

이학석사 학위논문

토양 특성에 따른  
유기 오염물의 흡착 특성 규명

이 논문을 출함

2004년 2월

부경대학교 대학원

응용지질학과

정 현 정

# 정현정의 이학석사 학위논문을 인준함

2003년 12월

주 심 이학박사 박 맹 언 (인)

위 원 이학박사 정 상 용



위 원 이학박사 이 민 희



# 목 차

|                                 |    |
|---------------------------------|----|
| List of Figures .....           | ii |
| List of Tables .....            | iv |
| Abstract .....                  | 1  |
| I. 서 론 .....                    | 3  |
| II. 토양 오염                       |    |
| 1. 토양 오염 정의 및 심각성 .....         | 5  |
| 2. 농약 사용의 문제점 .....             | 6  |
| 3. 흡착에 의한 토양 중 유기오염물 거동특성 ..... | 8  |
| 4. 흡착 등온선 .....                 | 10 |
| III. 실험방법                       |    |
| 1. 실험 물질 .....                  | 11 |
| 1 1. 실제 토양시료의 물리화학적 특성 .....    | 14 |
| 1 2. 유기 화합물의 물리화학적 특성 .....     | 21 |
| 2. 실험방법 .....                   | 23 |
| 3. 흡착 농도 분석 방법 .....            | 26 |
| IV. 실험 결과                       |    |
| 1. 인공 토양시료 흡착 배치실험 .....        | 29 |
| 2. 실제 토양시료 흡착 배치실험 .....        | 38 |
| V. 결 론 .....                    | 48 |
| 참고문헌 .....                      | 51 |
| 요 약 .....                       | 55 |
| 감사의 글 .....                     | 57 |

## List of Figures

|                                                                                                                                                                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Fig. 1. Comparison of used amount pesticide and farm land area in<br>1960-1980. ....                                                                                                                            | 7  |
| Fig. 2. Schematicis of dissolved and sorbed molecules in soil.<br>.....                                                                                                                                         | 9  |
| Fig. 3. Sorption isotherm type. ....                                                                                                                                                                            | 10 |
| Fig. 4. Sampling sites for soils. ....                                                                                                                                                                          | 12 |
| Fig. 5. Various facility to examine for soil properties<br>(A) Pipeting facility. (B) Loss on ignition facility.<br>(C) Surface area facility. (D) pH meter.<br>.....                                           | 20 |
| Fig. 6. Molecular Structure of organic compounds. ....                                                                                                                                                          | 22 |
| Fig. 7. Experiment for sorption batch test using Ca montmorillonite<br>and Ottawa sand.<br>(A) Shaking of sorption vials.<br>(B) Centrifuge for separation.<br>(C) Sample preparation for GC analysis.<br>..... | 24 |
| Fig. 8. Gas chromatography and Purge & Trap. ....                                                                                                                                                               | 28 |
| Fig. 9. Result of equilibrium time for Lindane sorption mechanism in<br>60% Ca montmorillonite and 40% Ottawa sand. ....                                                                                        | 31 |
| Fig. 10. Sorption result of 200ppb Lindane with the increase of<br>Ca montmorillonite content. ....                                                                                                             | 33 |
| Fig. 11. Sorption results of 100ppb TCE with the increase of                                                                                                                                                    |    |

|                                                                                                                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Ca montmorillonite and Na montmorillonite content.                                                                                                           | 33 |
| Fig. 12. Sorption result of 200ppb Lindane with the increase of organic matter content.                                                                      | 35 |
| Fig. 13. Sorption results of 100ppb Naphthalene and TCE with the increase of organic matter content.                                                         | 35 |
| Fig. 14. Comparison of linear and Freundlich isotherm Fitting for<br>(A) Lindane sorption<br>(B) TCE sorption on 20% Ca-montmorillonite and 80% Ottawa sand. | 37 |
| Fig. 15. Freundlich isotherm for (A) Lindane and (B) 1,2 DCB in soils.                                                                                       | 40 |
| Fig. 16. The relationship between soil properties and $K_d$ of Lindane.                                                                                      | 44 |
| Fig. 17. The relationship between soil properties and $K_d$ of 1,2-DCB.                                                                                      | 44 |
| Fig. 18. Comparison Freundlich isotherm for Lindane and Benzene in soil 1 and 4.                                                                             | 45 |
| Fig. 19. Comparison of Freundlich isotherm for<br>(A) Benzene, 1,2-DCB and Lindane sorption in soil 1, 4<br>(B) TCE and Lindane sorption on soil 6, 7.       | 47 |

## List of Tables

|                                                                                                                    |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Table 1. The kinds of sorbents and sorbates .....                                                                  | 12 |
| Table 2. Properties of artificial soils used as sorbents .....                                                     | 12 |
| Table 3. Location of sampling site in this study .....                                                             | 13 |
| Table 4. Particle-size distribution of soils .....                                                                 | 15 |
| Table 5. Properties of real soils used as sorbents .....                                                           | 18 |
| Table 6. Minerals in the $< 2 \mu\text{m}$ Fractions of soils by X-ray<br>.....                                    | 19 |
| Table 7. Properties of organic compounds used as sorbates<br>.....                                                 | 21 |
| Table 8. Method of analysis for organic compounds .....                                                            | 27 |
| Table 9. Sorption partition coefficient depending on sorbents and<br>sorbates .....                                | 30 |
| Table 10. Comparison Linear sorption coefficient and Freundlich<br>sorption coefficient for Lindane in soils ..... | 41 |
| Table 11. Comparison Linear sorption coefficient and Freundlich<br>sorption coefficient for 1,2 DCB in soils ..... | 42 |

# Investigation of sorption properties for organic pollutants depending on soil characteristics

Jung Hyun Jung

Department of Applied Geology, Graduate school

Pukyong National University

## ABSTRACT

Organic pollutants which are caused from industrial development have been the serious contamination sources of soil, including groundwater and air. The sorption-desorption processes on soil play significant part to govern the transport, degradation, and the fate of organic pollutants in the soil. In this study, sorptive capacities of benzene, naphthalene, TCE, 1,2-DCB and Lindane with artificial soils and 13 real soils having diverse physicochemical characteristics were investigated. Typical organic solvents such as trichloroethylene(TCE), benzene, naphthalene, and 1,2-dichlorobenzene(1,2-DCB),  $\gamma$ -1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane(Lindane) of organochlorinated pesticides were used as sorbates. These organic pollutants have affinity to organic matter in the soil medium rather than water and tend to remain in the soil. Thirteen real soils as sorbents were collected all over country and sorption amount of organic pollutants on each soils were expressed as linear sorption coefficient( $K_d$ ), Freundlich sorption coefficient( $K_f$ ), and sorption constant( $1/n$ ), which were obtained by fitting the Freundlich isotherm and linear isotherm.

The sorption of TCE, benzene, naphthalene, and Lindane on artificial

soil having different clay type, clay content and organic matter content was studied and sorption amount of organic pollutant increased as increasing clay content and organic matter. Especially 98% of organic pollutants' initial concentration was adsorbed on organic matter. As a results of Lindane sorbed on 13 soils, the value of  $K_d$  ranged from 3.18 to 33.06,  $K_f$  was 9.65 to 74.68, and value of  $1/n$  was 0.54 to 0.93. Sorption coefficients of 1,2-DCB were lower than Lindane,  $K_d$  of 1,2-DCB was 1.84 to 11.18,  $K_f$  was 2.08 to 32.00, and  $1/n$  was 0.72 to 1.21. It means Lindane would be strongly adsorbed in soil medium, as a result of having more hydrophobic property than 1,2-DCB. Soil-4, which contains the highest organic carbon content, shows the biggest coefficient values of Lindane and 1,2-DCB, so we could consider that the organic carbon content is one of the most important factor affecting on the sorption capacities of organic pollutants on soil medium.

# I. 서 론

급속도로 발달하는 산업화와 식량 증산 목적으로 유기 화합물 및 농약 사용이 증가하면서 지하수와 토양 내에 유입되는 유기 화합물 및 농약이 주요한 환경 오염원이 되고 있다. 국내 산업시설과 주유소, 군부대의 유류 저장 탱크 등은 시설의 노후화와 관리 소홀로 인해 유류 오염물(BTEX, TPH)이 토양 내로 누출되고 있으며, 농업 수확량 증가를 위한 살충제(DDT, BHC, Aldrin)의 사용과 이용 면적이 증가하고 있는 골프장에서의 제초제 사용으로 인한 토양 오염은 그 심각성이 날로 심화되고 있는 추세이다.

토양환경에 유입된 유기 오염물은 휘발을 통해 대기 중으로 이동하거나 용탈되어 지하수내에 존재하며, 토양 매질에서 화학적·생물학적으로 분해되거나 흡착되어 토양 내 잔류하게 된다(Philip M., 1993). 토양에 유입된 유기오염물의 이동 및 분해과정에 있어서 흡착은 매우 중요한 인자이며 흡착 기작의 정확한 이해는 오염물의 지하 구조 내에서의 이동 및 분포를 예측하는데 반드시 필요한 과정으로, 정화 방법을 결정하는데 중요한 지표로 사용될 수 있다. 흡착에 대한 중요성이 인지됨에 따라 국내외에서 많은 연구가 진행되고 있으나 토양의 물리화학적 특성에 따라 오염물에 대한 흡착능력과 오염물의 물리·화학적 특성에 따라 다양한 흡착기작에 대한 연구는 미비한 실정이다. 또한, 국내 연구현황은 무기오염물, 특히 중금속의 토양 흡착에 관한 연구는 비교적 많이 진행되고 있으나 유기오염물과 토양과의 흡착관계에 관한 연구는 많이 보고되지 않고 있다. 그중에서도 농약은 과거부터 현재까지 지속적으로 사용되어온 유기물으로써 흡착에 의한 토양 내 잔류성이 클 것으로 보이며, 국외 흡착연구를 우리나라 토양에 적용할 경우, 우리나라 토양 특성에 맞지 않으므로 정확한 오염특성 및 복원자료로 활용하기에는 부족하다. 따라서 본 연구에서는 인공시료와 우리나라 실제토양에 대표적으로 사용되는 유기 용매제 naphthalene, benzene, trichloroethylene과 유기염소계 살충제  $\gamma$ -1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane(Lindane), 1,2-dichlorobenzene(1,2-DCB)의

흡착량을 배치실험을 통하여 정량화 하였다. 토양 내에서의 유기화합물의 흡착관계를 규명하기 위해 토양의 비표면적(surface area), 양이온교환능력(cation exchange capacity), 수소이온농도(pH), 유기탄소(organic carbon), 토성(soil texture), 원소조성을 측정하고 유기화합물의 물리화학적 특성과의 관계를 비교하였다. 토양에 흡착된 유기화합물의 양은 선형흡착 등온선(linear isotherm)과 프렌드리히 흡착등온선(Freundlich isotherm) 경험식을 이용하여 산출하였다.

본 연구결과는 우리나라의 실제토양을 이용한 다양한 유기화합물에 대한 흡착분배계수산출이라는 점에서 그 의의가 있으며, 토양 내 유입된 유기화합물의 오염평가 및 정화처리에 중요한 자료가 될 것으로 사료된다.

## II. 토양 오염

### 1. 토양 오염 정의 및 심각성

환경오염은 수질, 대기, 그리고 토양오염으로 분류되며, 토양오염(soil contamination)이란 인간생활의 결과로 생겨난 화합물이 토양에 유입되는 것에 의해 환경구성요소로서의 토양이 기능을 상실하는 것을 말한다(최병순 외, 1998). 토양은 대기권, 수권, 생물권 등과 유기적으로 연계된 자연계 구성 성분으로서 독특하고 다양한 정화기능을 발휘하여 건전한 자연생태계를 유지, 보전하는 역할을 한다. 토양이 오염되어 자연생태계의 파괴현상이 사회적으로 인식된 것은 1960년대 이후로 1966년 아버판 광미암에서 중금속 유출에 의한 인근 지역의 하천 및 토양오염이 계기가 되었으며, 토양 오염의 원인이 되는 물질은 사람의 건강에 관한 환경기준 및 생활환경항목에 관계되는 일반 기준으로 정해진 유기물, 무기염류, 중금속류의 이온 및 농약이며 토양 오염의 주원인이 되는 물질은 물에 잘 녹지 않고 잔류성이 강한 중금속과 농약이다(최병순 외, 1998).

농약에 의한 농경지 오염은 농약이 농작물에 축적 및 잔류되어 궁극적으로 먹이 연쇄를 통하여 많은 고등동물과 인간에게 피해를 주며 각종 생태계를 위협하기 때문에 주요 관심지역이다. 특히 우리나라 토양은 강우량이 많아 석회, 마그네슘, 칼륨 등의 염기가 쉽게 빠져나가 산성화되기 쉬우며 수분과 양분의 보유력과 자정력을 갖게 하는 유기물도 잘 빠져나가게 되므로 자정능력을 갖추기 어려운 형편이며 다른 나라에 비하여 급속도로 이루어진 산업개발과 무분별한 도시화로 인하여 산림과 농경지가 감소하면서 토양 오염이 더욱 가속화 되고 있는 실정이다. 이런 토양 환경에 침투되어 잔류하는 유기오염물의 양은 해마다 늘어만 가고 있으나 수질이나 대기오염에 비하여 토양

오염의 중요성에 대한 인식 및 관리의 필요성 부족으로 그 심각성이 더욱 커지고 있는 실정이다.

## 2. 농약 사용의 문제점

산업화와 도시화로 경작지는 감소하는 반면에 폭발적인 인구증가로 인한 식량 문제 해결을 위해 농약의 사용량은 계속적으로 증가하고 있는 추세이다 (Fig. 1). 따라서 토양은 농작물을 생산하는데 필수적으로 소비하게 되는 엄청난 양의 농약을 받아들이게 되며 살포된 농약은 휘발되어 기권으로, 용출에 의해 수권으로 이동하며 토양 속에는 살포한 상태 그대로 흡착되어 잔류되거나 미생물에 의한 분해와 화학적인 분해로 새로운 물질이 생성되어 토양 오염의 주원인이 된다(정문식 외, 2000).

