mix) 모두 포화용액 상태에서 요소는 30분 안에 대부분이 유출되었으며, 초기에 CL(pH 5.5)-MUMH, CL(pH 7.8)-MUMH, CL(pH 5.5)-Mix 및 CL(pH 7.8)-Mix에서 각각 535.9, 553.0, 496.3 및 429.4 mg/L의 농도를 나타내었다. 그러나 30분 후부터 유출농도가 급격히 감소하여 4시간 후에는 각각 0.2, 0.1, 0.2 및 0.1 mg/L 농도를 나타내었으며, 그 이후에는 검출되지 않았다.

Hybrid 비료와 물리적 혼합비료 모두 pH가 높을 때 초기 유출농도가 높았

으며, 이와 같은 결과는 요소에 함유된 $-NH_2$ 그룹의 protonation 경향에 따른 것으로 pH가 낮을 때 $-NH_3^+$ 로 되어 MMT와 정전기적 결합을 하고 있는 것으로 판단되었다.

Hybrid 비료와 물리적으로 혼합된 요소비료에서 초기 요소의 유출량은 hybrid의 비료가 상대적으로 약간 높았으나 그 값의 차이는 오차범위 안에 들어있었다. 또한, 초기에 유출된 요소량은 pH 5.5인 CL-MUMH에서 상대적으로 높았으며, 지속력도 가장 우수한 것으로 보아 hybrid 비료는 요소가 가지는 속효성 비료의 특성을 그대로 유지하면서도 요소 단독으로 존재할 때 보다 상대적인 지속성을 가지고 있는 것으로 판단되었다.

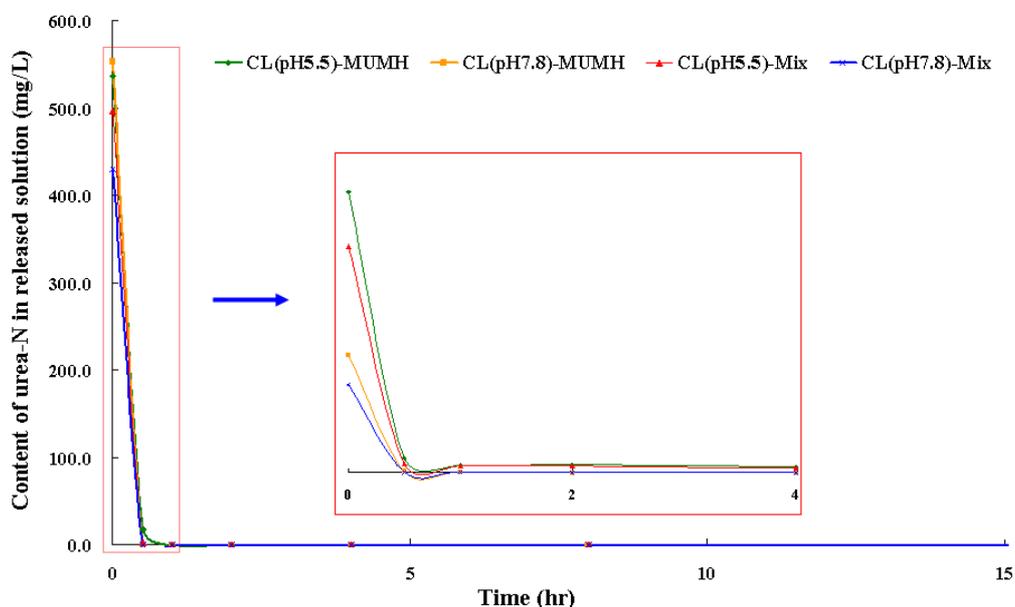


그림 24. pH 변화에 따른 토양 중 MUMHs와 Mixture로부터 요소의 유출양상. CL(Clay loam).

(나) NH_4^+ -N과 NO_3^- -N 유출 kinetic

포화수분 상태의 hybrid 비료와 물리적으로 혼합된 요소 비료의 암모늄태 질소와 질산태 질소로의 변화를 시간에 따라 조사한 결과는 그림 25와 같았다.

Hybrid 비료와 물리적으로 혼합된 요소 비료에서 모두 초기에 NH_4^+ -N과 NO_3^- -N이 매우 빠른 시간내에 유출되는 특성을 나타내었다. 암모늄태 질소는 초기에 CL(pH 5.5)-MUMH, CL(pH 7.8)MUMH, CL(pH 5.5)-Mix 및 CL(pH 7.8)-Mix

에서 각각 39.5, 16.5, 31.8 및 12.4 mg/L의로서 hybrid 비료가 물리적으로 혼합한 비료에 비해 상대적으로 높은 경향을 나타내었으며, 질산태 질소 역시 CL(pH 5.5)-MUMH, CL(pH 7.8)MUMH, CL(pH 5.5)-Mix 및 CL(pH 7.8)-Mix에서 각각 3.40, 1.74, 3.67 및 2.18 mg/L로서 암모늄태 질소와 유사한 경향을 나타내었다. 또한 산성토양에서는 시료의 종류에 관계없이 암모늄태 질소와 질산태 질소 모두 초기의 유출농도가 높게 나타났으며, 이러한 결과는 산성조건에서 MMT에 흡착된 양이 낮기 때문으로 사료된다. 암모늄태 질소의 유출은 hybrid 비료에서, 질산태 질소는 mixture에서 상대적으로 더 높은 농도를 나타내었으며 이는 hybrid 내에서 NH_4^{4+} 의 산화가 지연되는 것을 나타냈다.

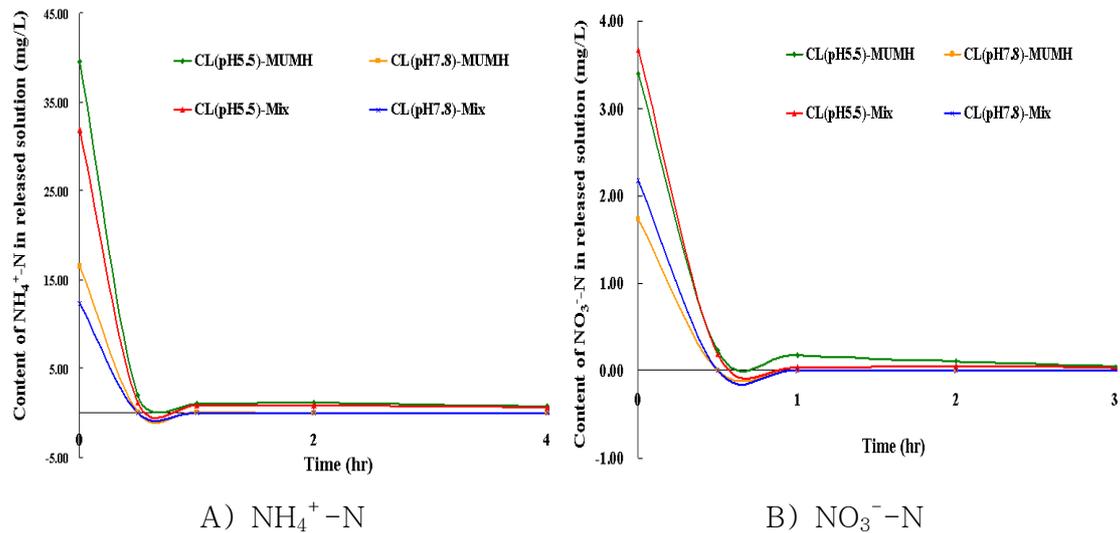


그림 25. pH 변화에 따른 토양 중 MUMHs와 Mixture로부터 암모늄태 질소 및 질산태 질소의 유출양상. CL(Clay loam).

(2) 토성에 따른 질소 성분 유출 kinetic

표 9는 토성에 따른 질소성분의 유출 kinetics를 조사하기 위하여 사용된 토양의 이화학적 특성을 조사한 결과이다.

토성에 따른 hybrid 비료와 물리적으로 혼합한 비료의 질소성분별 유출 양상은 그림 26과 같았다. pH가 유사한 사양토, 식양토에서 대부분의 요소가 초기에 유출되었으며, 그 농도는 SL(pH 5.0)-MUMH, CL(pH 5.5)-MUMH 및 SL(pH 5.0)-Mix에서 각각 915, 935 및 835 mg/L였다.

반면 비료를 넣어주지 않은 사양토에서 초기에 유출되는 요소의 양은 3.38 mg/L로 매우 낮았으며, 1시간 안에 거의 대부분이 유출되었다. 사양토의 경우 2시간 이후에는 요소가 검출되지 않았으나 식양토에서는 8시간까지 요소가 검출되었다. 이는 점토함량이 많은 식양토(1ml/min)에서는 사양토(3ml/min)에서 보다 용액의 유출 속도가 느리기 때문에 요소가 지속적으로 유출된 것으로 판단되었다.

표 9. 실험에 사용된 토양의 이화학적 특성

Soil	pH	Organic matter	Sand	Silt	Clay	CEC
		%	%	%	%	Cmol+ /kg
SL-1	5.0	0.3	82.9	10.1	7.0	11.2
CL-1	5.5	0.9	33.5	43.5	23.0	11.7
CL-2	7.8	0.7	35.0	39.8	25.2	13.0

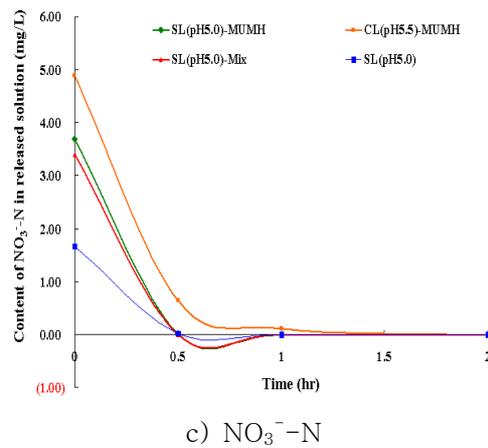
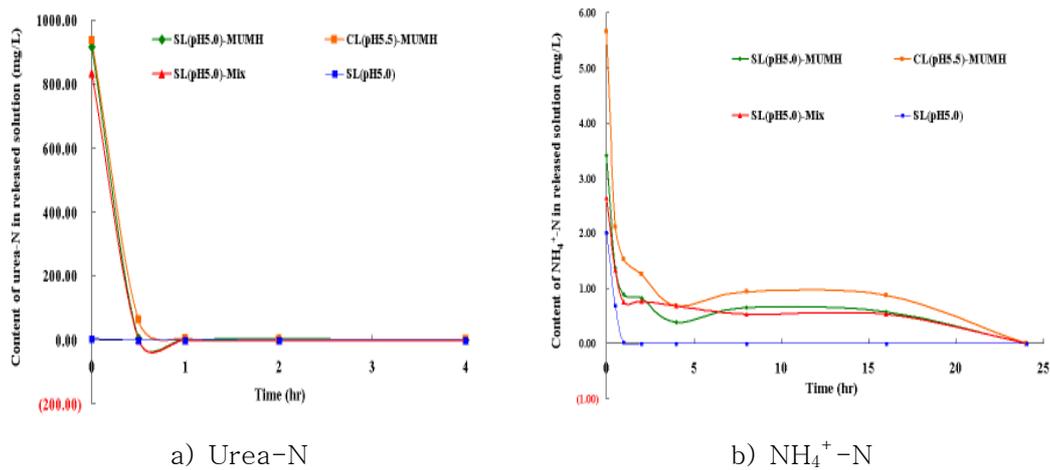


그림 26. 토성에 따른 토양 중 MUMHs와 Mix.로부터 질소성분별 유출양상. CL(Clay loam). SL(Sandy loam).

암모늄태 질소와 질산태 질소 역시 요소의 유출 양상과 같이 식양토(CL)에서 사양토(SL)에 비해 오랫동안 유출되었다. 질산태 질소의 경우, 초기에 SL(pH 5.0)-MUMH, CL(pH 5.5)-MUMH 및 SL(pH 5.0)-Mix에서 각각 3.68, 4.89 및 3.40 mg/L의 농도로 유출되었으며, 30분 후에는 각각 0.01, 0.64 및 0.00 mg/L가 유출되었다. 이와 달리 암모늄태 질소는 SL(pH 5.0)-MUMH, CL(pH 5.5)-MUMH 및 SL(pH 5.0)-Mix에서 각각 3.42, 5.66 및 2.64 mg/L가 유출되었으며, 16시간 이후에도 각각 0.58, 0.87 및 0.54 mg/L으로서 일정량이 지속적으로 유출되었다. 이와 같이 질산태 질소에 비해 암모늄태 질소가 오랫동안 지속으로 유출된 것은 요소가 공기 중에 노출되거나 수용액 중의 산소에 의해 산화되어 암모늄 형태로 변화되어 MMT 판단되었다.

4. Hybrid 비료가 토양 이화학성에 미치는 영향

가. 토양반응(pH)의 변화

Hybrid 비료 적용 후 토양에서의 pH 변화를 조사한 결과는 그림 27과 같았다. 유출 초기, 중기 및 종료 후에도 유출액의 pH가 거의 일정한 것으로 볼 때, hybrid 비료 사용에 따른 토양 pH의 변화는 거의 없는 것으로 판단되었다.

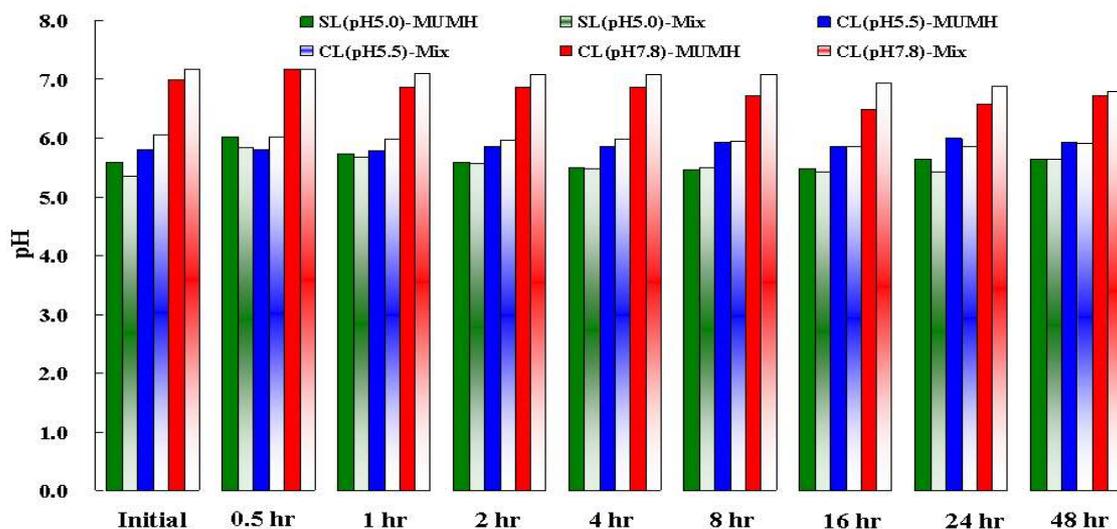


그림 27. Hybrid 비료의 사용에 따른 실험기간 중 토양용액의 pH 변화.

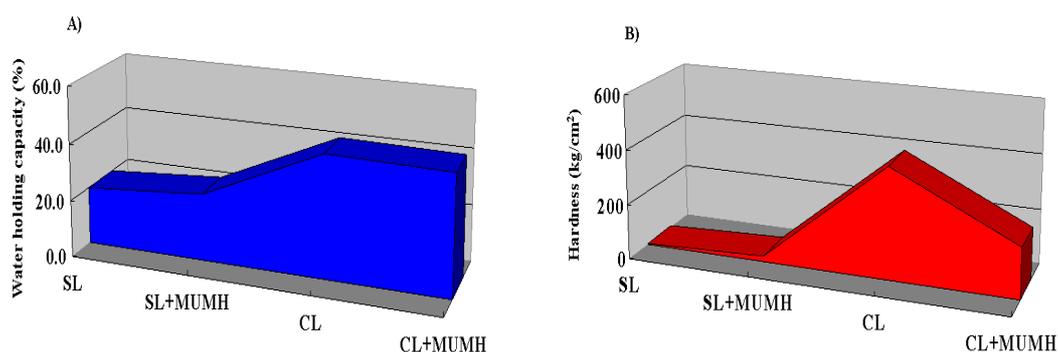
나. 토양의 경도, 보수력 및 입단화도의 변화

포화수분 상태를 유지하면서 30일 동안 증류수를 유출시킨 후 토양 입단화의 변화를 조사한 결과는 표 10과 같았다.

