

## 토양 중 이온용출의 온도의존성에 대한 연구

김학철<sup>†</sup> · 최일환

한국수자원공사 K-water연구원

### Temperature Effects on Ion Leaching from Soils

Hak-Chul Kim<sup>†</sup> and Ilwhan Choi

Korea Water Resources Research Institutes, Kwater, Daejeon 305-390, Korea

Received October 13, 2009/Accepted December 31, 2009

In general, chloride and sulfate ions in soil can be extracted with deionized water and then each ion can be measured by a wet chemistry method or an ion chromatography method. The Korea Standard Method for Soil Samples does not include methods for chloride and sulfate ion. The method for evaluating the degree of soil corrosion is used to determine chloride and sulfate ions in soil. In the method, chloride and sulfate ions are extracted from soil samples and then analyzed by a wet chemical or an ion chromatographic method described in the Korean Drinking Water Analytical Method and in KS I ISO 11 11048. In this study, extraction efficiencies of chloride and sulfate ions from soil samples at different temperatures were investigated. In short, extraction of sulfate ion from soil was more influenced by temperature change than that of chloride ion. This phenomenon could be explained by the drastic change of the solubility of sulfate salts and nearly constant solubility of chloride salts. It was also observed that the contact time of the soil and extractant might result in the increase of extracted sulfate ions.

**Key words:** chloride ion, sulfate ion, leaching, temperature dependent

#### 1. 서 론

토양 중의 무기음이온을 분석하기 위해서는 무기음 이온을 물층으로 용출하는 전처리 과정을 거쳐야 한다. 토양중의 무기음이온 분석에 대한 보고가 많이 있지만 용출액의 종류에 따라 용출력의 차이가 발생한다. 토양의 관 부식지수를 결정하는 American National Standards Institute (ANSI)의 실험법에서도 토양 중의 산화물을 측정하기 위하여 염소이온과 황산이온을 분석하게 되는데 이 방법에서는 증류수로 용출한 후 측정하게 되어 있으며<sup>1)</sup> 미국의 EPA에서도 EPA 300.0방법에서 고체시료에 대하여 증류수로 용출하여 이온 크로마토그래프로 분석하는 방법을 소개하고 있다. EPA방법에서는 특정하게 토양시료에만 국한한 것이 아니라 고체시료에 대한 방법을 제시하고 있으며 건조한 고체시료 무게의 10배에

해당하는 증류수를 가하고 10분간 마그네틱 바로 교반 시킨 후 0.45  $\mu\text{m}$ 의 멤브레인 필터로 거르고 이온크로마 토그래프로 주입하는 순서로 실험을 행한다.<sup>2)</sup>

우리나라의 경우는 토양오염공정시험법에 염소이온 과 황산이온이 포함되어 있지 않지만 토양의 관부식지 수 평가를 위해서는 염소이온과 황산이온을 측정한다. 이 방법에서는 토양에서 두 가지 이온을 용출하여 먹는물수질공정시험방법에 의거하여 습식방법 또는 이온 크로마토그래프 방법으로 측정하게 되어 있으며 KS I ISO 11 11048방법에 따라 토양을 용출하고 barium sulfate 침전법으로 황산이온을 측정한다.<sup>3)</sup>

Susan 등(2004)은 토양, 고체폐기물, 건축자재에서 브 롬이온, 염소이온, 불소이온, 황산이온을 동시에 추출하 는 방법을 제시하였다.<sup>4)</sup> 이 연구에서는 산성, 중성, 염 기성의 추출액을 사용하였는데 그것은 각각 0.01 mole/

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: Peacedove@kwater.or.kr

L, 증류수, 0.01 mole/L이었다. 이 들의 분석은 이온크로마토그래프와 선택성 이온전극으로 하였다. 이 연구에서는 세종류의 용출액을 사용한 결과 시료의 종류에 따라 큰 차이를 보이는 결과를 얻었다. 가장 큰 차이를 보이는 이온은 불소이온과 황산이온이었고, 염소이온의 경우는 토양시료에 대해서만 커다란 차이를 보였다. 이상의 연구로 얻어지는 결론은 토양에서 염소이온과 황산이온을 추출하고자 할 때 어떠한 추출 조건을 사용해야 하는 지에 대한 결정이 매우 중요하다는 것이다. 이외에도 고체 폐기물 및 토양 중의 불소이온, 염소이온, 황산이온에 대한 용출조건에 대한 다양한 보고가 있어왔다.<sup>5-17)</sup> 그러나 용출조건 중에 온도에 대한 연구는 문헌검색을 통하여 조사한 결과 시멘트 시료에 대하여 20°C와 40°C의 온도조건에서 염소이온과 황산이온의 거동에 대한 연구<sup>18)</sup>가 있었지만 토양중의 염소이온과 황산이온의 용출에 온도가 미치는 영향에 대한 보고는 찾을 수 없었다.

