

山林土壤의 酸性化 敏感度에 對한 實驗的 評價(Ⅱ)¹

- 抽出性 黃酸이온(SO₄²⁻) 含量과 黃酸이온 吸着能의 活用 -

李承雨^{2*} · 金映傑² · 李忠和² · 邊載京²

Experimental Assessment of Forest Soil Sensitivity to Acidification(Ⅱ)¹

- Application of Extractable Sulfate and Sulfate Adsorption Capacity -

Seung Woo Lee^{2*}, Young Kul Kim², Choong Hwa Lee² and Jae Kyoung Byun²

요 약

산퇴적물에 대한 산림토양의 산성화 민감도를 평가하기 위하여 4개 지역 소나무림을 대상으로 토양내 추출성 황산이온 함량과 황산이온 흡착능을 정량하였다. 유기물층의 수용성 황산이온 함량은 강화와 홍천에 비해 울산과 남산에서 현저히 높아 황산화물의 지역적 유입특성을 반영하였다. 그러나 광물질 토양내 추출성 황산이온 함량은 황산화물의 유입량과 토양 흡착능의 상호작용으로 울산, 강화, 남산 및 홍천 순으로 높게 나타났다. 대기오염 우려지역인 남산, 강화 및 울산의 황산이온 특정흡착률(총 추출성에 대한 불용성의 비율)은 각각 16.6%, 56.8% 및 37.4%로써 산퇴적물에 대한 토양산성화의 상대적 민감도는 남산에서 가장 높았다.

황산이온 흡착등온식(RE = mX_i - b)의 추가유입량(X_i)과 흡착량(RE)간의 정의 상관성은 광물질 토양에서만 유의적으로(p<0.05) 나타났다. 흡착등온식의 회귀계수(m)로 나타낸 토심 30cm까지의 황산이온 흡착능은 남산, 강화, 울산 및 홍천에서 각각 0.16, 0.24, 0.25 및 0.32mmol_c kg⁻¹으로 이에 근거한 지역별 토양산성화 민감도는 남산에서 가장 높았다. 황산이온 영점흡착량(null-point adsorption)은 남산, 강화, 울산 및 홍천에서 각각 3.81, 2.17, 4.96 및 0.65mmol_c kg⁻¹으로 홍천을 제외한 나머지 지역은 현실적인 황산이온 퇴적량을 훨씬 초과하는 추정치이었다.

ABSTRACT

The extractable sulfate content and sulfate adsorption capacity in soils of four *Pinus densiflora* stands were measured to assess the soil acidification sensitivity to acid deposition. The soluble sulfate content in organic horizon which reflects the previous deposition of sulfur oxides was much higher for Namsan and Ulsan than Kanghwa and Hongcheon. In mineral soils, however, the extractable sulfate content was the greatest for Ulsan followed by Kanghwa, Namsan and Hongcheon due to the interactive effect of previous deposition and soil adsorption of sulfate. Adsorption rates of specifically adsorbed sulfate(proportion of insoluble sulfate to total extractable sulfate) for Namsan, Kanghwa and Ulsan affected by acid deposition were 16.6%, 56.8% and 37.4%, respectively, so that the soil in Namsan had the highest acidification sensitivity to acid deposition.

For sulfate adsorption isotherm(RE = mX_i - b), the significantly positive correlations between added sulfate(X_i) and adsorbed sulfate(RE) were found only in mineral soil(p<0.05) over all regions. The

¹ 接受 2001年 3月 28日 Received on March 28, 2001.

審査完了 2001年 6月 20日 Accepted on June 20, 2001.

² 林業研究院 Korea Forest Research Institute, Seoul 130-712, Korea.

