

## Effects of Dolomite and Oyster Shell on Nitrogen Processes in an Acidic Mine Soil Applied with Livestock Manure Compost

Seok-In Yun\*, Dong-Hyuk Seo, Ho Sang Kang<sup>1</sup>, Hyo Cheng Cheng<sup>1</sup>, Gunteak Lee<sup>1</sup>, Woo-Jung Choi<sup>2</sup>, Chang-Kyu Lee<sup>3</sup>, and Mun Ho Jung<sup>4</sup>

Department of Bio-Environmental Chemistry and Institute of Life Science and Natural Resources,  
Wonkwang University, Iksan 54538, Korea

<sup>1</sup>National Instrumentation Center for Environmental Management, Seoul National University, Seoul 08826, Korea

<sup>2</sup>Department of Rural and Biosystems Engineering, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea

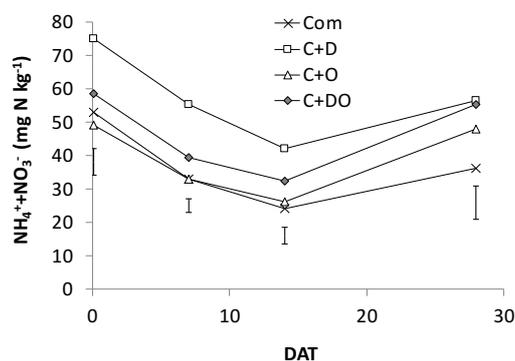
<sup>3</sup>Division of Climate Change Response, Jellabuk-Do Agricultural Research and Extension Services, Iksan 54591, Korea

<sup>4</sup>Institute of Mine Reclamation Technology, Mine Reclamation Corp, Wonju 26464, Korea

(Received: August 30 2016, Revised: September 26 2016, Accepted: October 27 2016)

Mine soils are usually unfavorable for plant growth due to their acidic condition and low contents of organic matter and nutrients. To investigate the effect of organic material and lime on nitrogen processes in an acidic metal mine soil, we conducted an incubation experiment with treating livestock manure compost, dolomite, and oyster shell and measured soil pH, dehydrogenase activity, and concentration of soil inorganic N ( $\text{NH}_4^+$  and  $\text{NO}_3^-$ ). Compost increased not only soil inorganic N concentration, but also soil pH from 4.4 to 4.8 and dehydrogenase activity from 2.4 to 3.9  $\mu\text{g TPF g}^{-1} \text{ day}^{-1}$ . Applying lime with compost significantly ( $P < 0.05$ ) increased soil pH (5.9-6.4) and dehydrogenase activity (4.3-7.0  $\mu\text{g TPF g}^{-1} \text{ day}^{-1}$ ) compared with applying only compost. Here, the variation in dehydrogenase activity was significantly ( $P < 0.05$ ) correlated with that in soil pH. Soil inorganic N decreased with time by 14 days after treatment (DAT) due to N immobilization, but increased with time after 14 DAT. At 28 DAT, soil inorganic N was significantly ( $P < 0.05$ ) higher in the lime treatments than the only compost treatment. Especially the enhanced dehydrogenase activity in the lime treatments would increase soil inorganic N due to the favored mineralization of organic matter. Although compost and lime increased soil microbial biomass and enzyme activity, ammonia oxidation still proceeded slowly. We concluded that compost and lime in acidic mine soils could increase soil microbial activity and inorganic N concentration, but considerable ammonium could remain for a relatively long time.

**Key words:** Acidity, Ammonia oxidation, Dehydrogenase activity, Lime, Microbial biomass carbon



Temporal changes in soil inorganic N after applying compost, dolomite, and oyster shell to an acid mine soil. The treatments are compost (Com), compost and dolomite (C+D), compost and oyster shell (C+O), and compost, dolomite, and oyster shell (C+DO). Values are means of triplicates. Vertical bars are LSD ( $P = 0.05$ ).

\*Corresponding author: Phone: +82638506677, Fax: +82638507308, E-mail: siyun@wku.ac.kr

§Acknowledgement: This work was supported by the Mine Reclamation Corporation funded by the Ministry of Trade, Industry & Energy, Republic of Korea.

## Introduction

광산지역은 채굴활동과 폐석 적치로 토양 물리성이 불안정하여 침식과 용탈이 일어나기 쉽고, 토양 유기물과 양분 함량이 적은 편이다 (Akala and Lal, 2001; Jung et al., 2010, Jung et al., 2011). 특히 금속광산은 폐광 후에도 오랫동안 토양 내 중금속 함량이 높은 상태로 지속될 수 있다 (Pérez-Esteban et al., 2012). 또한 광산 지역 토양은 양이온교환용량이 낮고 미생물활성이 낮아 식물 생육배지로서 적합하지 않다 (Vega et al., 2005). 이와 같이 불리한 조건 때문에 광산지역에 자연적으로 식생이 형성되는 것은 더욱 어렵다 (Clewell, 1999). 그럼에도 광산지역 토양의 유실과 수계로 유해 중금속 유출을 줄이기 위해 식물을 피복할 필요가 있다.

