

토양 소수성에 따른 미량원소의 흡착 및 이동

최준용 · 이상수¹ · 옥용식¹ · 천소를 · 주영규*

연세대학교 과학기술대학 생명과학기술학부, ¹강원대학교 바이오자원환경학과

Adsorption and Transfer of Trace Elements in Repellent Soils

Jun-Yong Choi, Sang Soo Lee¹, Yong Sik Ok¹, Soul Chun, and Young Kyoo Joo*

Division of Biological Science and Technology, Yonsei University, Wonju 220-710

¹Department of Biological Environment, Kangwon National University, Chuncheon 200-701

Water repellency which affects infiltration, evaporation, erosion and other water transfer mechanisms through soil has been observed under several natural conditions. Water repellency is thought to be caused by hydrophobic organic compounds, which are present as coatings on soil particles or as an interstitial matter between soil particles. This study was conducted to evaluate the characteristics of the water repellent soil and transport characteristics of trace elements within this soil. Capillary height of the water repellent soil was measured. Batch and column studies were accompanied to identify sorption and transport mechanism of trace elements such as Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} and Mo^{5+} . Difference of sorption capacity between common and repellent soils was observed depended on the degree of repellency. In the column study, the desorption of trace elements and the spatial concentration distribution as a function of time were evaluated. The capillary height was in the repellency order of $0\% > 15\% > 40\% > 70\% > 100\%$. No water was absorbed in soil indicating $>70\%$ repellency. Using trace elements, Fe^{2+} and Mo^{5+} showed higher sorption capacity in the repellent soil than in non-repellent soil. The sorption performance of Fe^{2+} was found to be in the repellency order of $40\% > 15\% > 0\%$. Our results found that transfer of Mo^{5+} had similar sorption tendency in soils having 0% , 15% and 40% repellency at the beginning, however, the higher desorption capacity was observed as time passes in the repellent soil compared to in non-repellent soils.

Key words: Water repellent soil, Trace elements, Sorption, Desorption

서 언

소수성 토양 (water repellent soil)은 세계 여러 지역의 농경지나 자연적인 지역에서 발생하고 있다 (Ritsema, 1998). 지난 몇 년 동안 수백만 헥타르의 소수성 토양이 전 세계에 걸쳐 생성되었고, 농작물 생산성에 영향을 미쳤다. 소수성 토양은 오스트레일리아, 뉴질랜드, 미국 그리고 덴마크, 독일, 그리스, 네덜란드, 포르투갈, 스페인, 영국 등을 포함한 유럽국가들에서 가장 많이 발생되고 있다 (Dekker et al., 2001). 토양의 소수성화는 농업이나 잔디를 이용하는 지역에 심각한 문제가 되고 있다. 900편이 넘는 소수성 토양에 관한 논문들이 발행되었고 (DeBano and Dekker, 2000) 소수성 토양의 생성 과정, 측정 방법 및 개선 방안 등에 관한 풀어야 할 숙제가 많다.

토양의 소수성화는 소수성 유기물질이 원인이 되어 토양의 침식과 농약의 침출, 식물이 이용할 수 있는 많은 양의 물과 영양분의 손실, 농작물과 목초의 생산성 감소 등을 야기시킨다. 또한 이는 지표에서의 물과 용질 내 원소들의 이동과 흡착에 관해 영향을 끼치는 것으로 알려져 있다 (Ritsema et al., 1993). 실험적인 관찰을 토대로 Ritsema (1998)는 소수성화된 사토에서의 물의 흐름에 관한 개념적인 모델을 제안하였다. 모델에 따르면, 초기에는 일정한 물이 침투를 하지만 토심 몇 cm이내에 흐트러진다. 그 이후에는 미세하게 침하된 지역과 소수성 정도가 약한 지역으로 물이 흐르게 되고 이는 선택류 (preferential flow)의 생성을 촉진한다. 대부분의 토양에 투수된 물은 토양의 깊이가 증가되어 소수성이 감소되는 지점까지 선택류를 통해 이동된다.

