# Devarda's alloy 첨가가 축산분뇨 액비의 총 질소 및 무기태 질소 정량에 미치는 영향

임태준\*  $\cdot$  김기인 $^1$  · 박진면  $\cdot$  이성은  $\cdot$  노재승  $\cdot$  홍순달 $^2$ 

국립원예특작과학원 원예특작환경과, <sup>1</sup>미네소타대학교 토양, 물 및 대기학과, <sup>2</sup>충북대학교 환경생명화학과

## Effects of Devarda's Alloy Addition on Determination of Total Nitrogen and Inorganic Nitrogen in Liquid Livestock Manure

Tae-Jun Lim\*, Ki-In Kim<sup>1</sup>, Jin-Myeon Park, Seong-Eun Lee, Jae-Seung Noh, and Soon-Dal Hong<sup>2</sup>

Horticultural & Herbal Crop Environment Division, National Institute of Horticultural & Herbal Science, RDA, Suwon 441-440, Korea

<sup>1</sup>Department of Soil, Water, and Climate, University of Minnesota, St. Paul, MN 55108, the United States <sup>2</sup>Department of Agricultural Chemistry, Chung-buk National University, Cheongju 361-763, Korea

Liquid livestock manure (LLM) has been used as a nitrogen fertilizer source for horticulture plants. LLM contains organic nitrogen (N), ammonium, nitrate, and nitrite. The amount of nitrate and nitrite in LLM are usually small compared to the amount of ammonium in it and so they can be negligible if total nitrogen (N) concentration in LLM is higher than 1,000 mg L<sup>-1</sup>. However, if total N concentration in LLM is less than 1,000 mg L<sup>-1</sup>, the amount of nitrate and nitrite may affect total N concentration in LLM. Currently, Kjeldahl digestion method is mainly used for ammonium-N in LLM. Therefore, it is ineffective to analyze nitrate-N and nitrite-N. The objective of this study was to evaluate whether the total N concentrations are affected by the amount of nitrate-N and nitrite-N with diverse LLMs by Kjeldahl method (with and without Devarda's alloy after Conc. sulfuric acid digestion). Five liquid livestock manure samples were collected at swine farms in Ansung and Icheon. All LLM samples were stored at 25°C, subsampled at every 15<sup>th</sup> day for 90 days, and analyzed for total N, ammonium-N, and nitrate-N. At the 90<sup>th</sup> day, LLM samples were analyzed with and without Devarda's alloy after Conc. sulfuric acid digestion. Potassium nitrate, ammonium nitrate, and ammonium chloride were used to determine the N recovery percentages. Total N concentration ranged from 560 to 4,230 mg L<sup>-1</sup>. Nitrate-Ns were found in all LLM samples, ranged from 21 to 164 mg L<sup>-1</sup>. N recovery percentages with potassium nitrate were 0 % without Devarda's alloy and 100% with Devarda's alloy because adding Devarda's alloy facilitated nitrate-N into ammonium-N conversion. Total Ns were significantly different between two methods, with and without Devarda's alloy. Total N concentrations were 210 mg L<sup>-1</sup> at LLM 4 and 370 mg L<sup>-1</sup> at LLM 5 without Devarda's alloy and 290 mg L<sup>-1</sup> at LLM 4 and 490 mg L<sup>-1</sup> at LLM 5 with Devarda's alloy. These results suggest that if total N of LLM is less 1,000 mg L<sup>-1</sup>, additional procedure such as adding Devarda's alloy can be used to estimate the total N and inorganic N better.

