

담수에 의한 밭 토양 공극수의 화학적 특성 및 영양분 농도 변화

김재곤* · 전철민 · 이진수

한국지질자원연구원

Change of Chemical Properties and Nutrient Dynamic in Pore Water of Upland Soil During Flooding

Jae Gon Kim*, Chul-Min Chon and Jin Soo Lee

Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea

Understanding the chemical characteristics of sediments and the nutrient diffusion from sediments to the water body is important in the management of surface water quality. Changes in chemical properties and nutrient concentration of a submerged soil were monitored for 6 months using a microcosm with the thickness of 30cm for upland soil and 15cm of water thickness above the soil. The soil color changed from yellowish red to grey and an oxygenated layer was formed on the soil surface after 5 week flooding. The redox potential and the pH of the pore water in the microcosm decreased during the flooding. The nitrate concentration of the surface water was continuously increased up to 8 mg l^{-1} but its phosphate concentration decreased from 2 mg l^{-1} to 0.1 mg l^{-1} during flooding. However, the concentrations of NH_4^+ , PO_4^{3-} , Fe and Mn in the pore water were increased by the flooding during this period. The increased NO_3^- in the surface water was due to the migration of NH_4^+ formed in the soil column and the oxidation to NO_3^- in the surface water. The increased phosphate concentration in the pore water was due to the reductive dissolution of Fe-oxide and Mn-oxide, which scavenged phosphate from the soil solution. The oxygenated layer played a role blocking the migration of phosphate from the pore water to the water body.

Key words : microcosm, redox potential, nutrient, iron, manganese

퇴적물 공극수의 화학적 특성과 영양분의 농도변화 및 이동특성 파악은 지표수 수질관리에 중요한 요소가 된다. 밭 토양 30cm와 상등수 15cm로 구성된 microcosm을 이용하여 담수에 의한 토양 공극수 및 상등수의 화학적 특성과 영양분의 농도변화를 6개월 동안 모니터링하였다. 담수 5주가 경과한 후 토양 색은 yellowish red에서 grey로 변화했으며 토양표면에 붉은 색의 산화층이 관찰되었다. 토양 공극수의 산화환원전위와 pH는 감소하였다. 담수에 의하여 상등수의 NO_3^- 농도는 증가하고 PO_4^{3-} 농도는 감소하였으나 토양 공극수의 NH_4^+ , PO_4^{3-} , Fe, Mn 농도는 증가하였다. 상등수의 NO_3^- 농도 증가는 토양에서 생성된 NH_4^+ 가 상등수로 이동 및 산화에 기인하며, 토양 공극수의 PO_4^{3-} 농도증가는 산화철과 산화망간의 용해에 의하여 이에 흡착되어 있던 PO_4^{3-} 가 용출됨에 기인한 것으로 판단된다. PO_4^{3-} 에 대한 흡착력이 강한 산화철과 산화망간을 많이 함유하고 있는 토양표면의 산화층은 PO_4^{3-} 의 토양으로부터 상등수로 확산을 방해하는 것으로 판단된다.

주요어 : microcosm, 산화환원전위, 영양분, 철, 망간

1. 서 론

농업활동은 우리에게 먹거리를 제공하는 것뿐만 아니라 다양한 환경문제를 야기하여왔다. 특히 농경지로

부터 지표수로 유입된 영양분은 지표수 부영양화의 주요 원인으로 지목되어 왔다. P와 NO_3^- 는 지표수 부영양화의 주 원인물질로 알려져 있으며, 부영양화에 의한 수질악화로 지표수의 활용제약과 정수과정에서 막대한

*Corresponding author: jgkim@kigam.re.kr

비용지출을 야기한다. 농경지로부터 영양분의 유입은 강우와 배수에 의한 직접 유입과 하부로 침투한 후 지하수의 유출에 의한 유입으로 나눌 수 있다(Magdoff *et al.*, 1997; Meng *et al.*, 2001; Parry, 1998). 강우와 배수에 의하여 유입되는 영양분은 용존 및 입자형태를 가지며, NO_3^- 는 용존 상태가 주를 이루며 P의 60-90%는 토양입자에 흡착 혹은 광물의 형태를 나타낸다(Lowrance, 1992). 농경지로부터 지표로 유출되는 영양분은 대부분 심도 30cm 이내의 표토 기원으로 알려져 있다.

우리나라는 1960-1970년대 식량증산정책이 농업분야의 중요정책으로 추진되어왔으며 이러한 과정에서 경작에 필요한 비료보다 많은 양이 농경지에 투입되었다. 밭 토양은 우리나라에서 영양분이 가장 많이 집적된 농경지 토양으로 알려져 있다(Kim *et al.*, 2006). 밭 토양에 과다하게 투입된 비료가 현재 지표수 오염의 가장 중요한 원인으로 밝혀지고 있다. 논과 수생식물 재배지로부터 유출되는 영양분은 용존 상태가 주를 이루고 있으나 밭과 과수원으로부터 유출되는 영양분은 용존 및 입자 형태로 구성되어 있다. 우리나라는 연평균 강우량이 약 1,300 mm로서 6월-9월에 70% 이상이 집중되고 있다. 경사지에 위치한 밭과 과수원 토양은 집중 강우에 의하여 쉽게 침식되어 하천, 습지, 호수 퇴적된다. 강우에 의한 밭 토양의 침식, 운반, 퇴적에 의한 영양분의 수계유입이 경작지로부터 수계로의 영양분 유입 중 가장 높은 비중을 차지하는 것으로 알려져 있다(Choi and Shin, 1998). 밭 토양은 하천, 호수, 습지의 퇴적물과 물리화학적으로 큰 차이를 보이며 퇴적물은 영양분과 오염물질의 sink 혹은 source로 알려져 있다(Angelo and Reddy, 1993; Bores *et al.*, 1998; Reddy *et al.*, 1995; Yu *et al.*, 2003). 본 연구는 microcosm을 이용하여 퇴적환경에서 밭 토양의 물리화학적 특성변화와 이에 수반되어 나타나는 영양분의 용출특성을 파악하고자 하였다.