농약은 사용목적에 따라 살충제, 살균제, 그리고 제초제로 분류되며 우리나라 및 전 세계적으로 살충제의 사용량이 농약의 큰 비중을 차지한다. 살충제는 사용목적에 맞게 분자적으로 안정되어 화학적으로나 생물학적으로 쉽게 분해되지 않는 성질을 가지는데, 유기염소계 살충제(organochlorinated insecticide)는 우수한 살균력과 저렴한 생산비, 간편한 취급, 그리고 화학적인 안정성과 잔류성, 인축에 대한 낮은 급성 독성과 다양한 종류의 제제를 만들 수 있다는 장점으로 살충제 중에서 사용량이 급증하였으나 1960년대부터 유기염소계 농약의 토양 내 잔류성 문제가 대두되기 시작하였다. 캐나다에서 실제 유기염소계 농약 잔류량을 살포하여 15년 후에 조사한 결과, DDT가 16%, BHC가 7.5%(이중  $\gamma$ -BHC 6%,  $\alpha,\beta$ -BHC가 각각 36%), chlordan이 16% 잔류하는 것으로 보고되어(정영호 외, 2000), 유기염소계 농약의 사용 및 제조가 금지되었다. 그러나 우리나라에서는 수입된 제품의 사용이 지속되고 있으며 과거에 살포된 농약이 토양 중에 잔류되어 2차 오염원이 되므로 유기염소계 농약에 의한 토양 오염의 심각성이 더욱 부각되고 있다.

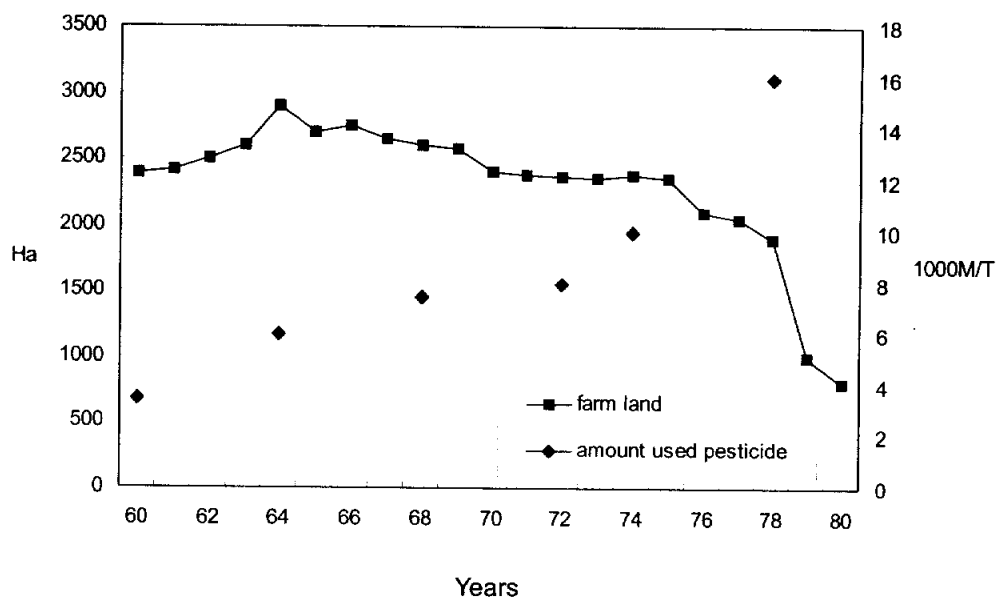
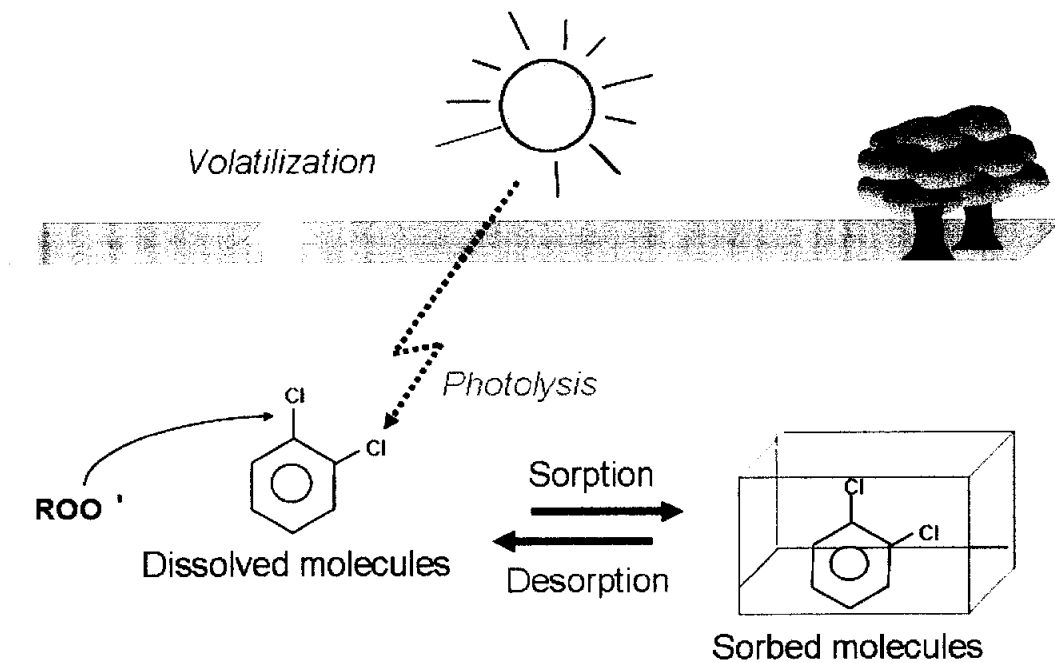


Fig. 1. Comparison of amount used pesticide and farm land area in 1960–1980 (Chung et al., 1998).

### 3. 흡착에 의한 토양 중 오염물 거동특성

토양 중에서의 흡착과정(sorption process)은 화합물의 이동 및 잔류에 매우 큰 영향을 미치는 중요한 과정으로 1980년 후반에 이르러 토양 환경에서 이온 및 분자의 잔류, 이동, 저감, 그리고 생물학적 분해에 직접적으로 영향을 주는 중요한 요소로 인식되어 많은 연구가 활발히 진행되고 있다(Pignatello, 1989). 일반적인 흡착 개념은 화합물의 이온 또는 분자가 고체 입자 표면(surface) 또는 경계면(interface) 사이에 분배될 때 일어나는 과정으로 정의되며(Adams, 1973), Fig. 2에서 토양환경에 유입된 유기화합물이 토양입자에 흡착되거나 용해된 상태로 존재할 때의 거동을 보여준다. 용해된 유기분자는 토양 입자에 흡착된 분자에 비하여 빛이나 미생물에 의한 분해, 대기 중으로의 휘발, 그리고 다른 작용기와의 결합 등에 쉽게 노출되어 있기 때문에 같은 분자 및 화합물일지라도 토양 내에서의 이동속도가 달라지게 된다. 따라서 흡착된 유기분자는 기권이나 수권으로 쉽게 이동하거나 분해되지 않고 토양환경 내에 잔류하게 된다.

흡착반응에 관여하는 유기화합물의 이온 및 분자는 흡착물(sorbate), 유기화합물이 흡착되는 장소를 제공하는 토양 입자는 흡착제(sorbent)로 정의되며, 흡착물이 흡착제의 표면 및 내부에 흡착되는 과정에는 반데르발스 힘(van der Waalls' force)과 쌍극자-쌍극자 상호반응(dipole-dipole interaction)이 작용한다(Westfall, 1987). 극성을 좋아하지 않는 비극성 유기화합물은 수용액상에서 토양 입자로 반데르발스 힘을 통하여 물리적 흡착이 되거나, 토양 입자와 이온화 된 유기화합물간에 전자가 이동하여 이온에 의한 정전기적 상호작용이나 전자공유에 의한 상호작용에 의해 수소결합 및 쌍극자 상호반응으로 결합된다. 이와 같이 토양 중 유기화합물의 흡착은 유기화합물의 특성 및 토양의 특성을 포함하여 기후 등의 요인에 의해서 주로 영향을 받으며 각 요인은 상호 관련되어 복합적으로 흡착 반응에 영향을 미친다(정영호 외, 2000).



Dissolved species behave differently than sorbed species.

Fig. 2. Schematics of dissolved and sorbed molecules in soil  
(Philip M. et al., 1993).

#### 4. 흡착 등온선 (sorption isotherm)

흡착반응이 진행됨에 따라 토양 입자에 흡착된 이온 또는 분자는 수용액상으로 탈착되어 흡착과 탈착되는 양이 일정한 상태가 되면, 수액상과 토양입자 사이에서 흡착물의 분배평형이 이루어진다. 일정한 온도에서 이루어진 흡착평형상태에서의 액상 평형농도( $\mu\text{g/L}$ )와 토양 내 흡착된 흡착물 농도( $\mu\text{g/Kg}$ )의 분배 관계를 경험적 식으로 나타내며 이를 그래프화한 것이 흡착 등온선이다.

|                             |       |                     |
|-----------------------------|-------|---------------------|
| $C_s = K_d \cdot C_w$       | ----- | Linear isotherm     |
| $C_s = K_f \cdot C_w^{1/n}$ | ----- | Freundlich isotherm |

선형 흡착등온선(linear isotherm)은 유기오염물의 수용액 농도( $C_w$ ,  $\mu\text{g/L}$ )와 토양에 흡착되는 흡착농도( $C_s$ ,  $\mu\text{g/Kg}$ )가 선형적으로 증가하는 양상을 의미하며, 흡착량은 흡착분배계수(partition coefficient,  $K_d$ )로 나타낸다. 그러나 수용액의 농도와 흡착농도가 비선형적인 관계인 경우, Freundlich isotherm을 이용하여 Freundlich 상수(Freundlich constant,  $K_f$ )로 흡착량을 나타내며, 흡착상수  $1/n$ 은 흡착물의 흡착양상을 나타내며 그 값에 따라 흡착 등온선의 모양을 달라진다(Fig. 3)

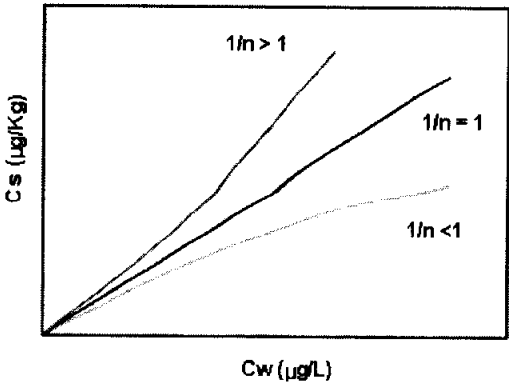


Fig. 3. Sorption isotherm type.

### Ⅲ. 실험내용

#### 1. 실험 물질

흡착배치실험에 사용된 흡착제는 인공토양과 실제토양이며 흡착물은 benzene, naphthalene, trichloroethylene(TCE), 1,2-dichlorobenzene (1,2-DCB), 그리고 1,2,3,4,5,6,-hexachlorocyclohexane(Lindane)이다(Table 1). 인공시료는 US Silica Company의 Ottawa sand, Ca-montmorillonite, Na-montmorillonite와 광운 C&S사에 구입한 활성탄(activated carbon powder)이다. 실제토양은 Fig. 4와 같이 7개 지점에서 채취한 총 13개의 논, 밭 그리고 풍화토양이며, 각 토양의 모암은 Table 3과 같다. 흡착물은 산업용 유기용매로서 가장 널리 쓰이는 TCE, 농약제조에 사용되는 benzene, naphthalene, 그리고 매우 안정한 화학적 성질로 토양 내 잔류성이 높아 유기염소계 살충제로 사용되는 1,2-DCB와 Lindane을 선택하였다. Lindane의 화학명은 1, 2, 3, 4, 5, 6-hexachlorocyclohexane이며 합성조건에 따라 탄소에 결합된 수소와 염소의 입체적 배치가 다른  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ -HCH 이성질체 중에서 Lindane( $\gamma$ -HCH)의 독성이 가장 크다(정문식 외, 1998). 토양 중 유기화합물의 흡착은 유기화합물 종류 및 토양의 특성을 포함하여 여러 요인이 상호 관련되어 복합적으로 이루어진다. 따라서 본 실험에서는 유기화합물과 토양의 물리화학적 특성에 따른 흡착영향을 실험하기 위해 인공토양시료와 유기화합물의 물리화학적 특성은 실험값을 참조하여 명시하고(Table 2, 5), 유기화합물의 분자구조는 Fig. 6과 같다.

Table 1. The kinds of sorbents and sorbates

| Sorbents        |                         | Sorbates    |
|-----------------|-------------------------|-------------|
| Artificial soil | Ottawa sand             | Benzene     |
|                 | Ca-montmorillonite      | Naphthalene |
|                 | Na-montmorillonite      | TCE         |
|                 | Activated carbon powder | 1,2-DCB     |
| Real soil       | 13 soil samples         | Lindane     |

Table 2. Properties of artificial soils used as sorbents

|                         | CEC (mol/Kg) | Surface area (m <sup>2</sup> /g) |
|-------------------------|--------------|----------------------------------|
| Activated carbon powder |              | >1100                            |
| Ca-montmorillonite      | 84.4         | 83.79                            |
| Na-montmorillonite      | 76.4         | 31.82                            |

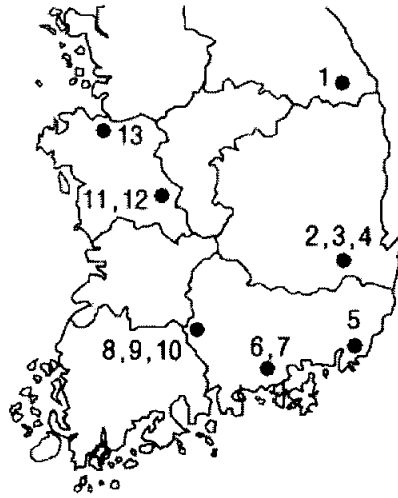


Fig. 4. Sampling sites for soils.

