

하수슬러지의 토양개량제 적용시 유기인계 농약의 흡착능력에 관한 연구

임은진 · 이재영

서울시립대학교 환경공학부 (e-mail: eunjinlim@empal.com, leeje@uos.ac.kr)

<요약문>

This study has been assessed the influence of applying sewage sludge to soil amendments on the sorption properties, and leaching potential of three commonly used organophosphorus pesticides, Diazinon, Fenitrothion, and Chlorpyrifos. A sandy soil with a low content of organic carbon was treated with sewage sludge with a ratio sandy soil : sludge ratio of 30:1. The sorption was determined with the batch equilibrium technique. The sorption isotherms could be described by Freundlich equation. The Freundlich constant, K value which measures sorption capacity, were 3.97, 9.94, 22.48 for Diazinon, Fenitrothion, Chlorpyrifos in non-amended soil. But in amended soil, K value was 12.58, 28.47, and 61.21 for Diazinon, Fenitrothion, and Chlorpyrifos. The overall effect of sewage sludge addition to soil was to increase pesticides adsorption, due to the high sorption capacity of the organic matter.

The effect of sludge on the leaching of pesticides in the soil was studied using packed soil columns. Total recoveries of pesticides in soil and leachate with leaching in soil column, were in the range of about 73~84%, was reduced with the passage of time. Diazinon moved more rapidly than Chlorpyrifos in the unamended soil due to greater sorption and lower water solubility of Chlorpyrifos. Total amounts of pesticides leached from the sewage sludge amended soils were significantly reduced when compared with unamended soils. This reduction may be mainly due to and increase in sorption in amended soils, as a consequence of the increase in the organic matter content.

Key Words : Pesticides, Sorption, Leaching, Organic matter, Soil amendments, Sewage sludge, Freundlich Isotherm

1. 서론

2002년 하수슬러지 발생량은 5,216톤/일로 2003년 7월부터 하수슬러지 매립이 금지됨으로써 하수슬러지 적정 처리방안이 강구되고 있다. 하수슬러지의 재활용 방법으로는 크게 무기물을 이용하는 기술과 유기물을 이용하는 기술로 구분할 수 있다. 무기물을 이용하는 기술로는 시멘트화, 벽돌, 용융슬래그 등이 있으며, 유기물을 이용하는 기술로는 열분해, 액화, 토양개량제로 이용하는 기술이 있다. 현재 우리나라 슬러지의 경우 대부분 시멘트연료로 이용되고 있으며, 유기성 토양개량제로 하수슬러지 이용은 슬

러지내 유기물질이 토양구조 향상, 토양침식 감소, 작물 생산량을 증가라는 이점이 있음에도 불구하고, 하수슬러지에 포함된 중금속 등으로 인한 토양오염을 우려하여, 유기성 토양개량재로 이용은 미비한 실정이다.

슬러지를 이용한 토양개량은 토양내 공극 증가, 토양 밀도(Bulk Density) 감소, 수분 보유력 증가 등의 토양 구조를 변화시킨다. 또한 슬러지를 통한 토지개량은 토양내에서 농약의 분배에 관여하여 농약의 흡착 특성에도 영향을 미치게 된다. 농약의 흡착은 농약의 물에 대한 용해도, 극성, 분자량 및 토양의 양이온 치환용량에 영향을 받으나, 주로 토양 중 유기물 함량에 의존한다. 이는 유기물 함량이 높은 토양일수록 토양내 유기물이 농약의 흡수제 역할을 하여 농약의 이동을 지연시키기 때문이다. 그러나 우리나라 토양은 유기물 함량이 적은 사질토양으로 농약을 흡착시키는 능력이 적는데 반하여, 최근 골프장 및 조정지의 증가로 잔디 보호를 위해 농약 살포량은 증가하고 있어 농약으로 인한 지하수 및 하천수의 오염이 우려되고 있다. 이러한 문제를 저감시키기 위해 하수 슬러지를 유기물 토양개량재로 적용시킴으로써, 토양 개량은 물론 지중에서 농약의 흡착을 증진시켜 농약으로 인한 지하수 및 하천수의 오염을 방지시키는데 도움이 되리라 사료된다.