2. 연구방법

2.1. 시료채취 및 분석

회동저수지 상류부인 부산광역시 기장군 철마면 오여리 473번지 밭에서 중생대 화산암 기원이며 Inceptisols로 분류된 표토(<30cm)를 채취하였다(NIAST and RDA, 2000). 채취된 토양은 풍건하고 채를 이용하여 2mm 이하의 입도를 가지는 토양을 연구에 이용하였다. 토양의 전기전도도(EC, electrical conductivity), pH,

수용성 양이온과 음이온의 함량을 측정하기 위하여 증류수2와 토양1을 대기에 노출된 상태에서 30분간 반응 후에 0.45 μm membrane filter를 이용하여 filtration을 하였다(Jackson, 1956). 용액의 EC, pH, 수용성 양이온(Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+})과 음이온(NO_3^- , SO_4^{2-})의 함량을 각각 Orion pH and EC meter, ICP-AES(Jobin Yvon JY70 Plus) 및 ion chromatography(Dionex DX-120)를 이용하여 측정하였다. P의 함량은 무기형태와 유기형태로 구분하고 무기인은 연속추출법을 이용하여 존재형태별로 함량을 측정하였다(Kim *et al.*, 2006). 토양의 유기물함량을 간접적으로 산출하기 위하여 400°C가열과 105°C건조 토양의 무게차이를 이용하여 작열감량(ignition loss)을 측정하였다. 양이온 교환능력(CEC, cation exchange capacity)은 Ca^{2+} 로 흡착시키고 Mg^{2+} 로 치환하여 흡착된 Ca^{2+} 의 양을 측정하여 계산하였다(Jackson, 1956). Organic C, S, N의 함량은 Leco사의 CHN분석기를 이용하여 측정하였다. 산화철과 산화망간의 함량은 dithionite-citrate-bicarbonate를 이용하여 토양의 free iron oxide와 manganese oxide를 추출하고 ICP-AES를 이용하여 Fe과 Mn의 농도를 측정하여 계산하였다. 풍건한 토양을 분말화하여 X-ray diffractometer(XRD, MAC Science MXP 18A Rint-2500)를 이용하여 광물조성을 분석하였다.

2.2. Microcosm 모사실험

아크릴재질의 직경 50cm, 깊이 60cm의 원통형으로 상등수 1개와 토양 공극수 3개를 채취할 수 있는 채취구를 갖춘 microcosm을 제작하였다(Fig. 1). 풍건한 토양을 microcosm에 30cm 채우고 토양으로부터 15cm 높이까지 증류수로 6개월 동안 담수하였다. 담수 후 1주일 간격으로 상등수와 토양공극수를 25 ml를 채취하였으며 시료채취 시에 microcosm의 교란을 최소화하기 위해 1 ml min⁻¹ 속도로 syringe pump를 이용하였다. 물 시료의 공기접촉을 최소화하기 위하여 채취 중과 채취 후에 syringe를 parafilm으로 밀봉하였다. 채취 후 즉시 시료를 질소가스로 채워진 glove box에서 0.45 μm membrane filter를 이용하여 filtration하였다. Filtration한 후에 pH/ORP/Cond meter(Orion 55A)를 이용하여 pH, 산화환원전위(ORP)를 측정하였다. Fe^{2+} , Mn, sulfide, PO_4^{3-} , NH_4^+ 의 함량은 glove box에서 발색을 시킨 후에 UV-visible spectrophotometer (HATCH DR4000)를 이용하여 측정하였다. SO_4^{2-} 와 NO_3^- 의 농도는 IC를 이용하여 측정하였다. Microcosm 내벽 및 토양 표면에 생성된 침전물을 채취하여 X-ray

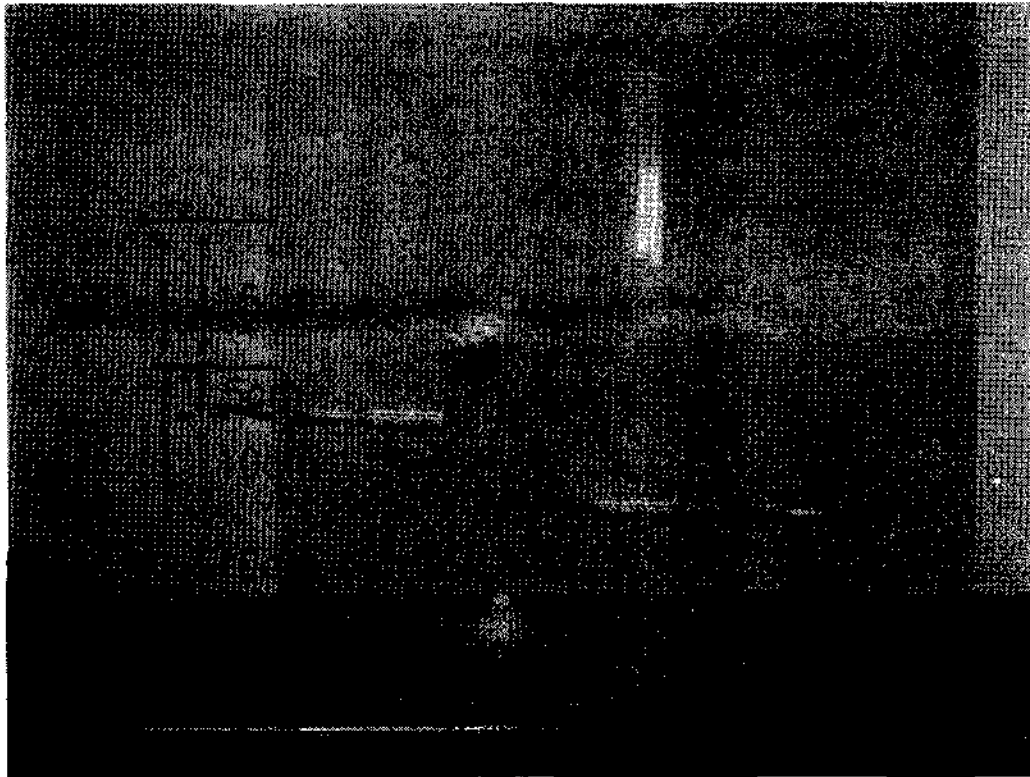


Fig. 1. Microcosm before filling with soil and flooding with water.