Table 3. Location of sampling site in this study

| Sample No.  | Location | Country rock                      |
|-------------|----------|-----------------------------------|
| soil-1      | Taeback  | Granitic gneiss                   |
| soil-2,3,4  | Kyoungju | Diorite                           |
| soil-5      | Busan    | Contaminated soil                 |
| soil-6,7    | Hadong   | Porphyroblastic granite<br>gneiss |
| soil-8,9,10 | Kosung   | Sindong formation                 |
| soil-11,12  | Daejeon  | Two mica granite                  |
| soil-13     | Seohae   | Reclamation soil                  |

### 1-1. 실제 토양 시료 물리화학적 특성 측정

실제 토양 시료의 물리화학적 특성을 알아보기 위하여 토성(Table 4), 유기물함량, 수소이온농도, 비표면적, 양이온교환능력(Table 5), 원소조성분석(Table 6)을 측정하였다. 측정방법 및 원리는 다음과 같으며 Fig. 5는 각 특성별 측정기기를 보여주고 있다.

#### 1-1-1. 토성 (soil texture)

채취한 토양들의 토성을 알기 위해 입도분석을 하였다. 토양시료는 함량의 차이는 있으나 대부분이 유기물을 함유하고 있으므로 20%-30%의 과산화수소( $H_2O_2$ )용액으로 유기물 제거 전처리를 하였다. 씻은 토양시료는 #200체를 통과하여 #200체에 남은 시료는 건조하여 체분석(dry-sieving)을 하였고, 통과한 시료는 피펫분석(pipeting)을 하였다. 피펫분석 시 시료가 응집되지 않고 입자간의 분리가 잘 일어나도록 분산제인 칼콘( $Na_2PO_7$ )을 전체용액에 5% 되게 첨가하였다(문희수, 1996). 피펫분석을 이용한 점토입자별 분리법은 스토크의 법칙(Stoke's law)을 따르며 입자직경과 침전속도  $v$ 의 관계는 다음과 같이 나타낸다.

$$v = g (\rho_s - \rho_l) X^2 / (18\eta) \quad \text{----- (식-1)}$$

식에 의하면 침전속도는 입자와 액체사이의 밀도 차 ( $\rho_s - \rho_l$ )와 입자직경의 제곱  $X^2$ , 그리고 중력 $g$ (cm/sec<sup>2</sup>)에 비례하며 액체의 점도  $\eta$ 에 반비례한다. 입도분석결과는 모래(sand), 실트(silt), 점토(clay)의 함량비로 Table 2에 나타내었으며, 점토의 함량은 5-39%으로 다양한 분포를 보였다.

Table 4. Particle-size distribution of soils

|           | sand (%) | silt (%) | clay (%) |
|-----------|----------|----------|----------|
| soil - 1  | 83.48    | 11.44    | 5.09     |
| soil - 2  | 67.33    | 22.65    | 10.01    |
| soil - 3  | 31.27    | 49.29    | 19.44    |
| soil - 4  | 42.80    | 38.92    | 18.28    |
| soil - 5  | 80.65    | 14.28    | 5.07     |
| soil - 6  | 58.17    | 28.74    | 13.10    |
| soil - 7  | 58.39    | 32.93    | 8.68     |
| soil - 8  | 8.38     | 52.41    | 39.21    |
| soil - 9  | 34.26    | 40.58    | 25.17    |
| soil - 10 | 22.26    | 40.06    | 37.68    |
| soil - 11 | 66.14    | 26.76    | 7.10     |
| soil - 12 | 69.56    | 19.23    | 11.21    |
| soil - 13 | 65.96    | 24.04    | 10.00    |

### 1-1-2. 유기 탄소 (organic carbon)

토양의 유기물은 주로 C, H, O, N, S, P 등으로 구성되어 있으며, 총 유기탄소함량 측정은 염산으로 전 처리한 시료를 건조, 분말하여 CHN 원소분석기(Thermo Finnigan Flash EA 1112)로 정량하였다. 유기탄소함량은 0.099-1.820% 까지 매우 다양하게 분포하였다.

### 1-1-3. 수소 이온 농도 (pH)

토양의 pH 또한 유기화합물의 흡착에 영향을 주는 인자이며 일반적으로 토양의 pH가 낮을수록 흡착이 잘 되는 것으로 알려져 있으나, 유기화합물의 물리·화학적 특성에 따라 그 영향은 다른 것으로 알려져 있다(정영호, 2000). 본 실험에 사용된 토양시료의 pH는 일반적인 토양 pH 측정법을 선택하여(환경부, 1996), 건조토양시료와 증류수를 50ml 비커에 1 : 5 비율로 혼합한 후 잘 저어 평형에 이른 상태에서 pH meter(Istek Company)로 측정하였다. 시료의 pH 값은 4 - 7.5 의 범위로 나타나 우리나라 토양이 약산성임을 나타내었다.

### 1-1-4. 양이온교환능력 (cation exchange capacity)

토양 내 점토광물은 격자 내 동형치환으로 표면이 (-)전하를 띠게 되고, 수용액에 존재하는 양이온을 흡착하거나 교환하는 반응을 가진다. 따라서 토양의 양이온교환능력은 수용액상에 극성 유기화합물이 존재할 경우, 흡착에 영향을 주는 인자로 작용한다(정영호, 2000). 본 실험에 사용된 토양시료의 양이온교환능력측정은 농업과학기술원에 의뢰하였으며 측정원리는 토양의 양이온들을 1N ammonium acetate를 이용하여 ammonium ion으로 치환해 낸 다

음 토양에 치환되어 들어간 ammonium ion을 측정하는 것이다.

#### 1-1-5. 비표면적 (surface area)

토양 내 점토함량이 증가할수록 토양 시료 g당 비표면적( $m^2$ )이 증가하며 비표면적이 클수록 유기화합물이 흡착될 장소도 커지게 되므로 흡착반응에 영향을 주는 인자로 작용하게 된다. 비표면적 측정 방법에는 크게 등온 흡착선을 이용하는 방법과 극성유기분자의 흡착을 이용하는 방법이 있으며 (Carter,1986), 본 연구에서는 등온 흡착법을 이용하였다. 등온 흡착법은 Langmuir 이론에 의해 일정 압력으로 주입된 질소기체가 토양 시료에 흡착되면서 흡착된 질소기체분자의 수를 BET 흡착등온선(S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, 1938) 계산식으로 표면적을 계산한다.

#### 1-1-6. 주성분 분석

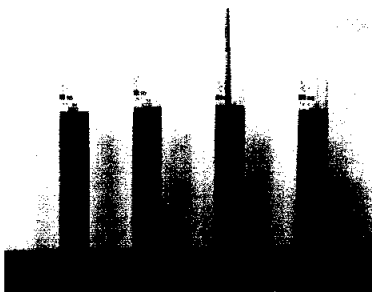
토양의 주성분 분석은 원소의 정성 및 정량분석을 할 수 있는 SHIMADZU사의 XRF-1700기종으로 X-선 형광분석(fluorescent X-ray analysis)을 부경대학교 내 공동실험실습관에 의뢰하였다. 분석조건은 전압 40kV, 전류 95mA이며 결과값은 Table 6과 같다.

Table 5. Properties of real soils used as sorbents

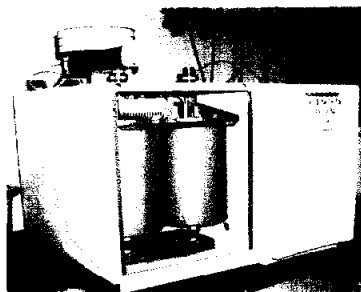
|           | pH<br>(1:5) | CEC<br>(mol/Kg) | Surface area<br>(m <sup>2</sup> /g) | Organic<br>carbon (%) |
|-----------|-------------|-----------------|-------------------------------------|-----------------------|
| soil - 1  | 5.8         | 8.4             | 2.6                                 | 0.773                 |
| soil - 2  | 3.9         | 4.9             | 5.9                                 | 0.179                 |
| soil - 3  | 7.2         | 9.3             | 6.7                                 | 0.695                 |
| soil - 4  | 6.8         | 13.5            | 4.4                                 | 1.820                 |
| soil - 5  | 7.7         | 3.5             | 1.9                                 | 0.448                 |
| soil - 6  | 6.2         | 6.6             | 6.0                                 | 0.592                 |
| soil - 7  | 5.0         | 6.4             | 3.4                                 | 0.553                 |
| soil - 8  | 5.2         | 12.8            | 17.5                                | 1.117                 |
| soil - 9  | 7.1         | 11.6            | 10.9                                | 0.519                 |
| soil - 10 | 4.8         | 14.0            | 19.9                                | 0.099                 |
| soil - 11 | 4.8         | 5.4             | 3.9                                 | 0.286                 |
| soil - 12 | 6.9         | 6.0             | 3.4                                 | 0.243                 |
| soil - 13 | 7.7         | 4.1             | 2.4                                 | 0.410                 |

Table 6. Minerals in the < 2 $\mu$ m Fraction of soils by X-ray

|           | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O |
|-----------|------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|
| soil - 1  | 65.17            | 16.10                          | 5.60              | 3.49             |
| soil - 2  | 67.78            | 14.83                          | 3.69              | 3.48             |
| soil - 3  | 68.85            | 13.47                          | 4.89              | 2.48             |
| soil - 4  | 61.26            | 13.73                          | 5.42              | 1.96             |
| soil - 5  | 77.96            | 11.36                          | 1.99              | 3.94             |
| soil - 6  | 68.07            | 15.20                          | 4.44              | 3.93             |
| soil - 7  | 76.53            | 12.41                          | 2.76              | 3.64             |
| soil - 8  | 77.44            | 7.93                           | 2.08              | 2.69             |
| soil - 9  | 69.46            | 17.49                          | 2.23              | 3.62             |
| soil - 10 | 70.51            | 15.60                          | 2.43              | 3.24             |
| soil - 11 | 61.06            | 16.33                          | 7.28              | 2.50             |
| soil - 12 | 61.44            | 17.48                          | 6.73              | 2.37             |
| soil - 13 | 57.84            | 17.84                          | 6.91              | 1.92             |



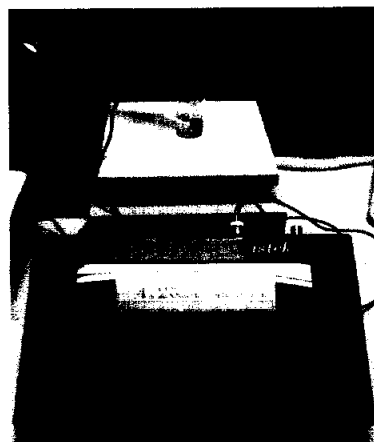
(A) Pipeting facility



(B) CHN elementary analysis.



(C) Surface area facility



(D) pH meter.

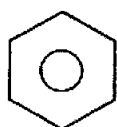
Fig. 5. Various facility to examine for soil properties.

## 2-1. 유기 화합물 물리화학적 특성

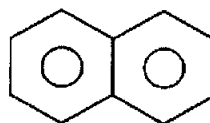
본 실험에 흡착물로 선택된 유기 화합물은 방향족 탄화수소와 할로젠화 알킬기로 이루어져 있는 비극성(non-polar)화합물이다. 유기화합물의 물리화학적 특성에 따른 분자량, 휘발성, 그리고 용해성의 차이는 토양 내 유기화합물의 휘발성, 분해성 및 흡착과 관계가 있으므로(정영호외, 2000), 선택된 흡착물의 물리화학적 특성(Table 7)과 분자구조(Fig. 6)를 나타내었다(John, 1990).

Table 7. Properties of organic compounds used as sorbates

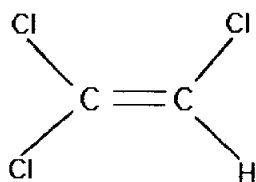
|                                              | Benzene                | Naphthalene            | TCE                    | 1,2-DCB                | Lindane                |
|----------------------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| molecular weight (g)                         | 78.11                  | 128.17                 | 131.39                 | 147                    | 290.83                 |
| water solubility (ppm at 25°C)               | 1800                   | 30                     | 1100                   | 150                    | 7.5                    |
| Log K <sub>ow</sub>                          | 2.1                    | 3.4                    | 2.5                    | 3.4                    | 3.7                    |
| henry's constant (atm · m <sup>3</sup> /mol) | 5.4 x 10 <sup>-3</sup> | 4.6 x 10 <sup>-6</sup> | 9.1 x 10 <sup>-2</sup> | 1.9 x 10 <sup>-3</sup> | 4.8 x 10 <sup>-7</sup> |



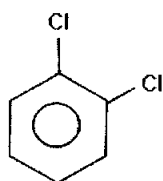
Benzene



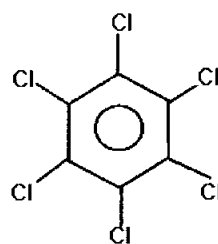
Naphthalene



TCE



1,2-DCB



Lindane

Fig. 6. Molecular Structure of organic compounds.

