Korean Journal of Environmental Agriculture

Korean J Environ Agric. 2018;37(1):21-27. Korean
Published online 2018 March 30. https://doi.org/10.5338/KJEA.2018.37.1.04

Online ISSN: 2233-4173
Print ISSN: 1225-3537

Research Article

Open Access

염류집적 비닐하우스 토양의 교환성 양이온 측정

정종배*, 이용세, 정병룡
대구대학교 생명환경대학 생명환경학부

Measurement of Exchangeable Cations in Salt Accumulated Vinyl Greenhouse Soils

Jong-Bae Chung*, Yong-Se Lee and Byeong-Ryong Jeong (Division of Life and Environmental Science, Daegu University, Gyeongsan 38453, Korea)

Received: 31 January 2018 / Revised: 20 February 2018 / Accepted: 23 March 2018

ORCID
Jong-Bae Chung
http://orcid.org/0000-0002-5284-2272

Yong-Se Lee
http://orcid.org/0000-0001-7732-5725

Byeong-Ryong Jeong
http://orcid.org/0000-0002-0607-4161

Abstract

BACKGROUND: Although 1 M NH_4OAc (pH 7.0) is predominantly used as the extractant of exchangeable cations in agricultural soils, this method is unsuitable for extracting the cations in saline and calcareous soils. This study was performed to select a proper method to determine exchangeable cations in vinyl greenhouse soils.
METHODS AND RESULTS: Exchangeable cations (Ca, Mg, K, Na) in saline vinyl greenhouse soils were determined after extraction with 1 M NH_4OAc (pH 7.0 and 8.5) and 1 M alcoholic NH_4Cl (pH 8.5). Sum of exchangeable cations of the soils extracted with 1 M NH_4OAc at pH 7.0 was 1.9-2.5 times greater than soil cation exchange capaity determined at pH 7.0, even though soluble salts were pre-removed. A similar result was found when the cations were extracted with 1 M NH_4OAc at pH 8.5. Those results are mostly due to the overestimation of exchangeable Ca and Mg, linked to a partial dissolution of sparingly soluble salts in NH_4OAc solution. When extracted with 1 M alcoholic NH_4Cl at pH 8.5, extractable Ca and Mg decreased significantly due to the lower solubility of Ca and Mg carbonates in the extractant. And the sum of exchangeable cations was very close to the corresponding exchange capacity of soils.
CONCLUSION: Alcoholic NH_4Cl (pH 8.5) is proposed as a reliable extractant in determination of exchangeable cations in saline vinyl greenhouse soils. And soluble salts should be removed prior to the extraction of exchangeable cations.

Key words: Alcoholic NH_4Cl, Cation exchange capacity, Exchangeable cation, Saline soil, Vinyl greenhouse

*Corresponding author: Jong-Bae Chung
Phone: +82-53-850-6755; Fax: +82-53-850-6759;
E-mail: jbchung@daegu.ac.kr

서 론

토양의 양이온교환용량(CEC)은 점토의 종류와 함량, 부식의 함량, pH 등에 따라서 결정되며, 토양의 화학적 특성과 양분 보유능에 영향을 미칠 뿐만 아니라 적정 시비량 산출과 중금속 등 유해물질의 거동에 대한 지표로 사용된다. 양이온 교환현상에 의해 토양 교질에 흡착되는 교환성 양이온은 주로 Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+}, Na^{+}이며, 산성 토양에서는 이들 염기성 양이온 외에 H^{+}와 Al^{3+} 이온이 흡착된다.

토양의 pH 변화에 따라 점토와 부식의 가변전하량과 함께 CEC도 변한다. 토양의 CEC는 대개 pH 7.0의 1 M NH_4OAc 용액과 같은 특정 pH의 완충용액을 사용하여 특정 양이온을 토양의 음전하에 흡착시키며 과잉의 완충용액을 제거하고 흡착된 양이온을 다른 양이온으로 교환 추출한 후 정량하여 측정한다(Sumner and Miller, 1996). 이 방법으로 측정된 CEC는 토양의 pH가 7.0이 아닌 경우에는 실제 토양의 CEC와 다를 수밖에 없다. 하지만 화학적 특성이 다

른 여러 토양을 상대적으로 비교할 수 있도록 특정 pH에서 CEC를 측정하며, 이렇게 측정된 CEC를 'potential CEC'라고 한다. CEC를 측정할 때 특정 양이온을 토양에 흡착시키는 단계에서 교환 추출되는 양이온을 교환성 양이온으로 간주하며, 이들 교환성 양이온의 합을 토양의 CEC(effective CEC)로 나타내기도 한다.