사양토 및 식양토에 hybrid 비료를 첨가한 후에도 토양 입단화는 거의 변화되지 않았다. 사양토의 경우, 사양토 단독으로 처리했을 때에 비해 1.00~2.00 mm 및 0.25~1.00 mm에서 각각 1% 및 4% 정도 증가하였지만, 정확한 입단화 효과는 현장 포장시험을 통한 식물체 및 토양미생물 등과 같은 재배환경에서의 입단 증감여부를 조사해야 될 것으로 판단되었다.

표 10. Hybrid 비료의 사용에 따른 토양 입자 및 화학성분의 변화, CL(Clay loam), SL(Sandy loam)

Sample Name	Water-stable aggregate rate (%)					CEC cmol+/kg	OM %
	>2.00mm	1.00~2.00mm	0.25~1.00mm	0.01~0.25mm	< 0.10mm		
SC	0.5	7.2	45.2	21.4	25.7	11.2	0.3
SC +MUMH	0.2	8.8	49.1	15.7	26.1	11.7	0.3
CL	0	5.5	39.0	19.8	35.6	12.4	0.8
CL +MUMH	0	4.7	37.3	22.5	35.5	13.0	0.8



A) 수분보유량

B) 토양 경도

그림 28. Hybrid 비료의 사용 후(30일) 토양 물리성 변화.

실험에 사용된 토양의 보수력은 사양토 및 식양토에서 각각 20 및 42.6% 이었으며, hybrid 비료를 첨가한 토양에서는 23.3 및 42.0%로서 사양토에서 16% 가량 증가하였다. 또한 토양 경도는 사양토는 5.25 kg/cm²에서 hybrid 비료 첨가 후 24.7 kg/cm²로 증가하였으나, 식양토에서는 405.4 kg/cm²에서 183.7 kg/cm²로 오히려 감소하였다(그림 28).

Taylor²⁹⁾ 등은 경도가 25 kg/cm² 이상인 토양에서는 뿌리의 신장이 어렵다고 하였으며, 식양토의 경우 작물재배가 어려울 것으로 볼 수도 있다. 그러나 본 실험에서 경도는 완전히 건조시킨 후에 측정된 값으로 실제 포장상태에서는 수분조건 및 유기물의 함량에 따라 매우 상이하며, 특히 식양토의 경우 논토양으로 항상 담수상태에서 작물이 재배되기 때문에 뿌리신장에 큰 문제가 없을 것으로 판단된다. 또한 사양토에서도 hybrid 비료를 10년간 처리해도 별 문제가 없을 것으로 나타났으며, 식양토의 경우 오히려 경도를 감소시키는 역할을 함으로써 토양 물리성의 개선 효과를 나타내었다.

다. 토양의 종류에 따른 전기전도도(EC)의 변화

Hybrid 비료와 물리적 혼합 요소 비료를 처리한 식양토와 사양토의 유출 기간에 따른 전기전도도의 변화는 그림 29와 같았다.

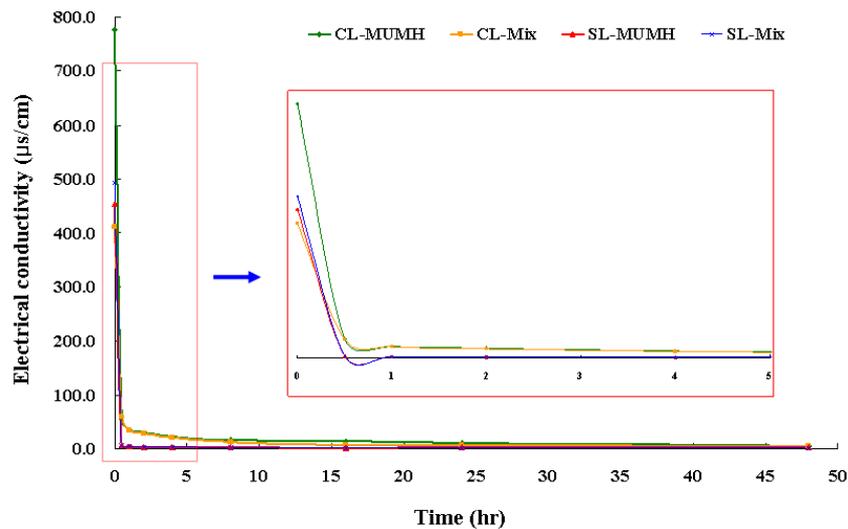


그림 29. Hybrid 비료 첨가에 따른 토양 용액 중 전기전도도 변화. CL(Clay loam), SL(Sandy loam).

물리적으로 혼합한 요소비료는 사양토와 식양토에서 유출 초기에 SL-Mix 및 CL-Mix에서 각각 493.0 및 411.0 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 로 비슷했으며, 30분 이후에도 유사한 유출 양상을 나타내었다. 그러나 식양토에서는 24시간 이후에 약 7 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 를 유지한 반면, 사양토에서는 4시간 이후에 3 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 정도로 감소되었으며, 이 후에는 2 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 를 나타내었다

이와 같은 유출용액의 EC 값은 hybrid 비료에서도 유사하게 나타났지만, hybrid 비료가 첨가된 CL-MUMH 및 SL-MUMH에서 24시간 후에도 각각 11.0 및 2.4 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 로서 물리적 혼합비료와 비교했을 때 상대적으로 높은 값을 나타내었다. 특히 식양토에서는 타 처리구에 비해 초기 유출용액의 EC 값이 높았으며, 또한 지속적으로 높은 값을 유지하였다.

라. 토양의 종류에 따른 Ca^{2+} 과 Mg^{2+} 의 변화

Hybrid 비료와 물리적 혼합 요소 비료를 처리한 식양토와 사양토의 유출 기간에 따른 Ca^{2+} 및 Mg^{2+} 농도의 변화는 그림 30과 같았다.

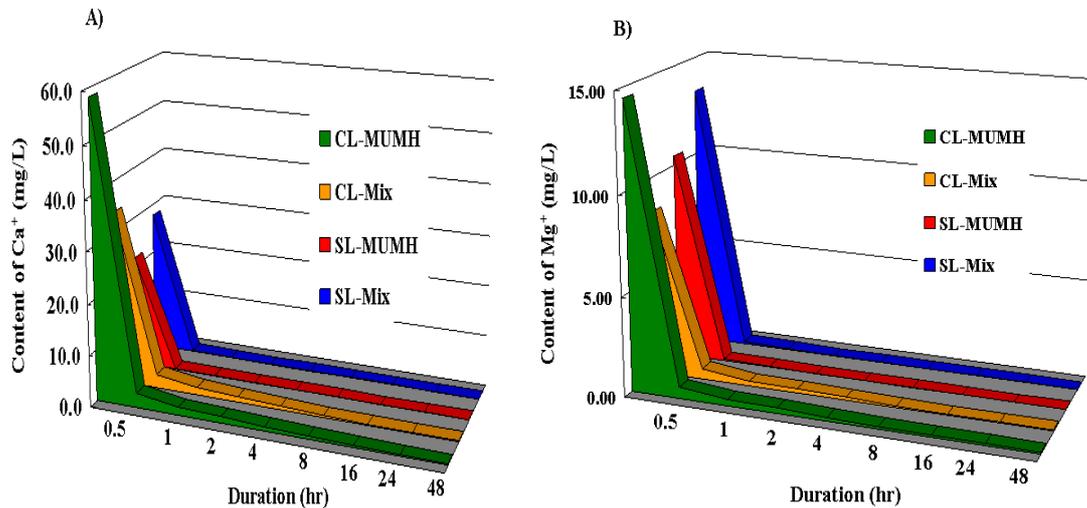


그림 30. Hybrid 비료와 물리적 혼합 요소 비료를 처리한 식양토와 사양토의 유출 기간에 따른 Ca^{2+} 및 Mg^{2+} 농도의 변화. CL(Clay loam), SL(Sandy loam).

사양토에서 SL-MUMH 및 SL-Mix의 Ca^{2+} 의 농도는 초기에 21.8 및 27.7 mg/L를 나타내었으나 30분 이후에는 거의 검출되지 않았다. 그러나 식양토에서는 초기에 Ca^{2+} 농도가 CL-MUMH 및 CL-Mix에서 0.2 및 0.2 mg/L로서 지속적으로 유출되었다. Mg^{2+} 의 경우 사양토에서는 SL-MUMH 및 SL-Mix에서 각각 10.5 및 13.4 mg/L이었으며, 4 시간에서는 0.01 mg/L로 낮아지고 그 이후에는 거의 검출되지 않았다. 식양토에서는 초기에 Mg^{2+} 농도가 CL-MUMH 및 CL-Mix에서 각각 14.5 및 8.3 mg/L로서 사양토 보다 높은 농도를 나타내었으며, 48 시간에서도 0.6 mg/L 농도로서 사양토에 비해 지속적으로 유출되었다.

5. Hybrid 비료의 토양 중 행동

가. MMT의 토양 중 이동양상

토양 중에서 hybrid 비료 내의 MMT 이동양상은 사진 13과 같은 칼럼장치를 이용하여 조사하였다. 사진 13은 7일 후 칼럼의 상태로서 MMT의 이동은 거의 일어나지 않았으며, 이후 30일 동안 경시적 이동을 육안으로 관찰할 수 없었다. 이와 같은 결과는 MMT 판상형의 구조적 특성과 물분자에 의한 층간 팽창(swelling) 특성으로 인하여 토양에서 수직이동이 제한되는 것으로 판단된다.

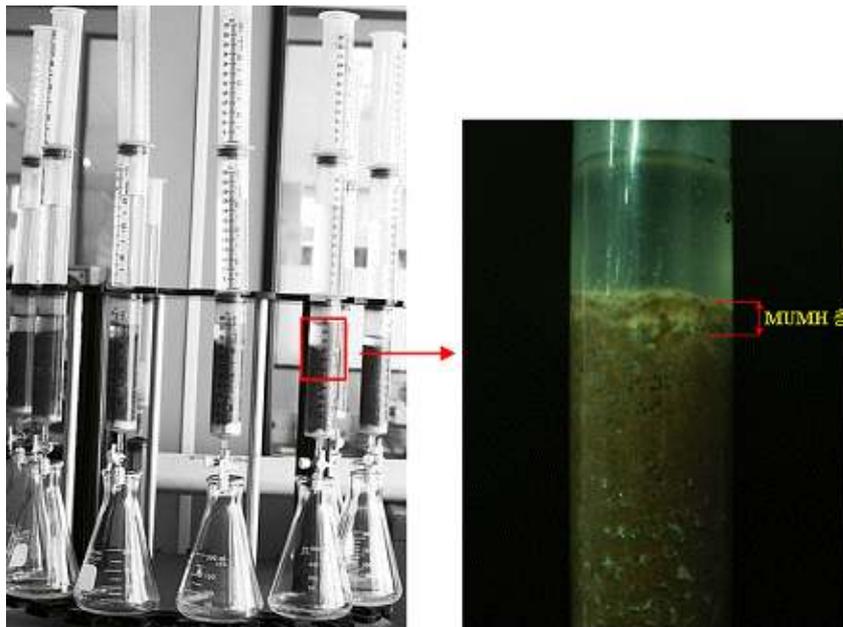


사진 13. Hybrid 비료가 처리된 토양에서 MMT 이동양상 (첨가 7일 후).

나. 토양 중 요소 분해 양상

토양에 hybrid 비료를 시용한 후 시간경과에 따른 Urea-N, NH_4^+ -N 및 NO_3^- -N 함량의 변화를 조사한 결과는 그림 31과 같았다.

Hybrid 비료, 물리적으로 혼합한 비료(Mix) 및 urea를 토양과 일정한 비율로 혼합한 후, 초기 토양의 요소 함량을 100%로 간주하여 시간 경과에 따른 요소 함량을 비교·조사하였다. 또한 시간 경과에 따라 토양에 잔류하는 NH_4^+ -N 및 NO_3^- -N을 정량하여 요소의 변화양상을 조사하였다.

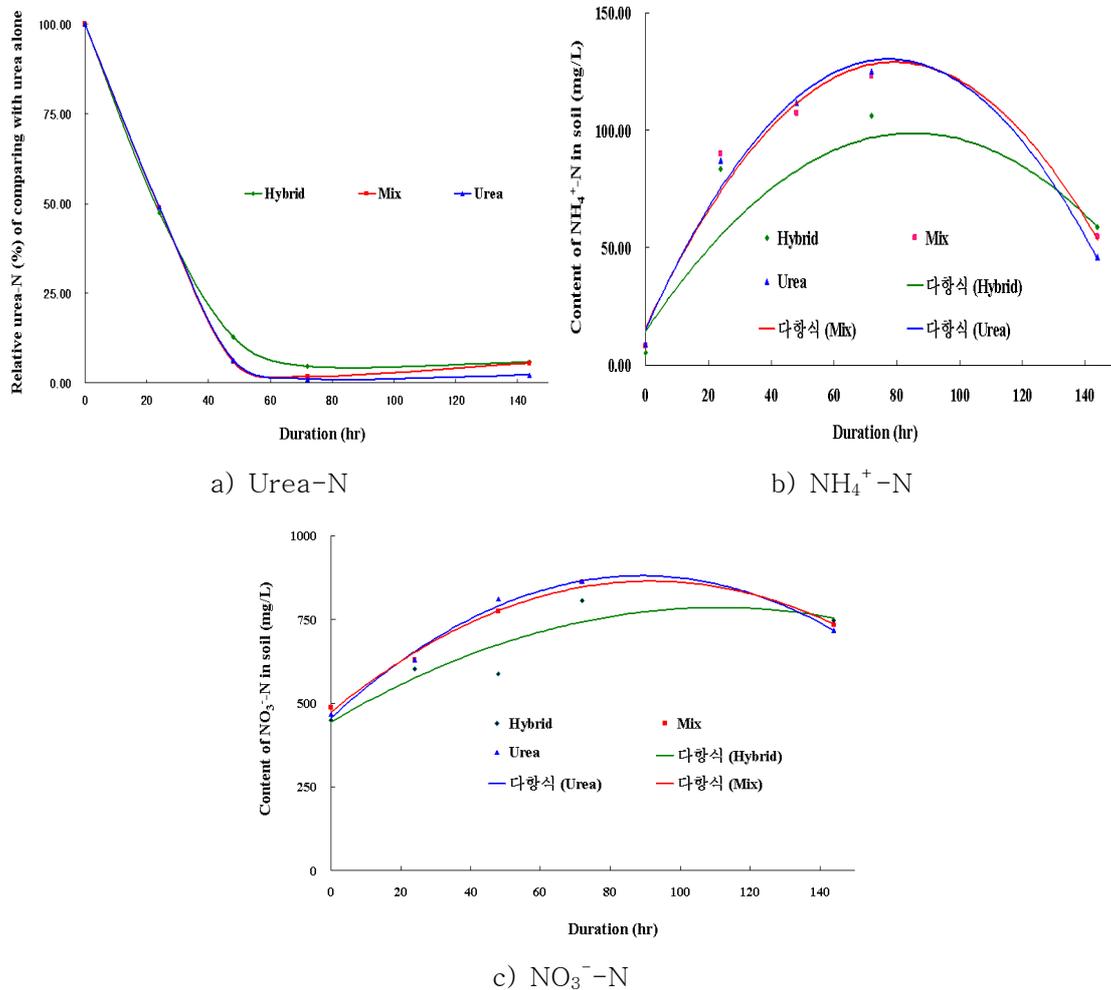


그림 31. 질소처리별 시간 경과에 따라 토양잔류 Urea-N, NH_4^+ -N 및 NO_3^- -N 상대적인 함량. a) Urea-N b) NH_4^+ -N, c) NO_3^- -N.

