

## 토양에 따른 유기오염물질의 흡·탈착 특성

이윤국 · 백계진 · 최병한 · 김연희 · 박정훈\*

광주광역시보건환경연구원

\*전남대학교 환경공학과

inglyg@hanmail.net

### 요 약 문

Characteristics of sorption and desorption in soils affect chemical fate, soil-remediation time, and selection of remediation technology. The sorption and desorption behavior of atrazine and naphthalene on soils was studied. Six soils collected at Gwangju area were used as sorbents and the organic matter contents ranged from 1.28 to 5.21%. Sorption and desorption experiments were conducted and sorption distribution coefficients( $K_d$ ) of atrazine and naphthalene were nearly linear( $R^2 = 0.93\sim 0.97$ ). Desorption parameters were evaluated using three site desorption model included equilibrium, nonequilibrium and nondesorption sites. Non-desorbable site fraction for atrazine was evaluated, but for naphthalene it was not enumerated during the experimental period. Through the series dilution desorption experiments, non-desorbable sites were observed for both chemicals.

**key word** : sorption, desorption, organic matter, hysteresis

### 1. 서 론

토양에 노출된 유해오염물질의 환경중 경로는 그 오염물질의 흡·탈착 특성, 분해양상과 중간 대사물의 형성, 그리고 이동성과 이러한 메커니즘에 관여하는 토양의 물리·화학적 특성 등에 의해 크게 달라진다. 토양에 유입된 유기오염물질의 이동속도와 분포는 흡/탈착에 영향을 받으므로 그 메커니즘을 정확히 이해하는 것이 토양 내에서 오염물질의 이동 및 분포를 예측하는데 필요하며 오염된 지역의 정화 및 복원방법을 결정하는데 중요한 지표로 이용된다. 실제 토양에서는 여러 요인들의 상호작용에 따라 매우 다양한 양상을 띠므로 이에 대한 일반적인 법칙을 도출한다는 것은 어렵다. 따라서 각각의 오염물질에 대해 오염지역의 토양중에서 흡탈착 및 잔류양상을 파악하는 것이 오염물질의 이동성과 환경에 미치는 잠재적인 영향의 예측 및 평가에 기본적인 자료를 제공한다는 점에서 중요한 일이다.<sup>1,2)</sup>

본 연구에서는 제초제인 atrazine과 PAH의 모델화합물인 naphthalene을 흡착질로 이용하여 물리·화학적 특성이 다른 몇 가지 토양에서 흡/탈착 양상을 조사하고자 한다.

## 2. 실험재료 및 방법

실험에 이용된 토양은 광주광역시 관내 토양 중 토지용도별로 구분하여 공장용지 4곳(애니셀, 캐리어, 신동방, 기아자동차)과 공원지역(용동공원) 및 과수원시료를 채취하여 그늘에서 말린 후 2mm 체를 통과시켜 사용하였다. 흡착실험방법은 토양 1g을 취하여 무게를 측정하고 3.8ml 인산염완충액(20mM, pH 7.0)을 4.5ml 스크류바이얼에 넣은 후 <sup>14</sup>C labeled된 atrazine과 naphthalene을 주입하여 초기농도 범위가 0~4.5mg/L를 갖도록 하였다. 9rpm에서 24시간동안 진탕하여 흡착평형에 이르게 하였다. 진탕 후 3000rpm에서 10분 동안 원심분리 후 상등액 1ml를 취해 Liquid Scintillation Counter로 방사능 농도를 측정하였다. 흡착된 양은 초기와 나중 액상농도의 차이로 결정하였으며, 토양에 흡착된 오염물질은 메탄올로 추출하여 회수율을 측정한 결과 그 값은 95%이상이었다.