본 연구에서는 온도가 변하는 조건에서 토양 용출액 중의 이온 농도가 변화하는 경험적 사실에 근거하여 토양 중의 염소이온과 황산이온의 용출에 있어서 용출액의 세기의 영향보다는 온도가 용출에 미치는 영향을 알기 위한 실험을 수행하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험재료

분석대상 물질인 염소이온과 황산이온의 표준원액은 Dionex사의 Seven Anion Standard II를 사용하였다. 시약을 조제하고 토양시료를 추출할 때 사용한 증류수는 18.2 MΩ·cm의 저항을 갖는 ELGA사의 PURELAB Ultra의 증류수를 사용하였다. 토양 중의 염소이온과 황산이온을 용출해내기 위하여 Wrist action shaker (Burrel, USA)를 사용하였고 토양과 증류수의 혼합 용출액을 끓이기 위해서 Corning사의 Hot plate를 사용하였다. 용출액을 거르기 위하여 1 ml sterile syringe와 Millipore사의 Millex GP 0.22 μm Syringe Driven Filter Unit를 사용하였다. 염소이온과 황산이온의 농도를 측정하기 위하여 Metrohm 850 이온크로마토그래프를 사용하였다.

### 2.2. 실험방법

#### 2.2.1. 실험실내 변온조건에서의 정치 실험

염소이온과 황산이온을 함유하는 특정 토양시료에 대

하여 Wrist action shaker로 10분간 격렬히 흔든 후에 26시간 정치시킨 후에 시료를 채취하여 황산이온과 염소이온의 농도를 측정된 후 토양과 용출액이 접해 있는 상태에서 시료를 정치시키면서 간헐적으로 1 ml씩 시료를 채취하여 0.45 μm 필터로 거른 후 두 이온 항목에 대하여 이온 크로마토그래프를 이용하여 분석을 수행하였다. 시료는 수도물분석연구센터의 이온분석실에 정치하였고 항온조건이 아닌 대기온도의 조건이었다. 시료 정치기간은 2008년 10월 22일부터 11월 1일까지였다.

#### 2.2.2. 냉장고와 배양기를 이용한 정온조건에서의 정치 실험

염소이온과 황산이온을 함유하는 특정 토양시료 25 g에 증류수 125 g을 가하고 Wrist action shaker로 10분간 격렬히 흔든 후에 냉장고와 배양기를 이용하여 4°C(8hr) → 35°C(13hr) → 4°C(4hr) → 20°C(4hr) → 35°C(3hr) → 4°C(13hr)의 순서로 시료를 정치하면서 바뀐 온도조건이 끝날 때 시료를 채취하고 이온 크로마토그래프를 사용하여 황산이온과 염소이온의 농도를 측정하였다.

#### 2.2.3. 극한 온도조건에서의 용출 실험

염소이온과 황산이온을 함유하는 특정 토양시료 40 g에 증류수 400 ml를 가하고 hot plate상에서 열을 가하여 끓기 시작하는 시간부터 0, 10, 30, 60, 90, 120 분마다 시료를 채취하여 이온 크로마토그래프로 염소이온과 황산이온의 농도를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 실험실내 변온조건에서의 정치실험 결과

본 연구에서 염소이온과 황산이온의 분석에 사용된 이온 크로마토그래프의 조건과 토양 시료에 대한 크로마토그램은 Table 1과 Fig. 1에 각각 나타내었다. 시료를 정치한 실험실은 대체로 오후 2시와 오후 8시 사이에 약 23도 부근의 최고 온도를 보이며 오전 0시와 오전 9시 사이에 약 7도 부근의 최저 온도를 보였다. 실험의 원래 목적은 시간에 따른 이온의 용출을 보기 위한 것이었으나 실험이 진행되면서 이온의 용출이 온도에 의존한다는 사실을 알게되었으므로 정치기간 중 실험실의 정확한 온도의 측정은 이루어지지 않았다. Fig. 2는 분석을 위한 토양의 추출 후에 경과된 정치시

