

# 농약류 (1,2-dichlorobenzene, hexachlorocyclohexane) 의 토양 흡착 특성 규명

정현정, 이민희, 도원홍

부경대학교 환경지질과학과 (galm486@mail1.pknu.ac.kr)

## <요약문>

유기염소계 농약 중 대표적인 살충제  $\delta$ -BHC(hexachlorocyclohexane)와 1,2-DCB (1,2-dichlorobenzene)에 대한 논, 밭토양 및 풍화토에 흡착 배치실험을 통하여 토양 특성과 유기오염물간의 흡착 관계를 규명하였다. 13개의 토양시료에 대하여 pH, CEC, 유기물 함량, 비표면적, 입도분석, 원소조성분석을 통하여 토양의 물리·화학적 특징이 토양 흡착에 미치는 영향을 규명하고자 하였다. 유기염소계 농약의 흡착량을 Freundlich isotherm 으로 나타내어 흡착분배계수( $K_d$ )를 산출하였다.  $\delta$ -BHC는 유기물 함량이 높은 soil-4에서 가장 높은  $K_d$  값을 보였으며, 1,2-DCB의 경우 CEC, 비표면적이 가장 낮은 soil-5에서 낮은  $K_d$  값을 보여 토양 내 유기물 함량과 비표면적이 유기오염물 흡착량에 중요한 요소로 작용함을 알 수 있었다.

주요어: 토양흡착, 실제토양, 유기염소계 살충제, Freundlich isotherm, 흡착분배계수.

## 1. 서론

산업의 발달로 인하여 토양 내로 유입되는 오염원의 종류는 다양해지며 오염 범위 또한 크게 확산되어 지고 있다. 수확량 증가를 위한 농약의 사용 증가, 골프장에서의 제초제 사용 그리고 유류관련시설의 노후화와 관리부족으로 인한 유기오염물 누출로 인해 토양 오염의 심각성과 그 중요성은 더욱 심화되고 있는 추세이다. 토양 내에 유입된 유기오염물의 이동과 배열에 흡착의 역할이 매우 중요하게 인식됨에 따라 많은 연구가 진행되고 있으나 다양한 흡착물과 흡착제의 종류에 따른 일반화된 흡착 기작에 대한 연구는 미비한 실정이다. 그 중에서 농약은 과거부터 현재까지 지속적으로 사용되어온 유기물로서 흡착에 의한 토양 내 잔존성이 클 것으로 보이나 국내 연구 현황은 실제 토양을 대상으로 한 실험 사례가 매우 미비하다. 따라서 본 연구에서는 우리나라 실제 논과 밭 토양에 대표적으로 사용되는 유기염소계 살충제를 사용하여 흡착량을 정량화 하고, 토양 특성과 흡착간의 상관관계를 알아보았다.

## 2. 실험 방법

### 2-1. 실험재료

본 연구에 사용된 토양은 전국 각 지역에서 채취한 논, 밭 그리고 풍화토이다(Fig.1). 시료는 지표

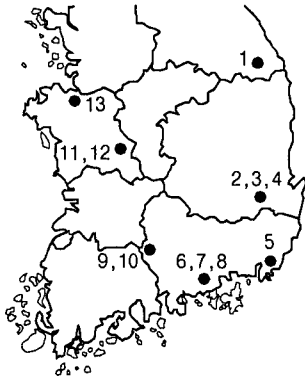


Fig. 1. Sampling site for 13 soils.

10-15cm 깊이의 표토를 채취하여 80°C 에서 건조 후, 실내에서 보관하였다.<sup>(1)</sup> 총 13개의 토양시료가 채집되었으며 각 시료의 물리, 화학적 특징은 Table 1과 같이 나타난다. 흡착물로는 농약 중에서 대표적으로 쓰이는 유기염소계 살충제인 1,2-DCB, δ-BHC 을 증류수와 함께 농도별로 사용하였다. 유기염소계는 염소원소의 강한 음이온성으로 전자친화력이 매우 높아 친전자력에 의해 GC/ECD 에 대한 감도가 높다. 화학적 특징은 지용성으로 물에 녹기 어렵고 상온에서 휘발성이 낮은 편이며 인체에 대한 독성은 약하나 화학적으로 안정하고 잔류성이 길어 우리나라에서는 1970년대에 제조가 금지 되었으나 수입된 제품의 사용이 지속되고 있는 실정이다.<sup>(2)</sup>

