

# 미량원소 함유 K<sub>2</sub>O-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>계 유리의 작물배지 응용 및 친환경성

이회관\*, 강원호\*, 채제천\*\*

\*단국대학교 신소재공학과

\*\*단국대학교 식량자원학과

e-mail:whkang@dku.edu

## Application for Crop Cultivation and Environmental Affinity of the K<sub>2</sub>O-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Glasses containing Trace Elements

Hoi-Kwan Lee\*, Won-Ho Kang\*, Je-Cheon Chae\*\*

\*College of Engineering, Dankook University

\*\*College of Bio-resources Science, Dankook University

### 요 약

본 연구에서는 미량원소 함유 K<sub>2</sub>O-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>유리를 제조하였으며, 화학비료와의 혼합을 통하여 얻어진 유리질 비료를 사용하여 작물배지 적합성 및 친환경성을 평가하였다. 용출특성의 경우 유리조성변화를 통하여 장기 및 단기용출이 가능하였으며, 벼에 적용한 결과 생육, 수량은 대조구와 유사하였으며, 식미치의 경우 보다 우수하였다. 또한, 용탈수 분석으로부터 환경친화적 유리질 비료로서의 가능성을 보였다.

### 1. 서론

인산염계 유리의 새로운 응용분야가 Darke[1]와 Knott[2]에 의해 제시된 이후 치과재료, 생체재료, 항공재료 등의 친환경재료로서 연구의 초점이 맞추어지고 있다. 이러한 연구 중 Bunker et al.[3]은 M<sub>2</sub>O-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(M:Li, Na) 유리의 용출 특성 및 기구 보고에서 용출 특성이 유리조성으로부터 제어될 수 있음을 입증하였으며, Motohiro Uo et al.[4]와 P.Y.Shine et al.[5]은 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaO-Na<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Na<sub>2</sub>O-CuO유리에 대한 연구를 통하여 인산염계 유리의 특성을 보고하였다.

W.H.Kang et al.[6,7]은 화학비료의 5대원소에 포함되는 K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, P<sup>5+</sup>이온의 3성분계로 구성된 K<sub>2</sub>O-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>계 유리의 유리화 및 용출 특성을 보고하였으며, 화학비료와 제조된 유리와의 혼합을 통하여 작물재배의 효과를 입증하였다.

본 연구에서는 기 연구를 통하여 유리질 비료로서 가능성이 입증된 30K<sub>2</sub>O-30CaO-40P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(KCP7)과 10K<sub>2</sub>O-30CaO-60P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(KCP2) 조성에 작물에 필요로

하는 미량원소를 첨가한 유리의 제조 및 특성평가를 하였으며, 유리질 비료로서 작물배지 적합성 및 친환경성을 평가하였다.

### 2. 실험방법

유리의 조성은 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(Junsei, 99.5%), CaCO<sub>3</sub>(Junsei, 98.5%), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(Duksan Chemical, 85%)를 주성분으로 하였으며, 미량원소는 이스라엘 Haifa사에서 제시하는 Multi-feed 비료 미량원소인 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Junsei, 99.0%), MgO(Duksan Chemical, 98.0%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Junsei, 98.5%), ZnO(Junsei, 99.0%), CuO(Junsei, 99.0%), MnO(Duksan Chemical, 99.0%), MoO<sub>3</sub>(Aldrich, 99.0%)를 첨가하였다. Batch된 원료는 700-1300℃에서 용융하였으며, 흑연판과 물에 부어 급냉 하였으며 급냉시킨 유리는 바로 120℃ 드라이오븐에 넣어 건조 하였다. 분말의 크기 500~250μm 범위의 시료 분말을 이용한 pH(Istek 750p), ICP-MS(Shimadzu Co., ICP7500)를 사용한 각 시편의 시간에 따른 이온 용출량을 측정하였다.

ECO glass의 작물 재배 실험은 벼를 대상으로 하여 실시되었으며, Eco glass는 질소 성분이 없으므로 요소를 대체하였다. 또한, ECO glass 함유 복합비료가 잔디의 생육 및 비료성분 용탈에 미치는 영향을 친환경 효과에 중점을 두어 관찰하였다.