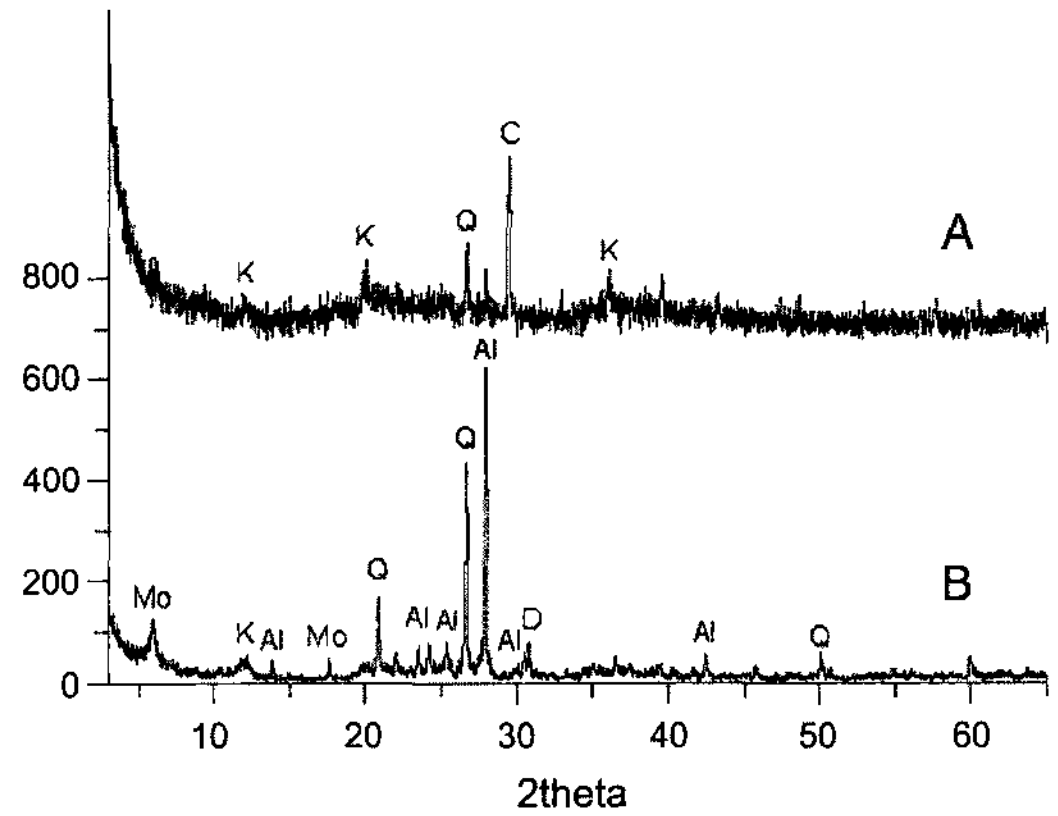


Fig. 2. XRD patterns of the precipitate (A) and the soil (B). K: kaolinite, Q: quartz, C: calcite, Mo: smectite, Al: albite, D: dolomite.

diffractometer와 scanning electron microscope(SEM, JEOL JSL 5610LV)를 이용하여 광물조성을 분석하였다.

3. 연구결과 및 토의

3.1. 토양 특성

토양의 화학적 특성을 Table 1에 나타내었다. 토양은 산성이며 CEC, I.L., C 함량, S 함량, N 함량, Mn-oxide 함량, Fe-oxide 함량은 우리나라의 일반적 밭 토양과 유사한 값을 가지고 있다(NIAST and RDA, 2000). 토양의 광물은 quartz, smectite, kaolinite, feldspar, dolomite로 구성되어 있다(Fig. 2). 일반적으로 dolomite는 모암인 화산암에 산출되지 않는 것으로 알려져 있다. 토양에서 dolomite의 산출은 토양에 투입된 토양개량제에 기인한 것으로 판단된다.

NO₃와 total P의 함량은 인근 화산암 암석기원의 산림토양에 비해 높은 값을 가지고 있다(Kim *et al.*, 2003). 토양의 높은 NO₃와 total P의 함량은 강우에 의하여 용존 상태 혹은 토양입자에 흡착된 상태로 지표수로 유입되어 수질을 악화시키는 요인으로 작용할 개연성이 높다. 99% 이상의 P는 Al- and Fe-bound 형태로 존재하였다(Table 2). P는 dolomite에 많이 흡착되는 것으로 알려져 있으나 Al- and Fe-bound 형태가 우세한 것은 dolomite에 대한 P의 흡착경향이 Fe 과 Al에 대한 P의 흡착경향에 비해 약해서 나타나는 것으로 추정된다. Fe-oxide는 산화환원환경의 변화에 민감하며 산화환경에서는 안정하지만 환원환경에서는 불안정하여 용해가 일어난다. 따라서 밭 토양 내의 Fe-oxide에 흡착된 P가 침식·운반에 의하여 환원환경에

Table 1. Chemical characteristics of the soil. *ignition loss.

pH	EC (μ S/cm)	CEC (cmol _c /kg)	I.L.*	C	S	N	Mn-oxide	Fe-oxide
4.9	117.7	18.3	6.76	1.5	0.009	0.15	0.5	1.3
Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	----- mg/l -----	
2.3	5.2	12.2	2.7	0.1	29.8	7.3		

Table 2. P concentrations of fractions in the soil. *summation of inorganic and organic P.

Al- and Fe-bound P	Adsorbed during NaOH extraction	Occluded in Fe-oxide	Ca-bound	Organic	Total*
----- mg/kg -----					
598.2	0.0	0.0	3.0	0.89	602.09

퇴적되면 Fe-oxide의 용해에 의하여 퇴적물 공극수로 용출될 것으로 판단된다.

3.2. Microcosm 실험

담수 후 5주가 경과한 시점에서 토양은 yellowish red에서 grey 색으로 변화하였다. 또한 토양표면에 약 1mm 두께를 가지는 산화층이 형성되었으며 상등수 부분의 microcosm 내벽과 토양 표면에 산화철로 추정되는 붉은색 침전물이 관찰하였다(Fig. 3). 토양으로부터 가스가 발생되어 표면으로 빠져나오는 것을 관찰하였다. 가스배출통로는 상등수와 토양공극수의 혼합과 영양염류가 토양공극수로부터 상등수로 유입통로가 되는 것으로 판단된다.

XRD 분석결과 microcosm 침전물은 kaolinite, quartz, calcite로 구성되어 있는 것으로 밝혀졌다(Fig. 2). 침전물의 색상과 산출상태는 침전물 내에 상당량의 산화철과 산화망간이 함유되어 있는 것으로 추정되며 이는 전자현미경하에서 확인되었다(Fig. 4). XRD data에서 산화철과 산화망간이 나타나지 않은 것은 광물의 결정도가 낮아 X선 회절에 의한 peak가 나타나지 않은 것으로

판단된다. 또한 침전물에 함유된 kaolinite와 quartz는 토양으로부터 부유되어 2차 광물과 함께 응집되어 있는 것이며 calcite는 토양개량제로 사용된 dolomite의 용해에 의하여 용출된 Ca^{2+} 와 용존 CO_3^{2-} 의 반응에 의하여 생성된 것으로 판단된다. 토양표면의 산화층에 함유된 산화철, 산화망간, calcite는 지표수 부영화의 주원인 물질로 알려진 PO_4^{3-} 에 흡착력이 높아 토양 공극수로부터 P의 유출을 방해할 것으로 판단된다.

