

다양한 화합물이 토양의 흡착 거동에 미치는 영향

The Effects Influencing Soil Adsorption by various Chemical Compounds

안종필¹⁾, Jong-Pil Ahn, 박상범²⁾, Sang-Bum Park 안기문³⁾, Ki-Mun Ahn, 허홍균⁴⁾, Hong-Kyun Heo

¹⁾ 조선대학교 공과대학 토목공학과 교수, Professor, Dept. of Civil Engineering, Chosun University

²⁾ (주)시원 이엔씨 부장, Director, SIWON E&C Co., Ltd.

³⁾ 조선대학교 공과대학 토목공학과 박사과정, Graduate School, Dept. of Civil Engineering, Chosun University

⁴⁾ 조선대학교 공과대학 토목공학과 박사과정, Graduate School, Dept. of Civil Engineering, Chosun University

SYNOPSIS : Batch type and column type experiments were performed in order to predict adsorption and movement within soil. Clay minerals montmorillonite and kaolinite were respectively added to *paraquat* which is a cationic compound with long residual time, *2,4-D* which is an anionic compound with relatively short residual time and *napropamide* which is an amphoteric compound.

Therefore, it is very important to determine the movements of toxic pollutants in the ground soil to establish measures to prevent soil grounds contamination and to restore contaminated soils effectively, because contamination of soil is getting severe due to these toxic wastes, industrial waste water, and agricultural chemicals, etc. Therefore, in this study, we have carried out column and batch experiments by using general toxic organic compounds as test samples in order to restore contaminated soils effectively as well as to prepare a basic data to develop absorbents that will remove various toxic organic compounds, with a grandiose purpose to prevent contaminations of soil and grounds due to various toxic organic compounds.

Key words : Montmorillonite, Kaolinite, Napropamide, 2,4-D

1. 서 론

1.1 연구목적

인구의 급격한 증가와 더불어 도시집중화 및 산업화로 인하여 대량의 오염물질이 배출되고 있다. 또한 지속적이고 장기간에 걸친 정부의 공업화 시책으로 인하여 산업의 구조가 다양화·고도화됨으로서 제품생산도 다양화·대량화되었다.

우리나라는 1970년대를 전후로 경제적 부흥을 위하여 산업발전에 치중한 결과로 경제발전은 이룩하였으나, 인간·자연에 대한 안정성, 산업·도시폐기물 및 폐수의 회수·처리에 대한 과학적이고 사회적인 배려가 되지 않아 산업체에서 배출되는 각종 오염물질들은 수질, 대기 및 토양오염을 가중시켜 왔다. 오염물질이 토양에 유입되면, 토양자체의 저장능력으로 인하여 장기간 축적되는데, 이러한 오염물질들이 오랜 시간에 걸쳐 서서히 유출됨으로서 주위 생태계에 악 영향을 미친다.

유해화학 물질의 경우 모든 환경매체에 오염물질에 존재하며 생산, 운반, 사용 또는 폐기과정에서 심각한 지질오염을 일으켜 생태계 및 건강에 악영향을 초래하기 때문에, 향후 이들 유기화학물질에 대한 규제 및 관리는 계속 강화될 것으로 예상된다. 유해오염물질에 대한 규제 및 관리는 계속 강화될 것으로

예상된다. 유래오염물질의 배출규제항목은 대부분은 중금속 및 무기화합물 등 후진국형이며 건강과 환경에 악영향을 초래하는 유해유기오염물질에 대한 기준설정이 미약한 실정이다. 99년대 폐놀사건과 낙동강 수질오염사고 등으로 인하여 음용수 수질기준에 유기오염물질 항목이 추가되었다. 또한 하천과 관련된 폐수배출시설 방류수는 다른 유해유기오염물질에 대한 기준 및 시험방법이 설정되지 않았고, 이와 관련된 조사, 연구가 미약한 실정이다. 토양에서의 오염물질은 여러 요소들 즉 물리적 화학적 생물학적 과정에 의해서 토양매체와 상호작용하면서 분포 및 이동을 한다. 즉 토양에서 오염물질의 이동은 직접적으로 이류(advection), 분산(dispersion)이외에 흡착(adsorption), 화학적 변형(chemical transformation), 및 미생물의 분해 등에 의해 영향을 받는다. 현장연구를 통하여 오염물질의 이류와 분산정도는 대략적으로 예측할 수 있으나, 그 외 오염물질의 흡착, 화학적 변형 및 미생물 분해과정을 설명하기란 매우 어려운 일이다. 따라서 실내실험에 의하여 현장조건을 적절히 표현하고 제어한다면 이들 각각의 오염물질의 이동에 미치는 영향을 알 수 있을 것이다.

본 연구의 목적은 토양에서의 비생물학적 과정(abiotic process)인 흡착현상에 대한 실험적 연구를 통하여 토양에서의 유기오염물질의 분배계수(partition coefficient)를 구하고, 이를 토대로 오염물질의 거동특성을 파악하여 토양오염문제 해결을 위한 기초자료를 제시하고자 한다.

1.2 연구내용

토양내 화합물의 흡착특성을 구명하고자, 토양의 유기물함량, pH, 온도 등을 변화시키면서 화합물의 흡착에 관한 회분식 실험을 수행하였으며, 자연조건의 토양에 대하여 컬럼식 실험을 수행하였다.

1) 토양시료의 특성을 파악하고자 2.0mm 이하의 시료에 대해서는 체가름 시험을 하였고, 0.074mm 이하의 시료에 대해서는 비중시험을 하여 각각 토양의 토성을 측정하였다.

