

## 토양에 따른 atrazine의 흡·탈착 특성

이윤국<sup>1</sup> · 이주리<sup>2</sup> · 정선용<sup>2</sup> · 박정훈<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>광주광역시보건환경연구원, <sup>2</sup>전남대학교 환경공학과

## Sorption and Desorption Characteristics of Atrazine in Soils

Youn-Goog Lee<sup>1</sup> · Ju-Ry Lee<sup>2</sup> · Seon-Yong Chung<sup>2</sup> · Jeong-Hun Park<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Gwangju Metropolitan Institute of Health and Environment

<sup>2</sup>Dept. of Environmental Engineering, Chonnam National University

### ABSTRACT

Sorption and desorption processes play an important role in the transport and fate of organic contaminants in subsurface system. In this study, sorption and desorption characteristics of atrazine in 7 soils selected at the Gwangju area were investigated. Soil organic carbon contents ranged from 0.42 to 2.82%. Sorption and desorption experiments were performed in batch slurries. Sorption distribution coefficient ( $K_d$ ) of atrazine were ranged from 0.48 to 3.26 l/kg and  $K_d$  value increased with increasing organic carbon contents except of Kyongbang and Youngdong soils. Single desorption data were analyzed by the three-site desorption model including equilibrium, non-equilibrium and non-desorbable site. Non-desorbable site fractions of atrazine in all soils were enumerated and non-desorbable atrazine was observed in series-dilution desorption experiment. Sorption/desorption hysteresis was also observed in the series-dilution desorption experiment.

**Key Words** : Atrazine, Sorption, Desorption, Organic carbon content

### 요 약 문

오염물질이 토양에 흡착 또는 탈착하는 성질은 지하계에서 오염물질의 이동과 거동에 큰영향을 미친다. 아트라진을 대상으로 광주지역 7가지 토양을 이용하여 흡착 및 탈착특성을 조사하였다. 토양의 유기탄소함량 (organic carbon content)은 0.42~2.82%의 범위였으며, 아트라진의 토양분배계수 ( $K_d$ )는 0.48~3.26 l/kg의 범위였다. 경방 토양과 용동 토양을 제외한 나머지 토양들은 유기탄소함량이 증가함에 따라  $K_d$  값은 증가하였다. Three site desorption model을 이용하여 평형 탈착분율, 비평형 탈착분율, 비탈착 분율 그리고 탈착속도계수를 구하였다. 실험한 모든 토양에서 아트라진의 비탈착 분율이 산출되었고, 다단탈착 실험에서도 탈착되지 않는 아트라진이 토양에 존재하였다. 다단 탈착 실험에서 흡착 등온선과 탈착 등온선이 일치하지 않는 이력현상이 나타났다.

**주제어** : 아트라진, 흡착, 탈착, 유기탄소함량

### 1. 서 론

토양은 한번 오염되면 원래상태로 복구가 거의 불가능하며, 또한 복원을 위해서는 많은 시간과 비용을 필요로 한다. 토양오염은 그 자체에만 그치지 않고, 지하수 오염,

지표수 오염 등의 2차 오염으로 건강 및 생태계에 지속적인 영향을 미칠 수 있다. 농약, 중금속 및 다환방향족탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAH)와 같은 오염물질이 토양에 유입되면 그 오염범위와 오염농도를 파악하기 어렵고 오염물질의 이동성이 느려 장기간에 걸

\*Corresponding author : parkjeol@jnu.ac.kr

원고접수일 : 2007. 10. 1 게재승인일 : 2008. 2. 19

질의 및 토의 : 2008. 6. 30 까지

쳐 작물오염 및 수환경을 오염시켜 주된 관심이 되어왔다. 특히 농약생산기술의 발전은 농산물 수량확보 및 품질향상 등 크게 기여하였으나, 농약의 독성으로 인해 토양이나 하천, 지하수 등 수질환경의 오염원으로 작용하는 양면성을 지닌다.

대부분의 제초제는 토양에 직접 살포하게 되며 제초제의 활성은 토양과의 반응에 따라 크게 영향을 받는다. 토양에 유입된 농약은 동·식물체로 흡수 및 고정, 흡착, 휘산, 광분해, 용탈 그리고 생물학적 분해 등을 통해 소실되며 각종 환경인자들의 관여정도에 따라 그 잔류기간 및 잔류양상에 상당한 차이를 보인다(Capriel et al., 1985; Leenheer and Ahlrichs, 1971; Obien and Green, 1969; Skipper and Volk, 1972; van Genuchten et al., 1974). 영향인자들은 토양의 유기물과 수분함량, 농약의 분배계수와 반감기 그리고 점토함량, pH, 수용성, 미생물학적 분해 특성 등 이다(라덕관 등, 2000; McGlamery and Slife, 1966; Obien and Green, 1969; Skipper and Volk, 1972; Swanson and Dutt, 1973; Weber, 1970). 따라서 토양에 노출된 농약의 환경 중 경로는 토양의 물리화학적 특성에 따라 크게 달라질 수 있다.

흡착의 정도는 주로 흡착분배계수( $K_d$ ), 옥탄올-물 분배계수( $K_{ow}$ ), 용해도( $S_w$ ) 및 분자량( $M_w$ )과 상관관계가 있다. 즉,  $K_d$ 와  $K_{ow}$  그리고 분자량이 클수록 더욱 더 강한 흡착능을 나타내며, 이와 반대로 용해도( $S_w$ )가 클수록 토양 내 이동성은 증가하는 것으로 알려져 있다. 오염물질이 토양입자나 유기물에 흡착 또는 탈착하는 성질은 오염물질의 이동속도와 분포에 큰 영향을 미친다. 따라서 그 영향을 정확하게 파악하기 위해서는 오염물질이 토양과 지하수계에서 어떤 특성을 가지고 이동, 변환, 분포하는지를 이해하는 것이 필요하다. 이와 같이 오염물질의 흡착과 탈착양상은 여러 요인의 상호작용에 따라 다양하므로 이에 대한 일반적인 법칙을 적용한다는 것은 어렵다(Cary and Daniel, 1994; Kan et al., 1991).

