

돈분뇨의 토양처리시 이온 성분의 용탈 특성

김태현·류성필·김성수·오윤근·허철구

제주대학교 환경공학과

(2003년 1월 13일 접수; 2003년 3월 7일 채택)

Leaching of Ionic Components from the Soil Applied with Swine Slurry

Tae-Heon Kim, Seong-Pil Ryu, Seong-Su Kim, Yun-Keun Oh and Chul-Gu Huh

Dept. of Environmental Engineering, Cheju National University, Jeju 690-756, Korea

(Manuscript received 13 January, 2003; accepted 7 March, 2003)

An agricultural land application of swine slurry is one of the best management practices in Jeju island whose ground water must be protected. So as to study the effect of applying swine slurry on ground water or aquifer, incubation-leaching technique was used by assuming the incubating period of 1, 2, 4, 8, 16, or 32 days, and application rate of 3200.0 mgT-N/l, 820.0 mg T-P/l, and 1887.0 mg K⁺/l in swine slurry. The leachates were collected from the soil columns(PVC 30 cm L×5.5 cm D) packed 15cm in depth with Gangjeong soil series by washing with 100 mL distilled water. The leached components were measured by using Ion chromatography for Cl⁻, NO₃-N, F⁻, Br⁻, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, and Mg²⁺, atomic absorption spectrophotometry for Fe and Mn, and UV-Vis spectrophotometry for T-N and T-P.

Application of swine slurry in naked soil could influence on the ground water or aquifer by increasing nitrate-nitrogen in leachate with time, or leaching the cations present in soils in accompany with anions because of H⁺ produced in nitrification. Therefore, careful consideration should be taken about what amount, when, where, and how for protecting ground water system.

Key words : Swine slurry, CEC, Leaching

1. 서 론

제주도 토양은 대부분이 화산회토로 덮여 있으며, 서·북부 해안지역에 분포하고 있는 토양은 비화산회토로 어린 토양에 속하기 때문에 자갈과 모래 함량이 많아서 투수성이 높은 특성을 가지고 있다.¹⁾

또한 제주도의 중앙에는 한라산이 위치하고 있어 다양한 강수량 분포를 나타내고 있으며, 서부지역 강수량은 1,240 mm, 동부지역은 1,800 mm, 또한 북부와 남부지역은 각각 1,420 mm와 1,770 mm를 나타내고 있다. 한라산을 중심한 산간지역은 2,500 mm의 높은 강수량을 나타내어 평균 1,872 mm의

강수량 분포를 나타내며²⁾, 이 중 42%가 지하수로 충진되는 것으로 추정되고 있다.³⁾

토양에 빗물 또는 관개수가 들어가면 토양입자에 있는 성분이 용해되어 용액상태를 이루는데, 이 용액 중에는 주로 양이온(K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺)과 음이온(Cl⁻, NO₃-N, SO₄²⁻, HCO₃²⁻)이 포함되어 있다. 이들 성분은 식물에 의해서 영양분으로 이용되거나, 토양층을 통과하는 물과 함께 지하수로 유입되어 지하수의 주요 이온성분이 된다. 특히 질산성질소는 지하수의 오염물질로서 음용수 수질기준을 10 mg/L이하로 규정하고 있다. 질산성질소는 음전기를 띠고 있기 때문에 음전기를 띠고 있는 토양입자와의 반발력에 의해 식물체로 흡수되지 않고 남아 있는 성분은 지하수 수질에 직접적으로 영향을 줄 수 있다.⁴⁾ 따라서 지하수중 질산성질소의 농도증가는 강수량에 비례하는 것으로 보고하고 있다.⁵⁾

Corresponding Author : Yun-Keun Oh, Dept. of Environmental Engineering, Cheju National University, Jeju 690-756, Korea

Phone : +82-64-754-3441

E-mail : dreamsu@hanmail.net

제주도내 상수도용 98개 관정을 대상으로 5년간 수질을 검사한 결과 10.6%가 질산성질소 수질기준을 초과한 것으로 보고되었으며, 1,254건의 농업용 수중 농업용수의 질산성질소 수질기준 20 mg/L를 초과한 관정은 4.5%이고, 지역별로는 서부와 북부 지역이 각각 10.7%와 7.0%로서 대부분을 차지하는 것으로 보고하였다.

제주도 서·북부지역은 비화산회토가 주로 분포하고 있고 농업이 오래 동안 성행하여 왔으며, 양돈·축산 농가가 밀집되어 질산성질소 오염에 관한 여러 연구자들의 연구결과에 따르면 주요 오염원이 화학비료 및 축산분뇨에 의한 오염으로 보고되고 있다.^{6~8)} 그리고 축산분뇨의 토양처리는 친환경농업의 추구라는 점에서 아주 중요하지만 처리시기와 방법, 살포량에 따라서 지하수의 중요한 오염원으로 작용할 수 있다.^{9~13)} 축산분뇨의 토양살포시 오염물질의 지하수 유입 경로와 시기에 대한 연구결과 암반틈과 같은 큰 구멍을 통하여 유입되는 경우에는 수 일 내에, 토양층을 통하여 유입되는 경우에는 수 주이상 걸리는 것으로 보고하였다.¹⁴⁾ 또한 강수량, 토양의 상태(나지토양, 작물재배토양)에 따라 토양과의 물리화학적 성질 및 돈분뇨의 토양살포시 경과일에 따라 지하수에 유입되는 정도가 다른 것으로 예상할 수 있다.

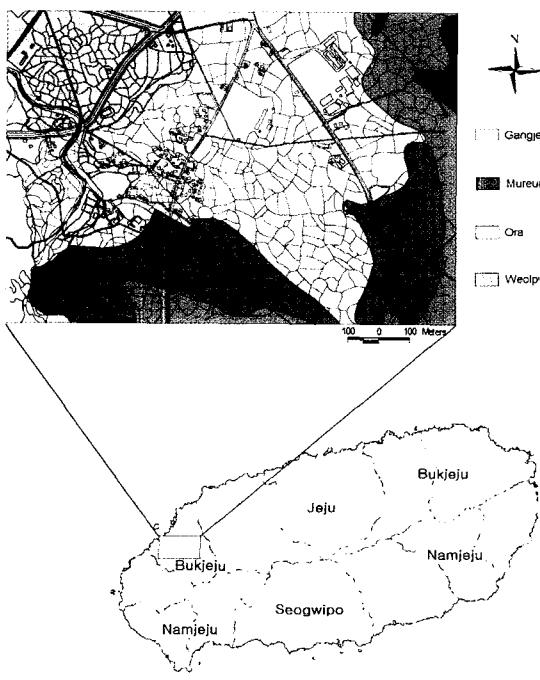


Fig. 1. Map of soil sampling site and soil series in Hallim taken from GIS.

