

# 질산태 질소 정량을 위한 환원 증류법에서 Devarda's Alloy의 입자크기 및 함량이 미치는 영향

정석호 · 권현재 · 정덕영<sup>1</sup> · 한광현\*

충북대학교 환경생명화학학과, <sup>1</sup>충남대학교 생물환경화학학과

## Particle Size Effects of Devarda's Alloy on the Recovery of Nitrate N Determined by the Steam Distillation Method

Seok Ho Jung, Hyun Jae Kwon, Doug Young Chung<sup>1</sup>, and Gwang Hyun Han\*

Department of EnvironmentBiological Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

<sup>1</sup>Department of Bioenviromental Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

We analyzed the particle size distributions of three commercially available Devarda's alloy (DA) products, tested the nitrate recoveries of each particle size category, and examined the amounts of DA required for 100% recovery by varying  $\text{NO}_3\text{-N}$  concentration from 0.5 to 10 mg. We observed that use of DA coarser than 200 mesh resulted in poor analytical recovery (< 80%). While the tested alloys were considered to be fine enough (>90% of the particles were less than 100 mesh), the recovery dramatically declined from 80% to 10% in a high concentration range (4 to 10 mg N). Satisfactory recovery was obtained by increasing the amount of finer DA (less than 300 or 450 mesh). However, there was no quantitative relationship between the amount of fine DA and nitrate recovered. Generally, the amount of nitrate reduced per unit DA decreased as the recovery efficiency declined. These results suggest that a sufficient amount of DA must be determined based on particle size distribution, and that treatment of at least two levels of DA and comparison of the subsequent change in nitrate recovery is required for soils containing high levels of nitrate. In addition, further studies are encouraged to account for the observed stoichiometric dis-equivalence of recovered nitrate N per unit mass of DA.

**Key words:** Reducing agent, Soil contamination, Water pollution, Conversion Efficiency, Soil management

## 서 언

토양 중 질산태 질소의 함량은 작물의 질소 영양 상태에 대한 중요한 지표인 동시에, 토양을 매개로 한 지하수 및 지표수 자원의 오염 가능성에 대한 가장 신뢰할만한 지표로서 중요하게 사용된다 (Bergstorm, 1987; Yun, 1993). 질소는 비료 성분 중 작물의 생육에 가장 많이 기여하는 요소이기 때문에, 많은 농가에서 생산량 증대를 목적으로 과량의 질소비료를 투입하는 경향이 있다 (Lee, 2008). 선행 연구에 따르면, 채소의 경우 시비기준량보다 질소는 40%, 인산은 136%, 칼리는 50% 과시비 하는 경향을 보이며, 시설재배지는 노지재배지에 비하여 질소 21%, 인산 52%, 칼리 34% 과다 시용되고 있는 것으로 파악되고 있다 (Park

et al., 1994). Lee (2008)는 시설재배지에서 질산태 질소의 농도가 수백에서 수천 ppm ( $\text{mg NO}_3\text{-N kg}^{-1}$ ) 이상 집적된 경우를 보고한 바 있다. 이처럼 식물에 흡수되지 못하고 토양에 과다 집적된 질산태 질소는 그 이동성이 크기 때문에 쉽게 용탈되어 지하수 및 지표수로 유입되게 된다 (Dancer 1975; Kowalenko, 1980).

따라서 간단하면서 신뢰할만한 토양 중 질산태 질소 분석방법이 필요하며, 현재까지 발색법 (Baker, 1967; Bremner, 1965; Yang et al., 1998), 이온선택성 전극법 (Yu, 1985), 환원증류법 (Heney et al., 2001; Mulvaney, 1996) 등 매우 다양한 방법들이 제안되어 사용되고 있다. 이들 중, 약염기인 산화마그네슘 ( $\text{MgO}$ ) 존재 하에서 환원제인 Devarda's alloy (Al, Cu, Zn)를 사용하여 질산태 질소를 암모니아태 질소로 환원/증류한 후 측정하는 방법이 가장 보편적으로 사용되고 있다. 이 증류법은 특별한 장치가 필요하고 복잡한 수작업 및 긴 시간을 요구하지만, 토양 추출액 (일반적으로, 10 g의 토양에 대해 2M KCl을 사용하여 토양 대 추출액의

접수 : 2011. 5. 23 수리 : 2011. 6. 21

\*연락처 : Phone: +82432612563

E-mail: hangh@chungbuk.ac.kr

비율을 1:10으로 평형에 이르도록 한 것) 중 질산태 질소의 함량을 가장 정밀하고 정확하게 분석할 수 있는 것으로 여겨지고 있다. 이는 다른 분석 방법들과 달리, 증류과정에서 다른 간섭 화합물질을 완전히 배제함으로써 높은 선택성을 확보할 수 있기 때문이다 (Mulvaney, 1996). 또 다른 장점은 증류액 중에 수집된 질소에 대해 안정 동위원소비를 측정할 수 있다는 것인데, 토양 중 질산태 질소의 동위원소비는 토양에서의 복잡한 질소 순환에 대해 그 기작을 연구하는데 매우 중요한 수단이 된다 (Kreitler, 1977; Shearer and Kohl, 1993; Yoo et al., 1999).