토양의 특성이 다양한 만큼 그에 적합한 방법으로 CEC와 교환성 양이온을 측정해야 한다. 특히 석회질 또는 석고질 토양의 경우 CEC 측정 과정에서 비교환성 Ca^{2+} 및 Mg^{2+}의 용출에 따른 오차가 발생할 수 있다. 따라서 pH와 염류 함량이 낮은 토양에 사용하도록 고안된 1 M NH_4OAc 용액 대신 $CaCO_3$, $MgCO_3$, $CaSO_4$ 등의 용해도가 낮고 토양 교질에 의한 Ca^{2+} 및 Mg^{2+}의 흡착을 억제할 수 있는 용액을 이용한 다양한 CEC 측정 방법들이 제안되어 있다(Bascomb, 1964; Begheyn, 1987; Misopolinos and Kalovoulos, 1984; Polemio and Rhoades, 1977; Ravina and Gurovich, 1977; Tucker, 1985). 하지만 이들 방법은 대부분 분석의 절차가 복잡하고 소요시간이 길어지는 등 실용성과 정확성이 낮은 문제점을 가지고 있다(Misopolinos and Kalovoulos, 1984; Polemio and Rhoades, 1977; Wang *et al.*, 2005). 특히 교환성 양이온을 측정할 때 엄격히 토양 교질의 음전하에 의해 흡착된 교환성 형태의 양이온만을 추출 정량해야 하지만 석회질 토양이나 염류집적 토양에서는 각종 가용성 염류와 $CaCO_3$ 등 난용성 염류의 용해를 통해 비교환성 양이온이 동시에 추출되므로 교환성 양이온 함량이 실제보다 과다하게 측정된다(Wada and Furumura, 1994). 특히 각종 난용성 탄산염의 용해도가 높은 pH 7.0의 1 M NH_4OAc 용액은 석회질 또는 염류집적 토양의 교환성 양이온을 측정하기에는 부적합하다(Amrhein and Suarez, 1990; Normadin *et al.*, 1998; Thomas, 1982).

우리나라의 경우 노지 토양은 대개 약산성이고 염류 함량이 낮으므로 농촌진흥청에서는 pH 7.0의 1 M NH_4OAc 용액을 이용한 침출 교환법을 토양의 CEC와 교환성 양이온 함량을 측정하는 표준방법으로 제시하였고, 지금까지 농경지 토양 조사에 널리 사용되고 있다(국립농업과학원「토양화학분석법」). 이 방법에서 토양의 특성에 따른 가용성 양이온의 사전 제거 필요성이나 그 방법을 언급하지 않고 있는데, 물론 가용성 염류 함량이 낮은 일반 토양에서는 가용성 양이온의 제거 여부에 따른 오차를 무시할 수 도 있다(Menzies and Bell, 1988). 하지만 각종 염류가 축적되어 있는 시설재배지 토양의 경우에는 가용성 양이온을 미리 제거해야 하며, 또한 교환성 양이온 침출과정에서 $CaCO_3$ 등 난용성 염류의 용해를 통해 비교환성 양이온이 추출될 수 있다는 사실을 충분히 고려해야 한다. 하지만 우리나라 시설재배지 토양에 대해서도 국내 연구자들은 아주 흔히 pH 7.0의 1 M NH_4OAc 용액을 사용하여 교환성 양이온을 측정하고 있으며, 이 경우 특히 교환성 Ca과 Mg이 실제보다 훨씬 과다하게 측정된다(Chung, 2005; Kim *et al.*, 2016a, 2016b; Lee and Kim, 2006; Yang *et al.*, 2006). 물론 이렇게 측정된 토양의 양이온 함량은 작물에 대한 이들 양이온의 공급력 또는 적정 시비량 산정을 위한 지표로 이용될 수 있다. 그러나 엄밀한 의미로 따져 이들이 모두 교환성 양이온일 수 없으며, 또한 이들 양이온의 합을 토양의 CEC로 산정할 때 큰 오류가 발생할 수밖에 없다.

근래에 우리나라 농업에서 시설재배 면적이 크게 증가하였고 작물의 생산과 토양의 질적 관리가 중요한 만큼 시설재배지 토양의 CEC나 교환성 양이온을 정확히 측정하기 위해서는 가용성 양이온을 사전에 제거하고 Ca과 Mg 함유 난용성 염류의 용해를 최대한 억제할 수 있는 침출용액과 방법을 선택해야 한다. 석회질 토양이나 염류집적 토양의 경우 Ca과 Mg의 탄산염을 비롯한 난용성 염류의 용해도가 낮은 alcoholic NH_4Cl 용액, alcoholic choline chloride 용액, pH 8.5의 NH_4OAc 용액을 사용하여 교환성 양이온을 추출하는 방법들이 제안되어 있다(Normadin *et al.*, 1998; So *et al.*, 2006; Tucker, 1985).

본 연구는 각종 염류에 의한 방해요소를 제거하고 간편하게 비닐하우스 토양의 교환성 양이온을 측정하는데 적합한 교환성 양이온 추출용액을 선정하기 위해 수행되었으며, 여러 가능한 용액들 중에서 1 M NH_4OAc 용액(pH 8.5)과 1 M alcoholic NH_4Cl 용액(pH 8.5)으로 교환성 양이온을 측정하고 토양의 CEC와 비교하여 그 적합성을 평가하였다.

