

土壤中에서 일어나는 Pentachlorophenol(PCP)의 吸着에 관한 研究

張 南 日 · 崔 炆

Nam Il Chang, Jyung Choi : Studies on the adsorption of pentachlorophenol(PCP) in soils

Summary

PCP adsorption experiment was carried out with six soils various in clay mineral and organic matter content and soil pH.

The results were as follows;

1. The major factor governing the PCP adsorption is pH
2. The adsorption was increased with organic matter content at a certain pH
3. The adsorption was less related to crystalline clay mineral species.

緒 言

農業의 近代化 및 省力化는 農藥의 使用量을 增加시켰다. 이로 因하여 農藥은 防除目的 以外에 公害問題를 일으키고, 따라서 農藥의 行動에 對한 關心度는 높아졌다. 農藥中에서도 大部分의 除草劑는 土壤에 直接撒布함으로 除草劑의 活性은 土壤과의 反應에 따라 크게 影響을 받는다. Sheet et. al. (1)과 Harris와 Warren(2)은 除草劑의 活性은 土壤에의 吸着으로 減少되며 土壤에의 吸着量은 陽이온置換容量(CEC), 土壤 pH, 有機物 및 粘土含量等의 土壤性質에 依存한다고 報告하였다.

本研究에서는 除草劑中에서 PCP를 選擇하였다. PCP는 1841年 Erdmann에 依해 合成되어 防腐劑 및 防黴劑(3)로 使用되어 왔으나 近來에 와서 除草劑로서의 利用度가 높아졌다. PCP는 難溶性이나 Na型은 水溶性으로 Asia地方의 畜除草劑로 널리 쓰이며(4) 강한 魚毒性을 나타낸다. 그러므로 PCP의 土壤懸濁液中에서의 活性變化에 關한 報文은 많다. Tsunoda(5,6)와 九州農業試驗場(7)研究報 慶北大學校 農科大學 (Kyungpook National University, Faculty of Agriculture. 1964. 10. 10 수리

告에 依하면 PCP는 土壤中에서 吸着에 依하여 그 毒性이 多少 減少한다고 結論지웠으며 CHOI와 Aomine(8)도 PCP의 活性減少는 土壤에 依한 PCP의 吸着現象에 基因한다고 하였다.

따라서 本研究에서는 土壤의 理化學的性質中 特別히 土壤 pH 및 有機物含量이 PCP 吸着에 어떠한 影響을 미치는가를 몇가지 土壤을 對象으로 實驗하여 結果가 나왔기에 報告하는 바이다.

材料 및 方法

가) soil sample: 제주도 및 경남북에서 採取한 土壤을 風乾하고 2mm sieve를 通過한 細土를 共栓 유리병에 넣어 두고 試料로 使用하였다. 土壤 pH는 pH meter(Fisher Model 230)로 測定하고 總炭素量은 *N-phenylanthranilic acid*를 指示藥으로 하는 Tyurin法(9)으로 定量하고 여기에 1,724倍하여 有機物量으로 하였다. 土壤의 物理的組成은 土壤懸濁液에 NaOH溶液을 加하여 pH를 10附近으로 調節하여 分散시키고 Pipette法으로 定量하였으며, CEC는 Wada-Harada法(10)으로 測定하였다. 土壤의 採取地點과 理化學的性質은 表 1과 表 2와 같았다.

나) PCP solution: 三共會社試藥을 *N-NaOH* 용액에 녹이고 여기에 HCl을 加하여 PCP를 沈澱시킨 후 glass filter로 여과하였다.

殘有物은 증류수로서 數回 洗滌하고 xylen으로 용해시켜 여과된 여액을 증발 건조시켰다. 이러한 操作을 3回 반복하여 얻은 PCP를 本實驗에 使用하였다. 精製 PCP 1gr을 0.1N-NaOH 용액 100ml에 녹이고 증류수로서 1l로 채워 冷暗室에 보관하면서 실험직전에 稀釋하여 사용하였다.