2) 회분식 흡착실험

① 흡착실험

각 화합물의 토양에 대한 평형흡착시간을 구하고자, 토양내에 화합물을 첨가한 후 진탕시간을 2~24시간으로 변화시키면서 화합물의 평형 흡착시간을 측정하여 흡착실험에 적용하였고, 토양내 화합물의 흡착등온선을 구하였다.

② 유기물 함량

토양내 유기물 함량이 화합물의 흡착에 미치는 영향을 파악하고자, 토양내의 유기물을 과산화수소로 산화시켜 각 토양의 유기물 함량을 SO-A는 2.23, 1.28, 0.95, SO-B는 7.45, 4.26, 2.35, 1.78, SO-C는 3.4, 2.54, 1.25로 변화시켜 흡착실험을 수행하였다.

3) 컬럼식 흡착실험

토양에 대한 화합물의 흡착특성을 파악하기 위하여, 자연 상태의 토양을 컬럼내에 채우고 일정한 농도의 화합물을 정해진 유량으로 유하시키면서 각 화합물의 토양에 대한 파과곡선을 구하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 흡착시료

본 실험에서는 여러 연구에서 밝혀진 유기물질의 분재 계수는 토양(sorbent), 유기탄소함량(fraction of organic)과 화합물의 흡착계수(adsorption coefficient)와 매우 연관성이 있다는 점에 착안하여 비극성 오염물질인 paraquat과 극성오염물질인 2,4-DCP 화합물의 토양에서의 흡착특성을 살펴보고자 한다.

1) Paraquat

Paraquat는 1958년 영국의 ICI사에서 개발하였으며, 융점이 약 300℃이고 물에 완전히 녹는다. 또한 비선택성·접촉형 및 경엽처리형 제초제로서 강우에 의한 소실이 크지 않고, 극히 제한적인 이행만 일어난다. Paraquat의 화학적 특성은 Table 2.1과 같다.

Table 2.1. Chemical properties of paraquat

Properties	Pesticide	Paraquat
Compound		1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridinium ion (dichloride salt)
Molecular weight(Dichloride salt)		256
Fomula		C ₁₂ H ₁₄ N ₂ Cl ₂
Water solubility (mg/ℓ)at 20℃		Completely soluble
Using object		Herbicide
Specific gravity		1.23 to 1.25
Other compounds		Emulsifying agent, Adjuvant
Family		Biopyridyliums herbicide
Chemical structure		

Paraquat는 화합물의 발아 전에 잡초를 제거하기 위하여 사용된다. 일반적으로 비화합물에 대한 접촉형 제초제이며, 과수원의 잡초방제에 사용되고, 발아 전 또는 발아 후 직접 뿌려지는 제초제이다. 또한 paraquat는 목화나 감자같은 작물은 고사시키기도 한다.

2) Napropamide

Napropamide는 아미드계 제초제로 1969년에 미국 Stauffer사에서 개발하였으며, 과수 및 잡초 발생 전 또는 이미 발생한 잡초를 제거하기 위하여 살포되어지는 제초제이다. 이미 유럽에서 다년간 사용되었으며, 여러 가지 과수목에 대하여 잡초를 제거하는데 사용되고 있다. Napropamide의 화학적 특성은 Table 2.2와 같다.

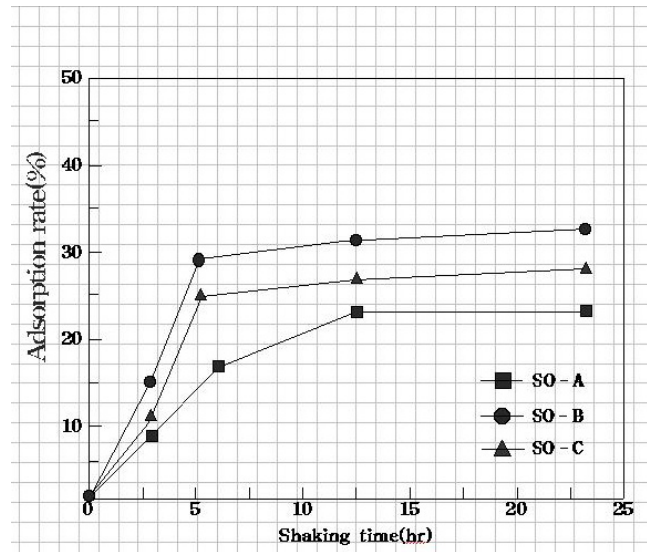
Table 2.2. Chemical properties of napropamide

Properties	Pesticide	Napropamide
Compound		(RS)-N,N-diethyl-2 (1-naphthoxy)propionamide
Molecular weight		271
Fomula		C ₁₇ H ₂₁ NO ₂
Water solubility(mg/ℓ)		70
Using object		Herbicide
Effective content (%)		21.8
Other compounds		Emulsifying agent, Adjuvant
Family		Amide and anilide herbicide
Chemical structure		

Napropamide의 토양내 흡착 탈착 특성을 파악하기 위하여, 삼각플라스크에 토양과 Napropamide를 1:5(W/V)의 비율로 넣고 항온진탕기의 진탕시간을 4, 8, 16, 24시간으로 변화 시키면서 실험한 결과를 Fig.1에 나타내었다. 토양 So-A, So-B 및 So-C에 대한 Napropamide의 흡착 경향을 살펴보면, 흡착이 진탕시간 6시간까지는 매우 빠르게 진행되다가, 12시간 이후에는 매우 느리게 진행되고 있음을 알 수 있다.