토양의 물리·화학적 특성과 중금속, 농약, 휘발성 유기물질 등 오염물질의 물리·화학적 특성에 따른 흡착연구(나영과 이성백, 2001; 라덕관과 김영규, 2001; 정현정 등, 2004; Cary et al., 1998; Pusino and Gessa, 1992)는 많으나, 오염물질에 대한 흡착특성과 탈착특성을 동시에 수행한 연구는 상대적으로 적은 실정이다. 아트라진이나 시마진(simazine)과 같은 s-triazine 계열의 농약은 전 세계적으로 널리 활엽잡초와 일년생 잔디를 제거하는데 사용되는 제초제로, 반감기가 60~100일로서 수계와 토양에 지속적으로 잔류하는 것으로 알려져 있다. 또한 구조

**Table 1.** Physicochemical properties of atrazine

Chemical formula	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>5</sub>
molecular weight (g/mol)	215.7
melting point (°C)	171~174
water solubility at 25°C (mg/L)	33
log $K_{ow}$	2.70
Density at 20°C (g/mL)	1.187
Vapor pressure (Pa)	$3.85 \times 10^{-5}$
pKa	1.7
LD50 orally in mice (mg/kg)	1,750

적으로 안정하기 때문에 자연계에서 그 분해정도가 느리거나 거의 분해되지 않아 토양 및 수계에 오랜 시간 지속되어 축적된다. EPA에서는 아트라진(C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>ClN<sub>5</sub>, 2-chloro-4-ethylamino-6-isopropylamine-s-triazine)을 발암유발물질(possible human carcinogens, Group C)로 분류하고 있으며, s-triazine계 화합물중 다수가 내분비계 교란물질로 인식되고 있다(이명식 등, 1999; Radosevich et al., 1995). 아트라진의 물리화학적 특성은 Table 1에 나타내었다.

본 연구에서는 생태독성 및 내분비계 교란물질로 알려진 s-triazine계 제초제인 아트라진을 대상으로 광주광역시에서 채취한 물리·화학적 특성이 다른 토양에서 흡착 및 탈착양상을 연구하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험토양

실험에 이용된 토양은 광주광역시 관내 토양 중 토지용도별로 구분하여 공장용지 5지점(에니셀, 경방, 기아, 캐리어, 신동방)과 공원 1지점(용동공원) 및 과수원 1지점의 시료를 채취하여, 그늘에서 완전히 건조시킨 후 2 mm 체를 통과시켜 보관하여 사용하였다. 토양의 화학적 특성을 파악하기 위해 pH는 1:5법, 유기탄소(Organic Carbon, OC) 함량은 TOC analyzer(SSM-5000A, Shimadzu, Japan)를 이용하여 분석하였다. 토양의 입도분석은 피펫법을 이용하여 측정하였다.

### 2.2. 흡착실험

흡착실험방법(Park et al., 2003; Sharer et al., 2003)은 3.8 mL의 인산염완충액 (20 mM, pH 7.0)과 각각 토양 1 g을 취하여 무게를 잰 후 4.5 mL 마개가 있는 유리용기에 넣은 후 초기농도가 0~4.5 mg/L의 범위가 되도록 일정량의 <sup>14</sup>C로 표지된 아트라진(in methanol) 표준액을 주

**Table 2.** Physiochemical properties of soils

Soil	pH (1 : 5)	OC (%)	Sand %	Silt %	Clay %
Anycell	7.3	0.42	46.9	38.0	15.1
Kyongbang	6.3	0.66	64.3	24.5	11.3
Youngdong	5.9	0.68	24.1	38.7	37.2
Kia	5.9	0.96	69.9	21.6	8.5
Carrier	6.6	1.52	59.0	30.2	10.8
Shindongbang	6.1	1.74	75.5	17.1	7.4
Kwasuwon	5.2	2.82	50.5	33.3	16.2

입하였다. 유리용기의 빈공간은 1 mL 미만이었다. 유리용기는 테프론 뚜껑으로 막고 25 ± 2°C로 유지되는 항온 교반기에 넣어 9 rpm에서 24시간 동안 진탕하여 흡착평형에 이르게 하였다. 진탕 후 3000 rpm에서 10분 동안 원심분리 시키고, 상등액 1 mL를 취해 아트라진의 방사능 농도를 액체섬광기(Liquid Scintillation Counter)로 측정하고, 액체크로마토그래피 (HPLC)로 농도를 재확인하였다. 흡착된 아트라진의 양은 초기농도에서 평형 후의 액상 농도의 차이로 산출하였다. 회수율 측정을 위하여 토양에 흡착된 아트라진은 메탄올로 추출하여 계산하였다.

**2.3. 탈착실험**

토양 4곳(애니셀, 기아, 캐리어, 괴수원)에 대해 탈착실험을 수행하였다. 탈착실험방법(Park et al., 2003; Sharer et al., 2003)은 초기농도가 800 µg/L인 아트라진(<sup>14</sup>C로 표지)으로 평형화된 회분식 토양슬러리를 이용하였다. 2 일 동안 평형화 후, 각 유리용기는 토양과 상등액을 분리하기 위해 1200 g에서 5분간 원심분리를 하였다. 상등액을 취해 액상에서 아트라진의 최종농도를 액체섬광기(Liquid Scintillation Counter)로 측정하였으며, 흡착된 아트라진의 양은 초기 주입량과의 차이로 계산하였다. 상등액은 가능한 범위까지 제거하고 잔류한 물의 양은 무게로 결정하였다. 탈착과정은 오염되지 않은 인산염완충액(20 mM)을 주입하고 유리용기를 6 rpm에서 정해진 시간동안 혼합하고, 원심분리 후 상등액을 취해 분석하였다. 토양에 남아있는 양은 그 차이로 계산하였으며 마지막 시료의 경우 토양 추출에 의해 물질수지를 확인하였다.

비탈착되는 아트라진의 양을 파악하기 위한 다단탈착실험(Series dilution desorption experiment)은 4개 토양(기아, 캐리어, 산동방, 용동공원)에 대해 수행하였다. 각 토양에 대해 3개조의 토양혼합액을 단일탈착실험에서 설명한 방법으로 준비했다. 토양혼합액을 24시간 동안 평형화시킨 후 상등액 1 mL를 취하여 아트라진의 양을 측정하

였다. 그리고 상등액을 가능한 제거하고 오염되지 않은 새로운 인산염완충액을 제거된 양만큼 다시 주입하였다. 이 과정을 6회 반복하였다. 다단 탈착을 마친 후, 토양의 메탄올추출에 의해 물질수지를 확인하였다.

