

# 山林土壤內 窒素의 養料化와 窒酸化에 關한 研究<sup>1</sup> : ion 交換樹脂의 處理 方法에 따른 窒素의 吸收率 變化

李天龍<sup>2</sup> · David D. Myrold<sup>3</sup>

## N Mineralization and Nitrification in Forest Soils<sup>1</sup>:

### Effect of Chemical Treatment on N Adsorption by Ion Exchange Resin

Chun Yong Lee<sup>2</sup> and David D. Myrold<sup>3</sup>

#### 要 約

山林土壤內 N 養料化와 窒酸化를 究明하기 위하여 最近 많이 사용하고 있는 ion 交換樹脂 (Ion Exchange Resin : IER)의 方法을 究明하고 實驗室과 土壤에 묻었던 IER의 再使用 여부를 判斷하기 위하여 吸收率을 分析하였다. IER 20g을 나이론 스타킹에 넣고 무처리구, 2M NaCl에 진탕한 후 물에 씻은 處理區(2M NaCl區), 4M NaCl에 진탕한 處理區로서 N 吸收率을 分析한 結果 2M NaCl區의 IER은 NH<sub>4</sub> 및 NO<sub>3</sub>를 各各 70, 60% 吸收하여 가장 높은 結果를 보였고 4M NaCl區는 40%정도의 吸收率을 나타냈다. 無處理 IER은 NO<sub>3</sub> 흡수율에서 2M NaCl區와 비슷하였으나 NH<sub>4</sub>는 낮은 N 농도에서 과대치를 나타냈다. 再使用한 IER의 흡수율은 60-80%로서 일정한 흡수율을 나타내지 않았지만 前處理로서, 吸收率을 究明하여 N 농도별로 各各의 吸收率을 적용하면 재사용이 가능할 것으로 判斷된다.

#### ABSTRACT

Soil N mineralization and nitrification can be measured conveniently using mixed bed (cation and anion) exchange resin bags. However, appropriate use of these resin bags requires pretreatment to avoid colorimetric interference and standardize N ion adsorption. Three pretreatments were evaluated : control (untreated), 2 M NaCl with a distilled water rinse, and 4 M NaCl.

The 4 M NaCl treatment was effective at removing background levels of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, but adsorbed low amounts (about 40%) of inorganic N from standard solutions. Untreated resin bags adsorbed a constant, higher amount of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (60%), but did not remove background levels of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. The 2 M NaCl treatment followed by a distilled water rinse performed best ; it removed background NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and adsorbed a constant amount of both NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (70%) and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (60%). Because the ion exchange resin is fairly expensive, we also tested if the resin bags could be reused.

Resin bags were either loaded with NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> in the laboratory or incubated in soil in the field, desorbed with the 2 M NaCl treatment, and then loaded with standard NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> solutions. Lab loaded resin bags adsorbed about 60% of inorganic N when loaded with 2.5 or 5.0 mg N l<sup>-1</sup> and 70% when loaded at 10 or 20mg N l<sup>-1</sup>, whereas reused field incubated bags showed the opposite adsorption efficiency. These results demonstrate that resin bags can give reproducible results, but care must be taken to evaluate the effect of pretreatment and potential for reuse.

*Key words* ; Ion exchange resin, N adsorption, N cycle, mineralization, nitrification.

<sup>1</sup> 接受 1990年 5月 4日 Received on May 4, 1990.

<sup>2</sup> 林業研究院 Forestry Research Institute, Seoul, Korea.

<sup>3</sup> Dept. of Soil Sci. Oregon State University, Corvallis Oregon, USA.