이것은 초기의 흡착이 토양의 표면에서 발생하기 때문에 흡착속도가 빨랐으나, 시간이 경과함에 따라 표면으로부터 토양공극 내부로의 분자확산에 의한 흡착이 진행되기 때문이다. So-A의 경우 흡착율은 진탕시간 4, 8, 16, 24시간에 대하여 각각 6.9%, 17.3%, 24.3%, 25%로 나타났으며, 진탕시간 12시간에서 평행흡착에 근접하였다. So-B, So-C의 경우에도 진탕시간 12시간에서 평행흡착에 근접하였으며, 그때 흡착율은 각각 32.5%, 26.2%이었다.

탈착은 흡착과 반대경향을 나타내었다. So-A의 경우 탈착율은 진탕시간 4, 8, 16, 24시간에 대하여 각각 5.8%, 11.25%, 19%, 20.5%로 나타났으며, 진탕시간 12시간에서 평형탈착에 근접하였으며, 그때 탈착율은 각각 14.5%와 15.2%이었다. 따라서 Naproamide의 각 토양내 평형흡착 및 탈착 시간은 12시간 정도 파악되었으며, 토양별 흡착정도는 So-B>So-C>So-A순으로 나타났고, 탈착은 흡착과 반대임을 알 수 있었다.



3) 2,4-D

2,4-D는 페녹시계 제초제로서 1942년 미국 Amchem사에서 개발하였으며, 선택성·이행성 및 경엽처리형 제초제로, 유기산의 형태이기 때문에 토양용액 내에서 해리되어 음전하를 띠어 토양교질에 강하게 흡착되지 않아 용탈되기 쉽다. 2,4-D는 침투형 화합물로 농작물에서 광엽 잡초제거에 아주 광범위하게 사용되며, 대부분의 떡잎 농작물은 다른 제초제에 비하여 민감하다. 2,4-D의 화학적 특성은 Table 2.3 과 같다.

Table 2.3. Chemical properties of 2,4-D

Properties	Pesticide	2,4-D
Compound		2,4-dichlorophenoxy acetic acid.
Molecular weight		221.0
Formula		C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃
Water solubility(mg/l)		0.050
Using object		Herbicide
Specific gravity		1.565
Family		Phenoxy herbicide
Chemical structure		

2.2 흡착등온식

토양의 흡착특성을 파악하기 위한 등온흡착실험은 토양과 활성탄을 0.2g과 0.03g씩 chemical balance 를 이용하여 정확히 달아 10개의 100ml삼각플라스크에 각각 넣어 시료유기물질의 농도를 변화시킨 상태에서 water bath를 이용하여 온도를 25℃로 유지하면서 48시간동안 흡착반응을 시켰다. 흡착량이 더 이상 변화하지 않는 평형상태에 도달하고 나서 꺼낸 시료는 2시간을 방치한 다음 플라스크 안의 토양이

침전되었을 때 상등액을 피펫으로 취하였다.

각 토양의 입도 분포는 토질시험법에 준하여 2.0 mm이하의 시료에 대해서는 체가름 시험을 하였고, 0.074 mm 이하의 시료에 대해서는 비중시험을 하여 각 토양의 특성을 측정하였다. 토양시료의 성상은 점토 15 %, 실트 31 %, 모래 54 %의 구성비를 나타냈으며, 이중 실트와 모래가 대부분을 차지하고 있었다. 토양의 함수비 측정은 풍건된 토양시료 100g을 취하여 증발접시에 담아 가열온도 110℃의 건조기에 넣고 24시간 건조 전·후 무게차이가 0.8 %일 때 측정하였다.

$$\log \frac{X}{M} = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \dots\dots\dots (1)$$

$$\frac{C_e}{\left(\frac{X}{M}\right)} = \frac{1}{K_f a} + \frac{1}{K_f} C_e \dots\dots\dots (2)$$

2.2.1 Kaolinite

Kaolinite를 우리나라에서는 흔히 고령토라고 하는데, 이것은 1 : 1 격자형 광물의 대표적인 것이다. Kaolinite란 명칭은 1867년 Johnson 및 Blake 등이 kaolin 광물의 이름을 본 따서 붙인 것이지만, kaoline 광물은 순수한 kaolinite가 아니고 각종 광물의 혼합물임이 밝혀졌다.

본 실험에 사용한 kaolinite는 일본의 순정화학으로부터 입수한 순수한 시료를 사용하였으며, 본 실험에 필요한 1~5 μm 범위의 극미립자 산물로 입도 조정된 뒤 80℃ 이하의 진공건조기에서 건조하여 데시케이터에 보관하여 사용하였다.

Table 2.5. Physical and chemical composition of kaolinite

SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O(%)	S.A	S.D	pH
72.4	14.4	5.2	54.35	2.44	5.7

S.D. : Specific density(mg/cm³), S.A. : Surface area(cm²/g)

2.2.2. Montmorillonite

Montmorillonite를 우리나라에서 산성백토라 하는데, 칼리가 많은 규반염광물이 고토가 많은 조건 하에서 풍화될 때나, 염기성규반염 광물의 염기가 서서히 용탈되는 조건 하에서 고토가 많을 때 토양 중에서 재합성된다. 이 광물의 결정구조는 2 : 1 격자형인 동시에 팽창형이므로 습윤할 때에는 활성표면적이 매우 커지지만, 건조하에서는 kaolinite와 비슷한 15.5 m²/g의 비표면적을 갖게 되며, 무수물의 밀도는 일반적으로 2.2~2.7이다. 2 : 1 점토광물의 단층 두께는 약 9.6 Å 이다.

본 실험에 사용한 montmorillonite는 일본의 약리화학(주)에서 제조한 순수한 시료를 사용하였으며, 본 실험에 필요한 1~5μm 범위의 극미립자 산물로 입도를 조정된 뒤 80℃ 이하의 진공건조기에서 건조하여 데시케이터에 보관하여 사용하였다.