식생 형성은 광산 지역 복구에 가장 널리 이용되고 있고 비용이 적게 드는 방법이다. 그러나 토양 비옥도가 낮으면서 강산성 조건일 경우 인위적으로 식생을 도입하더라도 생육이 불량하거나 고사되기 쉽기 때문에 토양의 물리화학적 개량을 위해 유기물, 석회 물질을 처리하기도 하고, 부족한 양분을 보충하기 위해 비료를 사용하기도 한다. 광산 지역에 유기물질을 사용할 경우 강산성 토양의 pH를 교정하면서 토양 입자를 안정화시키고 중금속을 침전 및 흡착에 의해 불용화시키는 데에 기여할 수 있다고 알려져 있다 (Bendfeldt et al., 2001; Brown et al., 2003; Park et al., 2011).

가축분 퇴비는 국내에서 가장 많이 사용하고 있는 유기질 비료 중 하나이다. 퇴비는 유기성 폐자원을 재활용할 수 있다는 측면에서 중요한 의미를 가지기도 한다. 그러나 무엇보다도 퇴비는 유기물을 공급하여 토양의 물리적 안정화에 기여할 수 있고, 질소와 인을 포함한 다양한 양분을 다량 함유하고 있어 식물에 필요한 영양소를 공급할 수 있다. 그러나 가축분에 중금속이 다량 함유될 경우 퇴비에 중금속이 상당량 함유될 수 있다는 측면에서 퇴비 사용에 있어 주의를 기울여야 한다는 국외 연구 보고도 있다 (Ciba et al., 2003; Zhao et al., 2011). 또 다른 장점으로 중금속으로 오염된 토양에 퇴비를 처리할 경우 오염물질의 이동을 줄일 수 있다고 연구 보고도 있다 (Pardo et al., 2011; Solís-Dominguez et al., 2012). Alvarenga et al. (2008)의 연구에서 퇴비 처리량이 증가함에 따라 이동성이 있는 중금속의 양이 감소하였고 퇴비 종류에 따라 감소 효과가 다르게 나타났다고 보고하였다.

광산지역 토양 산성화는 식생 복원의 장애 요인으로 작용한다 (Sutton and Dick, 1987). 퇴비와 같은 유기물질을 처리함으로써 토양 산도를 일부 조정할 수 있지만 식생 복원을 위해 목표하는 수준으로 개량하기에는 역부족이다. 따라서 산성화된 토양을 중성 또는 약산성으로 개량하기 위해 석회물질을 사용하는 것이 일반적이다 (Sutton and Dick, 1987; Ye et al., 1999; Wong, 2003). 중금속으로 오염된 산성토양의 개량을 위해 알칼리성물질과 유기물질을 병용하여 식생 피

복이 형성될 수 있다는 연구 보고도 있다 (Brown et al., 2005; Mench et al., 2003; Pichtel et al., 1994). 즉 알칼리성 물질이 산성 토양의 pH를 증가시킬 뿐만 아니라 이에 따라 수산화물 형태의 불용성 금속 침전물 형성 및 토양 교질에 흡착되는 양을 증가시키는 작용을 하게 되어 토양 용액 내 중금속 농도를 줄이게 된다 (Basta et al., 2001).

황폐화된 금속광산 지역에서 결핍되기 쉬운 양분 중에 하나인 질소는 유기질 비료를 사용하여 공급될 수 있다. 특히 퇴비는 유기태뿐만 아니라 무기태 질소도 상당량 함유하고 있어 단기적 또는 장기적으로 좋은 질소 공급원이 될 수 있다. 토양 내 유기태 질소는 미생물 작용에 의해 무기화될 경우 암모니아태 ( $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ )와 질산태 질소( $\text{NO}_3^-$ )로 전환되고, 이들이 식물에 주로 이용되는 질소 형태이다. 암모니아태 질소는 무기 광물에 고정되거나 암모니아 휘산 또는 질산태질소로 산화될 수 있고, 질산태 질소는 용탈이나 탈질작용으로 손실될 수 있다. 여기서 암모니아 휘산은 토양 산도의 영향을 받고, 질산화 반응과 탈질은 미생물 활성화와 토양 수분 함량의 영향을 받는다. 일반적으로 광산지역 토양은 미생물 활성이 낮고 산성을 띠고 있어 암모니아 휘산이 잘 일어나지 않고 무기화 및 질산화 반응 속도가 느릴 것으로 예상되지만, 퇴비 및 석회물질 사용에 의해 이들 반응 속도가 크게 증가할 수 있다. 황폐화된 광산지역에서 퇴비 및 석회물질의 사용에 따른 질소 반응의 변화에 대한 연구는 부족하거나 없는 실정이다. 본 연구에서는 금속광산 지역 토양에 퇴비와 석회물질을 처리하여 퇴비에서 유래한 질소 반응에 대한 석회물질의 영향에 대해 구명하고자 한다.