* 연락저자 E-mail : soilloverlee@hanmail.net

regression coefficient(m) that means soil sulfate adsorption capacity by 0-30cm depth was 0.16, 0.24, 0.25 and 0.32 in mmolc kg^{-1} for Namsan, Kanghwa, Ulsan and Hongcheon, respectively, indicating that soil acidification sensitivity is the highest for Namsan. The added sulfate(X_i) that could make the adsorbed sulfate(RE) null was 3.81, 2.17, 4.96 and 0.65 in mmolc kg^{-1} for Namsan, Kanghwa, Ulsan and Hongcheon, respectively and the values of former three regions considerably exceeded the realistic sulfate deposition.

Key words : soil acidification sensitivity, sulfate fractions, adsorption isotherm

서 론

산퇴적물의 대부분을 차지하는 황산이온(SO_4^{2-})의 토양중 흡착(adsorption)은 산림토양과 지표수 산성화에 미치는 산퇴적물의 영향 평가에 중요한 의미를 갖는다. 이유는 황산이온의 (불)특정흡착이 H^+ 중화에 기여하는 OH^- 생성과 염기성 양이온(Ca^{2+} , Mg^{2+})의 용탈지연에 밀접히 관여하기 때문이다(Reuss and Johnson, 1985). 따라서 대기로부터 유입된 황산이온이 토양에서 얼마나 흡착되는가는 산퇴적물에 대한 산림토양의 산성화 민감도를 정량적으로 평가하는 데 주요 지표인자가 될 것이다.

토양에서의 황산이온 흡착은 황산이중층의 전하적 균형에 의해 약한 결합력을 갖는 불특정흡착(nonspecific adsorption)과 배위자 치환(ligand exchange)에 의해 강한 결합력을 갖는 특정흡착(specific adsorption)으로 구분된다(Bohn 등 1985). 이러한 토양중 흡착 특성에 따라 황산이온은 수용성, 불용성 및 gypsum($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)과 같은 결합성의 형태로 존재하는데, 이중 수용성과 불용성 황산이온을 추출성 황산이온(extractable sulfate)이라 하며, 일반적으로 유입된 황산이온의 토양중 보유 정도를 표현하는 흡착능(adsorption capacity)은 토양의 음이온치환용량(AEC)에 기여하는 토양내 Fe와 Al (수)산화물류의 함량과 정의 상관성을 갖는다(Dethier 등, 1988; Neary 등, 1987).

산림토양내 황산이온 흡착성에 관한 연구는 산퇴적물과 그로 인한 토양산성화의 선례지였던 북미와 유럽지역에서 활발히 이루어져 왔다. Fasth 등(1990)은 Alfisol 토양에 비해 황산이온 흡착능이 큰 Spodosol 토양에서 Ca^{2+} 용탈량이 현저히 적었음을 보고하였고, 또한 북미 Inceptisol 산림토양의 산중화능중 25%가 황산이온 흡착에 의해 발휘될 정도로 토양산성화에 미치는 황산이온 흡착의 영향력이 크게 작용한 바 있다(Clayton 등, 1991).

이처럼 대기로부터 유입된 황산이온의 흡착이 토양산성화에 밀접히 관련함에도 불구하고 국내 산림토양의 황산이온 흡착성에 관한 이해는 가까운 일본의 흑토와 갈색산림토양(Tanikawa and Takenaka, 1999)의 자료를 통하여 짐작할 수 있을 정도이다.

따라서 본 연구는 산퇴적물의 유입량이 상이한 4개 지역 산림토양을 대상으로 기존에 유입된 황산이온의 토양중 흡착량인 추출성 황산이온을 정량하고, 추가유입된 황산이온에 대한 토양 흡착능을 추정하므로써 산퇴적물에 대한 산림토양의 산성화 민감도를 평가할 수 있는 실험적 활용법을 제시하고자 하였다.

