Lettuce Growth and Nitrogen Loss in Soil Treated with Corn Starch Carbamate Produced Using Urea

Do-Hun Kim, Yu-Jeong Kang, Jin-Ju Choi, and Seok-In Yun*

Department of Bio-environmental Chemistry and Institute of Life Science and Natural Resources, Wonkwang University, Iksan 54538, Korea

*Corresponding author: siyun@wku.ac.kr

ABSTRACT

Received: December 26, 2019

Revised: February 6, 2020

Accepted: February 17, 2020

Urea is the most commonly used nitrogen fertilizer in agriculture due to its high N content and low transportation cost. A significant portion of urea-N applied in soil is often lost via ammonia volatilization, leaching, and denitrification. At high temperatures, urea is converted to starch carbamate by reacting with starch. Starch carbamate can be used as a slow-release fertilizer because of its low solubility and mineralization rate. A pot experiment of growing lettuce was conducted to investigate the effects of starch carbamate on crop growth and nitrogen loss in soil. Three treatments were urea, starch-urea mixture, and corn starch carbamate. In all treatments, soil pH after lettuce cultivation decreased compared to before, but was not different ($P > 0.05$) among treatments. The corn starch carbamate treatment had higher NH_4^+ and NO_3^- contents than the urea treatment, reflecting the lower mineralization rate of corn starch carbamate. The amount of nitrogen loss due to leaching was lowest in the starch carbamate treatment, but the difference between treatments was not significant ($P > 0.05$). The dry weight of lettuce in the corn starch carbamate treatment increased by 79% compared to the urea treatment, probably due to alleviation of ammonia toxicity in the corn starch carbamate. These results indicated that nitrogen was relatively slowly mineralized in the starch carbamate treatment compared with the urea treatment and so had lower chance of leaching and causing ammonia toxicity to plants. Thus, starch carbamate can be used as a slow-release fertilizer to reduce ammonia stress in plants and nitrogen loss by leaching.

Keywords: Ammonia toxicity, Leaching, Nitrogen loss, Slow-release fertilizer, Urea

Nitrogen uptake of lettuce treated with urea, starch-urea mixture, and starch carbamate.

Introduction

요소 (urea)는 사용이 용이하고 작물 이용성이 좋아 농가에서 많이 쓰이는 질소질 비료이나 부적절하게 사용할 경우 환경 문제를 일으키기도 한다. 요소는 토양 내에서 빠르게 무기화 및 질산화 과정을 거쳐 무기물 (NH_4^+ , NO_3^-) 형태로 전환되며, 그 중 질산태 질소 (NO_3^-)는 토양 내 이동성이 좋아 강우에 의해 용탈되기 쉽고 침수 조건에서 탈질로 손실되기 쉽다. 수계로 손실된 질소는 지하수 및 지표수로 유입되어 부영양화를 발생시킬 수 있으며 그로 인한 녹조, 적조 및 산소 부족과 같은 문제를 일으킬 수 있는 수질오염원으로 작용할 수 있다 (Carpenter et al., 1998). 또한 대기로 손실될 경우 배출 가스 중 아산화질소 (N_2O)는 온실가스로 작용한다. 그 외에도 암모늄태 질소 (NH_4^+)는 대기로 휘산될 경우 미세먼지 원인 물질로 작용할 수 있다 (Tsimpidi et al., 2007; Behara and Sharma, 2010). 결국 이와 같은 요소의 높은 질소 손실 가능성으로 작물의 양분이용효율 (NUE, Nutrient use efficiency)이 떨어져 시비 횟수를 늘려야 하며 이는 곧 불필요한 시간 및 노동력과 직결된다. 이와 같은 문제로 요소 이동성을 낮출 수 있는 방법 혹은 제품 개발이 필요한 실정이다.

