Vol.35, No.4, pp.367-381, 2023

Journal of Agricultural, Life and Environmental Sciences

RESEARCH ARTICLE

pISSN 2233-8322, eISSN 2508-870X
https://doi.org/10.22698/jales.20230030

해양심층수로 개질한 바이오차의 물리화학적 특성과 수용액 중 인 흡착 효율

장원석[1], 양태희[2], 함지원[3], 허성구[4], 오세진[5*]

[1]강원대학교 생태조경디자인학과 교수, [2](재)해양심층수산업 고성진흥원 전임연구원, [3](재)해양심층수산업 고성진흥원 연구원, [4]중부지역발전연구원 대표이사, [5](재)해양심층수산업 고성진흥원 선임연구원

Physicochemical Properties of Biochar Modified with Deep-Sea Water and Phosphate Adsorption Efficiency in Aqueous Solution

Won Seok Jang[1], Taehui Yang[2], Ji-Won Ham[3], Seong-Gu Heo[4], Se-Jin Oh[5*]

[1]Professor, Department of Ecological Landscape Architecture Design, Kangwon National University, Chuncheon 24341, Korea

[2]Associate Researcher, Goseong Deep Sea Water Industry Foundation, Goseong 24747, Korea

[3]Researcher, Goseong Deep Sea Water Industry Foundation, Goseong 24747, Korea

[4]Chief Executive Officer, Central Region Development Institute, Chuncheon 24441, Korea

[5]Senior Researcher, Goseong Deep Sea Water Industry Foundation, Goseong 24747, Korea

***Corresponding author:** Se-Jin Oh (E-mail: ohsejin@gdif.or.kr)

Received: 27 September 2023
Revised: 25 October 2023
Accepted: 30 October 2023

A B S T R A C T

Recently, biomass conversion of by-products into an eco-friendly bio-sorbent such as biochar has been recognized as a promising product to maintain or increase soil productivity, reduce nutrient losses, and improve water purification in the ecosystem. In this study, four different types of biochar pyrolyzed at 500°C (RH: rice husk, BS: bean straw, PS: potato stem, RPS: red pepper stem) were chemically modified through two different methods (RW: raw deep sea water, CW: concentrated deep sea water). Changes in the physicochemical (surface area, elemental compositions, functional group) and morphological (SEM) properties of the modified biochar were measured, and the phosphate adsorption capacity in an aqueous solution was compared and evaluated. The improvements in the biochar properties varied for different feedstock and modification methods. In particular, the surface area of RH was the largest compared to other biochar, and CW modification caused substantial changes in the surface area and functional groups. The adsorption quantities of phosphate by modified biochar were 0.136 and 0.164 mg/g for RH_RW and RH_CW, respectively, and their corresponding adsorption quantities were 0.34 and 0.46 times higher than that of RH. Overall, it was determined that chemically modified biochar using deep sea water is suitable for removing phosphate in an aqueous condition.

Keywords: Biochar, Deep sea water, Modification, Phosphate, Rice husks

© Journal of Agricultural, Life and Environmental Sciences. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

서 론

바이오차는 바이오매스를 제한된 산소 조건으로 특정 열분해 온도 하에서 생산한 탄소가 풍부한 흡착제로 대기 중 탄소 저감, 탄소 고정에 따른 온실가스 배출 저감, 토양 개량, 오염물질의 고정 등 다기능 소재로 주목받고 있다(El-Naggar et al., 2019; Feng et al., 2023; Lehmann and Joseph, 2009; Valizadeh et al., 2021; Wang and Wang, 2019). 바이오차의 특성을 결정하는 요인 중 원료의 종류는 크게 식물성과 동물성 부산물로 구분하고 식물성의 경우 낮은 극성으로 무극성물질을 흡착하는데 유리하지만 동물성은 미네랄이 풍부해 생성물의 표면에 존재하는 관능기를 통해 흡착제로의 활용성이 더 크다. 바이오차의 물리화학적 특성은 주로 원료와 열분해 조건(체류시간, 온도, 가열속도 및 반응기 유형 등)에 의해 결정되고, 최근에는 주로 원료 확보 및 비용 측면을 고려하여 접근성이 용이한 농업, 어업 및 임업 등에서 발생하는 폐자원이 활용되고 있다(El-Naggar et al., 2019; Panahi et al., 2020; Tomczyk et al., 2020; Zhao et al., 2022). 열분해 온도는 원료로부터 얻어지는 생성물의 수율에도 큰 영향을 미치고, 표면의 구조 및 관능기 생성에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 가열 속도 및 최종 생성온도에서의 체류시간은 원료 중의 고체, 액체 및 기체 생성물의 수율 조정을 통해 휘발성 물질 제거 및 숯 입자들과 휘발성 물질 사이에서 2차 반응을 통해 2차 숯 형성과정에서 무기탄소량, 방향족 탄소의 난층구조화 및 탄소구조의 흑연화를 결정한다(Lehmann and Joseph, 2015).

일반적으로 바이오차 제조에 활용되는 원료는 대부분 식물성 소재로 흡착 및 토양 개량에 대한 효과가 있지만, 동물성 소재에 비해 흡착 효율 및 토양개량 효과가 낮기 때문에 후처리 또는 탄화공정 전 단계에서 물리·화학적 개질(modification)을 통해 공극, 비표면적, 관능기 등의 개선을 통한 성능 향상을 시도하고 있다(Feng et al., 2023; Lee and Shin, 2021; Mukherjee et al., 2011; Panahi et al., 2020; Rajapaksha et al., 2016; Uchimiya et al., 2011; Xu et al., 2021). 물리적 개질은 화학 첨가물 없이 볼밀링, 가스 및 증기 활성화, 마이크로웨이브 등이 활용되며 경제적인 장점이 있고, 화학적 개질은 산과 염기를 처리하여 표면을 산화 또는 함침 처리를 통해 성능을 향상시키는 방법으로 가장 많이 사용되고 있다. 선행연구 결과에 따르면 개질을 위한 첨가제로 H_2SO_4, HCl, HNO_3, Citric acid 등의 산 또는 KOH, NaOH 등의 알칼리가 주로 사용되고, 개질 후 carboxyl group, hydroxyl group 및 meso/micro-pore 부피 증가로 흡착 능력 및 표면 정전기력 증가로 효율이 향상되는 것으로 보고되고 있다. 하지만, 대부분의 첨가제는 강산 또는 강염기 화학제품으로 환경영향에 대한 고려가 필요한 실정으로 최근 인산화합물 등을 활용하여 기존 첨가제보다 상대적으로 친환경적인 첨가제 대한 활용성 연구가 증가하고 있다. 이에 본 연구에서는 기존의 첨가제를 대체할 수 있는 수단으로 해양심층수(deep sea water)의 활용성을 검토해보고자 하였다.

해양심층수는 수심 200 m 이상의 깊은 해양에 존재하는 해수로 유기물이나 병원균 등이 거의 없이 청정하며, 연중 안정된 저온을 유지하는 미네랄이 풍부한 부영양성의 고유 자원으로 육지의 한정된 자원 고갈 대응을 위한 대체자원으로 알려져 있다. 또한 해수의 95%(1.3×10^9 km^3)를 차지하는 풍부한 자원이지만, 취수가 가능한 지역은 우리나라를 포함하여 미국, 일본, 대만, 호주 등으로 매우 제한적이다(Ju, 2016; Moon et al., 2004; Yang et al., 2019b). 미국과 일본 등의 선진 해양심층수 자원개발국은 1970년대 후반부터 해양심층수의 중요성을 인식하고 기초 연구 및 실용화 기반 연구를 수행 중에 있으며, 주요 연구분야는 미세조류 생산, 수산자원 양식, 식품제조, 의료, 미용, 에너지 생산 및 농업 등으로 다양하다(Chung and Lee, 2009; Hong et al., 2006; Nakasone and Akeda, 1999; Yang et al., 2019a). 우리나라는 2000년부터 본격적으로 해양심층수의 활용과 관련한 연구를 시작하였고, 2008년 '해양심층수의 개발 및 관리에 관한 법률'이 제정되며 시장 확대 및 관련 산업이 가속화되었다(Chung and Lee, 2009). 선행연구에 따르면 미

국과 일본 등 자원개발 선진국은 풍부한 미네랄을 활용한 화학제품 대체용 천연 미네랄 공급원으로의 활용방안 마련에 연구를 집중하고 있지만, 국내의 경우 음용수 생산 등 일부 식품 산업에만 치우쳐 있는 것으로 보고되고 있다(Ju et al., 2016).