환원증류법의 정확도와 정밀도는 질산태 질소를 암모니아태 질소로 환원하는 Devarda's alloy의 효율에 의존한다. 아울러, 환원효율은 입자 크기가 증가할수록 환원력이 현저히 감소되기 때문에 Devarda's alloy를 가늘게 분쇄해야 한다고 알려져 있다. 일반적으로 100 mesh (150  $\mu\text{m}$ ) 체를 통과할 정도로 분쇄된 Devarda's alloy는 대부분의 분석에 대해 만족스러운 것으로 받아들여지고 있으나 (Mulvaney, 1996), 현재 우리나라의 토양 화학분석법에서는 Devarda's alloy의 입자 크기에 대해 별다른 구분을 두지 않고 있다 (NIAST, 2000). 심지어, Devarda's alloy의 투입량 (일반적으로 50-100 mL의 토양 추출액에 대해 0.2 g을 사용) 역시 정확하게 측정될 필요 없이, 적절히 보정된 계량스푼을 사용하여 간단히 투입하더라도 정량에 문제가 없는 것으로 받아들여지고 있다 (Mulvaney, 1996). 실제로, 많은 실험실에서 토양 중 질산태 질소 분석을 위해 처리하는 환원제 양을 0.2~2 g으로 폭넓게 사용하고 있다.

환원증류법에 있어서 Devarda's alloy의 입자 크기가 토양 추출액 중 질산태 질소의 회수율에 미치는 정량적인 연구는 매우 빈약한 것으로 사료된다. 아울러, 일반적으로 받아들여지는 Devarda's alloy의 투입량 (0.2 g)이 측사, 매립지, 시설지배지, 정화조 부근 등 높은 수준의 질산태 질소로 오염된 토양의 질산태 질소 함량을 정확히 측정하는데 충분할 것인가에 대한 의문이 존재한다. 이에 본 연구는, 높은 농도의 질산태 질소 표준용액에 대해 환원증류법을 사용하여 (1) Devarda's alloy의 입자 크기가 질산태 질소의 회수율에 미치는 효과, (2) Devarda's alloy의 처리량과 환원된 질산태 질소의 양과의 상관관계, (3) 고농도의 질산태 질소를 함유한 토양 추출액의 정확한 분석을 위한 적절한 접근방법을 파악하고자 수행되었다.

## 재료 및 방법

**Devarda's alloy** 본 연구에서 사용된 Devarda's alloy는 제조사가 각기 다른 3개의 시약을 사용하였으며, 다음과 같다: (1) Merk (Darmstadt, Germany, cat. No. 5341), (2) Junsei Chemical Co (Tokyo, Japan, cat. No. 48285-6101),

(3) Wako Pure Chemical Ind. Ltd. (Osaka, Japan, cat. No. 043-25335).

**Devarda's alloy 입자 크기별 분류** 입자 크기가 질산태 질소의 회수율에 미치는 영향을 조사하기 위해, 각 제조사의 Devarda's alloy 100 g을 취한 다음, 10 g씩 분획하여 10회에 걸쳐 100, 200, 300, 450 mesh 체 (ASTM E-11, Testlab Corp., Chicago, USA)가 수직으로 연결된 세트르 옮기고, 180 rpm에서 30분 수평 진탕한 후 (SK-71, GMI, MN, USA), 이후 손으로 충분히 흔들어 아래와 같이 크기 별로 입자가 분리가 되도록 하였다: (1) 100 mesh 이상, (2) 100-200 mesh, (3) 200-300 mesh, (4) 300-450 mesh, (5) 450 mesh 이하.

**질산태 질소 표준용액** 고농도의 질산태 질소를 함유한 토양 추출액을 모사하기 위해, 고순도의  $\text{KNO}_3$  (Sigma-aldrich Co, USA, Assay 99%, cat. No. P8394-1kg)로 2000 mg  $\text{NO}_3\text{-N L}^{-1}$  stock solution을 초순수 (distilled deionized water)를 사용하여 제조한 후, 각각 0.5에서 10 mg  $\text{NO}_3\text{-N}$ 을 함유하도록 일정량을 취하여 질산태 질소 회수율 시험에 사용하였다. 일반적으로 토양 추출액은 높은 농도의 KCl 등으로 구성되나, 발색법 혹은 이온전극법과 달리 증류법은 pH를 제외하면 추출액의 화학적 조성에 크게 구애받지 않기 때문에, 질산태 질소의 회수율은 초순수를 사용하여 정량하였다.

