J. Fd Hyg. Safety 17(1), 15-19 (2002)

물이 해동한 다음 발생하는 흰 침전물의 정성분석 및 이온의 변화

윤수철† · 박해룡 · 윤형식 · 김창수*
*(주)동원 F&B 식품연구소, *국립환경연구원 수질연구부*

Study on White Precipitate in Most of Waters after Thawing

Soo Cheol Yoon†, Hae Ryong Park, Hyoung Sik Yoon and Chang Soo Kim*
Research center of Dongwon F&B Co. Ltd.
**Water Quality Research Department, National Institute of Environment Research*

ABSTRACT – The objectives of this study were to investigate the change of silicon, cations and anions dissolved in water before and after thawing, and analyzed what the white-colored precipitate (WP) formed after thawing was composed of. The silicon concentration that has been changed might have been compared with the weight of WP under water-free state. The major component of WP has been approved to be a silicon, while calsium was only a little contained. As the weight of WP has been nearly equal to the reduced silicon concentration, the weight of its could be changeably calculated by silica (SiO_2) molecular weight. Therefore, WP could have been presumed to be a silica. The more silicon concentration was increased, the more weight of silicon was increased. Except for the sample "C", the amounts of cations and anions could be found to be unchangeable nearly. As a result of that, WP has been apparent to be silica itself, while most of ions (excluded with Si) of any others were not changed.

Key words □ water, silicon, ion

1995년 먹는물 관리법이 제정되면서, 국내에서는 먹는샘물이 보편적으로 시판됨에 따라 점차 물에 대한 관심이 커지고 있다. 그러나 국내에서 물자체에 대한 연구는 아직 활발하지 못한 것 같다.

주변 환경수(藥水, 地下水, 河川水 및 江水)내의 영양염류의 구성율은 각각 농도의 차이는 있겠지만, 규산성 규소, 질산성 질소, 인산성 인과 아질산성 질소 순으로 되어 있다. [1)2)3)] 30종 이상이 되는 토양성분 중에서도 제일 많이 함유되어 있는 규소[4]는 자연수중에 SiO_2상태로 1-30 mg/l 정도 존재하며, 특히 화산지대나 화성암으로 이루어진 토양에 그 농도가 높은 것으로 알려져 있다[5].

일반적으로 물은 -5°C 부터 급속하게 결빙되고, 외부로부터 나이테와 같이 점차 중심부로 얼어 간다. 물의 속성상 이물질이나 미네랄이 많은 경우, 결빙속도가 완만하다. 그런데 결빙작용을 저해하는 미네랄등 각 종의 이물질은 얼지 않은 곳으로 점차 밀려서 이동하게 된다. 그 결과 얼음의 중심부에는 각종 미네랄이 함축되게 된다. 그리고 얼음 안쪽에는 상당한 압력이 걸리면서 미네랄 등이 매우 강력한 결합을 이루어 결정을 형성한 것이라고 추정된다. 이렇게 형성된 결정체는 상온 상압에서는 거의 물속에 녹아 들어가지 않는다. 역반응(ireevesible reaction) 이 일어나기 위해서는 상당한 에너지가 필요하다고 한다. 국내에서는 해동후의 흰 침전물에 대한 연구 보고는 거의 없으나, 이들 중 영향력이 있는 한 보고서에 의하면 샘물의 경우, 탄산칼슘과 황산칼슘 성분이 응고되어 앙금이 생기는 데, 결빙되면서 칼슘과 황산이온 성분이 농축되어 이들이 침전물로 생성된다. 약수의 경우에도 흰 침전물이 조성되는 데, 주로 칼슘과 황산이온이 전체의 75%를 차지하고 있음도 확인 되었다. 그러나 이들 앙금은 모두 인체에 악 영향을 미치지 않는다[6]고 보고 하였으며, 김[7]은 중탄산 이온과 칼슘 성분이 결합하여 탄산칼슘 으로 변하고, 어떤 경우에는 탄산마그네슘 등 마그네슘류의 성분들이 결합한 탄산마그네슘으로 침전물이 생성될 수 있다고 하였다. 즉, 흰 침전물은 주로 탄산칼슘, 황산칼슘, 탄산마그네슘으로서 주성분이 칼슘, 마그네슘으로 보고하고 있다.