Hybrid 비료, 물리적으로 혼합한 비료(Mix) 및 urea를 처리한 토양의 24시간 후 요소함량은 50% 정도로 비슷한 비율로 감소하였다. 그러나 48 시간에는 hybrid 비료 처리구에서 13%의 요소가 토양에 잔류하였으나, 물리적으로 혼합한 처리구(Mix) 및 Urea 처리구에서는 약 6% 가량 토양에 존재하였다. 그 이후에는 시간경과에 따라 점진적으로 감소하거나 일정한 함량을 나타내었다. 이러한 결과는 hybrid 비료에 존재하는 과잉의 요소가 미생물 및 수분에 의해 빠르게 NH_4^+-N 및 NO_3^--N 으로 전환된 것으로 판단되며, MMT 층간에 도입된 요소-금속염 착화합물은 요소를 bulk 상태로 처리하였을 때 보다 요소의 분해가 약간 저해되는 것으로 판단된다. 또한 요소 및 물리적으로 혼합한 비료(Mix)를 처리한 토양의 NH_4^+-N 함량은 초기 72 시간까지 급격히 증가한 후 168 시간 이후에는 빠르게 감소하는 곡선을 나타내었으나, hybrid 비료 처리구는 NH_4^+-N 농도변화의 pattern은 타 처리구와 유사하였지만 그 변화의 폭은 적었다. 144시간 이후에 토양에 잔류하는 NH_4^+-N 의 양은 hybrid 비료 처리구에서 가장 높았다. 토양에 잔류하는 NO_3^--N 농도는 NH_4^+ 의 pattern과 유사하였으며, 72시간까지 증가하다가 이후에는 서서히 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나 168시간 이후에 토양에 잔류하는 NO_3^--N 농도는 NH_4^+-N 과 마찬가지로 hybrid 비료 처리구에서 가장 많은 양이 잔류하였다.

이와 같은 결과로 볼 때, hybrid 비료는 포화수분 상태가 아닌 토양환경에서는 미생물 또는 열 등의 요소 분해인자에 대한 안정성이 높기 때문에 비료의 유실을 최소화하여 효율성을 높일 수 있을 것으로 기대된다.

6. Hybrid 비료의 작물에 대한 기능성 연구

가. 작물 선별

(1) 상추에 대한 hybrid 비료의 효과

상추를 정식한 후 10일 간격으로 채취하여 생육기간별 생체중량의 변화를 조사한 결과는 그림 32 및 사진 14와 같았다.

정식 10일 후에는 무처리구, 요소, MUMH 1/2, 2/3, 및 전량 처리구에서 각각 2.5, 2.5, 2.8, 3.0 및 3.1 g으로 거의 유사한 경향을 나타내었다. 그러나 20일 이

후에는 Urea 처리구와 hybrid 비료의 처리수준별로 비슷한 경향이었으나 무처리구와 비교했을 때는 큰 차이를 나타내었다. 또한 30일 후에는 무처리, Urea 처리구, Hybrid 1/2, 2/3 및 전량 처리구에서 각각 8.5, 28.7, 29.3, 31.3 및 34.8 g으로 hybrid 비료 전량 > hybrid 비료 2/3량 > hybrid 비료 1/2 ≥ 요소 전량 > 무처리 순으로 높게 나타났다.

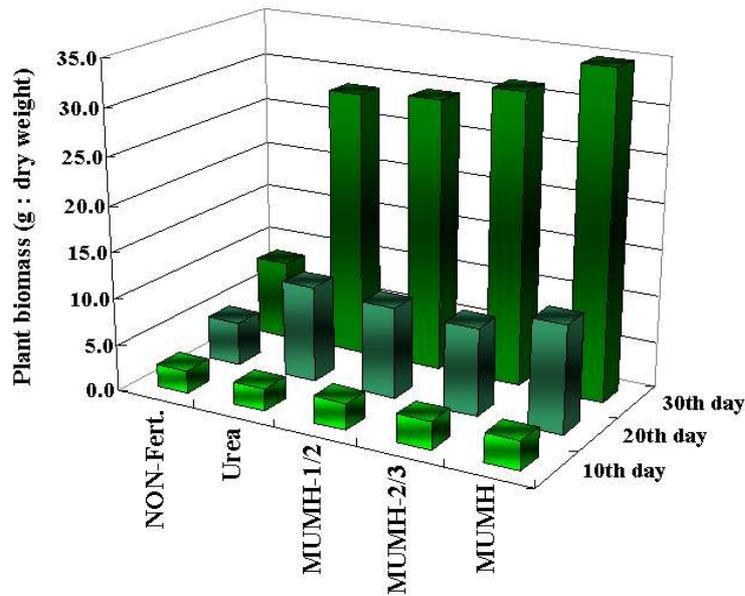


그림 32. 서로 다른 요소 처리구별 상추 생체중량 (30일 후).



사진 14. 서로 다른 urea 처리구별 30일 후 상추 생육 비교.

(2) 케일에 대한 hybrid 비료의 효과

케일은 추비 시용 후 3, 6 및 10일 간격으로 잎의 크기가 어른 손바닥 이상으로 만개한 잎을 수확했으며, 30일 째는 잎과 뿌리 모두를 수확하였다. 수확한 시료는 수돗물과 증류수를 이용하여 이물질을 완전히 제거한 후 70℃의 열풍건조기에서 건조하여 건물중량을 측정하였다(그림 33).

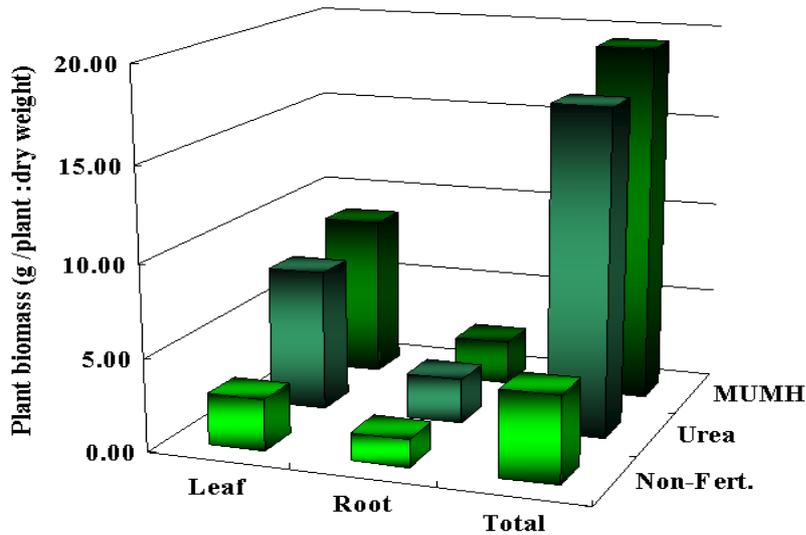


그림 33. 질소질 비료 처리별 추비 시용 30일 후 케일의 건조중량.

Hybrid 비료 및 Urea 처리구에서 추비 시용 후 수확한 건물중량은 3일 후 2.46 및 1.87 g, 6일 후 2.79 및 2.89 g, 10일 후 2.16 및 1.59 g 이었다. 무처리구는 3~10일 까지 잎의 생육이 부진하여 수확을 하지 않았으며, 30일째에만 수확하여 건물중량을 측정하였다. 추비 시용 30일 후 수확한 식물체 뿌리의 건물중량은 무처리, Hybrid 비료 및 Urea 처리구에서 각각 1.51, 2.38 및 2.38 g 이었다. 또한 수확 후의 지상부의 총 건물중량은 무처리, Hybrid 비료 및 Urea 처리구에서 각각 4.65, 8.70 및 7.58(g/주)로서 Hybrid 비료 처리구에서 가장 높게 나타났다. 지하부의 건물중량은 각각 1.51, 2.39 및 2.38(g/주)로 Hybrid 비료와 Urea 처리구에서 큰 차이를 나타내지 않았다.



A) 추비 8일 후

B) 추비 16일 후

사진 15. 질소질 비료 처리별 추비 8일, 16일 후 케일 생육 상태.

나. 비료성분 유효도 평가

케일의 지상부와 지하부에 추비 사용한 ^{15}N -urea로부터 유래한 질소의 양 (NDFU)은 그림 34와 같았다.

추비 시용 후 3일 차 NDFU는 Urea 및 Hybrid 비료 처리구에서 각각 38.7, 43.1 mg/pot로 거의 비슷했지만 재배 기간 경과에 따라 Hybrid 처리구에서 더 높은 NDFU 값을 가졌다. 특히 10일 차에서는 Hybrid 처리구에 Urea 처리구에 비해 20% 가량 더 높은 값을 (요소 80.2, hybrid 100.4 N mg/pot)을 가졌으나, 수확시기(추비 후 30일)에는 이들의 값은 비슷하였다.

한편 뿌리의 NDFU 값은 Urea와 hybrid 처리구에서 각각 25.3, 29.0으로 비슷한 경향을 보였다. 이러한 결과는 hybrid 비료의 시용은 추비로 사용된 요소 처리 시 관행의 처리보다 hybrid 비료를 사용할 경우 요소의 분해 및 용탈로 인한 손실을 억제할 수 있으므로 질소비료의 효율성을 향상되었음을 의미한다. 또한 hybrid 비료는 추비로 사용되는 요소의 가장 큰 특징인 속효성을 그대로 유지하고 있음을 보여주었다.

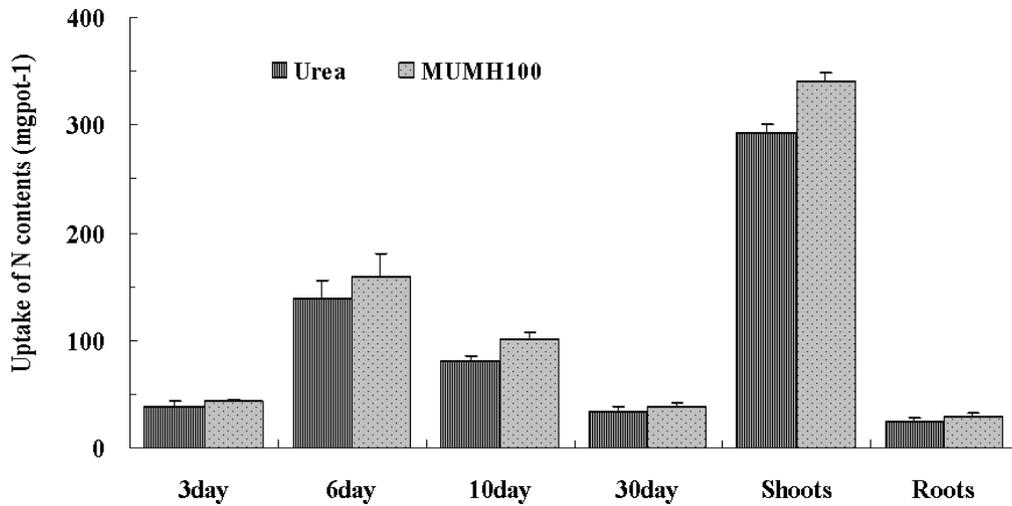


그림 34. 토양에 시용한 urea와 Hybrid 비료로부터 유래한 케일 중의 질소량 (동위원소 질량분석, 무처리구 지상부, 지하부 각각 4.56, 2.09 mg/pot).

7. Hybrid 비료의 작물생육효과

추비 처리 후 각 처리별 생체중량 및 질소 함량은 표 11과 같았다.

추비 시비 후 질소비료에 따른 케일 잎의 생체중량을 조사한 결과, 1, 2차 모두 무처리구와 유의성을 가지는 것으로 보아 질소비료 처리가 케일의 생육에 큰 영향을 주는 것으로 판단되었다. 그러나 1차에서는 무처리구를 제외한 모든 처리구에서 유의성의 차이를 보이지 않았다. 반면 2차에서는 hybrid-100 처리구에서 약 10%의 증수 효과를 보였다. 특히 1, 2차 공히 하이브리드비료를 웃거름으로 시비할 경우 관행 질소시비량의 70% 수준으로 사용하여도 요소를 100% 수준으로 시비한 케일의 생육현황이 비슷한 것으로 확인되었다.

케일 잎의 질소함량을 조사한 결과, 1차에는 Urea 처리구와 비교하여 Hybrid-70 처리구에서 유의성의 차이가 없었으며, MMT-mix(물리적으로 혼합) 및 hybrid-100 처리구에서는 유의적으로 높은 질소함량을 나타내었다. 반면 2차에서는 Urea 처리구에 비해 Hybrid-70 처리구와 MMT-mix 처리구는 유의적으로 낮은 질소함량을 나타낸 반면 Hybrid-100 처리구에서는 유의성에 차이를 보이지 않았다.

이러한 결과를 종합해 볼 때, 하이브리드비료를 웃거름으로 시비할 경우 관행 질소시비량의 70% 수준으로 사용하여도 요소를 100% 수준으로 시비한 케일의 생육현황과 질소흡수량이 비슷하거나 우수한 것으로 사료되었다.

한편 수확 후 케일의 칼슘과 마그네슘 함량을 분석한 결과 Mg의 경우 처리별 뚜렷한 차이를 보이지 않았으며, 칼슘도 처리별도 비슷한 경향을 보였다. 하지만 Hybrid-100 처리구에서는 타 처리구에 비해 비교적 높은 CaO 함량(3.15%)을 나타내었다.

표 11. 추비 처리 후 수확한 각 처리별 생체중량 및 질소 함량

구 분	1차		2차	
	생체중량 (g/주)	N 함량 (%)	생체중량 (g/주)	N 함량 (%)
Control	267.5 a*	4.80 a	225.5 a	5.52 a
Urea	349.0 b	5.26 b	398.3 b	6.00 d
MMT-mix	341.5 b	5.34 c	404.1 b	5.62 b
Hybrid-70	344.0 b	5.30 b	410.4 b	5.83 c
Hybrid-100	347.0 b	5.44 d	435.6 c	5.92 d

* 동일한 알파벳 소문자는 각 처리구별 유의성이 없음을 나타냄(p < 0.05)

표 12. 추비 처리 후 수확한 각 처리별 칼슘 및 마그네슘 함량

구 분	CaO(%)		MgO(%)	
	평균	표준편차	평균	표준편차
Control	2.98	0.26	0.64	0.04
Urea	2.93	0.25	0.67	0.04
MMT-mix	3.00	0.02	0.68	0.01
Hybrid-70	3.07	0.10	0.68	0.02
Hybrid-100	3.15	0.19	0.70	0.03

8. 현장적용을 위한 pilot 제작

가. Pilot 설계도 모형

대량생산을 위한 pilot 설계는 lab 수준의 hybrid 비료 제조 공정을 참조하여 3단계로 나누어 고안하였다(그림 35). 1 단계는 요소와 금속염을 혼합하여 교반 및 가열장치를 통하여 요소-금속염 착화합물 제조과정(①), 2단계는 형성된 요소-금속염 착화합물 용융액을 MMT와 혼합하여 유·무기 hybrid 화합물을 제조하는 과정(②), 마지막으로 이상적으로 혼합된 생성물을 스크루(screw)장치를 통하여 일정한 모양의 비료로 성형하는 과정(③)으로 나누어 진행되었다.

세 가지 과정 모두 공기 중의 수분이 흡착되는 것을 방지하기 위하여 열처리 과정이 연속적으로 진행될 수 있도록 pilot를 설계하였으며, 열처리는 온도센스 장치를 부착하여 일정온도가 유지될 수 있도록 고안하였다.