**질산태 질소 회수율** 환원증류법으로 질산태 질소를 정량하기 위해, 300 mL 증류 플라스크 (VELP Scientifica, Milano, Italy)에 0.5에서 10 mg  $\text{NO}_3\text{-N}$ 을 함유하는  $\text{KNO}_3$  표준용액을 가한 후 최종 부피를 30 mL로 하였다. 이에 질량을 정확히 측정된 0.2 g  $\text{MgO}$ 와 0.1에서 1.0 g의 Devarda's alloy를 가하자마자, 즉시 15 mL  $\text{min}^{-1}$ 의 속도로 켈달증류장치 (UDK 130A, VELP Scientifica, Milano, Italy)를 사용하여 증류하였다. 증류되어 나온  $\text{NH}_3$ 는 100 mL 비이커에서 pH가 5.0으로 조절된 10 mL 2%  $\text{H}_3\text{BO}_3$  용액으로 포집하였다 (Mulvaney, 1996). 수획된 증류액의 최종 부피는 약 70 mL 정도이었다. 포집된  $\text{NH}_3$ 의 양은 자동적정장치 (COM-450, Hiranuma, Tokyo, Japan)를 사용하여, 표준 NaOH 용액으로 표준화된  $\text{H}_2\text{SO}_4$  용액으로 적정함으로써 정량하였다.  $\text{NO}_3\text{-N}$ 이 3 mg 이하인 경우는 0.01 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  용액으로, 그 이상의 질산태 질소에 대해서는 0.05  $\text{H}_2\text{SO}_4$  용액으로 적정하였다.

모든 질산태 질소 회수율 측정은 3 반복으로 진행 되었다. 각 연속된 반복 측정이 끝난 후, 시료간의 교차 오염을 최소화하고, 증류라인에 붙어 남아 있을지 모를 미세한 Devarda's alloy 입자들을 제거하기 위해, 200 mL의 0.2 N HCl 용액으로 1차 증류/세정한 다음 200 mL  $\text{H}_2\text{O}$ 로 2차 증류/세정

하는 단계를 거쳤다. 바탕시험 (regent blank) 시료의 측정 은 매 30회 증류마다 3반복 실시되었으며, 실험 전 기간에 걸쳐 낮은 수준으로 (적정된 질산태 질소량 대비 약 0.2% 이하) 안정된 값을 보였다.

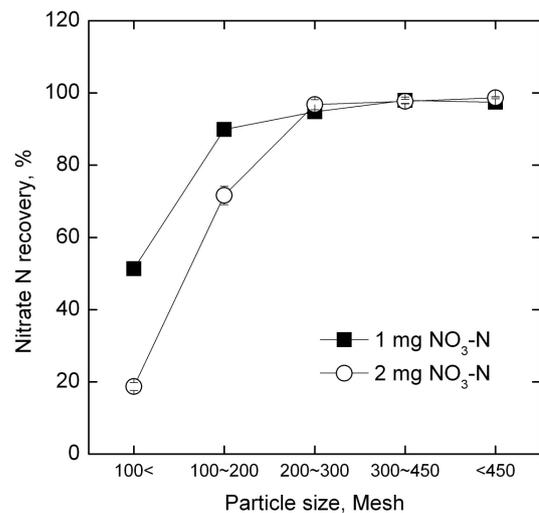
### 결과 및 고찰

**Devarda's alloy 입자 크기에 따른 질산태 질소 환원능 차이** 시험된 Devarda's alloy 들은 거의 90% 이상 100 mesh (150 μm) 보다 작은 입자들로 구성되어, 일반적인 입자 크기 기준 (Mulvaney, 1996)을 대부분 만족하였다 (Table 1). 그러나, 100-200 mesh 크기 및 300 mesh 보다 작은 크기의 입자들이 차지하는 비율은 제품들 간에 비교적 큰 차이가 있었는데, Devarda's alloy A와 C는 Devarda's alloy B에 비해 100-200 mesh 크기의 입자 비율이 상대적으로 높은 반면, 300 mesh 보다 작은 입자의 비율은 낮았다. Devarda's alloy B는 60% 이상이 450 mesh 작은 매우 미세한 입자들로 구성되어 상대적으로 높은 질산태 질소 환원능이 기대된다고 할 수 있다. 한편, 200-300 mesh 크기의 입자들이 차지하는 비율은 제품들 간에 큰 차이가 없이 평균 15% 정도로 일정하였다. Devarda's alloy A는 200 mesh 보다 큰 입자들이 차지하는 비율이 약 50% 정도이어서, 다른 Devarda's alloy 들에 비해 질산태 환원 능력이 상대적으로 낮을 가능성이 높다고 할 수 있다.

질산태 질소의 환원능은 Fig. 1에서 보는 바와 같이, Devarda's alloy 입자 크기에 따라 매우 뚜렷한 차이를 보였다. 100 mesh 보다 큰 입자들은 1 mg NO<sub>3</sub>-N의 경우 50% 미만, 그리고 2 mg NO<sub>3</sub>-N의 경우에는 20% 미만의 매우 저조한 회수율을 보이는 반면, 입자 크기가 200 mesh 보다 작은 경우에는 최대 2 mg NO<sub>3</sub>-N까지 만족스러운 질산태 질소 환원능을 보였다. 흥미롭게도, 대부분 경우 충분히 미세하다고 받아들여 지는 100-200 mesh 크기의 입자들도 (Mulvaney, 1996) 다소 높은 질산태 질소 조건인 1 mg 과 2 mg NO<sub>3</sub>-N에서 각각 89% 및 71% 수준의 심각히 낮은 회수율을 보였다. 이와 같은 결과는 질산태 질소를 완전히 암모니아태 질소로 환원시키기 위해서는 200 mesh 보다 낮은 입자들의 비율이 매우 중요하다는 점을 제시한다고 여겨진다.