그러나, 본 연구에서는 몇 차례 실시한 해동 전후의 물속에 녹아있는 칼슘, 마그네슘, 황산이온등의 이온 변화가 거의 없다는 간접적인 결과를 가지고, 흰 침전물의 주성분은 칼슘, 마그네슘 등의 이온이 아니라고 추정하였으며, 이를 바탕으로 본 논문에서는 해동 전후의 물속에 녹아 있는 이온의 변화를 조사하였고, 흰 침전물의 정성분석을 하였다.

†Author to whom correspondence should be addressed.

재료 및 방법

시료의 채취

시중에 유통되고 있는 먹는샘물 16종(A-P), 수도수 7종(AA-AG), 약수 7종(BA-BG)을 시료로 사용하였다.

실험방법

시료준비

각 시료 1.0-2.0리터 중 1리터를 PET병에 정확히 계량한 후 -20°C 냉동고에서 36시간 동결시켰다. 나머지 1리터는 해동 전후의 이온, Si 농도를 분석하였다. 또한 침전량을 알아보기 위해, 동결된 샘플을 20°C 상온에서 8시간 방치하여 해동시킨 후 filter(Cellulose membrane filter, MFS, 47 mm, 0.45 μm)로 여과시켰고, 여과된 필터를 Petridish로 옮긴 후 50 dryoven에서 24시간 건조시킨 후에 무게를 측정하였다. 그중 흰색 침전물이 가장 많이 형성된 샘플의 침전물 5 g을 EDS 분석에 사용하였다.

기기분석

이온농도 분석

물속의 이온농도를 분석하기 위해 기기는 Dionex사의 DX-120 Ion Chromatograph를 사용하였고, Colum은 Dionex사의 AS14 4mm, CS12A를 사용하였다.[8, 9, 10]

Si농도 분석

Perkin Elmer의 ICP(optima 3000XL)를 사용하여 wave length 251.611 nm에서 규소 농도를 측정하였다.[11, 12]

흰 침전물의 분석

EDS(새한기술연구소, SRK-W10-P31, JEOL, JSM-840, SRK-W10-P36, NORAN)를 사용하였고, coating은 gold, AV는 20keV, WD는 15-30으로 측정하였다.

결 과

흰 침전물의 EDS 분석 결과

1.6keV에서 약 99%의 규소가 검출되었고, 3.8keV에서 칼슘이 소량으로 검출되었다. 즉, 흰 침전물은 규소가 주성분이고 칼슘이 미약하게 함유되어 있다(Fig. 1).

석출전 후의 Si 농도 변화

칼슘 함량이 상대적으로 매우 높은 시료 C를 제외하고는 대부분의 물에서 Si 농도가 19~80% 이상 줄어드는 것을 확인하였다(Fig. 2).