따라서 본 연구에서는 J하수 처리장에서 채취한 건조하수슬러지를 중심으로 하수슬러지의 물리적·화학적 특성 파악 및 중금속 용출시험을 통하여 유기성 토양개량재로 하수슬러지의 적용 가능성을 고찰하고, Diazinon, Fenitrothion, Chlorpyrifos 3가지 유기인계 농약으로 하수슬러지의 토양개량재 적용에 따른 이들 농약류의 흡착능을 평가하고자 한다.

2. 재료 및 방법

실험에 사용된 유기인계 농약은 Diazinon(O,O-diethyl-O-2-isopropyl-6-methylpyrimidin-4-yl-phosphorothioate), Fenitrothion(O,O-dimethyl-O-4-nitro-m-tolyl phosphorothioate), Chlorpyrifos(O,O-diethyl-O-(3,5,6-trichloro-2-pyridyl)-phosphorothioate)이며, 이들 물질의 화학적 특성은 Table 1과 같다. 이들 농약의 공식약제는 Sigma Aldrich의 Diazinon(Purity 99%), Chlorpyrifos(Purity 99.2%)와 Dr. Ehrenstorfer GmbH의 Fenitrothion(Purity 98.5%)을 Acetone에 녹여 1,000 μ g/ml Standard Solution를 제조하였다.

Table 1. Properties of Pesticides

| Pesticides | Chemical Composition | Mw | Vapor Pressure(mmHg) | Water Solubility(20 $^{\circ}$ C) | Half Life(Day) |
|--------------|---|--------|--|-----------------------------------|----------------|
| Diazinon | C ₁₂ H ₂₁ N ₂ O ₃ PS | 304.35 | 1.4 \times 10 ⁻⁴ (20 $^{\circ}$ C) | 40mg/ ℓ | 32 |
| Fenitrothion | C ₉ H ₁₂ NO ₅ PS | 277.24 | 6 \times 10 ⁻⁹ (20 $^{\circ}$ C) | 21mg/ ℓ | 10 |
| Chlorpyrifos | C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS | 350.59 | 1.87 \times 10 ⁻³ (25 $^{\circ}$ C) | 2mg/ ℓ | 20 |

하수슬러지는 J하수처리장의 건조하수슬러지(함수비: 9%)를 이용하였으며, 토양시료는 표토 30cm에서 채취하여 풍건하였으며, 슬러지 및 토양시료는 No.10 sieve를 통과시켜 사용하였다. 토양 및 슬러지의 pH(H₂O)는 1:5법, 유기물함량은 Walkey-Black법, 양이온 치환용량(CEC)은 1M CH₃COONH₄법에 따라 측정하였으며, 토양의 물리화학적 성질은 Table 2와 같다.

Table 2. Physical and Chemical Properties of the Soil and Sand

| Type | Texture | pH | Organic Matter(%) | Organic Carbon(%) | C.E.C.(meq/100g) |
|------|---------|------|-------------------|-------------------|------------------|
| Soil | SW-SC | 5.26 | 1.65 | 0.72 | 10.5 |
| Sand | - | 5.7 | 0.42 | 0.04 | 1.9 |

Batch Test는 토양(이하 Soil) 및 토양:슬러지=30:1의 혼합물(이하 Soil-Sludge) 3g과 30ml의 농약 용액을 40ml Polypropylene 원심분리관에 넣고 20 ± 1°C에서 180rpm으로 24시간 항온 진탕하였다. 주입된 농약의 농도는 0.1~15mg/l로 이온강도를 일정하게 하기 위해 Standard Solution을 0.01M CaCl₂로 희석하였다. 반응이 끝난 후에는 5,000rpm에서 20분간 원심분리하여 상등액을 취하여 분석시료로 사용하였다. 슬러지 유기물 함량에 대한 농약의 흡착 효과를 보기 위해 표준사(이하 Sand)와 표준사-슬러지(이하 Sand-Sludge)가 30:1로 된 혼합물을 위의 방법과 동일하게 흡착시험을 실시하였다. 이 때 Soil-Sludge, Sand-Sludge의 유기물 함량(O.M.)은 각각 3.03%, 1.85%이었다.