본 연구의 목적은 바이오차 개질을 위한 신규 첨가제로서 해양심층수의 활용성을 검토하기 위해 개질 여부에 따른 바이오차의 물리·화학적 특성 변화를 고찰하였고, 수용액 중 인의 흡착실험을 통해 성능 향상에 대한 효과를 검증하였다.

재료 및 방법

바이오차 원료 및 제조

시험에 사용한 바이오차의 원료는 수집 용이성 및 경제성을 고려하여 농업부산물을 사용하였다. 국내 농업부산물 발생 현황을 살펴보면 벼(볏짚, 왕겨)가 총 발생량의 66%로 가장 많고, 밭작물(고추, 콩, 깨 등)과 과수 전정지(사과, 포도 등)가 각각 17%와 16%를 차지하는 것으로 나타났다(Kim, 2021). 또한, 강원도의 농산물 생산량은 농업기술원 2021년 강원농업통계(https://www.ares.gangwon.kr/gwares/management/gw_agri_statistics)에 따르면 배추(394,259톤) > 감자(172,869톤) > 무(165,611톤) > 벼(151,317톤) > 고추(41,124톤) > 옥수수(31,031톤) > 콩(8,947톤)으로 부산물 발생량이 많으며 수분함량이 낮은 바이오차 원료로 활용성이 높은 감자, 벼, 고추, 옥수수 및 콩의 처리방안 마련이 시급할 것으로 판단되었다(Kim, 2021). 이에, 농업 현황 통계자료를 기반으로 부산물 발생량이 많을 것으로 판단되는 왕겨(RH, rice husks), 고추대(RPS, red pepper stem), 콩(BS, bean straw) 줄기를 선정하였고, 감자의 경우 바이오매스 확보 및 바이오차 생산에 유리할 것으로 판단되는 돼지감자(Jerusalem Artichoke, *Helianthus tuberosus* L.)의 줄기(PS, potato stem)를 원료로 선정하였고, 아래와 같은 절차로 바이오차를 제조하였다.

1. 선정된 4종의 원료는 불순물 제거를 위해 흐르는 물로 4회 세척하였음
2. 세척 후 다목적 건조기(DY-420H, Lassele, Korea)를 이용하여 60°C에서 하루 동안 건조 후 파쇄한 뒤, 10 mesh (2.00 mm) 표준체는 통과하지만 12 mesh(1.70 mm) 표준체에는 걸러진 원료를 사용하였음
3. 원료 약 1 kg을 열분해기에 넣고, 산소를 최대한 제한한 조건에서 열분해하였음
4. 열분해 목표 온도까지 10 °C/min의 온도 증가율로 승온하였고, 최종 열분해 온도인 500°C에서 1시간 동안 열분해하여 시험용 바이오차를 제조하였음

바이오차 개질 및 물리·화학적 특성 분석

제조한 바이오차 입자의 균질화를 위하여 분쇄기를 이용하였고, 분쇄한 바이오차는 18 mesh(1.00 mm) 표준체를 통과한 입자를 사용하였다. 이후 바이오차의 흡착 능력 개선을 위한 화학적 방법의 개질은 기존 염기성 화학제품 대체제로 해양심층수를 사용하였다. 개질을 위하여 사용한 해양심층수는 2종으로 취수한 원수(raw water)와 산업용 회전증발 농축기(R-220pro, Buchi, Switzerland)를 이용하여 원수의 부피를 1/5로 농축한 농축수(concentrated water)를 사용하였다. 해양심층수를 이용한 바이오차의 개질은 1 L 삼각플라스크에 4종의 바이오차와 2종의 해양심층수를 고액비 1:2로 하여 각각 혼합하였다. 이후 삼각플라스크의 입구를 파라필름으로 밀봉하여 항온진탕배양기(DHWIS

05210, Daihan, Korea)로 25°C의 온도에서 150 rpm으로 24시간 동안 교반시킨 후 여과기를 사용하여 여과했다. 여과된 바이오차는 표면에 과도하게 잔존하는 개질 용액의 처리를 위해 증류수로 3번 세척하였고, 건조기 70°C에서 2일 동안 건조한 후 실험에 사용하였다(Table 1).

바이오차 개질 여부에 따른 물리·화학적 특성의 변화를 관찰하기 위해 표면 형태, 표면 원소 구성, 관능기, 표면적, 원소 조성 등을 분석하였다. 바이오차의 표면 형태 및 구성 원소 분석은 FE-SEM/EDS(S-4800, Hitachi, Japan)를 이용하였고, 표면의 관능기 특성은 FT-IR(Spectrum 3, Perkin Elmer, USA)을 사용하여 분석하였다. 표면 공극의 비표면적 분석은 BET 분석기(ASAP 2010, Micromeritics, USA)를 사용하였으며, 원소분석기(EA3000, Eurovector, Italy)를 이용하여 탄소(C), 수소(H), 산소(O), 질소(N) 및 황(S) 함량을 확인하였다. pH는 바이오차와 증류수를 1:5의 비율로 혼합하여 30분간 진탕 후 pH meter(HI 5521, Hanna, Korea)로 측정하였다.

바이오차의 인산 흡착량 및 제거율

4종 바이오차의 처리량에 따른 흡착능 평가를 위해 인산 수용액을 이용하였고, 인 표준용액은 potassium biphosphate(KH_2PO_4)를 10 mg-P/L으로 제조하여 사용하였다. 흡착실험 조건은 10 mg-P/L 인산 수용액 50 mL에 바이오차를 0, 1, 2, 5, 10%(w/v)을 처리하고, 미생물의 활동을 억제하기 위해 toluene 2 – 3방울을 가한 후 항온진탕배양기를 이용하여 25°C에서 200 rpm으로 1시간 동안 진탕하였다. 또한, 시간에 따른 효율성을 검토하기 위하여 동일한 실험 조건에서 10시간까지 반응시간을 증가시켜 효율성을 평가하였다. 진탕이 완료된 반응용액은 원심분리기(Centrifuge 5810 R, Eppendorf, Germany)를 이용하여 상징액을 분리하였고, 분리한 상징액의 인산 농도는 ascorbic acid를 환원제로 사용한 ammonium molybdate 발색법을 이용하여 인산의 함량을 정량 하였다(Murphy and Riley, 1962). 측정된 인산 함량은 초기농도와 비교하여 식 (1)과 (2)를 이용하여 흡착량 및 제거율을 구하였다.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{W} \tag{1}$$

Table 1. Biochar types used in this study

Feedstock	Description	Sample name
Rice husks	Only pyrolyzed products using rice husks	RBC
	Modified RBC using raw deep sea water	RBCR
	Modified RBC using concentrated deep sea water	RBCC
Bean straw	Only pyrolyzed products using bean straw	BBC
	Modified BBC using raw deep sea water	BBCR
	Modified BBC using concentrated deep sea water	BBCC
Potato stem	Only pyrolyzed products using potato stem	PBC
	Modified PBC using raw deep sea water	PBCR
	Modified PBC using concentrated deep sea water	PBCC
Red pepper stem	Only pyrolyzed products using red pepper stem	RPBC
	Modified RPBC using raw deep sea water	RPBCR
	Modified RPBC using concentrated deep sea water	RPBCC

$$Removalrate(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

여기서, V는 용액의 부피(L), W는 바이오차의 양(g), Co는 초기 용액 중 인산 농도(mg/L), Ce는 반응 후 용액의 인산 농도(mg/L)을 의미한다.

