

토양의 특성화를 통한 토양의 산화환원능 평가 연구

전철민^{1)*} · 김재곤¹⁾ · 이규호²⁾ · 김탁현³⁾

1. 서 론

첨가된 Cr(III)를 산화시키는 토양의 능력(표준크롬총산화시험, the standard Cr net oxidation test)을 최초로 소개한 이는 Bartlett와 James (1979)였다. 표준크롬총산화시험은 토양의 환원상 물질을 산화시키거나 반대로 산화상 물질을 환원하는 토양의 잠재력을 추정하는데 유용하게 사용될 수 있다. 이 시험은 토양에 의한 환원과 산화의 복합결과라는 점에서 종합적인 토양산화환원측정방법이 될 수 있다. 그러나 실제 크롬총산화시험은 환원량을 초과하는 만큼의 산화량만을 지시해준다(Bartlett & James, 1996).

토양에서 Cr(VI)이 Cr(III)로 환원될 잠재력은 그 토양의 물리/화학적 성질에 따라서 달라진다. 이러한 성질 중에서 가장 중요한 두 가지 변수는 pH와 Eh로서 토양의 산화환원 상태의 주요한 지배인자이다. Cr의 산화환원 평형과 그 정도는 작지만 용해-침전 및 흡착-탈착 간의 상대적 평형은 그 토양에서 Cr의 상대적 분포(Cr(III)와 Cr(VI)의 농도로 분석된 양)를 종합적으로 결정한다(Bartlett and James, 1988; Rai *et al.*, 1989; Eary and Rai, 1988, 1989, 1991; Tratny and Wolfe, 1990; Dusing *et al.*, 1992; Zachara *et al.*, 1987, 1989). 이러한 평형 관계와 연관이 있는 또 다른 요소는 유기 및 무기화합물과 복합된 많은 Cr(III) 화합물의 성질이다. 토양환경에서 이러한 산화환원 상태를 예측하기 위하여 Eh와 pH의 측정방법이 많이 사용되며 매우 폭넓게 연구되어 왔다(Vitale *et al.*, 1994, 1997).

본 연구에서는 여러 다양한 토양의 산화환원능을 파악하고, 이러한 토양산화환원능과 토양망간, 산화철, 기타 토양의 이화학적 특징들 간의 상호연관성을 규명해보고자 하였다.

2. 연구방법

우리나라의 대표적인 지질 기반암 별로 잔류풍화에 의해 형성된 7 지점의 잔적토양 단면에 대하여 총 25개의 시료를 채취하였다. 6개의 비경작 산지토양은 각각 주라기화강암(DJ), 선캠브리아기 편마암(SH), 캄브로-오르도비스기 석회암(US), 백악기 사문암(US1), 제3기 안산암(YS와 YS1)을 기반암 모재로 발달한 토양단면이며, TG 토양은 백악기 퇴적암 기반암(R)위에 조직구조가 뚜렷하게 남은 퇴적암 풍화모재(C)가 존재하고 그 상부에 매립토(OB1과 OB2)로 덮힌 옛 논토양(PS)으로 구성된 토양단면이다.

층위별로 수집된 시료는 토양조직, 토양광물, 토양의 이화학적 분석을 수행하였다. 토양의 산화능을 평가하기 위하여 표준크롬총산화시험(the standard Cr net oxidation test)이 수행되었으며, 환원능 평가를 위하여 6가크롬유효환원능(Available reducing capacity for chromium(VI))을 산출하였다(Bartlett & James, 1996).

토양의 산화능에 큰 영향을 미치는 것으로 알려진 토양망간의 분석을 위하여 네가지 망간 추출방법이 사용되었다. 첫 번째로 aqua regia digestion 방법으로서 중금속 Fe 및 Mn의 가

주요어 : 표준크롬총산화시험, 6가크롬유효환원능, 토양망간

1) 한국지질자원연구원 (femini@kigam.re.kr)