재료 및 방법

연구 조사지는 대기오염도가 상이한 서울(남산), 울산(두왕), 강화(마니산) 및 홍천(계방산)의 소나무 임분을 대상으로 하였으며, 지역별 기초 토양 이화학성은 한국임학회지(이승우와 박관수, 2001)에서와 같다. 추출성 황산이온 함량과 황산이온 흡착능 분석에는 각 임분당 3개 조사구에서 채취한 유기물층(L층과 F층)과 0-15cm와 15-30cm 토심의 생토(<4mm)를 이용하였다. 토양중 수용성 황산이온 함량은 50mL 원심분리관에 토양 5g(유기물층 2g)과 탈이온수 25mL(유기물층 30mL)를 담아 1시간 진탕시킨 후 10분간 원심분리(3,000rpm)시킨 상등액을 Whatman No. 42로 여과시키는 전 과정을 5회 반복하여 IC(Sykam, dual suppression column)로 정량하였다. 불용성 황산이온의 분석에는 토양과 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 침출액을 1 : 10(3g : 30mL)으로 혼합하여 수용성에서의 동일한 방법으로 추출·여과시킨 여액을 분석하였으며, 추출된 총 황산이온 함량에서 수용성 황산이온 함량을 감하여 불용성 황산이온 함량으로 간주하였다(MacDonald and Hart, 1990).

황산이온 흡착능 분석에는 토양과 황산이온 용제(0.00, 0.12, 0.24, 0.50, 1.00mmolc L^{-1} CaSO_4)를 1 : 5(유기물층 1 : 15)로 혼합한 후 추가된 황산

이온 농도의 변화량으로 흡착등온선(initial mass adsorption isotherm)을 유도하였다. 이때 토양 단위중량당 황산이온 유입량(X_i)과 흡착량(RE)간의 관계식인 흡착등온식을 식 1)과 같이 산출하였으며, 식 2)와 3)을 통하여 토양중 재활성 황산이온 함량(RSP)과 분배계수(K_d)를 구하고 흡착등온식의 회귀계수(m)와 분배계수(K_d)를 황산이온 흡착능으로 보았다(Nodvin 등, 1986).

$$RE = mX_i - b \dots\dots\dots (Eq. 1)$$

$$RSP = b / (1 - m) \dots\dots\dots (Eq. 2)$$

$$K_d = m / (1 - m) \times \frac{\text{Volume of solution (mL)}}{\text{Mass of soil (g)}} \dots\dots\dots (Eq. 3)$$

RE : removal or release of sulfate (mmolc kg⁻¹),
 X_i : input of sulfate (mmolc kg⁻¹),
 RSP : reactive sulfate pool (mmolc kg⁻¹), K_d :
 distribution coefficient of sulfate (m³ kg⁻¹)

결과 및 고찰

1. 추출성 황산이온

1) 수용성 황산이온

유기물층의 수용성 황산이온 함량 (mmolc kg⁻¹)은 울산(24.5)과 남산(23.7) 그리고 강화(8.3), 홍천(5.9) 순으로 높았다(Figure 1). 이상의 결과는 자료가 없는 강화를 제외하고 남산(76.8kg ha⁻¹),

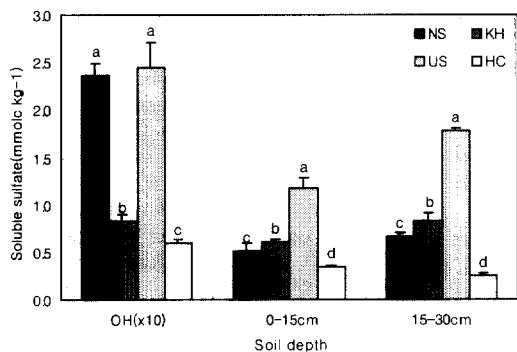


Figure 1. Water Soluble sulfate content in organic horizons(OH) and mineral soils(0-15cm and 15-30cm depth) for four regions. NS, KH, US and HC denote Namsan, Kang-hwa, Ulsan and Hongcheon, respectively. Results are mean of three replications and the bars show standard deviation. In a depth, mean values by the same letter are not significantly different at the less than 0.05 probability.