완효성 비료 (CRF, Controlled release fertilizer)는 요소의 빠른 분해 속도로 인해 발생하는 고농도 이온에서 기인하는 독성을 완화시키며, 분해속도가 느려 비료 효과가 오랫동안 지속되기 때문에 분시하지 않아 노동력과 시간을 크게 절감할 수 있다는 장점을 가지고 있다 (Lee et al., 1986). 또한 양분 손실을 감소시키며 그에 따라 환경오염 위험을 낮출 수 있다. 개발된 완효성 비료로는 LCU (Latex Coated Urea) 및 UF (요소와 포름알데히드를 반응시켜 만든 형태들) 비료가 있지만 이들을 제조하기 위한 비용은 요소와 같은 전통 비료와 비교하여 상당히 비싸다 (Lee and Kim, 2009). 이러한 높은 생산 비용은 생산공정이 복잡하고, 피복물질 가격 또한 상대적으로 비싸다는 점에 기인한다 (Lee and Kim, 2009).

녹말-카바메이트 (starch carbamate)는 요소를 이용하여 제조할 수 있는 화합물로 고온에서 녹말과 반응 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{starch-OH} \rightarrow \text{starch-OCNH}_2 + \text{NH}_3]$ 하여 생성될 수 있다 (Menzel et al., 2017). 녹말-카바메이트에 대한 기존 연구로 생성 메커니즘 및 관련 특성 구명 연구 (Hebeish et al., 1991; Khalil et al., 1994), 섬유, 제지, 필름 개발 및 개선 연구 (Wang et al., 2014), 중금속 제거 연구 (Khalil and Farag, 1998) 등이 이루어져 왔다. 그러나 비료로서 토양 내 질소 무기화 및 식물 이용성에 대한 연구는 없는 실정이다.

녹말-카바메이트는 녹말 가교 결합에 의해 물에 대한 용해도가 낮기 때문에 (Khalil et al., 1994), 녹말-카바메이트 내 질소는 토양에서 서서히 무기화됨으로써 식물 생육에 따라 이용될 수 있어 강우에 의한 질소 손실도 줄어들 것이라고 예상했다. 따라서 본 연구는 작물 생육 및 질소 흡수 증가와 질소 용탈 감소에 대한 녹말-카바메이트 특성을 구명하고자 하였다. 이를 위해 녹말과 요소의 카바메이트화 반응 효율을 증가시키기 위한 조건을 찾고, 제조한 녹말-카바메이트를 질소비료로 이용하여 상추의 포트 재배 실험을 하였다.

Materials and Methods

녹말-카바메이트 제조 녹말-카바메이트를 제조하기 위한 조건으로 옥수수 분말과 요소의 혼합 비율을 5:4와 5:5로 하였고, 반응 온도를 140, 160, 180, 200°C로 하였다. 반응 중 암모니아 (NH_3) 휘산에 의한 질소 손실을 줄이기 위해 황산 (H_2SO_4)을 카바메이트화 반응 중 생성되는 암모니아태 질소 양을 기준으로 0, 1/5, 1/2배 수준으로 처리하였고, 요소 질량 기준으로 진한 황산 처리량은 0, 0.10, 0.26 mL g^{-1} urea이다. 제조한 녹말-카바메이트는 매우 고운 분

말형태로 분쇄한 후, 원소분석기 (Flash 2000 series, Thermo, USA)를 이용하여 총질소 함량을 분석하였고, 수용성질소 함량은 시료를 0.2 M KCl로 침출한 후 과황산칼륨 용액으로 산화시켜 분광광도계 (V-560, Jasco, Japan)를 이용하여 분석하였다. 요소 형태에서 녹말-카바메이트 형태로 전환된 질소의 양은 녹말-카바메이트 총질소 양에서 수용성 질소 양을 빼 주어 구하였고, 전환율은 아래 식을 이용하여 산출하였다.

$$\text{전환율 (\%)} = \frac{\text{녹말 카바메이트의 질소 양} - \text{KCl 침출성 질소 양}}{\text{요소 처리량}} \times 100$$

녹말-카바메이트화 반응 중 일어난 질소 손실률은 아래 식으로 구하였다.

