

반응성 질소화합물로 인한 토양 및 물 환경 생태계의 산성화 영향 및 대응방안

조영일* · 강혜순¹ · 전의찬²

평택대학교 환경융합시스템학과, ¹성신여자대학교 생명과학·화학부, ²세종대학교 환경에너지공간융합학과

The Effects of Reactive Nitrogen (N_r) Compounds on the Acidification in Soil and Water Environment Ecosystems and the Mitigation Strategy. Cho, Youngil* (0000-0002-7103-6313), Hyesoon Kang¹ (0000-0003-3476-4570) and Eui-Chan Jeon² (0000-0003-2783-4550) (Department of Integrated Environmental Systems, Pyeongtaek University, Pyeongtaek 17869, Korea; ¹School of Biological Sciences and Chemistry, Sungshin University, Seoul 01133, Korea; ²Department of Environment Energy and Geoinformation, Sejong University, Seoul 05000, Korea)

Abstract The increases of industrial and technological development and human activities have disturbed the balance of natural nitrogen (N) circulation. These phenomena have induced that large amounts of N are to be present in excess in air, soil and water environment. We investigated the effects of excess of reactive nitrogen (N_r) compounds on soil and water environment ecosystems through literature and case studies, and suggested the strategy of mitigating the acidification in soil and water ecosystems. N_r moves to air, soil and water media, can be converted to different types, and interacts with other chemical compounds. As an efficient N management plan, the evaluation (application of monitoring and safety index) and the chemical restoration (research and development) of the acidification in soil and water environment ecosystems are required to minimize the effects of N_r as well as policies to regulate the various emission sources and amounts of N_r.

Key words: acidification, chemical restoration, reactive nitrogen (N_r), soil and water environment

서 론

질소(N, nitrogen)는 비금속 화학 원소로 지구의 대기, 지표, 수계 및 생명체 등에 존재하며 질소기체(N₂) 부피 기준으로 약 78.09%가 지구의 대기에 존재하는 것으로 알려져 있다(Considine, 2005). 질소는 질산(HNO₃), 암모니아(NH₃), 암모늄 이온(NH₄⁺), 질산성 질소(NO₃⁻-N), 아질산성 질소(NO₂⁻-N), 질소산화물(NO_x), 유기질소 등과 같

이 화학적으로 불안정하고 반응성이 높은 질소(Reactive nitrogen, N_r)화합물의 형태로 존재하여(Parker, 1993) 대기, 토양 및 물 환경 생태계를 통해 다양한 종류의 형태로 질소 순환이 이루어지며 인위적인 환경 요인이 없을 경우 자연의 기본적인 순환 과정으로 균형을 이루고 있다.

그러나 산업혁명 이후 산업 및 기술의 발달과 더불어 인간 활동의 증가로 인해 자연적인 질소 순환의 균형이 무너지고 다량의 반응성 질소화합물이 대기, 토양 및 물 환경 생태계에 과잉으로 존재하게 되었다(1950년 이전: 5000만 톤 이하; 2000년 이후: 15000만 톤 이상; Galloway *et al.*, 2003). Galloway *et al.* (2004)는 육상에서 자연적으로 고정되는 질소의 범위를 약 7500~12000만 톤으로 보았을 때

Manuscript received 21 February 2016, revised 9 March 2016, revision accepted 29 March 2016
*Corresponding author: Tel: +82-31-659-8310, Fax: +82-31-685-8648, E-mail: yicho567@gmail.com

화석연료 연소로부터 발생하는 질소산화물은(2000년 이전까지 5000만 톤 이하) 꾸준히 증가하고 있으며, 비료 생산으로부터 발생하는 질소의 경우 1980년 이후부터는 7500만 톤 이상으로 증가하고 있다고 언급했다. 따라서, 인간활동에 의한 반응성 질소의 총 발생량은 자연적인 질소 고정 발생량 이상으로 과잉 공급되게 되는 양상을 나타내고 있다. 이로 인한 과잉의 반응성 질소화합물이 생태계 및 생물다양성에 영향을 주고 있다(Sutton *et al.*, 2011; The Ministry of Environment of the Republic of Korea, 2014d). 온실가스 증가에 의한 대기오염과 비료 등의 사용으로 인한 반응성 질소화합물의 과잉은 직접 또는 간접적으로 토양 및 토양수의 산성화(산성 침적의 영향)와 지하수 오염(비료 사용 및 토양 산성화 영향 등)을 유발한다(Cho *et al.*, 2009, 2010). 이렇게 축적된 반응성 질소화합물은 호소 또는 하천을 경유하여 바다로 유출되는데 이러한 과정에서 호소, 하천 및 해역의 부영양화와 저층의 빈산소화, 영양물질의 불균형 현상 등을 유발하며 지역 생태계의 건강과 생물다양성 감소를 초래한다(Galloway *et al.*, 2003; United Nations Environment Programme, 2007).

2011년 IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change)와 EPA (Environmental Protection Agency) 보고서에 따르면, 질소산화물의 발생원을 배출되는 기여율이 높은 항목을 참고하여 분석해보았을 때 자동차, 사업장 및 발전소에 대해 우리나라의 질소수지를 산정한 결과 총 5,652,366 ton yr⁻¹이 유입되었고, 1,425,371 ton yr⁻¹이 유출되어 4,226,995 ton yr⁻¹이 잔존하는 것으로 나타났다(Shin *et al.*, 2014). 이 중 연료의 사용으로 인한 질소의 유입과 질소산화물로의 유출이 각각 70%와 29%를 차지하고 있어 질소산화물을 포함한 질소관리가 시급한 것으로 판단된다. OECD (Organization for Economic Co-operation and Development) 양분수지[†] 지표 조사 결과에 의하면 우리나라의 총 질소수지 지표는 1990년에서 1992년까지 평균 215.2 kg · ha⁻¹, 2007년에서 2010년까지 평균 226.4 kg · ha⁻¹로 약 5% 증가했으며, 이것은 OECD 회원국 중 가장 높은 수준의 증가율을 나타냈다. OECD 평균치인 61.5 kg · ha⁻¹에 비해 3.7배, 우리나라와 농업 여건이 비슷한 일본의 180.2 kg · ha⁻¹에 비해서도 1.3배가 높은 수준이다(Organization for Economic Co-operation and Development, 2013). 질소의 과잉부하가 생태계와 생물다양성에 미치는 영향은 주로 육상 생태계에서 이루어졌으며, 초지, 삼림, 이탄지, 관목지, 극지와 고산지대, 연안사구, 지중해성 생태계, 툰드라에 이르는 광역의 다양한 서식지에서 질소의 과잉으로 인

해 중 풍부도가 감소한 것으로 나타났다(Bobbink *et al.*, 2010; Dise *et al.*, 2011).