**2.4. 흡착모델**

본 연구에서는 선형흡착 등온선을 이용하여 흡착실험결과를 분석하였다. 선형 흡착등온선은 소수성유기오염물질에 대하여 평형에 도달하였을 때, 용액의 농도가 10<sup>-5</sup>M 또는 오염물질의 농도가 용해도의 1/2이하 정도일 경우 적합한 것으로 알려져 있다(Lyman et al., 1992). 화합물의 흡착량과 평형상태에서의 농도사이의 직선식이 성립되고 이때 직선식의 기울기가 그 화합물의 분배계수(distribution coefficient, *K<sub>d</sub>*)이다.

$$S = K_d C \tag{1}$$

여기서 *S*는 흡착제의 단위질량당 흡착질의 농도(mg/kg)이며, *C*는 흡착질의 액상농도 (mg/L)이다. 분배계수(*K<sub>d</sub>*) 값이 크다는 것은 토양의 단위질량당 화합물의 흡착량이 크다는 것을 의미한다.

**2.5. 탈착모델**

탈착 결과를 분석하기 위해 three-site desorption model(Park et al., 2003; Sharer et al., 2003)을 이용하였으며, 다음과 같은 가정을 하였다. 첫째 흡착제는 평형(equilibrium), 비평형(non-equilibrium), 비탈착 부분(non-desorption sites)으로 구성되어 있으며, 둘째로 흡착평형은 선형 등온식으로 설명되고, 셋째는 비평형 부분에서 탈착되는 속도(rates)는 비평형 부분과 액상사이의 농도구배에 비례한다는 것이다.

이러한 가정을 기초로 하여 평형 부분과 비탈착 부분에 흡착된 양은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$S_{eq} = f_{eq} K_d C : \text{평형 부분} \tag{2}$$

$$S_{nd} = f_{nd} K_d C \quad (3)$$

반면에, 비평형 부분의 탈착은 1차 탈착속도(first-order desorption rate)로 나타낼 수 있다.

$$\frac{dS_{neq}}{dt} = \alpha [f_{neq} K_d C - S_{neq}] \quad (4)$$

여기서  $C(\text{mg/l})$ 는 액상농도이고,  $t(\text{min})$ 는 탈착시간,  $\alpha$  ( $\text{min}^{-1}$ )는 일차 탈착속도 계수,  $f_{eq}$ 는 평형 부분의 분율,  $f_{neq}$ 는 비평형 부분의 분율,  $f_{nd}$ 는 비탈착 부분의 분율이며,  $S_{eq}$ ,  $S_{neq}$ ,  $S_{nd}(\text{mg/kg})$ 는 각각 평형, 비평형, 비탈착 부분에 흡착된 농도이며, 각 부분에 흡착된 농도의 합은 전체 흡착량이다( $S = S_{eq} + S_{neq} + S_{nd}$ ).  $K_d$ 는 선형등온 흡착실험으로부터,  $f_{nd}$ ,  $f_{eq}$ ,  $f_{neq}$ 와  $\alpha$ 는 탈착실험 결과를 비선형 회귀분석을 통해 구하였으며,  $f_{eq} + f_{neq} + f_{nd} = 1$ 이다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 아트라진의 흡착

실험토양의 pH는 5.2~7.3의 범위였으며, 토양내 유기탄소함량은 0.42~2.82%의 범위로 가장 낮은 유기탄소함량은 애니셀(공장용지)은 0.42%였으며, 가장 높은 유기탄소함량은 2.82 %인 과수원으로 약 6배 정도 큰 것으로 나타났다.

흡착실험의 회수율은 92(±2)%였으며 사용한 토양에서 아트라진의 흡착등온선은 대부분 선형이었고,  $R^2$  값은 애니셀( $R^2 = 0.81$ )을 제외하면 0.92~0.95의 범위였다. 토양에 따른 아트라진의 흡착분배계수( $K_d$ )와 토양의 유기탄소함량을 고려한 분배계수( $K_{oc}$ )를 Table 3에 나타내었다.  $K_d$  값은 0.48~3.26의 범위였으며, 용동공원의 경우 0.48로 가장 낮았으며, 과수원의 경우 3.26로 가장 높았다.

경방과 용봉공원을 제외한 나머지 토양들은 유기탄소함량이 증가함에 따라 토양분배계수( $K_d$ )가 증가하는 것으로 나타났다.  $K_d$  값은 평형상태에서 토양에 흡착된 아트라진 양과 수용액상의 아트라진 양의 비(ratio)이며, 이 값이 클수록 오염물질이 토양에 강하게 흡착되어 이동이 지연된다. 일반적으로 토양의 유기물함량이 증가할수록 소수성 오염물질의 흡착은 증가하며, 그 결과로서 미생물의 이용성은 감소하는 것으로 알려져 있다(남경필과 김재영, 2002; 정현정 등, 2004; Pusino and Gessa, 1992).

토양 유기물은 화학적 구성성분의 복잡성, 물리적 구조의 불규칙성으로 인해 매우 비균질적인 성상을 가지고 있다. 토양유기물질은 펠빅산, 휴믹산 및 휴민으로 구분하며

**Table 3.**  $K_d$  and  $K_{oc}$  of atrazine in 7 soils

Soil	$K_d$ (l/kg)	$K_{oc}$ (l/kg)
Anycell	0.80	190.48
Kyongbang	0.51	77.27
Youngdong	0.48	70.59
Kia	0.95	98.96
Carrier	1.83	120.39
Shindongbang	2.67	153.45
Kwasuwon	3.26	115.60

$K_d$ : Distribution coefficient

$K_{oc}$ : Organic carbon normalized distribution coefficient

polysaccharide, lignins, polypeptides 등을 포함한다. 최근 연구에 의하면 분자구조는 상당히 확장성이며 유연한 형태의 젤(gel)과 같은 형태를 지닌 고분자물질로 존재하므로 소수성 반발력으로 밀려나온 유기화합물들이 녹아들어 갈 수 있는 매체로 작용할 수 있다. 또한 토양유기물은 그 내부에 매우 미세한 구멍을 가지고 있기 때문에 유기화합물의 극성과는 상관없이 결합할 수 있는 특정한 자리를 제공한다고 한다(남경필과 김재영, 2002; Cary and Daniel, 1994; Cary et al., 1998; Leenheer and Ahlrichs, 1971; Xing et al., 1996). 따라서 소수성 유기화합물의 수착이 토양유기물에의 용해를 의미할 뿐 아니라, 토양유기물 내부의 구멍을 메우는 두 가지의 양상으로 진행된다는 것을 의미한다.