재료 및 방법

토양 시료 및 이화학성 분석

경북 경산시 진량읍 일대 채소 재배 노지포장 3개소와 참외 재배 비닐하우스 3개소에서 10 cm 깊이의 표층 토양을 채취하였으며, 풍건시킨 후 2 mm 체에 통과시켜 시험에 사용하였다.

토양의 pH는 1:5 토양/증류수 현탁액을 유리막대로 수시로 저어주면서 1시간 동안 정치한 후 유리전극 pH meter (Mettler Toledo Delta 340, Halstead, England)로 측정하였다. 전기전도도(electrical conductivity, EC)는 풍건 토양 10 g을 100 mL 삼각플라스크에 담고 증류수 50 mL를 첨가하여 200 rpm에서 1시간 진탕한 후 Whatman No. 42 여과지로 여과한 여액을 이용하여 전기전도도계(Corning Check Mate 90, Corning, New York, USA)로 측정하였다. 유기물은 Walkley-Black 방법으로 분석하였다(Nelson and Sommers, 1982). CEC는 pH 7.0의 1 M NH_4OAc 용액으로 토양을 포화시킨 후 95% ethanol로 과잉의 포화용액을 제거하였으며, 이후 1 M KCl 용액으로 NH_4^+을 추출하고 Kjeldahl 방법으로 정량하여 측정하였다(Chapman, 1965). 탄산염 함량은 토양에 과량의 1 M HCl을 첨가하고 24시간 동안 반응시킨 후 잔류 HCl을 0.5 M NaOH로 적정하여 측정하였으며, $CaCO_3$ 함량으로 나타내었다(Elfaki *et al.*, 2016).

토양의 교환성 양이온 측정

교환성 양이온 추출 용액으로 pH 7.0 및 8.5의 1 M

Table 1. Physicochemical properties of soil samples used for the experiment

Soil		pH (1:5 H_2O)	EC[a] (1:5 H_2O)	Carbonate	Organic matter	CEC[b]
			dS/m	$CaCO_3$ %	g/kg	$cmol_c/kg$
Open field	1	6.2	0.42	0.3	23.6	14.2±0.9
	2	6.0	0.24	0.3	25.5	14.1±1.0
	3	6.3	0.10	0.4	28.2	15.8±0.7
Vinyl house	1	7.9	1.20	3.3	33.6	16.0±0.4
	2	8.3	2.22	5.8	34.7	16.1±0.7
	3	8.2	2.83	5.5	43.7	15.6±0.8

[a] EC, electrical conductivity.
[b] CEC, cation-exchange capacity. Data are mean±standard deviation.

NH_4OAc 용액과 pH 8.5의 1 M alcoholic NH_4Cl 용액을 선정하여 시험에 사용하였다(Normandin *et al.*, 1998; Thomas, 1982; Tucker, 1985). 1 M NH_4OAc 용액은 99.5% glacial acetic acid 57 mL를 800 mL 증류수에 혼합하여 희석하고 여기에 68 mL의 NH_4OH를 첨가하여 혼합하고 냉각시킨 다음 NH_4OH를 이용하여 용액의 pH를 7.0 또는 8.5로 조절한 후 증류수를 첨가하여 전체 부피를 1 L로 맞추어 제조하였다. Alcoholic 1 M NH_4Cl 용액은 54 g NH_4Cl를 310 mL의 증류수에 녹이고 665 mL 95% ethanol을 첨가하여 혼합한 다음 NH_4OH를 이용하여 pH를 8.5로 조절한 후 증류수를 첨가하여 전체 부피를 1 L로 맞추어 제조하였다.

가용성 염류를 제거한 토양 시료와 제거하지 않은 토양 시료에 대하여 각각 교환성 양이온을 3반복 실험으로 아래와 같이 측정하였다. 토양의 가용성 염류는 So 등(2006)의 방법에 따라 제거하였다. 토양 3 g을 50 mL centrifuge tube에 넣고 60% ethanol 20 mL를 첨가하여 150 rpm으로 30분 동안 교반한 후, 3000 rpm으로 원심분리하여 상등액을 버렸다. 이 과정을 1회 더 반복한 다음 20% glycerol 용액 20 mL로 1회 더 토양을 세척하였다. 가용성 염류를 제거한 토양에 교환성 양이온 추출 용액 20 mL를 첨가한 후 250 rpm으로 60분 동안 교반한 후, 3000 rpm으로 원심분리하여 상등액을 100 mL 용량플라스크에 수집하였다. 교환성 양이온 추출 용액 15 mL를 이용하여 동일한 방법으로 4회 더 반복 추출하였으며, 추출액을 모두 합하고 최종 부피를 100 mL로 맞추었다. 가용성 염류를 사전에 제거하지 않고 교환성 양이온을 측정하는 경우에는 풍건 토양 3 g을 50 mL centrifuge tube에 넣고 교환성 양이온 추출 용액을 직접 첨가하여 위와 동일한 방법으로 분석하였다.