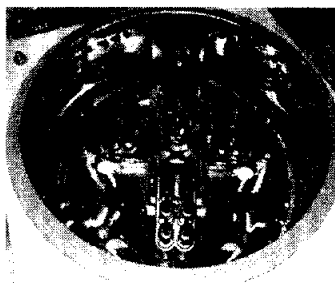
## 2. 실험 방법

### 2-1. 인공 시료 흡착 배치 실험

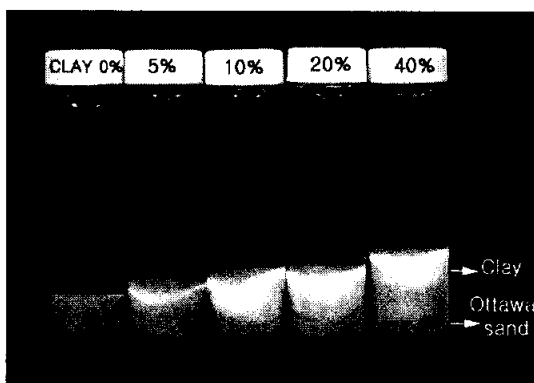
인공시료를 흡착제로 배치실험(batch test)을 하였다. 먼저 흡착반응이 평형에 도달하는 시간을 측정한 후, 점토광물의 종류와 함량, 유기물 함량, 그리고 흡착물의 농도에 따른 흡착량 변화 양상 실험을 하였다. 시료 내 수분 함량에 의한 영향을 제거하기 위해 모든 시료는 오븐에서 건조된 것으로 Wheaton vial사의 40ml teflon capped glass vial을 사용하였다. 배치실험은 20℃ roller에서 140rpm x 12hr or 24hr 으로 흡착반응 시킨 후 원심분리 4000rpm x 20min 로 상층액을 분리하였다(Fig. 7). 원심분리 시 부유하는 콜로이드(colloid)의 효율적인 침강을 위해 0.01M CaCl<sub>2</sub>을 첨가하였으며 분리된 상층액의 농도는 GC(gas chromatography)로 분석하였다. 흡착평형시간을 구하기 위하여 Ca-montmorillonite 60%와 Ottawa sand 40%의 혼합흡착제에 Lindane 200ppb 흡착물을 섞어 진탕하면서 시간별로 시료를 채취하였다. 점토광물의 종류에 따른 배치실험은 2 : 1 팽창성 점토광물 Ca-montmorillonite, Na-montmorillonite을 선택하였으며, 점토광물의 함량별 실험은 Ottawa sand에 0% - 60%까지 선택된 점토광물을 함량별로 혼합하였다. 자연 상태의 유기물을 대신할 수 있는 다공성 활성탄의 함량에 따른 실험은 Ottawa sand에 활성탄의 함량을 변화하여 실험하였다. 모든 흡착배치실험은 10g의 흡착제에 40ml 흡착물을 혼합한 1 : 4 비로 실험하였다. 인공시료 흡착배치실험의 흡착물은 naphthalene, TCE, 그리고 Lindane을 선택하였으며 용해성과 휘발성이 강한 TCE와 난용성인 Lindane을 비교하여 유기화합물의 특성에 따른 흡착영향을 알아보았다.



(A)



(B)



(C)

**Fig. 7. Experiment for sorption batch using Ca-montmorillonite and Ottawa sand.**

(A) Shaking of sorption vials

(B) Centrifuge for separation

(C) Sample preparation for GC analysis.

## 2-2. 실제 토양 시료 흡착 배치 실험

실제 토양환경에서의 TCE, 1,2-DCB, 그리고 Lindane 흡착양상을 실험하였다. 전국 7개 지역에서 논, 밭 그리고 풍화토양을 채취하여 건조(oven-dry)시킨 다음 모든 덩어리들을 작은 입자들로 부수어 #10체를 통과시켜 전 처리한 후, 플라스틱 비닐팩에 담아 그늘진 상온에서 보관 하였다. 배치실험은 인공시료와 같은 방법이며 토양시료에 유기화합물은 TCE, benzene, 1,2-DCB, Lindane 수용액 농도 변화에 따른 흡착을 분석하였다. Lindane은 10g의 토양에 40ml로 1 : 4의 비로, 1,2-DCB와 benzene은 2g의 토양에 20ml를 혼합한 1 : 10 비로 실험하였다.

### 3. 흡착농도 분석 방법

흡착배치실험 후 상층액의 농도는 GC(gas chromatography, Hewlett packard 6890)로 분석하며, 각 유기화합물의 특성에 따른 GC 분석조건은 Table 6과 같다. 휘발성 유기화합물 TCE, benzene, 그리고 naphthalene는 Purge & trap으로 시료를 기상화한 후 GC로 분석하였다. 헨리상수(henry's constant)값이  $10^5 \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$  이상이면 휘발이 주요 이동 메카니즘이 되며  $10^3$  이상이 되면 휘발이 매우 빠르게 나타나는 것을 의미한다. TCE, benzene, naphthalene은 헨리 상수값이  $10^3$ 으로 휘발성이 주요 이동 메카니즘으로 작용하므로, purge & trap을 선택하여 분석능을 높였다. 5ml 주입된 유기화합물 수용액은 질소로 10분 동안 purge되어 trap에 기상화로 농축된다. trap이 250℃로 승온 하면서 기상시료를 탈착시켜 GC manual로 주입한다(Fig. 8). 주입된 유기 화합물은 Supelco사의 휘발성 화합물 검출용 VOC-Column(30m x 530 $\mu\text{m}$  x 3 $\mu\text{m}$ )을 이동하면서 분리되어 불꽃이온화검출기(Flame Ionization Detector)에 의해 검출된다.

전자포획검출기는 할로젠 원소(F, Cl, Br, I)를 가진 화합물에 대해 선택성을 가지고 있기 때문에, 유기염소계 농약의 분석 시 GC의 검출기는 전자포획검출기(micro-eletron capture detector,  $\mu$ -ECD)를 선택하였으며, GC 컬럼은 supelco사의 농약분석전용 DB-608 column(30m x 530 $\mu\text{m}$  x 53 $\mu\text{m}$ )을 사용하였다.

각 유기화합물의 특성에 따른 GC 분석조건은 Table 8에 명시되었으며, GC 분석 시 3번의 반복실험으로 분석에 대한 신뢰성을 높이고, 분석 결과는  $r^2$ 값이 0.98 이상 되도록 시료의 분리능을 높이며 tailing 현상을 제거하여 정확성을 높였다. 사용한 유기화합물 초기농도와 상층액의 유기화합물의 농도의 차이를 흡착된 양으로 계산하였다.

Table 8. Method of analysis for organic compounds

|              | Naphthalene<br>& Benzene                                      | TCE                                        | 1,2-DCB<br>& Lindane                        |
|--------------|---------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------|
| Purge & Trap | purge for 10min → desorb at 250℃<br>→ baking for 5min at 300℃ |                                            | Not use                                     |
| Injection    | Manual 250℃                                                   | Manual 250℃                                | Splitless 250℃                              |
| Carrier gas  | N <sub>2</sub>                                                | N <sub>2</sub> 60 ml/min                   | N <sub>2</sub> 30 ml/min                    |
| Oven         | 100℃ (10℃/min)<br>→ 200℃                                      | 70℃ (5℃/min)<br>→ 120℃ (40℃/min)<br>→ 200℃ | 80℃ (15℃/min)<br>→ 180℃ (40℃/min)<br>→ 250℃ |
| Column type  | VOC                                                           | VOC                                        | DB-608                                      |
| Detector     | FID, 270℃                                                     | μ-ECD, 300℃                                | μ-ECD, 300℃                                 |

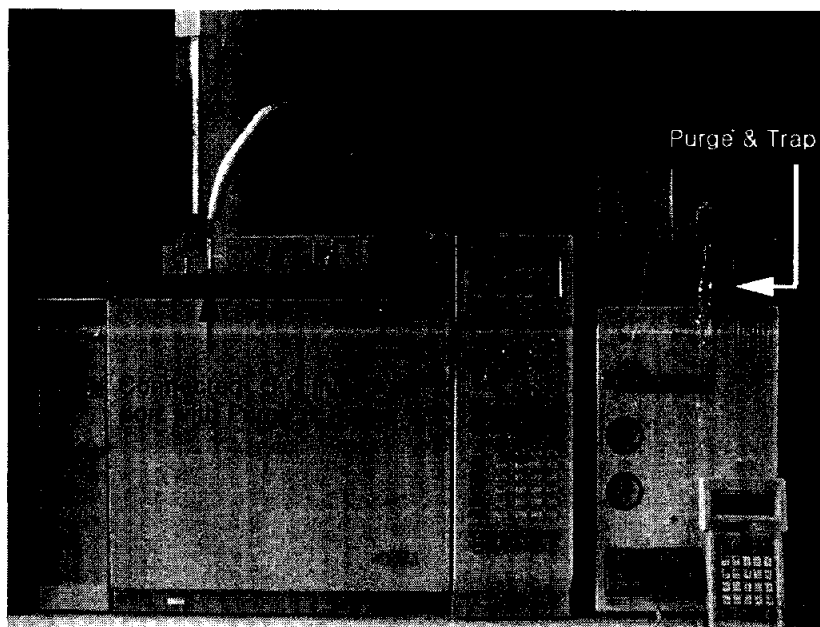


Fig. 8. Gas Chromatography and Purge & Trap.

## IV. 실험 결과

### 1. 인공 시료 흡착 배치 실험

#### 1-1. 흡착 평형 도달 시간

토양입자와 유기화합물의 흡착반응은 탈착과 가역적으로 진행되며, 흡착과 탈착반응이 평형에 이르러 흡착되는 농도의 변화가 일어나지 않는 흡착평형에 도달하게 된다. 따라서 흡착배치실험은 흡착반응이 평형상태에서의 흡착량을 구하는 것임으로 먼저 흡착 평형 도달 시간을 구하는 실험을 하였다. Ca-montmorillonite 60%와 Ottawa sand 40%의 흡착제에 200ppb Lindane 흡착물을 섞어 교반시키면서 시간별로 상층액의 농도를 분석하였다. 시간에 따른 Lindane의 흡착량은 200분 까지는 급격히 증가하다가 200분 이후 시간부터는 흡착량 변화가 일정하게 되어 평형에 도달함을 알 수 있었다(Fig. 9). 흡착반응이 12시간 이내에 평형에 도달함을 보여줌으로써 이후의 모든 배치 실험의 흡착 반응 시간은 12시간 또는 24시간으로 하였다. 인공시료의 물리화학적 특성요인의 변화에 따른 흡착실험결과는 다음과 같이 기술하였으며, 각 인공시료에 대한 유기화합물의 흡착분배계수는 Table 9와 같다.

Table 9. Sorption partition coefficient depend on sorbent and sorbate

| Sorbent            | Sorbate     | K <sub>d</sub> |
|--------------------|-------------|----------------|
| Ottawa sand        | Benzene     | 0.5            |
|                    | Naphthalene | 0.1            |
|                    | TCE         | 0.16           |
|                    | 1,4-DCB     | 0.15           |
|                    | Lindane     | 0.3            |
| Na-montmorillonite | Naphthalene | 0.48           |
|                    | TCE         | 0.5            |
| Ca-montmorillonite | Naphthalene | 0.45           |
|                    | TCE         | 1              |
|                    | 1,4-DCB     | 0.5            |
|                    | Lindane     | 0.79           |

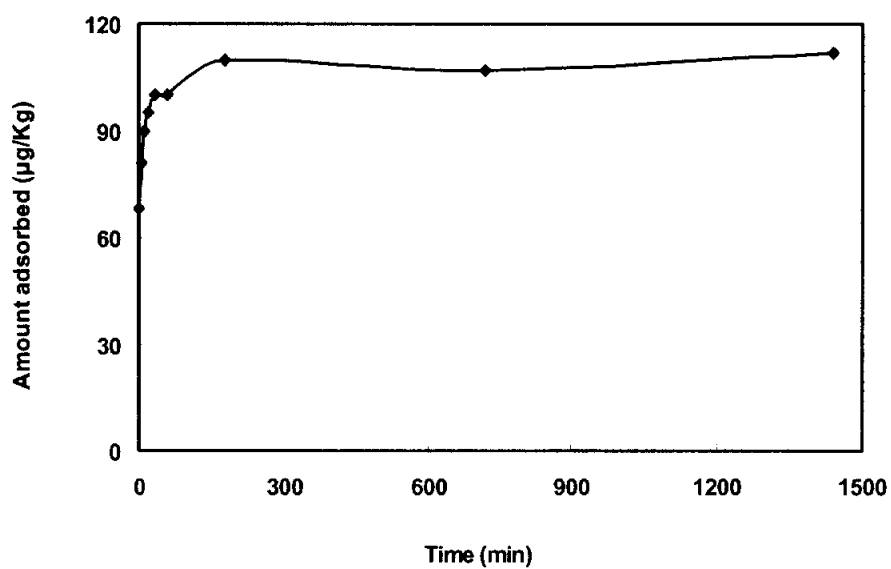


Fig. 9. Result of equilibrium time for Lindane sorption mechanism in 60% Ca-montmorillonite and 40% Ottawa sand.