본 연구에서는 돈분뇨의 토양 살포시 경과일에 따른 이온들의 용탈 특성을 살펴보고자 하였다. 이를 위해 지하수중 질산성질소 농도가 높고, 양돈사육두수가 많은 제주도 서·북부 지역 토양의 토양을 채취하여 돈분뇨를 살포하고 일정시간 경과 후 식물이 뿌리가 내리는 작토층 이하에서 나타나는 이온들의 용탈정도를 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료

2.1.1. 토양

토양 시료는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 제주도 서·북부지역에 위치한 한림읍 지역의 나지토양을 선택하였다. 이 지점의 토양은 강정통으로서 주변에는 무릉통, 오라통, 그리고 월평통이 분포하고 있다. 강정통은 현무암에 기인된 흥적층을 모재로 한 토양으로 해안 평탄지에 분포되어 있으며, 토양배수가 양호하고 토심은 깊은 편이다. 표토는 암황갈색을 띠며 심토는 황갈색을 띠는 미사질 식토이다. 이 토양은 유기물함량은 적으며 토양반응은 매우 약한 산성으로 염기치환용량은 매우 높아서 대부분 토양은 밭으로 이용되는데, 유채, 보리, 고구마, 콩 등이 재배되고 수량도 비교적 높은 토양으로 알려지고 있다.¹¹⁾

채취지점의 토양은 비료를 시비하지 않았던 곳으로 상부 약 5 cm를 제거하고 깊이 20 cm까지 토양을 채취하였다. 채취한 토양은 실험실로 운반하여 일주일간 그늘에서 풍건시키고 2 mm 체를 통과 후 사용하였다. 토양 중 성분은 양이온치환용량(CEC : cation exchange capacity), 유기물함량(OM : organic matter), P₂O₅, N, pH, 치환성 양이온 K, Ca, Mg, Na을 토양화학분석법에 준하여 3회 반복 측정하였다.

이 토양의 화학적 성질은 Table 1에 나타낸 바와 같이, pH는 6.5로 약산성으로 나타났으며, 유기물과 질소는 각각 2.18%, 0.27%, P₂O₅는 24.7 mg/kg,

Table 1. Chemical properties of sampled soil

	pH (15 H ₂ O)	OM — % —	N mg / kg	P ₂ O ₅ — mg / kg —	Exch. Cations				CEC cmol ⁺ / kg
					K	Ca	Mg	Na	
1	6.58	2.20	0.25	27.00	0.41	6.45	4.04	0.27	18.29
2	6.47	2.16	0.27	21.00	0.44	6.49	4.09	0.27	18.60
3	6.58	2.17	0.29	26.00	0.46	6.31	3.97	0.29	18.51
Ave.	6.54	2.18	0.27	24.70	0.44	6.42	4.03	0.27	18.50
SD	0.06	0.02	0.02	3.20	0.03	0.10	0.06	0.01	0.16

돈분뇨의 토양처리시 이온 성분의 용탈 특성

작물이 이용할 수 있는 치환성 양이온 Ca, Mg, K 및 Na는 각각 6.42, 4.03, 0.44, 및 0.27 cmol⁺/kg의 순으로 나타났고, 토양의 음전하량에 해당하는 양이온 치환용량(CEC)은 18.5 cmol⁺/kg이었다.

2.1.2. 돈분뇨

돈분뇨는 고체상이 포함된 액성상태이며 토양 채취지역 인근에 있는 양돈단지 저류조에서 펌프를 이용하여 채취하였다. 돈분뇨의 성분은 수질오염공정시험법^[15]에 준하여 분석하였다. T-N, T-P는 UV-Vis분광광도계(HP 8453, Agilent, USA)로 각각 자외선 흡광광도법, 아스코르빈산환원법에 의해 측정하였고, 양이온(Na⁺, NH₄⁺-N, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺)과 음이온(Cl⁻, NO₃⁻-N, NO₂⁻-N, PO₄³⁻-P, SO₄²⁻)은 0.45 μm filter(MFS-25, Advantec)로 통과시킨 후 이온크로마토그래피(Dionex 500, USA)를 이용하여 분석하였다.

Table 2에서 보여지는 바와 같이 NH₄-N, NO₂-N 및 NO₃-N는 각각 2,089.0 mg/L, 525.0 mg/L 및 16.1 mg/L로서 이들 3가지 성분의 합에 해당하는 무기성 질소는 2,630.1 mg/L이었다. T-N은 3200.0 mg/L로서 무기성분질소와의 차를 유기성질소로 간주하면 유기성질소는 570 mg/L로 추정되었다. 또한 T-P는 820.0 mg/L로 총질소의 26% 수준이었다.

음이온으로서는 Cl⁻이 876.1 mg/L로 가장 높았으며, 다음은 SO₄²⁻, PO₄-P가 각각 464.8 mg/L, 285.3 mg/L로 나타났다. NH₄-N을 제외한 양이온의 함량은 K⁺, Na⁺, Mg²⁺ 및 Ca²⁺의 순으로 1887.0, 546.2, 235.5 및 220.3 mg/L로 나타났으며, 토양중 양이온 함량과는 반대 경향을 나타내었다.

Table 2. Concentrations of components in swine slurry

	Components	Concentration(mg/L)
Cation	NH ₄ -N	2089.0
	Na ⁺	546.2
	K ⁺	1887.0
	Ca ²⁺	220.3
	Mg ²⁺	235.5
Anion	Cl	876.1
	NO ₂ -N	525.0
	NO ₃ -N	16.1
	PO ₄ -P	285.3
	SO ₄ ²⁻	464.8
T-N, T-P	T-N	3200.0
	T-P	820.0

2.2. 시험방법

토양에서 이온의 용탈실험은 Fig. 2와 같이 토주를 만들어 실내에서 수행하였다. 토주는 높이 30 cm, 내경 5.5 cm인 PVC column으로 만들고 15 cm 깊이로 충진하여, 강정통인 한림지역 밭토양을 토양실험법에 준하여 물리성을 측정하였다. 용적밀도 1.3 g/cm³, 입자밀도 2.74 g/cm³, 공극률은 52.6%였으며, 이때 토양내 투수속도는 8.2 cm/day이었다 (Table 3). 토양칼럼 상·하부에는 토양 유동을 방지하기 위해 탈지면을 넣었고, 칼럼 하부에는 토양과 탈지면이 이탈하지 않도록 천으로 봉하였다.

돈분뇨를 처리하기 전에 중류수로 세척하였으며, 48시간을 방치 후 2회 세척했는데 24시간 후에는 방울수가 떨어지지 않았다. 48시간을 방치한 이유는 포화된 후 48시간 경과시 수분상태를 포장용수량으로 정의하기 때문에 시험 초기 토양의 수분상태를 포장용수량으로 유지하기 위해서이다.