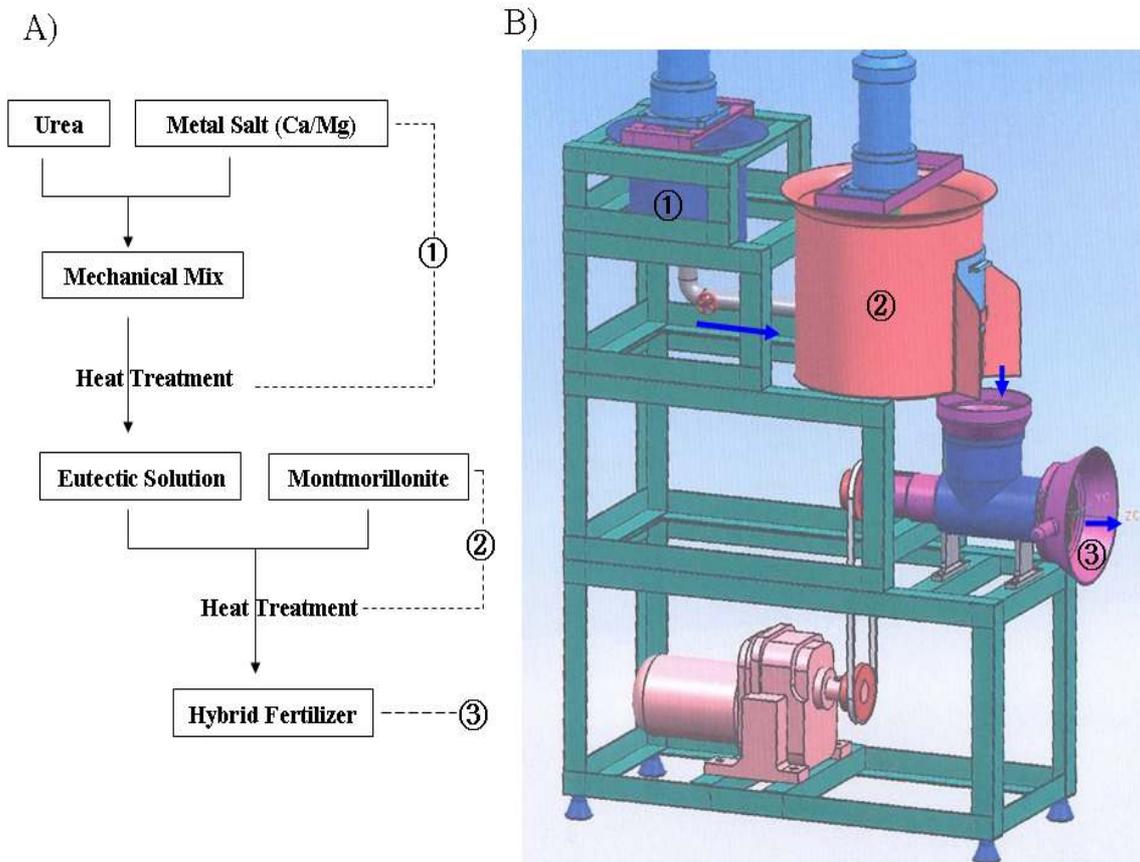


그림 35. 설계도 작성을 위한 Pilot 모형도. A) hybrid 비료 합성 과정, B) pilot 모형도.

나. Pilot 시작품

사진 16은 기 고안된 설계도에 따라 완성된 pilot이다. 실제 모델에서는 hybrid 비료 제조 시 대기 중 수분의 흡착을 방지와 일정한 온도를 유지하기 위하여 보온단열 장치자동온도 조절장치를 부착하였다. 자동온도조절 센서는 요소-금속염 착화합물 반응조(①), 요소-금속염 리간드 화합물과 MMT의 혼합 반응조(②) 및 일정한 모양의 hybrid 비료를 성형하기 위하여 압력을 가하는 스쿠류 장치(③)에 연결하여 균일한 모양의 hybrid 비료를 제조할 수 있도록 제작하였다.



사진 16. 설계도에 따라 완성된 Pilot 시작품

다. Pilot 기능성 개선

Pilot 제작 후 여러 차례의 시험가동을 통하여 대량생산체제 확립 및 최적의 생산시스템에 적합하도록 pilot의 기능을 개선하는 작업을 수행하였다. 사진 17은 기능성이 보장된 pilot의 모습이다.

(1) 자동 재단 장치 및 가스배출 장치 부착



A) 기능성 강화 후



B) 가스 배출장치 부착



C) 자동 재단장치 부착

사진 17. 기능성 강화 후 pilot 전경

대량생산과 균일한 size의 hybrid 비료를 생산하기 위하여 스크루를 통과한 비료를 일정하게 신속히 절단할 수 있는 cutting 장치가 필요하다. 이에 따라 기존 장치에서 최종적으로 비료가 성형되는 부분에 속도조절 가능한 cutting 장치를 설치함으로써 pilot의 기능성을 강화하였다. 또한 요소와 금속염의 반응에서 생성되는 NH₃와 NO_x 등을 안전하게 배출시키기 위해 반응조에 튜브를 설치하여 작업자의 안전을 강화하였다.

(2) Hybrid 비료 입자 크기 조절

실제 포장에서 사용하기 적합한 hybrid 비료를 생산하기 위해 압출되는 hybrid 비료의 입자 크기를 조절하는 cutting 지그의 사출구 크기를 여러 가지로 조절하였다(사진 18). 사출구의 직경이 너무 커거나, 구멍의 개수가 너무 많을 경우 스크루에 충분한 압력이 걸리지 않으며, 이와 반대로 직경이 너무 작거나 개수가 적을 경우 압력이 과부하로 걸려 pilot 기계의 스크루 체인이 제대로 작동하지 않는다.

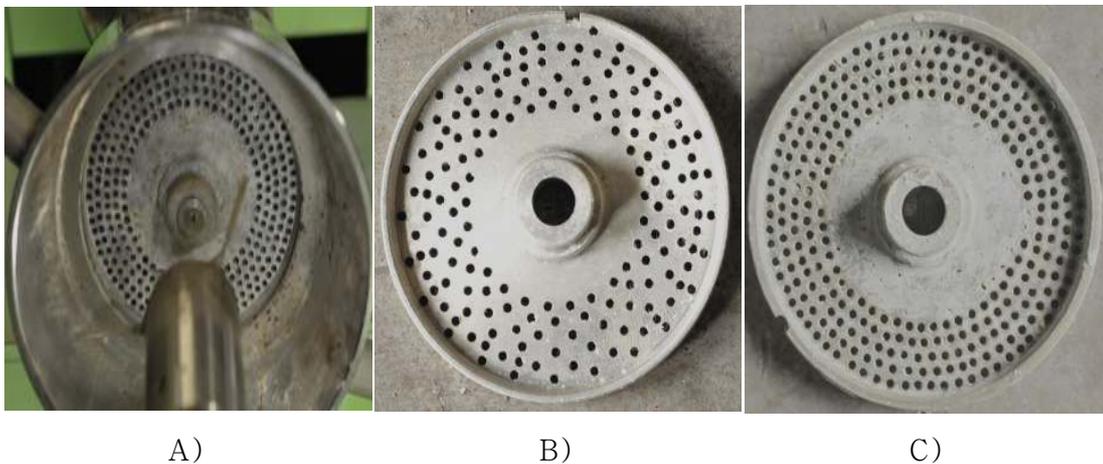


사진 18. Cutting 지그 위치 A), 압출구멍 직경 및 개수 조절 B), C).

사진 19는 다양한 사출구에서 실제 생산된 hybrid 비료이다. Hybrid 비료의 입자크기는 실제 포장에서 사용하는 농가 혹은 사용자에게 따라 다양한 크기와 모양을 원할 수 있으므로 이들 사출구의 크기와 개수는 차후 대량생산 시 pilot의 생산

용량, 소비자의 기호와 효과에 따라 다양하게 고려되어야 할 것으로 판단된다.

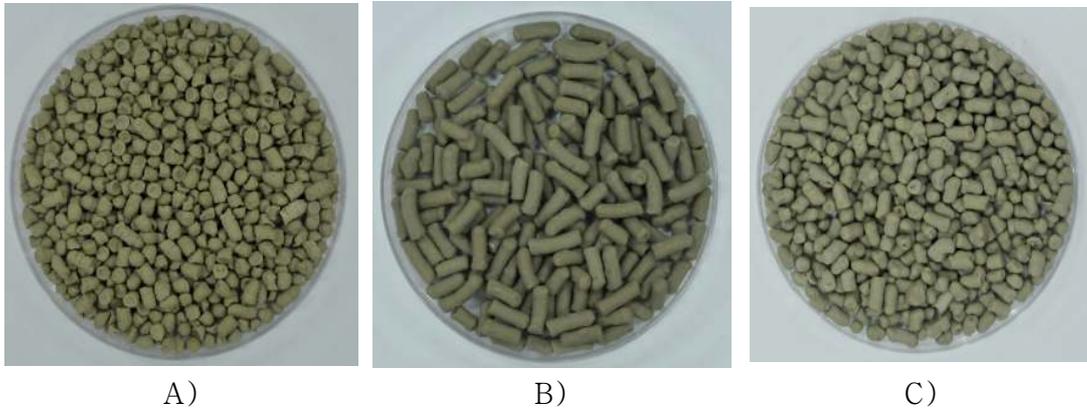


사진19. Cutting 지그 내의 압출구멍의 크기 조절에 따라 생산된 hybrid 비료.

라. Pilot에서 생산된 hybrid 비료의 특성

(1) 광물학적 특성

Pilot를 이용하여 생산한 hybrid 비료를 X-선 회절분석한 결과는 그림 36과 같았다. 실험실 내에서 hybrid 합성에서는 MMT를 1차 정제하여 사용하였으나, pilot에서는 원가절감 및 대량생산을 위하여 분양받은 MMT 원료를 가공하지 않고 사용한 결과, quartz와 같은 불순물(3.35, 3.33 Å)이 일부 존재하였다. 그러나 비료로 사용하기에는 문제가 없는 것으로 판단되었다.

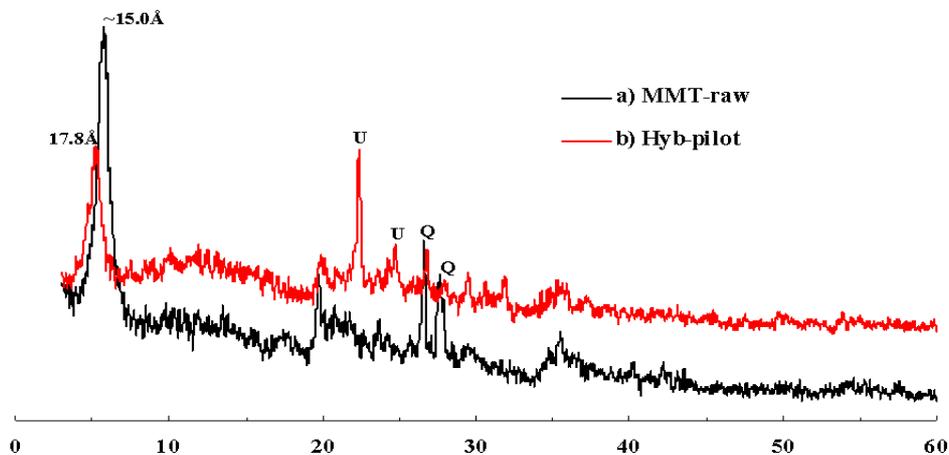


그림 36. Pilot에서 생산된 hybrid 비료의 X선 회절분석.

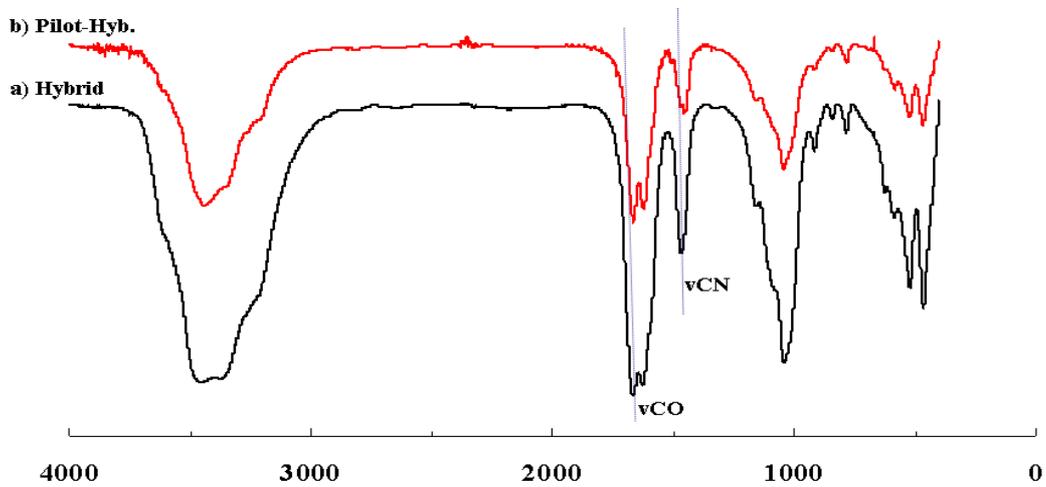


그림 37. Pilot에서 생산된 hybrid 비료의 적외선 분광분석

Pilot를 이용하여 제조한 hybrid 비료를 X-선 회절 분석한 결과, 001 peak의 d -value는 약 17.6 \AA 으로 요소-금속 리간드 화합물이 MMT 층간에 잘 도입된 것으로 나타났다. 적외선 분광분석한 결과, 기존의 hybrid 비료가 가지는 특징인 CO와 CN vibration에 의한 흡수 band는 pilot를 이용하여 제조한 hybrid 비료에서도 명확하게 나타났다. 다만 CN으로부터 기인된 1460 cm^{-1} 부근의 흡수 band가 pilot를 이용하여 제조한 hybrid 비료의 경우 3개로 분리되는 것은 CaCl_2 와 MgCl_2 의 낮은 순도에서 비롯된 것으로 판단되었다.

Pilot를 이용하여 제조한 hybrid 비료를 실질적으로 포장에 적용하기 위해서는 일정한 성분함량이 요구될 뿐만 아니라 유해성분 및 중금속이 비료규격에 부합되어야 한다. 표 13, 14 및 15는 pilot에서 생산된 hybrid 비료의 주요성분 함량과 유해성분 및 중금속 함량을 조사한 결과이다. 전 질소(T-N) 함량은 약 19.0% 이었으며, 유해성분 및 중금속은 검출되지 않거나 비료함량 기준 이하로 검출되었다. 이는 비료로 충분히 사용될 수 있음을 의미한다.

표 13. 하이브리드비료의 주요성분 함량

공시재료	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	TiO ₂	T-N*
	%							
Hybrid 비료	43.2	14.1	3.3	4.5	7.5	0.2	8.2	19.0

표 14. 하이브리드비료의 유해성분 함량

공시재료	황청산화물	아질산	뷰렛태질소	설펜민산
Hybrid 비료	흔적	흔적	흔적	흔적

표 15. 하이브리드비료의 중금속 함량

공시재료	As	Pb	Cd	Cu	Ni	Cr	Mo	Ti
	----- mg kg ⁻¹ -----							
Hybrid 비료	흔적	0.9	0.2	10.9	2.1	1.1	2.3	6.2

9. Hybrid 비료의 적용법 확립

가. Hybrid 비료의 N₂O 발산 저감 효과

질소비료 처리 유형에 따른 N₂O 발생량을 케일 정식 후 30일 동안 조사한 결과는 그림 38과 같았다.

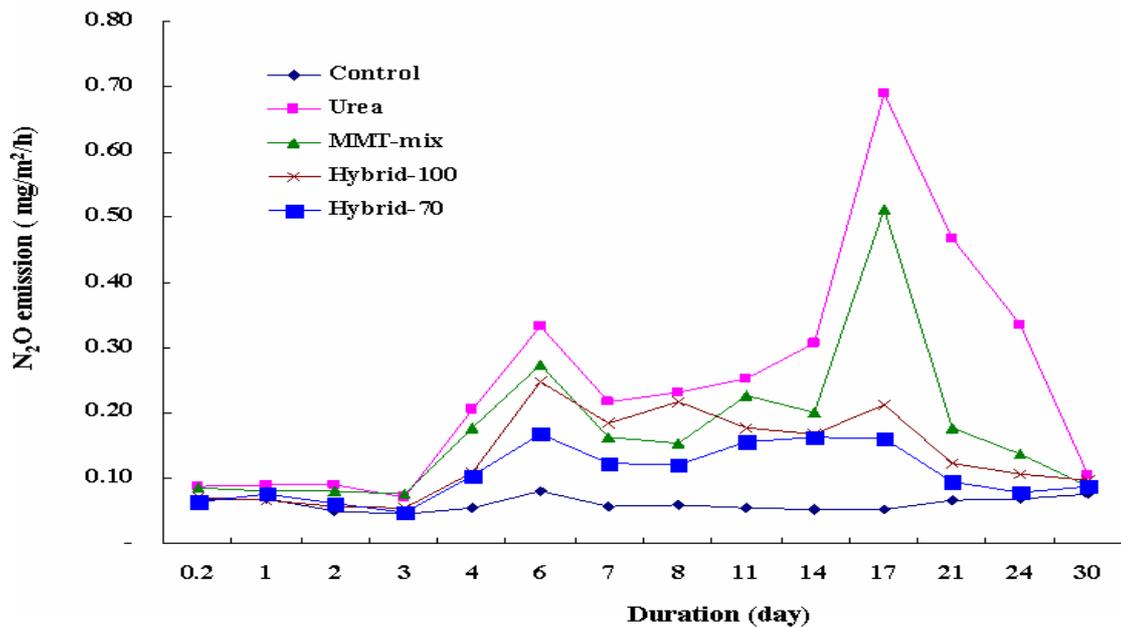


그림 38. 질소비료 유형별 추비 시용에 따른 N₂O 발생량.