다) Adsorption experiment: 風乾細土 5gr을 秤量하여 PCP 용액 50ml과 혼합하고 1분간에 80회 往復하는 왕복진탕기로 12시간 진탕하여 얻은 PCP

Table 1. Description of soil samples

Number	Source	clay mineral
C-A	Volcanic ash soil, A, 10YR 3/2, Sajebi, Cheju	Composite*
C-B	Volcanic ash soil, B, 10YR 3/3, Sajebi, Cheju	Composite
C-C	Volcanic ash soil, C, 10YR 5/4, Sajebi, Cheju	Composite
M-1	Forest soil, A, 10YR 6/1, Yongil, Kyungbuk	Mt
H-1	Red-yellow soil, A, 10YR 5/6, Hyubchon, Kyungnam	Hl, Al-Vr
H-2	Red-yellow soil, A, 10YR 5/6, Hyubchon, Kyungnam	Hl, Al-Vr

*Mt=montmorillonite, Hl=halloysite, Al-Vr=aluminum-Vermiculite, Composite=gibbsite, illite, kaolinite, and aluminum-vermiculite.

Table 2. Some properties of samples

Soil No.	pH**		Mechanical analysis			Humus %	CEC* me/100g
	(H ₂ O)	(KCl)	sand %	silt %	clay %		
C-A	6.2	4.6	28	16	40	16	25.2
C-B	6.6	5.1	29	10	51	10	17.5
C-C	6.9	5.6	34	5	60	1.5	9.0
M-1	7.2	5.7	23	22	52	4	33.2
H-1	5.6	4.0	25	25	50	1	8.4
H-2	5.6	3.9	30	20	50	0.5	7.6

Oven-dry basis. *CEC=Cation exchange capacity. **soil : solution=1:2.5.

-soil 현탁액을 일정 取하여, 15,000rpm 의 원심 분리기로 15분간 원심분리하였다. 맑은 上澄液中的 PCP 를 定量하고 加한 濃度에서 減少된 PCP 量을 PCP 의 吸着量으로 換算하였다. 여기서 PCP 定量은 4-Aminoantipyrine 法을 약간 修正하여⁽¹¹⁾ 波長 574m μ 로 比色定量하였다.

結果 및 考察

여섯가지의 성질이 다른 土壤과 25ppm 에서 500 ppm 間의 5 단계 濃도를 가진 PCP 용액을 써서 濕式으로 吸着實驗을 하였다. PCP-soil 현탁액을 遠心分離하여 얻은 上澄液中的 PCP 濃도와 吸着된 量間의 吸着等溫曲線을 그린 結果는 그림 1 과 같았다.

그림 1 에서 보는 바와 같이 有機物이 아주 많이 함유된 火山灰土(C-A)는 添加한 PCP 濃度에 比例하여 吸着量이 正比例하게 增加하나 有機物含量이 적고 土壤 pH가 높은 火山灰土(C-C)에는 PCP 가 거의 吸着되지 않았다. 中間部位의 火山灰土(C-B)는 C-A 土壤과 C-C 土壤의 中間的인 傾向을 나타냈다. 한편 非火山灰土系인 M-1 土壤은 若干의 PCP 를 吸着하며 pH가 比較的 낮은

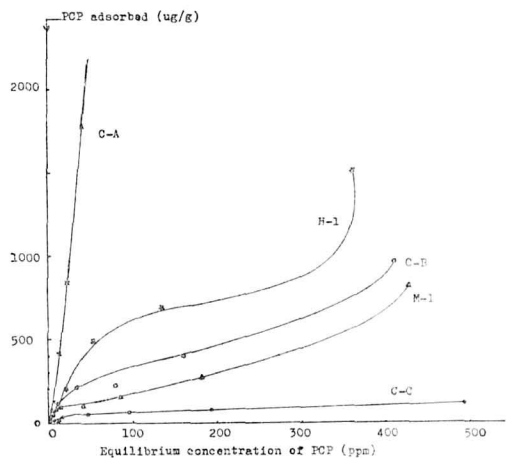


Figure 1. Isothermal curves of PCP adsorption on soils

H-1 과 H-2 土壤의 境遇에는 PCP 吸着等溫曲線이 特異하였다. 卽 PCP 吸着量이 徐徐히 增加하지만 어느 濃度 以上에서는 갑자기 上昇하는 傾向을 보였다.