담수에 따른 상등수 및 토양 공극수의 산화환원전위의 변화를 Fig. 5A에 도시하였다. 상등수와 토양공극수의 산화환원전위는 담수기간이 경과하면서 감소하는 경향을 나타내었다. 담수 후 7, 15, 16, 17, 18주의 상등수의 산화환원전위가 0 mV 이하로 떨어졌다. 담수 후 14, 19, 20, 22 주의 토양 공극수의 산화환원전위의 급격한 상승한 후 낮아졌다. 상등수의 급격한 산화환원전위의 감소와 토양 공극수의 산화환원전위의 급격한 상승은 앞에서 서술한 토양가스의 배출에 의하여 생긴 유로를 통하여 환화환원전위가 낮은 토양 공극수와 상등수의 유입에 의한 것으로 판단된다. 담수시간 경과에 따른 토양공극수의 산화환원전위의 감소는 토



Fig. 3. Oxidation layer on soil surface (A), precipitate and gas vent (B) and gas vent on soil surface (C) after 5 weeks of flooding.

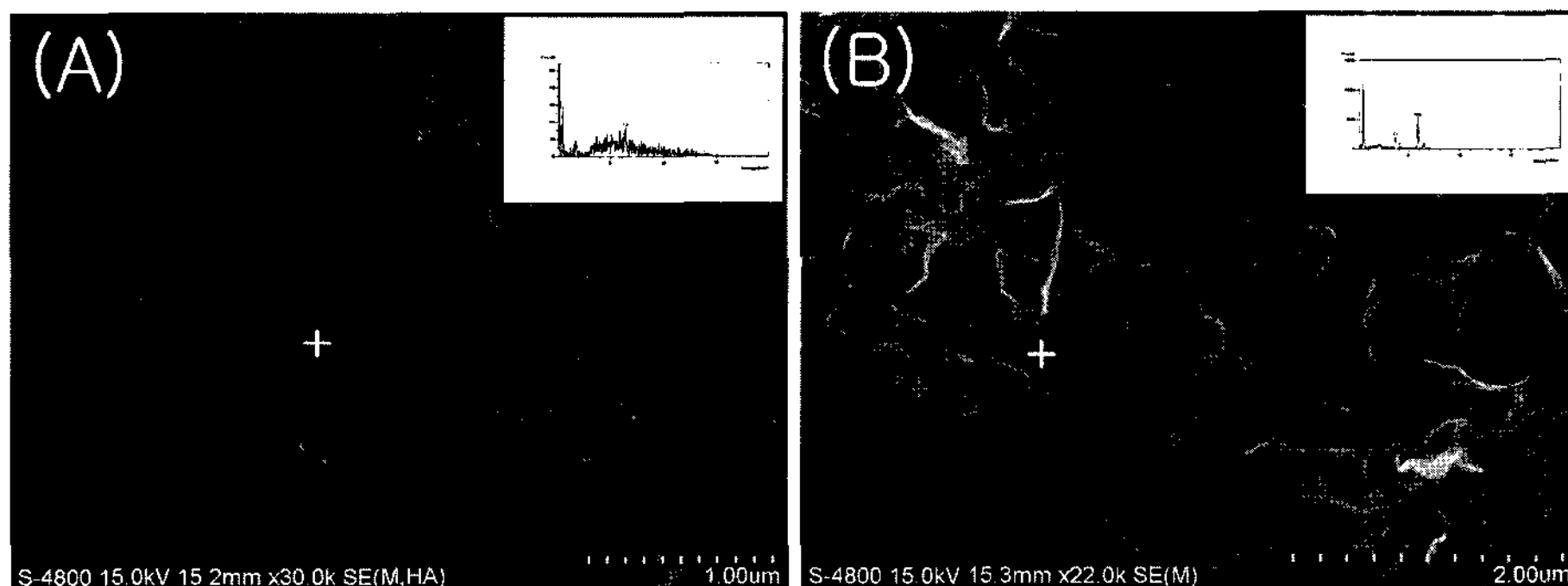
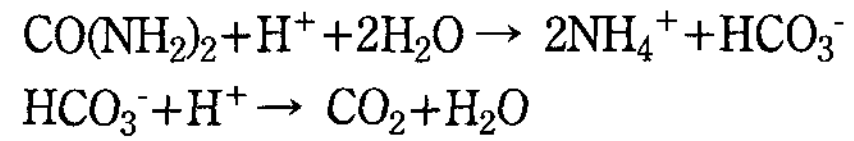


Fig. 4. SEM micrographs and EDX data of the precipitates. (A): iron oxide, (B): manganese oxide.

양미생물의 활동에 의한 산소의 소모에 기인한다고 판단된다(Heathwaite, 1994). 토양의 유기물함량이 높고, NO_3^- , SO_4^{2-} , Mn-oxide와 Fe-oxide의 함량이 낮은 토양은 산화환경에서 환원환경으로의 전이가 상대적으로 빠르다(Tanji *et al.*, 2003). 담수초기의 산화환원전위의 감소는 주로 토양유기물에 기인하고 초기 감소 이후에 일시적인 상승 혹은 안정은 NO_3^- , Mn-oxide, Fe-oxide, SO_4^{2-} 의 환원에 기인한다. 미생물활동에 의한 환원환경의 조성은 산화철, 산화망간, SO_4^{2-} , NO_3^- 환원의 직접적인 원인이 된다. Fe-oxide와 Mn-oxide는 P와 화학적으로 친화력이 높아 흡착 혹은 침전물의 형태로 많은 양의 P를 함유하는 것으로 알려져 있다. 따라서 담수에 의한 환원환경조성과 그에 수반되어 나타나는 Fe-oxide와 Mn-oxide의 용해는 토양으로부터 P의 용출을 의미한다.

상등수의 pH는 담수기간 동안 지속적으로 약 9.7에서 8.9로 지속적으로 감소하였으며 토양공극수는 3주간의 담수에 의하여 pH 9에서 6.2로 감소하여 안정되었다(Fig. 5B). 풍진한 토양의 pH가 증류수와 30분 반응 후에 4.9인데 비하여 토양과 반응한 물의 pH가 6이상인 것은 토양에 함유된 요소[$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$]의 hydrolysis와

dolomite의 용해에 기인하는 것으로 사료된다.