실험결과를 살펴보면 경방과 용동공원의 경우 유기탄소함량이 0.66과 0.68%로 애니셀에 비해 다소 높았으나  $K_d$  값은 상대적으로 적었다. 또한 애니셀과 기아의 경우 유기탄소함량이 2배 정도 차이를 보이나  $K_d$  값은 거의 비슷하였다. Piatt et al.,(1996)은 유기탄소함량이 0.1%보다 클 경우 유기물질이 토양이나 침전물과 HOCs의 흡착에 큰 영향을 미치며, 유기탄소함량이 낮은 토양에서는 토양의 물리·화학적 특성, 즉 토양입자 분포나 점토함량에 의해서도 영향을 받는다고 하였다(남경필과 김재영, 2002; Cary and Daniel, 1994; Pusino and Gessa, 1992). 유기물의 종류나 기원에 따라 오염물질에 대한 반응성이 달라질 수 있고, 유기물질의 질, 구성성분, 유기물의 구조에 따라서 오염물질의 흡착양상은 변한다고 하였다(Farrell and Reinhard, 1994; Kan et al., 1991).

같은 토양을 대상으로 나프탈렌의 흡·탈착특성에 대한 연구결과와 비교하면(이윤국 등, 2007) 나프탈렌의  $K_d$  값의 범위는 2.99~18.77이었다. 유기탄소함량이 2.82%로 가장 큰 값을 보인 과수원의 경우 나프탈렌의  $K_d$  값은 18.77이었으며, 아트라진의  $K_d$  값은 3.26으로 거의 6배

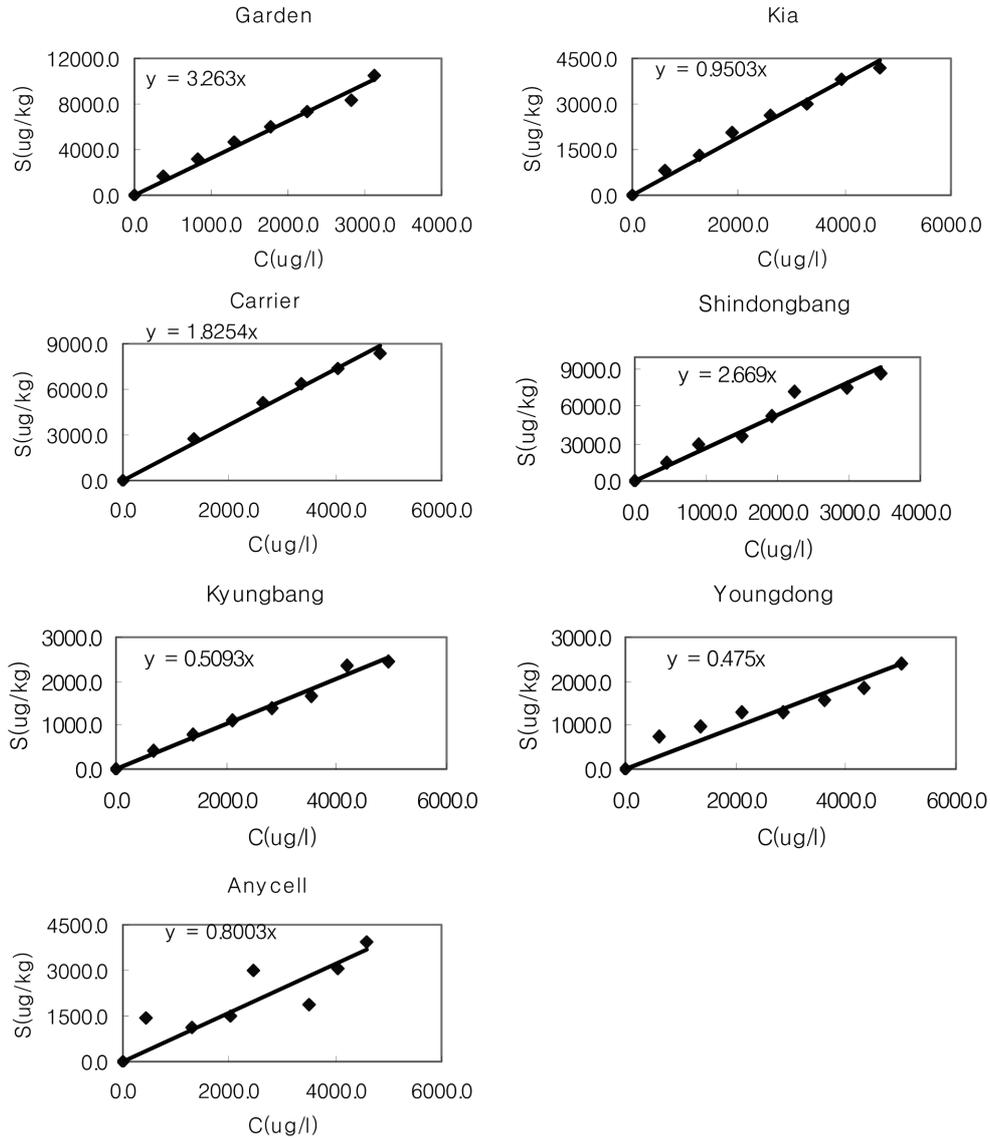


Fig. 1. Sorption isotherms of atrazine on 7 soils.