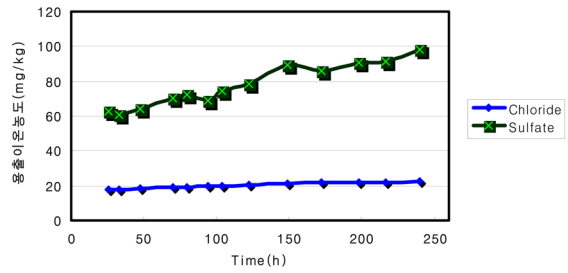
**Table 1.** Ion chromatographic conditions for chloride and sulfate ions

Ion Chromatography	Metrohm - 850
Detector	Conductivity Detector
Column	Anion Metrosep A Supp 5
Eluent	1.0 mM NaHCO <sub>3</sub> + 3.2 mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Injection volumn	20 µL
Flow rate	0.7 mL/min
Total analysis time	13 min

간에 따른 황산이온과 염소이온의 농도변화를 나타낸 것이다.

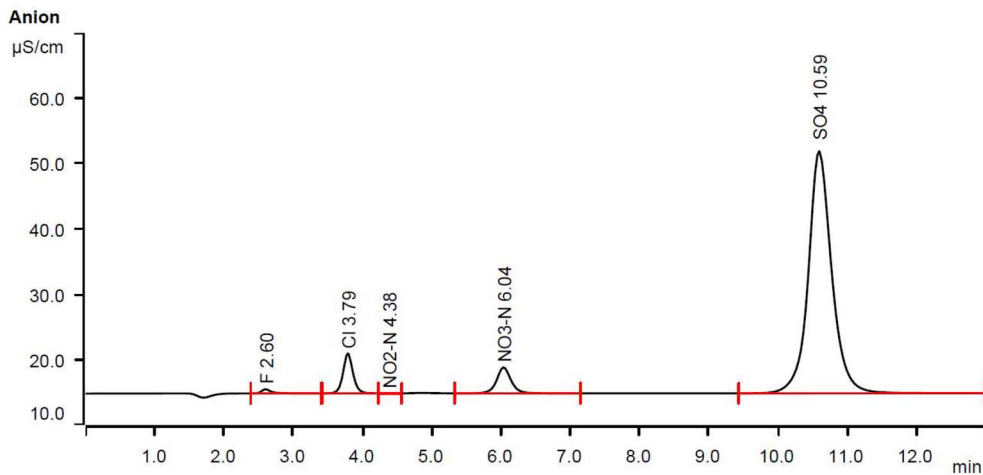
10일간의 기간에 매일 1~2회씩 시료를 채취하여 정치상태에서 용출되는 황산이온과 염소이온의 농도변화를 관찰한 결과 두 이온 모두 증가하는 현상을 보였다. 황산이온의 경우 10일 후에 초기측정농도의 27%, 황산이온의 경우 초기측정농도의 48%정도의 증가를 보였다. 이 결과로부터 격렬한 추출과정을 거친다 하더라도 토양과 물의 접촉시간이 길수록 황산이온과 염소이온의 용출되는 정도는 더 커진다는 것을 알 수 있다. 또한 특이한 점은 황산이온의 경우 정치시간에 따라 때로는 용출액 중의 농도가 감소하는 경향을 보였다. 이러한 현상을 근거로 실험실의 온도조건에 따라서 황산이온이 토양표면에 흡착 또는 탈착하는 현상이 가역적으로 일어난다는 것을 간접적으로 예측할 수 있었다.

Fig. 3는 정치시간의 경과에 대한 두 가지 이온의 농도차의 비를 나타낸 것이다. 이 값은 두이온의 용출속



**Fig. 2.** The variations of the concentrations of chloride and sulfate in soil extract as a function of elapsed time in ambient temperature.