## 1-2. 점토광물의 종류 및 함량

같은 유기화합물의 흡착은 동일한 조건하에서 토양의 특성에 따라 다르므로, 유기화합물의 흡착에 영향을 주는 토양인자로 점토광물의 종류 및 함량을 변화시켜 실험 하였다. Fig. 10은 점토광물 Ca-montmorillonite의 함량을 0%, 20%, 40% 증가함에 따라 200ppb Lindane의 흡착량이 선형적으로 증가하다 60%의 점토함량에서 Lindane 초기농도의 17% 흡착량을 유지하며 평형 상태에 이르렀다. 따라서 점토광물의 함량이 증가함에 따라 Lindane의 흡착량도 증가하나 40%이상의 점토함량에서는 Lindane 흡착에 더 이상 영향을 주지 않는 것을 알 수 있었다. 점토광물의 종류에 따른 배치실험은 Ca-montmorillonite와 Na-montmorillonite 흡착물을 100ppb TCE 흡착제에 흡착시켰다(Fig. 11). 두 가지 점토광물의 함량증가와 함께 TCE의 흡착량도 증가하였으며, 또한 점토함량이 40%일 때의 Na-montmorillonite에 의한 TCE의 초기농도의 흡착량은 15%인 것에 비교하여 Ca-montmorillonite에 의한 TCE의 초기농도 흡착량은 17%로 20%이상의 점토광물함량에서는 Ca-montmorillonite의 흡착능이 우세하였다. 이것은 montmorillonite가 같은 2 : 1 팽창성 점토광물 일지라도 층간사이에 존재하는 Ca와 Na의 이온 크기와 충전하의 차이로 Ca의 이온크기와 전하가가 크고, 비표면적과 양이온교환 능력도 커지므로 유기화합물에 대한 흡착능력이 우세한 것으로 사료된다. 본 배치실험을 통하여 Lindane과 TCE의 흡착량은 토양 내 점토광물 함량이 증가할수록 흡착량도 증가하여 점토광물에 의한 영향을 받는다는 것을 알 수 있었으나 40% 점토광물에 흡착되는 Lindane의 흡착백분율은 초기농도의 17%, TCE는 15 - 17%으로 유기화합물의 흡착에 점토광물의 영향은 크지 않는 것으로 판단된다.

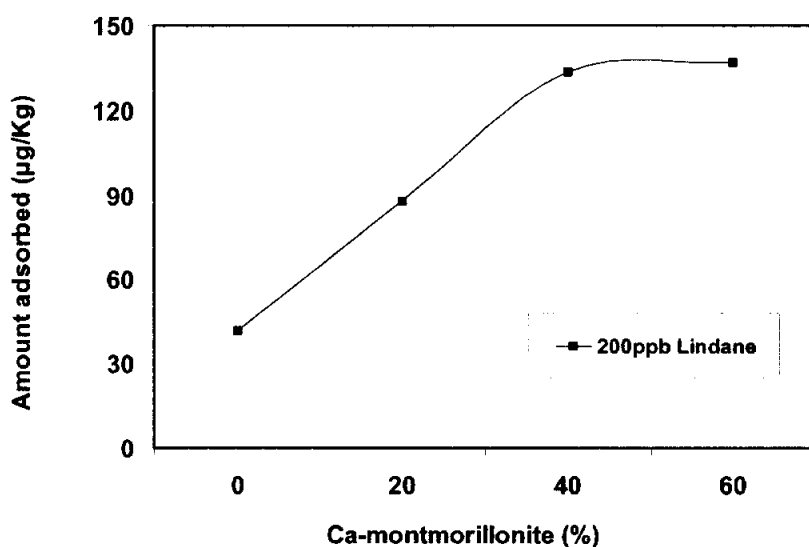


Fig. 10. Sorption result of 200ppb Lindane with the increase of Ca-montmorillonite content.

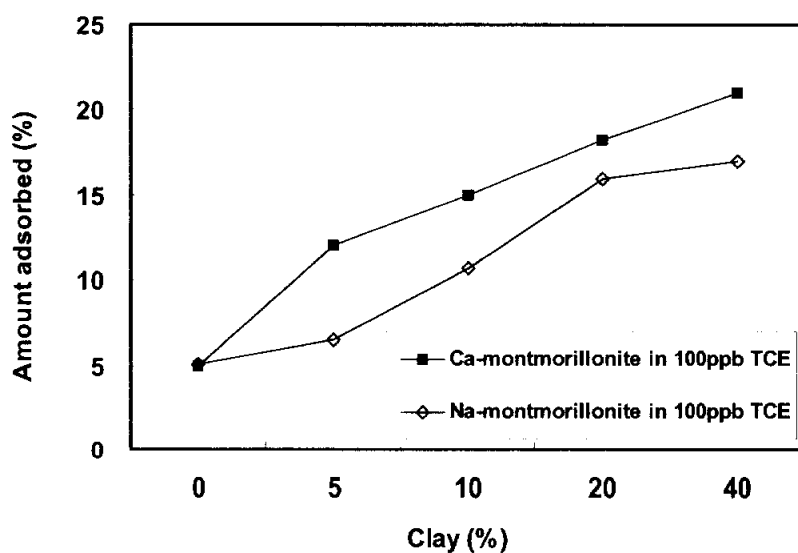


Fig. 11. Sorption results of 100ppb TCE with the increase of Ca-montmorillonite and Na-montmorillonite content.

### 1-3. 유기물 함량 (organic matter)

토양 내 유기화합물의 흡착에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 토양의 유기물 함량이다(Mansour, 1993). 특히 유기화합물이 비극성(non-polar)일 경우 극성인 수용액상 보다 비극성인 토양의 유기물에 존재하려는 성질이 강하므로 유기물 함량의 흡착영향은 매우 중요하다. 유기물함량이외 다른 흡착영향 인자는 제거하고 200ppb Lindane 흡착물과 Ottawa sand에 활성탄을 0%, 0.01%, 0.025%, 0.05%, 0.1% 함량별로 흡착실험을 하였다. Fig. 12에 나타난 것과 같이 0.01%의 유기물함량에서 Lindane 초기농도의 99.7%가 흡착된 후 흡착평형 상태에 도달하였다.

Fig. 13은 0%에서 3%까지 활성탄 함량을 증가하여 100ppb TCE와 naphthalene를 흡착 시킨 결과이다. 0.05% 유기물함량에서 TCE는 초기농도의 87%, naphthalene는 0.1% 유기물함량에서 초기농도의 84%가 흡착되었다. 본 배치결과로부터 토양 내 미량의 유기물이 존재할 경우, 유기화합물의 흡착은 유기물에 의해 좌우되는 것을 알 수 있었으며, 유기물에 대한 Lindane의 흡착량이 99.7%로 TCE, naphthalene에 비하여 높은 것은 Lindane의 거대 분자구조, 낮은 용해성의 물리적 성질에 의해 토양입자에 흡착이 더욱 잘 되기 때문이라고 사료된다.

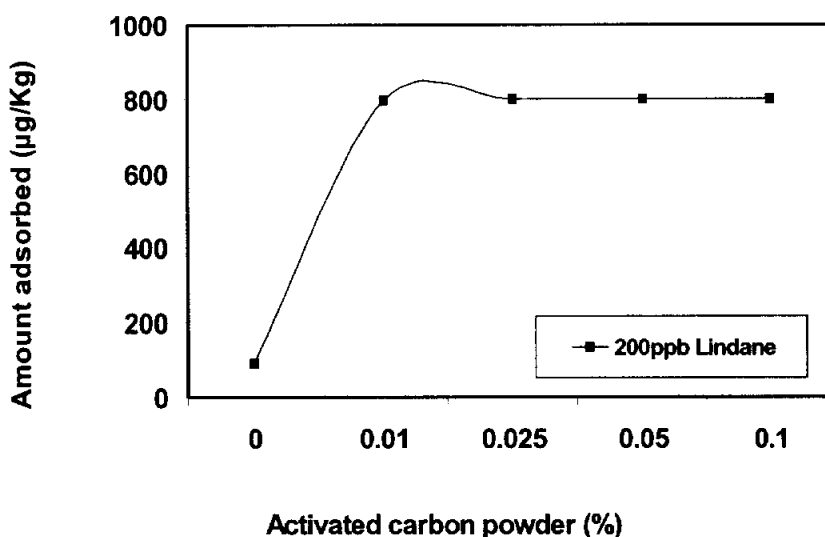


Fig. 12. Sorption result of 200ppb Lindane with the increase of organic matter content.

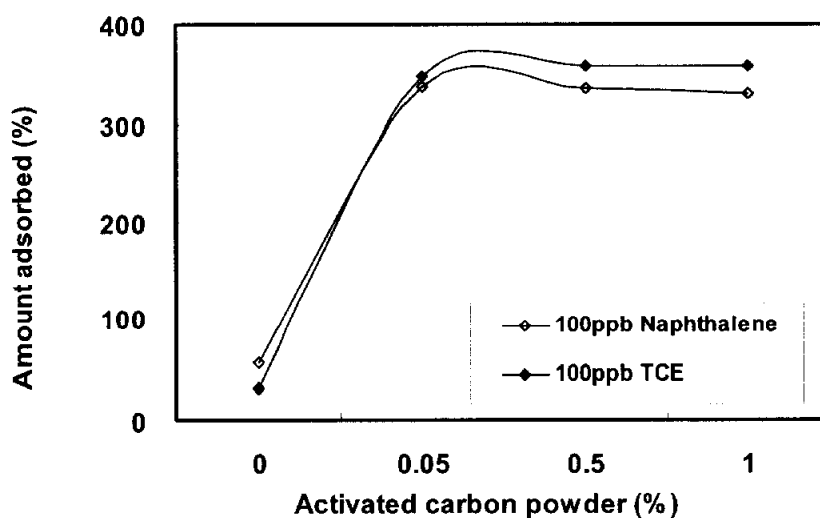
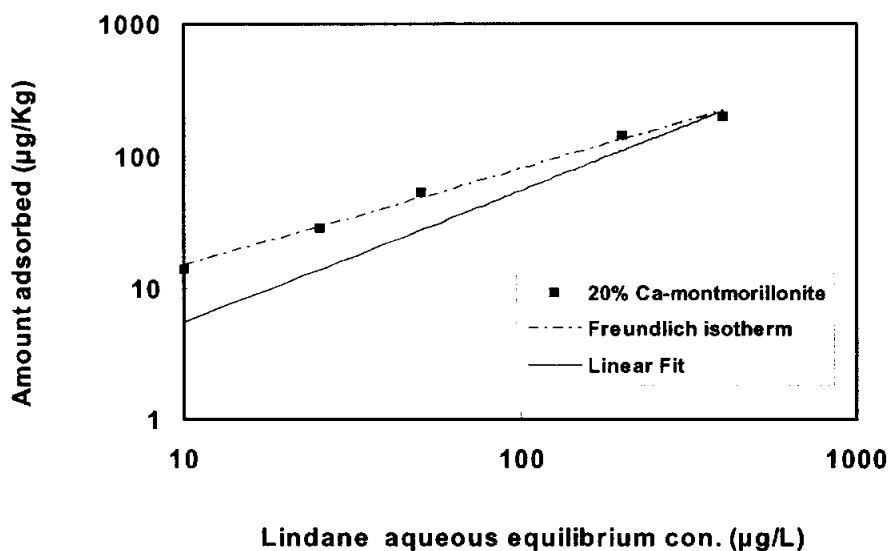


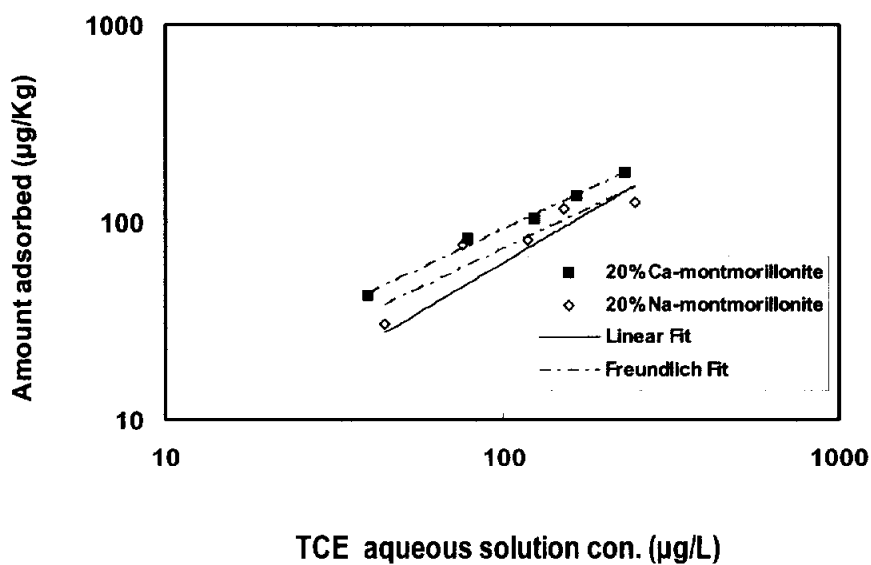
Fig. 13. Sorption results of 100ppb naphthalene and TCE with the increase of organic matter content.

#### 1-4. 흡착 등온선 (sorption isotherm curve)

토양입자에 흡착되는 유기화합물의 흡착양상은 경험식에 근거하여 흡착 등온곡선으로 나타낸다. 본 실험의 유기화합물의 흡착양상을 알아보기 위하여 80% Ottawa sand와 20% Ca-montmorillonite를 혼합한 흡착제에 Lindane 수용액을 10ppb, 50ppb, 100ppb, 200ppb, 400ppb, 800ppb 농도별로 흡착배치 실험을 하였다. 결과값을 linear isotherm curve와 Freundlich isotherm curve에 fitting 한 결과, Fig. 14(A)에서와 같이 Freundlich 식에 더 일치되는 흡착등온선을 보임으로써 흡착양상은 Lindane 초기 수용액 농도가 낮을 때, 흡착량이 큰 비선형임을 알 수 있었다. Fig. 14(B)는 80% Ottawa sand에 20% Ca-montmorillonite와 Na-montmorillonite을 각각 섞은 흡착제에 TCE 수용액을 50ppb, 100ppb, 150ppb, 200ppb, 250ppb 농도별로 실험한 흡착결과이며, TCE의 흡착양상도 Freundlich isotherm에 더 일치된 양상을 보여주었다.