Table 4. Each site fraction and desorption rate coefficients

	Youngdong	Kia	Carrier	Shindongbang
$f_{eq}$	0.691	0.540	0.292	0.057
$f_{neq}$	0.039	0.310	0.419	0.447
$f_{nd}$	0.270	0.150	0.289	0.496
$a$ ( $hr^{-1}$ )	0.086	0.560	0.737	0.854
$R^2$	0.353	0.809	0.882	0.985

정도 차이를 보였다. 이는 대상 오염물질의 물리화학적 특성이, 특히  $K_{ow}$  (나프탈렌 3.36 대 아트라진 2.70)와  $S_w$  (나프탈렌 13 mL/L 대 아트라진 33 mL/L)에서도 차이가 나는 것을 알 수가 있다.

Kulikova and Perminova (2002)의 연구결과에 따르면 아트라진의 흡착실험에서 유기물함량이 5% 이상인 경우에는 토양 점토함량에 따른 흡착정도의 차이가 크지 않았으며, 5% 이하인 경우 점토함량이 흡착에 더 큰 영향을 미친다고 하였다. 점토에 대한 제초제의 흡착량은 점토의 pH에 따라 차이가 있으며, 이는 토양유기물의 펠빅산, 휴믹산 등은 pH에 따라 용해도가 달라지기 때문에 차지하는 비율의 정도에 따라서 흡착량은 달라진다. 또한 나프탈렌과 아트라진이 토양내 유기물질과 결합하는 흡착메커니즘이 다소 차이가 있는 것으로 생각할 수 있다. Chiou et al.,(1998b)에 의하면 비슷한  $K_{ow}$ 를 갖는 PAH와 상대적으로 극성이 덜한 염화 탄화수소의 경우 PAH가 더 큰

$K_{oc}$  값을 보인다고 하였다 또한 Kishon river의 침전물에서 triazine과 phenylurea의 흡착 및 탈착 거동에 대한 Chefetz et al.,(2004)의 연구에 따르면 triazine은 수소 결합, 전하 전달과 같은 특이적으로 그리고 소수성 작용과 같은 비특이적으로 토양유기물질과 반응하며, 토양과 농약의 높은 흡착친화성은 더 강한 수소결합에 의해 나타난다고 하였다. 또한 아트라진은 높은 농도의 방향족 구조를 포함한 토양에 더 흡착될 가능성 있으며, 이러한 가설은 휴민물질과 아트라진의 상호작용에 의한 소수성 결합이 주요한 인자이며, 이런 비특이적인 흡착은 카르복실기와 페놀기와 같은 기능기가 triazine과 같은 제초제의 흡착에 미치는 영향이 클 수 있다고 하였다(Kulikova and Perminova, 2002). 이처럼 흡착메커니즘은 토양과 오염물질에 대한 특이성(specific)을 가지는 것으로 보이며, 따라서 어떤 오염된 지역의 복원방법 및 기술적용 여부에 대한 판단은 각 시안마다 독립적으로 이루어지는 것이 합리적이라 생각된다.

흡착은 화학물질의 이동성을 결정하는 중요한 인자이며, 토양과 수용액상의 분포, 토양표면으로부터 휘발, 생물이용가능성에 영향을 미친다. 비극성오염물질의 흡착은 토양수분의 극성과 토양의 유기상사이의 분배과정으로 생각할 수 있다. 따라서 토양내 유기물 함량은 소수성오염물질의 흡착관련 중요인자로 작용한다.

$K_{oc}$  값은 오염물질의 수용해도( $S_w$ ), 옥탄올-물 분배계수( $K_{oc}$ ), 생물농축계수(BCF) 등과 같은 몇 가지 특성과 관련이 있다( $\log K_{oc} = a \log(S_w, K_{ow}, \text{ or } BCF) + b$ , 여기서 a, b는 상수)(Cary et al., 1998; Kan et al., 1991).  $K_{oc}$  값은 토양의 유기탄소 단위무게 당 흡착된 화합물의 양이며,  $K_d$  값과의 관계는 식 (5)와 같다.

$$K_{oc} = \frac{K_d}{OC\%} \times 100 \quad (5)$$

유기탄소함량으로 표준화된  $K_{oc}$  값의 범위는 70.6~190.5이었다.  $K_{oc}$  값은 용동공원의 경우 70.6로 가장 낮았으며, 애니셀의 경우 190.5로 가장 높았다. 유기탄소함량이 가장 적은 애니셀의 경우 가장 많은 유기탄소함량과 가장 큰  $K_d$  값을 나타낸 과수원과 비교하면 거의 2배 정도 큰  $K_{oc}$  값을 보여준다. 즉, 각 토양에 따른  $K_{oc}$  값은 각각 달리 나타났으며, 이러한 결과는 Pusino and Gessa (1992)의 연구에서도 유사하게 나타났다.  $K_{oc}$  값은 온도, 토양과 물의 pH, 토양입자 크기분포와 표면적, 용존물질 농도, 비평형 흡착 혹은 평형상태 도달의 실패, 휘발·분해 및 용기내 흡착에 의한 손실, 접촉시간 등에 따라 달

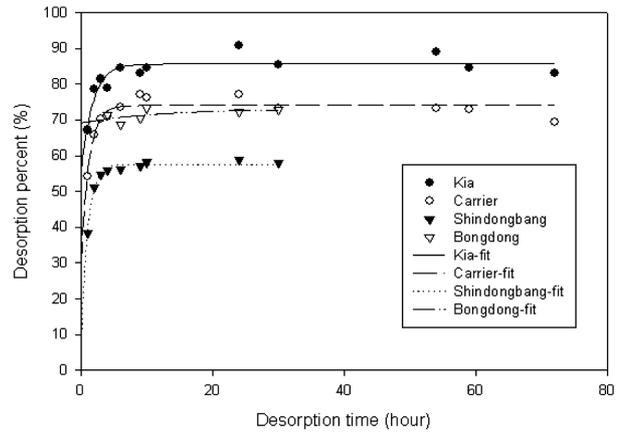


Fig. 2. Atrazine desorption data and regression lines from a three-site desorption model for 4 soils.

라진다. McCall 등에 의하면  $K_{oc}$  값은 토양 중 오염물질의 이동성을 예측하는데 이용될 수 있으며,  $K_{oc}$  값이 5,000 이상이면 토양내 오염물질이 거의 이동하지 않으며 2,000~5,000 범위는 이동성이 낮다고 하였다(정현정 등, 2004, 재인용).  $K_{oc}$  값이 1,000내외인 나프탈렌의 이동성(이윤국 등, 2007)과 비교하면,  $K_{oc}$  값이 100~200 정도인 아트라진의 경우 이동성이 큰 것을 알 수 있다.