4종의 바이오차를 이용한 인산 흡착량 및 제거율을 기반으로 효율성이 높았던 RH와 BS 2종을 대상으로 개질 여부에 따른 바이오차 흡착특성 변화를 관찰하였다. 2종의 바이오차는 해양심층수 원수와 해양심층수 농축수로 개질된 바이오차를 이용하였고, 개질에 따른 흡착능 향상을 고려하여 인 표준용액의 농도는 20 mg-P/L로 실험을 진행하였다. 개질 전과 후의 바이오차 5 g을 인 표준용액 50 mL에 넣고, 반응시간(0, 1, 2, 4, 8, 10 h)에 따른 효율성을 평가하였고, 수용액 중 인산 흡착량 및 제거율을 위의 식 (1)과 (2)를 이용하여 산출하였다.

결과 및 고찰

원료에 따른 바이오차 특성

동일한 조건에서 제조한 바이오차 수율은 원료의 물리적인 성상에 따라 차이가 있었고, RBC(31.3%) > BBC(30.5%) > RPBC(29.7%) > PBC(26.7%)의 순으로 원료가 목질계에 가까울수록 수율이 낮은 것으로 나타났다. 4종의 원료와 열분해를 통해 제조된 바이오차의 원소분석 결과는 Table 2에 나타내었다. 선행연구에 따르면 바이오매스는 열분해되면서 유기물 탄화에 의해 탄소함량은 높아지는 것으로 알려져 있고, 본 연구에서도 동일하게 열분해된 바이오차에서 원료보다 높은 탄소함량을 나타냈다. 산소함량의 경우 모든 바이오차에서 원료보다 감소하였고, 수소와 황함량은 증가 또는 감소하는 것으로 나타났다. 이는 바이오매스의 열분해 과정에서 주로 휘발되는 성분들로 상대적인 함량의 변화가 있는 것으로 선행연구에서는 보고되고 있다(Ahmad et al., 2012; Kang et al., 2022; Lim et al., 2014; Panahi et al., 2020). 바이오차의 탄화도(carbonization) 및 친수성(hydrophilization) 수준의 지표인 H/C와 O/C는 Van Krevelen으로 확인하였고, 각각 H/C가 작을수록 탄화가 많이 진행된 것으로 O/C가 작을수록 소수성의 특성을 나타내는 것으로 표현하였다(Chen et al., 2012; Lee et al., 2018). 연구에서 사용한 바이오차의 탄화 수준은 BBC와 PBC(0.01)가 가장 높았고, RPBC(0.03)과 RBC(0.05)로 나타났고, 연구에 사용한 바이오차 중 RBC가 산소

Table 2. Elemental analysis of feedstock and biochar

Material		C	H	O	N	S	H/C[1)]	O/C[2)]
Feedstock	RBC (wt %)	32.53	4.78	58.02	0.52	4.12	0.15	1.78
	BBC (wt %)	46.20	2.98	47.23	1.14	2.78	0.06	1.02
	PBC (wt %)	40.68	2.53	5378	0.65	2.43	0.06	1.32
	RPBC (wt %)	46.93	1.61	47.46	1.95	2.31	0.03	1.01
Biochar	RBC (wt %)	54.64	2.77	38.48	0.74	3.45	0.05	0.70
	BBC (wt %)	76.49	0.92	18.61	1.39	2.66	0.01	0.24
	PBC (wt %)	70.49	1.04	25.18	0.78	2.52	0.01	0.36
	RPBC (wt %)	59.42	1.98	34.03	2.45	2.06	0.03	0.57

[1)]H/C: hydrogen and carbon ratio (carbonization)
[2)]O/C: oxygen and carbon ratio (hydrophilization)

를 포함하고 있는 친수성 관능기를 더 많이 포함하고 있을 것으로 판단되었다. 마찬가지로 바이오차의 소수성 수준을 나타내는 H/C는 RBC(0.70)> RPBC(0.57) > PBC(0.36) > BBC(0.24)의 순으로 탄화도가 낮을수록 상대적으로 친수성의 특성을 보여 흡착제로의 활용을 고려할 때 가장 유리한 조건인 것으로 판단되었다. Budai et al.(2014)와 Lee et al.(2018)의 선행연구는 400°C에서 억새로 제조한 바이오차의 H/C와 O/C는 각각 0.05 – 0.09와 0.26 – 0.38로 유사한 수준의 탄화도와 친수성 수준을 나타내는 것으로 보고하였다.

개질 방법에 따른 바이오차 특성변화

바이오차는 다양한 유기성 자원을 원료로 사용하여 제조한 소재로 전처리 및 후처리 방법에 따라 다른 특성을 나타내며, 환경에 다양하게 적용 가능한 것으로 알려져 있다. 특히, 바이오차는 개질 방법 또는 개질에 사용한 제료에 따라 물리·화학적 특성과 금속 및 영양염류 등에 대한 흡착능도 달라지는 것으로 보고되고 있으며, 최근 바이오차의 환경 적용성 향상을 위하여 다양한 개질 방법에 대한 연구가 진행되고 있다(Lee and Shin, 2021; Lee et al., 2018; Wang and Wang, 2019). 본 연구에서는 바이오차 개질을 위한 화학적 방법 중 표면 특성 개선에 탁월한 것으로 알려지 알칼리 기반의 화학제품 대체제로 해양심층수의 활용성을 검토해 보았고, 해양심층수를 활용한 표면 개질 방법은 본 연구진이 파악한 바에 따르면 관련 선행연구가 존재하지 않는 최초의 독창적인 기술로 판단되었다.

바이오차의 개질에 사용한 해양심층수는 2종류로 취수한 그대로의 원수와 농축수를 사용하였고, 각각의 pH는 7.8과 8.1로 일반적인 해수(pH 7.5 – 8.0)와 비슷한 수준으로 농축에 따른 pH 변화는 크지 않은 것으로 나타났다(data not shown). 열분해를 통해 제조한 바이오차의 pH는 8.2 – 9.7의 범위로 원료에 따라 다르게 나타났으며, 해양심층수로 개질하여도 바이오차의 pH는 크게 변하지 않는 것으로 나타났다(Table 3). 해양심층수는 미네랄(마그네슘, 칼슘, 칼륨 등)과 영양염(질산염, 인산염, 규산염 등)이 풍부한 자원으로 알려져 있고(Hong et al., 2006; Ju et al., 2016; Moon et al., 2004; Yang et al., 2019b), 시험에 사용한 원수와 농축수의 Mg, Ca, K의 농도는 각각 1483.0 mg/L, 477.6 mg/L, 436.6 mg/L과 2438.0 mg/L, 748.8 mg/L, 679.8 mg/L로 분석되었다.