질소의 과잉 부하로 인한 생물다양성의 감소는 자연 자체의 건강성을 훼손하여 진화의 잠재력을 낮출 뿐만 아니라 지구상 생물의 지속성을 지지하는 다양한 생태계 서비스를 악화시킨다는 점에서 집중적인 조사와 대책이 필요하다. 그럼에도 질소순환과 질소과잉에 대한 많은 부분이 아직까지 불분명한 상태로 남아있다. 본 연구는 과잉의 반응성 질소화합물이 토양 및 물 환경 생태계에 미치는 영향을 문헌을 통해 조사 및 평가하고, 반응성 질소화합물에 대한 정책을 비교 분석하며, 과잉의 반응성 질소화합물로 인해 발생하는 토양 및 물 환경 생태계의 산성화 영향을 최소화하고 생태계를 복원 관리하는 방안을 제시한다.

반응성 질소화합물의 영향

1. 토양생태계

우리나라 토양은 화강암에서 유래되어 규산 함량이 높고 양이온 함량이 적어 척박하며 강우량이 증발량보다 많아 토양성분의 유실이 발생하여 토양이 산성을 띄며, 급격한 국가 발전에 따라 다양한 개발 사업이 추진되어 녹지면적의 감소, 생태계 훼손, 대기 산성침적 등 국토의 자연환경 훼손 문제를 초래하고 있다. 토양 고유의 pH 수준 이하로 토양의 pH가 낮아지는 토양 산성화(soil acidification)는 산성비료의 시비, 물의 작용, 산성비와 공해물질의 유입, 식물의 양분흡수 등 다양한 원인에 의해 장기간에 걸쳐 발생한다(Lee *et al.*, 2011). 산림청 자료에 의하면 전국 65개 조사 지역의 산림토양 평균 pH는 5.0이었으며, 지역적으로는 주로 대도시와 공업지역 및 서남 해안 지역이 낮은 pH를 보였고, 1994년에 조사 지역의 37%가 pH 5.0 이하였으나 2006년에는 65개 조사 지역 중 약 49%가 산성화로 인한 산림토양 피해지역으로 확대되고 있는 것으로 나타났다(Korea Forest Research Institute, 2015).

pH 6.5에서 4.5 사이의 규소광물이 주종을 이루는 토양의 완충능력은 양이온교환과정(cation exchange processes)에 의해 이루어지며, 양성자는 Ca²⁺, Mg²⁺들로 치환되어 이들 양이온들은 질산이온 및 황산이온과 같은 음이온들과 함께 토양에서 용출되어 토양의 pH가 감소하면 토양이 산성화된다고(Cho *et al.*, 2010; Sutton *et al.*, 2014). 미국 뉴햄프셔 주 Hubbard Brook 장기생태연구지역의 산성화된 산

[†]농경지에 투입되는 화학비료나 가축분뇨 등의 양분량(질소성분량으로 환산)에서 농작물 생산 등의 반출량을 제외하고 남은 양분량(단위면적당 양분 투입량(input)에서 반출(output)되는 양을 뺀 값; Lee, 2003)

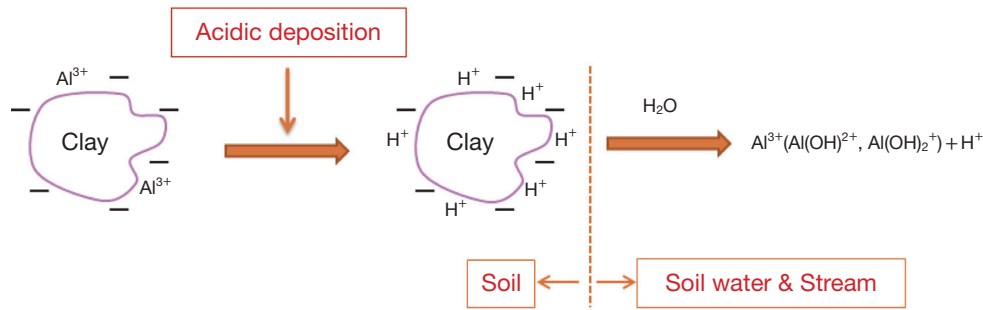


Fig. 1. The effect of acidic deposition on Al mobilization in soil, soil solution and stream water (The Ministry of Environment of the Republic of Korea, 2015d).

Table 1. Effects of acidification on soil ecosystems (Korea Forest Research Institute, 2015).

Soil characteristics	Responses	Effects
Basic cations	Eluviation and Lack of Ca ²⁺ , Mg ²⁺	Decreases in growth rate Early defoliation and phylloclorosis
Al	Increases in Al toxicity Imbalance of Ca : Al	Destruction of root cell Decreases in root regeneration
Acidophilic microorganisms	Decreases in bacteria Increases in filamentous fungi	Decreases in organic matter decomposition Increases in plant pathogenic fungi

림유역 생태계의 토양층위에 대한 산성화 지표의 농도 변화연구에서 pH 5.0 이하에서 점토광물은 분해되고 어떤 금속수산화물들은(예: Al(OH)₃) 용해되기도 하는데 (Fig. 1), 대표적으로 독성을 지닌 알루미늄(Al³⁺) 농도가 토양 용출액에서 증가한다(Cho *et al.*, 2010, 2012). Table 1은 토양 산성화로 인한 토양 변화의 특성과 생태적 영향을 보여주고 있다(Korea Forest Research Institute, 2015). 또한 pH 감소는 질산화과정을 방해하여 토양 내 암모니아의 축적을 야기할 수 있으며, 토양 내 유기물질의 분해율이 낮아 산성화된 토양에서는 유기물질이 표토 층에 축적되어 내산성 식물종이 점차 우점종이 되고 중간 또는 높은 pH에 적응하는 식물종들은 사라지게 된다(Van Breemen *et al.*, 1982; Ulrich, 1983, 1991). 토양 내 고농도의 암모니아가 존재할 경우 많은 민감한 식물종에게 독성이 나타나게 되며, 세포 형태학적인 영향, 세포 산성화, N-rich 아미노산의 축적, 뿌리성장 악화 및 발아 등을 저해할 수 있다(De Graaf *et al.*, 1998; Paulissen *et al.*, 2004; Kleijn *et al.*, 2008; Van den Berg *et al.*, 2008).