돈분뇨는 10ml (42 m³/ha)를 넣고, 1일, 2일, 4일, 8일, 16일 또는 32일이 지난 후에 강수량 100 mm 중 지하수 함양율 42%, 토주컬럼 단면적을 고려하여 주입량을 100 mL로 하였다(식 1).

$$\text{주입량 } 100 \text{ mL} = 100 \text{ mm(강수량)} \times 0.42(\text{함양율}) \\ \times 23.8 \text{ cm}^2(\text{컬럼의 면적}) \quad (1)$$

돈분뇨 용탈특성을 파악하기 위해서 처리 칼럼 3

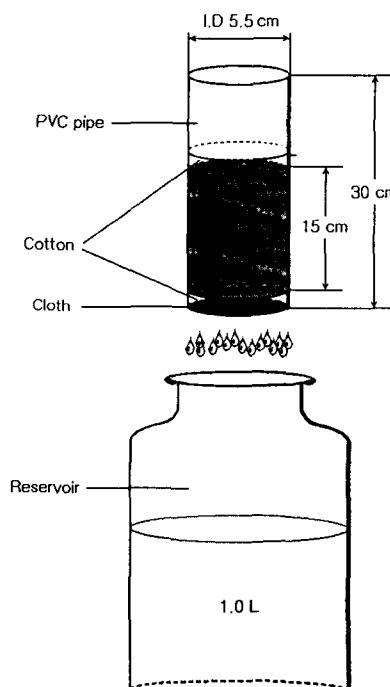


Fig. 2. Soil column diagram for reserving leachate.

개와 대조칼럼 1개를 설치하여 비교하였다. 칼럼을 통과한 용탈액은 4 °C이하로 냉장보관 후 최종 일자의 용탈액을 채수 후 동시에 성분을 분석하였다.

pH와 전기전도도는 pH meter(Orion 230)와 전기전도도계(Orion 120)를 이용하였으며, Fe, Mn은 원자흡광광도계(Spectr-800, Varian, Australia)를 이용하여 각각 248.0 nm, 249.5 nm에서 측정하였다. HCO_3^- 는 bromocresol green 지시약으로 하여 0.02 N HCl로 적정하였다. 음이온 F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- -N, NO_2^- -N, PO_4^{3-} , SO_4^{2-} 와 양이온 Na^+ , NH_4^+ -N, K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 은 용탈액을 0.45 μm filter(MFS-25, Advantec)로 통과시켜 이온크로마토그래프로 분석하였다.

같은 농도의 시료를 5번 분석한 표준편차는 음이온이 0.029~0.320의 범위를 보였고, 양이온은 0.019~0.642의 범위로 나타났다. 일정 농도를 단계적으로 1/2배씩 희석하면서 측정하였을 때, peak가 나타나지 않은 전 단계를 검출한계로 정하였고, 정량한계는 표준편차의 3배 값으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 경과일에 따른 용탈액량

토양 칼럼을 1, 2, 4, 8, 16일과 32일 부숙 후 증류수 100 mL를 주입하여 용탈액량을 측정한 결과는 Table 4에 나타내었다. 용탈액은 돈분뇨를 살포하지 않은 대조구와 살포한 처리구에서 각각 75~60 mL와 82~61 mL가 채수되었다. 처리 후 시일이 경과함에 따라 채수량이 감소하였는데, 이는 시험기간 중 칼럼내 수분함량이 감소하였기 때문으로 생각되며, 처리구에서 반복간 표준편차는 4.6이하로 반복간 편차는 크지 않았다.

3.2. 경과일에 따른 음이온 성분의 용탈 변화

3.2.1. 염소이온(Cl^-)

염소이온 용탈율은 Fig. 3(a)에서 보는바와 같이 대조구에서 초기 2 mg/L에서 32일 경과 후에도 3 mg/L로 비교적 일정하게 나타난 반면, 처리구에서

는 시험기간 중 5 mg/L에서 15 mg/L로 증가하였는데, 1일에서 4일까지는 1일 1 mg/L로 증가하다가, 그 후에는 28일 동안 0.2 mg/L/day로 증가하여 용탈속도가 1/5로 감소하였다.

이와 같이 처리 후 4일을 전·후해서 염소이온의 경과일별 용탈속도가 급격하게 감소하는 것은 유기물의 분해속도 및 토양의 pH 변화 등 토양환경의 변화에 기인하는 것¹⁶⁾으로 사료된다.

또한 돈분뇨 처리구의 염소이온 살포량은 876.1 mg/l로서 대조구에 비해서 용탈률이 3~12 mg/L 높게 나타났는데, 이는 돈분뇨 처리의 영향이 초기부터 나타나는 것을 의미하였다. 이처럼 초기부터 영향을 나타내는 이유는 염소이온이 음이온을 떠고 있기 때문에 토양입자의 음이온과 반발력에 의한 현상으로 생각되었다.¹⁷⁾

3.2.2. 질산성질소(NO_3^- -N)

돈분뇨 처리구의 질산성질소 용탈율은 Fig. 3(b)에서 보는바와 같이 대조구에 비하여 경시적으로 직선적 증가 경향을 보였다. 직선의 식은 $y = 1.181x + 4.9848 (r^2 = 0.9898)$ 로 나타내어 졌으며, y축 절편 4.98은 대조구의 질산성질소 용탈율과 일치하였다. 또한 직선의 식의 기울기는 1.181로서 1일당 질산화율에 해당되는 것으로 해석되었다. 이 식에서 x는 처리 후 경과일수를 나타내며, y는 용탈액 중 질산성질소의 농도로서 처리 후 비가 오기까지 일수가 길어질수록 용탈액의 질산성질소의 농도는 높아진다는 것을 의미한다.

질산성질소의 먹는물 수질기준은 10 mg/L이하로 나지 토양에 돈분뇨를 처리하거나, 방치, 또는 폐기한 경우 부숙기간이 길어질수록 지하수에 미치는 영향은 클 것으로 사료되었다. 따라서 나지에 살포된 돈분뇨는 어떤 작물의 성장에 이용되지 않는 한 강수에 의해 지하수에 영향을 미칠 것으로 예측되므로 돈분뇨의 살포는 작물의 종류와 성장조건, 시기 등을 고려하여 악영향을 최소화하는 방안을 마

Table 3. Physical properties of the soil column for leaching experiment

	Bulk density (g/cm ³)	Particle density (g/cm ³)	Porosity	Hydraulic conductivity (cm/sec)
1	1.30	2.66	51.10	9.57×10^{-5}
2	1.30	2.75	52.80	9.62×10^{-5}
3	1.30	2.81	53.80	9.52×10^{-5}
Ave.	1.30	2.74	52.60	9.57×10^{-5}
SD	0.00	0.08	1.37	5.00×10^{-5}

Table 4. Volume of leaching from a non-treated and three treated soil columns

Elapsed time(days)	Non-treated (mL)	Treated (mL)				
		Col. 1	Col. 2	Col. 3	Ave.	SD
1	75	85	81	80	82.0	2.7
2	72	86	79	80	81.7	3.8
4	67	92	88	85	88.3	3.5
8	73	84	78	75	79.0	4.6
16	68	65	67	61	64.3	3.1
32	60	61	63	60	61.3	1.5

돈분뇨의 토양처리시 이온 성분의 용탈 특성

련할 필요가 있다.