### 3.2. 아트라진의 탈착

흡착과 마찬가지로 탈착은 토양의 유기물, 점토함량, 양이온치환용량 등과 같은 요소에 영향을 받는다(Huang et al., 1998; Kan et al., 1991) 일반적으로 탈착은 토양에서 일정한 양상을 보이기보다는 흡착된 농약의 농도나 토양성분들과의 흡착메커니즘에 의해 큰 영향을 받는데 이는 각 토양이 다른 형태와 강도의 흡수메커니즘을 지니므로 토양에 보유되는 정도가 다르기 때문이다. 소수성 유기오염물질의 흡착과정이 일반적으로 분배(partitioning) 메커니즘으로 여겨지는데 흡착등온식과 탈착등온식사이의 상당한 차이를 볼 수 있다. 전형적으로 탈착과정은 흡착과정에 비해 상대적으로 강하게 지연되거나 방해 받는다.

흡·탈착이 가역적이라 가정을 하고 탈착되는 양을 Fig 2에 나타내었다. 탈착실험 결과를 Three site desorption model을 이용하여 분석하고, 탈착속도 계수와 평형, 비평형, 비탈착 부분의 분율을 계산하였다. 겉보기 탈착평형은 사용한 모든 흡착제에서 1일 안에 이루어졌다.

아트라진의 탈착 양상을 보면, 탈착은 3가지 형태인 평형, 비평형, 비탈착 부분으로 나타난다는 것을 분명하게 보여준다. 평형 부분은 탈착실험 초기에 액상의 농도가 증가하는 것으로부터 알 수 있으며, 유기탄소함량이 0.68%

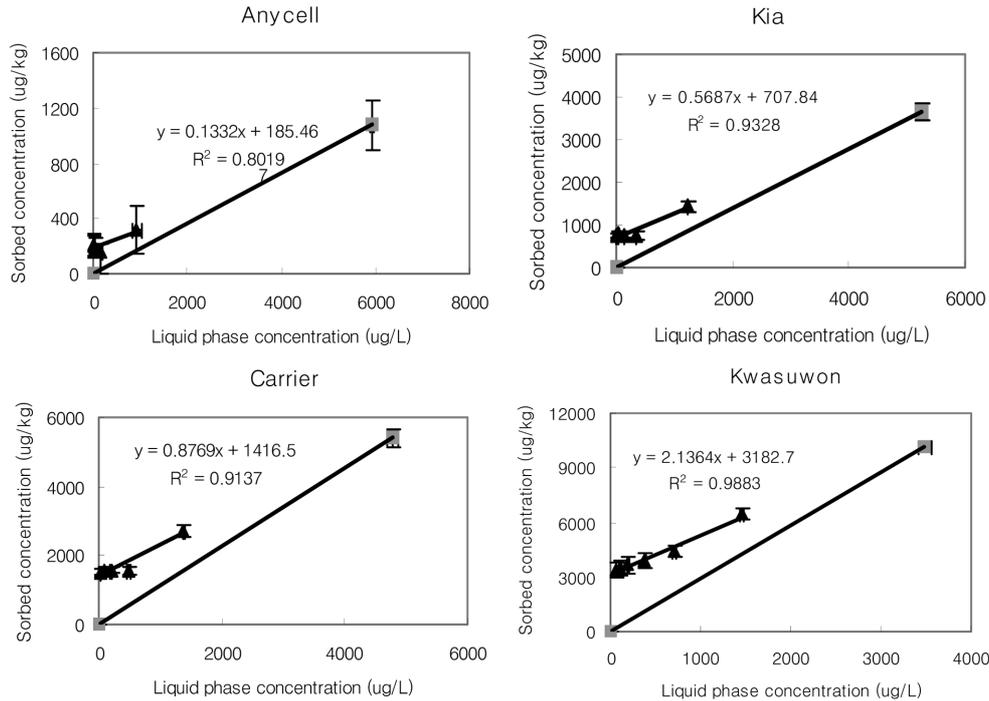


Fig. 3. Series dilution desorption on atrazine in 4 soils.

로 가장 낮은 용동공원에서 0.69로 가장 높았다. 비평형 부분(rate-limited release)은 0.039~0.447의 범위로, 초기 농도 증가 후 액상의 농도가 시간에 따라 증가함으로 알 수 있다. Park et al.,(2003)의 연구에 의하면 유기물함량이 증가함에 따라 평형 부분이 증가한다고 하였으나, 본 연구 결과에서는 유기물함량과 평형 부분은 정반대의 결과를 보였다. 즉 유기물함량이 증가함에 따라 평형 부분이 감소함을 보였다. 비탈착 부분의 분율은 예측된 평형 상태농도에 도달하지 못한 것으로 알 수 있으며, 용동공원을 제외하고 토양내 유기탄소함량이 클수록 증가함을 알 수 있다. 비평형 부분의 탈착속도계수(a)는 유기탄소함량이 증가할수록 커지며, 범위는 0.086~0.854였다.

다단 탈착실험에 의해 증명된 비탈착 분율의 존재는 6회 연속추출에 의해서도 흡착된 아트라진은 제거되지 않았으며, 아트라진이 실제로 흡착되었는가에 대한 확인은 메탄올 추출과 흡착 및 탈착 물질수지에 의해 확인하였다. 물에 존재하는 유기오염물질이 토양입자로 빠르게 흡착한 후 천천히 토양입자의 내부로 이동하여 탈착저항성을 가지게 된다. 이는 복잡한 구조의 유기물 속으로 확산과정을 통해서 또는 토양입자내의 미세공극을 따라 이동을 통해서 외부와 물리적으로 차단되어 토양내부에 존재하여 시간이 지나면서 탈착저항성을 나타내거나 비탈착되는 것으로 생각할 수 있다.