$$\text{질소 손실률 (\%)} = \frac{\text{반응 전 질소 양} - \text{반응 후 질소 양}}{\text{반응 전 질소 양}} \times 100$$

포트 실험 포트 실험에 사용한 토양은 전라북도 익산시에 위치한 원광대학교 시험포장에서 채취하였다. 토양 pH_{1:5(soil:water)}는 6.3으로 약산성이고, 염류도 (EC, 1:5 침출 기준)는 1.6 dS m⁻¹이며, 토성은 양토이다 (Table 1). 채취한 토양을 풍건시킨 후 2 mm 체로 걸러 분석 시료 및 포트 실험에 이용하였다. 처리구는 요소, 요소+녹말, 녹말-카바메이트 처리를 3반복으로 두었다. 먼저 포트당 1.7 kg 토양을 준비하였고 여기에 각 처리구에 맞게 요소, 녹말, 녹말-카바메이트를 처리하여 혼합 후 포트에 채워 넣었다. 포트에서 재배하는 것을 고려하여 처리량은 질소 기준으로 하여 관행 시비량의 2배에 해당하는 40 g N 10a⁻¹로 하였다. 여기에 인 및 칼륨 비료도 관행 시비량 2배에 해당하는 양으로 각각 5.15 g P 10a⁻¹, 21.25 g K 10a⁻¹ 만큼 처리하였다. 주기적으로 물을 주면서 6주간 상추 (*Lactuca sativa* var. *crispa*)를 재배하였고, 포트 밑으로 용출된 물은 모은 후 분석에 이용하였다.

시료채취 및 분석 상추 정식 6주 후에 지상부를 모두 수확하였고, 60°C로 건조시켜 시료로 사용하였다. 건조한 상추는 건물중을 측정하였고, 이를 곱게 분쇄한 후 원소분석기 (Flash 2000 series, Thermo, USA)로 질소 함량을 분석하였다. 상추를 수확한 후 포트 토양은 모두 풍건하여 2 mm 체로 걸러 분석에 이용하였다. pH는 토양과 증류수의 비율을 1:5로 진탕 후 pH meter (SevenCompact S220, Mettler Toledo, Switzerland)로 측정하였다. 무기태질소는 토양을 2 M KCl로 침출 여과하여 분석하였다. 암모늄태 질소 (NH₄⁺-N) 분석을 위해, 여과 용액에 MgO를 넣어 증류하였고 휘산된 암모니아 (NH₃)를 0.005 M H₂SO₄ 용액에 포집한 후 자동적정기 (785 DMP Titrino, Metrohm, Switzerland)를 이용하여 0.01 M NaOH 용액으로 적정하였다. 증류 후 데바다 합금을 넣어 질산태 질소 (NO₃⁻-N)을 분석하였고 증류 및 분석 과정은 암모늄태 질소와 동일하다. 용탈수는 정식 후 1, 2, 4주에 과량의 물을 주어 포트 아래로 빠진 물을 채취하였으며, 이를 알칼리성과황산칼륨 (NaOH-K₂S₂O₈) 용액으로 전처리 한 후 분광광도계 (V-560, Jasco, Japan)를 이용하여 분석하였다.

Table 1. Physicochemical properties of soil used for the experiment.

pH _{1:5}	EC _{1:5}	Total C	Total N	NH ₄ ⁺ -N	NO ₃ ⁻ -N	Sand	Silt	Clay	Texture
	dS m ⁻¹	----- g kg ⁻¹ -----	-----	----- mg kg ⁻¹ -----	-----	----- g kg ⁻¹ -----	-----	-----	
6.3	1.6	12.3	1.3	ND	152.2	461	418	121	Loam

토양, 식물체, 수질 분석 결과는 R 프로그램 (R i368 3.4.1)을 이용하여 통계분석하였다. 처리간 차이에 대한 유의성은 LSD 검정법을 이용하여 0.05% 유의수준에서 분석하였다.