Fig. 1은 농업부산물로 제조한 바이오차의 개질 전과 후의 표면 변화 확인을 위한 SEM 분석 결과로 해양심층수로 개질 한 후 표면 특성이 변하는 것을 관찰 할 수 있었다. RBC는 개질 후 표면에 크랙 발생과 첨착물 형성이 증가하였고, 원수에 비해 농축수를 이용한 개질에서 더 크게 영향을 받는 것으로 관찰되었다. 이러한 표면의 변화는 첨착물 형성 또는 표면의 거칠기 증가 등에 의한 표면적 증가 및 관능기 형성 등으로 흡착능 향상에 유리한 조건으로 판단된다. BBC는 개질 전 매끄러운 표면에서 개질 후 크랙 발생으로 인한 표면적 증가가 관찰되었으나, 농축수를 이용할 때 원수에 비해 첨착물 형성에 따른 공극 막힘 또는 조직의 붕괴로 인한 공극 확장 등으로 표면적이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. PBC의 경우 개질 전 표면에 비해 개질 용액을 사용할 때 부식으로 인한 조직의 붕괴로 표면의 공극 확장을

Table 3. pH analysis results of biochar before and after deep sea water modification

Classification	Rice husks (1:5)	Bean straw (1:5)	Potato stem (1:5)	Red pepper stem (1:5)
Not modified	8.16 ± 0.04	8.37 ± 0.02	8.83 ± 0.04	9.73 ± 0.05
RW[1)] modified	8.07 ± 0.02	8.31 ± 0.01	8.14 ± 0.02	9.55 ± 0.03
CW[2)] modified	8.18 ± 0.07	8.27 ± 0.03	7.84 ± 0.07	9.17 ± 0.02

[1)]RW: Raw deep sea water
[2)]CW: Concentrated deep sea water

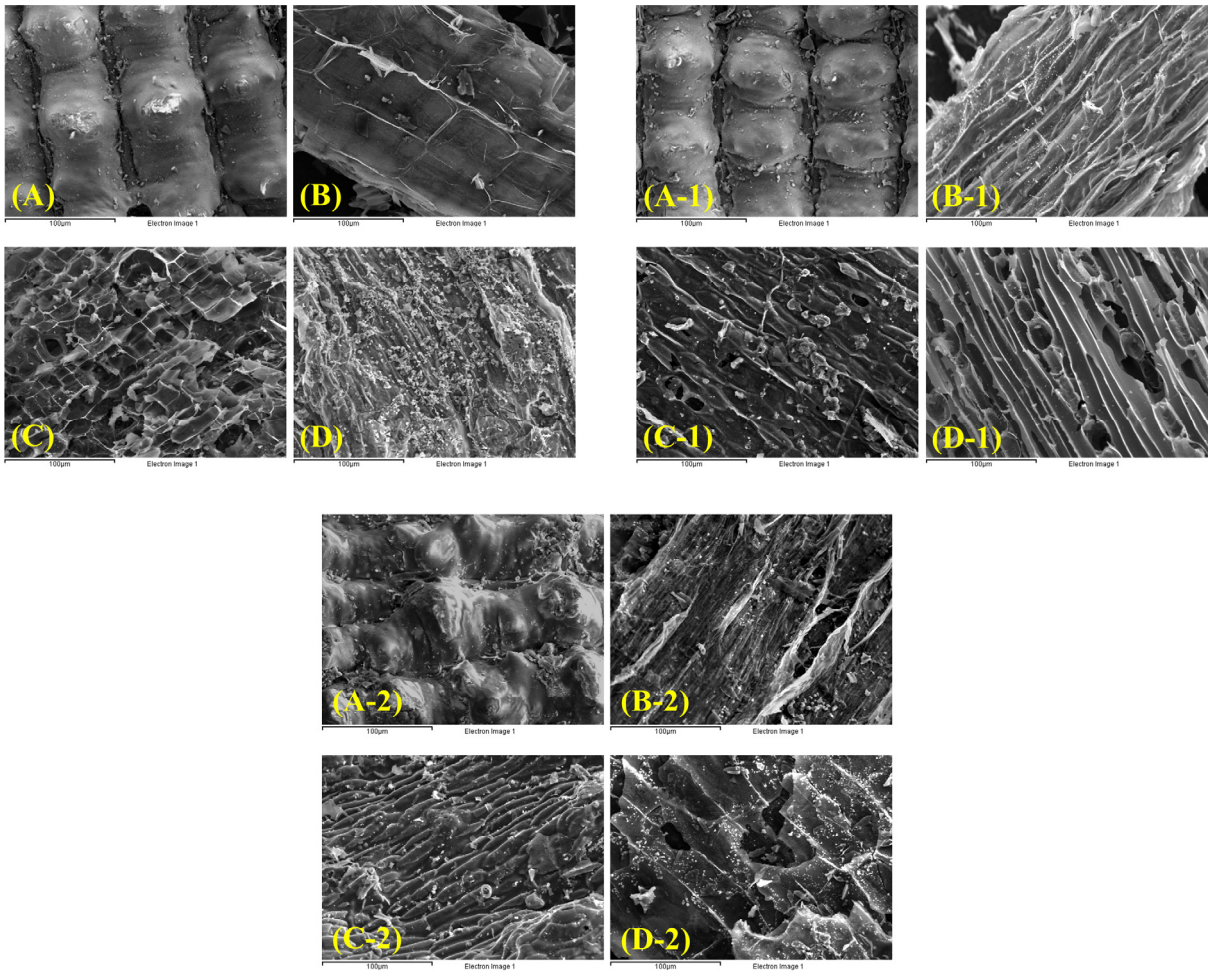

Fig. 1. SEM images of different biochar feedstock (A: RBC; B: BBC; C: PBC; D: RPBC) according to modification method (1: raw deep-sea water modified; 2: concentrated deep-sea water modified).

확인할 수 있었고, BBC와 마찬가지로 원수에 비해 농축수를 사용할 때 표면의 공극이 확장되면서 거칠기가 감소하는 것으로 관찰되었다. RPBC도 개질 후 표면의 공극이 발달하여 거칠기가 증가한 것으로 관찰되었고, 원수보다 농축수 개질 표면에서 부식에 따른 조직 붕괴로 인한 표면적 감소가 관찰되었다. 일부 선행연구에서 개질 용액의 사용은 흡착제 표면의 첨착 또는 부식에 따른 공극 막힘 현상이나 표면의 깨짐으로 인한 표면 변화 보고되었고, 본 연구의 결과에서도 동일한 결과가 관찰되었다(Lee and Shin, 2021; Li et al., 2018; Shin et al., 2015). Lee and Shin(2021)과 Wang and Wang(2019)은 산성 용액을 개질제로 사용할 때 산화로 인하여 표면의 거칠기가 감소하고, 알칼리 용액을 처리할 때 표면의 거칠기가 증가한다는 보고와 같이 해양심층수의 활용으로 바이오차의 표면 거칠기가 증가한 것으로 판단된다. 해양심층수에 의한 바이오차의 개질은 표면 염기화 및 표면에 존재하는 작용기의 산소비율 증가를 유도하여 다양한 염에 의한 작용기 형성 및 수산화기에 의한 표면반응을 통해 흡착능력 향상을 유도할 수 있을 것으로 판단된다.

Table 4는 바이오차의 BET 분석 결과로 개질 전과 후 바이오차의 비표면적, 공극 부피 및 평균 공극 직경을 분석하였다. 개질 전 바이오차 표면적은 원료에 따라 차이를 보였고, RBC(61.2 m^2/g) > BBC(39.5 m^2/g) > RPBC(34.7 m^2/g) > PBC(15.9 m^2/g)의 순으로 왕겨를 원료로 제조한 바이오차의 표면적이 가장 큰 것으로 나타났다. Lee et al. (2018), Lee and Shin(2021)과 Yaashikaa et al.(2019)는 바이오차의 물리적 구조는 공급 원료의 성분과 열분해 조건

Table 4. BET analysis results of biochar before and after deep sea water modification

Classification	Specific surface area (m^2/g)	Total pore volume (cm^3/g)	Mean pore diameter (nm)
RBC	61.2	0.15	1.58
RBCR	93.7	0.31	0.92
RBCC	103.5	0.46	0.64
BBC	39.5	0.07	2.28
BBCR	52.1	0.18	1.73
BBCC	51.6	0.13	2.17
PBC	15.9	0.03	4.34
PBCR	28.6	0.15	3.45
PBCC	26.4	0.07	4.12
RPBC	34.7	0.07	2.56
RPBCR	45.6	0.16	1.64
RPBCC	34.9	0.11	2.37