질소비료를 달리하여 웃거름을 시비한 후, 케일의 생육기간에 따른 질소비료 처리구별 N₂O 발생은 웃거름을 사용하지 않은 무처리구(Control)를 제외하고는 유사한 경향을 나타내었다. N₂O 발생량은 웃거름 시비 3일 후부터 증가하기 시작하여 6일과 17일에서 급격히 증가하였다. 그러나 질소비료 종류에 따라 N₂O 발생량은 큰 차이를 나타내었으며, N₂O 발생량이 가장 높은 웃거름 시비 17일 후에는 요소(Urea), 물리적으로 혼합한 비료(MMT-mix), 하이브리드비료 70%(Hybrid-70) 및 하이브리드비료 100%(Hybrid-100) 처리구에서 각각 0.69, 0.51, 0.17 및 0.25 (mg/m²/hr)을 나타내었다. 즉, Hybrid-70과 Hybrid-100 처리구의 N₂O 발생량은 요소를 bulk 상태로 처리한 Urea 및 MMT-mix 처리구에 비해 50% 이상 감소되었다. 이와 같은 결과로 볼 때, hybrid 비료 처리 시 N₂O 발생량을 50% 이상 경감시킬 수 있는 것으로 나타났다. 따라서 하이브리드비료의 사용은 지구온난화 가스인 N₂O 발생을 획기적으로 줄일 수 있는 환경친화성 비료인 것으로 확인되었다.

위의 실험결과에서 N₂O 가스가 hybrid 비료에서 urea 및 단순히 물리적으로 혼합한 비료보다 상대적으로 적게 발생하였지만 작물생육이 부진하다면 비료로서의 가치는 반감된다고 할 수 있다. 따라서 질소비료 고유의 특성인 생육상황은 hybrid 비료의 현장 적용에 매우 중요한 인자이다. 표 16은 질소비료 처리에 따른 케일 잎과 뿌리의 생체중량 및 질소함량의 변화를 조사한 결과이다.

표 16. 웃거름 시용 후 질소비료 처리에 따른 케일의 생체중량 및 질소함량 변화

구 분	생체중량 (g/주)		질소함량 (mg/g)	
	잎 (STDEV)	뿌리 (STDEV)	잎 (STDEV)	뿌리 (STDEV)
Control	77.4 (2.45)a	24.8 (0.72)a	8.95 (3.182)a	1.59 (0.566)a
Urea	145.5 (1.08)b	34.2 (4.68)b	21.79 (2.404)b	3.00 (0.707)c
MMT-mix	184.1 (1.04)c	41.4 (6.73)c	22.42 (0.354)c	3.03 (4.031)c
Hybrid-70	204.5 (7.29)d	37.5 (5.35)b	21.79 (2.333)b	2.82 (0.141)b
Hybrid-100	210.5 (8.67)d	50.5 (8.31)c	22.36 (4.879)c	2.65 (0.636)b

웃거름을 시비한 후 질소비료에 따른 케일 잎의 생체중량을 조사한 결과, Urea 처리구에 비해 MMT-mix, Hybrid-70 및 Hybrid-100 처리구에서 보다 높은 유의성의 차이를 나타내었다. 이는 질소비료가 케일의 생육에 대단히 큰 영향을 미치고 있음을 보여준다. 특히, Urea 처리구에 비해 질소 시비량의 70% 수준으로 시용한 Hybrid-70 처리구에서 케일 잎의 생체중량이 높게 나타났다. 케일 뿌리의 생체중량 역시 잎과 유사한 경향을 나타내었다.

케일 잎의 질소함량을 조사한 결과, Urea 및 Hybrid-70 처리구에서 유의성의 차이를 보이지 않았으며, MMT-mix 및 Hybrid-100 처리구에서는 Urea 처리구에 비해 상대적으로 높은 질소함량을 나타내었다. 이와 달리 뿌리의 질소함량은 Urea 및 MMT-mix 처리구에서 다른 처리구에 비해 약간 높은 함량을 나타내었다.

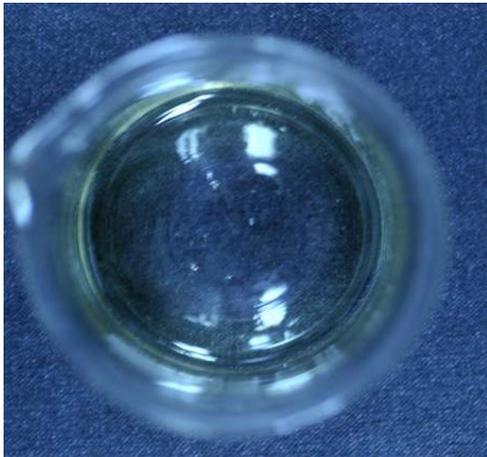
이러한 결과를 종합해 볼 때, hybrid 비료를 웃거름으로 시비할 경우 관행 질소시비량의 70% 수준으로 시용하여도 요소를 100% 수준으로 시비한 케일의 생육현황과 질소흡수량이 비슷하거나 우수한 것으로 확인되었다. 따라서 hybrid 비료는 비료 시비량을 줄여 비료의 효율성을 증가시킬 수 있을 뿐만 아니라 지구온난화 가스인 N_2O 발생을 획기적으로 줄일 수 있는 환경친화성 비료로 사용가능할 것으로 판단되었다.

나. 유기산-Hybrid 비료 합성 및 특성

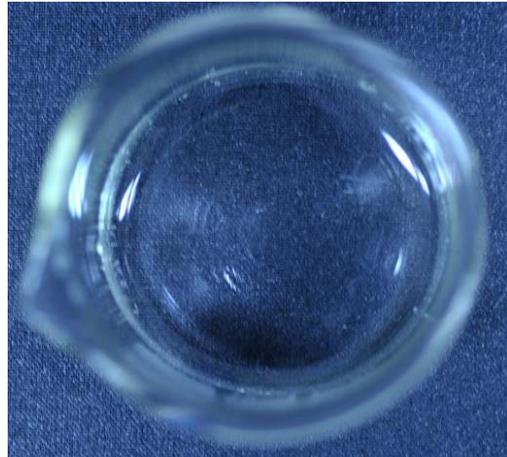
유기산은 카복시기($-COOH$) 또는 설펜기($-SO_3H$)를 가지며, 산성을 띠는 유기화합물이다. 유기산의 농업적 기능은 토양 중 각종 미네랄의 흡수 촉진, 불용성 인산염을 가용화하여 인산흡수 증진, 토양환경 개선, 유실되기 쉬운 비료성분의 용탈 방지, 뿌리활착 촉진, 가스발생 경감, 병원균 생육억제, 내병성 강화, 냉해와 생리장해 예방 등에 효과가 우수한 것으로 알려져 있다. 그러므로 토양환경과 식물에 대한 기능성이 우수하며, 약산성을 띠고 있는 유기산을 용융상태에서 균일하게 첨가한 유기산-Hybrid 비료를 제조함으로써 비료의 기능성을 극대화시키고, pH 감소에 의한 암모니아 가스 발생을 억제하여 질소비료의 효율성을 높임과 동시에 보다 환경친화적인 hybrid 비료를 제조하고자 하였다.

(1) 유기산-요소-금속염 착화물 합성

Hybrid 비료를 제조하기 위해서는 요소-금속 리간드 용융물이 형성되어야 한다. 요소/금속염($\text{CaCl}_2 : \text{MgCl}_2 = 7 : 3$)의 몰비를 9로 조절한 후 유기산을 요소/금속염 착화물의 중량비로 4%가 되도록 첨가한 후 $103 \pm 2^\circ\text{C}$ 에서 일정시간 가열하여 용융상태를 조사한 결과는 사진 20과 같았다. 구연산, 술폰산 및 숙신산이 첨가된 요소-금속염 혼합물은 가열 1시간 이내에 완전히 용융되었으나, 벤조산은 흰색 앙금이 형성되어 용융되지 않았다. 따라서 모든 유기산이 요소-금속염과 착화물을 형성하지 않으므로 기능성에 따라 유기산을 선택해야 할 것이다.



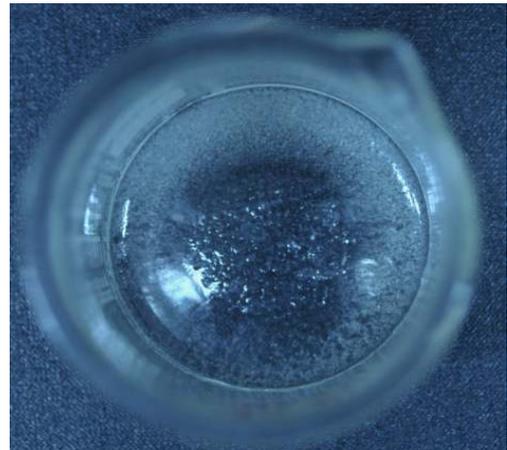
A) 구연산 (citric acid)



B) 술폰산 (sulfamic acid)



C) 숙신산 (succinic acid)



D) 벤조산 (benzoic acid)

사진 20. 다양한 용융상태의 유기산-요소-금속염 착화합물.

(2) 유기산-Hybrid 비료의 특성

본 연구에서는 유기산-Hybrid 비료는 NH_3 휘산 절감효과에 초점을 두고 진행하였다. 따라서 가장 기능성이 우수하고 pH 감소효과가 높은 구연산과 술폰산을 이용하여 유기산-Hybrid 비료를 제조하였다. 그림 39는 구연산, 술폰산-Hybrid 비료의 X-선 회절분석 결과이다.

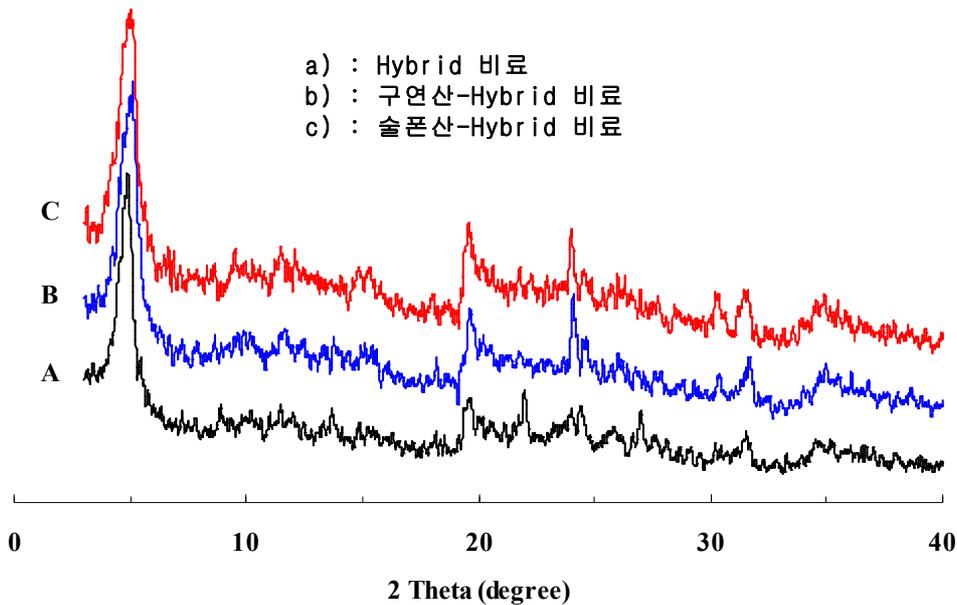


그림 39. 유기산이 함유된 hybrid 비료의 X선 회절분석. a) Hybrid 비료, b) 구연산-Hybrid 비료, c) 술폰산-Hybrid 비료.

구연산 및 술폰산 첨가에 의해 구연산-Hybrid 비료와 술폰산-Hybrid 비료의 001 peak d -value는 각각 17.6 \AA 및 17.7 \AA 으로 MMT 층간에 유기산-요소-금속 염 착화합물이 도입되었음을 확인할 수 있었으며, 유기산의 첨가에 의해 하이브리드비료의 결정성에는 거의 영향을 미치지 않는 것으로 파악되었다.

이러한 결과는 유기산-hybrid 비료의 적외선 분광분석에서도 명확하게 확인되었다(그림 40). 유기산-hybrid 비료의 적외선 흡수패턴은 기존의 hybrid 비료와 유사한 경향을 나타내었으며, 이러한 결과는 유기산이 첨가되어도 용융상태에서 요소-금속 착화합물이 쉽게 형성된다는 것을 나타낸다. 구연산-Hybrid 비료는 1400 cm^{-1} 부근에서 COO^- 에 기인하는 새로운 흡수 band가 관찰되었으며, 술폰산

-Hybrid 비료는 1400 및 1320 cm^{-1} 부근의 SO_3 로부터 기인하는 흡수 band가 나타났다^{31,32}). 그러므로 유기산은 요소-금속염 혼합물과 용융되는 과정에서 휘산 또는 변성되지 않고 MMT의 층간 및 외부에 존재함으로써 hybrid 비료의 기능성을 조절할 수 있을 것으로 판단되었다.

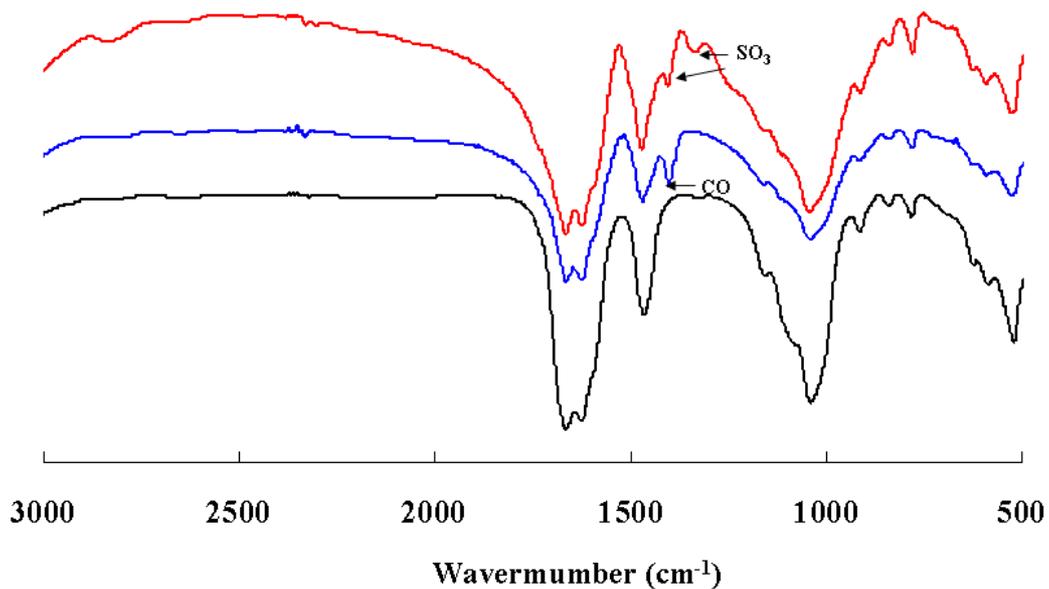


그림 40. 유기산이 함유된 hybrid 비료의 적외선 분광분석. a) Hybrid 비료, b) 구연산-Hybrid 비료, c) 술폰산-Hybrid 비료.

(3) NH_3 휘산 절감 효과

요소(Urea), 물리적으로 혼합한 비료(MMT-Mix), hybrid 비료(Hybrid) 및 구연산-hybrid 비료(Cit-Hybrid)를 동일한 양의 질소비료(요소기준, 1 g/kg soil)로 토양표면시비(top dressing) 한 후 들깨의 생육상태와 암모니아 가스 장해현상을 밀폐된 비닐하우스 조건에서 조사한 결과는 사진 21과 같았다.