(A)



(B)

Fig. 14. Comparison of linear and Freundlich isotherm fitting for (A) Lindane sorption and (B) TCE sorption in 20% Ca-montmorillonite and 80% Ottawa sand.

## 2. 실제 토양 시료 흡착 배치실험

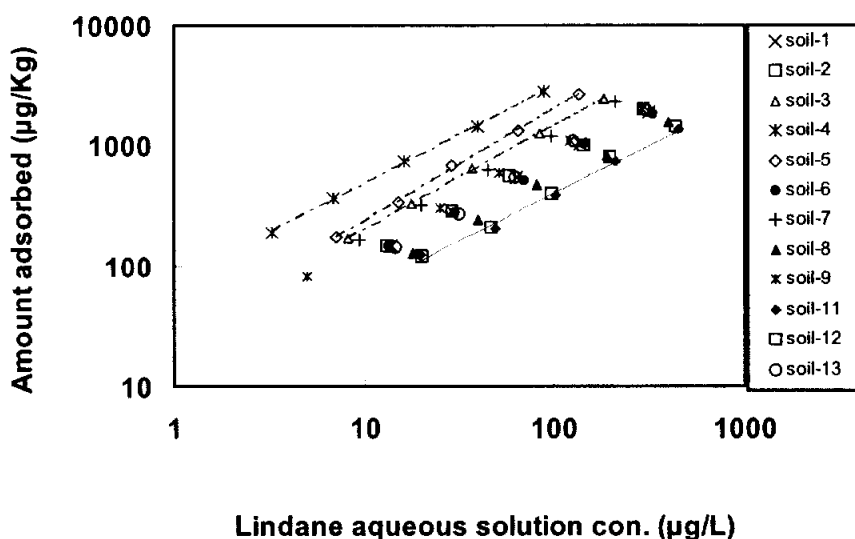
실제 토양시료에서의 유기화합물 흡착배치는 인공시료의 결과를 토대로 다양한 물리화학적 특성을 가지는 실제 토양 시료와 유기화합물의 종류 및 특성에 따른 흡착특성을 규명한 흡착실험이다.

물리화학적 특성이 측정된 논, 밭 그리고 풍화토양에 대하여 휘발성 유기화합물 TCE, benzene과 유기염소계 살충제 Lindane, 1,2-DCB의 수용액 농도를 증가시켜 흡착배치실험을 하였다. 13개 토양시료에 대해 Fig. 15(A)는 Lindane 수용액 농도 10 - 800ppb, Fig. 15(B)는 1,2-DCB 수용액 농도 100 - 2500ppb 농도범위에 대한 흡착량을 log scale에서 Freundlich isotherm으로 fitting 하여 curve로 나타내었다. 일반적으로 흡착분배계수가 높은 경우 토양 중에 유기화합물의 흡착량이 높음을 나타내며, 흡착상수는 토양 중에 흡착된 유기화합물의 양과 수용액 평형 농도와의 직선성(linearity)의 정도를 나타낸다. Table 10은 Freundlich isotherm으로부터 구한 13개 토양시료 중 Lindane의 분배계수( $K_f$ ), 흡착상수( $1/n$ )와 linear isotherm으로 얻어진 분배계수( $K_d$ )를 비교하여 나타낸 값으로, Freundlich 분배계수 값이 대체로 높은  $r^2$  값을 나타내었다. Freundlich isotherm에서 얻어진  $1/n$ 는 0.8 내외로, 이것은  $1/n$ 의 값이 1보다 크면 점토함량에 따라 흡착이 좌우되고,  $1/n$ 의 값이 1보다 적으면 유기물함량에 따라 흡착이 좌우된다(Yoshiro Hata, 1980)는 이론에 근거해 볼 때, Lindane의 흡착은 토양 중 유기물함량에 좌우되는 것으로 생각된다. 따라서 Lindane의 흡착에 토양의 유기물이 중요한 영향 인자인 경우, Linear isotherm의 분배계수를 유기탄소함량으로 나누어  $K_{oc}$  흡착상수로 나타낼 수 있다.

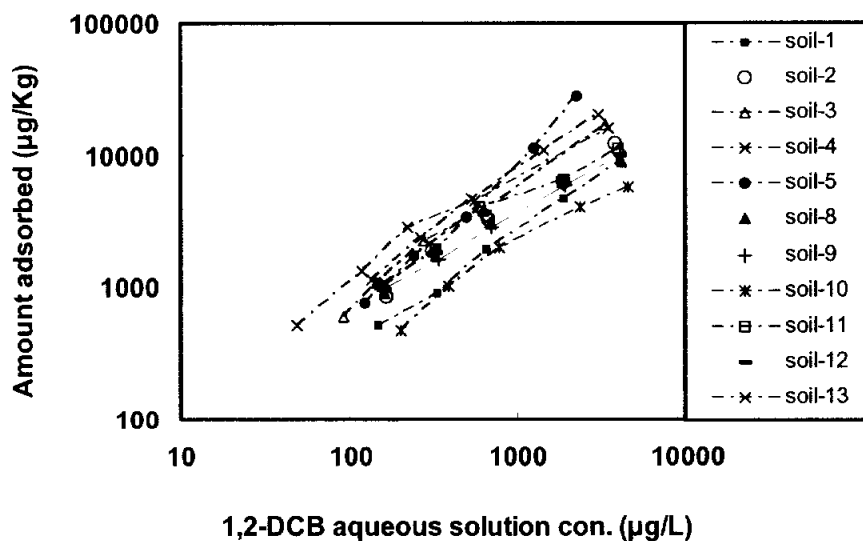
$$K_{oc} = (K_d / \text{organic carbon } \%) \times 100 \quad \text{-----} \quad (\text{식-2})$$

$K_{oc}$ 는 평형상태의 수용액 농도에 대한 유기탄소에 흡착된 양을 나타내며 유

기탄소 함량이 0.1%이상 일 때 적용된다(Tindall).  $K_{oc}$  값은 토양 중 유기화합물의 이동성을 나타내며, 값이 클수록 이동성이 낮으며, 이것은 토양 유기탄소와 강한 흡착상태로 토양 내 존재하는 것을 의미한다(McCall et al, 1980). McCall의  $K_{oc}$  분류법에 의하면  $K_{oc}$ 가 5000이상이면 토양 중에서 유기화합물이 이동하지 않으며, 2000 - 5000 범위는 유기화합물의 토양 중 이동성이 낮다는 것을 뜻한다. 각 토양에 대한 Lindane의  $K_{oc}$ 은 2000 내외로 이동성이 대체로 낮았으나, soil-10은 6500 값을 보여 Lindane에 대한 흡착이 다른 토양과 비교해 볼 때 월등히 강함을 알 수 있었다. 13개 실제토양에 대한 1,2-DCB의 흡착분배계수와 흡착상수도 Table 11에 나타내었다. 실제토양에 대한 유기염소계 농약종류별 흡착값을 비교해 볼 때, Lindane에 비하여 1,2-DCB의 흡착분배계수가 최대 50%까지 낮아 흡착량이 낮음을 보여주었으며,  $K_{oc}$  값의 범위도 200-2500으로 토양 중에서의 이동성도 더 큼을 나타내었다.  $1/n$  값은 0.7 - 1.2로 Lindane에 비하여 비선형정도가 다양하게 분포하였다.



(A)



(B)

Fig. 15. Freundlich isotherm for  
(A) Lindane in soils. (B) 1,2-DCB on soils.

Table 10. Comparison Linear sorption coefficient and Freundlich sorption coefficient for Lindane on soils

|           | Freundlich isotherm |       |       | Linear isotherm |       | $K_{oc}$ |
|-----------|---------------------|-------|-------|-----------------|-------|----------|
|           | $K_f$               | $1/n$ | $r^2$ | $K_d$           | $r^2$ |          |
| soil - 1  | 17.26               | 0.83  | 0.999 | 6.4             | 0.966 | 828      |
| soil - 2  | 9.65                | 0.82  | 0.996 | 3.45            | 0.975 | 1927     |
| soil - 3  | 28.03               | 0.86  | 0.999 | 13.7            | 0.985 | 1970     |
| soil - 4  | 74.68               | 0.81  | 0.999 | 33.06           | 0.98  | 1817     |
| soil - 5  | 28.14               | 0.93  | 0.999 | 19.94           | 0.996 | 4449     |
| soil - 6  | 24.40               | 0.85  | 1.000 | 11.48           | 0.989 | 1939     |
| soil - 7  | 18.25               | 0.80  | 0.999 | 5.99            | 0.966 | 1084     |
| soil - 8  | 12.51               | 0.81  | 0.998 | 4.11            | 0.975 | 368      |
| soil - 9  | 23.48               | 0.80  | 0.998 | 7.37            | 0.950 | 1420     |
| soil - 10 | 9.45                | 0.54  | 0.999 | 6.44            | 0.706 | 6504     |
| soil - 11 | 10.75               | 0.79  | 0.990 | 3.18            | 0.982 | 1112     |
| soil - 12 | 17.77               | 0.83  | 0.997 | 6.95            | 0.984 | 2860     |
| soil - 13 | 13.60               | 0.88  | 0.995 | 6.79            | 0.961 | 1655     |

Table 11. Comparison Linear sorption coefficient and Freundlich sorption coefficient for 1,2-DCB on soils

|           | Freundlich isotherm |       |       | Linear isotherm |       | $K_{oc}$ |
|-----------|---------------------|-------|-------|-----------------|-------|----------|
|           | $K_f$               | $1/n$ | $r^2$ | $K_d$           | $r^2$ |          |
| soil - 1  | 5.99                | 0.88  | 0.997 | 2.27            | 0.991 | 294      |
| soil - 2  | 17.2                | 0.79  | 0.987 | 3.24            | 0.973 | 1809     |
| soil - 3  | 12.4                | 0.89  | 0.991 | 5.03            | 0.992 | 723      |
| soil - 4  | 31.55               | 0.78  | 0.977 | 4.73            | 0.952 | 260      |
| soil - 5  | 2.08                | 1.21  | 0.994 | 11.18           | 0.960 | 2494     |
| soil - 6  | 36.00               | 0.63  | 0.994 | 1.84            | 0.989 | 1639     |
| soil - 7  | -                   | -     | -     | -               | -     | -        |
| soil - 8  | 27.71               | 0.70  | 0.989 | 2.40            | 0.840 | 215      |
| soil - 9  | 24.24               | 0.73  | 0.999 | 2.60            | 0.945 | 501      |
| soil - 10 | 9.04                | 0.78  | 0.975 | 1.37            | 0.890 | 1388     |
| soil - 11 | 30.74               | 0.72  | 0.972 | 2.99            | 0.897 | 1045     |
| soil - 12 | 27.89               | 0.72  | 0.978 | 2.72            | 0.840 | 1119     |
| soil - 13 | 13.73               | 0.92  | 0.997 | 6.85            | 0.989 | 1669     |

## 2-1. 토양 특성에 따른 유기화합물의 토양 흡착

Fig. 16과 17에서는 토양의 물리화학적 특성과 토양 중의 유기염소계 농약의 흡착분배계수를 막대그래프로 비교하여 나타내었다. 토양의 수소이온농도, 양이온교환능력, 비표면적, 점토함량, 그리고 유기탄소와 Lindane의 흡착분배계수의 관계를 살펴보면(Fig. 16), 유기탄소가 Lindane의 흡착분배계수에 영향을 주며, 토양의 점토함량과 비표면적 등의 특성은 큰 영향요인으로 작용하지 않는 것으로 나타났다. 유기탄소가 가장 높은 soil-4의 흡착분배계수가 74.68(L/Kg)로 가장 높은 값을 보였으며 soil-3, soil-9 순서로 유기탄소 함량이 낮아지면서 흡착계수도 낮아졌다. 그러나 soil-5 경우 유기탄소와 점토함량 등 모든 토양의 특성값이 가장 낮음에도 불구하고, Lindane에 대한 흡착분배계수는 높게 나타났다. 이것은 soil-5는 유류에 의해 오염된 토양으로, 한번 유기오염물에 의해 오염된 토양에 유기화합물이 계속 투입될 경우, 토양의 특성에 관계없이 존재하는 유기오염물에 의해 흡착량이 증가하는 것을 보여주는 결과였다. soil-8은 유기탄소 함량이 높임에도 흡착분배계수 값이 낮은 이유는 다른 약산성 토양에 비해 수소이온농도가 7.7로 중성을 띠므로 수소이온에 의한 양성화반응이 일어나지 않기 때문으로 사료된다.

Fig. 17에서는 토양의 특성과 1,2-DCB 흡착분배계수의 관계를 나타내었다. 1,2-DCB 역시 점토함량이 높은 soil-8, 9, 10에서보다 유기탄소함량이 높은 soil-4에서 흡착분배계수가 가장 높았으며, soil-5는 1/n값이 1이상을 나타내어 유기화합물의 농도가 증가함에 따라 토양 중에 흡착이 계속적으로 증가될 수 있음을 보였다.