## 緒 論

林木生長에 가장 중요한 무기 영양소인 질소는 大氣中에 78%가 있으나 高等植物에 의하여 직접 利用되지 못하고 土壤微生物의 窒素固定, 降雨, 放電 等에 의하여  $\text{NH}_4^-$ 와  $\text{NO}_3^-$  ion의 형태로 바뀐 다음 利用된다. 특히 土壤微生物은 공중 질소를 固定하여  $\text{NH}_4^-$ 를 만들고 다시  $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$ 로 되는 과정에 중요한 역할을 한다. 이러한 질소의 순환과정에서 질소의 양료화 즉  $\text{NH}_4^-$ 나  $\text{NO}_3^-$ 로 되는 것을 究明하기 위하여 지금까지도 토양을 채취하여 항온기에 일정기간 두고 변화한 N을 分析하는 incubation 法이 가장 널리 사용되고 있으며 (Hart와 Firestone, 1989) N 동위원소 ( $^{15}\text{N}$ )를 이용하여 施肥한 肥料의 林木內 吸收量을 測定하기도 한다. (Binkley 등, 1985; Nason과 Myrold, 1989) 野外實驗으로는 비닐백 속에 土壤 試料를 넣고 現地에 일정기간 묻어 정기적으로 토양을 분석하는 方法(Eno, 1960; Gorden 등, 1987)과 PVC 파이프를 地表下 15-60cm內에 設置하여 처음의 토양과 수 개월 후 PVC 內의 토양을 비교하는 方法(Smethurst와 Nambiar, 1989), 이온 교환 수지(Ion Exchange Resin, IER) bag을 땅에 묻어 그 bag이 吸收한 N ion을 분석하는 方法 등이 있다. (Binkley와 Matson, 1983; Binkley, 1984) IER bag은 원래  $\text{NO}_3^-$ 의 용탈량을 알기 위하여 사용하였으나 (Schnabel, 1983), 점차 산림토양의 N 養料化와 窒酸化 測定에 利用되고 있다. 그리고 이때부터 現地에 IER bag을 설치하여 토양내 N 순환과정을 밝히는 연구가 활발하였다. (Hart와 Binkley, 1984) 최근에는 PVC 파이프와 IER bag을 같이 토양에 설치한다. (Di stefano와 Gholz, 1986)

IER bag은 양료의 吸收力이 비닐백 보다 높고 (Binkley 등, 1986), 토양환경을 덜 파괴하며 IER bag을 통하여 수분이 쉽게 이동하므로 N의 양료화율을 잘 알 수 있는 장점이 있다. (Di stefano와 Gholz, 1986) 그러나 IER에서 추출된 용액은 자동분석기에서 완전히 분석이 안되어 (Colorimetric interference) IER백이 흡수한 질소의 양을 정확히 측정하기 어려우므로 IER을 KCl, HCl, NaCl 용액 등으로 미리 세척하여 야외

에 설치하면 分析時 방해를 받지 않고 흡수율을 높여진다. (Hart와 Binkley 1984) Valentine (1986)은 NaCl로 세척한 것이 KCl보다 흡수율이 높았다고 하였고 Krause와 Ramlal(1986)은 증류수로 씻어야 한다고 하였다. NaCl 용액으로 처리한 때도 농도에 따라 흡수율이 다르며 樹脂特性에 의해 吸收率이 다르다.

본 실험의 목적은 IER의 흡수율 및 분석의 장애를 제거하는 가장 좋은 화학적 처리 방법과 高價인 IER의 再使用 여부를 究明하는데 있다.

이 실험을 위하여 미국의 Oregon State University에 Post-doctor로 1년간 체류할 수 있는 비용을 지원해 준 한국 과학 재단과 연구에 필요한 비용을 지원해 준 미국 과학 재단(NSF)에 깊은 감사를 드린다.

## 材料 및 方法

陽이온과 陰이온이 섞인 이온교환수지(Ion Exchange Resin; IER) Rexyn 300(Fisher Scientific, Table 1)을 나이론 스타킹에 20g씩 넣고 봉한후 다음과 같은 3가지 處理를 하였다. 無處理, 4M NaCl 100ml용액에 1개의 bag을 넣고 15분간 진탕한 것, 2M NaCl 100ml용액에 1개의 bag을 넣고 30분간 진탕후 bag을 손으로 찢다음 다시 증류수 100ml에 넣어 15분간 진탕한 것 등이다. 이들 bag은 꺼내어 40°C로 15시간 건조시킨 후 0, 5, 10, 20, 40ppm의 N 용액 ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) 100ml에 各各 1개씩 넣어 各 용액별로 3반복하여 1시간 동안 진탕하였다. 吸收된 N을 추출하기 위하여 各各의 bag을 2M KCl 100ml 용액에 넣어 1시간 동안 혼든다음 bag을 꺼내고 남은 용액을 채취하여 Autoanalyser로 분석하였다.