울산(78.2kg ha⁻¹) 및 홍천과 인접한 평창(21.0kg ha⁻¹)에서의 지역별 황산화물 유입량(김태욱 등, 1994)에 기인한 것으로 판단된다.

0-15cm 광물질 토심에서의 수용성 황산이온 함량 (mmolc kg⁻¹)은 울산(1.17), 강화(0.61), 남산(0.52), 홍천(0.35) 순이었으며, 15-30cm 토심에서 역시 울산(1.79), 강화(0.83), 남산(0.67), 홍천(0.26) 순으로 높아 지역간에 유의적인 차이($p < 0.05$)를 보였다(Figure 1). 특히 남산의 결과는 유기물층에서 확인된 황산이온의 유입량이 울산과 유사한 수준일지라도 토양에서 불특정흡착에 의한 보유량이 현저히 적어 황산이온 용탈에 의한 염기성 양이온의 유실과 그로 인한 토양산성화의 민감도가 다른 지역보다 높을 것으로 보인다.

토심간 비교에서는 홍천지역을 제외한 나머지 지역에서 0-15cm에 비해 15-30cm에서 유의적으로 ($p < 0.05$) 높았다. 이는 Fe와 Al 산화물류가 많고 유기물이 적은 심토층에서 추출성 황산이온 함량이 높았다는 Vance와 David(1992)의 연구결과와 같은 경향이었으나, 국내 산림토양에서의 황산이온 흡착에 작용하는 이들 토양인자의 영향은 향후 연구를 통해 면밀히 검토되어야 할 것으로 사료된다.

2) 불용성 황산이온

광물질 토양의 불용성 황산이온 함량 (mmolc kg⁻¹)은 0-15cm 토심에서 울산(5.55), 강화(4.05), 남산(1.84), 홍천(1.56) 순으로 높았으며, 15-30cm 토심에서 역시 울산(10.83), 강화(8.74), 남산(3.11), 홍천(1.96) 순으로 유의적인 ($p < 0.05$) 차이를 보였다(Figure 2). 이러한 지역간 차이는 수용성 황산이온의 결과(Figure 1)와 일치하는 것으로 불용성 황산이온 함량이 대조지역인 홍천과 유사한 남산의 결과는 낮은 특정흡착성으로 인해 토양산성화가 더욱 가속화되었을 것임을 시사하고 있다.

토심별로는 모든 지역에서 0-15cm에 비해 15-30cm에서 함량이 높아 불용성 황산이온이 주로 심토층에 분포한다는 Bhatti 등(1997)의 연구결과와 일치하였다. 이러한 불용성 황산이온의 지역과 토심간 차이는 대기로부터의 황산이온 유입량, 황산이온의 특정흡착에 작용한 Fe와 Al 산화물류 함량 및 황산이온과 흡착 결합성을 갖는 유기물의 지역과 토심간 차이(Dethier 등, 1988)에 기인한 것으로 보여진다.

토양에 유입된 황산이온은 Helmolz층 내부에 위치한 금속 산화물의 배위자(ligand)와 치환되는

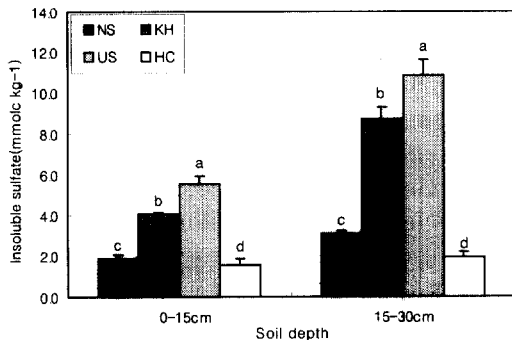


Figure 2. Insoluble sulfate content in mineral soils (0-15cm and 15-30cm depth) extracted with 0.0081M $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ for four regions. NS, KH, US and HC denote Namsan, Kanghwa, Ulsan and Hongcheon, respectively. Results are mean of three replications and the bars show standard deviation. In a depth, mean values by the same letter are not significantly different at the less than 0.05 probability.