Column Test는 내경 2.5cm, 길이 35cm인 아크릴 컬럼에 시료를 충전하여 수행하였다. 토양 Column은 Column 전체를 Soil로 채웠으며, 슬러지가 포함된 Column은 Column 상부 10cm는 Batch Test의 비와 같이 Sludge : Soil의 비가 1:30이 되도록 조절하였으며, 하단부 20cm는 Soil로 충전하였다. 각 토양 컬럼은 0.01M CaCl₂로 포화시킨 다음, 각각 농약이 2.5mg이 함유한 혼합용액을 토양의 상부표면에 가하고 0.01M CaCl₂ 용액으로 1, 3, 5, 7 및 10 Pore Volume (PV)로 Peristaltic Pump를 이용하여 용출시켰다. 유출속도는 25ml/hr로 유지하였으며, 용출 후, 용출액과, 컬럼 5cm 깊이 별로 토양시료를 채취하여 토양 중 잔류농약 농도를 측정하였다. Column 세부사항은 Table 4와 같다.

Table 3. Experimental Conditions of the Leaching Experiment

| Length,L (cm) | Cross sectional area(cm ²) | Pore volume (cm ³) | Porosity, n | Bulk density ρ _b (g/cm ³) | Microscopic Velocity, v(cm/hr) | Macroscopic Velocity, v _s (cm/hr) |
|---------------|--|--------------------------------|-------------|--|--------------------------------|--|
| 30.0 | 4.9 | 80.0 | 0.54 | 1.1 | 4.1 | 7.5 |

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 하수슬러지의 토양 개량제 적용 가능성 고찰

하수슬러지 포함된 중금속량은 Table 4와 같으며 폐기물관리법에서 규정한 유기성 오니 등을 토지개량제 및 매립시설 복토용도로의 재활용 방법에 관한 고시 부속토 기준과 비교하였을때, 기준치보다 적은 수치였다. 이는 J하수 슬러지장의 경우 생활하수만이 하수처리장으로 유입되어 하수슬러지내에 중금속 함량이 매우 적게 존재하는 것으로 보인다. 따라서 J하수 처리장 슬러지의 경우 슬러지 내의 중금속으로 인한 토양오염은 적을 것으로 사료된다. 또한 슬러지의 유기물 함량은 43.2%로 폐기물관리법 기준치의 25%이상 보다 1.5배 이상 크게 측정되었으며 시중에 유통되는 유기성 비료의 유기물 함량(30~50%)과 유사한 수치를 보이고 있다.

Table 4. Chemical Properties of the Sewage Sludge

(mg/kg)

| Chemical Properties | pH | As | Cd | Cr | Cu | Pb | Hg | Organic Matter(%) | Organic Carbon(%) | C/N Ratio | CEC (meq/100g) |
|---------------------|-----|------|------|-------|-------|------|------|-------------------|-------------------|-----------|----------------|
| J Sludge | 6.5 | N.D. | N.D. | 0.023 | 0.035 | N.D. | N.D. | 43.2% | 23.81% | 8.0 | 51.5 |

3.2. Batch Test 결과

본 연구에서 농약 흡착능 평가는 농약 흡착연구에서 광범위하게 사용되는 Freundlich 흡착등온식 $\log q = \log K + N \log C$ 을 적용하였다. 여기서 q는 단위 토양 무게당 흡착된 농약의 양(mg/kg), C는 흡착평형 후의 농약의 농도(mg/l), K와 N은 Freundlich상수이다.

K는 각 토양에 대한 농약의 흡착 용량을 나타내는 지표로 K값이 클수록 농약의 흡착량도 증가함을

알 수 있다. N은 용액 중 평형농도와 흡착량 사이의 직선성 정도를 나타낸다. 각 토양에서 농약의 Freundlich 흡착등온식으로부터 구한 흡착 상수는 Table 5와 같다.