## Materials and Methods

**시험 토양** 시험에 사용한 토양은 대구광역시 달성군 가창면 상원리 일대에 위치한 광산에서 2015년에 채취하였고, 풍건 후 2 mm 체로 걸러 배양 실험 및 토양 분석에 사용하였다. 토양 pH (soil:water=1:5)는  $4.4 \pm 0.2$ 이고, 원소분석기 (Flash 2000, Thermo Scientific, USA)로 분석한 유기물과 질소 함량은 각각  $5.7 \pm 0.7 \text{ g kg}^{-1}$ ,  $0.08 \pm 0.03 \text{ g N kg}^{-1}$ 이며, C/N 비율은  $39 \pm 1$ 이었다. 토양을 2 M KCl로 침출한 후 MgO와 Devarda 합금과 함께 증류하여 분석한  $\text{NH}_4^+$ 와  $\text{NO}_3^-$ 의 농도는 각각  $2.6 \pm 2.1 \text{ mg N kg}^{-1}$ ,  $0.3 \pm 0.2 \text{ mg N kg}^{-1}$ 이었다. 피펫법으로 분석한 토양 중 모래, 실트, 점토 함량은 각각 70.5, 18.6, 10.9%이고 토성은 사양토이다. 토양에 NaOH를 첨가하면서 pH를 측정하여 토양완충곡선을 구하였고, 이 곡선으로부터 토양 산도를 개량하는 데 필요한 염기 양을 구하였다. 본 시험 토양의 경우 토양 pH를 6.5까지 증가시키는 데 필요한 염기의 양은  $3.0 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ 이었다.  $-33 \text{ kPa}$ 의 매트릭포텐셜에서 토양 수분함량 (포장용수량)은 20% (v/v)이었다. 토양의 미생물생체탄소 함량은  $17 \pm 4 \text{ mg C kg}^{-1}$ 이었고 탈수소

효소 활성은  $2.4 \pm 0.4 \mu\text{g TPF g}^{-1} \text{ day}^{-1}$ 이었다.

**배양 실험** 퇴비 및 석회물질 처리에 따른 질소 반응 변화를 조사하기 위해 배양실험을 3반복으로 실시하였다. 토양 40 g (건토 기준)을 200 mL 폴리에틸렌 병에 담아 포장용수량 수준으로 수분을 맞춘 후에 25°C의 어두운 조건에서 일주일간 예비 배양하였다. 예비 배양 후 각 폴리에틸렌 병에 담긴 토양에 퇴비 처리 (Com), 퇴비에 고토석회 혼합 처리 (C+D), 패화석 혼합 처리 (C+O), 고토석회와 패화석 혼합 처리 (C+DO)를 하였다. 퇴비는 광산 주변에 식생이 형성된 지역 토양을 기준으로 하여 토양 50 cm 깊이까지 평균 유기물 함량을  $13 \text{ g kg}^{-1}$  수준으로 증가시키기 위한 양으로 계산하여 면적기준  $40 \text{ Mg ha}^{-1}$ 으로 처리하였다. 시험에 사용된 퇴비는 톱밥, 팽연왕겨, 계분, 곡물박, 우분 등을 혼합하여 제조한 부산물 비료로 유기물 함량은  $610 \text{ g kg}^{-1}$ 이었다. 고토석회와 패화석은 시판품을 구입하여 사용하였다. 처리량은 토양 pH를 6.5까지 증가시키는 데 필요한 염기 양의 1.5배로 계산하여 고토석회와 패화석을 각각  $9.7 \text{ Mg ha}^{-1}$ ,  $11 \text{ Mg ha}^{-1}$ 로 처리하였다. C+DO 처리구에서 고토석회와 패화석은 계산된 양을 반씩 혼합하여 처리하였다. 각 처리 후 토양은 25°C 압 조건에서 배양하였고, 배양 동안에 주기적으로 증류수를 넣어주면서 토양 수분을 포장용수량 수준으로 맞추었다.

**토양 분석** 처리 후 주기적으로 각 처리구에서 3개의 폴리에틸렌 병을 선택하여 안의 토양을 모두 채취하였다. 처리 7, 28일 후의 토양에 대해 1:5비율의 증류수로 진탕한 후 pH를 측정하였고, 원소분석기 (Flash 2000, Thermo Scientific,

USA)를 이용하여 토양 유기물 및 질소 함량을 측정하였다. 탈수소효소 활성은 2,3,5-triphenyltetrazolium chloride를 이용하여 미생물에 의해 환원된 정도를 분광광도계 (V-560, Jasco, Japan)를 이용하여 측정하였다 (Tabatabai, 1994). 토양미생물생체량은 클로로폼 혼중 배양 방법으로 처리 7일 후 토양을 분석하였다 (Horwath and Paul, 1994). 토양 무기태 질소 ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ )에 대해서는 처리 0, 7, 14, 28일 후의 토양을 2 M KCl로 침출하여 분석하였다. 암모니아태 질소를 암모니아 형태로 분리하기 위해 침출액에 MgO를 혼합하여 증류하였고, 남은 용액에 질산태 질소를 암모니아 형태로 분리하기 위해 Devarda 합금을 혼합하여 증류하였다. 각 단계별 증류 과정 중 분리된 암모니아를 황산용액에 포집한 후 NaOH로 적정하였다.

실험결과에 대한 통계분석은 SAS 프로그램 (SAS 9.1, SAS Institute, USA)을 이용하여 완전임의배치법에 의한 분산 분석을 하였고, 처리간 차이의 유의성 비교는 최소유의차 (LSD) 검정을 하였다.

## Results and Discussion

**토양 특성 변화** 퇴비와 석회물질을 처리한 후 토양 pH는 초기 토양보다 모두 증가하였다. 퇴비를 처리했을 경우 pH 4.4에서 4.8로 0.4만큼 증가하였지만, 석회물질을 처리했을 경우 5.9-6.2의 범위로 1.5-1.8만큼 크게 증가하였다 (Table 1). 석회물질 중 패화석에 의해 토양 pH가 가장 크게 증가하였고, 목표한 수준인 6.4에 도달하였다. 고토석회의 경우 토양 pH는 목표한 수준보다 낮은 5.9로 증가하였다.