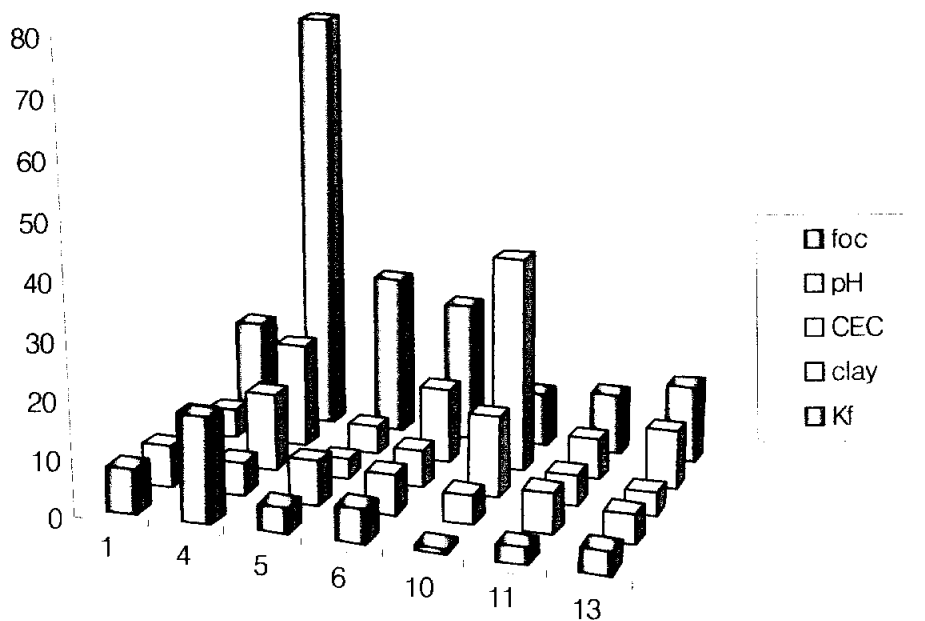


Fig. 16. The relationship between soil properties and  $K_f$  of Lindane.

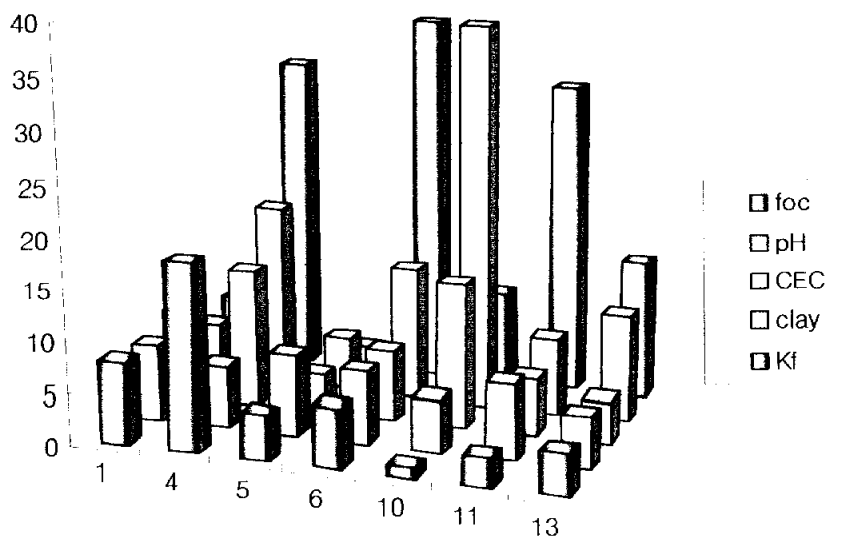


Fig. 17. The relationship between soil properties and  $K_f$  of 1,2-DCB.

점토함량과 유기탄소함량 차이로 soil-1과 soil-4 토양시료를 선택하여 종류가 다른 유기화합물의 흡착실험 결과를 Fig. 18에서 비교해 보았다. 점토와 유기탄소함량이 낮은 soil-1시료에 대한 Lindane 흡착분배계수는 17(L/Kg), 흡착상수는 0.83, Benzene의 흡착분배계수는 11(L/Kg), 흡착상수는 0.82로 흡착량과 흡착양상이 근사한 값을 나타냈다. 그런데 점토와 유기탄소함량이 높은 soil-4시료에 흡착된 Lindane과 Benzene의 흡착상수는 각각 0.83, 0.8로 비슷한 흡착양상을 보였으나, Lindane의 흡착분배계수값 74(L/Kg)는 Benzene의 12(L/Kg)보다 훨씬 높은 값을 보였다. 본 실험의 결과, 점토함량과 유기탄소함량이 낮은 특성을 갖는 토양 중에서의 유기화합물의 흡착은 유기화합물의 종류 및 특성에 의한 영향보다는 토양의 특성에 의한 영향으로 흡착반응이 일어나며, 유기탄소함량이 높은 토양에서의 유기화합물의 흡착은 용해성과 휘발성이 낮아 물과의 친화성이 적은 Lindane이 토양 중 유기탄소에 더욱 강하게 흡착되므로 유기화합물의 특성에 따라 흡착양상이 크게 달라짐을 알 수 있다.

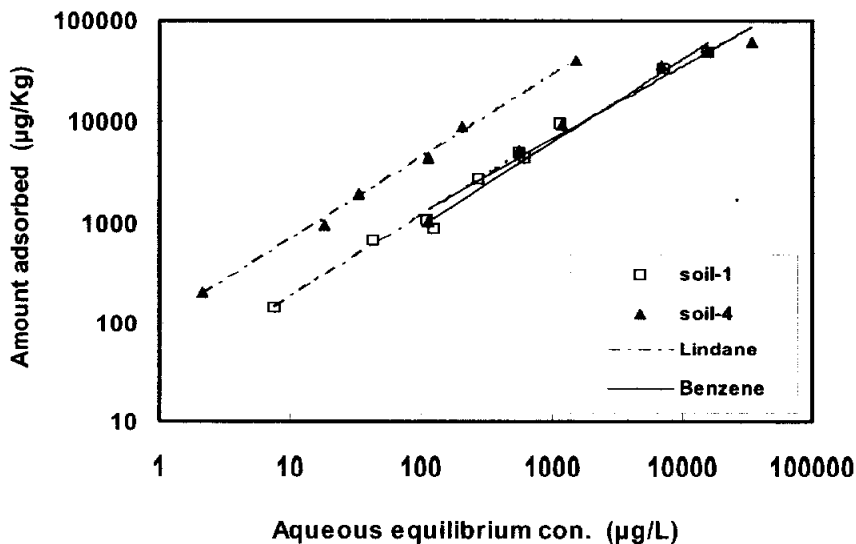
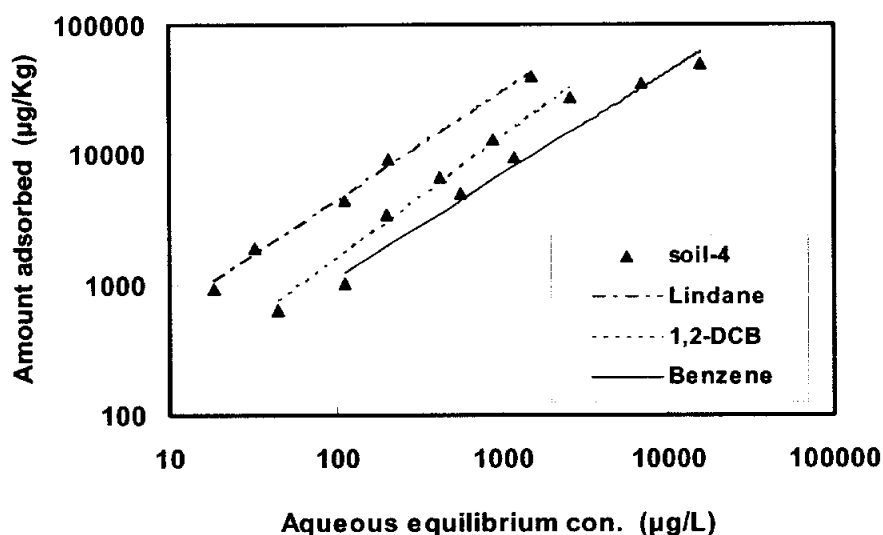


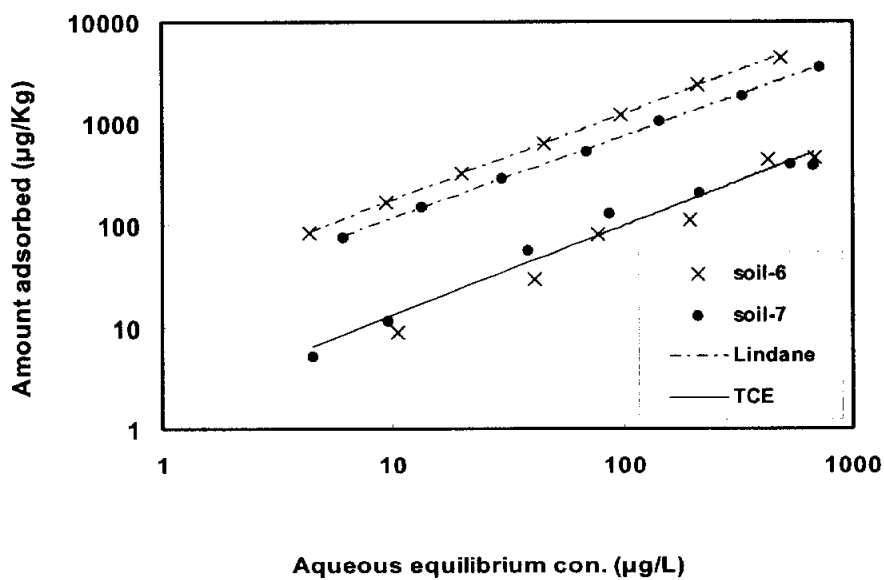
Fig. 18. Comparison of Freundlich isotherms for Lindane and Benzene in soil 1 and 4.

## 2-2. 유기화합물 종류 및 특성에 따른 토양 흡착

soil-4 토양에 종류에 따라 물리화학적 특성이 다른 Benzene, 1,2-DCB, 그리고 Lindane의 수용액 농도를 증가시켜 흡착배치실험 결과를 Fig. 19(A)에 나타내었다. Benzene, 1,2-DCB, Lindane순으로 물에 대한 휘발성과 용해성이 크게 낮아지는 물리화학적 특성을 가지며, soil-4 토양시료에 흡착된 각 유기화합물의 흡착분배계수는 29(L/Kg), 31(L/Kg), 그리고 74(L/Kg)순으로 높은 값을 나타내었다. 이것은 Lindane이 Benzene, 1,2-DCB에 비해 낮은 용해성과 큰 분자량으로 물과의 친화성이 낮아 토양입자와의 결합이 더욱 강하게 작용하여 흡착이 일어나기 때문으로 사료된다. Fig. 19(B)는 유기탄소함량이 비슷한 soil-6, 7 토양시료에 용해성과 휘발성이 뛰어난 TCE와 소수성 Lindane의 흡착비교결과이다. TCE 흡착분배계수는 1.8(L/Kg), 흡착상수는 0.86으로 Lindane의 흡착분배계수 20(L/Kg)와 흡착상수 0.82보다 낮은 흡착량을 보여 역시 토양과의 결합력이 낮음을 나타내었다.



(A)



(B)

Fig. 19. Comparison of Freundlich isotherms for  
(A) Benzene, 1,2-DCB and Lindane sorption on soil 4  
and (B) TCE and Lindane sorption on soil 6 and 7.

## V. 결 론

본 연구로부터 얻어진 결론은 다음과 같다.

- (1) 토양 중 유기화합물의 평형도달시간을 측정하기 위해 시간별 농도 분석 결과, 토양 중에서의 유기화합물 흡착반응은 12시간 이내에 평형에 이르는 것으로 나타나, 흡착배치실험은 12시간으로 하였다.
- (2) 인공토양시료를 이용하여 점토광물의 함량 및 종류에 따른 TCE와 Lindane 흡착배치실험결과는 다음과 같다. 100ppb TCE 용액을 Ottawa sand 에 Ca-montmorillonite 와 Na-montmorillonite 각각의 함량이 0% - 40% 섞인 흡착제에 흡착시켰을 때, 점토광물의 함량이 증가함에 따라 흡착되는 TCE 농도도 증가하였다. 모든 점토광물함량에서 흡착된 TCE 초기 수용액 농도는 Na-montmorillonite에서 5% - 17% 값에 비교하여, Ca-montmorillonite에서 5% - 21% 으로 더 큰 값을 보였다. 이것은 층간 내 존재하는 Ca와 Na의 차이에 의해 Ca-montmorillonite의 비표면적과 양이온 교환능력이 더 큰 것에 기인된 것으로 사료된다. 200ppb Lindane 용액과 Ca-montmorillonite 함량증가에 따른 흡착실험 역시, 점토광물함량이 증가함에 따라 Lindane 흡착량도 증가하였으며, 40% Ca-montmorillonite 함량에서 초기농도의 17%까지 흡착되었다.
- (3) 인공토양시료를 이용하여 토양 중 유기물 함량에 의한 흡착 영향을 알아보기 위해 분말 활성탄을 이용하여 100ppb naphthalene, 100ppb TCE, 그리고 200ppb Lindane 용액을 흡착배치실험 하였다. 0.1%의 유기물함량에서 TCE와 naphthalene는 각각 초기 수용액 농도의 87%, 84%가 흡착된 후 흡착평형에 이르렀으며, Lindane은 0.01%의 활성탄함량에서 초기 수용액 농도의 98%가 흡착됨을 보였다. 따라서 토양 중 유기물이 미량으로 존재하는 경우에도 유기화합물에 대한 흡착영향이 매우 크게 작용함을 알 수 있었다.
- (4) 전국 7곳 지점에서 총 13개 밭, 논, 그리고 풍화토 시료를 채취하였다. 채취지역 선정은 우리나라의 대표적인 모암인 화강암, 화강편마암이 나타나는

지역과 유류오염지역, 간척지등을 포함하여 다양한 물리화학적 특성이 포함되도록 하였다. 토양시료의 물리화학적 특성을 각 항목별로 측정한 결과, 우리나라 논, 밭, 그리고 풍화토는 약산성을 띠는 사질토양이었으며, 각 토양시료는 유기탄소함량 0.2% - 1.8%, 양이온교환능력 3.5 - 14.0, 점토함량 5% - 37%, 비표면적 1.5 - 18.0 범위의 값을 나타내었다.