**Key words:** Liquid livestock manure, Total nitrogen, Devarda's alloy

#### 서 언

원예작물에 대한 가축분뇨 액비의 살포는 액비 중의 총 질소의 함량을 기준으로 하여 작물별 표준시비량에 해당하

접수: 2012. 1. 2 수리: 2012. 2. 20 \*연락저자 : Phone: +82312906263

E-mail: taejun06@korea.kr

는 양을 시용한다 (Lee et al., 2006; Lim et al., 2008; Park et al., 2011). 액비 중 질소의 형태는 유기태질소와 무기태 질소가 있고 무기태질소는 다시 암모늄태질소와 질산태질 소로 나눌 수 있으며 암모늄태질소가 주를 이루는 것으로 알려져 있다 (Daudén et al., 2004; Daudén and Quilez, 2004; Moral et al., 2008). 액비의 총 질소분석은 킬달 증 류방법을 통하여 질소를 분석하고 있지만 이 방법은 질산 및 아질산 형태의 질소를 분석하지 못하는 것으로 알려져 있다 (Bremner, 1996). 이러한 질산 및 아질산 형태의 질소는 액비 중에 소량으로 존재하고 있기 때문에 액비 중의 총질소가 높은 경우에는 영향을 미치지 않을 수 있다. 하지만 총 질소의 함량이  $1,000~\text{mg}~\text{L}^{-1}$  보다 낮은 저농도 액비인 경우에는 소량이지만 액비 중에 존재하고 있는 질산 및 아질산 형태의 질소량에 따라서 총 질소 함량이 달라질 수 있으며 작물에의 살포량에 대한 차이가 발생할 수도 있다.

따라서 본 시험은 다양한 질소함량을 보이는 축산분뇨 액비를 대상으로 하여 각각에 대한 총 질소, 암모니아태 및 질산태 질소의 검정을 통하여 질산태 형태의 질소가 액비의 총 질소 함량에 영향을 미칠 수 있는지에 대하여 평가하고 자 하였다.

#### 재료 및 방법

축산분뇨 액비는 경기도 안성 및 이천 지역에서 돼지를 사육하고 있는 5농가에서 시료를 채취하였다. 돈분 액비의 전 질소 분석은 가축분뇨 퇴·액비 이용기술 매뉴얼의 액비성분 분석 (RDA, 2010)에 준하여 분석하였다. 액비 중의 암모니아태 질소는 액비 5 mL에 산화마그네슘을 가하여 킬달

증류방법으로 측정하였으며, 질산태 질소는 암모니아태 질소의 정량 후 devarda's alloy를 가하여 분석하였다. 액비는 시료 채취 후 25℃ 상온에 보관하였으며 15일 간격으로 7회에 걸쳐서 T-N, NH4-N, NO3-N에 대하여 킬달 분석기기 (Bǘchi K-314)를 이용하여 정량하였다. 또한 액비의 총 질소 분석에서 시료 채취 후 90일에 진한 (Conc.) 황산을 넣고 가열하여 시료를 분해한 후 정량하는 방법과 시료를 분해한 후에 devarda's alloy를 추가하고 측정하는 방법을 비교하였다. 총 질소의 회수율 시험은 질산칼륨, 질산암모늄, 염화암모늄을 이용하여 액비 분석과 동일한 과정으로 황산을 넣고 정량하는 방법과 황산에 devarda's alloy를 가하고 정량하는 방법을 비교 분석하였다.

#### 결과 및 고찰

경기도 안성 및 이천 지역에서 채취한 축산분뇨 액비를 가지고 총 질소, 암모니아 및 질산태 질소를 분석한 결과는 Fig. 1과 같다. 액비의 총 질소 함량은 시료 채취 후 1일차 분석에서 돈분 액비 1이 가장 높은 값인 4,230 mg  $L^{-1}$ 를, 돈 분 액비 4에서 가장 낮은  $560 \text{ mg } L^{-1}$ 를 보이는 등 축산농가에 따라서 큰 편차를 나타내었다. 액비의 시료채취 후 일수