2. 수생태계

하천이나 호소에 부영양화를 일으키는 수질영향 인자를 조사하기 위해 식물플랑크톤의 성장속도와 증식에 기여하

는 수질환경 요인을 분석한 결과 클로로필-a 농도에 영향을 미치는 요인 중 제2요인으로 암모니아성 질소와 질산성 질소 농도, 총질소 등이 포함되어 있다는 것을 발견했다(Kim *et al.*, 2002). 또한 장기간의 대기산성침적(예, 질산성이온 및 황산이온)으로 인해 지표수의 산중화능력(Acid Neutralizing Capacity, ANC)과 pH가 감소하고 무기단량체알루미늄(Al_i)의 농도가 증가하는 현상인 물의 산성화가 유역생태계에 나타났다(Driscoll *et al.*, 1996; Cho *et al.*, 2009, 2010, 2012). ANC의 감소는 수표층의 완충능력에 의존하며, 수생태계에서 물의 완충능력은 중탄산이온(bicarbonate)의 농도에 의존한다(Ulrich, 1983, 1991). 산성침적은 이산화탄소-중탄산 이온의 화학 평형상태를 변화시켜 물의 알칼리도와 pH를 감소시키는 것으로, 낮은 농도의 중탄산 이온을 함유하는 담수호의 수생태계는 산성화와 관련하여 가장 취약하다(Sutton *et al.*, 2014). 또한 토양 산성화로 토양층을 통과하는 산성의 토양수에 의해 지중수와 수계의 산성화가 나타날 수 있다(Cho *et al.*, 2010). 이어 담수의 산성화는 어류 생태계에 영향을 주고 토양에서 용출된 알루미늄의 독성이 물고기의 아가미를 자극하여 보호점액을 만들어 결국 물고기가 폐사하는 결과를 초래하게 된다(Driscoll *et al.*, 2001). Fig. 2(a)는 우리나라 습성침적의 연평균 질산성이온과 암모늄이온의 농도를 나타낸 것으로 과거 15년간 꾸준히 증가하는 경향을 보여준다.

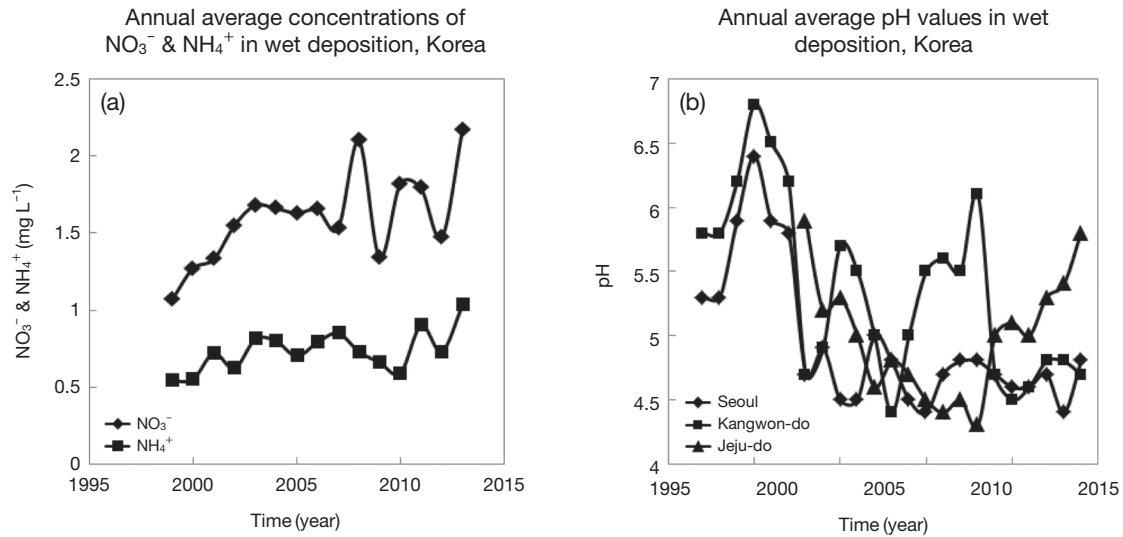


Fig. 2. The yearly mean concentrations of NO_3^- , NH_4^+ in wet deposition (a) and changes in the annual average pH in precipitation in Korea (b) (The Ministry of Environment of the Republic of Korea, 2015b).

Fig. 2(b)는 서울, 강릉 및 제주 고산리 지역 강우의 pH 변화를 보여주고 있으며, 대도시인 서울의 경우 1990년대 후반부터 산성비로 정의될 수 있는 pH 5.6 이하로 감소된 것을 알 수 있다.

해수의 질소 비율이 증가하여 일반적인 우리나라 해양의 해수 질소 대 인의 비율(N:P)이 13:1인 것에 비해 16:1 까지 증가하기도 하며, 해양 생태계의 근간을 이루는 식물 플랑크톤의 필수영양소인 질소와 인의 비율 변화에 따라 1차생산자의 성장속도 및 개체 수가 변하고 후속적으로 포식자의 종류 및 분포도에 영향을 미치는 것으로 나타났다(Kim *et al.*, 2011). 해수의 질소 농도가 증가하는 원인 중 하나는 화석연료를 태우거나 유기물질이 분해될 때 발생하는 질소의 대기 중 유입량이 증가했기 때문이며, 해양 생물이 대기 중 질소를 고정하기도 하고 강우에 의해 하천으로 유입된 질소가 바다로 유입되기도 하는데, 일반적으로 질소 농도가 증가하면 남조류의 개체 수는 감소하고, 와편모류의 개체 수는 증가하여 해수 내 용존산소량을 감소시켜 어패류가 질식사하게 된다(The Ministry of Environment of the Republic of Korea, 2014b). 또한 일반적인 해수의 평균 pH 8.2보다 낮아지게 되는 현상을 통상적으로 해양 산성화(Ocean Acidification)라 하며 이러한 해수의 pH 감소 과정에서 발생하는 해양 생태계의 영향은 중요하다. 해양 산성화로 인한 pH의 변화는 CaCO_3 를 골격으로 하는 해양생물들(예: 산호초, 성게, 해삼, 홍합, 굴, 고동, 바다가재 등)의 생존 가능성을 감소시킨다(United Nations Environment Programme, 2010). 해양 산성화의 영향은 해양 환

경의 변화뿐만 아니라 해양과 연관된 사회·경제적 인간의 활동에도 필연적으로 영향(예: 인류 식량수급 문제, 수산업 종사자의 경제활동 등)을 미칠 수 있다.

산성화 영향 최소화 방안

1. 정책적 대응

1) 토양환경 정책

환경부장관은 토양환경보전법 제4조에 의거 토양보전을 위해 10년마다 토양보전에 관한 기본 계획을 관계중앙행정기관의 장과 협의하여 수립·시행해야 한다. 이것은 토양보전에 관한 시책방향, 토양오염의 현황·진행상황 및 장래예측, 토양오염의 방지에 관한 사항, 오염토양의 정화 및 복원에 관한 사항 등을 포함하고 있다. 국민 건강상의 위해성을 고려한 토양오염물질 기준설정과 신규 토양오염물질 등에 대한 기준을 확대(2009년 21개, 2014년 26개, 2019년 30개)하고 오염토양 정화처리를 위한 이행보증제 도입 및 반출토양 정화 전 과정에 대한 추적관리시스템을 구축하는 등, 토양정화에 따른 사회적 비용 절감과 합리적인 정화수준 결정을 위해 국내 실정에 맞는 위해성평가 적용대상을 확대하고 있다. 또한 토양 측정망을 단계적으로 확대(2009년 1512개, 2013년 2000개, 2017년 3000개로 확대)하고 상시 모니터링 결과를 기반으로 국가 배경농도 및 오염지도 작성을 추진하며, 국가정화우선순위제도

Table 2. Environmental standards of total nitrogen (TN) in lake water, Korea (The Ministry of Environment of the Republic of Korea, 2015).