도로 정의할 수 있다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 염소이온의 용출속도는 큰 변화가 없이 유지되지만 황산이온의 경우는 시간에 따른 용출속도의 변화의 폭이 매우 컸다. 시료의 정치조건에서 온도를 정온으로 유지하지 않았기 때문에 낮 시간에는 용출시료가 상대적으로 높은 온도에 노출 되었고 밤 시간에는 낮은 온도에 노출되었다. 염소이온의 경우 온도에 크게 영향을 받지 않지만 황산이온의 경우는 실내온도가 높은 낮 시간을 거쳤을 경우 용출속도가 크게 증가하는 경향을 보였다. 황산이온의 경우 양의 용출속도를 갖는 점은 대부분 실험실 온도가 높은 오후 2시부터 오후 6시 사이를 거친 시료였고 음의 용출속도를 갖는 점은 주로 온도가 낮은 오전 0시부터 9시까지의 시간을 거친 시료였다. 이러한 결과는 염소이온의 염보다 황산이온의 염이 온도에 대해 급격하게 변화하는 용해도를 가진다는 사실과 직접적으로 관련있는 것으로 판단할 수 있다. 이러한 온도에 따른 영향을 객관화하기 위하여 B램 근처의 토



**Fig. 1.** Ion Chromatogram for a soil extract.

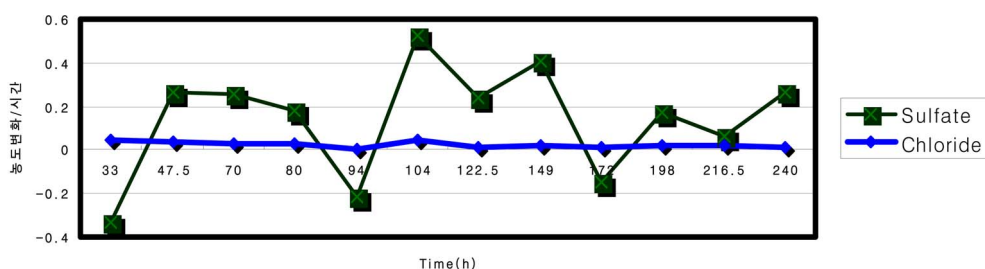


Fig. 3. The variations of rates of leaching of chloride and sulfate in soil extract as a function of elapsed time in ambient temperature.

Table 2. The conditions of the various fixed temperatures and the time intervals

	Action	Time Elapsed
	Shaking 10 minutes	0 hr
B1	Take 5 mL sample of B	1 hr
	Let sample at 4°C in refrigerator	1 hr
B2	Let sample at 4°C in refrigerator for 8hr and take 5 mL from stagnant sample solution	9 hr(for 8 hr)
	Let sample at 35°C in incubator	9 hr
B3	Let sample at 35°C in incubator for 13hr and take 5 mL from stagnant sample solution	22 hr(for 13 hr)
	Let sample at 4°C in refrigerator	22 hr
B4	Let sample at 4°C in refrigerator for 4hr and take 5 mL from stagnant sample solution	26 hr(4 hr)
	Let sample at 20°C in incubator	26 hr
B5	Let sample at 20°C in incubator for 4hr and take 1 mL from stagnant sample solution	30 hr(4 hr)
	Let sample at 35°C in incubator	30 hr
B6	Let sample at 35°C in incubator for 13hr and take 5 mL from stagnant sample solution	33 hr(3 hr)
	Let sample at 4°C in refrigerator	33 hr
B7	Let sample at 4°C in refrigerator for 8hr and take 5 mL from stagnant sample solution	46 hr(13 hr)

양시료를 선택하여 보관온도를 달리해가면서 용출액 중의 황산이온 및 염소이온의 농도를 측정하였다.

### 3.2. 냉장고와 배양기를 이용한 정온조건에서의 정치 실험 결과

온도에 따른 경향을 보기위하여 냉장고와 배양기를 이용하여 4°C(8 hr) → 35°C(13 hr) → 4°C(4 hr) → 20°C(4 hr) → 35°C(3 hr) → 4°C(13 hr)의 순서로 시료를 보관하였다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 황산이온의 경우 온도가 내려가면 용출액 중의 농도가 감소하고 다시 온도가 상승하면 농도가 높아지는 확연한 경향을 보였으나 염소이온의 경우는 대체로 그러한 경향을 보이지만 농도의 변화 폭이 매우 작았다. 이 실험은 실험실에서 정치시키면서 수행한 농도변화의 결과를 잘 입증

하는 객관적 실험이 되었다. 일반적으로 토양중의 음이온을 분석하는 경우 교반을 하거나 초음파로 전처리를 하지만 본 연구에서 밝혀진 객관적인 사실로 토양중의 이온을 분석하는 경우 온도조건에 따라 그 결과가 매우 상이 할 것으로 생각할 수 있다.