담수에 의한 pH 감소는 미생물의 호흡에 의하여 생성된 CO_2 의 농도증가에 기인한다.

담수에 따른 물의 Fe^{2+} 농도의 변화를 Fig. 6A에 나타내었다. 상등수의 Fe^{2+} 농도는 지속적으로 감소하여 담수 후 13주부터 0.01 mg l^{-1} 이하로 유지되었다. 반면 토양 공극수의 Fe^{2+} 농도는 담수기간이 경과함에 따라 증가하여 약 6 mg l^{-1} 정도에서 약간의 변동을 보이면서 유지되었다. 상등수의 Fe^{2+} 농도의 감소는 육안 및 전자현미경으로 관찰된 산화철의 침전에 기인한 것이며 토양 공극수의 Fe^{2+} 농도 증가는 산화철의 용해에 의한 것이다. 토양에서 산화철의 용해는 1) 물의 Fe농도 증가, 2) 이온교환에 의한 양이온 용출, 3) 인산과 규산의 용해도 증가, 4) 새로운 광물의 생성을 유도한다. 환원환경에서 산화철의 용해는 미생물의 metabolism에 기인하는 것으로 알려져 있다. 담수기간의 경과에 따른 토양색의 yellowish red에서 grey로 변환은 산화철의 용해와 sulfide의 생성에 의한 것으로 판단된다. 오랜 기

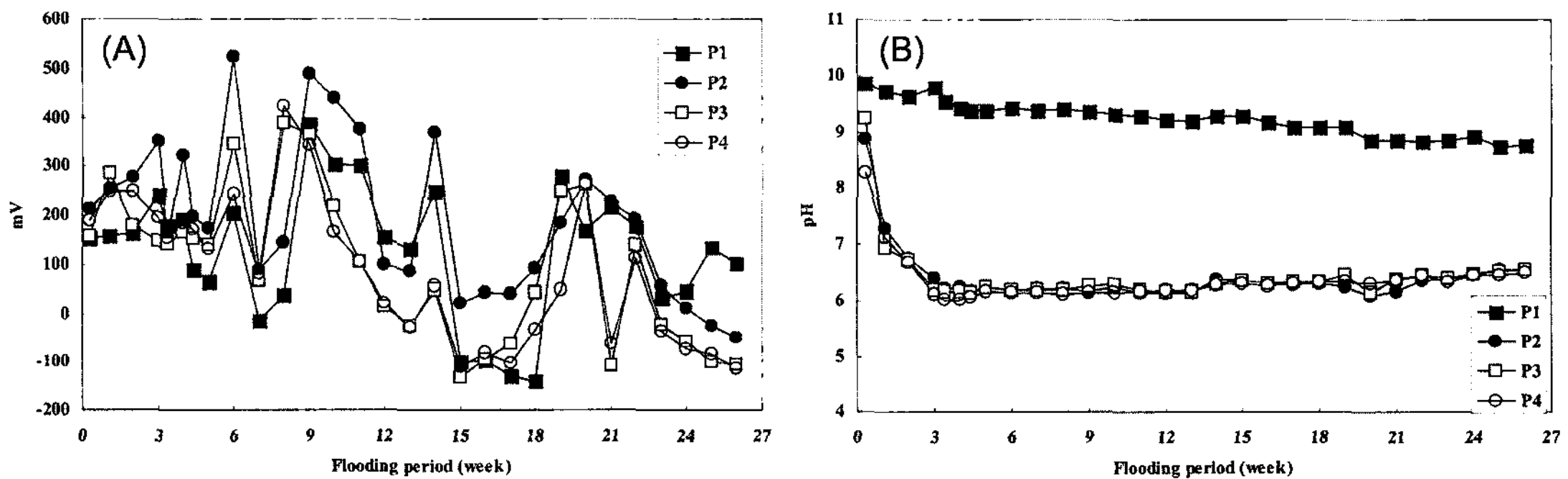


Fig. 5. Redox potential (A) and pH (B) of the surface water (P1) and the pore waters (P2, 3, 4) during the flooding.

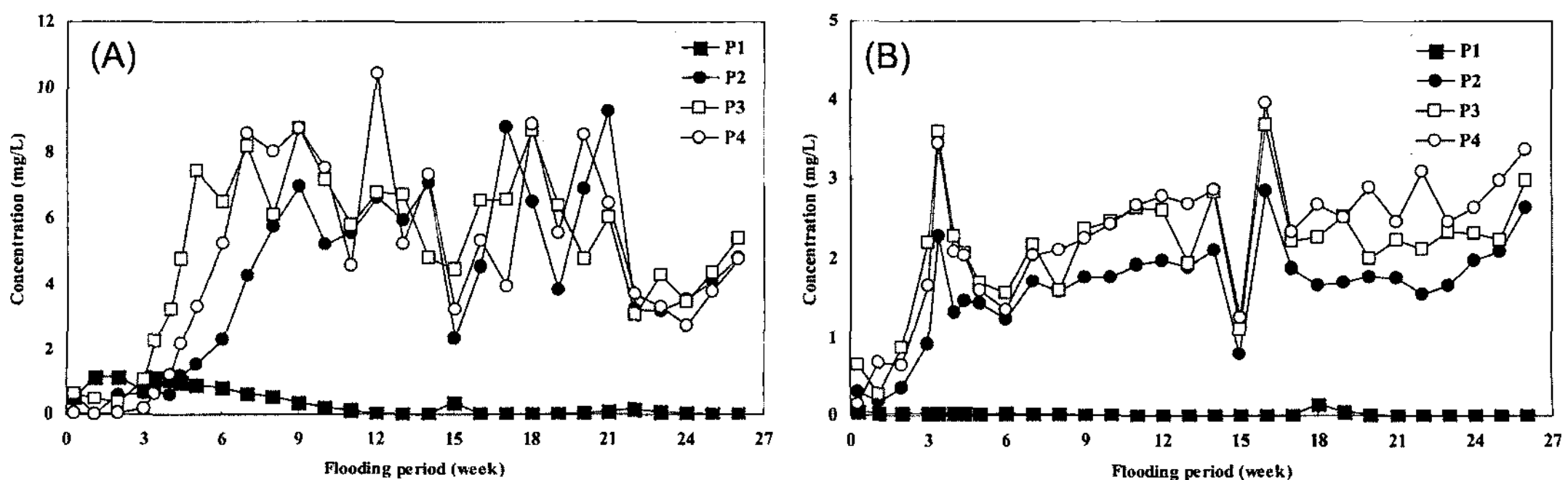


Fig. 6. Fe (A) and Mn (B) concentrations of the surface water (P1) and the pore waters (P2, 3, 4) during the flooding.