Classification	Subject of application	Standards
		TN (mg L ⁻¹)
Life environment	I Water quality level 1, Conservation of natural environment	≤0.2
	II Water quality level 2, Fisheries water level 1	≤0.4
	III Water quality level 3, Fisheries water level 2, Industrial water level 1	≤0.6
	IV Industrial water level 2, Agriculture water	≤1.0
	V Industrial water level 3, Life environmental conservation	≤1.5

(군부대, 산업단지, AI 매물지역 등) 도입과 정화기금 조성 및 토양환경평가제도 활성화 등 선진제도 도입을 위해 노력하고 있다(The Ministry of Environment of the Republic of Korea, 2009).

미국의 경우 수퍼펀드법에 의한 국가 오염정화프로그램을 통해 체계적이고 집중적인 연구로 기술 개발을 유도하며, SITE (Superfund Innovative Technology Evaluation) 프로그램을 통해 수퍼펀드 부지에 현장 규모의 신기술 적용 평가 기회를 제공함으로써 연구 성과를 극대화하고 있다. 독일의 경우 Deutsche Bundesstiftung Umwelt의 지원 하에 연구공간 연계를 통해 현장 오염 측정을 위한 광학적 센서 개발 및 적용평가를 실시하고 있다(Korea Institute of Science and Technology Evaluation and Planning, 2007).

2) 물환경 정책

환경부는 수역별(하천과 호소), 항목별 및 등급별로 수질환경보전법 규정에 따라 하천과 호소의 물 환경 개선을 위해 10년마다 법정계획(물환경관리기본계획 2006~2015)을 수립하여 수질 관련 규제를 조사하고 있다(The Ministry of Environment of the Republic of Korea, 2006). 물환경관리기본계획에서는 좋은 물의 비율을 산정하기 위한 수질 환경 기준을 하천에서는 5개(pH, COD (chemical oxygen demand, 화학적산소요구량), SS (suspended solids, 부유물질), DO (dissolved oxygen, 용존산소), 대장균수) 항목, 호소에서는 7개(pH, COD, SS, DO, 대장균수, 총인(total phosphorus, TP), 총질소(total nitrogen, TN)) 항목으로 구성하고 있으나 반응성 질소화합물과 관련된 지표는 호소의 총질소뿐 하천에서는 제외되었다. Table 2는 총질소 관련 호소 수질 생활환경기준을 등급별로 보여준다(The Ministry of Environment of the Republic of Korea, 2015a).

외국의 총질소 기준은 미국 8~15 mg L⁻¹, 핀란드 15 mg L⁻¹, 독일 10~15 mg L⁻¹, 네덜란드 10~15 mg L⁻¹, 스웨덴 8~15 mg L⁻¹, 덴마크 8~12 mg L⁻¹, 일본 5~10 mg L⁻¹으로

한국의 하수 종말처리장과 농공단지 오·폐수 종말 처리 시설을 포함하는 폐수 종말처리장의 방류수 총질소 수질 기준인 20 mg TN L⁻¹ (2013년 이후 환경부 적용대상 전 지역 기준, The Ministry of Environment of the Republic of Korea, 2006) 이하보다 강화된 수질기준을 채택하고 있다. 또한 OECD 회원국인 오스트리아, 벨기에, 프랑스 및 슬로바키아 등도 대도시의 도시 하수처리 시설의 방류수 총질소 기준농도를 10 mg L⁻¹, 소규모 도시의 경우 15 mg L⁻¹ 이하로 규정하고 있어 우리나라의 기준농도보다 낮다(The Ministry of Environment of the Republic of Korea, 2014b).

우리나라는 하천과 호소의 수질 환경기준을 달성하기 위한 규제 수단으로 배출 허용 기준이 있으며, 개별 배출업소에 적용하는 환경기준을 하천의 자정능력을 감안하여 설정하고 있다. 총질소는 수질환경보전법 제8조 및 동법 시행규칙 제8조에서 폐수 배출허용기준을 설정하고 있으며, 지역별로 4단계의 청정지역, 가지역, 나지역, 특례지역으로 구분하여 적용하고 있다. 1997년부터는 호소의 부영양화 방지를 위해 환경부장관이 지정고시한 팔당댐, 대청댐 및 낙동강하구연 유역에 대해 총질소의 배출 허용기준을 적용하였다(The Ministry of Environment of the Republic of Korea, 2006).

매립지 침출수는 수질 및 수생태계 보전에 관한 법률 시행규칙에 따라 환경부장관이 고시하는 3개(청정지역, 가지역, 나지역) 지역으로 분리되어 암모니아성 질소와 무기성 질소로 규제한다(폐기물처리시설의 관리기준 제42조 제1항). Table 3은 매립시설 침출수의 지역별 암모니아성 질소와 무기성 질소의 기준농도를 보여준다(폐기물처리시설의 관리기준 제42조 제1항). 이 외에 분뇨 처리시설, 공공 처리시설 및 가축 분뇨처리 업자가 설치한 처리시설의 총질소 방류수 수질기준은 가축분뇨의 관리 및 이용에 관한 법률에 의해 전국적으로 60 mg L⁻¹ 이하로 규제하고 있다.

연안 해역의 과학적 및 체계적 해양환경 개선과 보전을 위해 2000년 해양환경관리법의 시행령을 개정하여 환경

관리 해역 제도를 도입하였다. 육상오염원의 체계적 관리를 위해 육지부를 관리범위에 포함하며, 수질오염이 심각한 해역 5개소(시화호-인천연안, 광양만, 마산만, 부산연안, 울산연안)를 특별관리해역으로 지정하고 환경 상태가 양호한 해역 4개(함평만, 완도-도암만, 득량만, 가막만)를 집중 관리하기 위해 환경보전해역 제도를 추가하였다(The Ministry of Ocean and Fisheries of the Republic of Korea, 2014). 총질소의 해역별 수질 등급 생활환경 기준은 해양오염방지법 제4조의 2규정에 따라 등급 I 0.3 mg L⁻¹ 이하, 등급 II 0.6 mg L⁻¹ 이하, 등급 III 1.0 mg L⁻¹ 이하로 1998년 해양수산부 제98-37호에 고시되었다. 환경오염 물질의 해역 내 유입량이 환경수용량을 초과하여 특별관리해역의 연안 및 해양환경이 지속적으로 악화되고 있어 2004년 해양수산부는 마산만 특별관리해역 관리기본계획에 생활하수·산업폐수 등 각종 오염물질 배출량의 총량이 해역의 환경 수용량의 범위 내에서 유지되도록 관리하는 오염총량관리제의 도입과 시행을 명시하였다(The Ministry of Land, and Transport and Maritime Affairs of the Republic of Korea, 2012). 단계별 연안오염총량관리제 1단계인 2008년에서 2011년까지는 COD를 대상으로 관리하였으며, 2012년부터 2016년까지 2단계 실시로 질소와 인으로 확대할 계획이다. 그러나 연안해역으로 유입되는 하천 질소화합물(예, 총질소, 질산성 질소 등)의 수질환경기준이 마련되어 있지 않아 현재 환경 관리해역의 총량오염관리는 COD와 총인