표1. 유리의 화학 조성

구분	KCP Glass (93.92 wt%)	미량원소(6.08 wt%)	
		KCP2M	KCP2
B2O3	0.322%		
Fe2O3	0.179%		
KCP7M	KCP7	MnO	0.516%
		ZnO	0.0280%
		CuO	0.0188%
		MoO3	0.0113%

3. 실험 결과 토론

그림 1은 KCP2M과 KCP7M의 pH변화를 보여주고 있으며, 미량원소 함유 전과 같이 KCP2는 염기성, KCP7의 경우는 산성으로의 변화를 보였다. 이러한 변화는 전자의 경우 1시간 까지 급속한 증가를 보인 후 점차 변화가 완만해 졌으며, 후자 또한 1시간 이후에는 pH 변화가 크게 나타나지 않음을 보여주고 있다.

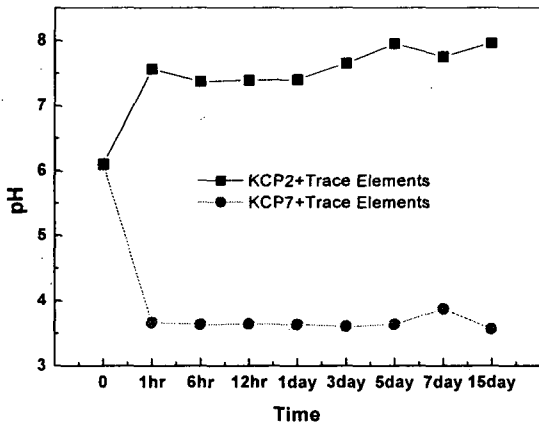
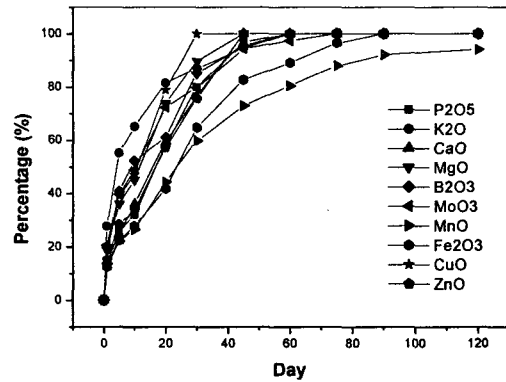


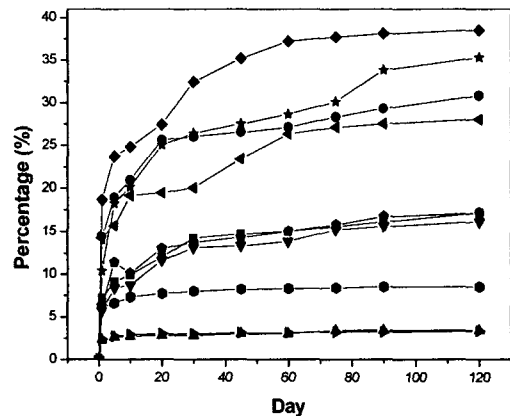
그림1. KCPM 유리의 시간에 따른 pH 변화.

표2는 KCPM 유리 구성원소의 용출시간에 따른 용출량을 관찰한 결과로 급격한 pH변화를 보였던 KCP7M 유리의 경우 "P"의 용출량이 KCP2M 유리에 비하여 250배 이상 인 것을 알 수 있다. 이러한 인의 급속한 용출현상은 KCP7M 유리의 pH 값의 변화와도 일치하는 것이며, 첨가된 미량원소의 용출