의 영향을 크게 받는 것으로 보고했고, 왕겨는 상대적으로 낮은 온도(200 – 350°C)에서 분해가 가능한 hemicellulose로 구성된 부산물로 저온에서 쉽게 분해되지 않는 lignin으로 구성된 목질계 원료에 비해 비표면적이 크게 생성된다는 선행연구와 일치하였다. 개질 후 모든 바이오차 표면적은 개질 전에 비해 증가하였고, RBC의 표면적은 RBCR와 RBCC에서 각각 35%와 41%가 증가하여 가장 두드러지는 것으로 나타났다(Jeon et al., 2020; Sizmur et al., 2016; Wang and Wang, 2019). 이전 선행연구에서도 산(acid)과 산화제(oxidizing agent)를 사용하면 바이오차의 표면적이 감소하지만, 알칼리 용액을 개질제로 사용하면 표면적이 증가한다는 결과와 일치하였다(Lee and Shin, 2021; Nguyen et al., 2021). 또한, 개질 전 바이오차의 평균 공극 직경은 1.58 – 4.34 nm로 mesoporous(2 – 50 nm) 구조로 분석되었고, 개질 후 평균 공극 직경은 작아지는 것으로 나타나 흡착능의 향상을 촉진할 수 있을 것으로 판단되었다. 하지만, SEM 분석 결과와 마찬가지로 RBC는 원수에서 농축수로 개질 용액의 농도를 증가시킬 때 공극 발달이 우수했던 반면 BBC, PBC와 RPBC는 농축수에 비해 원수에서의 공극 발달이 우수한 것으로 나타났다.

열분해를 통해 제조한 농업부산물 바이오차와 해양심층수를 이용하여 개질한 바이오차의 표면 관능기 그룹은 FT-IR을 이용하여 분석하였다(Fig. 2). RBC는 1078 cm^{-1} 부근에서 Si-O-Si 그룹, 1430 cm^{-1} 부근에서 C-C stretching과 1596 cm^{-1} 부근에서 C=O stretching이 확인되었다(Hu et al., 2003; Lee and Shin, 2021; Lee et al., 2018). 개질 후 RBCR과 RBCC는 carbonyl, hydroxyl, carboxyl group을 나타내는 1090 cm^{-1}, carbonyl stretching을 나타내는 1635 cm^{-1}, 물 분자 사이의 수소 결합에 관여하는 OD stretching인 2507 cm^{-1}, C-C stretching인 1440 cm-1, OH bands의 강도를 유발하는 SH stretching인 2520 cm^{-1} 및 OH group 증가로 피크가 넓어진 3300 cm^{-1} 부근의 파장 등 알칼리 특성의 해수로 개질 시 관찰할 수 있는 특징적인 피크를 확인할 수 있었다(Choi et al., 2021; Duce et al., 2014; Hu et al., 2003; Jeon et al., 2020; Kang et al., 2022; Korányi et al., 1997; Lee and Shin, 2021; Lee et al., 2009, 2018; Mirghani and Che Man, 2003; Stangret and Kamieńska-Piotrowicz, 1997). BBC는 ether와 methylene group을 나타내는 1132 cm^{-1}, OH group을 나타내는 3380 cm^{-1} 파장이 확인되었다. 개질 후 BBCR과 BBCC에서 흡착에 관여할 수 있는 C-O stretching, carboxylic acid C-O stretching, carbonyl stretching을 나타내는 1417 cm^{-1}, 1084 cm^{-1}, 1635 cm^{-1}가 생성되었고, OH group의 증가로 3300 cm^{-1} 부근의 파장이 넓어진 것을 확인할 수 있었다(Duce et al., 2014; Jeon et al., 2020; Lee et al., 2009, 2018). PBC는 방향성 C-H stretching을 나타내는 874 cm^{-1}, C-O stretching의 1409 cm^{-1}, OH

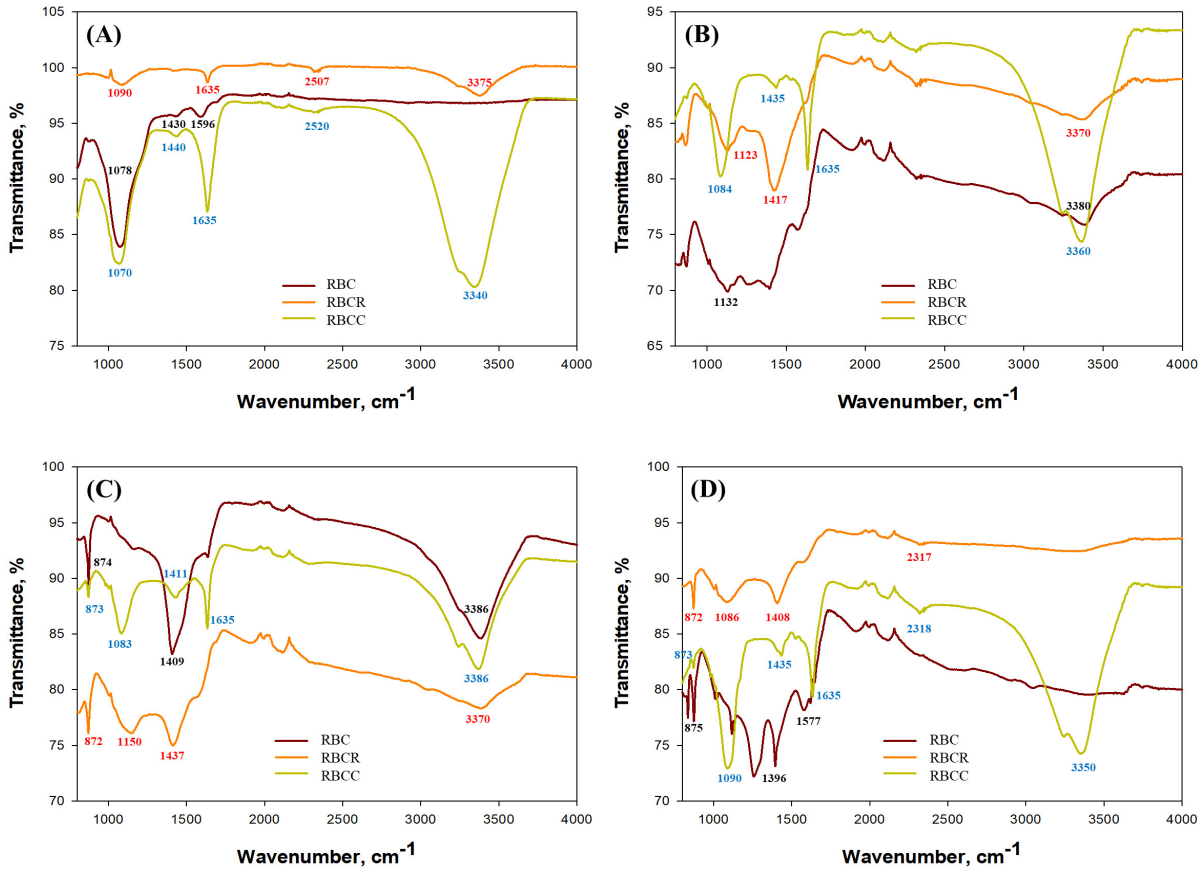

Fig. 2. FT-IR analysis results of different biochar feedstock (A: RBC; B: BBC; C: PBC; D: RPBC) according to modification method.

group의 3386 cm^{-1}이 관찰되었고, 개질 후 ether C-O stretching의 1150 cm^{-1}, carboxylic acid C-O stretching 1083 cm^{-1}, carbonyl stretching의 1635 cm^{-1}의 파장이 추가로 생성되고 3300 cm^{-1} 부근의 OH group이 강화된 것을 확인할 수 있었다(Devi and Saroha, 2013; Duce et al., 2014; Jeon et al., 2020; Lee et al., 2018, 2022). RPBC는 방향성 C-H stretching의 875 cm^{-1}, 에테르의 C-O-C인 1118 cm^{-1}, 방향족 C-C stretching의 1396 cm^{-1}과 방향족 C=C group의 1577 cm^{-1}의 파장이 확인되었다. 개질 후 다른 바이오차와 마찬가지로 carboxylic acid C-O stretching인 1086 cm^{-1}, C-O stretching인 1408 cm^{-1}, C-H stretching의 2317 cm^{-1}, carbonyl stretching의 1635 cm^{-1}, N-H group의 2318 cm^{-1} 피크가 추가로 관찰되었고, 3300 cm^{-1} 부근의 OH group이 강화된 것을 확인할 수 있었다(Adeniyi et al., 2020; Cui et al., 2017; Duce et al., 2014; Jeon et al., 2020; Kang et al., 2022; Kołodyńska and Bąk, 2018; Lee et al., 2018, 2022; Tan et al., 2018). 상기 결과에서, 바이오차 개질을 위하여 해양심층수 원수와 농축수를 사용할 때 표면에는 hydroxyl, carboxyl 기 등의 관능기가 생성되어 가변적 음전하 부여를 통해 중금속 및 영양염류 등의 화학적 흡착반응 향상을 유도할 수 있을 것으로 판단되었다.