**Table 1. Soil pH, contents of organic matter, total nitrogen, and microbial biomass carbon, and dehydrogenase activity at 7 and 28 days after applying compost, dolomite, and oyster shell to an acid mine soil.**

Treatments <sup>†</sup>	pH	Organic matter	Total N	Microbial biomass C	Dehydrogenase activity
	(1:5)	$\text{g kg}^{-1}$	$\text{g N kg}^{-1}$	$\text{mg C kg}^{-1}$	$\mu\text{g TPF g}^{-1} \text{ day}^{-1}$
No treatment	4.4	5.7	0.08	17	2.4
At 7 days					
Com	4.8c <sup>‡</sup>	10.6a	0.30a	54b	3.9c
C+D	5.9b	11.0a	0.30a	94a	5.2bc
C+O	6.4a	11.8a	0.31a	121a	7.0a
C+DO	6.2ab	11.3a	0.30a	97a	6.4ab
At 28 days					
Com	4.6c	10.7a	0.31a	ND <sup>§</sup>	3.7b
C+D	5.9b	11.3a	0.30a	ND	4.3ab
C+O	6.3a	11.4a	0.31a	ND	5.7a
C+DO	6.4a	11.5a	0.29a	ND	5.7a

<sup>†</sup>The treatments are compost (Com), compost and dolomite (C+D), compost and oyster shell (C+O), and compost, dolomite, and oyster shell (C+DO). Values are means of triplicates.

<sup>‡</sup>Values with different lowercase letters for each sampling date are significantly different at  $\alpha=0.05$  by LSD test.

<sup>§</sup>Not determined.

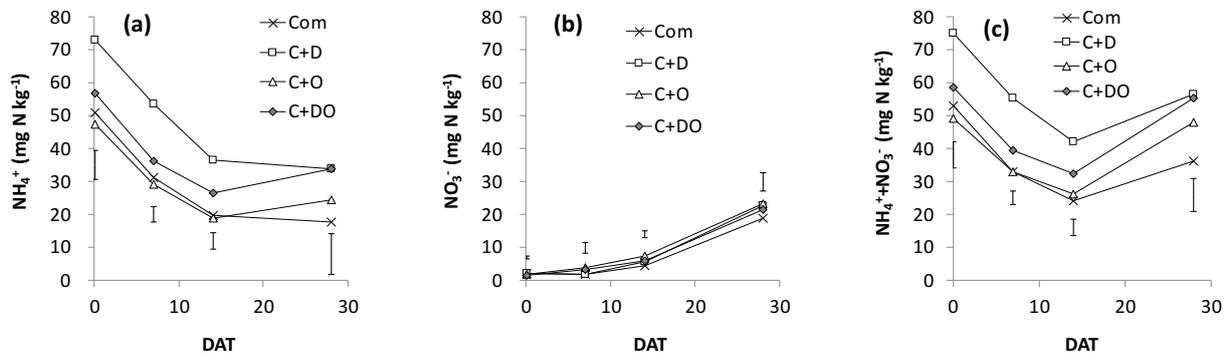
토양 유기물함량은 시험 전 5.7 g kg<sup>-1</sup>에서 퇴비 처리 후 7일에 10.6 g kg<sup>-1</sup>로 증가하였다 (Table 1). 퇴비 처리구와 비교하여 패화석 추가 처리에서 다소 높았지만 석회물질 처리에 따른 유의적인 차이는 없었다 ( $P>0.05$ ). 토양 총 질소 함량은 시험 전 0.08 g kg<sup>-1</sup>에서 퇴비 처리 후 7일에 0.30 g kg<sup>-1</sup>으로 증가하였으며, 퇴비 처리구와 비교하여 석회물질 추가 처리에 따른 유의적인 차이는 없었다 ( $P>0.05$ ). 처리 후 28일에 토양의 유기물과 질소 함량은 처리 후 7일의 값과 비교하여 유의적인 변화가 없었다 ( $P>0.05$ ).