본 실험에서는 소수성 토양 내에서 미량원소의 흡착과 이동 메커니즘에 대해 배치 및 컬럼 실험을 통해 비교 평가하였다. 배치 실험에서는 Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} 및 Mo^{5+} 를 이용하여 일반 토양과 소수성 토양의 수착 (收着, sorption)의 차이, 소수성 정도에 따른 차이, 각각의 미량원소 별 차

접수 : 2012. 2. 16 수리 : 2012. 4. 6

*연락처 : Phone: +82337602250

E-mail: ykjoo@yonsei.ac.kr

이를 확인하였다. 컬럼 실험에서는 피흡착물질인 미량원소 Fe^{2+} , 및 Mo^{5+} 에 대한 시간에 따라 공간적 농도의 분포를 평가하였다.

재료 및 방법

본 실험에서 사용될 원 토양은 과거 남한강 지류였던 원 주시 문막 골재장에서 채취한 강사 (sand, silt, clay 각 86, 9, 5%; loamy sand)를 사용하였다. 체거름을 통해 2 mm이 상의 입자를 제거하고 토양의 물리화학을 측정하였다 (Table 1). 이 원 토양으로 소수성 토양을 제조하기 위하여 10 kg의 토양에 7.5 g의 octadecylamine (ODA, $[CH_3(CH_2)_{17}NH_2]$)을 혼합하여 24시간동안 교반시켜 준 후에 $75^\circ C$ 에서 24시간 동안 건조시켰다. 초과 된 ODA를 제거 해주기 위해 두 차례 증류수로 행군 후 다시 $75^\circ C$ 에서 24시간 동안 건조시켰다. 제조된 소수성 토양을 원 토양에 0%, 15%, 40%, 70% 그리고 100% 비율로 혼합하여 소수성 정도를 달리 처리하였다.

토양의 소수성 정도에 따라 미량원소의 흡착 성능을 비교하기 위한 배치실험을 실시하였다. 각각의 실험은 소수성 정도에 따른 흡착성능 실험, 미량원소 별 흡착성능 실험 그리고 미량원소의 농도별 흡착성능으로 구분하였다. 미량원소의 흡착성능을 비교하기 위한 실험으로, 식물의 생육에 있어 요구량이 많지는 않지만 반드시 요구되는 미량원소인 Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} 및 Mo^{5+} 를 선택하였다. 미량원소 간에 일정한 처리를 하기 위하여 본 실험에서는 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $MnSO_4 \cdot 6H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 그리고 $MoCl_5$ 를 사용하였으며, 미량원소 농도는 0, 5, 15, 25, 35 그리고 50 $mg L^{-1}$ 로 제조하였다. 이때 각 원소는 바탕액 (0.01M $CaCl_2 + 0.01M NaNO_3$, 이온세기 $I = 0.04M$)에 넣어 50 $mg L^{-1}$ 의 stock solution을 만들어 각 농도별로 제조하였다.

Table 1. Physical and chemical properties of the soil sample.

	Unit	Soil
Total porosity	%	41.5
Capillary porosity at 40-cm tension	%	14.9
Air-filled porosity at 40-cm tension	%	26.7
Bulk density	$g cm^{-3}$	1.6
Particle density	$g cm^{-3}$	2.7
pH (1:5)		6.7
Electrical conductivity (1:5)	$dS m^{-1}$	0.005
Cation exchange capacity	$cmol kg^{-1}$	2.08
P_2O_5	$mg kg^{-1}$	11.9
K^+	$cmol kg^{-1}$	0.11
Ca^{2+}	$cmol kg^{-1}$	0.24
Mg^{2+}	$cmol kg^{-1}$	0.15

실험 방법은 50-mL Pyrex centrifuge tube에 준비된 토양 시료 1 g에 각 농도별로 미량원소 용액 20 mL를 투입하고 1시간 동안 교반시켰다. 교반 후 원심분리하여 상등액 30 mL를 일회용 주사기를 사용하여 추출해 낸 뒤 0.4- μm pore size의 polyethersulfone membrane filter를 이용하여 여과하였다. 여과된 용액은 ICP (Inductively Coupled Plasma)를 통하여 분석하였다. 모든 실험은 3반복하였다.