바이오차의 인산 흡착량 및 제거율

4종의 농업부산물로 제조한 바이오차 처리량 및 반응 시간에 따른 수용액 중 인산 제거효율성은 Fig. 3과 같이 나타났다. 시험에 사용한 모든 바이오차의 처리량 증가에 따라 수용액 중 인산의 제거 양은 증가하였고, 이러한 결과는 처

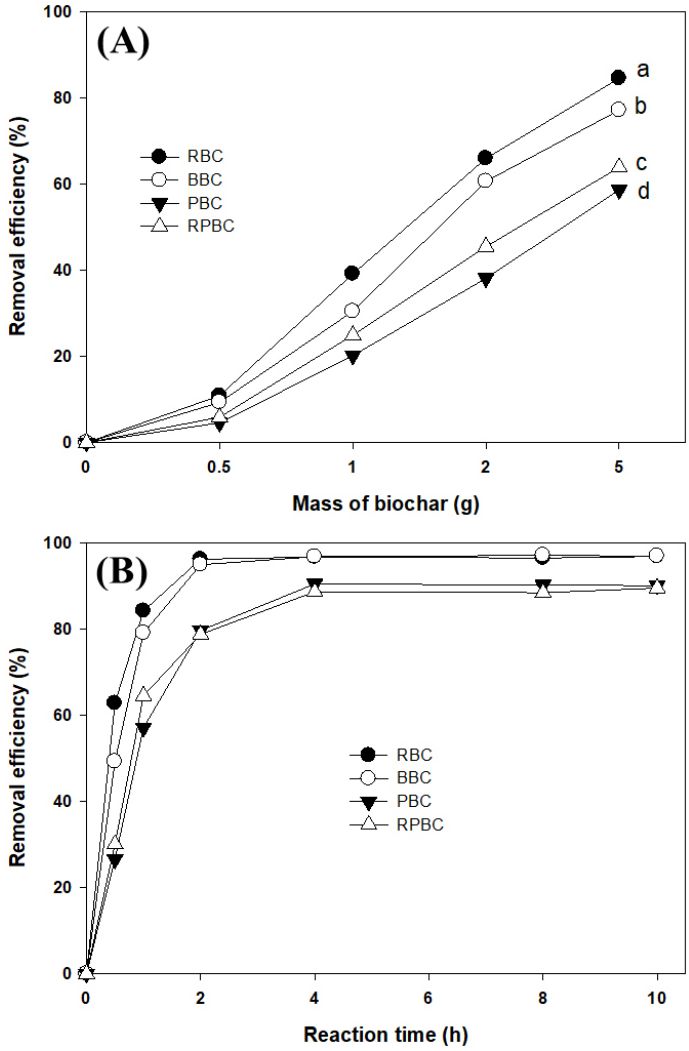

Fig. 3. Variation removal efficiency of phosphate in aqueous solution on different (A) masses of biochar and (B) reaction time (Co: 10 mg/L, agitation speed: 200 rpm, temperature: 25°C).

리량이 증가할수록 수용액 중 인산을 흡착할 수 있는 흡착제 표면의 활성부위가 넓어져서 흡착이 촉진되기 때문으로 판단된다(Feng et al., 2023; Lee and Shin, 2021; Panwar and Pawar, 2020). Biochar 5 g 처리 수준에서 제거 효율성은 RH(84.5%) > BS(77.2%) > RPS(63.9%) > PS(58.6%)의 순으로 유의성($p < 0.05$)이 확인되었고(Fig. 3(A)), 이러한 결과는 Table 4에 도시한 표면 특성결과의 영향을 받은 것으로 판단되었다. 처리량에 따른 시험결과 바이오차와 수용액 내 인산의 흡착 반응이 완전히 종료되지 않은 것으로 판단되어 최대 처리량(5 g)을 기준으로 시간에 따른 효율성을 평가하였다(Fig. 3(B)). 시험에 사용한 모든 바이오차와 인산의 흡착 반응은 빠르게 흡착되는 단계와 그 이후 느리게 흡착되는 단계로 구분되었고, RH와 BS는 반응시간 2시간부터 PS와 RPS는 반응시간 4시간부터 평형상태에 도달하는 것으로 나타났다(Choi et al., 2021; Feng et al., 2023; Kwak et al., 2020). 반응시간에 따른 흡착 실험에서 도출된 바이오차의 인산 흡착량 및 제거 효율은 BS(0.0985 mg/g, 97.0%) ≈ RH(0.984 mg/g, 96.9%) > PS(0.0915 mg/g, 90.1%) ≈ RPS(0.0909 mg/g, 89.5%)의 순으로 RH와 BS의 효율성이 가장 높은 것으로 나타났다.

개질에 따른 흡착량 및 제거율 변화

4종의 바이오차를 이용한 흡착 실험에서 가장 높은 효율성을 보인 RH와 BS를 이용하여 개질 전과 후의 수용액 중 인산의 제거 효율성을 평가하였다. 2종의 바이오차는 개질 후 효율성이 증가하였고, 해양심층수 원수보다 농축수를 개질에 사용하였을 때 효율성이 더욱 향상되는 것으로 나타났다(Fig. 4). 10시간 동안 반응시킨 바이오차의 개질 전과 후 인산 제거 효율성 및 흡착량은 RH_CW(89.8%, 0.164 mg/g) > RH_RW(74.3%, 0.136 mg/g) > RH(48.6%, 0.089 mg/g)와 BS_CW(85.6%, 0.157 mg/g) > BS_RW(73.6%, 0.135 mg/g) > BS(48.5%, 0.089 mg/g)의 순으로 농축수로 개질한 바이오차의 효율성이 가장 높은 것으로 나타났다. 이러한 결과는 알칼리 용액을 개질제로 사용할 때 바이오차의 표면 거칠기가 증가하여 표면적이 넓어지거나 개질로 인해 형성된 carboxyl, hydroxyl group이 리간드 교환을 통한 수착 과정에 관여하여 흡착 효율이 증가된 것으로 보고하는 선행연구결과와 일치하였다(Feng et al., 2023; Lee and Shin, 2021; Nguyen et al., 2021; Wang and Wang, 2019).