### 입자 크기 분포의 차이가 질산태 질소의 회수율에 미치는 영향

본 연구에서 시험된 각 Devarda's alloy는 입자 크기의 분포가 서로 달랐고 (Table 1), 이는 다소 높은 질산태 질소 조건인 1과 2 mg NO<sub>3</sub>-N에서 서로 다른 질산태 질소 회수율로 반영 되었다 (Fig. 2). 200 mesh 보다 큰 입자들의 비율이 높았던 Devarda's alloy A는 그 처리량이 증가할수록 질산태 질소를 암모니아태 질소로 환원하는 비율이 상승하는 경향을 보였지만, 다른 Devarda's alloy들에 비해 현저히 낮은 질산태 질소 회수율을 보였다. 특히, Devarda's alloy 0.1 g 처리 수준에서 2 mg NO<sub>3</sub>-N에 대해 다른 Devarda's alloy 제품보다 약 10% 낮은 회수율을 보였다 (Fig. 2b). 그리고 2 mg NO<sub>3</sub>-N 조건에서 시험된 Devarda's alloy들은 모두 0.1 g 처리량만으로는 용액 중 존재하는 전체 질산태 질소에 대해 약 10% 이상 환원시키지 못하는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과들은 환원증류 시 반응하는 Devarda's alloy의 양을 보다 정확하게 조절하여 투입해야 할 필요성을 제시한다고 볼 수 있다. 적어도, 보정된 계량 스펀을 사용하는 경우라면 최소한 0.2 g 을 상회하는 충분한 양을 투입하도록 하는 것이 필수적이라고 여겨진다.



**Fig. 1.** NO<sub>3</sub>-N recoveries depending on particle size. Squares and circles are NO<sub>3</sub>-N recoveries for 1 and 2 mg NO<sub>3</sub>-N, respectively. The amount of Devarda's alloy was 0.2 g for all treatments. The examined Devarda's alloy was product B. Error bars represent standard errors (n=3).

**Table 1.** Particle size distribution of the tested Devarda's alloy products.

	>100 mesh	100-200 mesh	200-300 mesh	300-450 mesh	<450 mesh
	%				
Product A	11	38	14	6	27
Product B	3	14	15	0.5	63
Product C	8	38	16	14	21

1 mg 및 2 mg NO<sub>3</sub>-N 수준은 10 g의 토양 시료를 1:10 비율로 추출한다고 가정할 경우, 질산태 질소가 집적된 농경지 표토에서 흔히 발견할 수 있는 수준이다 (Lee, 2008). 특히, 시설재배지와 같은 토양에서는 질산태 질소가 염류농도 (토양 EC)에 비례하여 증가하는 경향이 있고, 토양 염류농도에 기인하는 정도는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > Na<sup>+</sup> > Cl<sup>-</sup> > HP<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > Ca<sup>2+</sup> 순으로 알려져 있다 (Jung, 1994). 일반적으로 표토 시료는 지면으로부터 5 cm에서 10 cm 깊이까지의 토양을 포함하기 때문에, 증발에 의해 질산태 질소가 집중된 지표면 토양시료는 이 수준을 훨씬 넘는 질산태 질소를 함유할 가능성이 매우 높다고 할 수 있다. 따라서 보다 질산태 질소의 농도가 높은 토양 추출액의 상태에서 Devarda's alloy의 입자 크기 분포 및 투입량이 질산태 질소의 회수율에 미치는 영향을 평가하는 것이 필요하다고 사료된다.