농약 종류별 K값을 비교해 보면, Pesticides 1.0~15mg/l 농도 범위에서는 Diazinon의 경우 토양 별로 0.40~12.58, Fenitrothion 0.53~28.47, Chlorpyrifos 0.69~61.21으로 Diazinon, Fenitrothion, Chlorpyrifos 순서로 흡착력이 증가하였다.

Diazinon, Fenitrothion, Chlorpyrifos의 물에 대한 용해도(20℃)는 40mg/l, 21mg/l, 2mg/l로, 물에 대한 용해도가 적을수록, K값은 증가하였다. 이는 토양에서 Kim과 Feagley의 농약 흡착력은 물에 대한 용해도가 적은 농약일수록 K 값은 증가한다는 보고와 일치하였다. 토성 별 K값을 비교해 보면 유기물 함량이 증가할수록 농약의 K값이 증가하였는데, 특히 유기물 함량이 0.4%인 Sand에서의 Diazinon 0.4, Fenitrothion 0.53, Chlorpyrifos 0.69로 극히 작은 값을 보였으나, Sand에 Sludge를 주입한 Sand-Sludge 토양에서는 유기물 함량이 약 1.8%로 증가함에 따라 농약의 K값은 Diazinon 7.85, Fenitrothion 16.37, Chlorpyrifos 35.17로 크게 증가함을 볼 수 있었다. 또한 A-Soil에서의 유기물 함량은 1.6%로 우리나라 일반적 토양의 유기물 함량 1.5%~2.0% 수준으로 Soil에 Sludge를 30:1로 주입함으로써 3%정도로 유기물함량이 증가하였으며, 농약의 K값 또한 Diazinon의 경우 3.97에서 12.58로,

Table 5. Freundlich Equation Parameters of the Pesticides

| Pesticide | Diazinon | | | | Fenitrothion | | | | Chlorpyrifos | | | |
|-----------|----------|--------------|------|--------------|--------------|--------------|------|--------------|--------------|--------------|------|--------------|
| | Soil | Soil+ Sludge | Sand | Sand+ Sludge | Soil | Soil+ Sludge | Sand | Sand+ Sludge | Soil | Soil+ Sludge | Sand | Sand+ Sludge |
| 1/n | 1.16 | 1.04 | 1.30 | 1.06 | 1.03 | 0.90 | 1.24 | 0.99 | 0.98 | 0.80 | 1.10 | 0.97 |
| K | 3.97 | 12.58 | 0.4 | 7.85 | 9.94 | 28.47 | 0.53 | 16.37 | 22.48 | 61.21 | 0.97 | 35.17 |
| R2 | 0.98 | 0.99 | 0.98 | 0.95 | 0.99 | 0.98 | 0.97 | 0.99 | 0.94 | 0.98 | 0.86 | 0.98 |