교환성 양이온 Ca, Mg, K, Na은 NH_4OAc 용액으로 추출한 경우에는 유도결합플라즈마 원자방출분광기(ICP-AES, 720-ES Series, Varian Inc., Palo Alto, California, USA)로 분석하였고, alcoholic NH_4Cl 용액으로 추출한 경우에는 원자흡광분광광도계(contrAA-300, Analytik Jena, Jena, Germany)로 분석하였다.

노지포장 토양의 교환산도(교환성 H^+ 및 Al^{3+})는 1 M KCl 용액으로 추출한 후 0.1 N NaOH로 적정하여 측정하였다(Thomas, 1982).

결과 및 고찰

노지 밭 포장 3개소와 참외 재배 비닐하우스 3개소에서 채취한 토양의 특성을 조사한 결과는 Table 1과 같았다. 노지 토양의 pH는 6 근처이었고, 비닐하우스 토양의 pH는 8.0 내외로 노지 토양에 비해 높았다. 비닐하우스 토양의 pH가 높은 것은 염류의 집적과 함께 작물 재배 후 잔류 작물체를 태워서 그 재를 토양에 혼입시키거나 석회물질을 이용한 토양 열소독 등에 기인하는 것으로 판단된다. 비닐하우스 토양의 EC는 노지포장 토양에 비해 훨씬 높았으며, 포화침출액과 1:5 침출액으로 측정한 토양 EC의 관계식을 이용하여 추정한 포화침출액 전기전도도(EC_e)는 염류토양 분류 기준인 4 dS/m를 훨씬 초과하는 수준이었다(Jung *et al.*, 2001; United States Salinity Laboratory Staff, 1954). 총 탄산염 함량 또한 노지 토양에 비해 비닐하우스 토양에서 훨씬 높았는데, 염류집적현상과 석회물질 시용에 따라 $CaCO_3$, $CaMg(CO_3)_2$ 등이 많이 축적된 것으로 판단된다. 따라서 가용성 염류뿐만 아니라 난용성 탄산염들이 비닐하우스 토양의 교환성 양이온 측정에 방해 요인으로 작용할 수 있을 것이다. 토양의 유기물 함량은 노지포장과 비닐하우스에서 각각 평균 25.8 및 37.3 g/kg으로 비닐하우스 토양에서 훨씬 높았는데, 이는 노지포장에 비해 비닐하우스에는 퇴비 등 유기질비료를 지속적으로 많이 시용하기 때문일 것이다. 이러한 토양 특성을 고려하면, 비닐하우스 토양의 경우에 가용성 염류의 사전 제거 여부와 추출 용액별 난용성 Ca와 Mg 탄산염의 용해도 차이에 따라 교환성 양이온 측정값은 크게 다를 것으로 예상된다.

가용성 염류를 미리 제거한 토양과 제거하지 않은 토양 시

Table 2. Exchangeable cations in open field and vinyl greenhouse soils extracted with 1 M aqueous NH_4OAc solution adjusted to pH 7.0

Soil		Pre-removal of soluble salts	Exchangeable cations				
			Ca	Mg	K	Na	Sum[a)]
			---------- $cmol_c/kg$ ----------				
Open field	1	No	8.90	1.43	0.49	0.34	11.2±0.8
		Yes	8.40	1.39	0.46	0.31	10.6±0.5
	2	No	9.90	2.03	0.66	0.30	12.9±1.2
		Yes	8.60	1.67	0.56	0.28	11.1±0.7
	3	No	9.50	2.54	0.76	0.34	13.1±1.3
		Yes	9.00	2.39	0.70	0.28	12.4±1.0
Vinyl house	1	No	25.2	6.57	0.76	0.96	33.5±3.2
		Yes	22.1	6.34	0.69	0.57	29.7±2.5
	2	No	28.3	11.7	1.75	1.37	43.1±4.1
		Yes	27.1	10.3	1.51	0.54	39.5±2.7
	3	No	25.1	13.6	2.66	1.14	42.5±3.9
		Yes	24.9	10.8	2.33	0.46	38.5±3.4

[a)] Data are mean±standard deviation.

료에 대하여 pH 7.0의 1 M NH_4OAc 용액으로 추출하여 측정한 노지포장과 비닐하우스 토양의 교환성 양이온 함량은 Table 2와 같았다. pH가 6 정도이고 EC와 탄산염 함량이 낮은 노지 토양의 경우에는 교환성 Ca, Mg, K, Na의 합이 pH 7.0에서 측정된 CEC보다 적었다. 가용성 염류의 사전 제거 여부에 따라서 교환성 양이온 함량에 차이가 있었으며, 가용성 염류를 미리 제거함으로써 모든 양이온이 낮게 측정되었고, 토양에 따라 교환성 양이온의 합이 CEC의 5-15%에 해당하는 1.2-3.4 $cmol_c/kg$정도 낮았다. 노지포장 토양의 교환성 H^+와 Al^{3+}의 합은 1, 2, 3에서 각각 0.11, 0.12, 0.15 $cmol_c/kg$으로 측정되었으며, CEC의 1% 이하에 해당하는 양이다. 이를 염기성 양이온에 합해도 CEC보다 낮은 값이다. 가변전하를 가지는 토양에서 alcohol 용액으로 가용성 염류 사전 제거처리를 할 경우 토양 용액의 이온강도가 낮아지므로 CEC가 감소하며, 또한 교환성 양이온이 일부 손실될 수 있으므로 결국 측정된 교환성 양이온의 합이 pH 7.0의 1 M NH_4OAc 용액으로 측정한 CEC보다 적을 수 있다(Gillman, 1981; Laurier and Jan, 1982). 또한 가용성 염류 제거과정에서 토양 교질의 유실이 발생할 수 있고, 이에 따른 교환성 양이온 측정에 오차도 발생할 수 있다.