3.2.3. 황산이온(SO_4^{2-})

황산이온의 용탈은 Fig. 3(c)와 같이 처리구에서는 감소하는 경향을, 대조구에서는 16일 경과까지는 증가하다가 그 이후 감소하는 경향을 나타내었다. 토양표면에 가해진 돈분뇨는 분해되면서 CS_2 , CH_3SH , H_2S 등이 냄새 유발물질을 생성하며, 이들은 가스상으로서 토양수분이 많거나 혼기성 토양에서는 농도가 높을 수 있으나, 호기성 상태에서는 휘산되어 버린다. 또한 이들은 호기성 상태에서는 H_2SO_4 로 산화되면, 물에 용해도가 높아지면서 강우 등에 의해 하향 이동하게 되고, 이 때 pH는 2단위 까지 낮출 수 있다.

하지만, 본 실험과 같이 일정 기간 부숙 후 1회의 용탈을 시도하는 시험에서는 초기에 돈분뇨가 분해되면서 형성된 가스상의 냄새유발물질은 배수가 양호한 상태에서는 휘발되므로 처리 후 경과일수에 따라 산화되어지는 양은 감소한 것으로 추측되었다.¹⁸⁾

비화산회토에서 황산이온의 이동성이 염소이온 또는 질산이온보다 5배 이상 느리다는 보고¹⁶⁾와 시험에 사용한 토양의 공극체적이 187 mL인 것을 고려하면, 세척액 중 포집된 액량 80~60 mL는 공극체적의 43~32%에 해당하는 것으로서 처리구의 황산이온이 대조구와 차이를 나타낼 만큼 이동하지 않았기 때문으로 사료된다. 그래서 돈분뇨 중 함유되어 있는 황산이온은 464.8 mg/l 이었지만 처리구

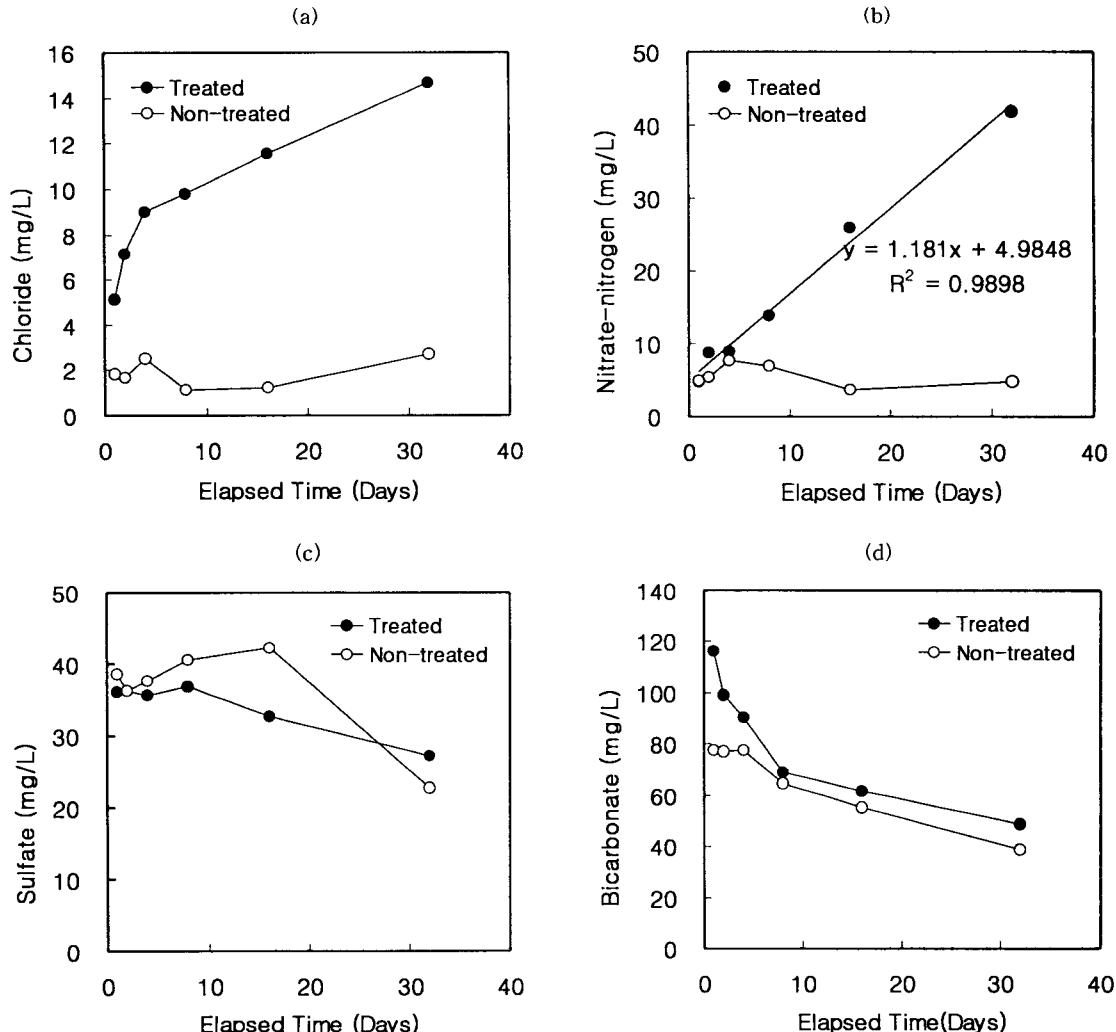


Fig. 3. Comparison of the anion concentration in leachate between non-treated and treated soil columns with elapsed days.

가 대조구보다 오히려 감소되었는데, 이는 우분퇴비를 처리한 경우 유기물의 살포량이 많을 수록 황산이온의 회수율이 감소하였으며¹⁹⁾, 또한 황산이온의 용탈은 토양에 가해지는 유기물의 함량과 접촉하는 시간에 영향을 받을 수 있다는 보고²⁰⁾를 고려할 때, 정확히 평가하기는 어렵다.

3.2.4. 중탄산이온(HCO_3^-)

중탄산이온의 경과일별 용탈 변화는 Fig. 3(d)에서 알 수 있듯이 대조구는 77.5 mg/L에서 38.8 mg/L로, 처리구는 117.5 mg/L에서 48.8 mg/L로 대조구, 처리구 모두 감소되는 경향을 보였으며, 또한 처리구는 대조구보다 40~10 mg/L 높게 용탈되었다.