다단탈착실험의 결과를 Fig. 3에 나타내었으며, 탈착 이력(hysteresis)이 나타났다(Ball and Robert, 1991; Cary and Daniel, 1994; Kan et al., 1991; Schwarzenbach, 1992). 수용액상 아트라진의 농도가 매우 낮음에도 불구하고 6회에 걸친 다단 탈착과정에도 탈착되지 않는 아트라진의 양이 상당히 높음을 알 수 있다. 휘발과 분해, 탈착과정에서 용액의 성분변화, 흡착과 탈착과정에서의 비평형상태 등이 아트라진의 흡·탈착 이력의 원인일 가능성이 있다(Koskinene et al., 1979).

본 실험인 경우 흡착평형 후 대조군 실험에서 휘발이 없었고, 아트라진의 분해도 일어나지 않았고, 흡착과 탈착 실험에서 용액성분도 같게 하였음에도 불구하고 사용한 모든 토양에서 비탈착 부분이 관찰되었다. 비탈착 부분의 형성은 주로 오염물질과 토양유기물과의 공유결합에 의해서 형성된다. 비용출성 잔류물질은 모화합물질이 토양내에서 이온화되거나 생물학적 또는 무생물학적으로 분해되는 과정중의 중간 대사산물이 토양유기물의 작용기 또는 미네랄 표면과 반응하여 형성되며, 토양내에서 유기오염물질이 점차 그 생물학적 및 화학적 이용성이 감소하게 되는 노화현상(aging)은 유기오염물질이 토양표면에 흡착된 후 접촉시간의 증가에 따라 토양입자 또는 유기물의 내부로 서서히 이동하여 탈착저항성을 갖게 되는 것을 말한다(남경필과 김재영, 2002; Cary et al., 1998; Huang

et al., 1998; Koskinene et al., 1979). 이런 현상은 미세탈 표면에 흡착, 유연하고 부드러운 토양유기물속으로 흡착, 뻣뻣하고 단단한 토양유기물속으로 흡착, 토양내 미소공극(micro-porous)내로 확산, 격리 등이 원인일 수 있다(Ball and Robert, 1991; Cary and Daniel, 1994; Farrell and Reinhard, 1994; Kan et al., 1991; Schwarzenbach, 1992).

비탈착 부분에 흡착된 오염물의 농도는 탈착등온선의 절편으로 나타낼 수 있는데, Fig. 3에서 탈착등온선의 절편이 에니셀, 기아, 캐리어 및 과수원에서 185, 707, 1,416 및 3,182  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 각각 나타났다. 즉, 네 가지 토양 모두에서 비탈착 부분이 관찰되었다. Khan (1991)은 토양유기물의 hydroxyl(-OH)와 carboxyl(-COOH) group 사이의 화학결합, 표면흡착, 토양입자내 미세공극에 의한 차단 등이 비탈착 농약류 형성의 주원인이라 하였다. 동일 토양에 대한 나프탈렌의 비탈착 부분은 1,600~4,752  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 와 비교하면(이윤국 등, 2007) 비탈착되는 양이 더 적은 것을 알 수 있다. 이는 탈착 역시 흡착 실험 결과에서 예견할 수 있는 것과 같이 아트라진의 옥탄올-물 분배계수( $K_{oc}$ )가 나프탈렌 보다 낮고, 수용해도( $S_w$ )는 크므로 탈착되는 양은 상대적으로 많고 비탈착되는 양은 상대적으로 적은 경향을 보였다.

Weber et al.,(1992)이 제안한 오염물질 흡착의 비선형과 비이상적인 거동을 설명하기 위해 각각 반응성의 무기물과 토양유기물 영역을 설명한 Distributed Reactivity Model에 의하면 유기물은 훨씬 더 비선형을 나타내는 압축되어 질서정연한 영역인 토양유기물과 선형분배모델로 설명되는 느슨하고 무정형 영역인 토양유기물로 구분하였다. 이처럼 느리고 비가역, 비선형 형태의 흡착특성을 보이는 압축되어 질서정연한 토양유기물 영역에서의 탈착이 탈착저항성이나 비가역적인 탈착특성을 보이는 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

토양에 노출된 농약의 환경중 경로는 그 농약의 흡·탈착 특성, 분해정도, 흡착잔류물의 형성, 농약의 이동성 등에 의해 달라진다. 흡착 및 탈착양상 파악은 오염물질의 이동성 평가 및 예측 그리고 환경에 미치는 잠재적인 영향의 평가와 토양복원에 기초 자료를 제공한다. 널리 사용되는 제초제이며, 수계와 토양에 잔류성이 있고 내분비계 교란물질로 알려진 s-triazine 계열의 농약인 atrazine을 대상으로 토지용도별로 구분하여 물리화학적 특성이 다른

광주지역 토양을 이용하여 흡착 및 탈착특성을 조사하였다. 실험에 이용한 토양 유기탄소함량의 범위는 0.42~2.82%였으며, 아트라진의 토양분배계수( $K_d$ )는 0.48~3.26 l/kg의 범위였다. 경방 토양과 용동 토양을 제외한 나머지 토양들은 유기탄소함량이 증가함에 따라  $K_d$  값은 증가하였다.  $K_{oc}$  값의 범위는 100~200로, 동일한 토양에 대한 나프탈렌의  $K_{oc}$  값(600~1,500)과 비교하면 아트라진은 토양내 이동성이 상당히 큰 것으로 판단된다. 실험 결과로부터 three site desorption model을 이용하여 평형, 비평형, 비탈착 부분의 분율 그리고 탈착속도계수를 구하였다. 비탈착 부분의 존재는 6회에 걸친 다단 탈착과정을 통해서도 확인되었다. 다단탈착 실험에서 흡착 등온선과 탈착 등온선이 일치하지 않는 이력 현상이 나타났다.

#### 사 사

본 연구는 산업자원부와 한국산업기술재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과임.