Results and Discussion

녹말-카바메이트 전환 반응 온도 상승에 따라 옥수수 분말과 요소 혼합물로부터 녹말-카바메이트로 전환되는 양이 증가하였다 (Fig. 1). 옥수수 분말과 요소의 혼합 비율이 5:5일 경우, 140°C에서는 처리한 요소의 3% 이하가 반응하였다. 온도를 160°C, 180°C로 증가시킬 경우 각각 12%, 18%로 반응하였으며, 200°C에서는 27%가 반응하였다. 옥수수 분말과 요소의 혼합비율이 5:4일 경우에는 5:5 혼합비율보다 온도 증가에 따른 효과가 더욱 뚜렷하게 나타났다. 140°C에서는 5:5와 마찬가지로 거의 반응하지 않았고, 200°C에서는 47%로 이론 값에 근접한 수치를 보였다. 이론 값은 녹말-카바메이트 반응 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{starch-OH} \rightarrow \text{starch-OCONH}_2 + \text{NH}_3]$ 에 의해 요소 내 질소 중 50%가 녹말-카바메이트로 전환되므로 이론적 전환율은 50%이다 (Menzel et al., 2017). 온도 상승에 따른 녹말-카바메이트 생성의 증가 결과는 반응 시간 및 온도를 증가시키거나 혹은 요소 비율을 감소시킴으로써 요소 질소가 카바메이트로 전환되는 효율이 증가한다는 Khalil et al. (1994) 보고와 일치한다. 그러나 160°C 이상에서 온도 영향은 미미하다고 보고하였지만 (Khalil et al., 1994), 본 연구에서는 160°C 이상으로 온도를 높임에 따라 반응 효율이 크게 증가했다.

Fig. 1. Carbamation reaction efficiency with the ratio of corn starch and urea at 5:5 and 5:4.

Fig. 2. Ratio of N lost during carbamation reaction to urea-N with the molar ratio of sulfuric acid to urea.

녹말-카바메이트 제조 과정 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{starch-OH} \rightarrow \text{starch-OCONH}_2 + \text{NH}_3]$ 중 생성되는 암모니아 (NH_3)는 휘산되기 쉬운 형태이므로, 녹말-카바메이트 변환 중에 많은 질소가 손실될 수 있다. 200°C 에서 녹말-카바메이트를 제조한 결과 질소 손실률이 47%였다 (Fig. 2). 이 양은 녹말-카바메이트 전환율인 47%와 같은 양으로 카바메이트로 생성되는 만큼 암모니아 형태로 질소가 손실될 수 있음을 보여준다. 암모니아 휘산은 산도를 조절하여 줄일 수 있는데, Khalil et al. (2002)의 녹말 카바메이트 생성 연구에서 무기산의 존재 하에 녹말과 요소를 반응시켰을 때 생성물인 녹말-카바메이트의 질소 함량이 증가하였고, 특히 무기산 중 황산 (H_2SO_4)의 효율이 가장 좋았음을 보인 바 있다. 본 연구에서도 요소 1 mol당 암모니아 1 mol가 생성되므로 0.5 mol 황산을 넣어주면 $[\text{2CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{2starch-OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{2starch-OCONH}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ 의 반응으로 휘발성 암모니아를 비휘발성 황산암모늄 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ 형태로 포집하여 손실률을 낮출 수 있다고 판단하였다. 이를 확인하기 위해 녹말과 요소의 혼합비율이 5:4, 반응온도가 200°C 인 조건에서 황산 첨가 비율을 달리 설정하여 손실률의 변화를 관찰했다. 황산 처리량을 증가시킴에 따라 질소 손실률이 감소하였고, 요소 (1 mol)을 기준으로 필요한 황산 양 (0.5 mol)의 1/2만큼 (0.25 mol) 처리 시 12.3% 손실률을 보여 황산을 처리하지 않은 처리구와 비교하여 74%만큼 감소하였다 (Fig. 2). 이를 반영하여 혼합비율 5:4, 반응온도 200°C , 요소 기준 (1 mol) 필요 황산 (0.5 mol)의 1/2 만큼 (0.25 mol) 처리하여 만든 녹말-카바메이트를 작물재배 시험에 이용하였다.