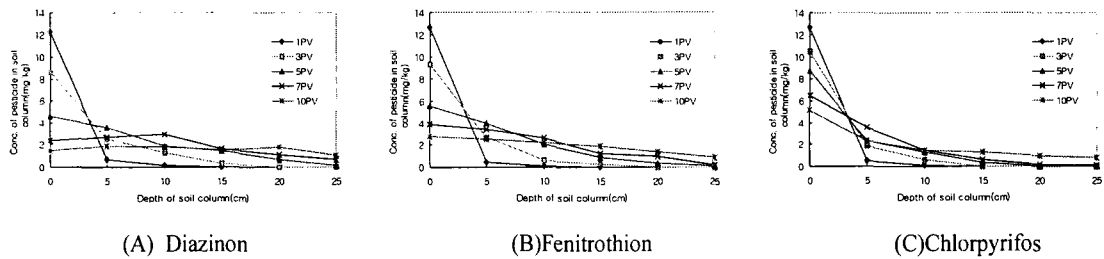


Fig. 1. Conc. of Pesticides through the Soil Column

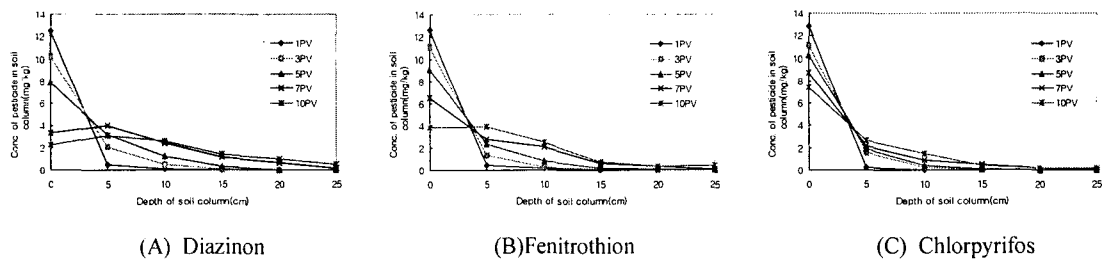


Fig. 2. Conc. of Pesticides through the Soil-Sludge Column

Fenitrothion은 9.94에서 28.47으로, Chlorpyrifos는 22.48에서 61.21으로 증가함을 확인 할 수 있었다. Freundlich 상수인 N값은 토양 중에 흡착된 농약의 양과 수중 평형 농약 농도 사이의 곡선형태 나타낸

것으로 본 실험에서는 유기물 함량이 상대적으로 높은 Soil-Sludge에서의 농약의 N은 0.80~1.04의 값을, 유기물 함량이 적은 Sand에서는 1.10~1.30의 값을 보였으며 농약의 물에 대한 용해도가 감소할수록 N 값은 감소하였다.

3.2 Column Test 결과

토양 컬럼 깊이별 유출액에서의 Diazinon, Fenitrothion, Chlorpyrifos의 농도 분포는 Fig. 1, 2와 같다. 먼저 Soil Column에서 토양 잔류하는 농약의 양과 침출액으로 유출된 양을 합한 Soil Column에서 전체 회수율을 살펴보면 Diazinon의 경우 1PV, 3PV, 5PV, 7PV, 10PV에서 각각 약 84%, 82%, 79%, 78%, 74%으로 용탈이 진행됨에 따라 회수율은 다소 감소하였다. 이는 농약종류 및 토양 Sample 따라서 큰 차이는 보이지 않았다.

10PV 일 때, 주입된 농약의 양에 대한 토양 컬럼 상부 10cm 깊이에 잔류하는 농약량은 Diazinon의 경우 Soil 및 Soil-Sludge에서 각각 20.6%, 34%, Fenitrothion은 33.3%, 49.8%, Chlorpyrifos는 47.9%, 64.3%이었다.

농약 종류별 용탈 정도를 살펴보면 Diazinon, Fenitrothion, Chlorpyrifos 순으로 용탈 정도가 감소하였는데, Freundlich Isotherm 에서 K값이 클수록 용탈 정도가 작았다. 이는 농약의 물에 대한 용해성 차이에서 발생하는 것이라 사료된다. 따라서 물에 대한 용해도가 비교적 큰 Diazinon(Water Solubility, 40mg/l)이 Fenitrothion(Water Solubility, 20mg/l) 및 Chlorpyrifos(Water Solubility, 2mg/l)에 비해 용탈 정도가 큰 것으로 사료된다.

토양 Sample별로 살펴보면 슬러지가 포함된 Column(Soil-Sludge)이 슬러지가 포함되지 않는 Soil-Column보다 용탈 정도가 적게 나타났다. 이는 토양 조건 즉 유기물 함량이 많은 조건에서 농약이 토양에 흡착되는 양이 많으므로 토양하층으로 침투가 억제되어 Sludge가 포함된 Soil-Sludge에서 농약의 용탈 정도가 감소된 것으로 보인다. 이러한 결과는 Arienzo(1994), Sanchez (1997) 연구에서도 볼 수 있는데, Diazinon 비롯한 유기인계 농약의 토양에서의 흡착은 토양내 유기물 함량에 주로 의존한다고 하였으며, 특히 Chlorpyrifos, Fenitrothion, Diazinon과 같은 Hydrophobic한 물질은 주로 Hydrophobic Bond를 통하여 토양 및 슬러지의 Humic acid 및 Fulvic acid의 OH, COOH와 같은 주요 작용기에 흡착이 이루어져 용탈 정도가 감소한다고 설명하고 있다.