### 3.3. 극한 온도조건에서의 용출 실험

본 연구에서는 토양에 극한적인 온도조건을 적용하여 용출액의 농도변화를 측정하는 실험을 행하였다. Table 3에는 이 실험의 과정을 나타내었다. 40 g의 토양시료에 400 mL의 증류수를 가한 후 hot plate 상에서 가열하여 시료가 끓기 시작하였을 때(0 min)와 그 이후의 시간간격(10, 30, 60, 90, 120 min)에 따라 용출액 중의 염소이온과 황산이온의 농도를 측정하였다.

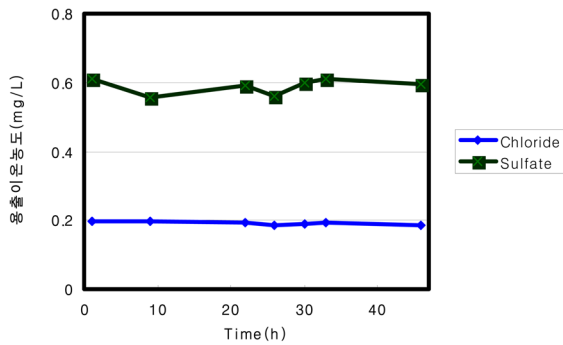


Fig. 4. The variations of the concentrations of chloride and sulfate in soil extract as a function of elapsed time in the various fixed temperatures.

Table 3. The time intervals of boiling of the extract of the soil sample

Sample name	Action	Time Elapsed
BB1	Start boiling	0 min (from 25°C to 100°C for 1hr)
BB2	Boiling for 10 min	10 min
BB3	Boiling for 30 min	30 min
BB4	Boiling for 60 min	60 min
BB5	Boiling for 90 min	90 min
BB6	Boiling for 120 min	120 min

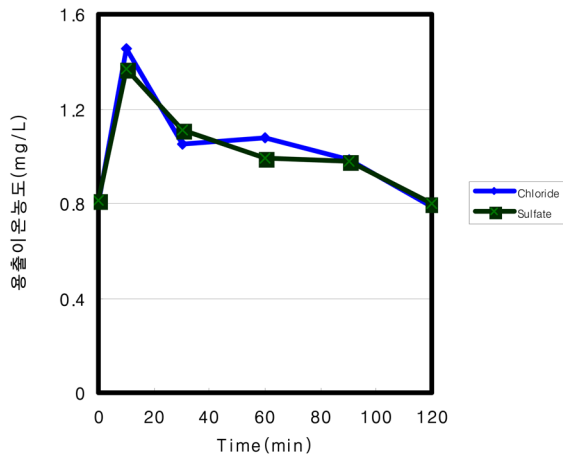


Fig. 5. The variations of the concentrations of chloride and sulfate in soil extract as a function of elapsed boiling time.

Fig. 5의 결과로부터 염소이온 및 황산이온 모두 0-30분 사이에서 용출액 중의 농도가 최대가 된다는 것을 보여주었고 그 이후에는 농도가 감소되는 결과를 보였다. 끓기 시작한 후 용출액의 농도가 10분에 최대값

을 보이고 그 이후로 감소하는 현상은 염소이온과 황산이온의 염들이 갖는 높은 비등점을 고려해 보면 일어나기 어려운 현상이지만 두 가지이온들이 염이 아닌 이온상태로 존재하면서 끓는 증류수의 증기와 함께 손실되는 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

토양시료를 온도가 변하는 조건에 두었을 때 대기온도가 높은 낮 시간을 거친 시료에서 특히 황산이온의 농도가 높아지는 현상을 보였고 기온이 낮은 심야시간을 거친 시료에서 오히려 황산이온의 농도가 감소되는 현상을 보였다. 이것으로 황산이온은 온도에 따라 토양 표면과 흙·탈착이 가역적으로 일어난다고 볼 수 있다.