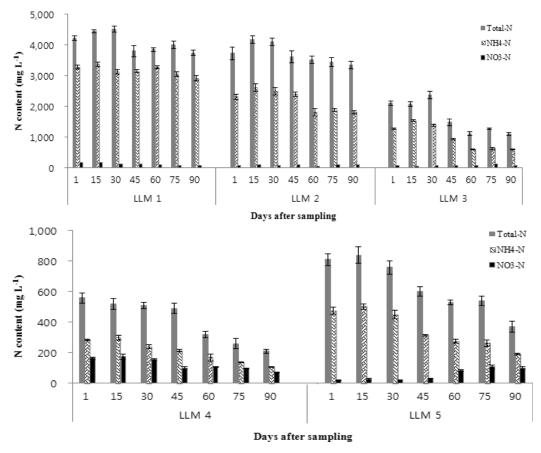


Fig. 1. The change of total N, NH<sub>4</sub>-N, and NO<sub>3</sub>-N concentration with 5 liquid livestock manure samples (LLMs) by Kjeldahl method at different sampling dates.

Table 1. The effects of Devarda's alloy addition after H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> digestion on recovery concentration of various nitrogen sources.

		Recovery concentration			
N source	Concentration	Use of Devarda's alloy			
	-	Without	With		
	mg L <sup>-1</sup>				
KNO <sub>3</sub>	1,000	0	$1,004~\pm~~7$		
$NH_4NO_3$	1,000	$465~\pm~16$	$994 \pm 3$		
NH <sub>4</sub> Cl	1,000	$1,002~\pm~~8$	$987~\pm~12$		

Table 2. The effects of Devarda's alloy addition after H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> digestion on total N concentration of 5 different liquid livestock manure samples.

	Total N concentration				
Treatment	Use of Devarda's alloy after		LSD <sup>‡</sup>		
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> digestion				
	Without	With			
	mg L <sup>-1</sup>				
$LLM^{\dagger}$ 1	3,750	3,790	140		
LLM 2	3,350	3,380	90		
LLM 3	1,110	1,150	60		
LLM 4	210	290	50		
LLM 5	370	490	70		

<sup>†</sup>LLM: liquid livestock manure.

<sup>‡</sup>LSD: Least significant difference by T-test.

가 경과하면서 총 질소 함량은 감소하는 경향을 보였으며 질소 함량이 높은 액비보다 낮은 액비에서 감소하는 경향이 뚜렷하였다. 암모니아태 질소는 1일차 분석에서 시료에 따라서 차이는 있지만 총 질소함량의  $51\sim77\%$  의 범위를 보여액비 중 질소의 대부분이 암모니아태 질소의 형태로 이루어진 것을 알 수 있었다. 총 질소와 마찬가지로 암모니아태질소가 낮은 액비에서 감소하는 경향이 뚜렷하였다. 질산태질소가 낮은 액비에서 감소하는 경향이 뚜렷하였다. 질산태질소는 1일차 분석에서 돈분액비 2가  $67~{\rm mg~L}^{-1}$ 으로 총 질소함량의 2.1%부터 돈분액비 40에서는  $164~{\rm mg~L}^{-1}$ 으로 총 질소량의 29%를 보이는 등 다양한 범위를 나타내었으며, 액비 중의 질산태질소는 시일의 경과에 따라서 특정한 경향을 보이지 않았으나 총 질소 함량과는 상관없이 모든 액비에서일정 부분 분석되었다.

액비 중에 존재하는 질산태 질소가 총 질소로 검출되는 지를 알아보고자 질산칼륨, 질산암모늄, 염화암모늄을 이용하여 액비 분석과 동일한 과정으로 황산을 넣고 정량한 결과는 Table 1과 같다. 염화암모늄은 100% 회수되었으나 질산칼륨은 0의 값을 보여 질산태 질소는 분석되지 않음을 알수 있다. 이러한 점을 고려하여 질산태 질소의 분석을 위해