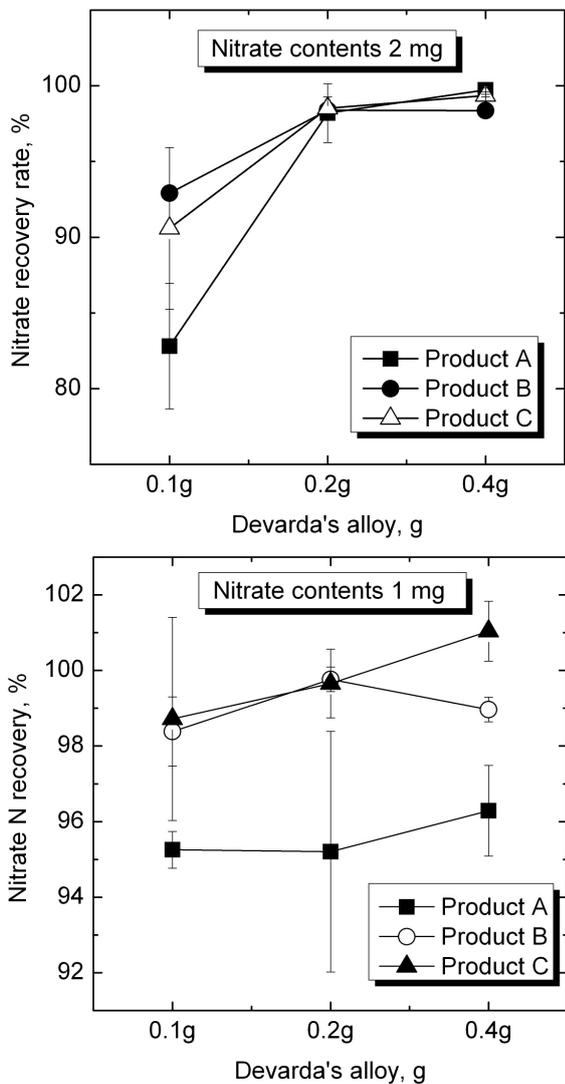


Fig. 2. Nitrate N recoveries of examined Devarda's alloy products for 1 (a) and 2 (b) mg NO<sub>3</sub>-N solutions. Error bars represent standard errors (n=3).

**고농도의 질산태 질소 조건에서 Devarda's alloy의 환원력 평가** Figure 3, Fig 4 및 Fig. 5는 시험된 각 Devarda's alloy에 대해, 고농도의 질산태 질소 조건 (1~10 mg NO<sub>3</sub>-N)에서 Devarda's alloy의 환원력 (혹은 질산태 질소 회수율)이 질산태 질소의 양이 증가함에 따라 어떻게 변화하는지, 또한, Devarda's alloy 0.1 g 당 환원된 질산태 질소의 양이 용액 중 질산태 질소의 양에 의존하는 지에 대한 결과를 나타낸 것이다. Devarda's alloy를 최대 0.4 g을 투입한 조건에서, 모든 Devarda's alloy 들은 용액 중 질산태 질소의 함량이 증가할수록 급격히 질산태 질소의 회수율이 감소하는 경향을 보였다. 그러나 용액 중 질산태 질소의 함량이 10 mg NO<sub>3</sub>-N일 때, 상대적으로 큰 입자의 비중이 큰 Devarda's alloy A와 C는 10% 미만의 회수율을 보인 반면 (Fig. 3 and 5), 200 mesh 이하의 작은 입자의 비중이 높았던 Devarda's alloy B는 20 % 내외의 회수율을 보였다. 또한, Devarda's alloy B가 4 mg NO<sub>3</sub>-N까지 어느 정도 높은 수준의 (80% 이상) 회수율을 보인다면, Devarda's alloy A는 2 mg NO<sub>3</sub>-N 수준 이후 급격히 회수율이 감소

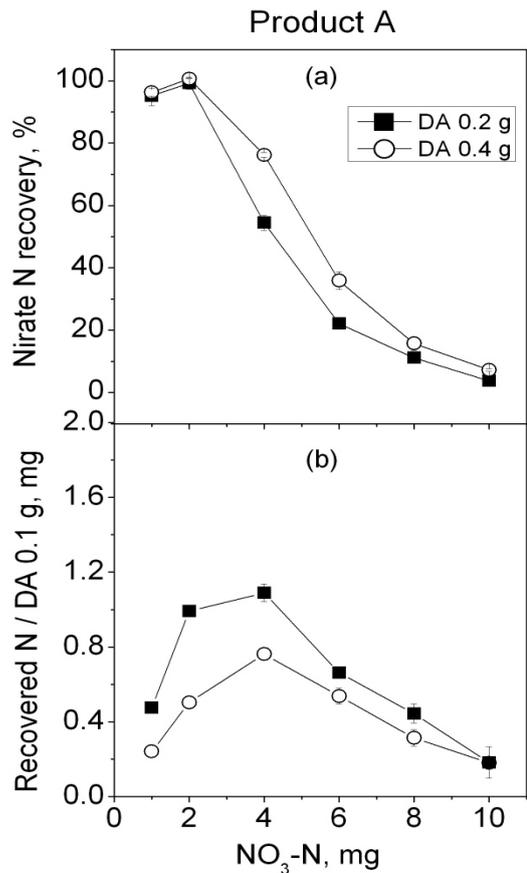


Fig. 3. Recoveries of NO<sub>3</sub>-N (a) and recovered amount of N per 0.1 g of Devarda's alloy A (b) over the range of 1 to 10 mg NO<sub>3</sub>-N. Squares and circles represent nitrate recovery rates or mg N recovered for 0.2 g and 0.4 g of Devarda's alloy, respectively. Error bars represent standard errors (n=3).