## 2-2. 실험방법 및 분석

흡착등온방정식은 2mm 이하의 불균질 토양시료와 1,2-DCB, δ-BHC를 농도별로 혼합한 배치실험을 통하여 얻었다. δ-BHC 경우 토양과 농약의 양을 10g에 40ml로 하였으며, DCB는 2g의 토양에 20ml의 1,2-DCB으로 혼합 하였다. 이 혼합물은 Wheaton glass vial에 담아 Teflon cap으로 마개를 한 후, 20°C 항온진탕기에서 140rpm 으로 24hr동안 평형에 도달하게 한 후, 부유하는 Colloid의 침강을 촉진 시키기 위해 CaCl<sub>2</sub> 0.01M 첨가하여 4000rpm으로 15min 동안 원심분리 하였다. 분리된 상층액 2ml를 Gas Chromatography로 분석하였으며, 분석조건은 splitless mode, DB-608 column(30m x 0.53mm x 0.53µm), N<sub>2</sub> carrier gas, µ-ECD detector을 사용하였다. 분석 시 3번의 반복실험으로 분석에 대한 신뢰성을 높이고 초기농도와 평형농도 값의 차이로 흡착량을 산출하였다.

## 2-3. 실험 결과 및 토의

본 연구에 이용된 3개의 논 토양, 4개의 밭 토양과 2개의 풍화토, 간척토에 대한 물리, 화학적 특징의 값들은 매우 다양하게 나타났다 (Table 1). 1:5 (증류수:시료) 비율로 측정된 pHs 는 4.5-7.7 범위로 우리나라 토양이 약산성임을 보였다.

Table 1. Physical and chemical characteristic of soils

sample No.	Location	pH	CEC	surface area	organic matter	sand	silt	clay
soil-1 <sub>d</sub>	Taebaek	5.82	8.4	2.59	3.53	92.7	5.3	1.9
soil-2 <sub>w</sub>	Kyungju	3.89	4.9	5.93	2.38	89.9	6.5	3.4
soil-3 <sub>p</sub>	Kyungju	7.21	9.3	6.69	4.22	75.3	18.6	6.1
soil-4 <sub>d</sub>	Kyungju	6.76	13.5	4.37	6.52	83.2	12.5	4.3
soil-5	Busan	7.73	3.5	1.93	1.74	89.9	8.3	1.8
soil-6 <sub>p</sub>	Hadong	6.18	6.6	6.02	5.19	86.8	9.9	3.2
soil-7 <sub>d</sub>	Hadong	5.07	6.4	3.44	3.49	93.1	5.2	1.7
soil-8 <sub>w</sub>	Kosung	5.17	12.8	17.49	8.58	92.9	4.8	2.3
soil-9 <sub>p</sub>	Kosung	7.10	11.6	10.88	6.16	90.0	6.6	3.4
soil-10 <sub>d</sub>	Kosung	4.79	14.0	19.93	7.05	91.2	5.1	3.7
soil-11 <sub>w</sub>	Daejeon	4.81	5.4	3.86	3.06	85.2	12.7	2.1
soil-12 <sub>d</sub>	Daejeon	6.89	6.0	3.40	3.21	93.7	4.5	2.2
soil-13 <sub>k</sub>	Seohaek	7.66	4.1	2.38	2.49	86.5	10.4	3.1

1) <sub>d</sub> : dry field soil, <sub>p</sub> : paddle field soil, <sub>w</sub> : weathered soil, <sub>k</sub> : reclamation soil.

2) pH (1:5 water:soil), CEC (cmol/kg), surface area (m<sup>2</sup>/g), organic matter (%), sand(%)

시료의 토성은 sand 가 90% 이상으로 사질이며 흡착능에 영향을 주는 인자로 사료되는<sup>(3)</sup> 비표면적 (surface area, BET THEORY)<sup>(4)</sup>, 양이온교환능력(Cation Exchange Capacities, CEC), 유기물함량 (organic matter, %)은 광범위한 값을 보였으나 soil-5 시료에서 가장 낮은 값을 나타냈으며 soil-8, 9, 10에서 대체로 높은 값을 나타내었다. 각 유기염소계 화합물에 대한 배치 흡착 평형 실험값인 (Table 2), Freundlich equilibrium constants ( $K_d$ )은 평형 후 세 번 반복된 분석 값을 평균 내어 다음 식을 이용하여 얻었다.<sup>(5)</sup>