작물생육에 대한 녹말-카바메이트의 영향 상추 건물중은 녹말-카바메이트 처리구가 다른 처리구에 비해 높았으며, 요소 처리구에 비해 79% 높았다 (Fig. 3). 요소와 비교하여 녹말-카바메이트 처리에 의한 긍정적 효과는 2가지로 생각해 볼 수 있다. 첫번째로 작물이 이용 가능한 무기 질소 양의 차이로 기인할 수 있다. 식물이 이용할 수 있는 무기 양분의 양이 높을 경우 작물 생육에 긍정적 영향을 끼칠 수 있을 것으로 예상되나 (Montagu and Goh, 1990), 본 연구에서는 모든 처리구가 비슷하거나 오히려 무기화가 서서히 일어나는 녹말-카바메이트 처리구가 다른 처리구보다 불리할 것으로 예상되므로 양분 이용성의 영향은 적다고 판단된다. 두번째는 처리 물질에 의한 독성여부이다. 토양에서 요소는 빠르게 가수분해되어 암모니아 (NH_3)가 생성되는데 (Ernst et al., 1960), 암모니아는 식물의 광합성 인산화를 억제하고 탄수화물 생산을 감소시켜 식물 성장을 저하시키는 잠정적 독성을 일으킬 수 있다 (van der Eerden et al., 1982). 따라서 요소 처리구의 경우 초기에 빠른 가수분해로 다량의 암모니아가 생성되어 식물에 암모니아 독성

Fig. 3. Dry matter yield of lettuce grown in soil treated with urea, starch-urea mixture, and starch carbamate. Values are means of triplicates. Vertical bars represent standard deviation. Values with different lowercase letters are significantly different at $p=0.05$ among treatments.

Fig. 4. Nitrogen content of lettuce grown in soil treated with urea, starch-urea mixture, and starch carbamate. Values are means of triplicates. Vertical bars represent standard deviation. Values with different lowercase letters are significantly different at $p=0.05$ among treatments.

Fig. 5. Nitrogen uptake of lettuce grown in soil treated with urea, starch-urea mixture, and starch carbamate. Values are means of triplicates. Vertical bars represent standard deviation. Values with different lowercase letters are significantly different at $p=0.05$ among treatments.

을 일으킬 수 있다. 그러나 녹말-카바메이트의 경우 요소에 비해 서서히 암모니아가 방출되기 때문에 비교적 독성 영향이 낮을 수 있어 작물 생육량이 높았다고 예상된다.

상추의 질소 함량은 처리구 간 유의적 차이가 없었다 (Fig. 4). 이는 모든 처리구가 비슷한 수준으로 질소를 흡수했음을 보여준다. 식물체 건물중과 총질소 함량을 이용하여 환산한 상추 질소 흡수량은 녹말-카바메이트, 요소, 녹말+요소 혼합물 순으로 녹말-카바메이트 처리구가 가장 높았다 (Fig. 5). 상추 질소 함량은 비슷하지만 상추 질소 흡수량은 녹말-카바메이트 처리구에서 높은 것으로 보아, 토양에 존재하는 유효한 양분 (질소) 양이 상추 생육에 미친 영향은 미미하고, 이보다는 요소 처리로 생성되는 암모니아 양에 따른 독성 차이로 처리구별 생육량 차이가 발생한 것으로 판단된다. 따라서 녹말-카바메이트는 암모니아의 급격한 생성을 줄여줌으로써 작물 생육 및 질소 이용을 증가시킬 수 있음을 보여준다.