이와 같이 대조구와 처리구가 모두 감소하는 경

향을 보인 것은 시험초기에 토양조건을 포장용수량 상태로 유지하기 위해 포화시키는 과정에서 토양 공극 내에 있는 CO_2 와 H_2O 가 반응하여 생성되는 HCO_3^- 가 경과함에 따라 토양칼럼 중 수분상태가 점차 낮아져 HCO_3^- 생성량이 감소하기 때문인 것으로 사료된다. 또한 처리구가 대조구에 비해서 높게 나타난 것은 돈분뇨 중 유기물질이 부숙될 때 발생되는 CO_2 가 토양에 있는 H_2O 와 결합되어 HCO_3^- 를 생성하기 때문인 것으로 추정된다.

3.3. 경과일에 따른 양이온 성분의 용탈변화

3.3.1. 나트륨이온(Na^+)

Fig. 4(a)에서 알 수 있듯이 양이온 중 Na^+ 의 용탈율은 546.2 mg/l로 처리한 칼럼은 14~17 mg/L로

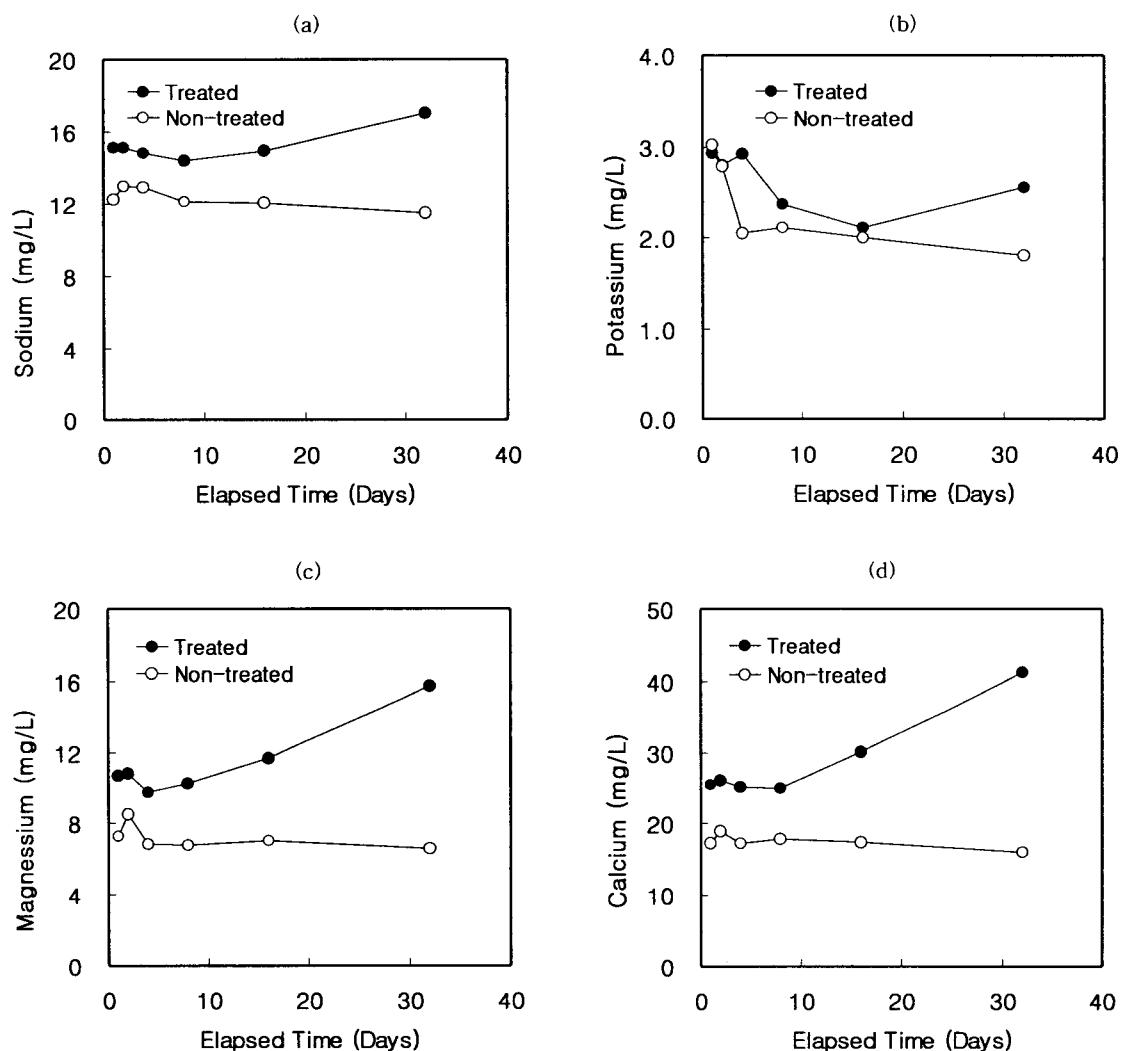


Fig. 4. Comparison of the cation concentration in leachate between non-treated and treated soil columns with elapsed days.

돈분뇨의 토양처리시 이온 성분의 용탈 특성

전체적으로 약간 증가하는 경향을 보였으나, 대조구에서는 11.5~13.0 mg/L로 경과일에 따른 Na^+ 의 용탈율은 거의 변화가 없음을 알 수 있었다.

3.3.2. 칼륨이온(K^+)

K^+ 의 용탈율은 다른 양이온과는 달리 3.0 mg/L 미만으로 용탈되었다. Fig. 4(b)에서 나타냈듯이 경시적으로는 대조구 및 처리구에서 모두 3.0~1.8 mg/L로 분포하여 용탈액 중 농도변화는 거의 없었다. 칼륨이온은 돈분뇨에 가장 많이 함유되어 있어 1887.0 mg/l로 처리되었지만 용탈량이 적은 것은 돈분뇨를 통해서 토양에 가해진 성분이 용탈된 것이 아니라, 토양중에 함유되어 있는 치환성 칼륨이온이 용탈된 것으로 추측되었다.

3.3.3. 마그네슘이온(Mg^{2+})

양이온 중 Mg^{2+} 의 용탈율은 Fig. 4(c)에서 나타냈듯이 처리구는 초기 10.7 mg/L에서 최종 32일에서는 15.7 mg/L로 경시적으로 증가하는 경향을 보였으나 대조구에서는 8.5~6.6 mg/L 범위로 거의 변화가 없었다. 처리구에 가해진 Mg^{2+} 의 양은 235.5 mg/l로서 다른 양이온에 비해 적은 양이었지만 처리구에서 용탈되는 Mg^{2+} 농도가 증가하는 이유는 시일이 경과함에 따라 돈분뇨가 더욱 부숙되어 토양환경을 변화시켜 토양의 치환성 양이온 중 비교적 높은 농도를 나타내고 있는 Mg^{2+} 가 용탈되기 쉬운 형태로 변화하기 때문인 것으로 사료된다.

3.3.4. 칼슘이온(Ca^{2+})

Fig. 4(d)에서 보는바와 같이 양이온 중 Ca^{2+} 의 용탈율은 Mg^{2+} 과 같은 경향을 나타내었다. 경과일별 용탈의 변화는 처리구에서 25.4 mg/L에서 41.2 mg/L까지 증가한 반면, 대조구에서는 19.0 mg/L에서 16.1 mg/L로 거의 변화가 없었다.