2) 한국가스공사

3) 광해방지사업단

총량(Mn^a)을 추정함이 그 목적이다. 두 번째는 추출제로 dithionite-citrate-bicarbonate (DCB)를 사용하는데 DCB는 강한 환원제로서 상대적으로 강하게 결합된 산화망간(Mn^d)을 환원, 추출시킨다. 이 추출제는 Mn 뿐만아니라 산화철을 추출에도 적용되는 방법이다(Olsen, 1965). 세 번째로 사용되는 추출제는 Hydroxylamine hydrochloride으로서 토양망간(Mn^h)을 분석할 때 일반적으로 사용되는 방법이다(Chao, 1972). 마지막으로 hydroquinone 추출제는 위 세가지 방법보다 약한 환원제로서 단순환원상망간(easily reducible manganese(Mn^r))을 용해시키는데 사용된다(Shermal et al., 1942).

토양의 환원능과 밀접한 관련이 있는 것으로 알려진 총 탄소 함량 분석 및 강열감량 분석을 수행하였다. 또한 각 추출법에 의한 토양망간함량, 총크롬산화시험, 기타 토양특성(산화철 함량, pH, CEC, 자연수분함량, 중금속함량 등) 간의 상호관계를 통계적으로 고찰하기 위하여 주성분분석(Principal Component Analysis, PCA)을 수행하였다.

3. 연구결과 및 토의

토양시료의 Cr(VI)의 총함량(총크롬산화량) 분석결과(Fig. 1), 일반적으로 습윤시료는 건조시료보다 더 높은 크롬산화능을 보여주었다. 이는 상온에서의 대기 건조과정이 크롬산화시험에 있어서 산화된 크롬의 감소를 유발하였음을 의미한다. US-SA 토양의 경우 24시간 반응 실험이 15분간 반응실험에 비해 두배 이상의 크롬산화능을 보여주었다. Bartlett and James (1976)는 자연수분함량을 유지한 여러 토양에 대하여 총크롬산화시험을 수행하였는데, 그 산화능은 0.0-0.9 mmol/kg 범위를 보였으며, 그중 90%가 <0.3 mmol/kg를 산화시켰다고 보고하였다. 이와 비교하여, 본 연구대상의 토양은 TG-4를 제외하면 낮은 값에서 중간 값의 총크롬산화시험 및 Mn 함량의 범위를 보여주고 있다. 가장 큰 크롬산화능은 TG 토양단면에서 관찰되었는데 1.01 mmol/kg의 산화 Cr(VI), 즉 첨가된 Cr(III)이 100% 산화되었으며, 제일 낮은 산화능을 보인 토양은 YS1 토양이었다.

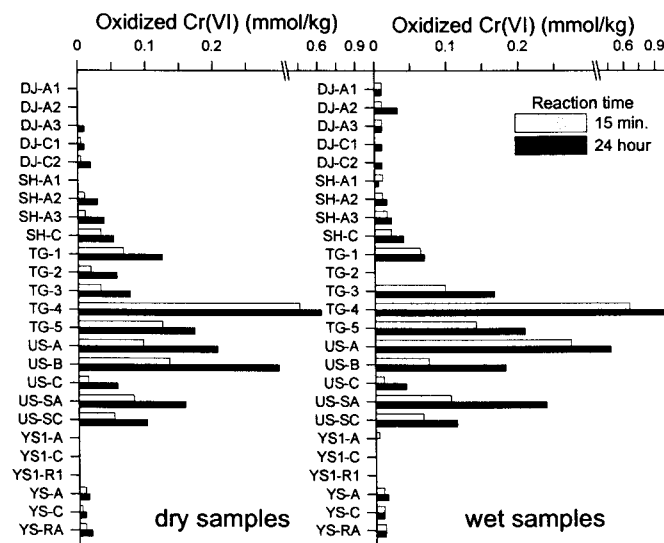


Fig. 1. The amount of total oxidized Cr(VI) (the net Cr oxidation) in the soil samples.