본 실험의 흡착 성능은 흡착분배계수(distribution coefficient, K_d) 및 흡착율로 분석되었으며, 흡착 분배계수는 Eq. 1에 따라 산출하였다. 각각의 흡착 성능 평가는 Freundlich 흡착등온식을 이용하였다.

$$K_d = \frac{\text{Trace elements / Absorbent (mg kg}^{-1}\text{)}}{\text{Trace elements / Solution (mg L}^{-1}\text{)}} \quad (1)$$

컬럼 실험은 피흡착물질인 Fe^{2+} 와 Mo^{5+} 에 대한 흡착제인 소수성 토양에서의 흡착과 탈착되는 메커니즘과 토양의 흡착성능을 측정하기 위해 실시하였다. 미량원소는 소수성 토양에서 높은 흡착을 보인 Fe^{2+} 와 Mo^{5+} 를 선택하였다. 아크릴관 (지름 50 mm, 길이 200 mm)으로 제조된 컬럼을 이용하여 소수성 토양을 각각 높이 100 mm까지 전용적 밀도 $1.0 Mg m^{-3}$ 로 균일하게 충전하여 실험을 실시하였다. 포화 조건에서 실험을 실시하기 위하여 흡착제가 충전된 컬럼은 바탕액 (0.01M $CaCl_2 + 0.01M NaNO_3$, 이온세기 $\mu = 0.04M$) 용액을 가지고 컬럼 바닥부터 시간당 1 cm 높이로 모세관 현상을 이용하여 포화시켰다. 포화된 컬럼 내의 공극부피 (pore volume, PV)는 컬럼의 지름과 높이, 토양의 총공극량을 이용하여 계산되었다 (지름 5.0 cm, 높이 10.0 cm, 총공극량 41.5%). 투수속도는 $120 mm h^{-1}$ 로 측정되었으며, 유출수는 fraction collector를 이용하여 일정하게 채취하였다. 채취된 미량원소 Fe^{2+} 및 Mo^{5+} 유출수는 1.0 PV 단위로 만들어 0.4- μm pore size의 polyethersulfone membrane filter를 이용하여 여과하였다. 여과된 용액은 ICP를 통하여 3반복 분석을 실시하였다. 본 실험은 파과곡선 (breakthrough curve)을 통하여 미량원소 Fe^{2+} 및 Mo^{5+} 의 탈착 성능을 분석하였다.

결과 및 고찰

원토양의 소수성 처리 후의 물질의 흡착과 탈착에 영향을 미치는 화학적인 성질의 변화 여부를 측정하기 위해 pH를 측정할 결과 처리 전 pH는 6.7 그리고 처리후 pH는 6.8이었으나 유의적 차이를 보이지 않았다 ($P > 0.05$).

5종의 미량원소 Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} 및 Mo^{5+} 의 소수성 정도에 따른 흡착 성능 측정값 (Table 2)과 토양의 소수성 정도에 대한 미량원소의 흡착등온선 (sorption isotherm;

Table 2. Distribution coefficient (K_d) at different water repellency (WR) and the concentration of Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} and Mo^{5+} .

WR (%)	Conc.						Cu^{2+}					
	0	5	15	25	35	50	%					
0	0	18.1	c	8.2	c	6.2	bc	5.3	a	4.6	a	
15	0	18.7	b	9.3	b	7.6	c	4.0	b	3.1	b	
40	0	17.6	d	9.7	ab	6.6	ab	5.3	a	4.6	a	
70	0	18.1	c	9.4	ab	6.1	bc	4.5	ab	3.2	b	
100	0	19.3	a	10.1	a	7.0	a	5.3	a	3.9	a	
WR (%)	Conc.						Mn^{2+}					
	0	5	15	25	35	50	%					
0	0	8.9	ab	4.8	ab	3.7	a	4.7	ab	4.9	ab	
15	0	9.8	ab	5.3	a	4.2	a	4.6	b	5.0	a	
40	0	10.2	ab	4.3	b	4.2	a	5.2	ab	4.5	b	
70	0	10.8	a	4.6	ab	3.7	a	5.5	a	4.0	c	
100	0	8.3	b	4.6	ab	3.4	a	4.5	b	4.8	ab	
WR (%)	Conc.						Fe^{2+} (%)					
	0	5	15	25	35	50	%					
0	0	18.7	b	11.1	a	8.1	b	6.9	b	6.5	a	
15	0	18.8	ab	11.3	a	8.6	ab	7.4	ab	6.7	a	
40	0	18.9	ab	11.2	a	8.8	a	7.6	a	6.8	a	
70	0	19.1	a	11.3	a	9.1	a	7.1	ab	6.7	a	
100	0	18.7	ab	11.5	a	8.6	ab	7.3	ab	6.8	a	
WR (%)	Conc.						Zn^{2+} (%)					
	0	5	15	25	35	50	%					
0	0	6.8	a	2.9	a	3.0	c	3.9	b	4.7	a	
15	0	7.3	a	3.2	a	3.5	bc	4.3	b	4.8	a	
40	0	9.0	a	3.2	a	4.2	b	4.2	b	4.4	a	
70	0	9.3	a	2.3	a	5.2	ab	5.6	a	4.6	a	
100	0	8.5	a	3.3	a	6.0	a	5.9	c	4.8	a	
WR (%)	Conc.						Mo^{5+} (%)					
	0	5	15	25	35	50	%					
0	0	5.9	b	7.6	b	5.5	cd	4.6	d	3.3	c	
15	0	6.6	ab	8.1	b	4.7	c	5.8	c	4.0	b	
40	0	6.4	ab	7.8	b	5.1	cd	5.8	c	4.2	b	
70	0	8.2	b	9.3	a	5.8	b	6.4	b	5.3	a	
100	0	7.8	b	9.7	a	7.7	a	7.2	a	5.6	a	