량은 Mg>Mn>B>Fe>Zn>Cu>Mo 순으로 측정되었으며, 이러한 용출 함량은 첨가량에 비례하였다. KCP2M 유리의 경우 KCP7M과 같은 특성을 보이고 있으나, 용출양이 작음을 알 수 있으며, 미량원소의 용출순서는 Mg>Mn>B>Fe>Cu>Zn, Mo의 순으로 측정되어 첨가량에 비례하였으며, 용출 속도가 느려 15일까지 Zn, Mo는 용출이 확인되지 않았으나 장시간 후에는 용출 될 것으로 사료된다. ICP 분석 결과 미량원소의 용출양은 각 미량원소의 첨가량에 비례하였으며, 용출 속도는 모유리 조성에 의하여 결정되었다. 따라서 K<sub>2</sub>O-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 유리에서 조성의 변화를 줌으로써 용출 속도 및 용출 기간 제어가 가능하며, 기 보고된 Bunker et al.[3]의 결과와도 일치함을 알 수 있다. 또한, 작물 재배시 필요한 시기에 필요한 미량원소를 우선적으로 용출시킴으로서 적정시기에 필요 영양소를 제공하는 것이 가능하리라 사료된다.



[a] KCP7M



[b] KCP2M

그림2. KCPM 유리 구성원소의 수중 용출도

표2. KCPM 유리 구성원소의 용출시간에 따른 용출량

시료명	분석항목	1hr	6hr	12hr	1day	3day	5day	7day	15day
KCP2M	Mg	0.69	1.23	1.43	2.44	2.63	4.56	7.45	10.77
KCP7M		267.5	274.8	282.5	282.5	392.9	387.3	437.0	578.1
KCP2M	Mn	0.00	0.03	0.06	0.13	0.18	0.35	0.52	0.80
KCP7M		26.6	27.4	27.9	28.1	36.2	35.2	39.0	51.0
KCP2M	Fe	0.01	0.02	0.02	0.06	0.08	0.12	0.17	0.25
KCP7M		6.15	6.60	6.89	6.93	7.94	7.7	9.1	12.1
KCP2M	Cu	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
KCP7M		0.60	0.65	1.12	1.17	1.21	1.93	2.14	2.83
KCP2M	Zn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0
KCP7M		1.25	1.28	1.49	1.62	2.59	2.10	2.42	3.6
KCP2M	B	0.05	0.06	0.05	0.09	0.07	0.11	0.20	0.31
KCP7M		6.3	6.4	6.5	7.0	8.6	9.9	12.5	18.5
KCP2M	Mo	0.00	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
KCP7M		0.03	0.03	0.04	0.05	0.08	0.09	0.12	0.19
KCP2M	P	8.13	11.69	13.1	18.6	19.9	30.4	60.8	64.4
KCP7M		2489.8	2594.0	2640.6	2943.4	3553.6	3546.5	4131.6	5593.3

KCP2M과 KCP7M의 각 성분의 수중용출도를 그림 2에 나타내었다. KCP7M은 약 30~45일차에 주성분의 80%이상 용출되는 특징을 나타내었으나, KCP2M은 10일차까지 P, K가 약 20~30% 정도 용출이 진행되며 그 이후로 용출이 더디게 일어나는 특징을 나타내고 있다. 따라서, KCP2M 조합은 다량의 구용성 성분이 함유되어 있고 매우 더딘 용출 특성을 가지고 있으므로 수도용이나 장기간 용출도를 요하는 장기 재배용 작물에 적합할 것으로 판단되며, KCP7M은 원예용이나 빠른 용출 특성상 단기 재배작물의 무기성분공급원으로 적합할 것으로 판단된다.

표3. 미량요소 함유 Eco-glass KCPME7 시비량 수준이 벼 생육, 수량 및 식미치에 미치는 영향

처리	초장 (cm)	분얼 (개)	현미 수량 (g/pot)	식미치
KCPME7 0.5배비구	35.2 c	13.1 c	56.6 c	83.3a
KCPME7 1배비구	42.3 b	18.2 b	76.7 b	80.3ab
KCPME7 1.5배비구	48.5 a	22.1 a	88.2 a	75.7b
시판복비 1배비구(대조구)	43.1 b	19.1 b	80.4 ab	75.3b
F-value	**	**	**	*
LSD.05	2.81	2.53	9.64	5.99