토양의 미생물생체탄소 함량은 시험 전 17 mg C kg<sup>-1</sup>에 비해 퇴비 처리 후 54 mg C kg<sup>-1</sup>으로 증가하였고, 여기에 석회물질을 혼합 처리하였을 때 (94–121 mg C kg<sup>-1</sup>) 퇴비 처리구에 비해 유의성 있게 ( $P<0.05$ ) 높았다 (Table 1). 그러나 고토석회와 패화석 처리 사이에 유의적인 차이는 없었다 ( $P>0.05$ ). 또한 토양의 탈수소효소 활성에서도 시험 전 (2.4 μg TPF g<sup>-1</sup> day<sup>-1</sup>)에 비해 처리 후 7일 퇴비 처리구에서 3.9 μg TPF g<sup>-1</sup> day<sup>-1</sup>로 증가하였다. 퇴비와 함께 석회물질을 혼합 처리하였을 경우 5.2–7.0 μg TPF g<sup>-1</sup> day<sup>-1</sup>의 범위로 퇴비 처리구 (2.4 μg TPF g<sup>-1</sup> day<sup>-1</sup>)에 비해 유의적인 ( $P<0.05$ ) 증가를 보였고, 특히 퇴비와 패화석의 혼합 처리에서 가장 높게 증가하였다. 처리 후 7일과 비교하여 28일에도 처리 간 비슷한 경향을 보였고, C+D, C+O, C+DO 처리구의 경우 처리 후 7일에 비해 낮아졌다. 퇴비는 토양의 유기물 함량을 증가시키고 (Table 1), 유기물은 양분을 공급할 뿐만 아니라 토양의 수분 보유, 입단 형성, pH 등과 같은 물리화학적 성질에 영향을 주어 미생물의 활성에 중요한 영향을 끼칠 수 있다 (Park and Kremer, 2009; Salazar et al., 2011; Suh et al., 2009). 유기물 함량이 높을수록 미생물생체량이 증가하고 그 결과 탈수소효소 (dehydrogenase)를 포함하여 *N-α*-benzoyl-L-argininamide protease, urease, β-glucosidase 등의 효소 활성도 증가했다는 보고도 있다 (Yuan and Yue, 2012). 이와 같은 현상은 미생물에 이용될 수 있는 유기물이 증가할수록 미생물 생체량이 높게 유지될 수 있고, 그 결과 더 많은 효소가 생성될 수

있기 때문이라고 보고하였다 (Yuan and Yue, 2012). 또한 효소는 유기물에 흡착됨으로써 안정화될 수 있다는 보고도 있다 (Bergstrom et al., 1998; McLaren, 1975). 본 연구에서도 시험 전 토양에 비해 퇴비 처리에 의해 유기물 함량과 탈수소효소 활성 모두 증가한 것이 퇴비의 유기물 제공 및 효소 안정화에 기여했기 때문이라고 판단된다. 또한 산성 토양의 pH가 중성 또는 약알칼리로 증가함에 따라 토양 탈수소효소 활성이 증가한다는 보고가 있는데 (Ros et al., 2003; Wlodarczyk et al., 2002), 본 연구에서도 시험 전 토양에 비해 퇴비 처리 후 토양 pH와 탈수소효소 활성 모두 증가하였고, 처리구 토양을 비교한 결과 토양 pH와 탈수소효소 활성 사이에 정의 상관성 (처리 후 7일:  $y=1.87x-5.29$ ,  $r=+0.96$ ,  $n=4$ ,  $P=0.036$ ; 처리 후 28일:  $y=0.73x-2.24$ ,  $r=+0.91$ ,  $n=4$ ,  $P=0.087$ )을 가졌다. 이와 같이 퇴비와 석회물질 처리에 의한 토양 유기물 함량과 토양 pH 증가는 탈수소효소 활성을 증가시켜 토양유기물 분해에 의한 무기화를 증가시킬 것으로 예상된다 (Zhang et al., 2010). 본 연구의 경우 처리 후 14일부터 28일까지 짧은 기간동안에 유기물 함량은 변화하지 않았다.

**토양 무기태 질소 농도 변화** 퇴비를 처리한 토양에서 암모니아태 (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) 질소 농도는 초기 토양보다 크게 증가하였다. 초기 2.6 mg N kg<sup>-1</sup>에서 퇴비 처리 후 47.4–73.0 mg N kg<sup>-1</sup>의 범위로 증가하였다 (Fig. 1(a)). 퇴비만 처리한 경우 (51.0 mg N kg<sup>-1</sup>)와 비교하였을 때 패화석 혼합처리(C+O) 효과는 없었고 고토석회 혼합처리 (C+D)에서 암모니아태 질소 농도 (73.0 mg N kg<sup>-1</sup>)가 유의적으로 ( $P<0.05$ ) 증가하였다. 고토석회의 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 함량이 5.0±0.1 g kg<sup>-1</sup>이었고, 그 결과 고토석회를 처리한 토양 (C+D, C+DO)에서 암모니아태 질소 함량이 높게 나타났다.

모든 처리구에서 처리 후 14일까지 암모니아태 질소 농도가 평균 32 mg N kg<sup>-1</sup> 만큼 감소하였다 (Fig. 1(a)). 처리 후 14일부터 28일까지 처리구 별로 서로 다른 양상을 보였는데, Com과 C+D 처리구에서는 평균 2 mg N kg<sup>-1</sup> 만큼 줄어들었



**Fig. 1.** Temporal changes in concentrations of 2 M KCl extractable (a) NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, (b) NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and (c) NH<sub>4</sub><sup>+</sup>+NO<sub>3</sub><sup>-</sup> in soil after applying compost (Com), compost and dolomite (C+D), compost and oyster shell (C+O), and compost, dolomite, and oyster shell (C+DO) to an acidic mine soil. Values are means of triplicates. Vertical bars are LSD ( $P=0.05$ ).