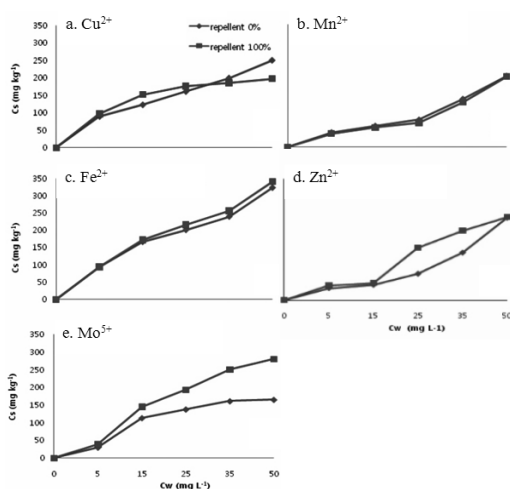


Fig. 1. Isotherms for the sorption of a) Cu^{2+} , b) Mn^{2+} , c) Fe^{2+} , d) Zn^{2+} and e) Mo^{5+} as functions of the mass of solute of solid (C_s) and the liquid-phase equilibrium concentration in solution (C_w) in 0% and 100% repellent soil.

Fig. 1)을 측정하였다. 또한 흡착등온식에 의해 구한 흡착상수 (K) 및 상수값 (n)은 Table 3에 나타내었다. 실험결과 Mn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} 및 Zn^{2+} 는 모두 2가 양이온임에도 불구하고 각기 다른 흡착을 보였다. 특히 고소수성 (100%) 토양에 고농도 (50 mg L^{-1})로 처리할 때 Cu^{2+} 는 가장 낮은 흡착률을 나타냈고 Fe^{2+} 는 가장 많은 흡착률을 보였다. Mo^{5+} 는 소수성 토양에서 소수성 정도가 증가하여도 대체로 지속적인 흡착반응이 일어났다. 전체적으로 Mo^{5+} 를 제외하고는 소수성 정도에 따른 유의차가 나타나지 않았다 ($P > 0.05$).

미량원소의 농도별 흡착 성능 실험 결과 Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} 및 Zn^{2+} 는 5 mg L^{-1} 처리했을 때 최고 흡착율을 나타냈고 5 mg L^{-1} 이후로 농도가 증가 할수록 흡착율은 감소하였다. 소수성 정도에 따른 흡착 성능 실험 결과 소수성 각 단계별로 보았을 때 전체적으로 흡착성능의 차이가 크게 나타나지 않았는데 이는 원 토양이 토성이 모래의 함량이 높고 실트와 점토의 함량이 상대적으로 낮아 흡착능력이 높지 않았기

Table 3. Freundlich sorption equation parameters and coefficient of determination for Cu²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Zn²⁺ and Mo⁵⁺ at different water repellency of 0%, 15%, 40%, 70% and 100%. The Freundlich parameters of K_f and n were calculated with a nonlinear regression.