비닐하우스 토양의 경우에는 가용성 염류의 사전 제거 여부에 관계없이 pH 7.0의 1 M NH_4OAc 용액으로 추출된 Ca, Mg, K, Na의 합이 토양 CEC의 1.9-2.7배에 해당하였다. 가용성 염류를 사전에 제거하더라도 추출된 4가지 양이온의 합이 토양의 CEC와 비교하여 14-23 $cmol_c/kg$ 정도 더 많았으며, CEC에 비해 과다하게 측정된 교환성 양이온의 대부분은 Ca과 Mg이었다. 이러한 결과는 60% ethanol과 20% glycerol 용액으로 토양을 세척하여도 제거되지 않는 난용성 염류로부터 Ca과 Mg이 용출됨으로써 실제 교환성 양이온 함량보다 훨씬 과다하게 측정된 것으로 판단된다. 따라서 pH 7.0의 1 M NH_4OAc는 난용성 염류가 집적된 비닐하우스 토양의 교환성 양이온 추출용액으로 적합하지 못함을 확인할 수 있다.

우리나라 비닐하우스 토양에 대한 조사 자료들을 보면, CEC가 15 $cmol_c/kg$ 내외인 토양에서 pH 7.0의 1 M NH_4OAc 용액으로 교환성 양이온을 추출하였을 때 Ca과 Mg이 각각 12-23 및 5-13 $cmol_c/kg$으로 그리고 K 또한 4-8 $cmol_c/kg$까지 측정되기도 한다(Chung, 2005; Yang *et al.*, 2006; Kim *et al.*, 2016a, 2016b). 이들 토양의 pH는 7.0 이상이고 1:5 H_2O 현탁액으로 측정한 EC가 5 dS/m를 훨씬 상회한다. 본 연구의 결과와 마찬가지로 토양의 CEC에 비해 특히 Ca과 Mg이 과다하게 추출 측정된 것이며, 이를 모두 교환성 양이온이라고 간주할 수 없는 것이다.

우리나라 토양의 경우 가용성 염류 함량이 낮은 노지 밭토양이나 포화반죽에서 추출한 토양용액의 전기전도도(EC_e)가 4 dS/m 이하인 비닐하우스 토양에서는 교환성 양이온 측정 시 가용성 양이온을 사전에 제거할 필요가 없는 것으로 조사되어 있으며(Lee *et al.*, 2012), 호주에서도 EC_e가 4 dS/m를 초과하는 염류 토양의 경우에는 사전에 가용성 염류를 제거하고 교환성 양이온을 측정하도록 추천하고 있다(So *et al.*, 2006). 한편 EC_e가 2 dS/m를 초과할 경우에도 가용성 염류를 제거할 필요가 있다고도 하므로(Polemio and Rhoades, 1977), 비닐하우스 토양뿐만 아니라 노지포장 토양의 경우에도 EC_e가 2 dS/m 이상이면 사전에 가용성 염류를 제거하고 교환성 양이온을 측정할 필요가 있을 것이다. 하지만 이에 따른 또 다른 측정 오차가 발생할 수 있다는 점도 충분히 고려해야 한다.

pH 8.5의 1 M NH_4OAc 용액으로 추출하여 측정한 비

Table 3. Exchangeable cations in vinyl greenhouse soils extracted with 1 M aqueous NH_4OAc solution adjusted to pH 8.5

Soil		Pre-removal of soluble salts	Exchangeable cations				
			Ca	Mg	K	Na	Sum[a)]
			---------- $cmol_c/kg$ ----------				
Vinyl house	1	No	15.5	7.27	0.98	1.15	24.9±1.3
		Yes	12.8	5.40	0.62	0.72	19.5±1.7
	2	No	18.6	10.1	2.08	1.59	32.3±0.8
		Yes	14.9	7.67	1.37	0.88	24.8±1.1
	3	No	19.6	11.2	2.51	1.27	34.6±1.3
		Yes	16.5	8.21	1.98	0.64	27.3±1.1

[a)] Data are mean±standard deviation.