Table 2.6. Physical and chemical composition of montmorillonite

SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	H ₂ O(%)	CEC(me/100g)	pH
66	28	5	97	9.2

2.2.3. illite

단사정계에 속하는 운모족 광물이다. 굳기는 1-2, 비중은 2.6-2.9 조흔색은 백색이다. 화학성분과 결정구조로 보아 다른 성분을 포함하고 있는 혼합광물이라는 견해가 있다.

광물은 토상이고 조흔은 백색이며 쪼개짐은 한 방향으로 완전하다. 백운모와 화학조성상 매우 비스듬하지

만 층간의 알칼리이온이 부족하다. 이 때문에 그 부족을 히드로늄이온으로 보충한 것으로 보고 있다. 일 라이트는 미세한 백색운모로 총칭으로 사용되며, 화학조성상 뿐 만 아니라 결정학적 성질이 다른 것을 함유하고 있으므로 현재는 독립된 광물염으로 인정받지 못하고 있다. 주로 세일, 산성화산암, 화성쇄설 암기원의 변질암 속이나 이질 퇴적암 속에 널리 분포한다. 다른 점토광물보다 점착력이 낮으며, 물에 적 신 시료를 사용한다.

3. 토양의 흡착실험

3.1. 회분식 실험

본 연구에 사용된 흡착측정 방법은 간접 Batch-Suspension 측정법이다. 이 측정법은 제조된 토양과 화합물을 일정비율로 혼합, 진탕하여 평형에 도달하면 원심분리하여 상정액 중의 화합물의 농도를 측정 함으로써 흡착량을 구하는 방법이다. 따라서 여기에서 흡착계수에 영향을 미치는 여러 가지 변수가 존재 하게 되는데, 이들을 열거하면 ① 토양시료 조제 및 취급, ② 화합물의 조제, ③ 토양 대 용액 비율 및 평형시간, ④ 원심분리 조건, ⑤ 용액의 이온강도, ⑥ 화합물 분석법 등이다.

본 연구에서는 화합물의 조제, 토양의 조제, 토양 대 용액 비율 및 평형시간 등은 예비실험 및 현장조 건을 적용하여 설정하였으며, 나머지 조건들은 시험지침서 또는 다른 연구자들의 실험결과를 참고하여 설정하였다.

1) 토양시료 조제

본 실험에 사용된 토양은 원 토양과 6종류로 공시토양에 대한 무게비로 montmorillonite와 kaolinite를 각각 1 %, 0.5 %, 0.1 %씩 혼합하여 사용하였다.

2) 화합물 용액의 조제

현장에서 화합물로 사용하는 paraquat, napropamide, 2,4-D의 3종류에 증류수를 각각 50, 100, 200, 300, 400, 500, 1000 mg/L로 희석하여 사용하였다. 이 농도는 현장에서 직접 할 때 사용하는 농도를 기준으로 설정한 것이다.

3) 토양(화합물 용액의 비율)

토양과 용액의 비율을 높게는 1 : 100에서부터 1 : 50, 1 : 10, 1 : 5, 1 : 1 등으로 실험을 수행하였 다. 그러나 본 실험에서는 포화토양에서 실제조건과 비슷한 McCall 등이 추천한 1 : 5의 실용적인 비율 로 혼합하여서 실험을 수행하였다.

4) 원심분리 조건

흡착 실험에서 토양현탁액으로부터 토양과 용액을 분리하는 방법으로는 원심분리가 이용되고 있으며 이때 반경 0.1 μm 이하의 미세한 점토를 제외한 모든 토양 입자가 용액으로부터 제거되어야 한다. 이에 필요한 원심분리 시간은 Stokes` law에서 유도된 식(3-1)과 같은 식에 의해 구할 수 있다.

$$t = \frac{2.22 \times 10^{10}}{(rpm)^2} \ln R_b / R_t \quad (3-1)$$

여기서, t=초로 나타낸 원심분리 시간, R_t=회전축의 중심으로부터 원심분리관 내 현탁액의 표면까지의 거리, R_b=회전축의 중심으로부터 원심분리 바닥까지의 거리이다.

위 식은 입자의 비중을 2.65 g/cm³, 25 °C에서 물의 점도를 8.95×10⁻³ g/sec-cm로 가정하여 유도되었 다. 그러나 입자의 침강속도는 이자의 비중, 물의 점성 그리고 입자의 모양에 따라 달라지므로 계산된 시간의 약 2배 이상 원심분리 하는 것이 바람직하다.³⁴⁾

따라서 본 연구에서는 원심분리의 회전속도가 3000 rpm, R_t=130 mm, R_b=170 mm이므로 원심분리 시 간은 약 11분이 되지만 실제 원심분리 시간은 25분으로 결정하였다

3.2. 컬럼식 실험

컬럼식 실험장치는 길이 200 mm와 내경 50 mm의 아크릴로 제작하였다. 컬럼의 상부와 하부에는 토량이 유출수와 함께 유실되는 것을 최대한 방지하기 위하여 grass wool을 충전하였다.

컬럼식 실험에 이용된 시료는 균질성을 높이기 위하여 회분식 실험과 같이 2.0 mm 체로 체가름한 후 montmorillonite와 kaolinite를 각각 무게비로 혼합하여 냉장보관하면서 사용하였다. 시료를 충전시킬 때 깊이에 따른 밀도를 일정하게 유지시키기 위하여 소량씩 균일하게 자연 조건에 가까운 다짐정도를 가지도록 충전하였다.