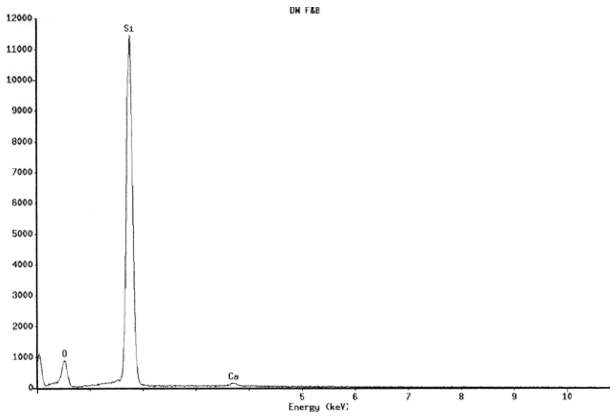

Fig. 1. EDS Spectrum of a white precipitate

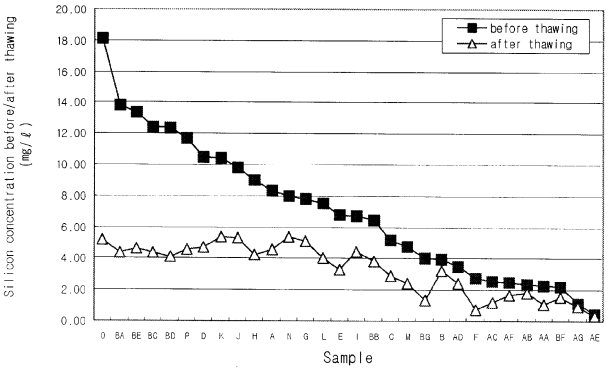

Fig. 2. Change in Silicon concentration after thawing.

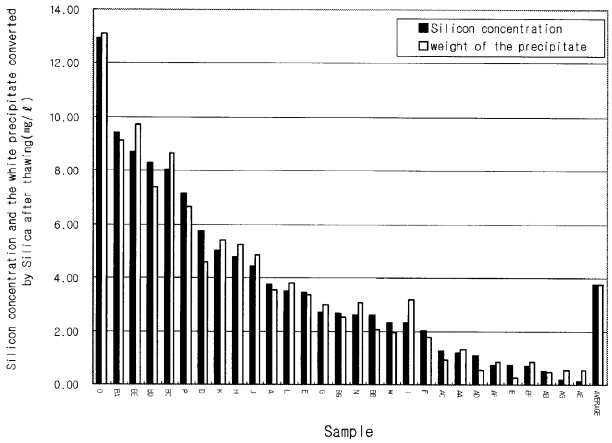

Fig. 3. Comparision of silicon concentration and the white precipitate converted by Silica(SiO_2) after thawing.

침전량

침전물의 무게를 측정한 결과, 침전물의 건조중량과 해동

전후의 용존 규소농도 변화량과 많은 질량차이를 보였기 때문에 침전물의 99%가 Si 로 이미 확인한 바있기 때문에, 침전물을 SiO_2로 추정하고 다음과 같은 식(equation 1)으로 환산하니 침전량과 용존규소 농도 변화량이 Fig. 3 처럼 유사하게 나타내었다. 또한 규소농도와 거의 비례하여 침전량이 증가하였다(Fig. 4).

침전물량(g) × Si분자량/(Si의 분자량+O_2의 분자량) (equation 1)

수원별 이온의 농도변화

수원별로는 주로 지하수인 약수나 먹는샘물 속에 규소량

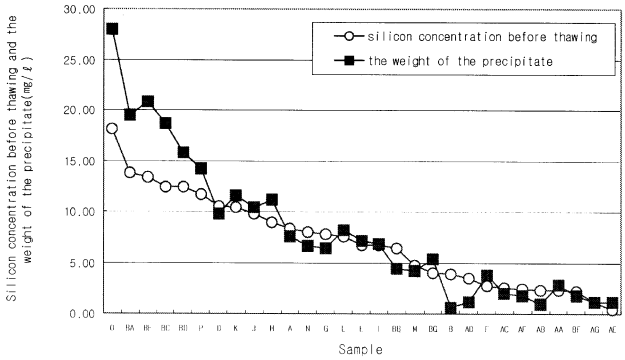

Fig. 4. Comparision of silicon concentration before thawing and the weight of the white precipitate.

Table 1. Change of ions and Si concentration before and after thawing.