\* 5% 유의수준 \*\* 1% 유의수준

제조된 미량원소 함유 유리질 비료의 작물재배 적합성으로 평가된 벼의 생육, 수량 및 식미치에 미치는

영향을 표3에서 보여주고 있다. 벼의 초장은 35.2 ~ 48.5cm 범위로 KCP7M 1.5 배비구가 가장 컷으며, 이러한 결과는 시비량이 증가할수록 초장이 커지고 분얼이 증가하는 것이며, 대조구와 비교시 벼 생육에 있어서 일반 비료와 동등한 비료효과를 보여주고 있다. 현미수량의 경우 대조구인 굵비 1배비구에 비하여 시비량은 같았지만 현미 수량이 조금 감소하였으나, 식미치에 있어서는 전반적으로 대조구에 비하여 높은 것으로 조사되었다.

표 4는 제조된 유리질 비료가 잔디의 생육 후 방출되는 용탈 비료성분의 분석 결과를 나타낸 것이다. pH의 경우 시비후 9일까지 대조구와 별차이를 보이지 않고 있음을 알 수 있으며, 용탈수 중의 P, K, Ca의 함량이 대조구보다 현저히 낮아져서 친환경적인 비료 소재인 것으로 판단되었다.

표4. 토양 용탈수 중의 pH 및 P, K, Ca 함유량

처리		1일	3일	6일	9일
pH	Eco-glass	6.7	6.8	6.9	7.0
	대조구	6.7	7.1	7.9	7.1
P	Eco-glass	0.79	0.55	0.44	0.40
	대조구	0.79	0.74	0.69	0.52
K	Eco-glass	3.85	5.38	6.01	6.09
	대조구	3.85	5.57	6.21	8.93
Ca	Eco-glass	5.10	8.62	10.53	10.00
	대조구	5.10	5.22	7.95	19.32

#### 4. 결론

본 연구에서는 미량원소 함유  $K_2O-CaO-P_2O_5$ 유리를 제조하였으며, 화학비료와의 혼합을 통하여 얻어진 유리질 비료를 사용하여 작물배지 적합성 및 친환경성을 평가하였다. 용출량과 용출 속도의 경우 산화물 조성의 함량과 유리 조성변화를 통한 제어가 가능하였으며, 작물의 발육상태 조사를 통하여 기존의 상품과 유사 또는 우수한 특성을 보임을 알 수 있었다. 특히 용탈수의 분석 결과 시판복비에 비하여 무기성분의 용출이 급격하지 않고 지하 용탈에 의한 오염가능성이 매우 낮았으며, Eco-glass를 함유한 복합비료는 완효성 및 환경친화적 유리질 비료로서의 가능성을 보였다.

#### 참고문헌

- [1] C. Darke and W. Allen, "The Use of Controlled-release Glass for the Controlled Delivery of Bioactive Materials", *Biochem. Soc. Trans.*, **13**, 516-520 (1985).
- [2] P. Knott, "Glasses-agricultural Application", *Glasstech.*, **62**, 29-34 (1989).
- [3] BC Bunker, GW Arnold, JA Wilder, "Phosphate Glass Dissolution in Aqueous Solution", *J. Non-cryst. Solids*, **64**, 291-316 (1984)
- [4] UO Motohiro, M. Morimichi, K. Yoshinori, M. Akio, W. Fumio, "Properties and Cytotoxicity of Water Soluble  $Na_2O-CaO-P_2O_5$  Glasses", *Biomaterials*, **19**, 2277-84 (1998)
- [5] P.Y. Shin, T.S. Chin, "Effect of Redox State of Copper on the Properties of  $P_2O_5-Na_2O-CuO$  Glasses". *Mat. Chemistry and Physics*, **60**, 50-57 (1999)
- [6] Y.J. Yoon, T.M. Yoon, Y.S.Lee, and W.H. Kang, "A study of structure and thermal properties of  $K_2O-CaO-P_2O_5$  glasses(in Kor.)", *J. Kor. Ceram. Soc.*, **139**, 194~198 (2002).
- [7] Y.J. Yoon, T.M. Yoon, Y.S.Lee, and W.H. Kang, "Dissolution and Structure Analysis of Phosphate Water Soluble Glasses(in Kor.)", *Kor. J. Mat. Rese.*, **12**, 545-9 (2002)