화합물은 토양시료의 투수계수에 준하여 펌프로 컬럼 상층에 공급한 후 컬럼 내에 자연유하시켜 유출되도록 하였다. 이때의 농약의 조건은 농도는 100 mg/L, pH 6, 온도 25±2 °C로 하였다. 컬럼을 통하여 나오는 유출수는 매 10 ml마다 시료를 채취하여 회분식 실험방법에서 측정된 방법과 동일하게 분석하였다. 화합물의 초기유출을 시작하여 파과점에 도달할 때까지는 컬럼내 토양의 흡착대가 점차적으로 증가하다가 파과점 이후부터 급격히 증가하는 경향을 나타냈으며, 컬럼내 토양에 화합물이 완전히 포화된 다음 컬럼출구에서 초기농도가 유출이 되는 현상을 나타냈다. 파과곡선의 형태에 있어서 상승하는 경사는 토양의 종류, 화합물의 종류 및 조작에 따라서 현저하게 달라진다.

일반적으로 흡착량이 많은 유기화합물의 또는 흡착제일수록 토양내 이동속도가 느리기 때문에 지하수의 오염가능성이 작다고 알려져 있다.

4. 결과분석 및 고찰

4.1. 화합물의 흡착

제조제로 사용되는 paraquat, napropamide 및 2,4-D의 토양 내에서의 흡착특성을 파악하기 위하여 접촉시간(진탕시간), 화합물의 수용액이 농도, 온도, pH, 점토(montmorillonit, kaolinite)의 양을 변화시키면서 회분식 실험을 수행하였다.

4.1.1 접촉시간에 따른 흡착특성

토양 내 paraquat, napropamide 및 2,4-D의 흡착특성을 영향을 파악하기 위하여 원토양과 원토양에서 유기물 및 점토를 제거한 토양에 montmorillonite와 kaolinite를 무게비로 1%씩 첨가하여 제조한 공시토양을 시료로 하여 삼각플라스크에 토양과 화합물 수용액을 1 : 5의 비율로 혼합한 후 항온진탕기에서 진탕시간을 10분에서 60시간까지 변화시키면서 흡착실험을 수행하였다.

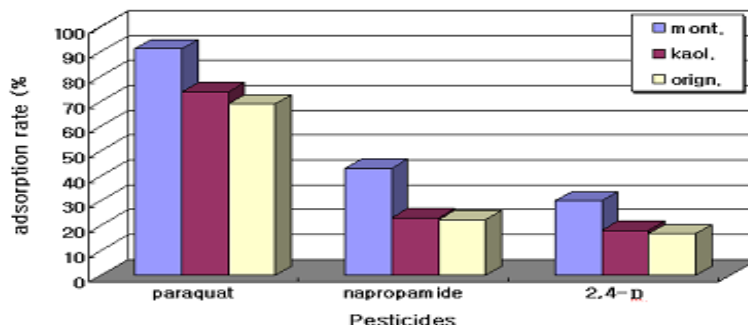


Fig. 4.1. Relationship between adsorption rate and pesticides

화합물이 흡착평형에 도달되는 시간은 토양과 용액의 비율뿐만 아니라 농약과 토양의 종류에 따라서도 크게 변하는데 짧게는 5분, 길게는 10⁴ ~ 10⁵분이나 되는 경우도 있다. 일반적으로 흡착은 초기의

빠른 단계와 느린 단계의 두 과정으로 이루어지는데 적정 평형시간으로는 24시간당 5% 이내의 용액농도 변화를 보이는데 필요한 최단시간이 추천되고 있다.

Montmorillonite를 첨가한 공시토양에 대하여 화합물의 접촉시간(진탕시간)에 따른 흡착특성을 살펴보면 paraquat의 경우 흡착이 1시간 내에 아주 빠르게 완료되어 평형흡착에 도달되었으며, 이때의 흡착율은 91.10 %를 나타내었다. Montmorillonite는 일반적으로 건조 상태 하에서는 kaolinite과 비슷한 $15.5\text{m}^2/\text{g}$ 의 비표면적을 갖지만 습윤 상태에서는 활성표면적이 매우 커진다. 따라서 montmorillonite가 kaolinite보다는 일반적으로 높은 흡착율을 나타낸다. Kaolinite은 1 : 1 격자형 광물로 동형치환이 일어나지 않아 음전하가 존재하지 않을 것 같으나 그 양은 적지만 엄연히 음전하가 존재하여서 제초제의 흡착에 관여한다고 본다. 이러한 전하를 변두리전하라 하는데, 음이온성인 2,4-D 보다는 양이온성이 paraquat에 많이 작용하기 때문에 paraquat의 흡착율이 높아졌다.

따라서 원토양과 montmorillonite와 kaolinite를 첨가한 공시토양을 비교하면 보면 평형흡착에 도달하는 접촉시간은 같으나, 흡착율은 토양에 따라서 차이가 있음을 알 수 있다. 즉 농약의 종류에 따른 토양별 흡착율은 montmorillonite첨가 토양, kaolinite첨가 토양, 원토양 순으로 나타났다. 원토양이 흡착력이 낮게 나타난 이유는 원토양이 유기물 및 점토의 영향을 최대한 적게 받도록 특정지역의 토양을 채취하였기 때문이다.

4.1.2 화합물의 농도에 따른 흡착특성

화합물의 농도가 흡착에 미치는 영향을 파악하기 위하여 원토양에 Montmorillonite와 Kaolinite을 각각 1.0%씩 첨가하고 paraquat, napropamide 및 2,4-D의 수용액 농도를 50, 100, 200, 300, 400, 500, 1000 mg/L까지 변화시키면서 흡착실험을 수행하였다. 이 실험은 온도 30℃, pH 6, 진탕시간은 평형흡착에 도달되는 시간을 기준으로 paraquat 1시간, napropamide 12시간, 2,4-D 48시간으로 하였다. 진탕을 종료한 후 상징액 중 평형농도 즉 흡착이 일어난 후 용액중의 흡착질의 평형농도(C_e)와 단위중량 당 토양에 흡착된 화합물의 양(X/M)과의 관계로부터 평형흡착식을 구하여 Fig. 4.3에 나타내었다.