WATER	Ions and Si concentration in the water before thawing (mg/l)					Ions and Si concentration in the water after thawing (mg/l)					Difference (mg/l)				
	Na^+	Ca^{++}	Cl^-	SO_4^{--}	Si	Na^+	Ca^{++}	Cl^-	SO_4^{--}	Si	Na^+	Ca^{++}	Cl^-	SO_4^{--}	Si
A	8.24	10.38	1.73	3.47	8.32	8.61	9.08	1.63	3.27	4.54	-0.37	1.30	0.10	0.20	3.78
B	1.56	11.00	1.69	5.68	3.93	1.50	10.06	1.66	5.68	3.20	0.06	0.94	0.03	0.00	0.73
C	4.58	62.57	4.91	11.94	5.16	5.21	42.26	4.85	11.06	2.88	-0.63	20.31	0.06	0.88	2.28
D	7.58	13.04	4.14	9.48	10.50	8.59	12.66	4.02	9.47	4.73	-1.01	0.38	0.12	0.01	5.77
E	8.89	20.70	7.45	4.52	6.76	8.13	19.27	7.71	5.02	3.28	0.76	1.43	-0.26	-0.50	3.48
F	1.93	1.46	1.55	2.18	2.74	1.87	1.45	1.48	2.13	0.72	0.06	0.01	0.07	0.05	2.02
G	5.67	9.17	3.61	1.77	7.78	6.48	10.99	4.10	2.00	5.07	-0.81	-1.82	-0.49	-0.23	2.71
H	5.34	7.56	1.61	1.73	9.00	5.25	7.48	1.63	1.79	4.22	0.09	0.08	-0.02	-0.06	4.78
I	3.45	18.71	5.34	7.02	6.73	3.43	18.64	5.33	7.08	4.41	0.02	0.07	0.01	-0.06	2.32
J	8.61	12.32	2.81	8.23	9.78	8.99	12.67	2.94	8.78	5.33	-0.38	-0.35	-0.13	-0.55	4.45
K	5.15	2.86	4.92	1.82	10.4	5.07	2.85	4.74	1.71	5.39	0.08	0.01	0.18	0.11	5.01
L	8.76	25.89	6.85	13.04	7.53	8.62	23.18	6.75	12.6	4.02	0.14	2.71	0.10	0.44	3.51
M	4.32	14.56	1.74	11.35	4.78	4.87	14.59	1.8	11.39	2.44	-0.55	-0.03	-0.06	-0.04	2.34
N	11.67	17.09	3.12	23.86	7.96	11.49	17.27	3.02	23.46	5.35	0.18	-0.18	0.10	0.40	2.61
O	9.41	2.82	2.44	4.98	18,10	9.28	2.96	2.51	5.23	5.20	0.13	-0.14	-0.07	-0.25	12.90
P	5.90	29.78	1.95	43.68	11.70	6.01	29.87	2.01	44.02	4.54	-0.11	-0.09	-0.06	-0.34	4.16
AA	5.37	11.08	11.14	8.98	2.31	5.28	11.17	11.24	9.00	1.09	0.09	-0.09	-0.10	-0.02	1.22
AB	26.38	19.09	24.22	66.39	2.34	26.73	20.52	26.42	67.02	1.82	-0.35	-1.43	-2.20	-0.63	0.52
AC	28.22	20.84	38.72	58.63	2.53	26.92	20.61	40.17	59.04	1.24	1.30	0.23	-1.45	-0.41	1.29
AD	6.46	10.23	9.34	8.06	3.49	6.38	10.32	9.40	7.99	2.39	0.08	-0.09	-0.06	0.07	1.10
AE	33.69	20.62	30.90	79.05	0.46	34.15	20.40	31.2	80.07	0.33	-0.46	0.22	-0.30	-1.02	0.13
AF	3.96	15.20	7.62	6.77	2.45	3.86	14.63	7.52	6.55	1.70	0.10	0.57	0.10	0.22	0.75
AG	4.92	4.63	4.30	7.70	1.13	4.87	4.58	4.30	7.70	0.92	0.05	0.05	0.00	0.00	0.21
BA	13.03	15.17	7.31	6.11	13.80	12.68	14.65	7.07	6.00	4.38	0.35	0.52	0.24	0.11	9.42
BB	13.08	31.76	9.00	27.26	6.44	12.97	28.82	8.98	27.53	3.83	0.11	2.94	0.02	-0.27	2.61
BC	13.65	26.82	23.28	13.89	12.40	13.40	26.42	23.18	13.84	4.35	0.25	0.40	0.10	0.05	10.10
BD	11.45	14.48	6.88	3.64	12.37	11.26	13.96	6.68	3.56	4.07	0.19	0.52	0.20	0.08	8.30
BE	19.37	29.22	15.87	16.81	13.37	19.07	29.68	15.69	16.46	4.65	0.30	-0.46	0.18	0.35	10.72
BF	7.74	11.07	13.05	10.44	2.24	7.47	11.08	13.11	10.26	1.54	0.27	-0.01	-0.06	0.18	0.70
BG	3.92	4.68	1.54	4.89	4.05	3.98	4.78	1.53	4.88	1.36	-0.06	-0.10	0.01	0.01	2.69
Average	9.74	16.49	8.63	15.78	7.02	9.75	15.56	8.76	15.82	3.26	-0.01	0.93	-0.13	-0.04	3.76