고, 반대로 C+O와 C+DO 처리구에서는 평균  $6 \text{ mg N kg}^{-1}$  만큼 오히려 암모니아태 질소 농도가 증가하였다. 여기서 암모니아태 질소는 암모니아 휘산, 토양 광물에 의한 암모니아 고정, 유기물로의 부동화, 질산으로의 암모니아 산화 등에 의해 소모될 수 있고, 유기태 질소의 무기화에 의해 증가될 수 있다. 먼저 본 연구에서 모든 처리구 토양 pH가 4.8–6.4 범위의 산성이었기 때문에 암모니아 휘산은 거의 일어나지 않았고 그 결과 토양 내 암모니아태 질소 농도에 영향을 주지 않았다고 판단된다. 따라서 배양 14일 동안 암모니아태 질소 농도 감소는 토양 광물에 의한 암모니아 고정, 유기물로의 부동화 또는 암모니아 산화(질산화) 과정이 주로 영향을 주게 된다. 이 기간 동안에 질산태 질소 농도가 증가하였기 때문에 암모니아 산화에 의해 암모니아태 질소 농도가 감소하기도 하였지만 (Fig. 1(b)), 배양 14일까지 전체 무기태 질소 ( $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^-$ ) 농도가 감소하였기 때문에 암모니아 산화 이외의 다른 소모 반응으로 암모니아 고정 및 부동화도 상당히 일어났을 것으로 판단된다 (Fig. 1(c)). 그리고 배양 14일 이후 28일까지 암모니아태 질소가 증가한 것은 유기태 질소의 무기화 과정이 우세하게 작용하였기 때문이라고 판단되고, 동일 기간 동안에 전체 무기태 질소 농도 증가가 이를 잘 반영해 주고 있다 (Fig. 1(c)). 그 결과 배양 28일 토양 내 암모니아태 질소 농도는  $18\text{--}34 \text{ mg N kg}^{-1}$ 의 범위로 배양 초기 암모니아태 질소 농도와 비교하여 높은 비율 (35–59%)을 유지하였다.

토양의 질산태 질소는 퇴비와 석회물질을 처리한 후 낮은 농도로 존재하였고 시간이 지남에 따라 증가하였다. 모든 처리구에서 처리 후 0일에  $1.6\text{--}2.1 \text{ mg N kg}^{-1}$ 의 범위로 유의적인 차이가 없었다 (Fig. 1(b)). 또한 처리 후 14일에  $4.5\text{--}7.5 \text{ mg N kg}^{-1}$ 의 범위로 증가하였고 28일에  $18.7\text{--}23.4 \text{ mg N kg}^{-1}$ 으로 더욱 빠르게 증가하였으나, 여전히 처리구 사이에 유의적 차이는 없었다 ( $P>0.05$ ). 처리 후 14일까지 질산태 질소 농도 증가는 평균  $4 \text{ mg N kg}^{-1}$ 으로 암모니아태 질소 감소 ( $-32 \text{ mg N kg}^{-1}$ )의 절대값보다 적었다. 이로부터 유추한 암모니아태 질소의 소모 경로 중 질산화 과정이 차지한 비율이 평균 13% (4/32)를 차지하고 나머지 87% (1–4/32)가 암모니아 고정 또는 부동화에 의해 일어났다고 예상된다. 이는 본래 토양에 암모니아태 질소량이 적었고 토양의 C/N 비율이 39로 높아 초기에 암모니아의 고정 또는 부동화될 수 있는 용량이 컸기 때문이라고 판단된다. 처리 후 14일부터 28일까지 모든 처리구에서 토양 질산태 질소 농도 증가는  $14\text{--}17 \text{ mg N kg}^{-1}$ 의 범위로 처리간 뚜렷한 차이는 없었다. 비슷한 수분 및 온도 조건의 선행 연구 결과를 이용하여 계산된 값인  $70\text{--}98 \text{ mg N kg}^{-1} 14 \text{ days}^{-1}$ 의 범위에 비해 매우 낮았고 (Yun et al., 2011; Yun and Ro, 2014), 본 연구에 이용된 토양의 미생물 활성이 매우 낮다는 것이 이를 반영하고 있다.

무기태 질소 ( $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^-$ ) 농도는 처리 직후 퇴비 처리구

(Com)에서  $53 \text{ mg N kg}^{-1}$ 이었다. 퇴비와 함께 패화석을 혼합 처리 (C+O)하였을 경우 농도가  $49 \text{ mg N kg}^{-1}$ 으로 퇴비 처리구와 비교하여 유의적 차이는 없었고 ( $P>0.05$ ), 고토석회를 혼합 처리 ( $75 \text{ mg N kg}^{-1}$ )하였을 경우 유의적으로 ( $P<0.05$ ) 증가하였다 (Fig. 1(c)). 처리 후 14일까지 무기태질소 농도는 23에서  $33 \text{ mg N kg}^{-1}$ 의 범위만큼 감소하였다. 무기태질소 농도 감소는 토양 유기물이 분해되어 무기태 질소가 생성되는 속도에 비해 무기태 질소가 토양 광물에 고정되거나 유기물로의 부동화되는 속도가 큰 결과이고, 특히 토양 C/N 비율이 높은 조건에서 미생물에 의한 부동화가 일어나기 좋기 때문에 나타난 결과이다. 처리구 중에서 퇴비와 패화석을 혼합 처리 (C+O)하였을 때 감소폭 ( $23 \text{ mg N kg}^{-1}$ )이 가장 낮았는데, 이는 퇴비만 처리하였을 때와 비교하여 패화석을 혼합 처리하였을 경우 토양 탈수소효소 활성이 가장 높았고 (Table 1) 그 결과 유기물 분해가 더 증가하여 결과적으로 무기태 질소 감소가 줄어들었다고 판단된다. 이와 같은 원인은 처리 후 14일부터 28일까지 무기태질소 농도가 증가하는 현상을 잘 반영하고 있다. 이 기간 동안 무기태질소 증가는 퇴비 처리구 (Com)와 고토석회 혼합 처리구 (C+D)에서 각각 12와  $14 \text{ mg N kg}^{-1}$ 이었고, 이에 비해 패화석 혼합 처리구 (C+O)와 고토석회+패화석 혼합 처리구 (C+DO)에서 각각 23과  $26 \text{ mg N kg}^{-1}$ 으로 더욱 크게 증가하였다. 그 결과 배양 후 28일에 퇴비 처리구에 비해 석회물질을 혼합 처리하였을 때 무기태질소 농도가 유의적으로 ( $P<0.05$ ) 높게 나타났다.