IER bag의 재사용여부를 알기 위하여 위 실험에서 사용했던 bag과 山林土壤에 3개월간 KCl로 N을 추출했던 bag을 2M NaCl 용액으로 30분씩 2번 씻고 손으로 찢 다음 다시 증류수 100ml에 넣

**Table 1.** Chemical and physical properties of mixed bed ion exchange resin. (Rexyn 300)

|                                     |          |
|-------------------------------------|----------|
| Mesh size(wet, US standard sieve)   | 16-50    |
| Water content                       | 58 %     |
| Total exchange capacity(dry basis)  | 2.16me/g |
| Total exchange capacity(wet volume) | 0.83me/g |

어 15분간 진탕하였다. N 흡수율은 위의 방법을 따라 處理, 分析하였다.

**結 果**

**1. N 吸收率**

IER bag이 흡수한 NH<sub>4</sub> 이온을 處理別로 보면 Table 2와 같이 4M NaCl 處理區의 吸收率は 標準 N 용액의 31-36%이고 2M NaCl 處理區는 약 70%로서 4M NaCl 處理區보다 2배이다. 이것은 NaCl의 농도가 높을수록 흡수율이 증가한 Valentine(1986)의 結果와 一致하지 않았는데 그 이유는 사용한 IER이 달라서 Na<sup>+</sup>이온의 치환이 너무 강하여 NH<sub>4</sub>이온의 흡수를 방해하였기 때문으로 생각된다. 2M NaCl 處理區의 吸收率は Binkley 등 (1986)의 實驗結果와 비슷하였다. 그러므로 IER이 흡수한 NH<sub>4</sub>량을 0.7로 나누면 총 흡수량이 된다. 無處理區는 5ppm이하의 낮은 N 농도에서는 과대한 흡수율을 나타내고 높은 농도로 갈수록 불규칙한 흡수율을 보였다.

NO<sub>3</sub> 이온의 경우 N용액의 농도에 관계없이 무처리구와 2M NaCl區가 60%, 4M NaCl區는 42-48%를 吸收하여 前者가 높았다. 無處理區와 2M NaCl區 間의 吸收率差는 거의 없었으나 IER

bag에는 음이온과 양이온교환 수지가 함께 들어 있으므로 NH<sub>4</sub>의 흡수율도 가장 높은 2M NaCl 區가 良好한 前處理 方法으로 나타났다. Hart와 Binkley(1984)는 IER을 분리하여 處理해야 분석의 장애가 없다고 하였는데 이 실험에서 사용한 혼합수지는 2M NaCl로 처리한 결과 일정한 흡수율을 보였다. 反復 間의 差는 없었다.

**2. Ion 交換 樹脂의 再使用**

實驗室에서 IER의 흡수율 究明에 사용했던 IER의 N 吸收率は Table 3과 같이 NH<sub>4</sub>와 NO<sub>3</sub> 모두 55%(5ppm 以下)-70%(10-20ppm용액)였는데 이것은 새로 사용한 IER의 흡수율과 비슷한 값이다. 또한 PVC와 함께 토양에 묻었던 IER의 흡수율은 표준용액의 N 농도가 높을수록 낮았는데 그 이유는 IER bag속에 들어 있는 N ion이 용출되었기 때문으로 생각된다. 대부분의 표준 N 농도에서는 반복간의 차가 아주 적었으나 질소가 없는 용액에 넣었다가 추출한 NO<sub>3</sub>는 微量이지만 흡수된 토양 양료의 영향으로 변이가 있었고 예상한 "c"값을 보이지 않았다.

저농도의 N과 고농도의 N 間의 흡수율 차를 교정하기 위하여 Fig.1과 같이 회귀식을 구한 결과 상관성이 아주 높았으므로 불규칙한 흡수율을 보

**Table 2.** Adsorbed NH<sub>4</sub>-N and NO<sub>3</sub>-N on IER bags following KCl extraction.

(unit : mgN/l)