A) Urea 처리구



B) MMT-mix 처리구



C) Hybrid 처리구



C) 구연산-Hybrid 처리구

사진 22. 질소질 비료 처리 직후 처리구별 깃잎 상태.



A) Urea 처리구



B) MMT-mix 처리구



C) Hybrid 처리구



C) 구연산-Hybrid 처리구

사진22. 질소질 비료 처리 2일 후 NH₃ 가스 피해 현상.

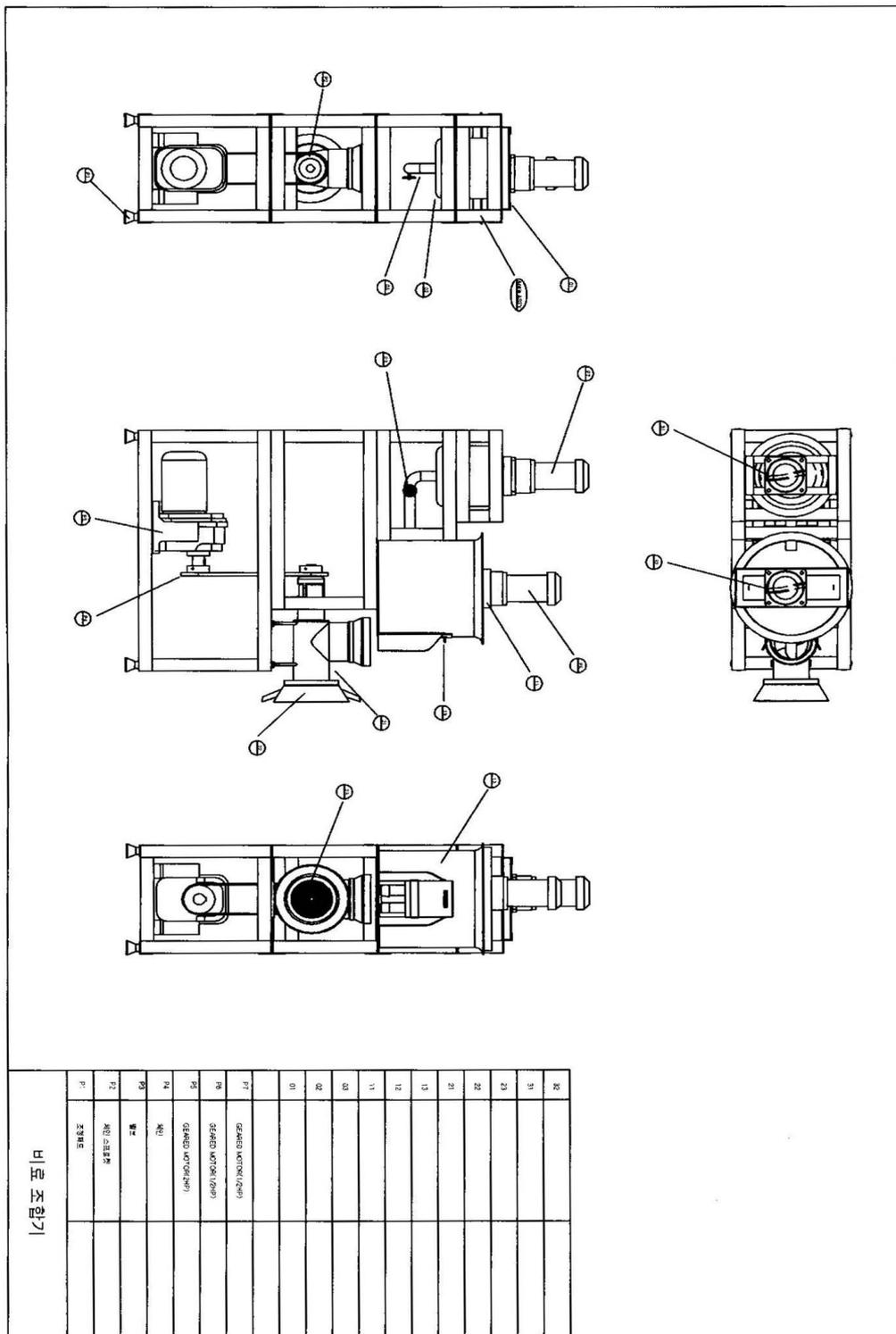
Urea 처리구에 비해 몬모릴로나이트가 첨가된 MMT-Mix, Hybrid 및 구연산(Cit)-Hybrid 처리구에서 암모니아 가스피해가 줄어든 것을 관찰할 수 있었다. 특히, 구연산-Hybrid 처리구에서는 처리 2일 후에도 타 처리구에 비해 암모니아 가스에 의한 장애가 매우 미미하게 나타났다. 이는 점토광물이 첨가되면 요소의 분해과정에서 발생하는 NH_4^+ 가 점토광물 층간에 흡착되어 NH_3 발생량이 bulk 상태의 Urea 처리구에 비해 감소하므로 암모니아 가스 장애도 감소한 것으로 사료된다. 특히, 구연산-Hybrid 비료의 경우 이와 같은 효과 이외에 pH가 6.2로서 hybrid 비료의 7.7에 비해 낮기 때문에 암모니아 가스 발생을 억제하여 가스장애가 낮게 나타난 것으로 판단되었다. 여러 논문들^{33,34)}에 의하면 토양의 표면 시비된 요소는 국부적으로 토양의 pH를 높여 암모니아 발생량이 증가시킨다고 보고하고 있으며, Osumanu H.A. 등⁷⁾은 중과인산을 첨가하여 토양 pH를 낮춰줌으로써 암모니아의 발생량을 현저하게 줄일 수 있다고 보고하고 있다.

본 연구에서 합성된 hybrid 비료와 물리적으로 혼합한 비료(MMT-mix)의 pH(1:5)는 약 7.7인데 반하여 구연산이 4% 함유된 구연산-Hybrid 비료의 pH는 6.2로 낮아지므로 pH의 감소에 의해 NH_3 휘산도 감소한 것으로 판단된다. 또한, 유기산이 함유된 hybrid 비료의 pH는 구연산과 술폰산 모두 0.5% 첨가되었을 때 급격히 낮아진 후 4%까지 점진적으로 낮아지는 경향을 보였다(표 17). 실제 포장 적용에서는 토양의 pH를 고려하여 유기산의 첨가량 조절이 가능할 것으로 판단된다.

표 17. 유기산 첨가에 따른 hybrid 비료의 pH 변화

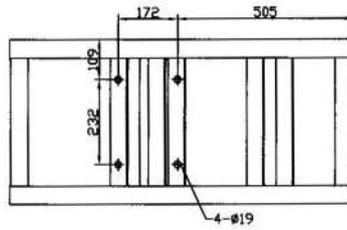
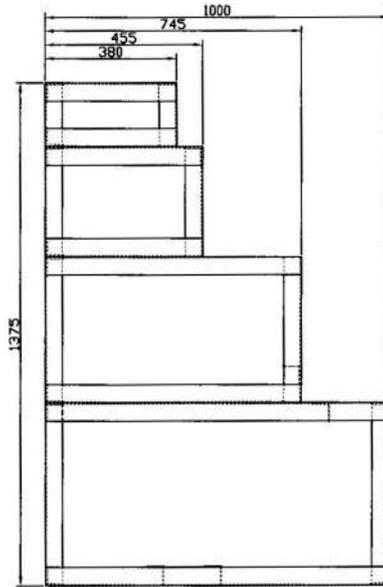
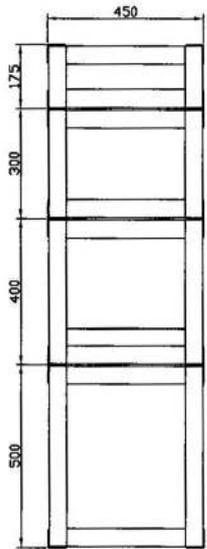
구 분	유기산 함량에 따른 hybrid 비료의 pH				
	0%	0.5%	1.0%	2.0%	4.0%
구연산 (Citric acid)	7.72	6.41	6.38	6.35	6.20
술폰산 (Sulfamic acid)	7.73	6.54	6.50	6.47	6.40

첨부 : Pilot 설계도

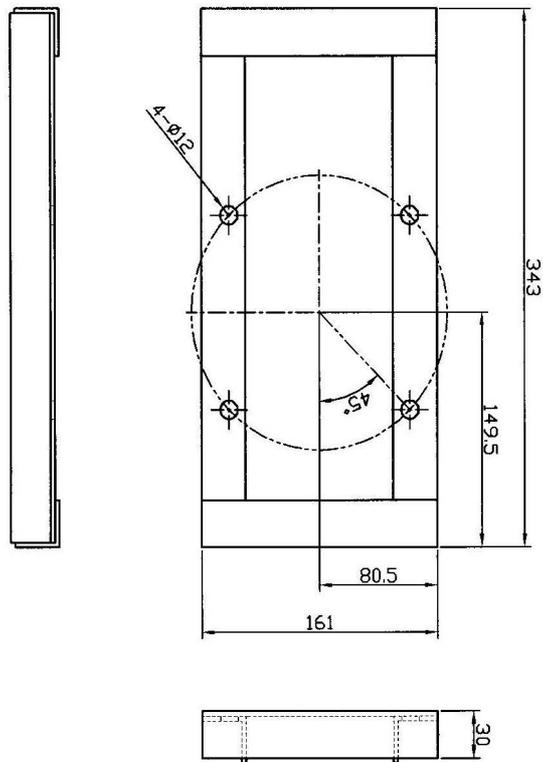


비문 조립기

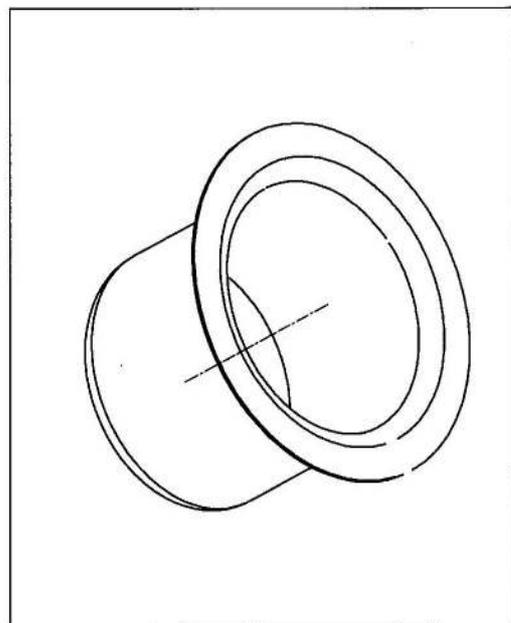
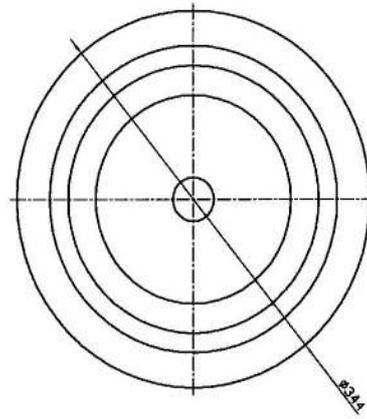
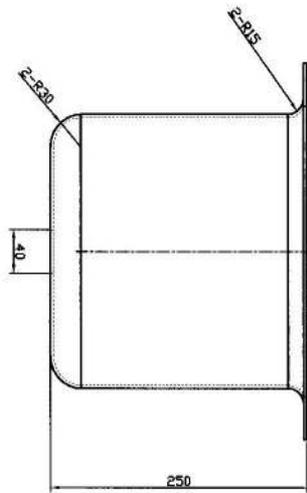
Angle ASS'Y



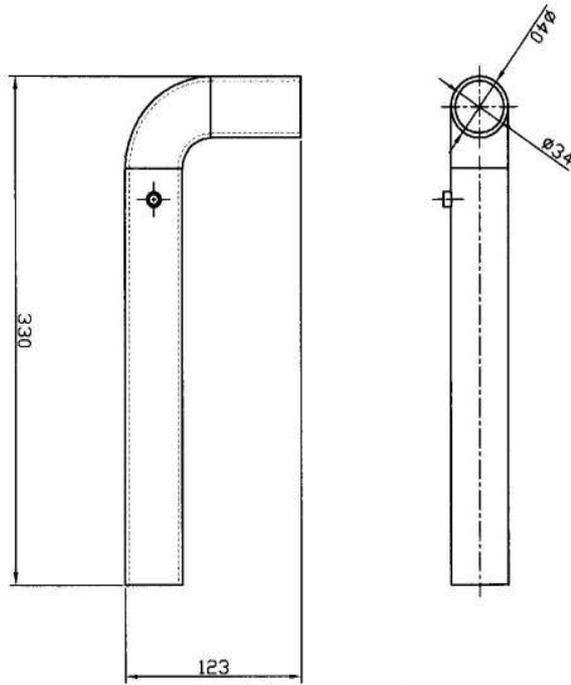
01

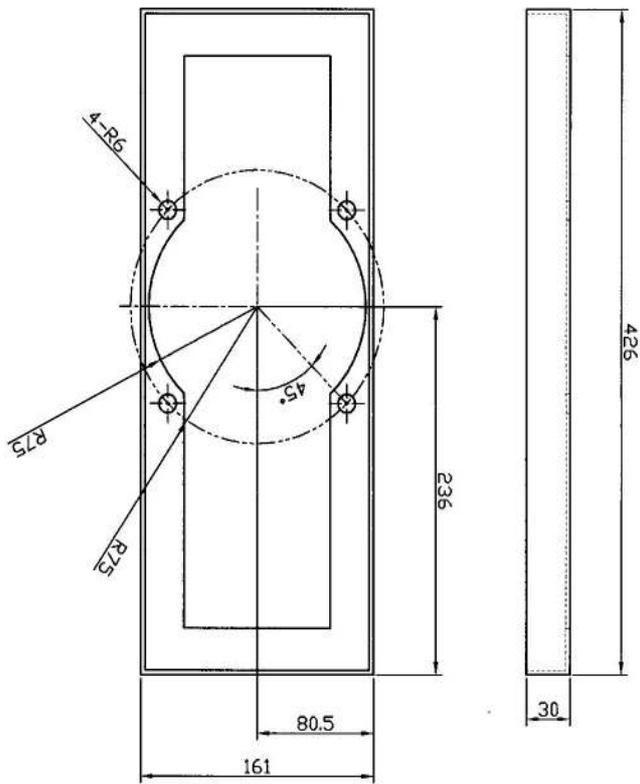
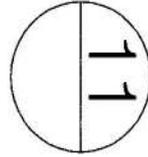


02

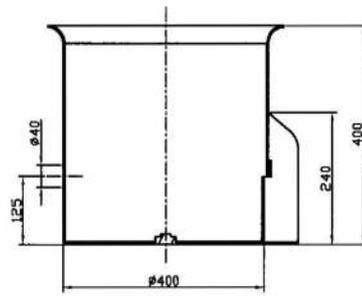
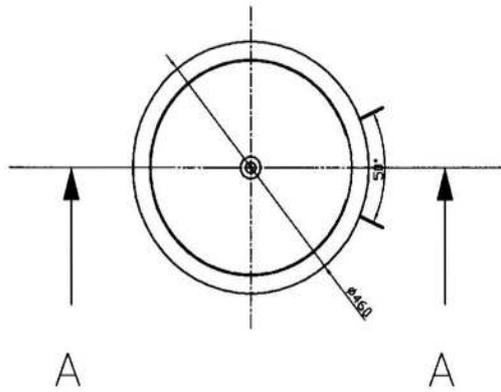


03

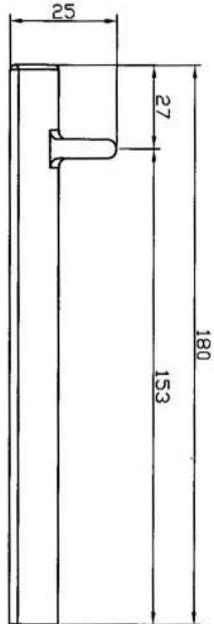
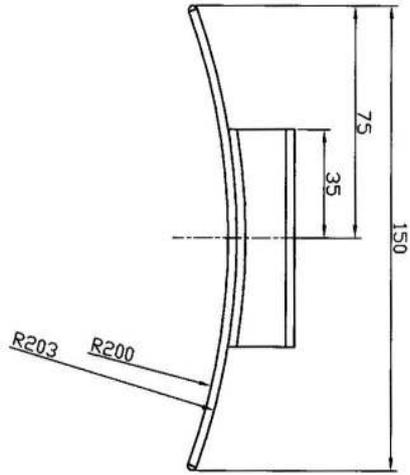