토양 무기태 질소 함량 및 용탈에 대한 녹말-카바메이트 영향 토양 무기태 질소 (NH_4^+ , NO_3^-) 함량은 요소 처리구와 요소+녹말 혼합 처리구 사이에 유의적인 차이가 없었고, 녹말-카바메이트 처리구에서 높은 함량을 보였다 (Table 2). 암모늄태 질소 ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) 농도는 녹말-카바메이트 처리구 (31.2 mg kg^{-1})가 요소 처리구 (18.8 mg kg^{-1})보다

Table 2. Soil pH and inorganic nitrogen content after lettuce growth.

Treatments	pH _{1.5}	NH ₄ ⁺ -N	NO ₃ ⁻ -N	(NH ₄ ⁺ +NO ₃ ⁻)-N
		----- mg kg ⁻¹ -----		
Urea	5.6a [†]	18.8a	190.3b	209.0b
Urea-starch mixture	5.7a	19.8a	179.8b	199.5b
Starch carbamate	5.6a	31.2a	283.6a	314.8a

[†] Values are means of triplicates. Values with different lowercase letters are significantly different at $p = 0.05$ among treatments.

66% 높았지만 반복 간 큰 변이로 인해 차이의 유의성은 없었다 ($P > 0.05$). 암모늄태 질소의 주요 생성 및 소모 반응은 무기화 반응, 식물의 질소 흡수, 질산화 과정 등이 있다. 식물의 질소 흡수는 녹말-카바메이트 처리구에서 더 높았기 때문에 (Fig. 5), 녹말-카바메이트 처리구의 높은 암모늄태 질소 함량에 대한 원인으로 판단하기 어렵다. 동일한 토양을 사용하였고 동일한 환경 조건에서 시험하였기에 질산화 과정도 처리구 간에 비슷한 경향을 보였을 것이라 판단된다. 따라서 녹말-카바메이트 처리구에서 높은 암모늄태 질소 농도는 주로 질소 무기화 반응에 의해 영향을 받았고, 특히 녹말-카바메이트 처리구에서 식물 질소 흡수량이 높았다는 것을 고려하면 느린 무기화 반응의 영향은 더욱 크게 작용하였을 것이다. 요소는 초기에 빠르게 가수분해되어 많은 암모늄태 질소를 생성하지만, 질산화 과정을 거쳐 초기 높았던 암모늄태 질소는 시간에 따라 감소할 것이다. 그러나 녹말-카바메이트 처리에서 암모늄태 질소 함량이 높았다는 것은 요소에 비해 질소가 느리면서 꾸준히 무기화되는 완효적인 특성을 반영해 주었다.

녹말-카바메이트 처리구에서 요소 처리구에 비해 질소 무기화 속도가 느리고 암모늄태 질소 함량이 더 높았으며 식물의 질소 흡수량이 더 높았다는 것을 고려한다면, 녹말-카바메이트 처리구에서 질산태 질소 (NO₃⁻-N) 농도가 더 낮아야 할 것이다. 그러나 본 연구에서 질산태 질소는 녹말-카바메이트 처리구에서 유의적으로 더 높았다. 유기질소에서 암모늄태 질소를 거쳐 질산태 질소로 전환되는 속도가 빠를수록 용탈에 의한 손실 가능성이 높지만 (Di and Cameron, 2002), 녹말-카바메이트의 경우 무기화 속도가 느리고 그 결과 질산태 질소로 전환되는 속도가 느려 토양에 더 잔류할 수 있었다. 마찬가지로 녹말-카바메이트 처리구에서 식물의 질소 흡수량이 높았다는 것을 고려한다면 요소에 비해 느린 무기화 반응의 영향이 더욱 크게 작용하였을 것이다. 총 무기태 질소 농도 (NH₄⁺+NO₃⁻)는 요소 처리구에 비해 51% 높아 녹말-카바메이트 질소가 토양에 더 잔류할 수 있음을 보여주었고 식물에 더 이용될 수도 있었다.