토양시료를 고정된 온도에 두는 경우 온도를 변화시키면 황산이온과 염소이온이 온도가 상승하면 그 농도가 높아지고 온도를 하강시키면 그 농도가 낮아지는 현상을 보였는데 황산이온이 염소이온보다 온도에 대한 의존성이 더 크며 이렇게 관찰된 현상은 온도에 따라 급격하게 변하는 황산이온염의 용해도와 온도에 크게 영향을 받지 않는 염소이온의 용해도 때문이라고 결론지을 수 있다.

토양 중의 염소이온과 황산이온의 절대적인 용출농도를 구하기 위해 극한조건으로 토양과 증류수의 혼합물을 끓이면서 시간에 따른 이온들의 용출농도를 구한 결과, 끓기 시작한 후 용출액의 농도가 10분에 최대값을 보이고 그 이후로 감소하는 현상을 보였다. 끓이는 과정에서 두 이온들의 농도가 감소하는 것은 두 가지 이온들이 염이 아닌 이온상태로 존재할 때 끓는 증류수의 증기와 함께 손실되는 것으로 생각된다.

향후 연구의 방향은 절대적이고 정확한 토양 중의 염소이온과 황산이온의 농도를 구하기위하여 물의 온도를 끓는점 이하로 유지하면서 이온들을 용출하는 sub-boiling 추출과정의 조건을 확립하여 이온들의 손실을 줄이면서 추출하는 분석법의 개발이다.

#### 사 사

본 연구는 환경부 “토양·지하수오염방지기술개발사업”으로 지원받은 과제임.

#### 참고문헌

1. ANSI(American National Standards Institute) 토양

- 부식성 평가방법.
2. EPA method 300.1, Determination of Inorganic Anions in Drinking Water by Ion Chromatography.
  3. 국가표준 KS I ISO 11048, JSF T 241.
  4. Susan E. J. Buyks, Marc A. G. T. van den Hoop and Peter de Joode,, Simultaneous extraction of bromide, chloride, fluoride and sulfate from soils, waste- and building materials, *J. Environ. Minit.*,(2004) 552-558.
  5. S. Supharunsun and M. Wrainwright, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **1982**, 28, 632.
  6. A. Phuphatana, E. H. Carlson and R. W. Manus, *Econ. Geol. Bull. Soc. Econ. Geol.*, **1976**, 71, 661.
  7. G. H. Teh, K. W. Fung and K. F. G. Hosking, *Geol. Soc. Malaysia Bull.*, **1977**, 8, 151.
  8. C. G. Rodriguez, E. A. Rodriguez and M. L. F. Marcos, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **2001**, 32, 2503.
  9. J. L. Schroder, N. T. Basta, D. P. Rafferty, R. L. Lochmiller, S. Kim, C. W. Qualls and K. McBee, *Environ. Toxicol. Chem.*, **1999**, 18, 2028.
  10. K. F. Nieto and W. T. Frankenberger, Jr., *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **1985**, 49, 587.
  11. M. A. Tabatabai, *Proceedings SULPHUR-84, International Conference*, **1985**, 661.
  12. V. Schmalz, T. Grischek, G. Gerstacker and E. Worch, *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, **2001**, 164, 577.
  13. J. Prietzel and C. Kolling, *Forstwissenschaftliches Centralblatt*, **1999**, 118, 329.
  14. J. Prietzel and C. Hirsch, *Eur. J. Soil Sci.*, **2000**, 51, 323.
  15. X. Querol, J. C. Umana, A. Alastuey, C. Bertrana, A. Lopez-Soler and F. Plana, *Energy Sources*, **2000**, 22, 733.
  16. H. W. Nugteren, M. Janssen-Jurkovicova and B. Scarlett, *Fuel*, **2001**, 80, 873.
  17. B. Fuchs, C. Track, S. Lang and H. Gimmler, *J. Appl. Bot.*, **1997**, 71, 154.
  18. M.S. Hernhndez, A. Guerrero, S. Godi and M.P. Lorenzo, *Cement and Concrete Research*, Vol. 27, No. 4, pp. 515-524. 1997.