탈착실험은 4개의 토양(애니셀, 기아, 캐리어, 과수원)을 선정하여 수행하였다. 탈착실험방법은 각 토양 1g에 800ug/L의 <sup>14</sup>C labeled된 아트라진과 나프탈렌 농도로 평형화되어진 batch 토양슬러리를 이용하였다. 2일 동안 평형화 후, 5분간 원심분리 후, 최종농도는 Liquid Scintillation Counter로 결정했으며, 흡착된 아트라진과 나프탈렌의 양은 초기량과의 차이로 계산하였다. 상등액은 가능한 한 범위까지 유리병으로 옮기고 잔류하는 물은 무게로 결정하였다. 탈착과정은 초기 양으로 만들기 위해 인산염완충액(20mM)을 주입하고, 바이얼은 6rpm에서 일정한 시간동안 tumble한 후, 원심분리 후 액상을 취해 분석하였다. 토양에 남아있는 양은 그 차이로 계산하였으며 마지막 시료의 경우 토양 추출에 의해 물질수지를 확인하였다. 다단탈착실험(series dilution desorption experiment)은 비탈착하는 아트라진과 나프탈렌의 양을 측정하기 위해 실험하였다. 슬러리는 24시간 tumble하고, 상등액은 유리병으로 옮기고, 채취하여 아트라진과 나프탈렌을 분석하였다. bottle은 초기 양까지 인산염완충액을 이용하여 다시 채웠다. 이 절차는 총 6회의 연속적인 탈착간격으로 반복하였다. 비탈착하는 아트라진과 나프탈렌은 그 차이로 계산하였으며, 이런 다단 탈착을 마친 후, 토양의 메탄올추출에 의해 물질수지를 확인했다. 모든 실험은 상온(24±1℃)에서 수행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

실험에 이용한 토양의 특성은 Table 1과 같다. 실험토양의 유기물함량은 1.28~5.21%의 범위였으며, pH의 범위는 5.2 ~ 7.3이었다.

Table 1. Chemical properties of the experimental soils

soils	pH(1:5)	OM(%)	Sand %	Silt %	Clay %
anycell	7.3	1.28	46.9	38.0	15.1
youngdong	5.9	1.81	24.1	38.7	37.2
shindongbang	6.1	2.46	75.5	17.1	7.4
kia	5.9	3.08	69.9	21.6	8.5
carrier	6.6	4.22	59.0	30.2	10.8
garden	5.2	5.21	50.5	33.3	16.2

OM : Organic Matter

흡착계수(Kd)는 토양에서 흡착될 화합물의 흡착되는 경향을 나타내며, 토양 또는 퇴적물에서 유기탄소 무게 당 흡착된 화합물의 양과 평형상태에서 용액 내 화합물의 농도의 비로서 나타낸다( $K_d = S/C$ ). 사용한 토양에서 흡착등온선은 거의 선형이었다. 나프탈렌의 Kd값은 2.99~18.77의 범위였으며, 애니셀 토양의 경우 2.99로 가장 낮았으며, 과수원 토양의 경우 18.77으로 가장 높았다. 아트라진의

경우 Kd값은 0.48~3.26의 범위였으며, 용동공원 토양의 경우 0.48로 가장 낮았으며, 과수원 토양의 경우 3.26으로 가장 높았다(Table 2). 일반적으로 유기물함량이 증가하면 흡착은 증가하는 경향을 나타내는 것으로 알려져 있다<sup>1)</sup>. 하지만 몇몇 토양의 경우 상대적으로 높은 유기물함량에도 낮은 Kd값을 나타내었으며 비슷한 유기물함량에도 Kd값이 차이가 나는 것을 알 수 있다. 이는 흡착에 영향을 미치는 요소가 토양의 유기물함량뿐만 아니라 토양구성성분들의 물리화학적 특성의 차이가 오염물질의 토양흡착에 중요한 역할을 하기 때문인 것으로 여겨진다. 즉 흡착메커니즘에는 유기물질외에도 다른 토양구성성분들(예, 점토함량 등)의 조성차이가 관여할 수 있음을 보여준다.

Table 2. Sorption distribution coefficient(Kd), organic matter normalized distribution coefficient(K<sub>OM</sub>) on naphthalene and atrazine in 6 soils.