## Conclusion

본 연구는 식생에 불리한 광산지역 토양 개량을 목적으로 유기물과 질소 공급을 위해 퇴비를 처리하고 산성 토양 개량을 위해 석회물질로 고토석회와 패화석을 처리하였을 때 토양내 질소의 반응에 대한 석회물질의 영향을 구명하고자 하였다. 광산지역 토양에 퇴비 처리로 유기물과 무기태 질소 함량이 증가하였고, 퇴비와 함께 석회물질을 처리함으로써 토양 pH가 약산성(5.9–6.4)으로 증가하였다. 처리 전과 비교하여 퇴비와 석회물질을 처리하였을 때 토양 탈수소효소 활성이 증가하였다. 퇴비 처리 초기에 무기태 질소는 감소하였지만, 처리 14일 이후에는 증가하였다. 특히 토양 pH와 탈수소효소 활성이 유의적으로 가장 크게 증가했던 패화석 혼합 처리구에서 처리 14일 이후 암모니아태 질소 농도가 증가하였고 무기태 질소 함량도 다른 처리구에 비해 크게 증가하였다. 배양 28일에 모든 처리구에 대해 토양 내 암모니아태 질소가 질산태 질소와 비슷하거나 더 높은 농도로 존재하였다. 본 연구결과는 퇴비와 함께 석회물질을 처리함으로써 토양에 무기태 질소를 공급해 줄 수 있지만, 토양 암모니아태 질소의 소모 반응이 느려 처리 후 28일 이상 암모니아태 질소가 높게 유지될 수 있고 특히 석회물질을 처리하였을 경우 유기태 질

소의 무기화 반응이 활발하게 일어나 암모니아태 질소 농도가 더욱 높게 유지될 수 있음을 보여준다. 암모니아는 식물에 스트레스를 줄 수 있는 물질이기 때문에 식생 복원 초기에 암모니아 산화를 증가시켜 농도를 낮게 유지하는 토양 관리가 추가적으로 이루어져야 할 것으로 판단된다.