Table 4. Exchangeable cations in vinyl greenhouse soils extracted with 1 M alcoholic NH_4Cl solution adjusted to pH 8.5

Soil		Pre-removal of soluble salts	Exchangeable cations				
			Ca	Mg	K	Na	Sum[a)]
			---------- $cmol_c/kg$ ----------				
Vinyl house	1	No	7.34	6.62	1.94	1.81	17.7±0.9
		Yes	6.89	5.62	1.50	1.26	15.3±1.2
	2	No	7.25	8.49	2.41	2.26	20.4±1.0
		Yes	6.65	6.53	2.03	1.28	16.5±0.6
	3	No	7.35	9.07	3.19	2.20	21.8±1.7
		Yes	6.38	6.03	2.56	1.35	16.3±1.1

[a)] Data are mean±standard deviation.

닐하우스 토양의 교환성 양이온 함량은 Table 3과 같았다. 가용성 염류의 사전 제거 여부에 관계없이 Ca, Mg, K, Na의 합이 토양 CEC보다 높게 측정되었다. 가용성 염류를 사전에 제거하면 각 교환성 양이온 측정값이 더 낮아지지만 그래도 토양 CEC의 1.2-1.8배에 해당하였다. 물론 pH 7.0의 1 M NH_4OAc 용액으로 추출한 경우와 비교하면(Table 2), 측정된 교환성 양이온 함량이 훨씬 낮았다. 하지만 이러한 결과는 1 M NH_4OAc 용액의 pH를 8.5로 조절하더라도 교환성 양이온 침출 과정에서 토양 중의 각종 탄산염을 비롯한 난용성 염류로부터 Ca과 Mg이 용출됨으로써 실제 토양의 교환성 양이온 함량보다 훨씬 과다하게 측정된 것으로 판단되다.

Normadin 등(1998)의 연구결과에서 pH를 4.5부터 10.0까지 여러 수준으로 조절한 1 M NH_4OAc 용액으로 탄산칼슘($CaCO_3$) 함량이 3.5%인 토양의 Ca을 추출하였을 경우, 용액의 pH가 8.5 이상이면 Ca 추출량이 크게 감소하며 용액의 pH 8.5-10.0 범위에서는 Ca 추출량의 차이는 없었고 K, Mg, Na 추출량도 $CaCO_3$의 영향을 받지 않았다. 이 연구자들은 이러한 결과를 근거로 pH 8.5의 1 M NH_4OAc 용액을 석회질 토양의 교환성 양이온을 추출하는데 적합한 것으로 추천하였지만, pH 8.5 이상의 1 M NH_4OAc 용액이 $CaCO_3$의 용해를 충분히 억제할 수 있는지에 대해서는 전혀 고려하지 않았다. pH 8.5의 1 M NH_4OAc 용액에서 $CaCO_3$의 용해도는 5 mmol/L 내외이다(Wada and Furumura, 1994). 이러한 사실과 본 연구의 결과를 보면, 1 M NH_4OAc 수용액은 pH를 8.5로 높여 사용하더라도 $CaCO_3$ 등 난용성 염류가 집적된 비닐하우스 토양의 교환성 양이온 추출용액으로 적합하지 못한 것으로 판단된다.

석회질 토양의 경우에는 탄산염의 용해로 인해 교환성 Ca과 Mg이 과다하게 측정될 수 있으므로, 이를 제어하기 위해서는 교환성 양이온 추출액을 water/alcohol 혼합용액으로 제조하고 또한 용액의 pH를 높이는 방법을 가장 흔히 사용한다. pH 7.0의 1 M NH_4OAc 수용액과 pH 8.5의 1 M alcoholic NH_4Cl 용액 중의 $CaCO_3$ 용해도는 각각 7.8 및 0.15 mmol/L이로 alcohol 혼합용액에서 훨씬 낮으며(Tucker, 1985; Wada and Furumura, 1994), pH 8.2의 80% methanol 용액에서 $MgCO_3$의 용해도는 0.02 mmol/L 넘지 않는다(Misopolinos and Kalovoulos, 1984). 석회질 또는 석고질 토양의 교환성 Ca과 Mg을 선택적으로 측정하기 위하여 pH 8.2-8.5의 50-80% ethanol 또는 methanol 용액을 사용하는 여러 방법들이 제시되어 있다(Begheyn, 1987; Misopolinos and Kalovoulos, 1984; Polemio and Rhoades, 1977; Tucker, 1985; Wang *et al.*, 2005). 이들 방법 중에서 1 M NH_4OAc 수용액으로 교환성 양이온을 측정하는 방법과 유사하게 많은 토양 시료를 단순한 절차로 일상적으로 분석할 수

있는 1 M alcoholic NH_4Cl 용액을 이용하는 Tucker (1985)의 방법을 선택하여 우리나라 비닐하우스 염류집적 토양의 교환성 양이온 함량을 측정하는데 적용할 수 있는지를 조사하였으며, 그 결과는 Table 4와 같았다.