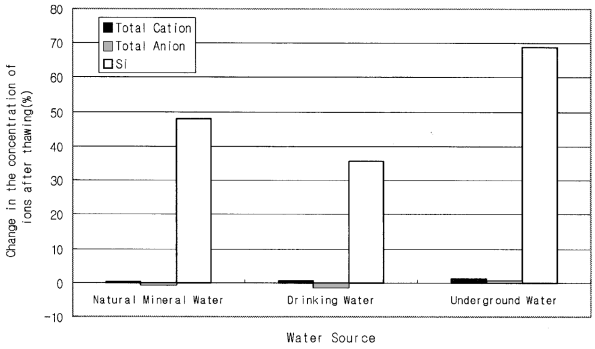

Fig. 5. Change of silicon concentration in various water type after thawing.

이 많기 때문에 규소농도의 변화가 심하였고, 침전물도 많이 발생하였다, 또한 다른 이온들은 거의 변화가 없는 것을 볼 수 있다. 그러나 수도의 경우에는 규소량이 상대적으로 적게 녹아 있기 때문에 규소농도의 변화가 적게 나타났으며, 다른 이온들도 거의 변화가 없었다.

해동 후 물속의 양이온 변화

해동 후 물속의 양이온들은 시료 C를 제외한 대부분의 시료에서 거의 농도 변화가 없었다. 시료 C는 다른 시료에 비해 칼슘이온이 상당히 많은 양으로 녹아 있었기 때문에 침전을 발생시킨 것으로 보인다. 또한 음이온들도 대부분의 시료에서 농도 변화가 거의 일어나지 않았다(Table 1).

고 찰

본 연구에서는 먹는샘물, 약수, 수돗물이 해동된 후 Si농도가 약 19-80%정도 감소하는 것을 볼 수 있었으나, 칼슘이나 마그네슘 같은 양이온과 염소, 불소 같은 음이온들은 거의 변하지 않는 것을 볼 수 있었고, EDS 분석결과에서도 Si가 주성분이고 Ca이 미량 혼합되어 있는 것으로 보아 침전물은 Silicon 종류로 보인다.

또한 Lerman 등[13-15]은 amorphous silica나 solid silica 침전물은 산소 두 분자와 규소 한분자로 이루어져 있고, 물속에서는 silicic acid(H_4SiO_4) 형태로 녹아있다고 하였다. 이번 실험에서도 침전량을 SiO_2로 환산하여 계산한 결과, 침전 전후에 Si 농도 변화량과 거의 일치하였다. 즉, 침전물의 주성분은 SiO_2로 볼 수 있을 것이다.

원수에 따라 Si가 많이 검출되었으나 지표수인 수돗물에서는 Si가 낮게 검출되었는데, 이것은 지하 암반수와 수돗물의 흰 침전물량에 차이를 가져오게 하는 중요한 물질로 판단된다.

또한 칼슘이온이 아주 많이 함유된 물(70 mg/l 이상)은 침전현상에 많은 영향을 주고 있으나, 국내의 먹는샘물, 약수, 수돗물과 같은 칼슘이온이 적은 물(30 mg/l 이하)은 침전에 큰 영향을 주지 않는 것을 볼 수 있었다.