#### 참 고 문 헌

- 나영, 이성백, 2001, 갯벌의 물리적 특성과 중금속 흡착에 관한 연구, 한국토양환경학회지, 5(3), 25-33.
- 남경필, 김재영, 2002, 생물학적 이용성과 Aging이 오염토양의 정화수준 결정에 미치는 영향, 대한환경공학회지, 24(11), 1975-2000.
- 라덕관, 김영규, 2001, 토양중 Pendimethalin의 흡착 및 이동특성, 한국토양환경학회지, 5(3), 17-23.
- 라덕관, 박상숙, 정재성, 김영규, 오태선, 2000, 토양내 제초제의 흡착·탈착 특성, 대한환경공학회지, 22(6), 1045-1053.
- 이명석, 조윤석, 오계현, 1999, TNT-분해세균인 *Stenotrophomonas maltophilia*에 의한 s-Triazine계 제초제인 Atrazine의 미생물학적 분해, 순천향자연과학연구논문집, 5(2), 295-300.
- 이윤국, 김해영, 김만, 박정훈, 2007, 토양에 따른 나프탈렌의 흡·탈착 특성, 한국폐기물학회지, 24(3), 251-258.
- 정현정, 도원홍, 이민희, 옥곤, 2004, 토양특성에 따른 benzene, TCE, 1,2-dichlorobenzene, lindane의 흡착특성 연구, 지질학회지, 40(2), 241-254.
- Ball, W.P. and Roberts, P.V., 1991, Long-term Sorption of Halogenated Organic Chemicals by Aquifer Material. 2. Intraparticle Diffusion, *Environ. Sci. Technol.*, 25(7), 1237-1249.
- Capriel, P., A. Haisch. and S. U. Khan., 1985, Distribution and nature of after the herbicide application, *J. Agric. Food Chem.*, 33, 567-569.

- Cary, T.C. and Daniel, E.K., 1994, Effects of Polar and Nonpolar Groups on the Solubility of Organic Compounds in Soil Organic Matter, *Environ. Sci. Technol.*, **28**(6), 1139-1144.
- Cary, T.C., Susan, E.M., and Daniel, E.K., 1998, Partition Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Soils and Sediments, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 264-269.
- Chefetz, B., Bilkis, Y.I., Polubexova, T., 2004, Sorption-desorption behavior of triazine and phenylurea herbicides in Kishon river sediments, *Water Res.*, **38**, 4383-4394.
- Chiou, C.T., McGroddy, S.E., and Kile, D.E., 1998b, Partition characteristics of polycyclic hydrocarbons on soils and sediments, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 264-269
- Farrell, J. and Reinhard, M., 1994, Desorption of Halogenated Organics from Model solids, sediments and soil under unsaturated conditions, 1. isotherms, *Environ. Sci. Technol.*, **28**(1), 53-62.
- Huang, W., Yu, H., and Weber, W. J., Jr., 1998, Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments. 1. A comparative analysis of experimental protocols, *Journal of Contaminant Hydrology*, **31**, 129-148.
- Kan, A.T., Fu, G., and Tomson, M.B., 1991, Adsorption/desorption hysteresis in organic pollutants and soil/sediment interaction, *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 859-867.
- Khan, S.U., 1991, Bound(nonextractable) Pesticide degradation products in soil. in Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 459. Am. Chem. Soc. Washington, DC.
- Koskinene, W.C., O'Connor, G.A., and Cheng, H.H., 1979, Characterization of hysteresis in the desorption of 2,4,5-T from soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **43**, 871-874.
- Kulikova, N.A. and Perminova, I.V., 2002, Binding of atrazine to humic substances from soil, peat, and coal related to their structure, *Environ. Sci. Technol.*, **36**(17), 3720-3724.
- Leenheer, J.A. and Ahlrichs, J.L., 1971, A kinetic and equilibrium study of the adsorption of carbaryl and parathion upon soil organic matter surfaces, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **35**, 700-705.
- Lyman, W.J., Reidy, P.J., and Levy, B., 1992, Mobility and Degradation of organic contaminants in subsurface environments, C.K. Smoley, Inc., Chelsea.
- McGlamery, M.D. and Slife, F.W., 1966, The adsorption and desorption of atrazine as affected by pH, temperature, and concentration. *Weeds*, **14**, 237-239.
- Obien, S.R. and Green, R.E., 1969. Degradation of atrazine in four Hawaiian soils, *Weed Sci*, **17**, 509-514.
- Park, J.H., Feng, Y., Ji, P., and Thomas, C.V., 2003, Assessment of Bioavailability of Soil-Sorbed Atrazine, *Applied and Environmental Microbiology*, **69**(6), 3288-3298.
- Piatt, J.J., Backhus, D.A., Capel, P.D., and Eisenreich, S.J., 1996, Temperature-dependent sorption of naphthalene, phenanthrene, and pyrene to low organic carbon aquifer sediments, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 751-760.
- Pusino, A.W.L. and Gessa, C., 1992, Influence of organic matter and its clay complexes on metolachlor adsorption on soil, *Pestic. Sci*, **36**, 283-286.
- Radosevich, M., Traina, S.J., Hao, Y.L., and Tuovinen, O.H., 1995, Degradation and mineralization of atrazine by a soil bacterial isolate, *Appl. Environ. Microbiol.* **61**, 297-302.
- Schwarzenbach, R.P., 1992, In Environmental Organic Chemistry, John Wiley & Sons, Inc, NY.
- Sharer, M., Park, J.H., Voice, T.C., and Boyd, S.A., 2003, Aging effect on the sorption - desorption characteristics of Anthropogenic Organic Compounds in Soil, *J. Environ. Qual.*, **32**, 1385-1392.
- Skipper, H.D. and Volk, V.V., 1972. Biological and chemical degradation of atrazine in three Oregon soils, *Weed Sci*, **20**, 344-347.
- Swanson, R.A., and Dutt, G.R., 1973, Chemistry and physical processes that affect atrazine movement and distribution in soil system, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **37**, 872-876.
- van Genuchten, M. Th., J.M. Davidson, and P.J. Wierenga., 1974, An evaluation of kinetic and equilibrium equations for the prediction of pesticide movement through soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **38**, 29-34.
- Weber, J.B., 1970, Mechanism of adsorption of s-triazines by clay colloids and factors affecting plant availability, *Residue Rev*, **32**, 93-130.
- Weber, W. J. Jr., McGinley, P.M., and Katz, L.E., 1992, A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 1. Conceptual basis and equilibrium assessments, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1955-1962.
- Xing, B., Pignatello, J., Gigliotti, B., 1996, Competitive sorption between atrazine and other organic compounds in soils and model sorbents, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 2432-2440.