추출된 토양망간, 철, 크롬산화시험, 토양특성 간의 통계분석 결과, 모든 조건의 크롬산화 시험결과는 총 망간 농도와는 연관성을 보이지 않았으나, 나머지 세가지의 망간 추출법의 결

과들과는 상대적으로 높은 상관관계를 보여주었다. 그 중에 Mn^d 과 Mn^h 의 농도가 Mn^r 의 농도보다 크롬산화 농도와 더 좋은 상관관계를 보여주었다. 이러한 결과는 Mn^d 과 Mn^h 의 농도가 Mn^r 의 농도보다 표준총크롬산화시험에 잘 부합된다는 것을 말하며, 따라서 토양의 산화능은 DCB추출 망간과 hydroxylamine hydrochloride추출 망간의 함량에 의해 잘 설명될 수 있다는 것을 의미한다.

6가크롬유효환원능 분석결과(Fig. 2), 환원된 6가크롬의 농도는 초기농도 0.1mM, 0.5mM, 5mM, 10.0mM에 대하여 각각 0.006-0.080mM, 0.021-0.221mM, 0.209-1.052mM, 0.348-3.397mM의 범위를 보여주었다. 이를 6가크롬의 환원비율로 환산하여보면 각 초기농도에 대하여 6.0-80.0%, 4.2-44.2%, 4.2-21.0%, 3.5-34.0%의 범위만큼 환원되었음을 알 수 있다. 특히 Cr(VI)의 초기농도가 0.1mM 일때 가장 넓은 범위에서 고르게 환원되었다. 총탄소 함량과 LOI값은 각각 0.05-1.38%, 0.21-3.84%의 범위를 보여주었는데 특별히 YS1-R1 토양의 LOI 값이 3.84로 특별히 높은 값을 보여주었다. 이 두 인자의 상관관계를 파악하기 위하여 일차회귀분석(leaner regression analysis)를 수행하였다. 총탄소함량에 대하여 LOI값은 결정계수(R-squared)값이 0.39로서 매우 불량한 상관관계를 보이고 있다. 전체 자료군중 최고 이상치(anomaly)인 YS1-R1 토양시료의 값을 제외하더라도 결정계수값이 0.68로 나타나기 때문에 총탄소함량과 LOI값 사이에는 상관관계가 크지 않은 것으로 나타났다. 여기서 YS1-R1 시료의 LOI값이 이상치를 보이는 것은 이 토양에 다량 함유된 황철석 및 이차황화광물에 기인한 것으로 판단된다.

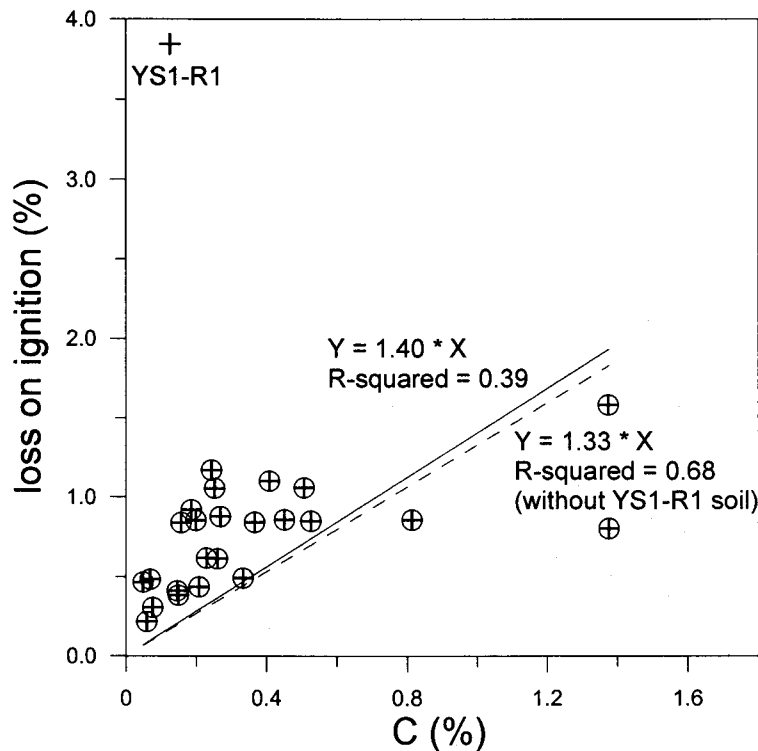


Fig. 2. The relationship between the contents of organic carbon and loss on ignition at 400°C for 12 hour.