Trace elements		Water repellency				
		0	15	40	70	100
Cu ²⁺	K_f^\dagger	45	72	41	65	61
	n^\ddagger	0.40	0.20	.42	0.25	0.32
	R ²	0.97	0.86	0.95	0.88	0.97
Mn ²⁺	K_f	12	14	14	17	11
	n	0.71	0.68	0.67	0.61	0.74
	R ²	0.91	0.93	0.88	0.83	0.90
Fe ²⁺	K_f	40	39	38	40	39
	n	0.52	0.54	0.55	0.53	0.54
	R ²	0.99	1.00	1.00	0.99	0.99
Zn ²⁺	K_f	7	8	11	9	9
	n	0.82	0.82	0.71	0.80	0.83
	R ²	0.85	0.88	0.84	0.70	0.85
Mo ⁵⁺	K_f	10	11	9	13	11
	n	0.77	0.79	0.84	0.80	0.87
	R ²	0.90	0.92	0.95	0.96	0.96

[†]Constant related to sorbent capacity.

[‡]Constant related to the degree of deviation from isotherm linearity.

때문이라 사료된다. Fe²⁺의 경우 소수성정도에 따른 흡착성능의 차이가 없었다 ($P > 0.05$). Zn²⁺은 소수성 정도가 높은 토양이 낮은 토양보다 흡착성능이 높았다. 그 차이는 크지 않았지만 유의차가 존재하였다 ($P < 0.05$). Mo⁵⁺의 경우 소수성 정도가 높은 토양에서 확연하게 높은 흡착성능을 보였다. 이는 일반적인 소수성 토양에서 물질이 선도적 흐름에 의해 침출이 가속화 된다는 사실과는 다르다는 것을 나타낸다.

컬럼실험 결과 Fe²⁺의 용탈이 시작되는 파과점 (break-through point)은 0% 소수성 토양이 3 PV, 15% 소수성 토양이 2 PV, 40% 소수성 토양이 2 PV지점 이었으며, 각각 16 PV, 15 PV 그리고 14 PV 지점에서 종말점 (end point)에 도달하였다 (Fig. 2). 즉, 0% 소수성 토양이 16 PV 지점에서 종말점에 도착하였음은 피흡착물질이 이동함에 있어서 포화점에 도달하여 흡착제가 흡착성능을 갖지 않음을 의미한다. 15% 소수성 토양은 15 PV에서 흡착성능을 갖지 못하고, 40% 소수성 토양은 16 PV에서 흡착성능을 갖지 못한다. 흡착 성능은 0%, 15%, 40% 순으로 나타났다. 소수성 정도별 흡착성능 차이는 그리 크지 않았다. Mo⁵⁺의 용탈이 시작되는 파과점은 0%, 15% 및 40% 소수성 토양이 모두 4 PV 지점 이었으며, 0% 소수성 토양 17 PV, 15% 및 40% 소수성 토양은 14 PV 지점에서 종말점에 도달하였다. 흡착 성능은 0%, 15%, 40% 순으로 나타났다. 초기에는 소수성 토양과 비소수성 토양에서 비슷한 흡착 경향을 보였으나 시간이 지

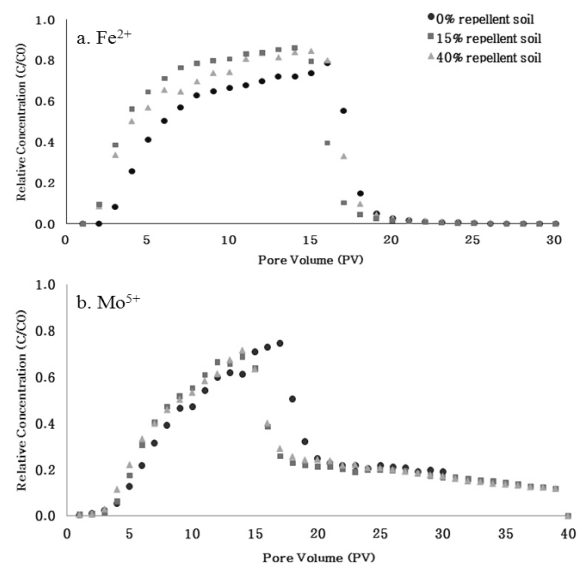


Fig. 2. Breakthrough curves for a) Fe²⁺ and b) Mo⁵⁺ in 0% 15% and 40% repellent soil. C₀ is initial concentration in each solution and C is the concentration in leachate of each solution.