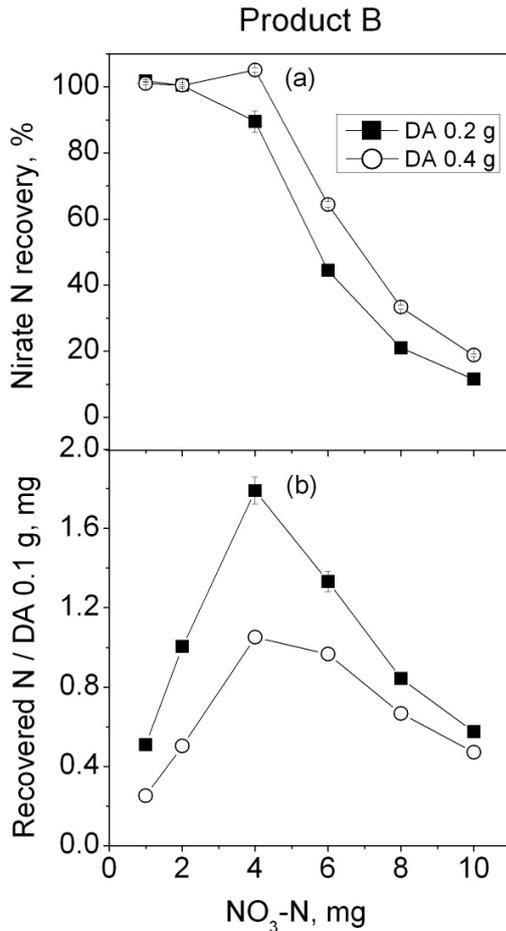


Fig. 4. Recoveries of  $\text{NO}_3\text{-N}$  (a) and recovered amount of N per 0.1 g of Devarda's alloy B (b) over the range of 1 to 10 mg  $\text{NO}_3\text{-N}$ . Squares and circles represent nitrate recovery rates or mg N recovered for 0.2 g and 0.4 g of Devarda's alloy, respectively. Error bars represent standard errors ( $n=3$ ).

하는 경향을 보였다. 전반적으로 0.4 g의 Devarda's alloy 처리가 0.2 g에 비해 높은 질산태 질소 환원 효율을 보였다.

이론적으로, Devarda's alloy 단위 질량 당 환원된 질산태 질소의 양은, 초기에는 용액 중 질산태 질소의 양에 비례하여 증가하지만, 이후 최대 환원 가능량에 도달하면 용액 중 질산태 질소의 양에 상관없이 일정한 값을 보일 것으로 기대된다. 그러나 시험된 모든 Devarda's alloy들은 예상과 달리, 최대 환원 가능량 이후 용액 중 질산태 질소의 양이 증가함에 따라 단위 질량 당 환원된 질산태 질소의 양이 급격히 감소하는 경향을 보였다 (Fig 3b, 4b, 5b). 이와 같은 결과는 Al, Cu, 및 Zn 등의 금속에 의한 질산태 질소의 환원 과정이 지금까지 짐작되던 것보다 훨씬 화학적으로 복잡한 과정일 수 있다는 점을 강력히 시사한다. 현재까지 이와 같은 화학적인 비당량성 (stoichiometric dis-equivalence)을 설명할 수 있는 적절한 이론은 찾기 어려운 상태이고, 이후 이 현상에 대한 보다 심도 있는 연구

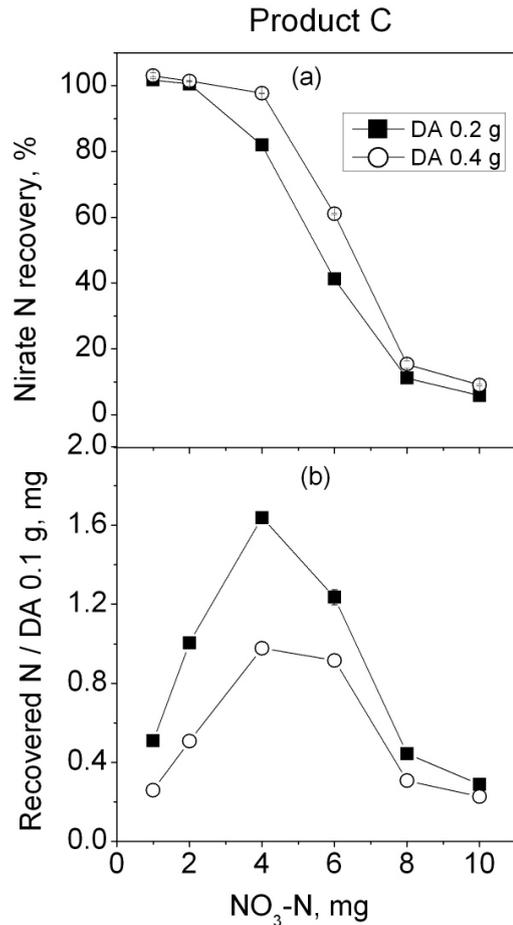
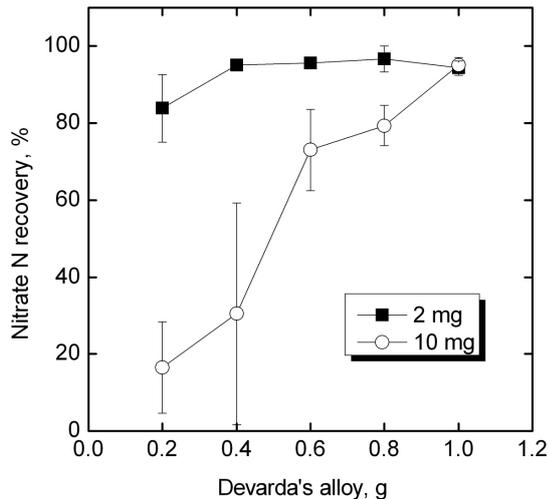


Fig. 5. Recoveries of  $\text{NO}_3\text{-N}$  (a) and recovered amount of N per 0.1 g of Devarda's alloy C (b) over the range of 1 to 10 mg  $\text{NO}_3\text{-N}$ . Squares and circles represent nitrate recovery rates or mg N recovered for 0.2 g and 0.4 g of Devarda's alloy, respectively. Error bars represent standard errors ( $n=3$ ).