돈분뇨를 처리한 양은 220.3 mg/l로 Mg^{2+} 과 비슷한 양이었지만, 용탈액 중 농도가 가장 높게 나타난 것은 Mg^{2+} 과 동일한 과정에 의해서 토양의

치환성 양이온 중 가장 높은 농도를 나타내고 있는 Ca^{2+} 이 용탈되기 쉬운 형태로 변화하기 때문인 것으로 사료된다.

3.3.5. 양이온간 용탈의 크기 비교

Table 2에 나타낸 바와 같이 돈분뇨 중 양이온 농도가 K^+ , Na^+ , Mg^{2+} 및 Ca^{2+} 순서로 나타난 것과 반대로 용탈은 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ 및 K^+ 의 순으로 감소하였다. 이는 돈분뇨 중 양이온이 용탈되었다기보다는 돈분뇨의 처리로 인해 변화된 토양환경에 의해서 토양중 치환성 양이온이 용탈에 의한 것²¹⁾으로 생각되었다.

3.4. 경과일에 따른 전기전도도 변화

전기전도도는 전기를 전달할 수 있는 물질의 함량을 나타내는 지표로서 용탈액 중 전자(electron)의 양에 해당하기 때문에 양이온과 음이온의 당량의 합은 전기전도도와 일치하는 것이 일반적이다.

Table 5에서 보여지는 바와 같이 용탈액중 전기전도도 값은 3.26~5.28 $\mu\text{s}/\text{m}$ 로 시일이 경과함에 따라 증가하는 경향을 보였고, 음이온과 양이온의 당량의 합은 각각 3.1~4.8 meq/L, 2.8~4.2 meq/L로 음이온이 0.2~0.6 meq/L 높게 용탈되었다. 양이온에 대한 음이온의 비율은 1.1로서 경시적으로 16일 용탈액(1.3)을 제외하고 같은 값을 나타내었다. 이를 전기전도도에 기여하는 음이온, 양이온의 비율로 환산하면 각각 51~55%, 45~49%의 분포에 해당되었다. 이와 같은 경향은 토양입자의 음전하 때문에 음이온이 매우 높게 용탈될 수 있을 것으로 예측되지만, 양이온도 돈분뇨를 통해서 가해진 음이온성분이 용탈되는 과정에서 토양중 치환성 양이온이 동반용탈되었기 때문으로 사료된다.²¹⁾

3.5. 경과일에 따른 pH 변화

용탈액의 pH변화는 Fig. 5와 같이 처리구와 대조구 모두에서 시일이 경과함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 대조구가 7.8에서 6.5로 감소한

Table 5. Equivalent ratio of anion and cation leached from soil column treated with swine slurry depending on days after application

Days	EC ($\mu\text{s}/\text{m}$)	Anions(meq/L)					Cations(meq/L)					Ratio of A/C
		NO_3^- -N	Cl	SO_4^{2-}	HCO_3^-	Sum	K^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sum	
1	3.26	0.3	0.1	0.8	1.9	3.1	0.1	0.7	0.9	1.3	2.9	1.1
2	3.39	0.6	0.2	0.8	1.6	3.2	0.1	0.7	0.9	1.3	2.9	1.1
4	3.30	0.6	0.3	0.7	1.5	3.1	0.1	0.6	0.8	1.3	2.8	1.1
8	3.40	1.0	0.3	0.8	1.1	3.2	0.1	0.6	0.8	1.3	2.8	1.1
16	3.95	2.0	0.3	0.7	1.0	4.0	0.1	0.7	1.0	1.5	3.2	1.3
32	5.28	3.0	0.4	0.6	0.8	4.8	0.1	0.7	1.3	2.1	4.2	1.1

것과 비슷하게 처리구도 8.0에서 6.6로 감소하였다. 그리고 초기 칼럼 용탈액 pH가 처리구와 대조구 모두에서 토양 pH 6.5보다 1.3정도 높았는데, 이러한 결과는 윤 등²¹⁾의 보고에서 2.3정도 및 Wang 등²²⁾의 칼럼시험에서 초기에 급격하게 증가하였다가 서서히 감소하였다는 보고와 유사하였다.

이러한 몇몇 연구자들의 결과를 미루어 볼 때, 초기의 용탈액의 pH가 높아지는 이유는 토양을 채취하여 조제하는 중에 토양입자가 마모되면서 풍화되고, 미립자화된 토양입자는 초기에 가해진 종류 수 등에 의해 가수분해되면서 H⁺의 소모됨과 더불어 OH⁻기가 생성되기 때문으로 사료된다.²³⁾

또한 처리구가 대조구보다 높은 이유는 돈분뇨 중에 포함된 암모니아성 질소에 의해서 높아진 것으로 추정되었으며²¹⁾, 시일이 경과하면서 돈분뇨 중 유기물의 산화과정에서 생성된 유기산과 암모늄 이온의 질산화 과정에서 생성된 H⁺이온, 수분함량의 감소로 인해 황산이온과 중탄산이온 등이 감소하면서 영향을 미친 것으로 추정되었다.

3.6. 미량용탈물질

Table 6은 처리구 및 대조구에서 경과별 미량용탈물질의 농도 분포를 나타낸 것이다. 처리구에서 분석된 F⁻, Br⁻, PO₄-P, NH₄-N, Mn, Fe중 PO₄-P, NH₄-N는 검출되지 않았으나, F⁻, Br⁻는 각각 0.18 mg/L, 0.53 mg/L이하로 검출되었다. 또한 Fe, Mn 도 경시적으로 검출한계 이상이지만 극미량으로 검출되었다. 이것은 대조구에서도 비슷한 수준으로 용탈된 것으로 보여 토양 자체에 포함된 물질이라 생각된다. F⁻는 화산지대나 온천지, 화강암질의 토양에 많이 포함되고⁵⁾, 해수에서 평균농도가 1.4 mg/L 정도이다.²⁴⁾

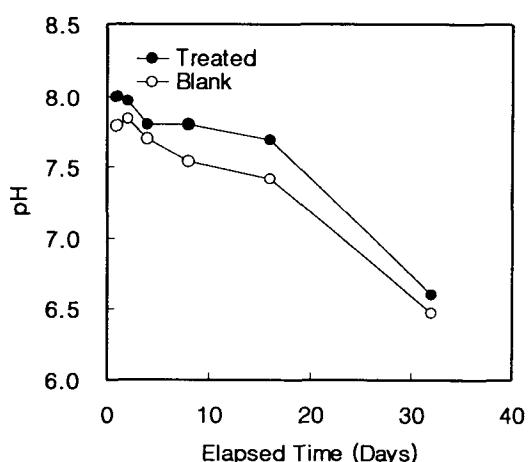


Fig. 5. pH variation of leachate by elapsed days.