가용성 염류의 사전 제거 여부에 관계없이 pH 8.5의 1 M alcoholic NH_4Cl 용액으로 추출된 비닐하우스 토양의 교환성 Ca과 Mg은 pH 7.0 또는 8.5의 1 M NH_4OAc 수용액으로 추출한 교환성 양이온에 비해 훨씬 적었다(Table 2, 3). 그리고 토양을 60% ethanol과 20% glycerol 용액으로 세척하여 가용성 염류 사전에 제거하였을 경우에는 사전 제거처리를 하지 않은 경우에 비해 교환성 양이온의 합은 토양별로 2.4-5.5 $cmol_c/kg$ 정도 적게 측정되었다. 가용성 염류를 사전에 제거한 후 pH 8.5의 1 M alcoholic NH_4Cl 용액으로 추출하여 측정한 교환성 양이온의 합은 pH 7.0의 1 M NH_4OAc 용액으로 측정한 토양의 CEC 값에 매우 근접하는 것으로 나타났으며, 두 가지 측정값 사이에 통계적으로 유의한 차이가 없었다.

이들 비닐하우스 토양의 pH가 7.0 이상이므로 교환성 H와 Al 이온의 존재는 무시할 수 있으며, 가변전하를 고려하면 pH 7.0에서 측정된 CEC보다 pH 8.5에서 토양 교질의 음전하가 더 많을 것이다. 그렇다면 pH 8.5의 1 M alcoholic NH_4Cl 용액으로 측정한 교환성 양이온의 합이 pH 7.0 완충용액으로 측정한 CEC보다 다소 많을 것으로 추정된다. 하지만 토양의 CEC와 교환성 양이온 함량을 절대적으로 정확히 측정하는 일은 불가능하므로 pH 8.5의 1 M alcoholic NH_4Cl 용액으로 측정한 비닐하우스 토양의 교환성 양이온 함량이 얼마나 정확한 값인지를 비교 확인할 수 있는 방법은 없다. 측정과정에서 토양의 세척과 교환성 양이온을 추출하는 동안 발생할 수 있는 토양 교질 자체와 교환성 양이온의 유실, alcohol 함유 용액을 사용함에 따라 발생할 수 있는 교질 전기이중층 환경의 변화, 난용성 염류의 가용화 등에 따라서 여러 형태의 오차가 발생할 수 있으므로 실제 교환성 양이온 함량보다 적게 또는 많게 측정될 소지가 항상 존재하는 것이다(Gupta *et al.*, 1985; Polemio and Rhoades, 1977).

요 약

가용성 및 난용성 염류가 집적된 비닐하우스 토양의 교환성 양이온을 가용성 염류의 사전 제거 처리 없이 pH 7.0의 1 M NH_4OAc 용액으로 추출하여 측정할 경우 비교환성 양이온의 용출로 인해 특히 교환성 Ca과 Mg의 함량이 실제보다 훨씬 과다하게 측정될 수 있다.

본 연구의 결과, 노지 토양의 경우에는 1 M NH_4OAc (pH 7.0) 용액으로 추출하여 측정한 교환성 양이온 함량의 합은 pH 7.0에서 측정된 CEC를 초과하지 않았으나 비닐하우스 토양의 경우에는 가용성 염류를 사전에 제거하더라도 CEC의 1.9-2.5배 정도로 과다하게 측정되었다. 가용성 염류를 사전에 제거한 후 pH 8.5의 1 M alcoholic NH_4Cl 용액으로 추출하여 측정한 비닐하우스 토양의 교환성 양이온의 합은 pH 7.0에서 측정된 CEC에 매우 근접하였다. 이와 같은 결과는 pH 8.5의 alcoholic NH_4Cl 용액에서 Ca과 Mg의 탄산염을 포함한 토양 중의 난용성 염류의 용해가 억제되었기 때문이다.

따라서 가용성 염류를 사전에 제거하고 NH_4OAc 용액 대신 alcoholic NH_4Cl 용액으로 교환성 양이온을 추출 정량함으로써 비닐하우스 토양의 교환성 양이온을 보다 정확하게 측정할 수 있을 것으로 판단된다.

Note

The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgement

This research was supported by the Daegu University Research Fund in 2016.

References

Amrhein, C., & Suarez, D. L. (1990). Procedure for determining sodium-calcium selectivity in calcareous and gypsiferous soils. Soil Science Society of America Journal, 54(4), 999-1007.

Bascomb, C. L. (1964). Rapid method for the determination of cation-exchange capacity of calcareous and non-calcareous soils. Journal of the Science of Food and Agriculture, 15(12), 821-823.

Begheyn, L. Th. (1987). A rapid method to determine cation exchange capacity and exchangeable bases in calcareous, gypsiferous, saline and sodic soils. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 18(9), 911-932.

Chapman, H. D. (1965). Cation exchange capacity. Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties. (eds. Black, C. A. *et al.*), pp. 891-901. Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, USA.

Chung, J. B. (2005). Effects of phosphogypsum on the growth of oriental melon and soil properties. Korean Journal of Soil Science and Fertilizer, 38(6), 334-339.