가 요구된다고 판단된다.

Devarda's alloy의 처리 수준에 따른 질산태 질소의 회수율 변화 실제 토양 추출액 중 질산태 질소를 정량하는데 있어서, 이와 같은 화학적 비당량성이 가지는 문제는 보다 심각할 수 있다. 예를 들어, 한 토양 추출액의 질산태 질소가 1 mg  $\text{NO}_3\text{-N}$ 으로 측정되었다면, 이 값이 실제 존재하는 질산태 질소의 양을 나타내는 것이지, 혹은 20% 혹은 다른 낮은 회수율에 의한 어떤 고농도 질산태 질소의 일부분만을 반영하는 것인지 직접 판단하는 것이 불가능하다는 것이다. 그러나 만약 단위 Devarda's alloy 질량 당 최대 환원 가능한 질산태 질소의 화학적 당량이 결정될 수 있고 (예를 들어, 1 mg  $\text{NO}_3\text{-N}$  per 0.1 g of Devarda's alloy), 투여한 Devarda's alloy 질량을 정확히 안다면, 그 최대 환원 가능한 질산태 질소 함량 이하로 측정된 실험 결과들은 실제 토양 중 농도를 반영한다고 판단할 수 있



**Fig. 6.** Changes in recovery of NO<sub>3</sub>-N in response to doses of Devarda's alloy that is finer than 300 mesh. The examined Devarda's alloy was product B. Squares and circles are NO<sub>3</sub>-N recoveries for 2 and 10 mg NO<sub>3</sub>-N solutions, respectively. Error bars represent standard errors (n=3).

을 것이다.

따라서 현재 상황에서 제안할 수 있는 실제적인 방안으로서의 하나는, 토양 EC 등 다른 토양 화학성 인자들이 높은 질산태 질소 함량을 암시할 경우, 적어도 두 수준의 Devarda's alloy 양을 처리한 다음 (예를 들어 0.2 g 그리고 0.4 g) 회수된 질산태 질소의 양에 변화가 있는지 살펴보는 것이다. 만약, 회수된 NO<sub>3</sub>-N의 양이 증가했다면, 회수된 NO<sub>3</sub>-N의 양에 변화가 없을 때까지 투여하는 Devarda's alloy의 양을 점진적으로 증가시킴으로써 실제 용액 중 질산태 질소를 알아내는 것이다. 이와 같은 한계는 일반적인 토양에서 발생될 가능성이 매우 낮고, 축사, 매립지, 시설재배지, 정화조 부근 등 높은 수준의 질산태 질소가 우려되는 토양에서 문제가 될 것으로 여겨진다.

Figure 6은 이러한 한 예로서 Devarda's alloy (< 300 mesh)의 투여량이 증가함에 따라 용액 중 질산태 질소의 회수율이 어떻게 변화하는지를 나타내고 있다. 2 mg NO<sub>3</sub>-N 용액의 경우 비교적 낮은 수준의 Devarda's alloy 양에도 만족할 만한 회수율 혹은 일정한 환원 질소량에 도달하는 반면, 10 mg NO<sub>3</sub>-N 용액의 경우 Devarda's alloy 양이 거의 1 g에 육박하여야 만족할 만한 수준의 회수율에 도달하는 것을 알 수 있다. 그러나 불완전하게 질산태 질소가 환원되는 경우 (낮은 질산태 질소 회수율의 구간) 반복 간에 오차가 커지고, Devarda's alloy의 환원능력이 일정하지 않는 경향을 보인다는 것이다. 이러한 불안정한 환원능력은 회수율이 증가할수록 감소하는 경향이 있었다.

이상의 연구들은 고농도의 질산태 질소로 오염된 토양 시료를 안정적으로 분석하기 위해서 (1) Devarda's alloy의 입자 크기 분포를 감안하여 충분한 양을 처리하고, (2) 적어

도 두 수준 이상의 Devarda's alloy를 처리한 후 회수된 질산태 질소량 변화를 살펴보는 것이 필요하다는 것을 암시한다. 본 연구에서 발견된 Devarda's alloy 단위 질량 당 환원된 질산태 질소량의 화학적 비당량성은 앞으로의 연구를 통해 보다 자세히 조사되어야 할 것으로 사료된다.