간동안 토양이 담수되면 hydrotroilite($\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$)와 hydrated magnetite($\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)가 생성된다. 이러한 광물들은 속성작용에 의하여 magnetite(Fe_3O_4), pyrite (FeS_2), greenrust, siderite(FeCO_3), vivianite [$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$]로 전환되는 것으로 알려져 있다.

담수에 의한 토양 공극수 및 상등수의 Mn 농도변화를 Fig. 6B에 도시하였다. 상등수의 Mn농도는 지속적으로 감소하여 10주 이후에는 0.01 mg l^{-1} 이하를 유지하였다. 토양 공극수의 Mn농도는 담수기간이 경과함에 따라 증가하는 경향을 보인다. 또한 하층의 토양 공극수(P3, P4)가 상층의 토양 공극수(P2)에 비하여 높게 나타났다. 상등수의 Mn농도가 18주에 급격히 증가한 후 21주에 0.01 mg l^{-1} 이하로 감소하였다. 상등수의 낮은 Mn농도는 microcosm 내벽과 산화층의 산화망간의 침전에 의한 것으로 유추되며 공극수의 상대적으로 높은 Mn농도와 담수기간의 지속적인 증가는 담수된 토양의 산화환원전위의 감소에 기인한 것으로 판단된다. 담수된 토양공극수에서 망간의 농도는 Mn^{4+} 의 Mn^{2+} 로 환원, manganese carbonate의 침전, 상등수와 토양층의 경계면에서 Mn^{2+} 의 산화에 의하여 조절된다(Reddy *et al.*, 1995). 환원토양의 공극수에 존재

하는 Mn은 Mn^{2+} , MnHCO_3^+ , organic complex 형태로 존재한다. 토양공극수의 Mn농도는 환원에 의한 용출, 토양입자에 의한 흡착, 새로운 광물의 침전반응의 평형에 의하여 결정된다.

Sulfate(SO_4^{2-})와 sulfide의 농도변화를 Fig. 7에 도시하였다. 상등수의 SO_4^{2-} 농도는 담수 기간 약간의 변동을 보이면서 약 3 mg l^{-1} 정도를 유지하였다. 반면 토양 공극수의 SO_4^{2-} 농도는 담수 후 10주까지 서서히 증가하다가 이후에는 급격히 감소하여 14주 후에는 0.1 mg l^{-1} 이하로 유지되었다. 담수초기(10주)에 나타난 완만한 SO_4^{2-} 의 증가는 토양입자에 흡착되어 있던 SO_4^{2-} 의 용출에 의한 것으로 판단된다. 담수 10주 이후의 SO_4^{2-} 농도의 급격한 감소는 담수기간의 경과함에 따라 토양공극수의 화학적 특성이 sulfate reduction 상태까지 도달하였음을 의미한다. H_2S 는 철과 반응하여 black hydrotroilite($\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$)를 생성하고 hydrotroilite는 속성작용에 의하여 makinawite와 pyrite(FeS_2)로 전환된다. 철황화광물의 생성은 토양공극수의 Fe의 농도를 감소시키는 요인이 된다.

상등수와 토양 공극수의 NO_3^- 와 NH_4^+ 의 농도변화를 Fig. 8에 도시하였다. 상등수의 NO_3^- 농도는 담수기

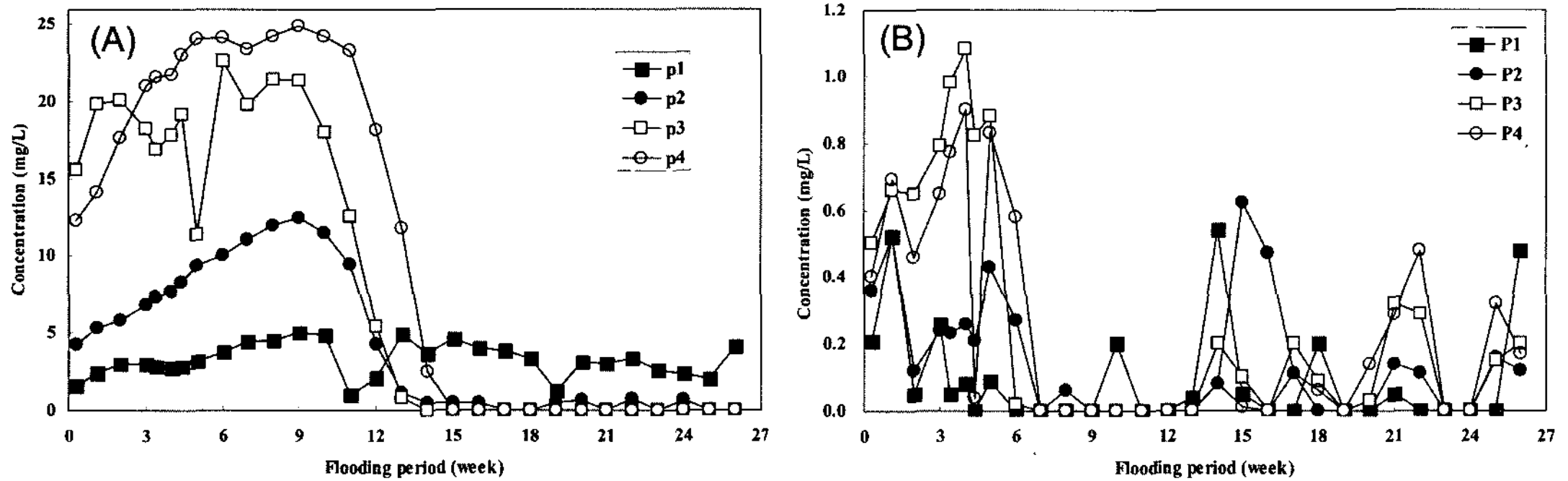


Fig. 7. SO_4^{2-} (A) and sulfide (B) concentrations of the surface water (P1) and the pore waters (P2, 3, 4) during the flooding.