Elfaki, J. T., Gafer, M. O., Sulieman, M. M., & Ali, M. E. (2016). Assessment of calcimetric and titrimetric methods for calcium carbonate estimation of five soil types in central Sudan. Journal of Geoscience and Environment Protection, 4(1), 120-127.

Gillman, G. P. (1981). Effects of pH and ionic strength on the cation exchange capacity of soils with variable charge. Australian Journal of Soil Research, 19(1), 93-96.

Gupta, R. K., Singh, C. P., & Abrol, I. P. (1985). Determining

cation exchange capacity and exchangeable sodium in alkali soils. Soil Science, 139(4), 326-332.

Jung, Y. S., Joo, J. H., Hong, S. D., Lee, I. B., & Ro, H. M. (2001). Discussion on dilution factor for electrical conductivity measured by saturation-paste extract and 1:5 soil to water extract, and CEC of Korean soils. Korean Journal of Soil Science and Fertilizer, 34(1), 71-75.

Kim, M. S., Park, S. J., Lee, C. H., Yun, S. G., Ko, B. G., & Yang, J. E. (2016a). Effects of organic acids on availability of phosphate and growth of corn in phosphate and salts accumulated soil. Korean Journal of Soil Science and Fertilizer, 49(3), 265-270.

Kim, M. S., Park, S. J., Lee, C. H., Yun, S. G., Ko, B. G., & Yang, J. E. (2016b). Characteristics of phosphorus adsorption of acidic, calcareous, and plastic film house soils. Korean Journal of Soil Science and Fertilizer, 49(6), 789-794.

Laurier, L. S., & Jan, C. T. K. (1982). Influence of exchangeable cation composition on the size and shape of montmorillonite particles in dilute suspension. Clays and Clay Minerals, 30(1), 40-48.

Lee, Y. B., & Kim, P. J. (2006). Effects of silicate fertilizer on increasing phosphorus availability in salt accumulated soil during chinese cabbage cultivation. Korean Journal of Soil Science and Fertilizer, 39(1), 8-14.

Lee, Y. J., Yun, H. B., Kim, R. Y., Lee, J. S., Song, Y. S., Sung, J. K., & Yang, J. E. (2012). Determination of exchangeable cations in soils affected by different types of salt accumulation. Korean Journal of Soil Science and Fertilizer, 45(2), 135-142.

Menzies, N. W., & Bell, L. C. (1988). Evaluation of the influence of sample preparation and extraction technique on soil solution composition. Australian Journal of Soil Research, 26(3), 451-464.

Misopolinos, N. D., & Kalovoulos, J. K. (1984). Determination of CEC and exchangeable Ca and Mg in non-saline calcareous soils. Journal of Soil Science, 35(1), 93-98.

Nelson, D. W., & Sommers, L. E. (1982). Total carbon, organic carbon, and organic matter. Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties. (eds. Page, A. L. *et al.*), pp. 539-579. Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, USA.

Normadin, V., Kotuby-Amacher, J., & Miller, R. O. (1998). Modification of the ammonium acetate extractant for determination of exchangeable cations in calcareous soils. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 29(11-14), 1785-1791.

Polemio, M., & Rhoades, J. D. (1977). Determining cation exchange capacity: A new procedure for calcareous and gypsiferous soils. Soil Science Society of America Journal, 41(3), 524-528.

Ravina, I., & Gurovich, E. (1977). Exchange capacity of calcium and sodium soils as determined by different replacing cations. Soil Science Society of America Journal, 41(2), 319-322.

So, H. B., Menzies, N. W., Bigwood, R., & Kopittke, P. M. (2006). Examination into the accuracy of exchangeable cation measurement in saline soils. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 37(13-14), 1819-1832.

Sumner, M. E., & Miller, W. P. (1996). Cation exchange capacity and exchange coefficients. Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods. (ed. Bartels, J. M.), pp. 1201-1229. Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, USA.

Thomas, G. W. (1982). Exchangeable cations. Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological methods. (eds. Page, A. L. *et al.*), pp. 159-166. Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, USA.

Tucker, B. M. (1985). A proposed new reagent for the measurement of cation exchange properties of carbonate soils. Australian Journal of Soil Research, 23(4), 633-642.

United States Salinity Laboratory Staff. (1954). Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. US Dept. Agric. Handbook 60, US Government Printing Office, Washington DC, USA.

Wada, S. I., & Furumura, S. (1994). Solubility of $CaCO_3$ in 1 mol L^{-1} ammonium acetate for extracting exchangeable bases. Soil Science and Plant Nutrition, 40(2), 361-364.

Wang, Q., Li, Y., & Klassen, W. (2005). Determination of cation exchange capacity on low to highly calcareous soils. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 36(11-12), 1479-1498.

Yang, W. S., Kang, S. S., Kim, K. I., & Hong, S. D. (2006). Comparison of determination methods for available-P in soil of plastic film house. Korean Journal of Soil Science and Fertilizer, 39(3), 163-172.