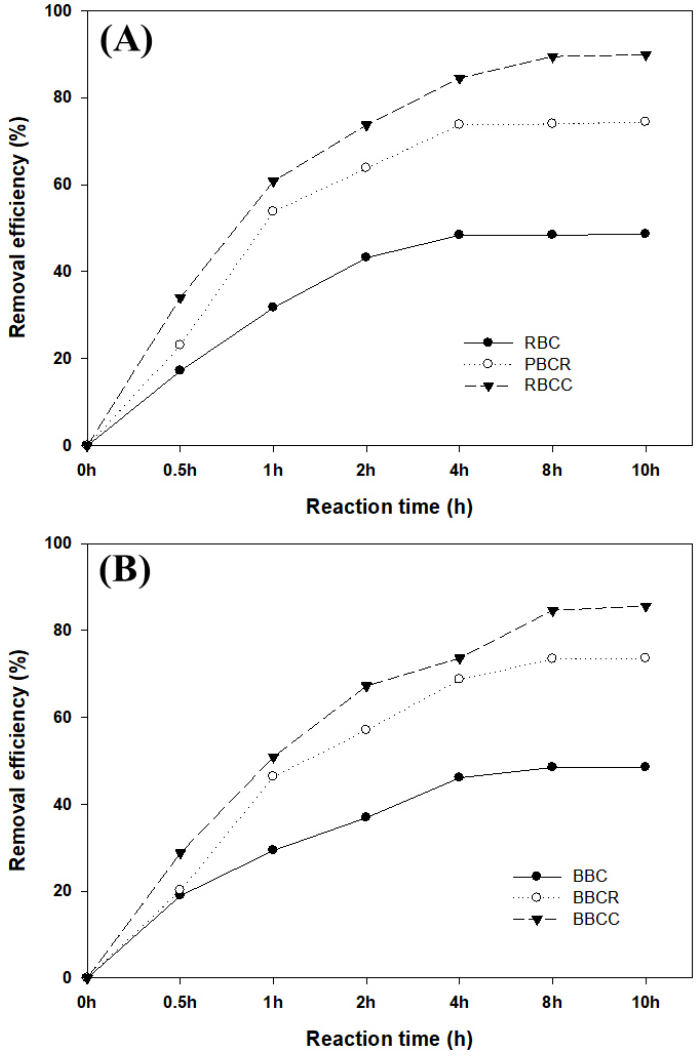

Fig. 4. Variation removal efficiency of phosphate in aqueous solution on different modification method by (A) RH and (B) BS (Co: 20 mg/L, agitation speed: 200 rpm, temperature: 25°C, reaction time: 10 h).

결 론

강원도에서 주로 재배되는 농산물의 부산물 4종(RH: rice husks, BS: bean straw, PS: potato stem, RPS: red pepper stem)을 원료로 동일한 조건에서 제조된 바이오차 중 RH를 원료로 사용하였을 때 다른 원료를 사용하였을 때보다 수율(31.3%) 및 특성(H/C 0.05, O/C 0.70)이 우수하였다. 본 연구에서 처음으로 시도한 2종의 해양심층수(RW: raw deep sea water, CW: concentrated deep sea water)로 바이오차를 개질하였을 때 표면의 거칠기 및 공극 증가에 의한 표면적 향상과 영양염과의 화학적 흡착을 향상시킬 수 있는 관능기가 증가한 것을 확인할 수 있었다. 특히, RH 바이오차의 표면 특성이 가장 크게 향상되었고, RW를 이용할 때 보다 CW를 이용할 때 개선 효율이 큰 것으로 관찰되었다. 해양심층수를 이용한 바이오차의 표면 특성 개선은 수용액 중 인산 제거율 향상에도 크게 기여하였다. 20 mg/L의 인산 수용액을 5 g의 RH, RH_RW, RH_CW와 반응시켰을 때 인산의 제거 효율성과 흡착량은 RH_CW(89.8%, 0.164 mg/g) > RH_RW(74.3%, 0.136 mg/g) > RH(48.6%, 0.089 mg/g)의 순으로 향상된 것을 확인할 수 있었다. 이러한 연구결과에서 해양심층수는 바이오차 개질을 위한 새로운 수단으로 활용이 가능한 것으로 판단되었고, 향후 다양한 환경매체로의 적용성 평가를 통해 확장성을 확보할 필요성이 있을 것으로 판단된다.

사 사

이 논문은 강원특별자치도 고성군과 2023년도 강원녹색환경지원센터 연구개발사업의 지원을 받아 수행된 연구입니다(23-03-50-54-1-18).

인용문헌(References)

Adeniyi, A., Ighalo, J., Onifade, D., Popoola, A. (2020) Production of hybrid biochar by retort-heating of elephant grass (Pennisetum purpureum) and low density polyethylene (LDPE) for waste management and product development. J Mater Environ Sci 11:1940-1952.

Ahmad, M., Lee, S. S., Dou, X., Mohan, D., Sung, J. K., Yang, J. E., Ok, Y. S. (2012) Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. Bioresour Technol 118:536-544.

Budai, A., Wang, L., Gronli, M., Strand, L. T., Antal Jr, M. J., Abiven, S., Dieguez-Alonso, A., Anca-Couce, A., Rasse, D. P. (2014) Surface properties and chemical composition of corncob and miscanthus biochars: effects of production temperature and method. J Agric Food Chem 62:3791-3799.

Chen, Z., Chen, B., Chiou, C. T. (2012) Fast and slow rates of naphthalene sorption to biochars produced at different temperatures. Environ Sci Technol 46:11104-11111.

Choi, S. Y., Jeong, S. S., Yang, J. E., Kim, H. S., Cho, J. H. (2021) Efficiency and mechanism of Pb(II) removal from aqueous solution using *Cornus controversa* and *Quercus mongolica* biomass waste (in Korean with English abstract). Korean J Environ Agric 40:239-247.

Chung, K. T., Lee, S. H. (2009) Current status of applied Korean patents regarding the deep sea water (in Korean with English abstract). Korea J Food Nutr 22:261-271.

Cui, X., Ni, Q., Lin, Q., Khan, K. Y., Li, T., Khan, M.B., He, Z., Yang, X. (2017) Simultaneous sorption and catalytic oxidation of trivalent antimony by Canna indica derived biochars. Environ Pollut 229:394-402.

Devi, P., Saroha, A. K. (2013) Effect of temperature on biochar properties during paper mill sludge pyrolysis. Int J ChemTech Res 5:682-687.

Duce, C., Della Porta, V., Tiné, M. R., Spepi, A., Ghezzi, L., Colombini, M. P., Bramanti, E. (2014) FTIR study of ageing of fast drying oil colour (FDOC) alkyd paint replicas. Spectrochim Acta A 130:214-221.

El-Naggar, A., Lee, S. S., Rinklebe, J., Farooq, M., Song, H., Sarmah, A. K., Zimmerman, A. R., Ahmad, M., Shaheen, S. M., Ok, Y. S. (2019) Biochar application to low fertility soils: a review of current status, and future prospects. Geoderma 337:536-554.

Feng, C., Zhang, L., Zhang, X., Li, J., Li, Y., Peng, Y., Luo, Y., Li, R., Gao, B., Hamouda, M. A., Smith, K., Ali, E. F., Lee, S. S., Zhang, Z., Rinklebe, J., Shaheen, S. (2023) Bio-assembled MgO-coated tea waste biochar efficiency decontaminates phosphate from water and kitchen wate fermentation liquid. Biochar 5:22.

Hong, S. U., Yoon, B. S., Kang, W. H. (2006) Effects of irrigation methods of deep sea water on the growth of plug seedlings (in Korean with English abstract). J Bio-Environ Control 15:156-161.

Hu, Q., Suzuki, H., Gao, H., Araki, H., Yang, W., Noda, T. (2003) High-frequency FTIR absorption of SiO2/Si nanowires. Chem Phys Lett 378:299-304.

Jeon, H. G., Cheong, K. H., Lee, J. W., Lee, J. S., Moon, D. H. (2020) Adsorption of heavy metals in an aqueous solution using Starfish (*Asterina Pectinifera*) biochar (in Korean with English abstract). J Korean Soc Environ Eng 42:267-279.

Ju, H. H. (2016) International case studies for deep sea water industry: focusing on the Taiwan case (in Korean with English abstract). J Korean Acad-Ind Coop Soc 17:537-547.