Br⁻은 주로 해수 및 해수에 영향을 받는 지역에 존재하는데²⁵⁾, 용탈액중 Br⁻은 0.53 mg/L 이하로 검출되었지만, 대조구와 유의성 있는 차이는 없었다. 따라서 돈분뇨처리에 의한 영향이라기보다는 토양 채취 지점이 해안과 떨어지지 않는 지점이어서 해풍에 의한 영향으로 판단되었다.⁸⁾

PO₄-P, NH₄-N은 1일에서 32일간 전과정에서 용탈되지 않았다. PO₄-P가 용탈되지 않은 것은 PO₄-P가 토양과의 강한 결합^{26,27)}을 하기 때문이며, 이는 우분퇴비를 이용한 토양내 음이온 용탈에서 검출되지 않은 것¹⁹⁾과, 제주도 서부지역의 남원통과 무릉통의 밭 토양에서 토주를 만들어 이온간 이동성을 비교했을 시 PO₄-P가 출현되지 않았던 것¹⁶⁾과 일치하였다.

NH₄-N이 용탈되지 않는 것은 음의 전하를 갖는 토양이 양이온 치환능력 때문에 양의 전하를 갖는 NH₄-N이 토양의 clay와 colloid에 흡착되어 토양에 고정되거나 토양칼럼을 통과하는 사이에 산화되었기 때문으로 생각되었다.

Mn의 경시일에 따른 농도변화는 2일과 32일에서 0.003 mg/L이하로 검출되었을 뿐 나머지 경시일에서는 대부분 검출이 되지 않았고, Fe은 0.16 mg/L 이하에서 미량이거나 검출되지 않았다. 이는 환원 상태에서는 토양칼럼 내에서 포화된 수분에 용해도가 증가하여 Fe, Mn의 농도가 증가될 것으로 예상되지만, 농도가 미량으로 검출된 것으로 볼 때 산화된 상태의 조건으로 실험이 진행된 것이라 사료되어 진다.

3.7. 이온성분간 상관관계

처리구에서 이온성분간 상호작용을 분석하기 위

Table 6. Concentration of trace components in leachate from soil column treated with swine slurry with elapsed days (unit : mg/L)

Elapsed days	F ⁻	Br ⁻	PO ₄ -P	NH ₄ -N	Mn	Fe
Treated	<0.17	<0.53	ND	ND	ND	ND
	<0.18	<0.27	ND	ND	<0.03	<0.05
	<0.18	<0.26	ND	ND	ND	<0.01
	<0.16	<0.27	ND	ND	ND	<0.02
	<0.16	<0.42	ND	ND	ND	<0.02
	<0.17	<0.25	ND	ND	<0.03	<0.16
Non-treated	0.17	0.33	ND	ND	ND	ND
	0.13	0.29	ND	ND	ND	ND
	0.16	0.23	ND	ND	ND	ND
	0.16	0.31	ND	ND	ND	0.01
	0.18	0.22	ND	ND	ND	0.01
	0.21	0.28	ND	ND	0.01	0.04

돈분뇨의 토양처리시 이온 성분의 용탈 특성

Table 7. Correlation coefficients among pH, EC, and leaching components

	pH	EC	Cl ⁻	NO ₃ -N	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺
EC	-0.80***								
Cl ⁻	-0.56*	0.66**							
NO ₃ -N	-0.90***	0.89***	0.65**						
SO ₄ ²⁻	0.57*	-0.65**	-0.36	-0.67**					
HCO ₃ ⁻	0.76***	-0.52*	-0.47*	-0.77***	0.44				
Na ⁺	-0.48*	0.83***	0.42	0.53*	-0.45*	-0.15			
K ⁺	0.23	0.02	-0.26	-0.24	-0.09	0.51*	0.23		
Mg ²⁺	-0.69**	0.98***	0.59*	0.81***	-0.60**	-0.36	0.85***	0.13	
Ca ²⁺	-0.73***	0.99***	0.63**	0.85***	-0.62**	-0.41	0.83***	0.09	0.99***

* : significance at 5%

** : significance at 1.0%

*** : significance at 0.1% (df=18)

해서 각 성분간 상관계수를 pH, EC 및 양이온, 음이온의 농도 변화를 측정한 값을 유의수준 0.1%, 1%, 5% 수준에서 분석하여 Table 7에 나타내었다.

용탈액중 pH와의 상관관계를 비교할 때 상관계수의 크기는 변화에 작용한 것으로 NO₃-N, EC, HCO₃⁻, Ca²⁺, Mg²⁺의 순으로 나타나 질산화 작용에 의한 NO₃-N생성이 가장 크게 기여한 것으로 나타났다. 이는 토양에서 질산화작용에 의해서 1 mole의 NH₄-N이 NO₃-N으로 변화될 때 2 mole의 H⁺이 생성되어서 질산성질소가 높을수록 pH가 낮아지기 때문이다.

용탈액중 전기전도도 변화에 작용한 것으로는 Ca²⁺, Mg²⁺, NO₃-N, Na⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻의 순으로 상관관계가 감소하였다. 이 중 Ca²⁺, Mg²⁺, NO₃-N, Na⁺, Cl⁻ 등은 양의 상관관계를 나타났으며, SO₄²⁻과 HCO₃⁻는 음의 상관관계를 나타내었다. NO₃-N은 K⁺를 제외한 다른 양이온(Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺)과는 양의 상관관계를 나타내었는데, 이는 pH와 질산성질소와의 상관성 등을 고려하였을 때 질산성질소가 생성되면서 H⁺농도가 증가하기 때문에 토양중 치환성양이온이 치환 용탈된 것으로 사료된다.

따라서 용탈액중 양이온 농도의 증가는 돈분뇨중 Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺이 직접 용탈되었다기 보다는 돈분뇨중 NH₄⁺-N가 NO₃-N으로 산화되면서 생성된 수소이온 농도의 증가에 의한 간접적인 영향으로 생각된다.