| N concentration | 0               |                 | 2.5             |                 | 5.0             |                 | 10.0            |                 | 20.0            |                 |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|                 | NH <sub>4</sub> | NO <sub>3</sub> | NH <sub>4</sub> | NO <sub>3</sub> | NH <sub>4</sub> | NO <sub>3</sub> | NH <sub>4</sub> | NO <sub>3</sub> | NH <sub>4</sub> | NO <sub>3</sub> |
| Untreated       | 2.3             | 0               | 3.7             | 1.5             | 5.4             | 3.1             | 8.5             | 5.8             | 14.3            | 11.5            |
|                 |                 |                 | (148)*          | (60)            | (108)           | (62)            | (85)            | (58)            | (72)            | (56)            |
| 4M NaCl         | 0.2             | 0               | 0.9             | 1.2             | 1.6             | 1.9             | 3.1             | 4.2             | 6.4             | 8.5             |
|                 |                 |                 | (36)            | (48)            | (32)            | (38)            | (31)            | (42)            | (32)            | (43)            |
| 2M NaCl         | 0.3             | 0               | 1.7             | 1.5             | 3.5             | 3.1             | 7.0             | 6.2             | 13.8            | 12.3            |
| - Rinse         |                 |                 | (68)            | (60)            | (70)            | (62)            | (70)            | (62)            | (69)            | (62)            |

\* Percentage of standard N solution

**Table 3.** Adsorbed N ion on reused IER bags treated with 2N NaCl solution.

(unit : mgN/l)

| N concentration            | 0               |                 | 2.5             |                 | 5.0             |                 | 10.0            |                 | 20.0            |                 |
|----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|                            | NH <sub>4</sub> | NO <sub>3</sub> | NH <sub>4</sub> | NO <sub>3</sub> | NH <sub>4</sub> | NO <sub>3</sub> | NH <sub>4</sub> | NO <sub>3</sub> | NH <sub>4</sub> | NO <sub>3</sub> |
| Lab loaded resin bags      | 0.25            | 0               | 1.40            | 1.40            | 2.75            | 2.85            | 7.0             | 7.25            | 14.40           | 13.70           |
|                            |                 |                 | (56)*           | (56)            | (55)            | (57)            | (70)            | (73)            | (72)            | (69)            |
| Field incubated resin bags | 0.08            | 0.44            | 1.95            | 1.98            | 3.45            | 3.67            | 6.20            | 6.26            | 12.17           | 11.26           |
|                            | ±0.03           | ±0.14           | ±0.14           | ±0.08           | ±0.08           | ±0.16           | ±0.26           | ±0.36           | ±0.31           | ±0.32           |
|                            |                 |                 | (78)            | (80)            | (69)            | (73)            | (62)            | (63)            | (61)            | (56)            |

\* Percentage of standard N solution.

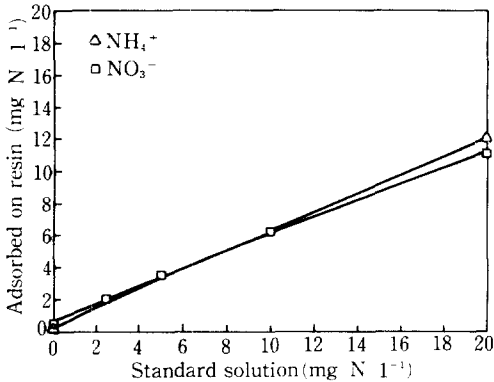


Fig. 1. Relation between standard N solution and resin adsorbed N.

$$\text{NH}_4^+; Y = 0.59X + 0.31 (r^2 = 0.999)$$

$$\text{NO}_3^-; Y = 0.54X + 0.70 (r^2 = 0.997)$$

이는 재사용 IER은 N 농도별로 다른 흡수율을 적용해야 할 것이다.

### 考 察

IER bag을 이용한 N의 양료화 시험 방법은 노력과 비용이 많이 드는 결점이 있으나 다른 방법보다 비교적 정확하게 토양내 양료순환 과정을 파악할 수 있고 특히 PVC 파이프(Core)와 함께 설치하면 그 량도 알 수 있으므로今後 많이 사용될 것이다. IER bag을 현지에 설치하기 전 흡수율을 구명하고 분석의 장애를 없애기 위한 化學的 처리 과정은 필수적이다. 왜냐하면 樹脂를 만든 회사의 상품마다 흡수율이 다르고, 사용하기에 편리한 양이온과 음이온의 혼합수지는 分析時 장애를 일으키기 때문이다.