Kang, M. W., Yibeltal, M., Kim, Y. H., Oh, S. J., Lee, J. C., Kwon, E. E., Lee, S. S. (2022) Enhancement of soil physical properties and soil water retention with biochar-based soil amendments. Sci Total Environ 836:155746.

Kim, D. H. (2021) The study on the harvesting process for agricultural by-products and its conversion techniques into energy. Research Report. Ministry of Education, Sejong, Korea.

Kołodyńska, D., Bąk, J. (2018) Use of three types of magnetic biochar in the removal of copper (II) ions from wastewaters. Separ Sci Technol 53:1045-1057.

Korányi, T. I., Moreau, F., Rozanov, V. V., Rozanova, E. A. (1997) Identification of SH groups in zeolite-supported HDS catalysts by FTIR spectroscopy. J Mol sSruct 410:103-110.

Kwak, J., Park, S., Shin, J., Chon, K. (2020) Effects of the pyrolysis temperature on adsorption of carbamazepine and ibuprofen by NaOH pre-treated pine sawdust biochars (in Korean with English abstract). J Korean Soc Environ Eng 42:29-39.

Lee, H. S., Shin, H. S. (2021) Competitive adsorption of heavy metals onto biochars: comparison of biochar properties and modification methods. J Environ Manage 299:113651.

Lee, H. Y., Jeong, C., Lim, K. J., Hong, K. C., Lim, J. E., Choi, B. S., Kim, N. W., Yang, J. E., Ok, Y. S. (2009) Adsorption characteristics of heavy metal ions onto chemically modified rice husk and sawdust from aqueous solutions (in Korean with English abstract). Korean J Environ Agric 28:158-164.

Lee, J. H., Lee, S. L., Rho, J. S., Choi, A. Y., Kim, S. S., Lee, S. L., Park, Y. J., Park, J. H., Seo, D. C. (2022) Effects of sawdust, peat moss, cocopeat, and biochar on the reduction of specified offensive odor substances in the cattle barn (in Korean with English abstract). Korean J Soil Sci Ferti 55:148-161.

Lee, S., Han, J., Ro, H. M. (2018) Interpreting the pH-dependent mechanism of simazine sorption to Miscanthus biochar produced at different pyrolysis temperatures for its application to soil. Korean J Chem Eng 35:1468-1476.

Lehmann, J., Joseph, S. (2009) Biochar for environmental management: an introduction. Biochar Environ Manage Sci Technol 25:15801-15811.

Lehmann, J., Joseph, S. (2015) Biochar for environmental management: science, technology and implementation. Routledge.

Li, R., Wang, Z., Guo, J., Li, Y., Zhang, H., Zhu, J., Xie, X. (2018) Enhanced adsorption of ciprofloxacin by KOH modified biochar derived from potato stems and leaves. Water Sci Technol 77:1127-1136.

Lim, J. E., Kim, H. W., Jeong, S. H., Lee, S. S., Yang, J. E., Kim, K. H., Ok, Y. S. (2014) Characterization of burcucumber biochar and its potential as an adsorbent for veterinary antibiotics in water (in Korean with English abstract). J Appl Biol Chem 57:65-72.

Mirghani, M. E. S., Che Man, Y. B. (2003) A new method for determining gossypol in cottonseed oil by FTIR spectroscopy. J Am Oil Chem Soc 80:625-628.

Moon, D. S., Jung, D. H., Kim, H. J., Shin, P. K. (2004) Comparative analysis on resources characteristics of deep ocean water and brine groundwater (in Korean with English abstract). J Korean Soc Mar Environ Eng 7:42-46.

Mukherjee, A., Zimmerman, A. R., Harris, W. (2011) Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars. Geoderma 163:247-255.

Murphy, J., Riley, J. P. (1962) A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. Anal Chim Acta 27:31-36.

Nakasone, T., Akeda, S. (1999) The application of deep sea water in Japan. UJNR Technical Report 28:149-157.

Nguyen, V. T., Nguyen, T. B., Huang, C. P., Chen, C. W., Bui, X. T., Dong, C. D. (2021) Alkaline modified biochar derived from spent coffee ground for removal of tetracycline from aqueous solutions. J Water Process Eng 40:101908.

Panahi, H. K. S., Dehhaghi, M., Ok, Y. S., Nizami, A. S., Khoshnevisan, B., Mussatto, S. I., Aghbashlo, M., Lam, S. S. (2020) A comprehensive review of engineered biochar: production, characteristics, and environmental applications. J Clean Prod 270:122462.

Panwar, N. L., Pawar, A. (2020) Influence of activation conditions on the physicochemical properties of activated biochar: A review. Biomass Conv Bioref 12:925-947.

Rajapaksha, A. U., Chen, S. S., Tsang, D. C. W., Zhang, M., Vithanage, M., Mandal, S., Gao, B., Bolan, N. S., Ok, Y. S. (2016) Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: potential and implication of biochar modification. Chemosphere 148:276-291.

Shin, W. S., Na, G. R., Kim, K. Y. (2015) Characteristics of stabilization and adsorption of heavy metal (As^{3+}, Cr^{6+}) by modified activated carbon. J Navig Port Res 39:185-192.

Sizmur, T., Quilliam, R., Puga, A. P., Moreno-Jiménez, E., Beesley, L., Gomez-Eyles, J. L. (2016) Application of biochar for soil remediation. Agricultural and environmental applications of biochar: Advances and barriers 63:295-324.

Stangret, J., Kamieńska-Piotrowicz, E. (1997) Effect of tetraphenylphosphonium and tetraphenylborate ions on the water structure in aqueous solutions; FTIR studies of HDO spectra. J Chem Soc 93:3463-3466.

Tan, G., Wu, Y., Liu, Y., Xiao, D. (2018) Removal of Pb (II) ions from aqueous solution by manganese oxide coated rice straw biochar A low-cost and highly effective sorbent. J Taiwan Inst Chem E 84:85-92.

Tomczyk, A., Sokołowska, Z., Boguta, P. (2020) Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effect. Rev Environ Sci Bio 19:191-215.

Uchimiya, M., Chang, S., Klasson, K. T. (2011) Screening biochars for heavy metal retention in soil: role of oxygen functional group. J Hazard Mater 190:432-441.

Valizadeh, S., Lee, S. S., Baek, K., Choi, Y. J., Jeon, B. H., Rhee, G. H., Lin, K. Y. A., Park, Y. K. (2021) Bioremediation strategies with biochar for polychlorinated biphenyls (PCBs)-contaminated soils: a review. Environ Res 200:111757.

Wang, J., Wang, S. (2019) Preparation, modification and environmental application of biochar: a review. J Clean Prod 227:1002-1022.

Xu, Z., He, M., Xu, X., Cao, X., Tsang, D. C. W. (2021) Impacts of different activation processes on the carbon

stability of biochar for oxidation resistance. Bioresource Technol 338:12555.

Yaashikaa, P. R., Senthil Kumar, P. S., Varjani, S. J., Saravanan, A. (2019) Advances in production and application of biochar from lignocellulosic feedstocks for remediation of environmental pollutants. Bioresour Technol 292:122030.

Yang, T. H., Yamada, K., Nakayama, J., Igarashi, Y., Terahara, T., Kobayashi, T., Imada, C. (2019a) Bacterial community structure analysis of deep-sea water and surface seawater in Japan by pyrosequencing. Deep Ocean Water Res 19:137-146.

Yang, T. H., Yamada, K., Zhou, T., Harunari, E., Igarashi, Y., Terahara, T., Kobayashi, T., Imada, C. (2019b) Akazamicin, a cytotoxic aromatic polyketide from marine-derived *Nonomuraea* sp. J Antibiot 72:202-209.

Zhao, S., Luo, H., Ma, A., Xie, W., Sun, K., Sun, Z. (2022) Influence of pyrolysis conditions on the mercury removal characteristics and physicochemical properties of biomass cock. Fuel 313:122979.