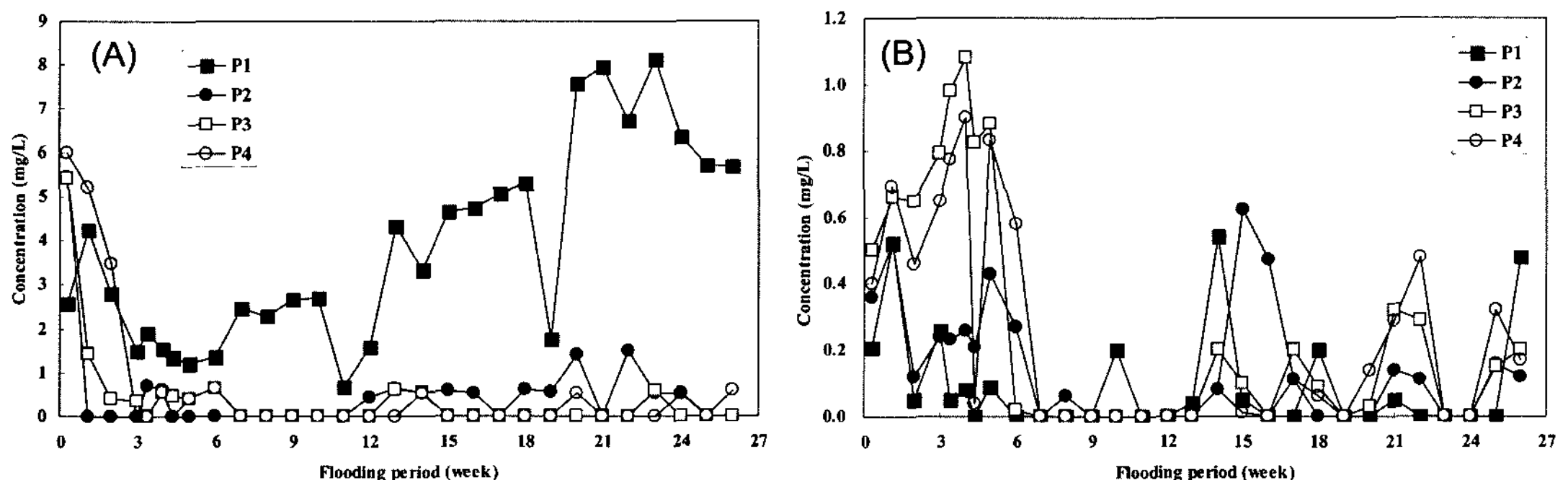


Fig. 8. NO_3^- (A) and NH_4^+ (B) concentrations of the surface water (P1) and the pore waters (P2, 3, 4) during the flooding.

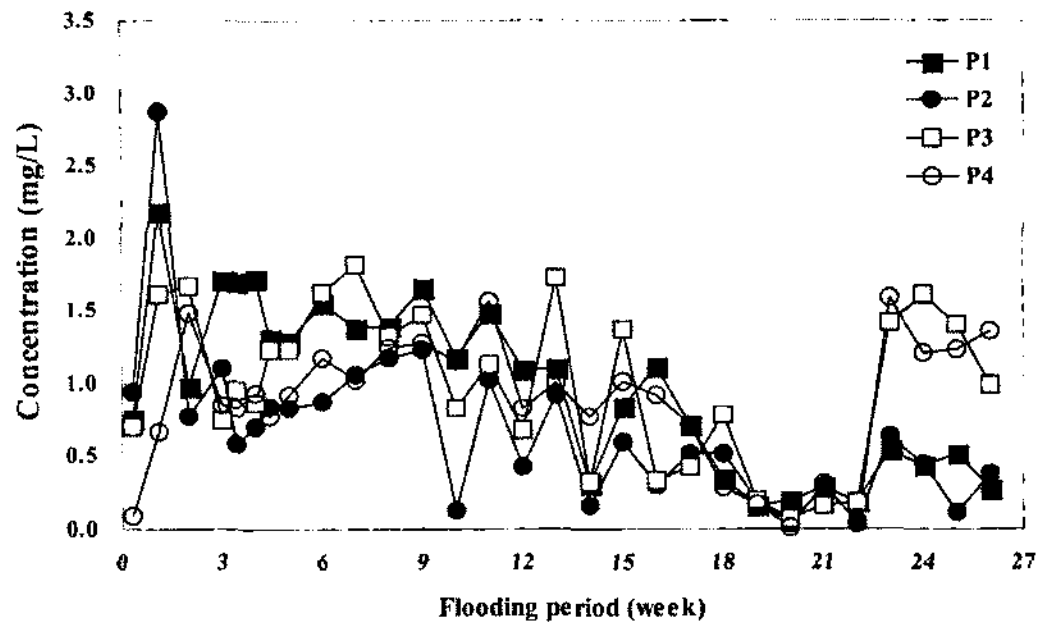


Fig. 9. PO₄³⁻ concentration of the surface water (P1) and the pore waters (P2, 3, 4) during the flooding.

간 지속적으로 증가하였다. 토양 공극수의 NO₃⁻농도는 담수 3주 이후에 급격히 감소하여 1 mg l⁻¹ 이하를 유지하였다. 상등수와 토양공극수의 NH₄⁺농도는 담수초기(5주)가 상대적으로 높았으며 담수 후 6-13주에서 가장 낮은 값을 나타내었다. 담수초기의 상등수와 공극수의 높은 NH₄⁺농도는 요소의 hydrolysis에 의한 것으로 판단된다. 담수 14주 이후의 NH₄⁺의 증가는 담수에 의하여 NO₃⁻이 환원될 수 있는 환경이 조성되었음을 의미한다.

상등수와 상부 토양공극수(P2)의 PO₄³⁻농도는 지속적으로 감소하여 담수 20주 이후에는 0.5 mg l⁻¹ 이하를 유지하였다(Fig. 9). 반면 하부 토양공극수(P3, P4)는 담수 22주부터 1-1.5 mg l⁻¹ 수준의 PO₄³⁻를 담수기간에 유지하였다. P는 토양에서 수용성 혹은 낮은 용해도를 가지는 광물 혹은 흡착형태로 존재한다. 낮은 용해도를 가지는 형태는 1) Al-, Fe-phosphate, 2) 산화철과 산화망간에 흡착, 3) Ca-phosphate, 4) organic phosphate이다. 산성토양에서는 Fe-oxide의 흡착 및 Fe-phosphate가 우세한 P형태이다. 반면 중성 혹은 알칼리 토양에서는 Ca-phosphate가 우세한 P형태이다. Fe-, Al-phosphate는 pH가 상승하면 탈착 혹은 용해된다. 반면 Ca-phosphate는 pH의 감소에 의하여 용해된다. 토양의 P존재형태별 함량분석결과에 의하면 95%이상의 토양 P는 Fe-oxide 혹은 Mn-oxide 표면에 흡착되어 있는 형태로 밝혀졌다. 따라서 토양공극수의 P농도 증가는 단순한 pH변화에 의한 Fe-oxide와 Mn-oxide의 표면으로부터 P의 탈착이 아니라 산화환원전위의 변화에 의한 Fe-oxide와 Mn-oxide의 환원성 용해에 의한 것으로 판단된다. 상등수의 P농도 감소는 담수기간에 생성된 microcosm 내벽의 산화철과 산화망간 침전물에 의한 흡착에 기인하는 것으로 판단된다. 또한 토양공극수에서 증가된 P는 상등수로의 확

산이 토양표면에 형성된 산화층피막에 의하여 차단되는 것으로 판단된다.