Montmorillonite를 첨가한 공시토양에 대한 흡착등온선의 특성을 살펴보면 수용액의 농도가 증가함에 따라 흡착량도 증가하여 흡착등온선 상에 선형으로 나타났다. 직선의 정도를 나타내는 상관계수 R^2 은 paraquat 0.991, napropamide 0.999, 2,4-D 0.999로서 napropamide와 2,4-D는 흡착곡선 중 C형을 나타냈으며 paraquat는 L형을 나타냈다. 또한 경사도는 paraquat > napropamide > 2,4-D의 순으로 나타났다.

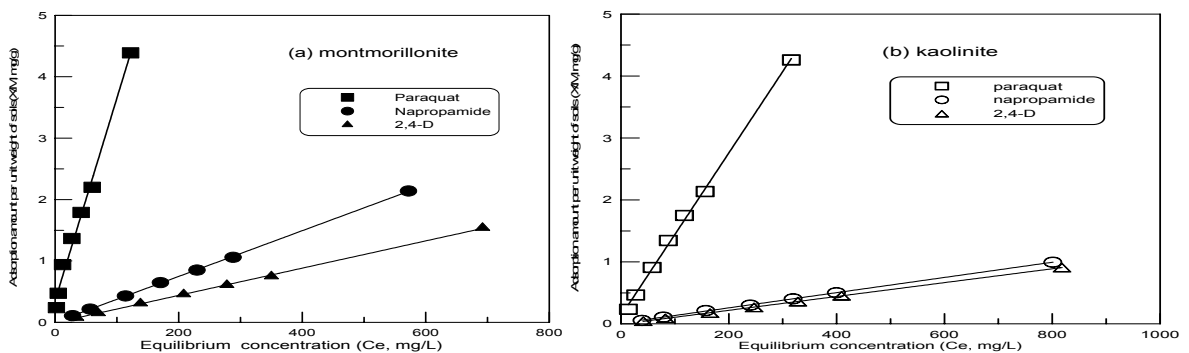


Fig. 4.1. Adsorption equilibrium with change of pesticide concentration

Paraquat의 경우 유기성 양이온 농약은 대부분 점토격자에 흡착되는데 그 교환위치가 montmorillonite의 경우 격자 내에서 발생된다. 그러나 kaolinite는 양이온 교환능력에 따라 흡착되는데 이것은 음전하된 kaolinite에 의해서 유기성 양이온의 선택적 이온교환 능력이 가능하기 때문이다.

Paraquat, napropamid 및 2,4-D 수용액 농도의 증가에 따른 흡착양상을 살펴보면 paraquat의 경우

는 약간의 L형 형태로 나타났는데 그 특징은 등온선의 초기단계에서 고체와 용질사이에 비교적 높은 친화력을 나타내는 s-triazine계 제초제의 montmorillonite 및 유기물의 흡착에서 나타나는 형태와 같은 기작이다. Paraquat의 흡착등온식을 Calderbank 등은 L형, Weber 등은 H형으로 나타내었는데, 유기물과 montmorillonite 등이 그들의 구성에 따라 다른 전하위치를 가지므로 차이를 나타내기 때문이다.

4.1.3 온도변화에 따른 흡착특성

온도는 토양 내 화합물의 흡착에 영향을 미치는 주요 인자로서 온도 변화에 따른 흡착특성을 파악하기 위하여 진탕 항온수조의 온도를 15℃, 30℃, 50℃로 변화시키면서 흡착실험을 수행하였다. 진탕 항온수조는 자체수조 내에서 온도조절 장치에 의하여 진탕기 내의 온도를 자동으로 조절하도록 되어 있다. 온도는 보통 제초제를 많이 사용하는 계절의 온도가 약 30℃이기 때문에 그 값을 기준으로 저온인 15℃와 고온인 50℃를 실험 온도로 설정하였다.

Montmorillonite를 첨가한 공시토양의 경우 paraquat의 흡착에 온도가 미치는 영향은 작지만 온도가 15℃에서 30℃로 증가함에 따라 약 5.0%정도 흡착량이 증가하였으나 30℃에서 50℃로 증가함에 따른 변화는 거의 없었다. 그러나 napropamide의 경우는 온도가 15℃에서 50℃로 상승함에 따라서 약 6.0% 흡착량이 감소하였으며, 2,4-D는 온도가 15℃에서 50℃로 상승함에 따라 약 25%정도 흡착량이 감소하는 경향을 나타냈다. Kaolinite를 첨가한 공시토양의 경우 paraquat는 온도가 증가함에 따른 흡착량의 변화는 거의 나타나지 않았으며, napropamide 및 2,4-D는 온도가 증가함에 따라 흡착량이 각각 18%, 28% 감소하는 경향을 나타냈다. 이것은 montmorillonite와 kaolinite에 대한 paraquat의 흡착과정이 흡열반응임을 나타내며 montmorillonite 대한 paraquat의 흡착능은 온도가 증가함에 따라 흡착의 정도가 다소 증가하는 것으로 보아 물리적 흡착과 함께 일종의 이온교환에 의한 화학적 흡착이 병행되는 것으로 판단되며 napropamide와 2,4-D의 경우처럼 일반적으로 물리적 흡착인 경우 온도가 증가하면 용질의 무질서도가 증가함으로 인하여 흡착능이 감소한다.