에 초점을 두고 있어 부영양화 및 적조 현상에 관여하는 질소 관련 화합물의 총량오염관리계획도 시급한 실정이다.

2. 모니터링 및 안전성 지표 적용

질소화합물에 의한 대기 산성침적은 육상 및 물 환경생태계에 유해한 화학적 변화를 야기하면서 영향을 미친다. 고농도 산성 산화물(SO_x와 NO_x)의 유입에 대해 특히, 산성에 민감한 생태계가 보다 큰 영향을 받는 것으로 알려졌다(Cho, 2009, 2010, 2012). 우리나라의 경우 발생원별 대기 산성산화물의 감소 정책에 많은 노력을 기울이고 있어 산업시설에 발생하는 황산화물의 농도가 감소하는 경향을 보이고 있으나, 인구 및 자동차 사용량의 증가로 인해 대기 중 질소화합물의 발생량은 증가하고 있는 것으로 나타나고 있다(The Ministry of Environment of the Republic of Korea, 2015c). 육상생태계 생물자원에 악영향을 미치는 화학적 임계기준(안전성 지표) 값과 영향을 Table 4에 나타냈으며, 토양, 토양수 및 지표수의 각 지표들의 임계값들은 화학적 복원의 지표 또는 생태계의 화학적 안전성 지표로 이용될 수 있다. 즉, 토양수의 Ca : Al 비가 1 이상이며, 토양의 염기포화도(Base saturation) 20% 이상, 지표수의 pH, ANC 및 Al_i가 각각 6 이상, 50 µeq L⁻¹ 이상, 2 µmol L⁻¹ 이하로 유지될 때 육상 및 수생태계의 안전성이 확보될 수 있다. 따라서 이러한 지표들을 이해하고 지속적인 모니터링을 통해 충분한 정보(토양: pH, 염기포화도, 양이온교환능력, 산도 등; 수질(토양수, 계류수, 하천, 호소, 지하수, 강우): pH, ANC, Al_i, NO₃⁻, NH₄⁺, TN)를 확보하는 것은 생태계의 구조와 기능 및 생물다양성 유지를 위해 필수적이다.

토양과 토양수의 산성화는 수서 생태계의 산성화로 이어져 유역 생태계의 생지화학적 물질순환에 영향을 준다. 따라서 반응성 질소화합물의 과잉 유입으로 인한 토양의 산성 조건을 개선시키고 용탈로 인해 부족한 양분을 보충해 주는 등의 화학적 토양환경 복원이 필요하다. 특히 산림유역 생태계의 경우 대기 산성침적으로 인해 토양이 산성화되면 토양의 주요 양분(Ca, Mg 등)이 유실되고, 독성

Table 3. Regional Concentration standards of ammonia nitrogen and inorganic nitrogen in leachate of landfill facilities (Management Standards of Waste Treatment Facility Article 42, Paragraph 1; The Ministry of Environment of the Republic of Korea, 2015).

Region	Ammonia nitrogen (mg L ⁻¹)	Inorganic nitrogen (mg L ⁻¹)
Clean area	≤50	≤150
Ga-area	≤100	≤200
Na-area	≤100	≤300

Table 4. Chemical safety index in ecosystems (The Ministry of Environment of the Republic of Korea, 2015d).

Categories	Index	Criteria	Effects	References
Soil water	Ca : Al	< 1	Risk of vegetation growth	Cronan and Schofield 1990; Cronan and Grigal 1995; Driscoll <i>et al.</i> 2001
Soil	Base saturation	< 20%		
Surface water	pH	< 5.6	Risk of aquatic life	MacAvoy and Bulger 1995; Driscoll <i>et al.</i> 2001
	ANC*	< 50 µeq L ⁻¹		
	Al _i **	> 2 µmol L ⁻¹		

*Acid Neutralizing Capacity; **Inorganic monomeric Al

물질 및 중금속(AI 등)이 축적되어 수목의 성장과 발아에 심각한 영향을 준다. 그 결과 산림유역 생태계의 황폐화가 발생한다(Cronan and Schofield, 1990; Cronan, 1994; Juice *et al.*, 2006). 이러한 산림유역 생태계의 토양과 토양수의 산성화를 방지하기 위해 장기적으로 산성화 원인 물질의 종류와 오염원에 대한 피해 정도와 범위를 조사하여 생태계의 피해를 최소화하고 예측할 수 있는 장기예측모델을 개발하여야 한다. 장기예측모델을 개발하기 위해서는 산성화 영향 인자 및 산림 생태계의 반응 인자에 대한 모니터링이 선행되어야 한다.

3. 화학적 복원 전략

우리나라의 경우 대기 산성 질소화합물의 침적으로 인한 생태계의 산성화 복원에 대한 이해와 경험이 아직 부족하다. 그럼에도 불구하고 과잉의 반응성 질소화합물이 생태계에 미치는 영향을 최소화하기 위해 다음과 같은 노력을 기울일 필요가 있다. 우선, 오염물질의 발생원별 배출에 따른 산성 침적물의 감소 추진은 육상 및 수생태계의 자연적인 화학적 복원을 촉진할 수 있다. 산성화에 따라 초기 생태계에서는 토양 내 염기 양이온의 고갈, 광물질 풍화작용과 대기 중 염기성 양이온의 비율 변화, 토양 내 질소의 방출로 인한 계류수 및 하천수의 질산성이온 증가 등의 현상이 연쇄적으로 발생하게 된다(Galloway *et al.*, 1983). 염기포화도가 낮은 산성 토양의 경우 질소화합물의 대기 산성 침적물 농도가 낮아지면 초기 지표수의 ANC와 토양의 Ca:Al 비율이 향상될 것이며, 토양 내 축적된 질소화합물은 점진적으로 탈착 또는 광물화에 의해 방출된다(Likens *et al.*, 1996, 1998). 따라서 생태계의 자연적인 화학적 복원은 오랜 시간(수십 년 이상)이 소요되며, 추가적인 대기 오염물질 배출에 대한 규제와 친환경 에너지 개발 및 사용이 필요하게 될 것이다.