PCP 의 溶解度는 表 3 에서 보는 바와 같이 용

Table 3. The solubility of PCP according to pH of solution

pH of sol. *	4.5	5.0	5.3	5.6	6.0	6.2	6.5
Solubility(ppm)	8.8	10.9	22.9	53.1	151.5	240.2	624

*sol. =PCP solution.

액의 pH가 높아질수록 커지고 낮아지면 용해도도 작아진다. pH가 높아지면 PCP는 Anion 형태로 解離하나 pH가 낮아지면 Phenol 형태로 되어 沈澱한다.

表2의 土壤性質을 参照하여 考察하면 PCP의 吸着은 土壤 pH 및 有機物含量에 支配되는것 같다.

가) PCP 吸着과 土壤 pH와의 關係

有機物含量이 다른 3가지 火山灰土에 HCl 및 NaOH를 加하여 pH를 變化시키고 初濃度 50ppm의 PCP 용액을 加하여 吸着實驗을 한 結果는 그림 2와 같았다.

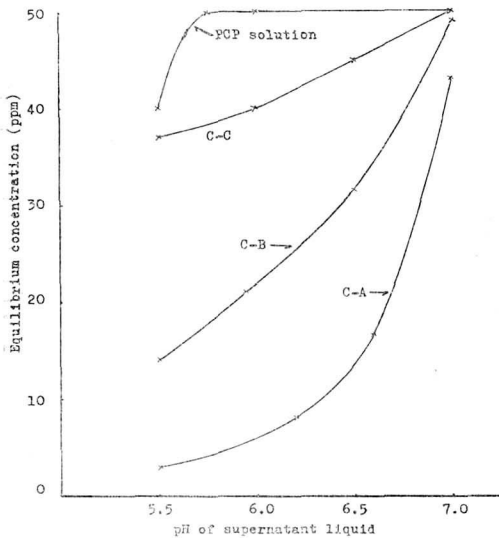


Figure 2. Relation of the apparent adsorption to the pH of the supernatant liquid (Initial concentration: 50ppm)

그림에서 보는 바와 같이 pH가 높아지면 上澄液中的 PCP 濃도가 높아진다. PCP의 pKa가 약 4.5임으로 (12)용액중의 PCP의 Anion 量은 pH에 따라 달라진다. 그런데 처음 加한 PCP 용액은 alkali 性으로 용액中的 PCP는 거의 Anion 狀態로

解離되어 存在한다.

pH 7 附近에서 C-C 土壤은 吸着이 全然 일어나지 않았다. C-C 土壤은 表2에서 보는 바와 같이 Halloysite 를 主로하는 礦物質土壤인데, Halloysite 는 一般의으로 陰電荷를 띄고 있다. PCP의 Anion 과 粘土礦物의 陰電荷는 電氣의으로 排斥되어 吸着이 일어나지 않는다. 그러나, pH 5.5 附近에서는 礦物質土壤에 依해서도 若干量의 PCP가 吸着된다. 이는 粘土礦物의 edge 電荷와 有機物에서 由來하는 陽電荷에 PCP의 Anion이 guolombic force 에 依하여 靜電氣의 吸着이 일어난 것으로 考察된다. C-B 및 C-A 土壤에서는 相當量의 PCP가 吸着되는데 이것은 土壤中에 含有된 有機物의 兩性性質에 依한 것으로 思料된다. 따라서 pH의 影響을 줄이기 위하여 一定한 pH범위 內에서 有機物의 含量과 PCP의 吸着關係를 調査하였다. 그 結果는 表4에 나타나 있다.