특정흡착에 의해 불용성의 형태로 존재하는데 이 과정에서 발생한 OH^- 에 의해 토양산성화 물질인 수소이온(H^+)은 중화되므로(Bohn 등, 1985), 결국 토양중 불용성 황산이온 함량은 토양산성화 억제에 기여한 황산이온의 특정흡착량을 반영한다 할 수 있다. 따라서 유기물층을 포함한 토심 30cm까지의 총 추출성 황산이온(수용성+불용성) 함량에 대한 불용성 함량의 비율인 황산이온의 특정흡착률 [Specific adsorption(%)=Insoluble sulfate/Total extractable sulfate \times 100]을 산출하여 산퇴적물에 대한 토양산성화 민감도를 지역별로 비교 평가하였다.

산퇴적물의 영향이 없었던 대조지역 흥천을 제외한 남산, 강화, 울산의 황산이온 특정흡착률은 각각 16.6%, 56.8% 및 37.4%로써 전체 지역에서 대체로 낮았으며, 특히 남산에서 특정흡착률이 현저히 낮아 산퇴적물로 인한 토양산성화의 상대적 민감도가 가장 높았다.

2. 황산이온 흡착능

Figure 3a의 황산이온 흡착등온선에서 보면 유기물층의 황산이온 흡착량은 모든 지역에서 음(-)의 값을 보였는데, 이는 유기물에 내재된 있던 황산이온의 이탈(desorption)을 의미한다. 그러나 광물질 토양(Figure 3b, 3c)에서는 전체 지역과 토심에서 황산이온의 추가유입량과 흡착량에 유의

적인($p < 0.05$) 정의 상관성이 있었다.

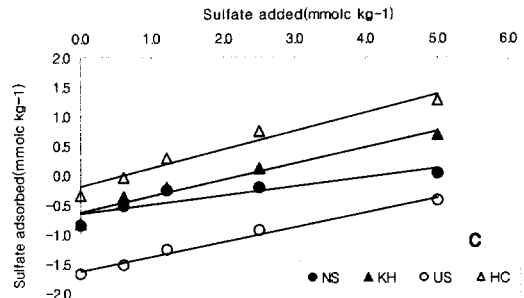
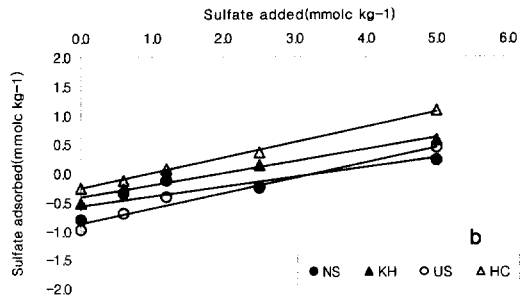
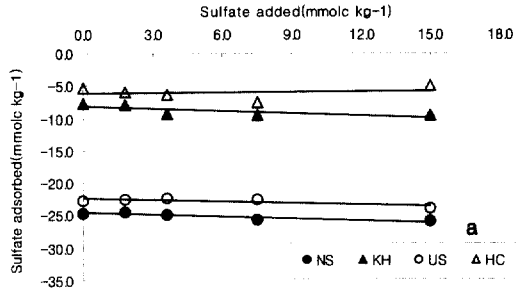


Figure 3. Sulfate initial mass adsorption isotherms of organic horizon(a), 0-15cm depth(b) and 15-30cm depth(c) in various sulfate additional rates with CaSO_4 solution for four regions. Negative values of sulfate adsorbed on y axis mean desorption of indigenous sulfate in organic or mineral soil.