호수, 하천 및 산림 유역 생태계의 자연적인 화학적 복원의 촉진을 위해 유역 생태계 내 염기 물질을 첨가하여 질소화합물의 대기 산성 침적물로 인한 토양 및 수생태계의 산성화를 중화시키는 방안을 모색할 수 있다. 앞에서 언급한 토양과 지표수의 안전성 지표 중 염기포화도와 산중화능력을 표현하는 BS와 ANC는 Fig. 3과 같이 약식으로 표현될 수 있으며, 염기 물질(Ca, Mg 등)의 첨가와 산성유발 물질(황산이온, 질산이온)의 감소로 BS와 ANC 값을 증가시킬 수 있다. 산성유발 물질의 감소는 대기 중에 방출되는 황산화물과 질소산화물을 감소시키는 방안이며, 염기 물질의 증가 방안으로는 토양 및 지표수에 염기 물질을 직접 첨가하는 라이밍(Liming)이 있다. 산성화된 토양 및 물 환경에 염

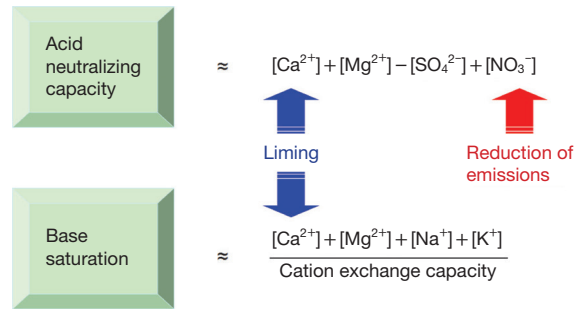


Fig. 3. The effects of liming on acid neutralizing capacity and base saturation.

기 물질을 첨가하면, 수소이온이 감소하여 토양의 염기포화도와 양이온교환능력이 상승하고 토양수와 하천수의 pH와 ANC가 증가하게 된다(Cho *et al.*, 2009, 2010, 2012). 이러한 라이밍은 미국과(Driscoll *et al.*, 1996; Cho *et al.*, 2009, 2010, 2012) 북유럽에서(Löfgren *et al.*, 2009) 실험적으로 실시되었으며 산성화된 생태계를 중화시키고 복원하는 데 긍정적인 결과를 나타낸 것으로 알려졌다. 이를 국내에 적용하여 라이밍의 긍정적인 효과를 나타내기 위해서는 적용되는 생태계의 특성에 따라 염기물질의 선택과 친환경 염기화합물질을 개발하고 연구하는 것이 중요하다.

현재 우리나라 하천과 계류수의 경우 질소와 관련된 농도 기준이 없으며, 국립공원의 계류수 수질 측정에도 질소 관련 화합물의 모니터링과 기준이 없어 질소화합물의 토양 및 수생태계에 대한 영향 분석과 평가가 어려운 실정이다. 따라서 도시 및 비도시 지역 국립공원을 장기실험 생태계 지역으로 설정하고, 대기(강우), 토양(토양수 포함) 및 계류수 수질 현황을 조사하여 유역 생태계의 질소 현황 분석 및 평가를 추진하고, 모니터링 결과를 바탕으로 화학적 복원 연구 및 개발을 추진할 필요가 있다. 연구 내용으로 토양의 염기포화도 목표달성 기준 설정, 첨가물질 연구 개발 및 투여량 산정, 대상 지역 적용과 함께 생태계 내 토양, 수질 및 생물종 변화에 대한 장기 모니터링, 질소화합물의 생지화학적 거동 및 질소 수지의 개념적 플럭스 모델링 개발(Fig. 4), 공간적 변화 평가를 위한 지구통계적 모델 적용과 질소 및 염기화합물의 화학적 변화 추정 등이 포함될 수 있다.

논 의

대기오염 및 비료 등의 사용으로 인한 반응성 질소화합물의 과잉은 직접 또는 간접적으로 토양 및 토양수의 산

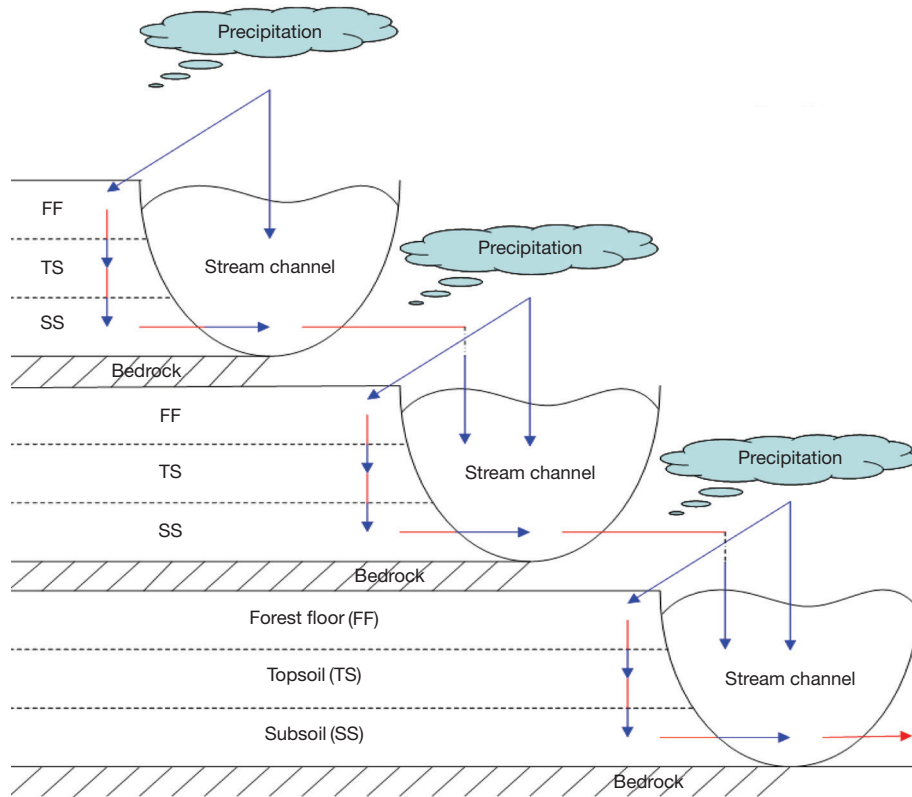


Fig. 4. A flow diagram of a mass balance of pollution materials in watershed ecosystems.