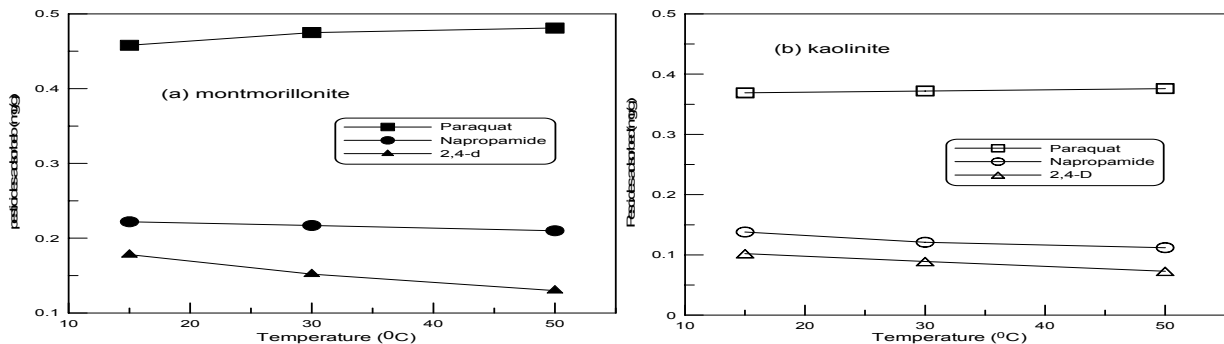


Fig. 4.2. Effect of temperature on pesticides adsorption by montmorillonite and kaolinite.

Uan-Boh Cheah 등은 2,4-D와 paraquat에 대하여 sandy loam과 muck soil을 대상으로 온도를 20℃에서 30℃로 변화시키면서 흡착실험을 한 결과 흡착량에는 큰 변화가 없다고 하였다. 그러나 J. B. Weber 등은 montmorillonite와 kaolinite의 온도 변화에 대한 paraquat의 흡착 실험에서 본 실험과 유사한 결과를 발표하였다.

4.1.4 pH변화에 따른 흡착특성

pH는 활성수소이온의 농도를 표시하는 것으로서 교질물질의 양과 종류를 알고 있을 때에는 토양내 총수소이온의 양을 추산할 수 있는 지표가 된다. 토양내에서는 pH에 따라 중금속의 용해도가 달라지며,

pH의 변화는 식물의 생육과 토양생물의 생육에 큰 영향을 미치게 된다.

Kaolinite를 첨가한 토양에서 pH 변화에 따른 paraquat의 흡착량 변화는 pH 4에서 6으로 변화함에 따라 미소하게 증가하는 경향을 나타냈고, napropamide의 경우는 montmorillonite에서와 동일하게 흡착량의 변화가 없었다. 제초제 2,4-D의 경우 pH의 증가에 따른 흡착량의 변화가 montmorillonite와 유사하게 pH 8에서 감소하는 경향을 나타내었다.

이것은 Fig. 4.3에 나타낸 바와 같이 montmorillonite의 음전하량이 pH 6 이하에서는 일정하나 pH 6이상에서 pH 의존성이고 음전하량이 매우 증가하여서 양이온성인 paraquat의 경우 흡착량이 약간 증가하는 경향을 나타냈고, 음이온성인 2,4-D는 흡착량이 약간 감소하는 경향을 나타냈다.

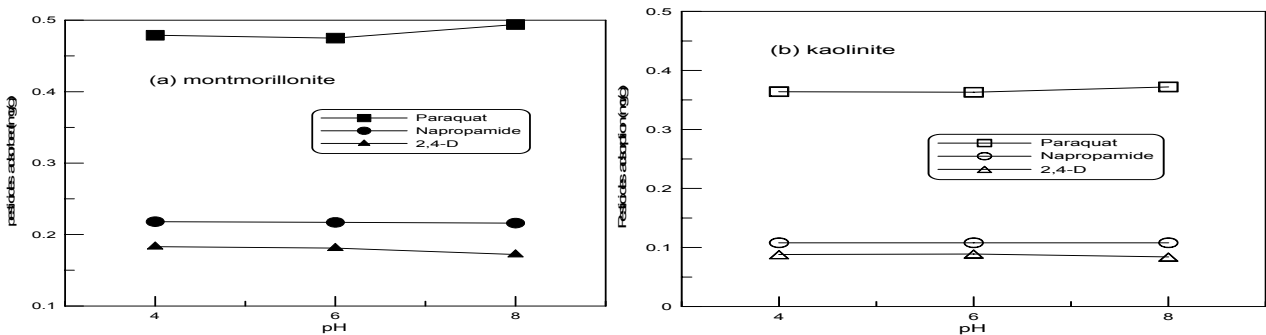


Fig. 4.3. Effects of pH on pesticides adsorption by montmorillonite and kaolinite

Kaolinite를 첨가한 공시토양의 경우도 pH 6이상에서 음전하량이 미소하게 증가하여 양이온성인 paraquat의 경우 흡착량이 약간 증가하였으며, 2,4-D의 경우는 오히려 감소되었다. Napropamide의 경우 pH 변화에 따른 흡착량의 변화가 거의 없었는데, 이는 napropamide가 비이온성 화합물이므로 토양 표면에 전하를 띠지 않는 부분과 이온성 결합으로 흡착되는 것이 아니라 토양 표면의 소수성 부분에 물리적으로 Van der Waals' 힘에 의한 것으로 판단되며 이러한 결과는 Sarina, Saltzman 등의 연구와 잘 일치하는 것을 알 수 있다.

4.1.5 점토함유량의 변화에 따른 흡착특성

Montmorillonite 및 kaolinite 함유량의 변화에 따른 paraquat, napropamide 및 2,4-D의 흡착특성을 파악하기 위하여 원토양에 montmorillonite 및 kaolinite를 0.1%, 0.5%, 1.0%씩 첨가한 공시토양에 대하여 흡착실험을 수행하였다.