(5) 13개의 실제토양시료에 대표적인 유기염소계 농약 Lindane, 1,2-DCB의 50ppb - 800ppb, 250ppb - 5000ppb 수용액 농도 범위에서의 흡착배치실험한 결과는 Linear isotherm, Freundlich isotherm 경험식을 이용하여 흡착분배계수와 흡착상수로 산출하였다. Lindane의  $K_d$  값의 범위는 3.18 - 33.06,  $K_f$  값의 범위는 9.65 - 74.68 이었으며, 1,2-DCB  $K_d$ 는 1.84 - 11.18,  $K_f$ 는 2.08 - 32.00의 범위를 가졌다. Lindane과 1,2-DCB 모두, 유기탄소의 함량이 1.8%로 가장 높은 soil-4에서 높은  $K_d$ ,  $K_f$  값을 가졌으며, 유류오염토양은 유기탄소 및 점토의 함량이 매우 낮음에도 불구하고  $K_d$ ,  $K_f$ 는 높은 값을 나타내었다. 따라서 유류로 이미 오염된 지역이 유기화합물에 의해 다시 오염될 경우, 유기화합물과 토양과의 흡착반응이 매우 우세하게 작용하는 것으로 나타났다.

(6) Freundlich isotherm 경험식에 의해 산출된 총 13개 실제토양 내 Lindane의  $1/n$  값은 1미만으로 흡착은 토양 내 유기물함량에 의해 좌우되는 것으로 나타났으며, Freundlich isotherm의 흡착계수와 Linear isotherm의 흡착계수 모두 유기탄소함량이 가장 높은 soil-4에서 가장 큰 값을 보였다. 토양 중 Lindane의 이동성은  $K_{oc}$  흡착상수로 나타내었으며, 유기탄소에 의한 영향보다 유류로 이미 오염된 soil-5와 점토함량이 가장 높은 soil-10의 토양 중 이동성이 가장 낮았다. 수용액에 대한 용해도가 150ppm인 1,2-DCB의 Freundlich isotherm 흡착상수와 Linear isotherm 흡착상수는 용해도가 7.5ppm인 Lindane보다 최대 50%이상 낮은 값을 나타내었다.

(7) 다른 물리화학적 특성을 가지는 soil-1과 soil-4 각각에 Lindane, Benzene 흡착배치실험 결과, 유기탄소함량이 낮은 soil-1에서는 유기화합물의 종류에 관계없이 흡착량이 모두 낮았으며, 유기탄소함량이 높은 soil-4에

서는 소수성인 Lindane의 흡착량이 Benzene에 비해 월등히 뛰어났다. 따라서 유기탄소함량이 낮은 토양에서는 유기화합물의 종류에 의한 흡착영향을 받지 않음을 알 수 있었다.

## 참고문헌

- 환경부, 1996, 토양환경보전업무편람, 환경부, 358p.
- 허봉구, 조인상, 민경범, 엄기태, 1984, 토양의 대표적인 물리화학적 특성, 한국토양비료학회지, Vol. 17, No. 4, p. 330 - 336.
- 감상규, 고병철, 오윤근, 이용두, 심정호, 1999, 제주도 토양에서 유기인계 농약의 흡착 및 용탈, 한국환경과학회지, Vol. 8, p. 379 - 386.
- 윤정기, 2000, 유기염소계 및 카바메이트 측정법, 국립환경연구원. 250p.
- 라덕관, 박상숙, 정재성, 김영규, 2000, 토양 내 제초제의 흡착탈착 특성, 대한환경공학회지, Vol. 22, No. 6, p. 1045 - 1053.
- 윤정희, 최정원, 윤을수, 김유학, 2001, 우리나라 밭토양 화학적 특성, 한국토양비료학회지, Vol.34, No.5, p. 326 - 333.
- 문희수, 1996, 점토 광물학, 민음사. 380p.
- 정영호, 김장억, 김정한, 2000, 최신 농약학, 시그마프레스. 150p.
- 최병순, 김진한, 이동훈, 1998, 토양오염개론, 동화. 135p.
- 정문식, 정문호, 이진현, 김영규, 2000, 환경화학, 신광문화사, p. 583-630.
- 한정상, 1995, 지하수 환경과 오염, 250p.
- Walter J. Weber, Jr., Paul M. McGinley, 1992, A distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sedi'ments, Environ. Sci. Technol., Vol. 26, No. 10, p. 1995 - 1962.
- Joseph J. Pignatello and Baoshan xing, 1996, Mechanism of slow Sorption of organic chemicals to natural particles, Envrvion. Sci. Technol., Vol. 30, p. 1-10.

Marc pansu, Jacques Gautheyrou, 1998, Soil Analysis, A.A.BALKEMA Publishers. 180p.

Karickhoff, S. W., Brown, D. S., and Scott, T. A., 1979, Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments, Water Research, Vol. 13, p. 241 - 248.

Means, J. C., Wood, S. G., Hassett, J.J., Banwart, W. L., 1980, Environ. Sci. Technol., Vol. 20. p. 250 - 258.

S. Lovell, Ioan E.,Shields, Powder surface area and porosity, CHAPMAN & HALL. 380p.

Ball, W.P., Roberts, P.V., 1991, Environ. Sci. Technol., vol 25, p. 1223-1237.

Rogers, R. D., McFarlane, J. C., and Cross, A. J., 1980, Adsorption and desorption of benzene in two soils and montmorillonite clay, Environmental Science and Technology, vol. 14, p. 457-460.

McGinley, P. M., Katz, L. E., Weber, W. J., Jr., 1992, Environ. Sci. Technol., vol 26. p. 259 - 269.

Barbash, Jack E. 1996, Pesticide in Ground Water, distribution, trends, and governing factors, Ann Arbor. 300p.

Jack Altman, 1993, Pesticide interaction in crop production, CRP press.

Philip C. Kearney Terry Roberts, 1996, Pesticide Remediation in Soils and Water, WILEY. 205p.

Mohammed Mansour, 1993, Fate and Prediction of Environmental chemicals in Soils, Plants, and Aquatic systems, LEWIS Publishers. 270p.

Rene P. Schwarzenbach, 1993, Environmental Organic Chemistry, WILEY,

680p.

Carter, D.L., Mortland, M.M., and Kemper, W.D., 1986, Specific surface in Method in Soil Analysis, 422p.

Cary T. Chiou, Paul E. Porter, and David W. Schmedding, 1983, Partition Equilibria of Nonionic Organic Compounds between Soil organic matter and water, Environ. Sci. Technol., Vol. 17, p. 227-230.

Pignatello, J.J., 1989, In Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soil, 97p.

Adams, R. S. Factors Influencing Soil Adsorption and Bioactivity of Pesticide, Res. Rev. 47p.

Rene P. Schwarzenbach, Philip M. Gschwend., 1993, Environmental Organic Chemistry, 400p.

Doug R. Garbarini and Leonard W. Lion, 1985, Evaluation of sorptive Partitioning of Nonionic pollutants in closed systems by Headspace Analysis, Environ. Sci. Technol., Vol. 19, No. 11, p. 1122 - 1127

Willam P. Ball, Paul V. Roberts, 1991, Long-Term Sorption of Halogenated organic chemicals by Aquifer material, Environ. Sci. Technol., Vol. 25, No. 7, p. 1237 - 1248.

Staples, C. A. and Geiselman, S. J., 1988, Cosolvent influences on organic solute retardation factors, Ground Water, vol. 26, p. 192-198.

NYLE C. BRADY, RQY R. WEIL, 2002, The nature and properties of soils, Pentice hall, 805p.

Daniel Hillel, 1998, Environmental soil physics, Academic press, 97p.

James A. Tindall, James R. Kunkel, Unsaturated zone hydrology for scientists and engineers, Prentice hall, 504p.

John H. Montgomery, Linda M. Welkom, Groundwater chemicals desk reference, Lewis publishers, 526p.

Patrick A. Domenico, Franklin W. Schwartz, Physical and Chemical hydrogeology, John wiley & sons, Inc. 371p.

Sang-Mo Koh, Joe Boris Dixon, 2001, Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene, applied clay science, vol. 18, p. 111-122.

Cary T. Chiou, David W. Schmedding, 1982, Environ sci Technol. vol. 16, No. 1, p. 4-10.

McCall PJ, Swann RL, Laskowski DA, Unger SM, Vrona SA, Dishburger HJ, 1980, Bull environ contam toxicol, vol. 24, p. 190.

## 요 약

토양으로 유입된 유기오염물의 이동, 잔류 및 분해과정은 흡착에 의해 지배되므로, 토양과 유기화합물의 물리화학적 특성에 따른 흡착 특성을 규명하기 위해 흡착배치실험을 하였다. 흡착제는 인공토양시료와 전국에서 채취한 13개 실재 토양시료이며, 흡착물은 유기용매제로 쓰이는 benzene, naphthalene, TCE와 유기염소계 살충제 1,2-DCB, Lindane을 선택하였다. 토양의 물리화학적 특성에 따른 유기화합물의 흡착영향은 점토광물 종류와 함량, 유기물 함량에 따른 TCE, benzene, naphthalene, Lindane의 흡착배치실험을 통해 알아보았다. 그 결과 유기화합물의 흡착량은 Na-montmorillonite보다 비표면적이 큰 Ca-montmorillonite에서 컸으며, 점토광물의 함량과 유기물함량이 증가할수록 각각 흡착량이 최고 21%, 98%까지 증가하여, 유기물 함량에 의한 흡착영향이 큰 것을 알 수 있었다. 총 13개 실재토양에 1,2-DCB, Lindane 수용액 농도증가에 따라 흡착되는 흡착량을 Freundlich isotherm과 linear isotherm으로 fitting하여 흡착분배계수( $K_f$ ,  $K_d$ )흡착상수 ( $1/n$ )로 나타내었다. Lindane의  $K_d$ 값의 범위는 3.18 - 33.06,  $K_f$ 는 9.65 - 74.68,  $1/n$ 은 0.54 - 0.93으로 실재토양의 유기탄소함량과 분배계수는 양호한 상관관계를 가졌으며 이것은 흡착상수 값이 1미만이면 흡착은 유기탄소함량에 의해 좌우된다(Yoshiro Hata, et al., 1980)는 실험결과와 일치하였다. 1,2-DCB의  $K_d$ 는 1.84 - 11.18,  $K_f$ 는 2.08 - 32.00,  $1/n$ 은 0.72 - 1.21의 범위를 가졌다. 또한 토양에서 Lindane의 분배계수값은 1,2-DCB보다 2배이상 높은 값을 나타내었으며, 이것은 Lindane의 낮은 용해성과 휘발성, 그리고 큰 분자량으로 소수성이 강하므로 토양과의 결합력이 더욱 우세하기 때문인 것으로 사료된다. Lindane과 1,2-DCB 모두, 유기탄소함량이 1.8%로 가장 높은 soil-4에서 높은 분배계수값을 나타내어, 이 지역의 환경오염이 다른 지역에 비하여 상대적으로 높을 것으로 판단된다. 그리고 유류로 오염된 적이 있는 soil 5는 유기탄소와 점토함량 등이 낮음에도 불구하고 분배계수가 높게 나

타났으며, 이것은 이미 오염된 토양에 유기오염물이 재주입 될 경우 흡착에 의한 잔류가 높으며, 토양의 특성에 관계없이 유기오염물에 의한 흡착량이 증가하는 것을 나타낸다.

본 연구를 통하여 국내 실제 토양에서의 대표적인 유기용매제와 유기염소계 살충제의 정량적인 흡착량을 산출하였으며, 그 결과는 토양 내 농약의 분포와 이동을 예측하는데 중요하게 이용될 것이다. 따라서 본 연구의 결과를 토대로 물리화학적 특성이 비슷한 우리나라 토양 중에서 유기화합물의 이동 및 흡착에 관한 예측이 가능하고, 토양의 환경영향평가에 중요한 자료로 활용될 것으로 사료된다.

## 감사의 글

대학원 생활과 논문을 쓰는 과정은 저에게 참으로 소중한 시간이었습니다. 논문의 결실을 맺기 까지 지혜와 능력주신 하나님의 은혜에 감사드리며, 논문을 쓰기까지 많은 도움을 주셨던 분들에게 이 지면을 통하여 감사를 드리고 싶습니다. 먼저 여러 가지 면으로 부족한 저를 여기까지 이끌어 주시고, 신앙과 학문의 모든 면에서 좋은 가르침을 주셨던 이민희 교수님께 진심으로 감사드립니다. 논문 심사를 맡아 많은 조언을 해주신 박맹언 교수님, 정상용 교수님, 그리고 관심과 애정으로 학문적인 가르침을 주신 백인성 교수님, 최정찬 교수님, 송용선 교수님, 박계현 교수님께도 감사의 말씀을 드립니다.

4호관의 동환 선배, 남훈 선배, 형기 선배, 필근 선배 그리고 가족보다 더 많은 시간을 함께 실험하며 공부하였던 환경 오염학 실험실 식구들, 정산선배, 종철 선배, 현민 선배, 원홍, 나인, 인수, 남호, 예선, 영재, 지혜. 그리고 일일이 감사함을 다 표현하지 못하지만, 학부와 대학원 생활을 같이 했던 동기와 후배, 선배들과의 소중한 시간과 도움에 감사하며, 분석에 많은 도움과 조언을 해 주신 국립 수산 과학원의 구준호씨와 연세대 우열 오빠, 철규 오빠에게도 감사를 드립니다.

어렵고 힘들 때 항상 함께 해 주며, 용기를 주었던 호정, 현미 그리고 함께 기도해준 나경언니, 유영언니, 미영언니에게도 진심으로 고맙다는 말을 전하고 싶습니다.

끝으로 헌신적인 사랑과 믿음으로 지켜봐 주신 사랑하는 부모님, 든든히 곁에서 후원해준 오빠와 새언니, 그리고 곧 태어날 조카에게 이 작은 결실과 함께 감사의 마음을 전합니다.