Soils	Naphthalene		Atrazine	
	Kd(L/kg)	K <sub>OM</sub> (L/kg)	Kd(L/kg)	K <sub>OM</sub> (L/kg)
anycell	2.90	227.05	0.80	62.75
youngdong	10.37	573.60	0.48	26.29
shindongbang	13.21	536.99	2.67	108.50
kia	11.09	360.38	0.95	30.87
carrier	8.94	211.75	1.83	43.25
garden	18.77	360.41	3.26	62.65

탈착 data를 분석하기 위해 three-site desorption model<sup>3)</sup>을 이용하였다. 아트라진의 탈착 profile을 보면, 탈착은 3가지 형태인 평형상태, 비평형상태, 비탈착 sites로 나타난다는 것을 분명히 보여준다. 평형상태는 탈착실험 초기에 액상의 농도가 증가하는 것으로 알 수 있고, 비평형상태 site는 평형상태가 지난 후 액상의 농도가 증가함으로 알 수 있으며, 비탈착 분율(non-degradable fraction)은 예측된 평형상태농도에 도달하지 못하는 것으로 알 수 있다(Table 3). 비탈착성 분율의 존재는 연속적인 회석 실험에 의해 증명되었으며, 이 물질은 6번의 연속적인 물 추출에 의해 제거되지 않는 것이 나타났다(Fig. 1).

나프탈렌의 탈착 profile은 아트라진의 탈착 profile과는 달리 Two desorption sites(평형상태, 비평형상태)의 형태를 나타내었다. 실험한 탈착 기간 내에 100% 탈착에 도달하지 않았으며, 탈착 모델로 분석한 결과 평형과 비평형 흡착상의 분율을 계산할 수 있었으며, 비탈착성의 분율은 없는 것으로 계산되었다(Table 3 and Fig. 2). 실제 비탈착성의 존재 여부는 좀더 긴 시간의 탈착 실험을 통하여 판단할 수 있을 것이다. 다만 탈착실험에서는 비탈착성 나프탈렌이 존재함을 알 수 있었다.

Table 3. Each site fraction and desorption rate coefficients and Nondesorption site fraction

	atrazine				naphthalene	
	Kia	Carrier	Shindongbang	Youngdong	Kia	Garden
feq	0.54	0.292	0.057	0.691	0.399	0.52
fnd	0.15	0.289	0.496	0.270	0.0	0.0
a	0.56	0.737	0.854	0.086	0.0019	0.0067
R <sup>2</sup>	0.809	0.882	0.985	0.353	0.695	0.854

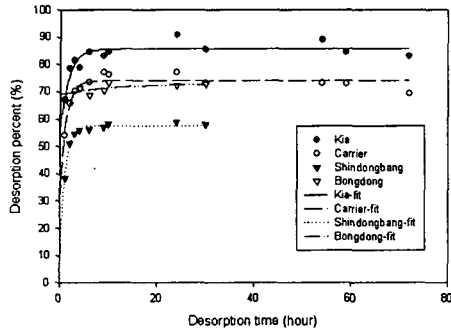


Fig 1. Atrazine desorption data and regression lines from a three-site desorption model for soils

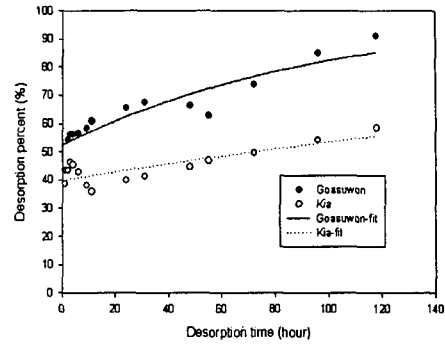


Fig 2. Naphthalene desorption data and regression lines from a three-site desorption model for soils

#### 4. 참고문헌

- 1) Michael Sharer, Jeong-Hun Park, Thomas C. Voice and Stephen A. Boyd, Aging effect on the sorption-desorption characteristics of Anthropogenic Organic Compounds in Soil. J. ENVIRON. QUAL., VOL. 32. 2003.
- 2) 남경필, 김재영. 생물학적 이용성과 Aging이 오염토양의 정화수준 결정에 미치는 영향, 대한환경 공학회지, Vol 24. No 11, 2002
- 3) Jeong-Hun Park, Yucheng Feng, Pingsheng Ji, Thomas C. Voice, Assessment of Bioavailability of Soil-Sorbed Atrazine, Applied and Environmental. Microbiology, June 2003, p 3288-3298