Paraquat의 경우 montmorillonite 첨가량의 증가와 흡착량 간에는 정의 상관관계를 나타냈는데 이때의 기울기는 약 51.8%로 나타났다.

Kaolinite를 첨가한 토양에 대한 paraquat의 흡착은 kaolinite의 첨가량이 증가함에 따라 흡착이 미소하게 증가하였는데, 이것도 kaolinite의 특성상 낮은 표면적과 양이온 치환용량을 갖고, 전기적으로 중성이거나 매우 적은 음전하를 띠고 있기 때문에 양이온성인 paraquat과 이온결합에 기인한 결과이다.

2,4-D의 경우 montmorillonite나 kaolinite의 첨가량이 증가할수록 흡착은 오히려 감소하는 경향을 나타냈는데 montmorillonite보다는 kaolinite의 경우가 미소하였다. 2,4-D와 montmorillonite와의 결합의 주요 기작은 수소결합이라고 본다. 그래서 kaolinite보다는 montmorillonite의 흡착이 높게 나타났으나, montmorillonite 특성상 -OH기가 강하여 첨가량이 증가할수록 음이온성인 2,4-D의 흡착은 감소하게 된다. 또한 kaolinite 역시 미량의 전기적인 음성을 띠고 있어서 음이온성인 2,4-D와 만날 경우 오히려 이온성으로 반발하여 흡착력이 감소한다.

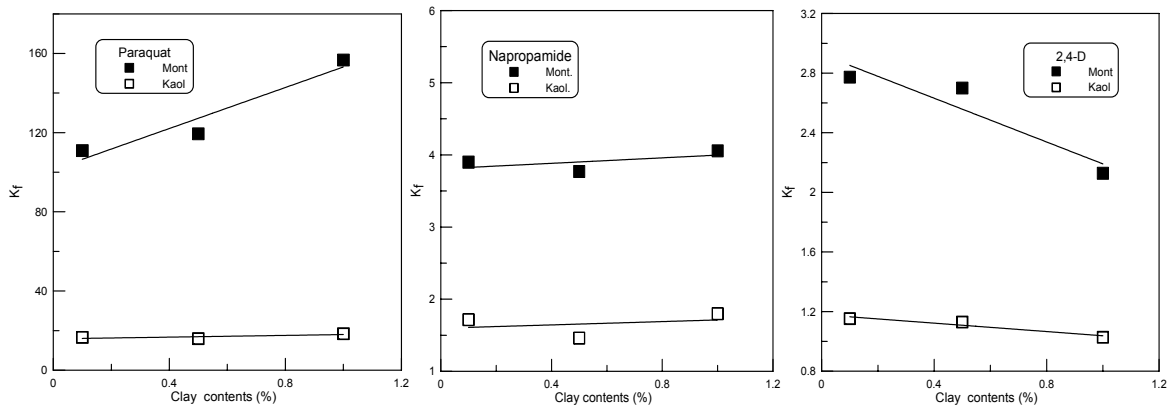


Fig. 4.4. Relationship between pesticides adsorption coefficient(Kf) and clay contents

5. 결 론

토양 내 화합물의 흡착거동 및 이동성을 예측하기 위하여, 토양에 점토 광물인 montmorillonite와 kaolinite를 첨가하여 잔류기간이 긴 양이온성 화합물 paraquat와 잔류기간이 비교적 짧은 음이온성 화합물 2,4-D, 그리고 비이온성 화합물 napropamide 등을 대상으로 회분식 실험 및 컬럼식 실험을 수행하였다. 실험에 사용된 토양은 원토양과 montmorillonite와 kaolinite를 각각 무게비로 1.0%, 0.5%, 0.1%씩 혼합한 공시토양을 대상으로 화합물의 농도, pH, 온도 등을 변화시키면서 토양에 대한 화합물의 흡착특성 및 이동성을 고찰하였다.

따라서 이러한 유해폐기물 산업폐수 그리고 농약 등으로 인한 토양오염 및 오염이 갈수록 심화되고 있어 토양의 지반의 오염을 방지하기 위한 대책을 수립하여 오염된 토양을 효과적으로 복구하기 위해 지반토양에서 유해오염물질들의 거동을 파악하는 것이 대단히 중요하다.

따라서 본 연구에서는 각종 유해성 유기물로 인한 이와 같은 토양 및 지반의 오염을 방지하기 위한 대책을 수립하여 오염된 토양을 효과적으로 복구하고 아울러 토양을 각종유해성 유기물의 제거용 흡착제로 개발하기 위한 기본자료를 마련하기 위해 일반적인 유해성 유기물을 시료로 사용하여 컬럼식 및 회분식을 실험을 수행하였다.

참고문헌

1. Shahamat U. Khan(1980), Pesticides in the soil environment, Elsevier Scientific Publishing Company. New York
2. Bailey, G. W., Joe L. White & T. Rothberg(1970), "Factors influencing the adsorption, desorption and movement of pesticides in soil", Residue Review, 32:29-92
3. Miller, R. W. & S. D. Faust(1972), "Sorption from aqueous solutions by organic clays", American Chemical Soc., Washington D.C.
4. Weber, J. B., & S. B. Weed(1968), "Adsorption and desorption of diquat, paraquat, andprometone by montmorillonite and kaolinite clay minerals", Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 32:485
5. Weber, J. B. & R. P. Upchurch(1965), "The influence of temperature and time on the adsorption of paraquat, diquat, 2,4-d and prometone by clays, an anion-exchange resin", Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 29:678
6. Khan, S. U.(1973), "Interaction of bipyridylum herbicides with organo-clay complex", J. Soil Sci., 24(2) : 244