## 요 약

본 연구는 환원증류법을 사용하여 축사, 매립지, 시설재배지 등 높은 수준의 질산태 질소로 오염된 토양의 질산태 질소 함량을 정확히 측정하는데 있어서, Devarda's alloy의 입자 크기가 질산태 질소의 회수율에 미치는 효과와 Devarda's alloy의 처리량과 환원된 질산태 질소의 양과의 상관관계, 고농도의 질산태 질소를 함유한 토양 추출액의 정확한 분석을 위한 적절한 접근방법을 파악하고자 수행되었다. 본 연구에서 시험된 각 Devarda's alloy는 입자 크기의 분포가 서로 달랐으며, 이는 다소 높은 질산태 질소 조건인 1 mg과 2 mg NO<sub>3</sub>-N에서 서로 다른 질산태 질소 회수율로 반영 되었다. 한편, 고농도의 질산태 질소 조건에서는 모든 Devarda's alloy들이 용액 중 질산태 질소의 함량이 증가할수록 급격히 질산태 질소의 회수율이 감소하는 경향을 보였으나, 시험된 모든 Devarda's alloy들은 예상과 달리, 단위 질량 당 환원된 질산태 질소의 양이 용액 중 질산태 질소의 양에 비례하여 감소하는 경향을 보였다. 이상의 연구결과들은 높은 수준의 질산태 질소로 오염된 토양 시료를 안정적으로 분석하기 위해서는 Devarda's alloy의 입자 크기 분포를 감안한 충분한 처리, 그리고 두 수준 이상의 Devarda's alloy를 처리한 후 회수된 질산태 질소량 변화를 살펴보는 것이 필요하다는 것을 제시한다. 아울러, 본 연구에서 발견된 질산태 질소량의 화학적 비당량성은 앞으로의 연구를 통해 보다 자세히 조사되어야 할 것으로 사료된다.

## 사 사

본 연구는 충북대학교 2009학년도 기성회교내연구지원으로 수행되었습니다.

## 인 용 문 헌

- Baker, A.S. 1967. Colorimetric determination of nitrate in soil and plant extracts with brucine. *J. Agric. Food Chem.* 15:802-806.
- Bergstrom, L. 1987. Nitrate leaching and drainage from annual and perennial crops in tile-drained plots and lysimeters. *J. Environ. Qual.* 16:11-18.
- Bremner, J.M. 1965. *Inorganic forms of nitrogen.* p. 1179-

1237. In C.A. Black et al. (ed.) *Methods of soil analysis*. Part 2. Agron. Monogr. 9. ASA, Madison, WI.
- Dancer, W.S. 1975. Leaching losses of ammonium and nitrate in reclamation of sand spoils in corn well. *J. Environ. Qual.* 4:499-504.
- Haney, R.L., F.M. Haney, M.A. Sanderson, and A.J. Franzluebbers. 2001. A rapid procedure for estimating nitrogen mineralization in manured soil. *Biol. Fertil. Soil* 33, pp. 100-104.
- Jung, G.B., I.S. Ryu, and B.Y. Kim. 1994. Soil texture, electrical conductivity and chemical components of soils under the plastic film house cultivation in northern central areas of Korea. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 27:33-40.
- Kowalenko, C.G. 1980. Transport and transformation of fertilizer-N in a sandy field plot using tracer technique. *Soil Sci.* 129: 218-221.
- Kreitler, C.W. 1977. Nitrogen isotopes of soil and ground water nitrate, Lockhart and Taylor alluvial fans, central Texas. *Geol. Soc. Amer.* 96:1058-1059.
- Lee, K.J. 2008. Nitrate Accumulation in soils and ground-water and fertilizer management for lettuce in plastic film house. Chungbuk National University, Cheongju, Korea.
- Mulvaney, R.L. 1996. Nitrogen-inorganic forms. p. 1123-1184. In D. L. Sparks et al. (ed.) *Methods of soil analysis*. Part 3. Chemical properties. SSSA Book Ser. 5. Soil Sci. Soc. Am., Madison, WI.
- NIAST. 2000. Analytical method of soil and plant. Suwon, Korea.
- Park, B.G., T.H. Jeon, Y.H. Kim, and Q.S. Ho. 1994. Status of farmer's application rates of chemical fertilizer and farm manure for major crops. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 27:238-246.
- Shearer, G. and D. H. Kohl. 1993. Natural abundance of  $^{15}\text{N}$ : Fractional contribution of two sources to a common sink and use of isotope discrimination. p. 89-125. In R. Knowles and T. H. Blackburn (Ed.) *Nitrogen isotope Techniques*. Academic Press. San Diego, CA.
- Yang, J.E., E.O. Skogley, B.E. Schaff, and J.J. Kim. 1998. A simple spectrophotometric Determination of nitrate in water, resin, and soil extract. *Soil Sci. Am. J.* 62:1108-1115.
- Yoo, S.H., W.J. Choi, and G.H. Han. 1999. An investigation of the sources of nitrate contamination in the Kyonggi province groundwater by isotope ratio analysis of nitrogen. *Journal of Korean Society of Soil Science and Fertilizer.* 32:47-56.
- Yun, S.K. and S.H. Yoo. 1993. Behaviour of  $\text{NO}_3\text{-N}$  in soil and groundwater quality. *Kor. J. Environ. Agric.* 12:281-197.