성화와 지하수 오염을 유발하고, 이렇게 축적된 반응성 질소화합물은 호소와 하천을 경유하여 바다로 유출되는데 이러한 과정에서 호소, 하천 및 해양의 부영양화와 저층의 빈산소화, 영양물질의 불균형 현상 등을 유발하여 지역 생태계의 안전과 생물다양성에 영향을 주는 순환적 고리로 연결되어 있다. 정부는 환경오염 물질의 영향에 대처하기 위해 측정망을 이용한 모니터링과 규제기준을 포함하는 각종 규제제도를 실시하고 있으며, 토양보전기본계획, 물환경관리기본계획, 해양별관리기본계획에 따라 각 환경영역별 오염관리대책을 계획하고 이행하고 있다. 그러나 질소화합물에 관련된 오염물질의 규제는 미흡한 실정이다. 현행 하천수질 기준에는 질소와 관련된 수질기준이 없으며 호소의 수질기준 항목에 총질소만 명시되어 있다. 인과 더불어 질소는 하천과 호소에서 녹조현상을 발생시키는 중요한 영양염류로 하천과 호소의 질소화합물 관련 수질항목을 추가하여 관리하는 것이 필요할 것으로 사료된다. 또한 국립공원관리공단에서 측정 및 운영하고 있는 계류수 수질측정 항목에도 질소관련 항목이 없어 산림유역 생태계의 반응성 질소화합물의 거동 및 순환과 과잉으로 존재할 경우 생물다양성에 나타나게 될 영향을 예측하기

가 어려운 실정이다. 연안 및 해양의 경우 현재 해양수산부에서 연안오염총량관리계획을 통해 적조현상을 유발하는 주요 영양염류인 질소와 인에 대해 관리대책을 준비 중에 있으나 총질소에만 초점이 맞추어져 다양한 반응성 질소화합물에 대한 모니터링, 영향 및 평가가 요구된다. 따라서 반응성 질소화합물의 직접적인 규제 및 관리와 함께 이러한 화합물의 간접적인 영향인 토양 및 수생태계의 산성화에 대한 관리 및 연구가 필요하다. 반응성 질소화합물로 인한 토양과 물 환경의 산성화는 생태계 생물다양성의 감소와 인류에 대한 생태계 서비스 질을 감소시키는 결과를 초래할 것이다. 따라서 반응성 질소화합물의 관리 정책과 더불어 과잉의 반응성 질소화합물로 오염된 토양 및 물 환경 생태계를 복원하고 관리하는 전략 방안이 추진되어야 할 것으로 판단된다.

적 요

산업 및 기술의 발달과 인간 활동의 증가로 인해 자연적인 질소 순환의 균형이 무너지고 다량의 질소가 대기,

토양 및 물 환경 생태계에 과잉으로 존재하게 되었다. 이로 인한 과잉의 반응성 질소화합물이 토양과 물 환경생태계에 영향을 미치고 있는 것을 국내외 문헌과 사례 조사를 통해 확인하고 유역생태계에서 질소화합물로 인한 토양 및 물 환경 생태계의 산성화 영향 감소방안을 제시하였다. 반응성 질소는 대기, 토양 및 물의 여러 매체를 이동하면서 다른 유형으로 전환될 수 있으며 유형 간 상호작용이 일어나기도 한다. 효과적인 질소관리 방안으로 반응성 질소 배출원의 다양성 및 유형에 따른 배출량을 규제하는 정책과, 반응성 질소화합물로 인한 토양 및 물 환경생태계의 환경적 피해(산성화)를 조사 및 평가(모니터링 및 안전성 지표 적용)하고 복원하는 전략(예, 화학적 복원 연구 및 개발)이 필요하다.

사 사

본 연구는 환경부의 “질소 과잉이 기후변화와 생물다양성에 미치는 영향 및 대응방안” 과제(2015)의 연구비지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

- Bobbink, R., K. Hicks, J. Galloway, T. Spranger, R. Alkemade, M. Ashmore, M. Bustamante, S. Cinderby, E. Davidson, F. Dentener, B. Emmett, J.W. Erisman, M. Fenn, F. Gilliam, A. Nordin, L. Pardo and W. De Vries. 2010. Global assessment of nitrogen deposition effects on terrestrial plant diversity: a synthesis. *Ecological Applications* **20**: 30-59.
- Cho, Y., C.T. Driscoll and J.D. Blum. 2009. The effects of a whole-watershed calcium addition on the chemistry of stream storm events at the Hubbard Brook Experimental Forest in NH, USA. *Science of the Total Environment* **407**: 5392-5401.
- Cho, Y., C.T. Driscoll, C.E. Johnson and T.G. Siccama. 2010. Chemical changes in soil and soil solution after calcium silicate addition to a northern hardwood forest. *Biogeochemistry* **100**: 3-20.
- Cho, Y., C.T. Driscoll, C.E. Johnson, J.D. Blum and T.J. Fahey. 2012. Watershed-level responses to calcium silicate treatment in a northern hardwood forest. *Ecosystems* **15**: 416-434.
- Considine, G.D. 2005. NITROGEN. Van Nostrand's encyclopedia of chemistry 5th edition, Wiley-Interscience. Hoboken.
- Cronan, C.S. 1994. Aluminum biogeochemistry in the ALBIOS forest ecosystems: The role of acidic deposition in aluminum cycling. In: effects of acid rain on forest process. Wiley-Liss Incorporation: 51-81.
- Cronan, C.S. and C.L. Schofield. 1990. Relationship between aqueous aluminum and acidic deposition in forested watersheds of North America and northern Europe. *Environmental Science and Technology* **24**: 1100-1105.
- Cronan, C.S. and D.F. Grigal. 1995. Use of calcium/aluminum ratios as indicators of stress in forest ecosystems. *Journal of Environmental Quality* **24**: 209-226.
- De Graaf, M.C.C., R. Bobbink, J.G.M. Roelofs and P.J.M. Verbeek. 1998. Differential effects of ammonium and nitrate on three heathland species. *Plant Ecology* **135**: 185-196.
- Dise, N.B., M. Ashmore, S. Belyazid, A. Bleeker and R. Bobbink. 2011. Nitrogen as a threat to European terrestrial biodiversity. In: Sutton, M.A., C.M. Howard, J.W. Erisman, G. Billen, A. Bleeker, P. Grennfelt, H. van Grinsven and B. Grizzetti (eds.). The European nitrogen assessment: sources, effects and policy perspectives. Cambridge, UK. Cambridge University Press.
- Driscoll, C.T., C.P. Cirimo, T.J. Fahey, V.L. Blette, P.A. Bukaveckas, D.A. Burns, C.P. Gubala, D.J. Leopold, R.M. Newton, D.J. Raynal, C.L. Schofield, J.B. Yavitt and D.B. Porcella. 1996. The Experimental Watershed Liming Study: Comparison of lake and watershed neutralization strategies. *Biogeochemistry* **32**: 143-174.
- Driscoll, C.T., G.B. Lawrence, A.J. Bulger, T.J. Butler, C.S. Cronan, C. Eagar, K.F. Lambert, G.E. Likens, J.L. Stoddard and K.C. Weathers. 2001. Acidic deposition in the northeastern United States: sources and inputs, ecosystem effects, and management strategies. *BioScience* **51**: 180-198.
- Galloway, J.N., J.D. Aber, J.W. Erisman, S.P. Seitzinger, R.W. Howarth, E.B. Cowling and B.J. Cosby. 2003. The nitrogen cascade. *BioScience* **53**: 341-356.
- Galloway, J.N., S.N. Norton and M.R. Church. 1983. Freshwater acidification from atmospheric deposition of sulfuric acid: A conceptual model. *Environmental Science and Technology* **17**: 541-545.
- Juice, S.M., T.J. Fahey, T.G. Siccama, C.T. Driscoll, E.G. Denny, C. Eagar, N.L. Cleavitt, R. Minocha and A.D. Richardson. 2006. Response of sugar maple to calcium addition to northern hardwood forest. *Ecology* **87**: 1267-1280.
- Kim, M.S., Y.R. Chung, E.H. Suh and W.S. Song. 2002. Eutrophication of Nakdong River and Statistical Analysis of Environmental Factors. *ALGAE* **17**(2): 105-115.
- Kim, T., K. Lee, R.G. Najjar, H-D. Jeong and H.J. Jeong. 2011. Increasing N abundance in the Northwestern Pacific Ocean due to atmospheric nitrogen deposition. *Science* **334**: 505-509.
- Korea Institute of Science and Technology Evaluation and Planning. 2007. A feasibility study on the development project of pollution prevention technology in soil and groundwa-