5. 결 론

돈분뇨를 토양에 살포시 경과일에 따른 이온들의 용탈 특성을 살펴보기 위해 질산성질소 농도가 높고, 양돈사육두수가 많은 제주도 서·북부 지역의

토양에 돈분뇨를 살포, 비살포시 1~32일 경과 후에 일정량의 강수(100mm)시 용탈되는 각종 양이온과 음이온의 용탈 정도를 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 토양에 3200.0 mgT-N/l로 살포시 질산성질소는 1.18 mg/L·day의 질산화가 이루어졌고, 876.1 mgCl⁻/l로 살포한 염소이온의 용탈율은 1일에서 4일까지는 1.0 mg/L·day로 증가하다가, 그 후 0.2 mg/L·day로 용탈속도가 1/5로 감소하였다. 그러나 대조구는 질산성질소, 염소이온 모두 거의 변화가 없었다.
- 2) 살포된 돈분뇨가 부숙되어 무기화되는 과정에서 pH, HCO₃⁻는 처리구 대조구 모두 경과일에 따라 감소하는 결과를 보였다.
- 3) 전기전도도값은 시일이 경과함에 따라 증가하는 경향을 보였고, 음이온과 양이온의 당량합이 각각 3.1~4.8 meq/L, 2.9~4.2 meq/L로, 음이온이 0.2~0.6 meq/L 높게 용탈되어 음이온이 높게 기여함을 알 수 있었다.
- 4) 용탈액 중 F⁻, Br⁻, NH₄-N, PO₄-P, Fe, Mn은 미량으로 검출되었으며, Br⁻이 최고 0.53 mg/L 이하로 측정되어 지하수에 영향유무는 평가할 수 없었다.
- 5) 돈분뇨중 양이온의 농도는 K⁺>Na⁺>Mg²⁺>Ca²⁺의 순이었으나, 처리구의 용탈이온 농도는 Ca²⁺>Mg²⁺>Na⁺>K⁺의 순으로 돈분뇨의 농도와 반대로 나타났다. 이는 돈분뇨 중 양이온이 용탈되었다가 보다는 돈분뇨의 처리로 인해 변화된 토양 환경에 의해서 토양중 치환성 양이온이 동반용탈한 것으로 나타났다.
- 6) 용탈액중 NO₃-N와 pH는 $r = -0.90^{***}$, Ca²⁺, Mg²⁺,

Na^+ 과의 상관성은 $r = 0.85^{***}$, $r = 0.81^{***}$, $r = 0.53^*$ 으로 비교적 높은 상관성을 보였는데, 이는 질산성질소가 생성되면서 H^+ 농도가 증가하기 때문에 토양중 치환성 양이온이 용탈되었음을 시사했다.

결론적으로 나지 토양에 돈분뇨를 살포할 때 산화된 질산성질소가 경시적으로 용탈액중에서 증가하였으며, 질소성분이 산화되는 과정에서 생성된 H^+ 에 의해서 토양 중 다량으로 함유된 양이온성분이 동반용탈되어 지하수에 영향을 미칠 수 있는 것으로 예측되었다. 따라서 효율적으로 돈분뇨를 처리하기 위해서는 살포의 양과 시기, 작물의 종류 등을 고려해야 할 것으로 생각된다.

감사의 글

이 논문은 2002년도 제주대학교 BK21 연구비에 의하여 연구되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) 제주도, 1976, 토양정밀도, 농촌진흥청 농업기술 연구소
- 2) 제주도, 1991, 한국기후표, 월별평균값(1961-1990), 2.
- 3) 제주도, 농림부, 농어촌진흥공사, 1996, 제주도지하수개발보고서, 6-7.
- 4) 윤순강, 유순호, 1991, 요소를 사용한 초지의 토양단면에서 무기태질소함량의 계절적 변화, 한토비지, 24(3), 171-176.
- 5) Awwa, 1971, Water, Quality and Treatment McGraw-Hill, Inc., 11-18pp.
- 6) 현익현, 1996, 질산성질로 오염된 지하수의 오염원에 관한 연구, 제주대학교 석사논문.
- 7) 김길성, 김성홍, 이창환, 김태현, 김세라, 김민건, 고용구, 2000, 대정수역권 내 지하수의 질산성질소 오염원 조사, 제주도보건환경연구원보, 11, 165-179.
- 8) 송영철, 고용구, 유장걸, 1999, $\delta^{15}\text{N}$ 을 이용한 제주도 지하수 중의 질산염오염원 조사, 대한지하수환경학회지, 6, 107-110.
- 9) Adriano, D.C., P.E. Pratt and S.E. Bioshop, 1971, Nitrate and salts in soils and groundwaters from land of dairy manure, Soil Sci. Soc. Am. proc., 35, 759-762.
- 10) Chang, C., T.G. Sommerfeldt and T. Entz, 1991, Soil chemistry after annual application of cattle feedlot manure. J. Environ. Qual., 20, 475-480.
- 11) Hall, D. W., 1992, Effects of nutrient management on nitrate levels in ground water near Ephrata, Pennsylvania, Ground water, 30, 720-730.
- 12) Smith, S. J., A. C. Mathers and B. A. Stewart, 1980, Distributions of nitrogen forms in soil receiving dairy cattle feedlot waste, J. Environ. Qual., 9, 215-218.
- 13) Weil, R. R., R. A. Weismiller and R. S. Turner, 1990, Nitrate contamination of groundwater under irrigated plain soils, J. Environ. Qual., 19, 441-448.
- 14) Gerhart, J. M., 1986, Ground-water recharge and its effects on nitrate concentrations beneath a manured field site in Pennsylvania, Ground water, 24, 483-489.
- 15) 환경부, 2001, 수질오염공정시험법.
- 16) 고승학, 1994, 제주도 지하수중 $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 농도와 토양중 그의 이동성에 관한 연구, 제주대학교 석사학위 논문.
- 17) Misra, C. and B. K. Mishra, 1977, Miscible displacement of nitrate and chloride under field condition, Soil Sci. Soc. Am. J., 41, 496-499.
- 18) Pierzynski, G. M., T. T. Sims and G. F. Vance, 1994, Soils and environmental quality, CRC Press. Boca Raton. FL, 149.
- 19) 김필주, 정덕영, 이병열, 1997, 우분 퇴비 처리에 따른 다층구조 토양내 음이온의 용출 특성 변화, 한국토양환경학회지, 12, 25-33.
- 20) Chang, M. L. and G. W. Thomas, 1983, A suggested mechanism of sulfate adsorption by soil, Soil Sci. Soc. proc., 27, 382-385.
- 21) 윤순강, 1994, 요소와 가축분에서 유래한 $\text{NO}_3\text{-N}$ 및 동반 양이온의 토양중 행동, 서울대학교 박사학위 논문.
- 22) Wang, A., 1996, Leaching of Nitrogen from Slow-Release Urea Source in Sandy Soil, Sci. Soc. Am. J., 60, 1454-1458.
- 23) Wild, A., 1993, Soils and the environment ; an introduction, Cambridge Univ. Press, 176-177.
- 24) Larry D. B., F. J. Joseph, JR and L. W. Barron 1982, Process Chemistry for water and waste water treatment, Prentice-Hall, Inc.
- 25) Gary A., S. Mohamed, Wenyi, J. DeBroux and O. Wilbert, 1994, Survey of bromide in drinking water and impacts on DBP formation, AWWARF, Denver.

돈분뇨의 토양처리시 이온 성분의 용탈 특성

- 26) Higston, F. J., R. J. Atkinson, A.M. Posner and J.P. Qurik, 1967, Specific adsorption of anion, Nature, 215, 1459-1461.
- 27) Higston, F. J., R. J. Atkinson, a.m. Posner and J. P. Qurik. 1968, Specific adsorption of anions on geothite, Trans, 9th. Int.Congr. Soil Science, 1, 669-678.