Hart와 Binkley (1984)가 報告한 대로 양이온과 음이온교환 수지를 분리하여 토양에 설치한 후 분석하면 이러한 분석 장애를 없앨 수 있다. 즉 각각의 이온은 親和力(affinity)의 정도에 따라 다른 화학적인 처리를 하면 된다. 그러나 혼합수지는 한 화학물질로만 처리해야 하므로 양이온의 교환은 친화력에 의하여 좌우되기도 한다.  $\text{Na}^+$ 이온은  $\text{NH}_4^+$ 이온보다 친화력이 작아서  $\text{NH}_4^+$ 이온과의 치환이 잘 되나  $\text{K}^+$ 이온은 친화력이  $\text{NH}_4^+$ 이온보다 크므로 상대적으로 치환이 작아진다. 한편  $\text{Cl}^-$ 이온의 경우는  $\text{NO}_3^-$ 이온보다 친화력이 아주 낮으므로 문제가 없다. 그러므로 혼합수지는 KCl보다

$\text{NaCl}$ 로 처리함이 가장 적당한 방법이라 생각된다. 한편 HCl은 용액을 강산성으로 만들므로 분석의 장애를 가져 온다. IER 粒子간의 염기를 제거하기 위하여 이온 분리수로 씻는데 여러번 씻으면 더 좋은 흡수율을 보일 것으로 기대된다.

실험실 또는 토양에 단기간 사용했던 IER bag의 N 흡수율은 토양내 N 농도에 따라 약간씩 변화하나 농도별 회귀식을 구하여 보정된 흡수율을 적용하거나 Buchner funnel 등을 이용하여 여러번 세척하면 IER bag내에 잔류되어 있던 양료가 제거되므로 그 후 2M  $\text{NaCl}$ 로 2번 세척하고 물로 또 씻으면 단기간의 사용에는 IER의 분해에도 불구하고 무난할 것으로 판단된다.

### 引 用 文 獻

1. Binkley D. and P. Matson. 1983. Ion exchange resin bag method for assessing forest soil nitrogen availability. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47 : 1050-1052.
2. Binkley D. 1984. Ion exchange resin bags for assessing soil N availability : The importance of ion concentration, water regime, and microbial competition. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48 : 1181-1184.
3. Binkley D., P. Sollins and W. McGill. 1985. Natural abundance of nitrogen-15 as a total for tracing alder-fixed nitrogen. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49 : 444-447.
4. Binkley D., J. Aber, J. Paster and K. Nadelhoffer. 1986. Nitrogen availability in some Wisconsin forests : Comparisons of resin bags and on site incubation. *Biol. Fertil.* 2 : 77-82.
5. Binkley D. et al. 1989. Nitrogen biogeochemistry of adjacent conifer and alder/conifer ecosystems. *J. Ecology* (in press)
6. Di Stefano J. and H.L. Gholz. 1986. A proposed use of ion exchange resins to measure nitrogen mineralization and nitrification in intact soil cores. *Comm. in Soil Sci. Plant Anal.* 17 : 989-998.
7. Eno C. H. 1960. Nitrate production in the field by incubating the soil in polyethylene bags. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 24 : 277-279.

8. Hart S.C. and D. Binkley, 1984. Colorimetric interference and recovery of adsorbed ions from ion exchange resins. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 15 : 893-902.
9. Hart S.C. and M.K. Firestone, 1989. Evaluation of three *in situ* soil nitrogen availability assays. *Can. J. For. Res.* 19 : 185-191.
10. Gordon A., M. Tallas and K. Vancleve, 1987. Soil incubations polyethylene bags. Effect of bag thickness and CO<sub>2</sub> permeability. *Can. J. Soil Sci.*, 67 : 65-75.
11. Krause H.H. and D. Ramlal, 1986. *In situ* nutrient extraction by resin from forested clear-cut and site-prepared soil. *Can. J. Soil Sci.* 67 : 943-952.
12. Nason G.E. and D.D. Myrold, 1989. Uses and abuses of N<sup>15</sup> in soil research with special reference to mineralization-immobilization processes. (in press)
13. Schnabel R.R. 1983. Measuring nitrogen leaching with ion exchange resin : A laboratory assessment. 1983. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47 : 1041-1042.
14. Smethurst P.J. and E.K.S. Nambier, 1989. An appraisal of the *in situ* soil core technique for measuring nitrogen uptake by a young *Pinus radiata* plantation. *Soil Biol. Biochem.* 21 : 939-942.
15. Valentine U.R. 1986. Results of experiments to establish methods for treatment, extractions and recovery calculations of ion exchange resins. (unpublished)