- ter.
- Kleijn, D., R.M. Bekker, R. Bobbink, M.C.C. De Graaf and J.G.M. Roelofs. 2008. In search for key biogeochemical factors affecting plant species persistence in heathland and acidic grasslands: A comparison of common and rare species. *Journal of Applied Ecology* **45**: 680-687.
- Korea Forest Research Institute. 2015. (<http://kfri.go.kr>).
- Lee, M.H., S.I. Choi, J.Y. Lee, K.G. Lee and J.W. Park. 2011. Soil and Groundwater Environment. Donghwa Publishing Co. Paju-si, Gyeonggi-do, South Korea.
- Lee, Y. 2003. Nutrient balances of farm land area in Korea. *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer* **14**: 28-32.
- Likens, G.E., C.T. Driscoll and D.C. Buso. 1996. Long-term effects of acid rain: Response and recovery of a forest ecosystem. *Science* **272**: 244-246.
- Likens, G.E. 1998. The biogeochemistry of calcium at Hubbard Brook. *Biogeochemistry* **41**: 89-173.
- Löfgren, S., N. Cory, T. Zetterberg, P.E. Larsson and V. Kronnäs. 2009. The long-term effects of catchments liming and reduced sulphur deposition on forest soils and runoff chemistry in southwest Sweden. *Forest Ecology and Management* **258**: 567-578.
- MacAvoy, S.E. and A.J. Bulger. 1995. Survival of brook trout (*Salvelinus fontinalis*) embryos and fry in streams of different acid sensitivity in Shenandoah National Park, USA. *Water Air and Soil Pollution* **85**: 439-444.
- Organisation for Economic Co-operation and Development. 2013. Environment at a Glance 2013: OECD Indicators.
- Parker, S.P. 1993. Nitrogen, McGraw-Hill encyclopedia of chemistry, McGraw-Hill Book Co.
- Paulissen, M.P.C.P., P.J.M. Van der Ven, A.J. Dees and R. Bobbin. 2004. Differential effects of nitrate and ammonium on three fen bryophyte species in relation to pollutant nitrogen input. *New Phytologist* **164**: 551-558.
- Shin, J.H., C.W. Yoo, S.W. An and J.W. Park. 2014. 2011 Nitrogen Budget of South Korea Including Nitrogen Oxides in Gas Phase. *Journal of Korean Society of Environmental Engineering* **36**(2): 75-83.
- Sutton, M.A., C.M. Howard, J.W. Erisman, G. Billen, A. Bleeker, P. Grennfelt, H. van Grinsven and B. Grizzetti. 2011. The European Nitrogen Assessment: Sources, Effects and Policy Perspectives, Cambridge University Press.
- Sutton, M.A., K.E. Mason, L.J. Sheppard, H. Sverdrup, R. Hauber and W.K. Hicks. 2014. Nitrogen Deposition Critical Loads and Biodiversity. Springer, NY.
- The Ministry of Environment of the Republic of Korea. 2015a. (<http://www.me.go.kr>).
- The Ministry of Environment of the Republic of Korea. 2015b. (<http://stat.me.go.kr>).
- The Ministry of Environment of the Republic of Korea. 2015c. (<http://stat.me.go.kr/nesis/index.jsp>).
- The Ministry of Environment of the Republic of Korea. 2006. A master plan of water environment management.
- The Ministry of Environment of the Republic of Korea. 2009. A master plan of soil conservation.
- The Ministry of Environment of the Republic of Korea. 2014a. Training business of experts in biodiversity by the analysis of policy inventories regarding nitrogen management.
- The Ministry of Environment of the Republic of Korea. 2014b. Monitoring and evaluation of non-point source management area in Lake Soyang (VI).
- The Ministry of Environment of the Republic of Korea. 2015d. The effects of excess nitrogen on climate change and biodiversity, and management plan.
- The Ministry of Land, Transport and Maritime Affairs of the Republic of Korea. 2012. Management of land pollution source, and introduction and implementation of TMDLs in coastal zones (III).
- The Ministry of Ocean and Fisheries of the Republic of Korea. 2014. A study on the establishment of management plan for environmental management area of the sea.
- Ulrich, B. 1983. Soil acidity and its relation to acid deposition. In: Ulrich, B. and J. Pankrath (eds.). Effects of accumulation of air pollutants in ecosystems. Reidel Publishing, Boston.
- Ulrich, B. 1991. An ecosystem approach to soil acidification. In: Ulrich, B. and M.E. Summer (eds.). Soil acidity. Springer, Berlin.
- United Nations Environment Programme. 2007. Reactive Nitrogen in the Environment: too much or too little of a good thing.
- United Nations Environment Programme. 2010. Environmental consequences of ocean acidification: a threat to food security.
- Van Breemen, N., P.A. Burrough, E.J. Velthorst, H.F. Van Dobben, T. De Wit and T.B. Ridder. 1982. Soil acidification from atmospheric ammonium sulphate in forest canopy throughfall. *Nature* **299**: 548-550.
- Van den Berg, L.J.L., C.J.H. Peters, M.R. Ashmore and J.G.M. Roelofs. 2008. Reduced nitrogen has a greater effect than oxidised nitrogen on dry heathland vegetation. *Environmental Pollution* **154**: 359-369.