흡착등온식의 회귀계수(m)로 기술된 황산이온 흡착능(mmol kg^{-1})은 두 토심을 평균하여 흥천(0.32), 울산(0.25), 강화(0.24) 및 남산(0.16) 순이었으며, 분배계수(K_d) 역시 같은 지역적 경향을 보였다(Table 1). 이러한 황산이온 흡착능에 근거한 토양산성화 민감도는 남산>강화=울산>흥천 순으로 높았으며, 남산의 경우 대조지역인 흥천에 비해 황산이온 용탈로 인한 토양산성화 민감도가 2배 정도 높을 것으로 추정되었다.

Table 1. Parameters and determination coefficients in sulfate adsorption isotherm regressions of organic and mineral soils for four regions.

Soil depth	Region	Slope(m)	Intercept(-b)	RSP	K _d	R ²
		mmolc kg ⁻¹			m ³ kg ⁻¹	
Organic horizons	NS	-0.09c	24.62d	22.52d	-1.28c	0.37
	KH	-0.12d	8.10b	7.25b	-1.58d	0.46
	US	-0.08b	22.36c	20.75c	-1.08b	0.42
	HC	-0.02a	6.11a	6.24a	-0.32a	0.02
0-15cm	NS	0.15d	0.57c	0.67c	0.88d	0.74*
	KH	0.21c	0.41b	0.52b	1.29c	0.95**
	US	0.26b	0.88d	1.20d	1.81b	0.97**
	HC	0.29a	0.22a	0.26a	2.04a	0.98**
15-30cm	NS	0.17d	0.65b	0.77b	1.02d	0.79*
	KH	0.27b	0.64b	0.88c	1.90c	0.95**
	US	0.25c	1.63c	2.17d	1.65b	0.98**
	HC	0.35a	0.20a	0.30a	2.69a	0.96**

Note : Results are mean of three replications, and in a depth mean values by the same letter are not significantly different at the ≤ 0.01 probability level. m, b, RSP, and K_d denote slope and intercept of adsorption isotherm regression, reactive soil pool meaning the amount of SO₄²⁻ weakly adsorbed or readily soluble, and distribution coefficient, respectively. *,** significance at the 0.05 and 0.01 confidence level, respectively.

또한 황산이온 유입량이 0 mmolc kg⁻¹일 때 토양중 재활성 황산이온 함량(RSP)으로부터의 이탈량(desorption)을 의미하는 절편(-b, mmolc kg⁻¹)은 두 토심을 평균하여 울산(1.26) > 남산(0.60) > 강화(0.53) > 홍천(0.21) 순으로 높았다. 남산과 강화의 결과는 수용성 황산이온 함량(Figure 1)의 두 지역간 차이와 상반된 것으로서 이는 황산이온의 초기 이탈성이 남산에서 높은 데 기인한 것으로 판단된다.

이상의 황산이온 흡착등온식을 이용하여 대도시 지역의 황산이온 유입농도(오종환 등, 1988; 9.72 mg L⁻¹)에 대한 지역별 황산이온 흡착량을 추정하였다. 1,260mm 연평균 강수량과 1.2g cm⁻³ 토양가비중일 때 유입농도를 토양 단위중량당 유입량으로 환산하면 0.68mmolc kg⁻¹가 된다. 이를 두 토심을 평균한 흡착등온식에 대입하면 남산, 강화, 울산 및 홍천의 황산이온 흡착량은 각각 -0.50, -0.36, -1.08 및 0.01mmolc kg⁻¹이었다. 이는 최근의 황산화물 유입량보다 많았던 과거의 유입수준에서도 흡착능이 가장 높았던 홍천에서조차 황산이온 흡착은 거의 없으며, 나머지 지역에서는 오히려 황산이온 이탈(desorption)이 발생할 것임을 의미한다.