나면서 소수성 토양에서 비소수성 토양에서 보다 빠른 탈착 경향을 보였다.

일반적으로 소수성 토양이 형성되면 투수능력과 식물의 발아의 감소, 양분의 화학적 보유 능력 감소 그리고 침식이

증가된다고 알려져 있다. 그러나 예상과는 달리 실험 결과 Fe^{2+} 는 다른 2가 양이온에 비해 소수성 토양에서 가장 많은 흡착을 나타냈다. Mo^{5+} 는 비소수성 토양에서 낮은 흡착 한계를 보이는 반면 소수성 토양에서는 실험 처리 최고 농도인 50 mg L^{-1} 에서도 계속 흡착 반응이 이루어 졌다. Fe^{2+} 와 Mo^{5+} 가 소수성 토양에서 비소수성 토양에서보다 흡착이 더 크게 나타난다는 것을 명백히 알 수 있었다. 또 Fe^{2+} 와 Mo^{5+} 의 파과곡선을 그려본 결과 Mo^{5+} 의 경우 비소수성 토양에서보다 소수성 토양에서 더 빠른 탈착속도를 나타내었다. 즉 선택류가 배제된 컬럼 실험에서 소수성 토양 입에도 불구하고 빠른 물질의 이동 속도를 보였다.

요 약

소수성 토양이란 물방울이 떨어져도 자연스럽게 젖지 못하고 표면 위에 그대로 존재하는 토양을 말한다. 소수성 토양은 토양입자들 사이 혹은 토양입자와 그 중간물질의 사이에 소수성 유기물질이 침투하여 입자를 코팅하여 소수성을 띠게 되는 것이다. 토양이 소수성화가 되면 심한 침식과 침출, 농약의 급속한 침출, 식물이 이용할 수 있는 많은 양의 물과 영양분의 손실 그리고 농작물과 목초의 생산성 감소 등을 야기한다. 본 실험에서는 미량원소가 어떤 흡착과 이동 메커니즘을 갖는지를 배치 실험과 컬럼 실험을 통해 비교 평가하였다. 배치 실험에서는 Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} 및 Mo^{5+} 를 이용하여 일반 토양과 소수성 토양의 수축의 차이,

소수성 정도에 따른 차이, 각각의 미량원소 별 차이를 비교하였고, 컬럼 실험에서는 피흡착물질인 미량원소 Fe^{2+} 및 Mo^{5+} 에 대한 탈착성능 비교와, 특정시간에 따른 공간적 농도 분포를 측정하였다. Fe^{2+} 와 Mo^{5+} 의 경우 비소수성 토양보다 소수성 토양에서 더 높은 흡착을 나타냈다. Fe^{2+} 의 흡착성능은 소수성 토양별 $40\% > 15\% > 0\%$ 순으로 나타났다. 특히 Mo^{5+} 의 경우 0%, 15% 및 40%의 소수성 토양에서 초기에는 비슷한 경향을 보였으나 시간이 지나면서 소수성 토양에서 비소수성 토양보다 빠른 탈착속도를 보였다. Fe^{2+} 와 Mo^{5+} 의 파과곡선 분석결과 소수성 토양에서 더 빠른 이동속도를 나타내었다.

인 용 문 헌

- DeBano, L.F., and L.W. Dekker. 2000. Water repellency bibliography. *J. Hydrol.* 231/232:409-432.
- Dekker, L.W., K. Oostindie, A.K. Ziogas, and C.J. Ritsema. 2001. The impact of water repellency on soil moisture variability and preferential flow. *Int. Turfgrass Soc. Res. J.* 9:498-505.
- Ritsema, C.J. 1998. Flow and transport in water repellent sandy soils. Ph.D. Dissertation. Landbouwniversiteit, Wageningen, Netherlands.
- Ritsema, C.J., L.W. Dekker, J.M.H. Hendrickx, and W. Hamminga. 1993. Preferential flow mechanism in a water repellent sandy soil. *Water Resour. Res.* 29:2183-2193.