$$C_s = K_d \cdot C_w^{1/n}$$

$C_s$ 는 시료의 건조중량 당 흡착된 화합물 양( $\mu\text{g/g}$ ),  $C_w$ 는 평형 후 수용액상에 남아있는 화합물의 농도 ( $\mu\text{g/L}$ ),  $K_d$ 는 분배상수, 그리고  $1/n$ 는 고상의 표면 흡착 능력을 각각 가리키며  $K_d$ 의 값이 클수록 화합물의 흡착량도 증가함을 알 수 있다. 각 시료의 대표적인 등온 흡착 그래프는 Fig.2. 와 Fig.3. 에 나타나 있다.  $\delta$ -BHC의 경우  $K_d$  값은 0.009 - 0.05 분포로 CEC와 유기물 함량이 높은 soil-4d의  $K_d$ 가 0.05로 가장 높았다. 반면, 1,2-DCB는 가장 낮은 CEC, surface area, organic matter을 가지는 soil-5 시료의  $K_d$  값이 0.009로 가장 낮은 값을 보였으나 그 밖의 시료들의  $K_d$  값과 Table 1 과의 상관관계는 보이지 않았다. 전체토양 시료에 대한  $\delta$ -BHC와 1,2-DCB의  $K_d$  값은 비슷한 것으로 유추해 볼 때, 염소기와 분자량의 차이는 흡착량에 큰 영향을 주지 않는 것으로 판단되었다.

Table 2. Equilibrium Sorption Constants for Organochlorinated insecticides on soils

	hexachlorocyclohexane		1,2-dichlorobenzene	
	$K_d$	$r^2$	$K_d$	$r^2$
soil-1 <sub>d</sub>	0.0154	0.998	0.0092	0.980
soil-2 <sub>w</sub>	0.0079	0.997	0.0105	0.985
soil-3 <sub>b</sub>	0.0196	0.995	0.013	0.996
soil-4 <sub>d</sub>	0.0544	0.991	0.0272	0.984
soil-5	0.0227	0.996	0.0035	0.990
soil-6 <sub>b</sub>	0.0228	0.999	0.0411	0.990
soil-7 <sub>d</sub>	0.0174	0.999	0.045	0.999
soil-8 <sub>w</sub>	0.0113	0.999	0.0193	0.979
soil-9 <sub>b</sub>	0.0207	0.998	0.0168	0.983
soil-10 <sub>d</sub>	-	-	0.0066	0.93
soil-11 <sub>w</sub>	0.0092	0.997	0.0365	0.975
soil-12 <sub>d</sub>	0.0157	0.997	0.0366	0.973
soil-13 <sub>k</sub>	0.0153	0.998	0.0092	0.994

### 3. 결론

물리화학적으로 다양한 값을 가지는 실제토양을 이용한  $\delta$ -BHC, 1,2-DCB의 흡착 배치 실험을 수행한 결과 흡착 등온 그래프는 대체로 선형적인(linear)양상을 보였다.

$\delta$ -BHC, 1,2-DCB의 흡착분배계수( $K_d$ )는 soil-4<sub>d</sub>, soil-5 시료에서만 토양의 유기물 함량과 상관관계를 가졌다. 그 외의 시료에 대한 물리·화학적 특성과 흡착분배계수와의 관계는 독립적이었다. 또한  $\delta$ -BHC와 1,2-DCB의 분자량, 용해성 그리고 염소기 등의 화학적 특성의 차이에도 불구하고 전체 시료에 대한 흡착분배계수는 비슷한 값을 보였다. 본 실험에 의한 결과, 실제토양의 물리·화학적 특성은 그 값이 매우 광범위하므로 대표적으로 사용되는 유기오염물의 흡착분배계수와 흡착 양상 규명을 위한 구

체적인 사례 연구가 더욱 필요하다.