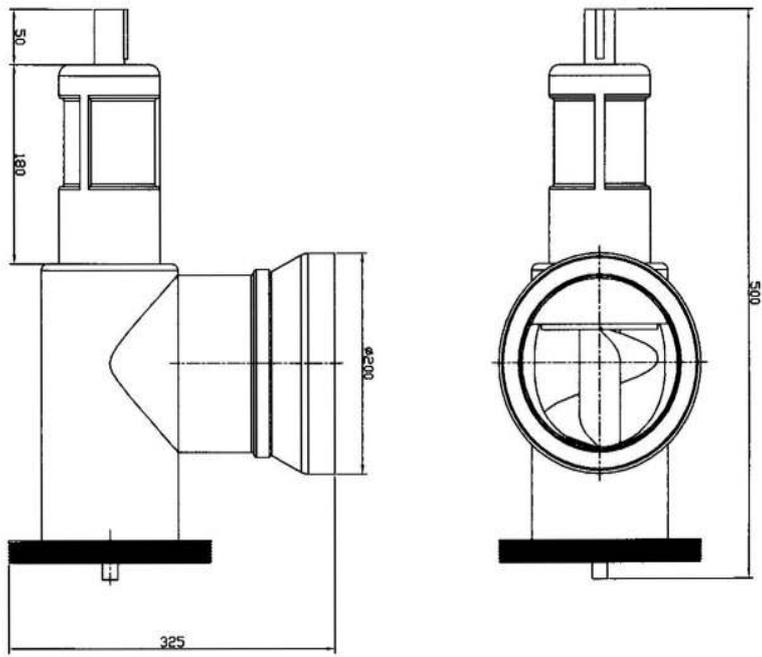
12



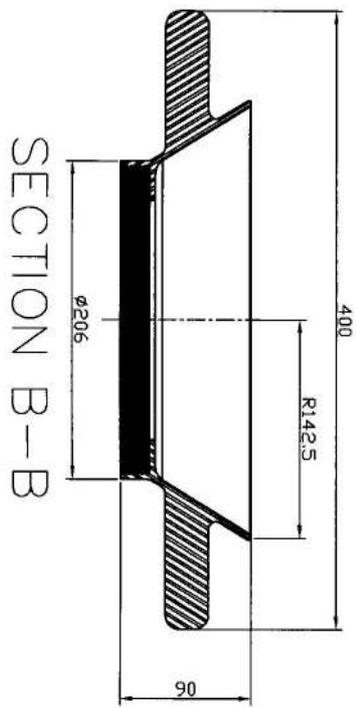
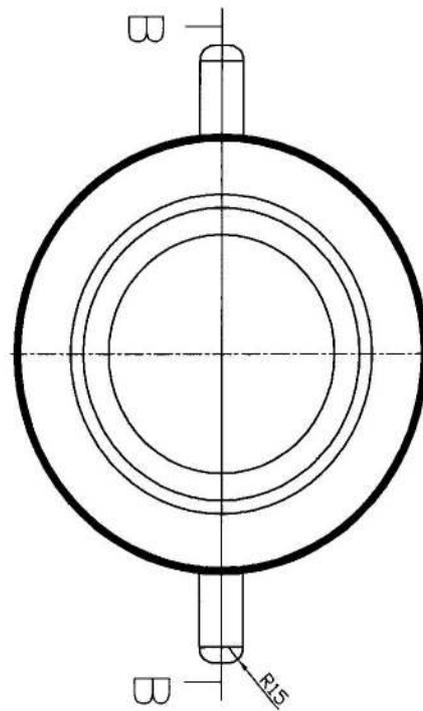
13



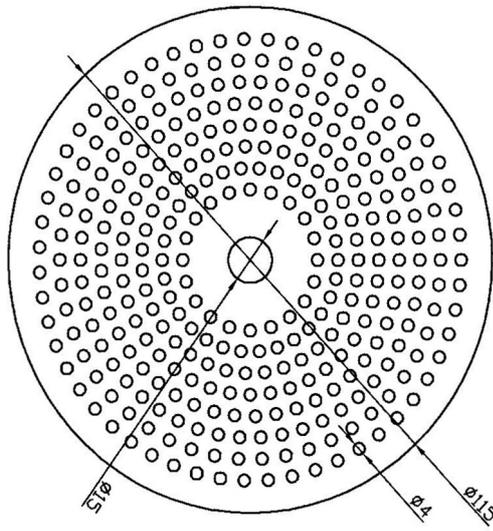
21



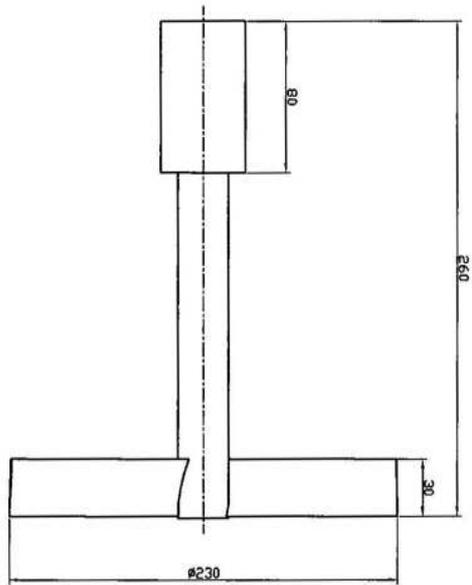
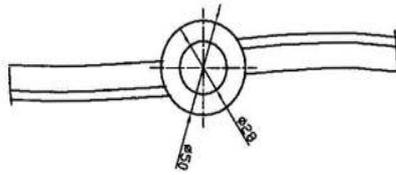
22



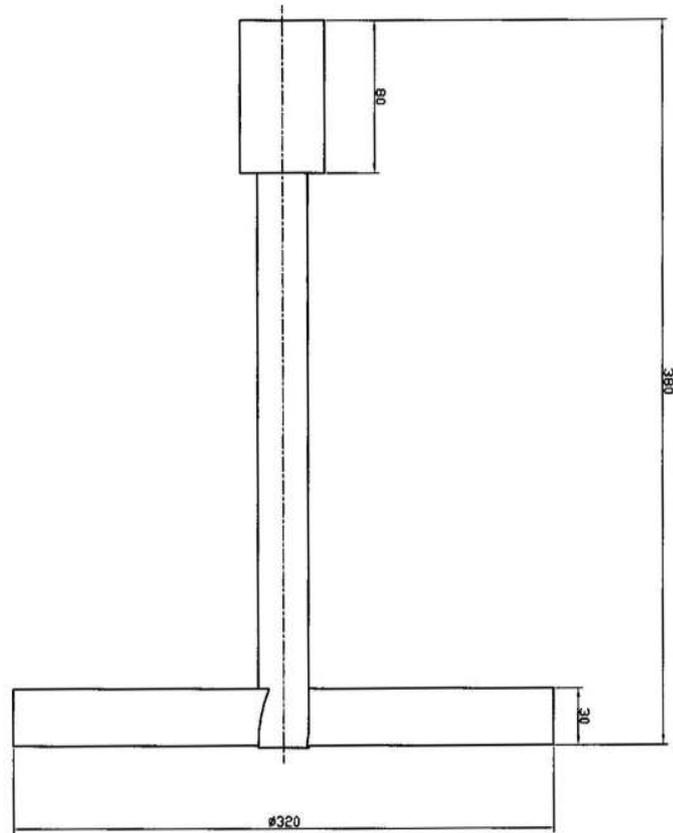
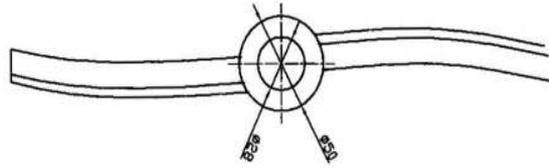
23



31



32



제 4 장 목표달성도 및 관련분야 기여도

제 1 절 목표달성도

본 사업에서는 최근 나노기술의 새로운 재료로서 이용되고 있는 몬모틸로나이트(MMT)에 hybrid 기술을 활용한 고기능성 질소비료를 개발함으로써 친환경농업의 선진화에 기여하고자 하였다. 즉 양이온 교환용량과 토양개선효과가 탁월한 MMT 층간에 다량의 요소(urea)를 안전하게 도입한 차세대 청정질소비료 개발을 통해 환경 위해요소 절감 및 토양 개량 효과 및 비료 효율의 극대화 등의 현재 농업의 당면과제를 해결함과 동시에 저부가성 점토광물의 고부가화를 통한 자원활용의 극대화를 통해 범국가적인 현안들의 해결에 크게 기여함을 본 사업의 최종 목표로 하였다.

이러한 목표달성을 위해 요소, 금속염 및 MMT를 활용한 ① hybrid 비료의 제조기법 확립, ② 최적의 조건에서 합성된 hybrid 비료의 기능성 구명, ③ 실제 포장 조건에서 hybrid 비료의 적용성에 관한 연구를 수행하였고 100% 이상의 목표달성을 이루었다(표 18).

표 18. 연차별 세부연구목표, 평가 착안점 및 달성도

구분	세부연구목표	평가의 착안점 및 기준	달성도(%)
1년차	Hybrid 비료의 기법 확립	Hybrid 비료합성의 최적화	100
	Hybrid 비료의 특성구명	Hybrid 비료의 특성 정립	100
	Hybrid 비료의 토양 중 이동 및 분해 규명	Hybrid 비료의 토양 중 변화 mechanism	100
2년차	비료성분의 유출 kinetics 확립	토양과 수용액의 유출성	100
	Hybrid 비료의 유효도 규명	Hybrid 비료의 비료효율 및 환경친화도	100
	토양이화학성에 미치는 영향	토양 이화학성 개량 정도	100
3년차	Pilot 제작 및 검정	Pilot의 기능성	100
	작물생육 효과	작물성장에 미치는 효과	100
	적용법 확립	적용법의 확립 유무	100

제 2 절 관련분야 기여도

1. 기술적 측면

가. 용융법을 이용한 요소와 금속염 착화물의 다양한 산업적 이용

산업적으로 유용하게 쓰이고 있는 요소와 금속염 복합체의 합성은 크게 고체 상태를 이용한 방법(Solid state method)과 유기용매를 이용한 공침법(Coprecipitation method)으로 나뉜다³⁵⁾. 그러나 고체 상태 합성은 소량의 물을 첨가하거나 물 분자가 붙어 있는 금속염을 사용한다. 공침법 역시 에탄올과 같은 유기용매를 이용하여 침전시킨 후 건조하는 복잡한 과정을 거치는 단점을 가진다. 이와는 달리 본 연구에서 합성된 요소-금속염 착화물은 수분이 배제된 상태(용융액)에서 합성하고 그 방법 또한 간단하므로 본 연구에서 사용된 hybrid 비료로서의 활용뿐만 아니라 요소와 금속염을 이용한 재료과학, 의학 등의 연구에 다양하게 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

나. MMT와 요소-금속염 착화합물의 반응 메카니즘 구명

Hybrid 기술을 이용하여 나노크기의 MMT 층간에 다량의 요소를 안전하게 도입함에 있어 $[M(\text{urea})_x]^{2+}$ 형태의 리간드 결합과 MMT의 상호 반응 기작을 규명함으로써 MMT와 금속염이 포함된 요소의 반응 메카니즘의 기초를 마련하였다.

다. 기능성 부과 hybrid 비료 개발

토양 및 작물의 양분 흡수, 촉진, 토양 미생물 활성화 등 작물의 생육에 여러 가지 유익한 작용을 하는 **유기산-Hybrid 비료 개발**을 통해 비료 시용한 토양에서 NH_3 의 휘산이 급격히 줄어드는 것을 확인하였다. 향후 토양개량 및 작물 생육의 촉진 검증이 보다 심도 있게 이루어지면 농업분야에 있어 요소비료의 이용 및 적용 범위는 더욱 확대 될 수 있을 것으로 판단된다.

라. Hybrid 비료 대량생산을 위한 기초자료 축적

Lab. 수준에서 개발된 물질의 산업적 적용에서 가장 문제점은 대량생산을 위한 기초 자료의 부족에서 오는 경우가 많다. 특히 농업 기능성물질의 대량생산 체계에서 물질의 변성 혹은 현장적용 시 효과 반감 등이 발생할 수 있는데 본 연구에서는 pilot 제작을 통해 가장 유용하게 현장에서 사용될 수 있는 pilot 시작품 및 hybrid 비료 제조를 수행함으로써 산업체 기술 이전 시 대량생산을 위한 plant 설비의 기초 자료를 구축하였다.

2. 경제적·사회적 측면

가. 비료효율 증진

본 연구에서 개발된 hybrid 비료의 작물생육 시험에서 기존의 요소처리와 동일한 양의 질소질 비료를 추비로 사용할 경우 약 10%의 증수 효과를 보였으며, 특히 관행 질소시비량의 70% 수준으로 사용하여도 요소를 100% 수준으로 시비한 케일의 생육현황이 유사한 것으로 확인되었다. 따라서 실제 포장에 적용에 있어 환경 위해 요소를 잠재하고 있는 화학비료의 사용 양을 줄일 수 있을 것으로 사료된다.

나. 지구온난화 방지 기여

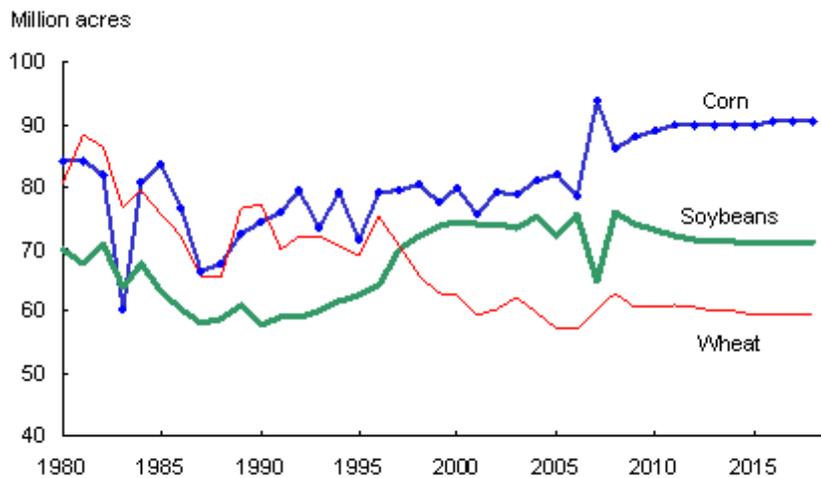
합성된 hybrid 비료의 케일 재배 중 N_2O 발생량은 가장 많은 N_2O 양이 발생한 17일째, 같은 양의 요소를 bulk 상태로 처리한 처리구와 비교했을 때 hybrid 비료는 50% 이상이 적게 발생했으며, 요소처리량의 30%를 절감하여 사용한 Hybrid-70에서는 70% 이상의 N_2O 발생량을 줄일 수 있었다. 또한 Hybrid-70 처리구의 케일의 수확량 및 질소함량은 요소처리구와 유사한 결과를 얻었는데, 이를 실제 포장에 적용할 경우 지구 온난화 가스의 주요한 원인인 N_2O 발생을 획기적으로 줄일 수 있는 환경친화성 비료로 이용 가능할 것으로 판단되었다.

다. 대체수출에 의한 외화 획득

화학비료의 적용이 20세기의 농업에서는 작물의 생산에 그 초점이 맞춰졌다면 21세기는 그 효율성을 증가시키는 방향으로 바뀌고 있다³⁶⁾. 즉 특히 사용된 비료 중 50% 이상이 환경 중으로 유실되는 질소비료의 경우 비료 효율의 증대는 환경오염의 방지 및 경제적 손실을 줄이는데 매우 중요한 역할을 수행한다.

본 연구에서 합성된 hybrid 비료의 경우 수분에 대한 영향이 적은 발작물에 그 효과가 더욱 크며, 지구 온난화 가스 발생량의 절감효과는 미국과 같은 방대한 규모 (그림 41 참조)의 발작물 재배 지역³⁷⁾ 및 지구 온난화 감축에 민감한 선진국에 수출될 수 있는 좋은 조건을 갖추고 있다.