## References

- Akala, V.A. and R. Lal. 2001. Soil organic carbon pools and sequestration rates in reclaimed minesols in Ohio. *J. Environ. Qual.* 30:2098-2114.
- Alvarenga, P., A.P. Gonçalves, R.M. Fernandes, A. de Varennes, G. Vallini, E. Duarte, and A.C. Cunha-Queda. 2008. Evaluation of composts and liming materials in the phytostabilization of a mine soil using perennial ryegrass. *Sci. Total Environ.* 406:43-56.
- Basta, N.T., R. Gradwohl, K.L. Snethen, and J.L. Schroder. 2001. Chemical immobilization of lead, zinc, and cadmium in smelter-contaminated soils using biosolids and rock phosphate. *J. Environ. Qual.* 30:1222-1230.
- Bendfeldt, E.S., J.A. Burger, and W.L. Daniels. 2001. Quality of amended mine soils after sixteen years. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65:1736-1744.
- Bergstrom, D.W., C.M. Monreal, J.A. Millette, and D.J. King. 1998. Spatial dependence of soil enzyme activities along a slope. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 62:1302-1308.
- Brown, S.L., C.L. Henry, R. Chaney, H. Compton, and P.S. DeVolder. 2003. Using municipal biosolids in combination with other residuals to restore metal-contaminated mining areas. *Plant Soil.* 249:203-215.
- Brown, S.L., M. Sprenger, A. Maxemchuk, and H. Compton. 2005. Ecosystem function in alluvial tailings after biosolids and lime application. *J. Environ. Qual.* 34:1-6.
- Ciba, J., M. Zolotajkin, J. Kluczka, K. Loska, and J. Cebula. 2003. Comparison of methods for leaching heavy metals from composts. *Waste Manage.* 23:897-905.
- Clewell, A.F. 1999. Restoration of riverine forest at Hall Branch on phosphate-mined land, Florida. *Restor. Ecol.* 7:1-14.
- Horwath, W.R. and E.A. Paul. 1994. Microbial biomass, p. 753-773. In: R.W. Weaver, S. Angle, P. Bottomley, D. Bezdiecek (eds). *Methods of soil analysis. Microbiological and biochemical properties.* SSSA, Madison, WI, USA.
- Jung, M.H., H.H. Kwon, T.H. Kim, G.S. Choi, and S.L. Kim. 2010. Characteristics of soil chemical and microbiological properties in abandoned coal mine forest rehabilitation areas. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 43:546-551.
- Jung, M.H., Y.S. Shim, and T.H. Kim. 2011. Characteristics of soil chemical properties in abandoned coal mine forest rehabilitation areas in Hwasun, South Jeolla Province. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 44:1010-1015.
- McLaren, A.d. 1975. Soil as a system of humus and clay immobilized enzymes. *Chem. Scr.* 8:97-77.
- Mench, M., S. Bussière, J. Boisson, E. Castaing, J. Vangronsveld, Ruttens A, T. De Koe, P. Bleeker, A. Assunção, and A. Manceau. 2003. Progress in remediation and revegetation of the barren Jales gold mine spoil after in situ treatments. *Plant Soil.* 249:187-202.
- Pardo, T., R. Clemente, and M.P. Bernal. 2011. Effects of compost, pig slurry and lime on trace element solubility and toxicity in two soils differently affected by mining activities. *Chemosphere.* 84:642-650.
- Park, J.H., D. Lamb, P. Paneerselvam, G. Choppala, N. Bolan, and J.W. Chung. 2011. Role of organic amendments on enhanced bioremediation of heavy metal(loid) contaminated soils. *J. Hazard Mater.* 185:549-574.
- Park, K.C. and R.J. Kremer. 2009. Seasonal dynamics of enzymatic activities and functional diversity in soils under different organic managements. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 42:307-316.
- Pérez-Esteban, J., C. Escolástico, A. Masaguer, and A. Moliner. 2012. Effects of sheep and horse manure and pine bark amendments on metal distribution and chemical properties of contaminated mine soils. *Eur. J. Soil Sci.* 63:733-742.
- Pichtel, J.R., W.A. Dick, and P. Sutton. 1994. Comparison of amendments and management practices for long-term reclamation of abandoned mine land. *J. Environ. Qual.* 23:766-772.
- Ros, M., M. Hernandez, and C. Garcia. 2003. Soil microbial activity after restoration of a semiarid soil by organic amendments. *Soil Biol. Biochem.* 35:463-469.
- Salazar, S., L. Sanchez, J. Alvarez, A. Valverde, P. Galindo, J. Igual, A. Peix, and I. Santa-Regina. 2011. Correlation among soil enzyme activities under different forest system management practices. *Ecol. Eng.* 37:1123-1131.
- Solís-Dominguez, F.A., S.A. White, T.B. Hutter, M.K. Amistadi, R.A. Root, J. Chorover, and R.M. Maier. 2012. Response of key soil parameters during compost-assisted phytostabilization in extremely acidic tailings: effect of plant species. *Environ. Sci. Technol.* 46:1019-1027.
- Suh, J.S., H.J. Noh, and J.S. Kwon. 2009. Impact of amendments on microbial biomass, enzyme activity and bacterial diversity of soils in long-term rice field experiment. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 42:257-265.
- Sutton, P. and W.A. Dick. 1987. Reclamation of acidic mined lands in humid areas. *Adv. Agron.* 41:377-406.
- Tabatabai, M.A. 1994. Soil enzymes, p. 775-833. In: R.W. Weaver, S. Angle, P. Bottomley, D. Bezdiecek (eds). *Methods of soil analysis. Microbiological and biochemical properties.* SSSA, Madison, WI, USA.
- Vega, F.A., E.F. Covelo, and M.L. Andrade. 2005. Limiting factors for reforestation of mine spoils from Galicia (Spain). *Land Degrad. Dev.* 16:27-36.
- Włodarczyk, T., W. Stepniowski, and M. Brzezińska. 2002. Dehydrogenase activity, redox potential, and emissions of carbon dioxide and nitrous oxide from Cambisols under flooding

- conditions. *Biol. Fertil. Soils* 36:200-206.
- Wong, M.H. 2003. Ecological restoration of degraded soils with emphasis on metal contaminated soils. *Chemosphere*. 50:775-780.
- Ye, Z.H., J.W.C. Wong, M.H. Wong, C.Y. Lan, and A.J.M. Baker. 1999. Lime and pig manure as ameliorants for revegetating lead/zinc mine tailings: a greenhouse study. *Bioresour. Technol.* 69:35-43.
- Yuan, B. and D. Yue. 2012. Soil microbial and enzymatic activities across a chronosequence of Chinese pine plantation development on the Loess Plateau of China. *Pedosphere*. 22:1-12.
- Yun, S.I. and H.M. Ro. 2014. Can nitrogen isotope fractionation reveal ammonia oxidation response to varying soil moisture? *Soil Biol. Biochem.* 76:136-139.
- Yun, S.I., H.M. Ro, W.J. Choi, and G.H. Han. 2011. Interpreting the temperature-induced response of ammonia oxidizing microorganisms in soil using nitrogen isotope fractionation. *J. Soils Sediments*. 11:1253-1261.
- Zhang, N., X. He, Y. Gao, Y. Li, H. Wang, D. Ma, R. Zhang, and S. Yang. 2010. Pedogenic carbonate and soil dehydrogenase activity in response to soil organic matter in *Artemisia ordosica* community. *Pedosphere*. 20:229-235.
- Zhao, S., F. Lian, and L. Duo. 2011. EDTA-assisted phytoextraction of heavy metals by turfgrass from municipal solid waste compost using permeable barriers and associated potential leaching risk. *Bioresour. Tech.* 102:621-626.