4. 결론

본 연구에서는 하수슬러지의 자원화율을 높이기 위한 방안으로 J하수 처리장에서 채취한 건조 하수슬러지를 중심으로 하수슬러지의 물리적·화학적 특성 파악 및 중금속 용출시험을 통하여 유기성 토양개량재로 하수슬러지의 적용 가능성을 고찰 하였다. 또한 하수슬러지를 토양개량재로 적용은 토양에서 농약의 분배에 영향을 미칠 수 있으므로 현재 조경지 및 골프장에서 사용되는 Diazinon, Fenitrothion, Chlorpyrifos 3가지 유기인계 농약으로 하수슬러지의 토양개량재 적용에 따른 이들 농약의 흡착능을 평가하였으며 연구결과는 다음과 같다.

- 1) J하수처리장 슬러지의 경우 대부분 도시하수가 유입됨으로써 하수슬러지내 중금속 함량은 기준치 이하로 나타나, 하수슬러지로 인한 토양 중금속 오염은 적을 것으로 사료된다. 또한 슬러지의 유기물 함량은 약 43%로 시중에 유통되는 유기성 비료 30~50%와 비교하였을 때 유사한 수준을 보이고 있다.
- 2) 유기인계 농약 흡착시험 결과 농약 흡착 등온식은 Freundlich식이 잘 맞았다. Freundlich 상수 중

하나인 N은 모든 농약에서 1에 가까운 수치를 보였으나, 유기물 함량이 상대적으로 높은 Soil-Sludge에서의 농약의 N은 0.80~1.04를, 유기물 함량이 적은 Sand에서는 1.10~1.30의 값을 보였으며 농약의 물에 대한 용해도가 감소할수록 N 값은 감소하였다. Freundlich식에서 흡착능을 나타내는 K값은 농약의 물에 대한 용해도가 감소할수록 증가하였으며, 토양에 슬러지를 첨가한 시료에서는(Soil-Sludge) 토양 내 유기물 함량의 증가로 농약 흡착량은 슬러지가 첨가되지 않은 시료(Soil)에 비해 2~4배 증가하였다.

3) 토양층을 모사한 토양 컬럼에서 농약의 용출 특성은 물에 대한 용해도가 큰 농약일수록 용출 비율은 증가하였다. 이는 물에 대한 용해도가 큰 농약일수록 토양내에서 이동성이 증가되어 농약이 외부환경으로 유출될 가능성이 커질 수 있어 지하수 및 지표수를 오염시킬 수 있으므로 용해도가 큰 농약 사용할 때에는 주의가 필요하리라 본다. 또한 토양에 슬러지가 첨가됨에 따라 토양내 유기물 함량 상승으로 토양에서 농약 흡착량이 증가되어 농약이 토양하층으로 침투가 억제, 농약의 용탈 정도가 감소하였다. 따라서 최근 농경지, 골프장 및 조경지의 농약 사용 증가로 인한 지하수 및 하천수의 농약 오염 문제를 하수슬러지를 토양개량제로 이용함으로써 토양내 유기물 함량을 증가시킴으로써 토양의 농약 흡착량 증가로 지하수 및 지표수의 농약 오염 가능성은 감소하리라 사료된다.

참고문헌

- 1) Arienzo, M., Sanchez-Camazano M. J., 1994, "Effect of soil characteristics on adsorption and mobility of (14C)-Diazinon", J. Agric. Food Chem., No 42, pp. 1803~1808.
- 2) Kim J.H., S.E. Feagley, 1998, "Adsorption and leaching of Trifluralin, Metolachlor, and Metribuzin in a commerce soil", Environ. Sci. Health.
- 3) Sanchez-Camazano M, Iglesias-Jimenez E, 1997, "City refuse compost and Dodecyl Sulphate as modifiers of Diazinon leachate in soil", Chemosphere, pp. 3003~3012.