황산에 devarda's alloy를 가하고 정량하는 방법으로 검정 한 결과 질산칼륨에서도 100%의 회수율을 나타내었다. 이 는 devarda's alloy가 질산태 질소를 암모니아태로 환원시 켜 분석이 이루어 진 것으로 판단되었다. 이러한 결과로부 터 액비의 시료 채취 후 90일에 황산분해와 황산에 devarda's alloy를 가하고 총 질소를 정량하는 방법에 대하여 비교 분 석하였으며 그 결과는 Table 2와 같다. 황산분해와 비교하 여 황산에 devarda's alloy를 가하고 분석한 액비의 총 질소 함량이 모든 액비 시료에서 증가하는 경향을 보였으며, 특 히 액비의 질소 함량이 1,000 mg L<sup>-1</sup> 보다 낮은 저농도 액 비인 돈분 액비 4와 5의 시료에서 유의성 있는 차이를 나타 내었다. 이는 Fig. 1에서 액비의 시료 채취 후 90일에서의 질산태질소 분석에서 돈분 액비 1, 2, 3은 각각 총 질소의 2.2%, 2.7%, 4.8%를 차지하였으나, 돈분 액비 4와 5의 시료 는 각각 총 질소의 33%와 27%를 차지하였기 때문에 유의성 있게 증가한 것으로 판단된다. 그러므로 저농도 액비인 경 우에는 액비 중 질산 형태로 존재하는 양에 따라서 총 질소 함량이 달라질 수 있기 때문에 액비의 황산 분해 후에 devarda's alloy를 가하여 액비의 총 질소량을 분석해야 될 것으로 판단된다.

### 요 약

가축분뇨 액비 중의 총 질소함량이 많고 적음에 관계없이 일정부분 질산태 질소의 형태로 존재하며 특히 질소의 농도가 낮은 저농도 액비의 경우 질산태 질소의 농도에 따라 총 질소 함량이 달라질 수 있다. 이를 개선하기 위한 방법으로 가축분뇨 액비 총 질소의 분석 시 액비의 황산 분해후에 devarda's alloy를 첨가하면 액비에 포함되어있는 질산태 질소까지 정량할 수 있기 때문에 총 질소 정량을 효과적으로 할 수 있는 장점이 있다.

#### 인용문헌

Bremner, J.M. 1996. Nitrogen-total. p 1085-1121. *In* D.L. Sparks (ed.) Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods. ASA and SSSA, Madison, WI.

Daudén, A., D. Quilez, and M.V. Vera. 2004. Pig slurry application and irrigation effects on nitrate leaching in mediterranean soil lysimeters. J. Environ. Qual. 33:2290-2295.

Daudén, A. and D. Quilez. 2004. Pig slurry versus mineral fertilization on corn yield and nitrate leaching in a Mediterranean irrigated environment. Europ. J. Agronomy. 21:7-19.

Lee, J.T., I.J. Ha, H.D. Kim, J.S. Moon, W.I. Kim, and W.D. Song. 2006. Effect of liguid pig manure on growth, nutrient uptake of onion, and chemical properties in soil. Kor. J.

- Hort. Sci. Technol. 24:148-156.
- Lim, T.J., S.D. Hong, S.H. Kim, and J.M. Park. 2008. Evaluation of yield and quality from red pepper for application rates of pig slurry composting bio-filtration. Kor. J. Environ. Agr. 27:171-177.
- Moral, R., M.D. Perez-Murcia, A. Perez-Espinosa, J. Moreno- Caselles, C. Paredes, and B. Rufete. 2008. Salinity, organic content, micronutrients and heavy metals
- in pig slurries from South-eastern Spain. Waste Manage. 28:367-371.
- Park, J.M., T.J. Lim, S.E, Lee, and I.B. Lee. 2011. Effect of pig slurry fertigation on soil chemical properties and growth and development of cucumber (*Cucumis sativas* L.). Korean J. Soil Sci. Fert. 44:194-199.
- RDA. 2010. The manual of use technology with livestock compost and liquid fertilizer. Suwon, Korea (In Korean).