전체적으로 토양에 남아 있는 질산태 질소 (NO₃⁻-N)가 암모늄태 질소 (NH₄⁺-N)보다 높은 값을 보였다 (Table 2). 무기화로 생성된 암모늄태 질소의 많은 부분이 질산태 질소로 산화되었고, 이를 반영하여 배양 전 토양 (pH 6.3)과 비교하여 모든 처리구에서 pH가 낮아졌다 (5.6-5.7). 무기화 과정 중 염기성인 암모니아 (NH₃) 생성으로 인해 pH가 높아질 수 있지만 (Ortiz Escobar and Hue, 2008), 암모늄태 질소가 질산태 질소로 질산화 (2NH₄⁺ + 3O₂ → 2NO₃⁻ + 8H⁺)되면서 pH는 더욱 낮아질 수 있다. 녹말-카바메이트 제조 시 질소 손실률을 낮추기 위해 처리한 황산 (H₂SO₄)의 영향을 배제할 수 없으나, 황산으로 공급한 H⁺ 양은 암모니아 (NH₃) 중화에 필요한 양의 1/2만큼이고, 질산화로 생성된 H⁺ 양의 1/8 수준이기에 토양 산성화에 미치는 영향은 미미할 것으로 예상된다. 녹말-카바메이트 처리구 토양 (pH 5.6)은 황산을 처리하지 않은 처리구 (요소 처리구, 옥수수 분말+요소 혼합물 처리구) 토양 (pH 5.6-5.7)과 pH 차이가 없었다는 점에서 녹말-카바메이트 제조 시 손실률 저감을 위해 처리한 황산에 의한 영향이 미미하다는 것을 뒷받침해 준다.

토양 무기태 질소 농도는 녹말-카바메이트 처리구가 요소 처리구에 비해 높았음에도 불구하고, 질소 용탈은 전반적으로 낮은 경향을 보였다 (Fig. 6). 특히 질산태 질소 (NO₃⁻)는 이동성이 크기 때문에 (Johnson and Cole, 1980), 질산

Fig. 6. Nitrogen loss by leaching in soil treated with urea, starch-urea mixture, and starch carbamate. Values are means of triplicates. Vertical bars represent standard deviation. Values with different lowercase letters are significantly different at $p=0.05$ among treatments.

태 질소 양이 많으면 용탈되는 질소량이 다른 처리구보다 많아야 하지만 (Lee et al., 2012), 오히려 용탈에 의한 손실이 줄어들어 잔류한 질산태 질소 양이 많았다. 앞의 설명과 마찬가지로 요소 처리구와 녹말-카바메이트 처리구에서 무기화된 질소의 양은 비슷하지만, 녹말-카바메이트 무기화속도가 느리고 그 결과 질산태 질소로 전환되는 속도가 느리기 때문에 작물 생육 동안에 용탈로 손실될 기회가 적었을 것이다. 그 결과 손실되는 질소 양이 적었고 토양에 더 많은 무기태 질소가 잔류할 수 있었다.

Conclusions

본 연구에서 녹말-카바메이트의 완효성 비료로서 가치를 평가하고, 토양 내 질소 무기화, 작물 이용, 용탈 가능성을 평가하고자 상추를 포트재배 하였다. 옥수수분말과 요소를 고온에서 반응하여 녹말-카바메이트를 제조하였고, 혼합 비율, 온도, 황산 첨가 등의 조건을 달리하여 카바메이트 제조 효율을 높일 수 있었다. 제조한 녹말-카바메이트는 요소에 비해 질소 무기화속도가 느리다는 것을 확인하였다. 그 결과 요소 처리로 발생할 수 있는 식물에 대한 암모니아 독성 가능성이 줄었고, 용탈에 의한 질소 손실이 줄었으며, 상추의 질소 흡수량과 생육이 증가하였다. 따라서 본 연구는 녹말-카바메이트가 완효성 비료로서 충분한 가치가 있으며, 용탈에 의한 질소 손실 저감에 효과가 있음을 제시해준다. 카바메이트 제조 효율 및 완효성비료로서 이용가능성을 높이기 위해 차후 유기물 종류를 달리하여 카바메이트 화합물을 제조하는 연구와 황산 혼합비율을 조정하여 질소 손실을 줄이는 연구가 더 요구된다.