50ppm의 PCP 용액을 加한 후 Final pH가 5.5 되도록 HCl을 加하면 表3에서 보는 바와 같이 上澄液中的 PCP 濃도는 溶해도인 40ppm이 된다. 그러나, 表4에서 보는 바와 같이 C-A, C-B 및 C-C 土壤의 上澄液의 濃도는 40ppm 以下임으로 初濃度에서 減少된 量은 土壤에 依한 吸着으로 看做할 수 있다. 表4의 結果를 考察하면 有機物含量과 PCP 吸着量과는 正比例의 關係는 成立되지 않는다. 또 엄격하게는 各土壤間의 吸着量을 有機物含量만으로 比較할 수도 없으나, 有機物含量이 많으면 많을수록 PCP의 吸着量이 增加되는 것만은 確實하다. 이 結果는 CHOI와 Aomine (8)의 結果와도 一致하는데 有機物의 作用基인 Carboxyl 基과 Phenol 基에서 遊離되는 水素 Ion 과 PCP Anion이 結合하여 Phenol 型의 PCP가 되고 이것이 有機物에 物理的으로 吸着되거나, 前述한 바와 같이 有機物의 兩性性質에 依하여 靜電氣의으로 吸着된 것으로 여긴다.

摘 要

여섯가지 성질이 다른 토양에 PCP 吸着實驗을 濕式振盪法으로 行한 結果는 다음과 같았다.

Table 4. Relation of the apparent adsorption to the organic matter content at pH 5.5

Soil number	Organic Matter %	Equilibrium Conc. * (ppm)	PCP adsorbed ($\mu\text{g/g}$)
C-A	16	3.0	517
C-B	10	14.0	396
C-C	1.5	37.0	143

Initial concentration of PCP: 50ppm.

*PCP concentration of supernatant liquid.

- 1) PCP 吸着을 支配하는 主要因은 土壤 pH 이다.
- 2) 有機物含量이 많을수록 PCP 의 吸着量이 增加된다.
- 3) PCP 吸着量은 土壤內 結晶性 粘土礦物의 種類와는 關係가 적었다.

Literature cited

- 1) Sheets, T.J., Crafts, A.S. and Drever, H.R. 1952. Soil effects on herbicides, influence of soil properties on the phytotoxicities of the s-triazine herbicides. J. Agr. Food Chem. 10, 458-462.
- 2) Harris, C.I. and Warren, G.F. 1964. Adsorption and desorption of herbicides by soil. Weeds. 12, 120-126.
- 3) Carswell, T.S. and Nason, H.K. 1938. Properties and uses of pentachlorophenol. Ind. Eng. Chem. 30, 622-626.
- 4) Upchurch, R.P. 1972. Herbicides and plant growth regulators. In Organic chemical in the soil environment by Goring, C.I.A. and Hamaker, J.W. Marcel Dekker, Inc. New York, P443.
- 5) Tsunoda, H. 1965. PCP adsorption on soil. Part 1. Soil effect on PCP adsorption, and influence of PCP adsorption on the herbicidal efficiency of PCP. J. Sci. Soil Manure. Japan. 36, 187-190.
- 6) Tsunoda, H. 1965. Part 11. Influence of PCP adsorption on its toxicity to fish. J. Sci. Soil Manure. Japan. 36, 191-194.
- 7) Kyushu Agr. Exp. Station, 2nd Environment Division. 1962. 1961 interim report from the 2nd laboratory of soil and fertilizer (mimeograph). P. 61.
- 8) Choi, J. and S. Aomine. 1974. Adsorption of pentachlorophenol by soils. Soil Sci. Plant Nutr. 20, 135-144.
- 9) Kononova, M.M. 1961. Soil organic matter. Pergamon Press Ltd. London. P. 344.
- 10) Wada, K. and Harada, Y. 1969. Effects of salt concentration and cation species on the measured cation-exchange capacity of soils and clays. Proc. Intern. Clay Conf. Tokyo. 1, 561-571.
- 11) Kawahara, T., Goto, S. and Sato, R. 1962. The determination of pentachlorophenol in commercial herbicides. Pesticides and Technique, 7, 20-26.
- 12) Nose, K. 1966. Adsorption of PCP on soil. Bull. Natl. Agric. Sci. (Japan). C, 20, 225-271.