국문요약

본 연구에서는 국내에서 흔히 음용하고 있는 물이 동결 후에 발생될 수 있는 흰 침전물은 무엇이고, 물속에 녹아 있는 이온들의 변화는 얼마나 일어나는 지 알아 보았다. 그 결과는 아래와 같다.

1. 흰 침전물의 EDS 분석결과, Si가 주성분인 것으로 나타났다. 2. 침전량과 해동 전후에 변화된 Si농도를 비교하여 본 결과, 질량의 차이가 상당히 났기 때문에 침전량을 SiO_2로 환산하여 계산해 본 결과, 변화된 Si 농도와 환산된 침전량이 거의 일치하였다. 그러므로 흰 침전물은 SiO_2로 판단된다. 3. 국내에서 흔히 음용되고 있는 칼슘이 적은 물(30 mg/l 이하)에서 생기는 흰 침전물은 Si가 주성분이었고, 수원의 특성에 따라, 즉 칼슘이나 황산이온이 다량 함유된 경우에는 흰 침전물이 칼슘, 규소, 황산이온 등으로 구성된 침전물이 발생할 수 있다. 4. Si 농도와 침전량은 거의 비례하였으며, Si가 많은 지하수(먹는샘물, 약수)에는 침전물이 많이 발생한 반면, 상대적으로 Si 농도가 적은 수돗물에는 침전물이 거의 발생하지 않았다. 5. 국내에서 흔히 음용되고 있는 물은 Si를 제외한 다른 이온들은 침전물 발생에 거의 영향을 미치지 않으며, 농도 변화도 없었다. 하지만, 칼슘이나 황산이온이 다량 함유된 물의 경우에는 침전물 발생에 영향을 주며, 칼슘이온 등의 농도 변화가 있었다.

참고문헌

1. 김용관, 고광배, 하봉석 : 진주시 1원에 산재하는 환경수의 수질, 한수지, **20(2)**, 126-137 (1987).
2. 김용관, 고광배 : 동절기에 있어 서 낙동강 강수의 영양염류의 변화, 부전대 논문집, **10**, 95-105 (1987).
3. 김용관, 고광배 : 조석에 따른 서 낙동강 강수의 수질 변화, 부전대 논문집, **11**, 159-166 (1988).

4. 최의소, 조광명 : 환경공학, 418-419(1989).
5. Lenore S. C., A. E. Greenberg and R. R. Trusell : Standard Metods for the Examination of Water and Wastewater, 15th, 426-427 (1981).
6. 국립환경연구원 : 수자원환경, 97호, 66-70. (1997)
7. 김삼수 : 수자원환경, 86호, 80. (1996)
8. U.S. Environcental Protection Agency : Methods for the Determination of Metals in Envrironmental Samples. Method 300.0. (1991)
9. Siririks, A., Stillian, J. : J. Chromatogr. 640, 151 (1993).
10. Bynum, M. I. S. Tyree, W. Weiser : Effect of major ions on the determination of trace ions by ion chromatography, Anal. Chem., 53 (1935).
11. U.S. Environmental Protection Agency : Method 200.7. Inductively coupled plasma-atomic emmion spectrometric method for trace element analysis of water and wastes. Methods for the Determination of Metals in Environmental Samples-Supplement I. EPA 600/R-94-111, (1994).
12. Garbarino, J. R., H. E. Taylor : Trace Analysis. Recent Developments and Applications of Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy to Trace Elemental Analysis of Water, 4, Academic Press, (1985).
13. Iller, R.K. : The Chemistry of Silica, John Wiley and Sons, New York, N.Y.(1979).
14. Jenkins, D., Snoeyink, V.L. : Water Chemistry, John Wiley and Sons, New York, N.Y. (1980).
15. Lerman, S.I., Scheerer, C.C. : The Chemical Behavior of Silica, Ultrapure Water, **5(9)**, 24-30 (1988).