본 microcosm 연구에서 토양에서 생성된 성분이 확인되지 않은 가스의 분출에 의하여 생성된 가스배출구에 의하여 상등수와 토양 공극수의 혼합이 많이 이루어져 산화환원반응 기작 및 순서를 명확히 밝히는데 어려움이 있었다. 토양 공극수의 Fe, Mn, SO₄²⁻, NO₃⁻ 농도변화 시점(Fig. 6A, 6B, 7A, 8A)을 기준으로 산화환원반응의 순서와 시기를 추정하였다. NO₃⁻의 농도는 담수 1주 후부터 감소하였다. Mn의 경우 담수 2주에 증가하였으며, Fe의 경우 P4는 담수 3주에 P3과 P2는 담수 4주에 증가하였다. SO₄²⁻의 농도는 P4와 P3은 담수 6주에, P2는 담수 9주에 감소하였다. 본 microcosm 연구에서 토양의 담수에 의한 환원반응은 NO₃⁻, 산화망간, 산화철, SO₄²⁻ 순으로 진행되었으며 하부 토양이 상부 토양에 비해 환원환경이 빠르게 진행되었다. 이는 Pasricha and Ponnampereuma(1976)의 연구결과와 동일한 결과를 보여주었다.

4. 결 론

본 연구에서 미생물과 gas 분석에 대한 연구가 수행되지 않았지만 물과 토양분석 결과를 바탕으로 다음과 같은 결과를 도출하였다.

- (1) 담수에 의하여 토양은 환원환경이 조성되었으며 pH는 알카리에서 약산성으로 변화하였다.
- (2) 담수에 의하여 환원은 NO₃⁻, 산화망간, 산화철, SO₄²⁻의 환원 순으로 진행되었다.
- (3) 토양의 담수에 의하여 지표수 부영양화 물질로 알려진 NO₃⁻ 농도는 감소하였으나 P 농도는 산화철의 환원용해에 의하여 증가하였다.
- (4) 담수에 의한 환원환경조성으로 토양으로부터 철과 망간이 용해되어 상등수로 용출되어 토양표면에서 철과 망간은 산화되면서 산화층이 형성되었다.
- (5) 토양표면에 형성된 산화층에 함유된 산화철, 산화망간, calcite는 토양공극수로부터 P의 상등수로 유입을 방해하였다.
- (6) 담수기간 토양에서 생성된 가스가 상등수로 배출되는 과정에 생성된 가스배출구가 상등수와 토양공극수의 용존 영양염류와 이온들의 교환통로로 작용하였다.

사 사

본 연구는 한국지질자원연구원 기관고유사업인 '지

질재해피해평가 및 대응 기술 실용화사업'의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

- Angelo, E.M.D. and Reddy, K.R. (1993) Ammonium oxidation and nitrate reduction in sediments of hyper-eutrophic lake. *Soil Sci. Soc. Am.*, v. 57, p. 1156-1163.
- Boers, P.C.M., van Raaphorst, W. and van der Molen, D.T. (1998) Phosphorus retention in sediments. *Wat. Sci. Tech.*, v. 37, p. 31-39.
- Choi, J.Y. and Shin, E.S. (1998) Management of nonpoint source of agricultural area. Korea Environmental Institute, Seoul, Korea, p. 145.
- Heathwaite, A.L. (1994) Chemical fractionation of lake sediments to determine the effects of land-use change on nutrient loading. *J. of Hydrology*, v. 159, p. 395-421.
- Jackson, M.L. (1956) Soil chemical analysis-advanced course. Pub. by the author, Dept. of Soils, Univer. of Wisconsin, Madison, WI, USA.
- Kim, J.G., Kim, T.H., Lee, J.S., Ko, K.S., Chon, C.M. and Cheong Y.W. (2006) Characteristics and phosphorus accumulation of surface soil in relation with geology and land use. *Soil Sci. and Plant Nutri.*, v. 52, p. 314-321.
- Lowrance, R. (1992) Nitrogen outputs from a field-size agricultural watershed. *J. of Environ. Qual.*, v. 21, p. 602-607.
- Magdoff, F., Lanyon, L. and Kiebardt, B. (1997) Nutrient cycling, transformation, and flows: implications for a more sustainable agriculture. *Adv. Agron.*, v. 60, p. 1-73.
- Meng, O.H., Fu, B.J. and Yang L.Z. (2001) Effects of land use on soil erosion and nutrient loss in the three reservoir area, China. *Soil Use and Land Management*, v. 17, p. 288-291.
- National Institute of Agricultural Science and Technology(NIAST) and Rural Development Administration (RDA) (2000) Taxonomical classification of Korean soils, p. 809.
- Parry, R. (1998) Agricultural phosphorus and water quality: A U.S. Environmental Protection Agency properties. *J. of Environ. Qual.*, v. 27, p. 258-261.
- Pasricha, N.S. and Ponnampereuma, F.N. (1976) Influence of salt and alkali on ionic equilibria in submerged soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v. 40, p. 374-376.
- Reddy, K.R., Diaz, O.A., Scinto, L.J., and Agami, M. (1995) Phosphorus dynamics in selected wetlands and streams of the lake Okeechobee Basin. *Ecological Engineering*, v. 5, p. 183-207.
- Tanji, K.K., Gao, S., Scardaci, S.C. and Chow, A.T. (2003) Characterization redox status of paddy soils with incorporated rice straw. *Geoderma*, v. 114, p. 333-353.
- Yu, K., Patrick, W.H., and Patrick, H. (2003) Redox range with minimum nitrous oxide and methane production in a rice soil under different pH. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v. 67, p. 1952-1958.

2008년 4월 26일 원고접수, 2008년 6월 19일 게재승인.