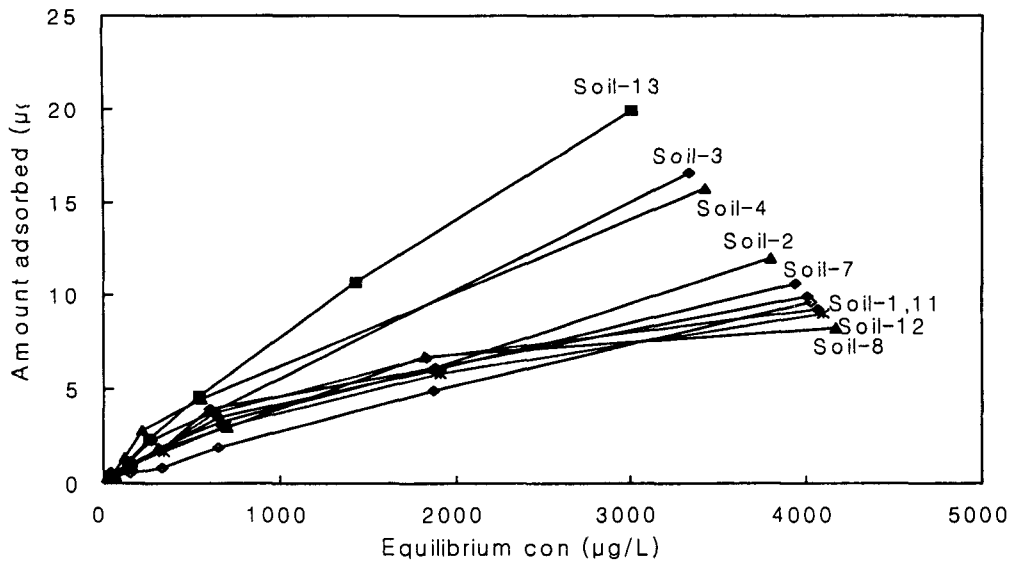


Fig. 2. Sorption isotherms for 1,2-DCB.

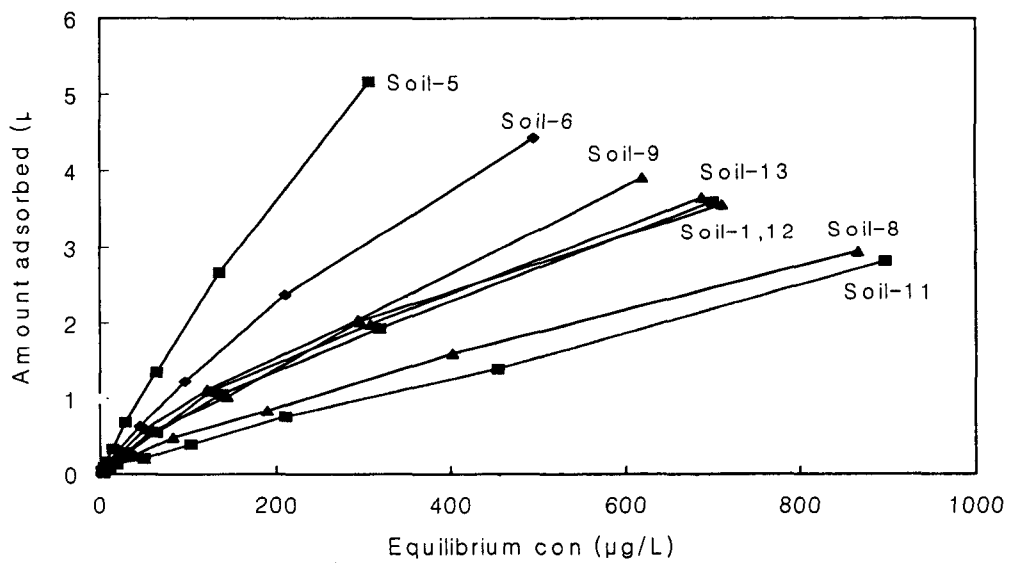


Fig. 3. Sorption isotherms for  $\delta$ -BHC.

#### 4. 참고문헌

- (1) Marc pansu; Jacques Gautheyrou; Soil Analysis; A.A.BALKEMA Publishers 1998
- (2) 윤정기 ; 유기염소계 및 카바메이트 측정법 ; 국립환경연구원 2000
- (3) Means, J. C.; Wood, S. G.; Hassett, J.J.; Banwart, W. L. Environ. Sci. Technol. 1980
- (4) S. Lovell; Ioan E.Shields; Powder surface area and porosity; CHAPMAN & HALL.
- (5) Ball, W.P.; Roberts, P.V. Environ. Sci. Technol. 1991, 25, 1223-1237.
- (6) McGinley, P. M.; Katz, L. E.; Weber, W. J., Jr. Environ. Sci. Technol. 1992, 26
- (6) Groundwater chemicals desk reference; John H. Montgomery ; LEVIS PUBLISHERS