Acknowledgement

This study was supported by Wonkwang university in 2018.

References

- Behera, S.N. and M. Sharma. 2010. Investigating the potential role of ammonia in ion chemistry of fine particulate matter formation for an urban environment. *Sci. Total Environ.* 408:3569-3575.

- Carpenter, S.R., N.F. Caraco, D.L. Correll, R.W. Howarth, A.N. Sharpley, and V.H. Smith. 1998. Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen. *Ecol. Appl.* 8:559-568.
- Di, H.J. and K.C. Cameron. 2002. The use of a nitrification inhibitor, dicyandiamide (DCD), to reduce nitrate leaching and nitrous oxide emissions in a simulated grazed and irrigated grassland. *Soil Use Manage.* 18:395-403.
- Ernst, J.W. and H.F. Massey. 1960. The effects of several factors on volatilization of ammonia formed from urea in the soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 24:87-90.
- Hebeish, A., R. Refai, A. Ragheb, and I. Abd-El-Thalouth. 1991. Factors affecting the technology properties of starch carbamate. *Starch.* 43:273-280.
- Johnson, D.W. and D.W. Cole. 1980. Anion mobility in soils: relevance to nutrient transport from forest ecosystems. *Environ. Int.* 3:79-90.
- Khalil, M.I. and S. Farag. 1998. Utilization of some starch derivatives in heavy metal ions removal. *J. Appl. Polym. Sci.* 69:45-50.
- Khalil, M.I., S. Farag, A.A. Aly, and A. Hebeish. 2002. Some studies on starch-urea-acid reaction mechanism. *Carbohydr. Polym.* 48:255-261.
- Khalil, M.I., S. Farag, K.M. Mostafa, and A. Hebeish. 1994. Some studies on starch carbamate. *Starch.* 46:312-316.
- Lee, C.H., T.J. Lim, S.S. Kang, M.S. Kim, and Y.H. Kim. 2012. Relationship between cucumber yield and nitrate concentration in plastic film house with ryegrass application. *Korea J. Soil Sci. Fert.* 45:943-948.
- Lee, K.S. and W.J. Kim. 2009. The development and use of fertilizer for 40 years in Korea. *Korea J. Soil Sci. Fert.* 42:195-211.
- Lee, K.S., S.H. Ha, S.B. Ahn, and B.L. Huh. 1986. Effects of different silicate fertilizers on rice plant. *Korea J. Soil Sci. Fert.* 19:32-37.
- Menzel, C., G. Seisenbaeva, P. Agback, M. Gällstedt, A. Boldizar, and K. Koch. 2017. Wheat starch carbamate: production, molecular, characterization, and film forming properties. *Carbohydr. Polym.* 172:365-373.
- Montagu, K.D. and K.M. Goh. 1990. Effects of forms and rates of organic and inorganic nitrogen fertilisers on the yield and some quality indices of tomatoes. *New Zeal. J. Crop Hort.* 18:31-37.
- Ortiz Escobar, M.E. and N.V. Hue. 2008. Temporal changes of selected chemical properties in three manure-amended soils of Hawaii. *Bioresour. Technol.* 99:8649-8654.
- Tsimpid, A.P., V.A. Karydis, and S.N. Pandis. 2007. Response of inorganic fine particulate matter to emission changes of sulfur dioxide and ammonia: the eastern united states as a case study. *J. Air Waste Manage.* 57:1489-1498.
- van der Eerden, L.J.M. 1982. Toxicity of ammonia to plants. *Agric. Environ.* 7:223-235.
- Wang, J.L., F. Cheng, and P.X. Zhu. 2014. Structure and properties of urea-plasticized starch films with different urea contents. *Carbohydr. Polym.* 101:1109-1115.