U.S. planted area: Corn, wheat, and soybeans



Source: USDA Agricultural Projections to 2018, February 2009.
USDA, Economic Research Service.

그림 41) 미국의 옥수수, 밀, 대두 재배면적.

다. 요소 비료의 적용성 확대

암모니아 가스의 발생량이 많이 발생할 수 있는 조건(고온다습)을 갖추고 있는 비닐하우스와 같은 현장에서 요소의 시비는 많은 제약을 받는다. 본 연구에서 개발된 유기산-Hybrid 비료는 기존의 요소와 비교했을 때 암모니아의 발생량을 현저하게 줄일 수 있기 때문에 그 적용범위가 확대될 것으로 기대된다.

제 5 장 연구개발 성과 및 성과활용 계획

제 1 절 실용화·산업화 계획

본 사업에서는 Ca와 Mg의 금속염을 활용한 hybrid 비료 합성기법을 확립하였고, 대량생산을 위한 pilot를 활용한 hybrid 비료를 시작품으로 제조해 생산설비에 구축의 기초 자료를 마련하였다. 이러한 연구들을 바탕으로 현재(2009. 04. 20) 기 개발된 비료에 대한 비료공정규격 설정 중이며, 농촌진흥청 2010년 신기술시범사업(식량작물 분야, 과제명 : '뉴그린 식량생산단지 조성')에 2차 심사통과 되었으며, 경북농업기술원 기후 환경변화 대응 친환경농업 연구사업으로 아산화질소 배출 저감 hybrid 비료 농가실증 시험을 계획 중이다. 따라서 시범사업들을 통한 현장 실증을 거친 후 산업체로의 완전 이전 및 농가로 보급할 예정이다.

제 2 절 지식재산권 확보 계획

본 연구에서 개발된 hybrid 비료는 이미 특허 출원되어 있는 상태이며, ① hybrid 비료 합성법 및 MMT 중 요소-금속염의 동태와 ② hybrid 비료의 토양 중 온실가스 감소 등은 국제학술지(SCI)에 투고예정이다. 또한 유기산을 첨가하여 hybrid 비료의 기능성을 향상시킨 유기산-Hybrid 비료 제조방법에 대해서는 특허 출원 중에 있다.

제 3 절 추가연구, 타연구 활용계획

본 연구에서 개발된 유기산-Hybrid 비료는 다양한 유기염으로의 적용 확대, 이들 유기산-Hybrid 비료의 특성 분석, 작물 생육시험 및 NH₃ 휘산 감소의 추가 연구를 통하여 정량적 자료 구축 후 현장 적용할 예정이며, 요소-금속염 용융 반응은 다양한 금속염의 적용 연구를 통해 금속염과 유기물 복합체를 이용하는 타 산업분야에 응용할 계획이다.

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

제 1 절 Metal nitride 합성의 전구물질로 이용

AIN, CrN, FeN 등과 같은 metal nitride는 경도, 방수능력 및 용융온도가 높고, 고온에서 안전성하며, 열 전도성이 높은 특성들을 가진다. 이에 많은 재료과학자들은 이러한 organometallic 화합물을 만드는데 집중했으나, oxide, halide, plasma-based 등의 과정을 통한 합성과정은 높은 비용, 독성, 극단적인 불안전성 등으로 합성과 조작에 큰 문제점을 안고 있다. 이러한 해결방안으로 Yu. Q 등²⁸⁾은 전구체로 metal-urea complex를 이용하여 쉽고 간단하게 이러한 물질 합성에 성공했다고 보고하고 있다. 그러나 이러한 합성과정 또한 유기용매를 이용한 침전과 건조를 거치는 복잡한 과정을 수행하고 있다. 따라서 organometallic 화합물의 전구체로 용융과정을 통해 합성한 요소-금속염 착화합물의 이용은 비용, 시간 측면에서 상당한 이익을 줄 것으로 판단된다.

제 2 절 비료 효율증진 연구방향

작물 생산량 증가와 환경오염 감소 등 다양한 사회적, 경제적, 환경적 요인을 감안해야하는 21세기 농업에서 비료의 효율증진 연구방향은 지난 세기보다 더욱 더 강화될 것으로 판단된다. 특히 기존의 연구가 식물, 미생물, 토양에 관한 연구가 각각 진행되었다면, 이제는 이러한 분야들이 통합되어 연구되는 방향으로, 환경과 사회에 주는 미치는 영향을 수치화할 수 있는 연구와 통합하여 진행되고 있다^{1,4,36,38)}. 따라서 국내 연구도 이러한 시대적 흐름에 발맞춰 학제간 통합연구 시스템의 정착이 되어야 할 것으로 생각된다.

제 3 절 용존 유기질소의 흡수

작물 이용하는 대부분의 질소는 NO_3^- 와 NH_4^+ 형태이다. 그러나 무기질소를 이용하기 어려운 환경에 있는 식물들은 유기질소를 직접적으로 흡수한다³⁹⁾. 이러한

연구의 중요성 중의 하나가 질소 영양분 흡수 시 식물이 NO_3^- 와 NH_4^+ 형태로 흡수했을 경우 이들을 다시 동화하기 위해서는 에너지를 필요로 하게 되는데, 이러한 식물의 에너지 비용을 줄였을 때 부가적으로 나타나는 작용이 무엇인가이다. 그러나 불행히도 이와 관련된 연구는 많이 진행되었지만 여러 가지 실험상의 문제들로 아직까지 해결해야할 부분들이 산적해 있다. Torgny N.⁴⁰⁾ 등은 유기질소의 직접적인 흡수와 관련하여 무기, 유기 화합물의 토양용액 중 행동, 필드상태에서 식물의 질소 흡수, 뿌리 흡수과정의 메카니즘적 해석의 세 가지 영역의 연구와 이의 종합을 통해 식물의 질소영양분에 더 깊은 생태학적, 생리학적 및 분자생물학적 이해가 가능하다고 제안하고 있다.

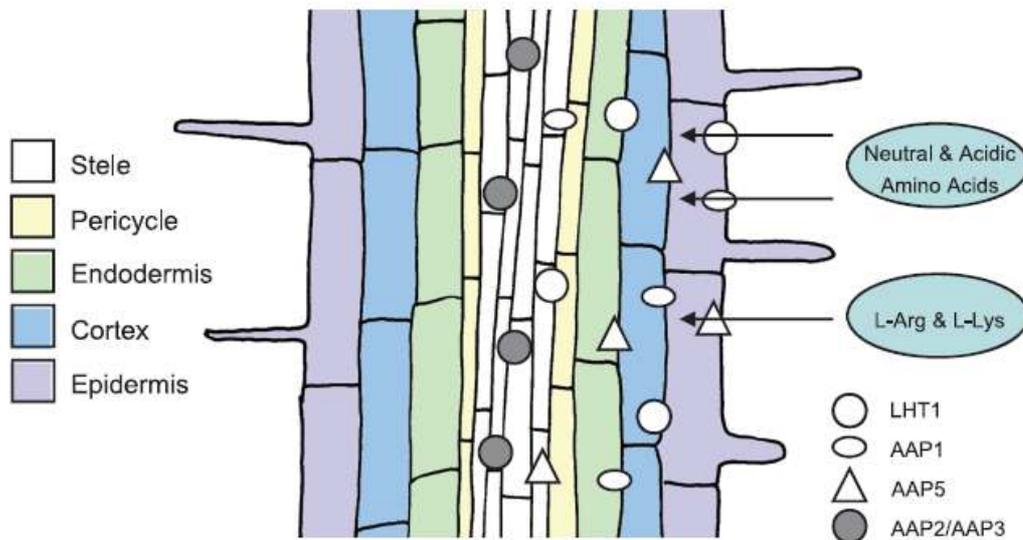


그림 42) Nonmycorrhizal 식물에서 뿌리의 아미노산의 이론적 흡수 모델

제 7 장 참고문헌

- 1) David T., Kenneth G.C. Pamela A. M., Rosamond N., and Stephen P., 2002, Agricultural sustainability and intensive production practices, Nature 418: 671–677.
- 2) Curtis J. Overdahl, George W. Rehm and Harvey L. Meredith, 1991, Fertilizer urea, University of Minnesota, Web site : <http://www.extension.umn.edu/distribution/cropsystems/DC0636.html>
- 3) Clain A. Jones, Richard T. Koenig, Jason W. Ellsworth, Brad D. Brown and Grant D. Jackson. 2007. Management of urea fertilizer to minimize voaltilization. Monata sate university extension service. 1–12.
- 4) Louise E. Jackson, Martin Burger, and Timothy R. Cavagnaro, 2008, Roots, nitrogen transformations, and ecosystem service, Annu. Rev. Plant Biol. 59: 341–363.
- 5) Akelah A. 1996, Novel utilizations of conventional agro–chemicals by controller release formulations, Mater. Sci. Eng. C4: 83–98.
- 6) Lunt O.R., 1971, Controlled–release fertilizer achievements and potential, J. Arg. Food Chem. 19: 797–800.
- 7) Zahrani S., 2000, Utilization of polyethylene and paraffin waxes as controlled delivery systems for different fertilizers, Ind. Eng. Chem. Res. 39: 367–371.
- 8) Barbarick K. Lai T., and Eberl O., 1990, Exchange fertilizer(phosphate rock

plus ammonium-zeolite) effects on sorghum-sudangrass, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54:911-966.

9) Pickering H.W., Menzies N.W., and Hunter M.N., 2002, Zeolite/rock phosphate- a novel slow release phosphorous fertilizer for plotted plant production, *Scientia horticultrae* 94: 333-343.

10) Park M., and S. Kormarneni, 1995, Occlusion of KNO_3 and NH_4NO_3 in natural zeolites, *Zeolites* 18: 171-175.

11) Park M., and S. Kormarneni, 1998, NH_4NO_3 occlusion vs NH_4^+ exchange in natural zeolites, *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 62: 1455-1459.

12) M. Park, C.Y. Kim, D.H. Lee, C.L. Choi, J. Choi, S-R. Lee and J-H Choi, Intercalation of magnesium-urea complex into swelling clay, 2004, *Journal of physics and chemistry of solids* 65, 409-412.

13) 김계훈 외 13인 공저, 2006, 토양학, 향문사 PP. 166-168.

14) R. Keuleers and H.O. Desseyen, Vibrational analysis of urea, 1999, *J. Phys. Chem. A* 103, 4621-4630.

15) 농촌진흥청 농업과학기술원, 1999, 작물별 시비처방기준, PP. 76.

16) Hauck, R.D. and J. M. Bremner. 1976 Use of tracers for soil and fertilizer nitrogen research. *Adv. Agron.* 28: 219-260.

17) IPCC, 2001. Houghton, J.T., Ding, Y., Griggs, D.J., Nouguer, M., van der Linden, P.J., Ziaosu, D. (Eds), Third assessment report: Climate change: The scientific basis. Cambridge University Press, UK. Technical summary. Available

online at <http://www.ipcc.ch/pub/wg1TARtechsum.pdf> .

18) Osumanu H. A., Aminuddin H., and Ahmad H.M.H., 2008, Ammonia volatilization and ammonium accumulation from urea mixed with zeolite and triple superphosphate, *Acta agriculturae scandinavica*, section B- plant soil science 58: 182–186.

19) Lei M., Weixin D and Zucong C., 2005, Long-term application of organic manure and nitrogen fertilizer on N₂O emissions, soil quality and crop production in a sandy loam soil, *Soil biology and biochemistry* 37:2037–2045.

20) Nathalie O., B. Laborde, Michel N., Paraskevi D.–V., Christel D., and Annick M. 2003, Organic acid metabolism in roots of various grapevine (*Vitis*) rootstocks submitted to iron deficiency and bicarbonate nutrition, *Journal of plant nutrition* 26: 2165–2176.

21) T. Rajalakshmi, R.S. Qhalid Fareed, R. Dhanasekaran, P. Ramasamy, Jacob Thomas, K. Srinivasan, 1996, Characterization of urea single crystals, *Materials science and engineering B39*: 111–115.

22) S. G. Raptis, J. Anastassopoulou, T. Theophanides, 2000, Vibrational and theoretical studies of urea and magnesium–urea complexes 105: 156–164.

23) R. Keuleers, G.S. Papaefstathiou, C.P. Raptopoulou, S.P. Perlepes, and H.O. Desseyn, 2000, Comparative study of the metal–ligand bond strength in Mn^{II}/X/U complexes (X=Cl, Br, I; U = urea), *Journal of molecular structure* 525: 173–183.

24) M.S. Miao, V.E. Van Doren, R. Keuleers, H.O. Desseyn, C. Van Alsenoy, and Jose Luis Martins, 2000, Density functional calculations of the structure of

- crystalline urea under high pressure, *Chemical physics letters* 316: 297–302.
- 25) M.L. Occelli, J.A. Bertrand, S.A.C. Gould and J.M. Dominguez, 2000, Physicochemical characterization of a Texas montmorillonite pillared with polyoxocations of aluminum Part I: the microporous structure, *Microporous and mesoporous material* 34: 195–206.
- 26) Youjun Deng, Joe B. Dixon, G. Norman White, Richard H. Loeppert and Anthony S.R. Juo, 2006, Bonding between polyacrylamide and smectite, *Colloids and surfaces* 281: 82–91.
- 27) M.M. Mortland, 1966, Urea complexes with montmorillonite: an infrared absorption study, *Clay minerals* 6: 143–156.
- 28) Yu Qiu and Lian Gao, 2004, Metal–urea complex–A precursor to metal nitrides, *Journal of the american ceramic society* 87: 352–357.
- 29) Taylor, H.M., G.M. Roberson, and J.J. Parker Jr. 1966. Soil strength–root penetration relations for medium to coarse textured soil materials. *Soil Sci.*, 102: 18–22.
- 30) Yoshihiro C., Hiroshi O., Mayumi O–K., Kousai M. Tadahiro N., and Yuji. K. Mumefural, 1999, Citric acid derivative improving blood fluidity from fruit–juice concentrate of Japanese apricot (*Prunus mume* Sieb. et Zucc), *J.Agric.Food Chem.* 47:848–831.
- 31) Anas A. N., Alexey B. N., Kurt V. M., Fangqun Y., and Juhani R., 2004, Sulfuric acid and sulfuric acid hydrates in the gas phase: A DFT investigation, *J.Phys. Chem. A* 108: 8914–8929.
- 32) Ming W. W., Kenneth B. W., and Michael J. F., Solvent effects. 2. Medium effect on the structure, energy, charge density, and vibrational frequencies of

- sulfamic acid, 1992, J. Am. Chem. Soc. 114:523–529.
- 33) Fenn, L.B. and Richards, J. 1989. Ammonia loss from surface applied urea–acid products. Fertilizer research 9: 265–275.
- 34) Fan, M. X. and Mackenzie, A. F. 1993. Urea and phosphate interactions in fertilizer microsites: ammonia volatilization and pH changes. Soil science society of america journal 57: 839–845.
- 35) L. Patron, O. Carp, I. Mindru, L. Petre, and M. Brezeanu, 1998, Compounds containing urea–precursors of mixed oxides. I synthesis of nickel ferrite, Revue Roumaine de Chimie 43: 993–996.
- 36) N.K. Fageria, V.C. Baligar and Y.C. Li, 2008, The role of nutrient efficient plants in improving crop yields in the twenty first century, Journal of plant nutrition 31: 1121–1157.
- 37) Home page of United States Department of Agriculture, Economic research service,
<http://www.ers.usda.gov/Briefing/Baseline/crops.htm>
- 38) James N. Galloway, Alan R. Townsend, Jan Willem Erisman, Mateete Bekunda, Aucong Cai, John R. Freney, Luiz A. Martinelli, Sybil P. Seitzinger and Mark A. Sutton, 2008, Transformation of the nitrogen cycle: recent trends, questions, and potential solutions, Science 320: 889–892.
- 39) Torgny N., Alf E., Annika N., Reiner G., Mona H., and Reter H., 1998, Boreal forest plants take up organic nitrogen, Nature 392: 914–916.
- 40) Torgny N., Knut K., and Ulrika G., 2009, Uptake of organic nitrogen by plants, New phytologist 182: 31–48.