한편 황산이온의 추가유입에 대한 토양의 영점흡착량(null-point adsorption)을 구하므로써 황산이

온 흡착이 이루어질 수 있는 최소 황산이온 유입량을 추정하였다. 흡착등온식의 흡착량(RE)이 0이 되는 황산이온 유입량(X_i)은 남산, 강화, 울산 및 홍천에서 각각 3.81, 2.17, 4.96 및 0.65mmolc kg⁻¹으로써 홍천을 제외한 나머지 지역에서 전술한 과거의 황산이온 유입량 0.68mmolc kg⁻¹보다도 현저히 높아 이들 지역에서 현실적인 황산이온 흡착은 없을 것으로 추정되었다. 물론 토양내 황산이온의 동태에는 여러 토양 및 생물학적 인자가 복합적으로 작용할 것이지만 토양산성화의 주된 원인물질인 황산이온의 동태와 향후 토양반응을 예측할 수 있는 추출성 황산이온과 황산이온 흡착능에 대한 정량적 평가는 산퇴적물에 대한 산림토양의 산성화 민감도를 평가하는 데 주요하게 활용될 것으로 사료된다.

인용문헌

1. 김태옥 · 차순형 · 채지석 · 유정환 · 김동엽 · 변재경 · 김진한 · 양병국. 1994. "대기오염에 의한 산림토양 양료 및 독성물질 동태". 환경오염이 산림생태계에 미치는 영향. 과학기술처 pp. 55-91.
2. 오종환 · 김영걸 · 채지석. 1988. "산림지역 대

- 기오염도의 경시적 변화". 대기오염과 산성우가 산림생태계에 미치는 영향. 과학기술처 pp. 27-69.
3. 이승우·박관수. 2001. 산림토양의 산성화 민감도에 대한 실험적 평가(I) - 산중화 반응 예측모형의 활용 - . 한국임학회지 90(1) : 133-138.
 4. Bhatti, J.S., N.W. Foster and L.J. Evans. 1997. Sulphate sorption in relation to properties of podzolic and brunisolic soils in northeastern Ontario. Canadian Journal of Soil Science 77 : 307-404.
 5. Bohn, H.L., B.L. McNeal and G.A. O'Connor. 1985. Soil chemistry. 2nd ed. New York. John Wiley & Sons. pp. 341.
 6. Clayton, J.L., D.A. Kennedy and T. Nagel. 1991. Soil response to acid deposition, Wind River Mountains, Wyoming : II. column leaching studies. Soil Science Society of America Journal 55 : 1433-1439.
 7. Dethier, D.P., S.B. Jones, T.P. Feist and J.E. Ricker. 1988. Relations among sulfate, aluminum, iron, dissolved organic carbon, and pH in upland forest soils of Northwestern Massachusetts. Soil Science Society of America Journal 52 : 506-512.
 8. Fasth, W.J., M.B. David and G.F. Vance. 1990. Sulfate retention and cation leaching of forest soils in response to acid additions. Canadian Journal of Forest Research 21 : 32-41.
 9. MacDonald, N.W. and J.B. Hart, Jr.. 1990. Relating sulfate adsorption to soil properties in michigan forest soils. Soil Science Society of America Journal 54 : 238-245.
 10. Neary, A.J., E. Mistry and L. Vanderstar. 1987. Sulphate relationships in some central ontario forest soils. Canadian Journal of Soil Science 67 : 341-352.
 11. Nodvin, S.C., C.T. Driscoll and G.E. Likens. 1986. The effect of pH on sulfate adsorption by a forest soil. Soil Science 142(2) : 69-75.
 12. Reuss, J.O. and D.W. Johnson. 1986. Acid deposition and the acidification of soils and waters. Springer-Verlag, NY. pp. 99.
 13. Tanikawa, T. and C. Takenaka. 1999. Relating sulfate adsorption to soil properties in Japanese forest soils. Journal of Forest Research(in japanese) 4 : 217-222.
 14. Vance, G.F. and M.B. David. 1992. Dissolved organic carbon and sulfate sorption by spodosol mineral horizons. Soil Science 154(2) : 136-144.