

## Atrazine의 토양 흡착 및 탈착에 미치는 접촉시간의 영향

박정훈\*

전남대학교 환경공학과

## Aging Effects on Sorption and Desorption of Atrazine in Soils

Jeong-Hun Park\*

Dept. of Environmental Engineering, Chonnam National University

### ABSTRACT

The effects of soil-chemical contact time (aging) on sorption and desorption of atrazine were studied in soil slurries because aging is an important determinant affecting on the sorption and desorption characteristics of organic contaminants in the environment. Sorption isotherm and desorption kinetic experiments were performed, and soil-water distribution coefficients and desorption rate parameters were evaluated using linear and non-linear sorption equations and a three-site desorption model, respectively. Aging time for sorption of atrazine in sterilized soil slurries ranged from 2 days to 8 months. Atrazine sorption isotherms were nearly linear ( $r^2 > 0.97$ ) and sorption coefficients were strongly correlated to soil organic carbon content. Sorption distribution coefficients ( $K_d$ ) increased with increasing aging in all soils studied. Sorption non-linearity did not increase with increased aging except for the Houghton muck soil. Desorption profiles were well described by the three-site desorption model. The equilibrium site fraction ( $f_{eq}$ ) decreased and the non-desorbable site fraction ( $f_{nd}$ ) increased as a function of aging time in all soils. In all soils studied, it was found that when normalized to soil organic matter content the concentration of atrazine in desorbable sites was comparatively constant, whereas that in non-desorbable site increased as aging increased.

**Key words :** Atrazine, Sorption, Desorption, Model, Kinetics, Soil, Aging

### 요 약 문

토양과 유기화합물의 접촉시간은 흡착과 탈착의 특성에 영향을 미치는 중요한 요소 중의 하나이다. 본 연구에서는 atrazine의 토양 흡착과 탈착에 미치는 접촉시간의 영향을 연구하였다. 등온 흡착실험을 수행하여 토양과 수용액 사이의 분배계수를 구하였고, 탈착에 대한 동력학 실험을 수행하고 three-site desorption 모델을 이용, 회기분석 하여 탈착속도 계수들을 추산하였다. atrazine 과 토양의 접촉시간은 2일에서부터 8개월까지 변화시켰다. 2일 흡착에 대한 atrazine의 흡착등온 곡선은 거의 선형이었고( $r^2 > 0.97$ ), 흡착분배계수는 토양의 유기탄소 함량과 강한 양의 상관관계를 가졌으며 사용한 모든 토양에서 접촉시간이 길어질수록 증가하였다. 흡착곡선에서의 비선형성은 Houghton muck토양을 제외하고는 접촉시간에 따라 증가하지 않았다. 탈착실험 분석으로부터 접촉시간이 증가함에 따라 equilibrium site분율은 감소하고 non-desorbable site 분율은 증가함을 알 수 있었다. 사용한 모든 토양에서 토양 유기탄소 함량으로 표준화한 경우 desorbable sites 에서의 atrazine 농도는 접촉시간에 따라 비교적 일정한 것에 비해 non-desorbable site에서의 atrazine 농도는 접촉시간이 증가함에 따라 증가하였다.

**주제어 :** Atrazine, 흡착, 탈착, 모델, 동력학, 토양

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

원고접수일 : 2004. 6. 14 게재승인일 : 2004. 11. 6

질의 및 토의 : 2005. 4. 30 까지

## 1. 서 론

유기오염물의 토양 흡착에 있어서 토양유기물(SOM)과 흡착과의 상관관계, 흡착에 미치는 화합물의 특성 영향, 흡착 메커니즘의 정의 등이 1960년대부터 연구되어져 왔다(Hance, 1967; Lambert *et al.*, 1965; Lambert, 1967). 흡착 속도를 묘사하기 위하여 Two compartment (Cornelissen *et al.*, 1998; Karickhoff, 1980), radial diffusion(Gschwend and Wu, 1985; Heyse *et al.*, 1999), surface diffusion(Miller and Pedit, 1992)과 gamma distribution(Connaughton, 1993)과 같은 모델들을 개발하고 사용해왔다. 이들 연구에서 토양과 화합물 사이에 접촉 시간(aging)의 효과를 논의하였으나, 흡착에 있어서 접촉 시간의 영향을 정량적으로 분석하는 데는 한계가 있었다(Johnson *et al.*, 2001; Xing and Pignatello, 1996).

토양으로부터 유기오염물의 탈착에 관한 연구는 많은 관심을 받아왔으며, 흔히 보고되는 현상은 흡착-탈착 hysteresis이다(Chen *et al.*, 2002; Jenks *et al.*, 1998; Leboeuf and Weber, 2000; Lesan and Bhandari, 2003; Xie *et al.*, 1997). 농약과 SOM의 혼합체 형성과 화학적인 분해가 hysteresis를 일으키는 주 메커니즘으로 제안되어왔다(Jenks *et al.*, 1998; Ma *et al.*, 1993; Xie *et al.*, 1997). 토양으로부터 농약류의 탈착에 미치는 접촉 시간의 영향을 탐구한 Ma *et al.*(1993)와 Loehr and Webster (1996)는 hysteresis 현상이 접촉시간이 증가함에 따라 증가하는 것으로 보고하였다. Carroll *et al.*(1994)와 Pignatello (1990)는 탈착 저항 분율과 SOM 함량 사이에 정의 상관관계가 있음을 보였으나, 그 반대의 경향을 보고한 연구도 있다(McCall and Agin, 1985).

최근에 탈착 현상을 세 형태의 과정 즉 빠른 탈착, 속도 제한 탈착, 그리고 탈착 되지않는 과정으로 구분할 수 있음이 보고되고 있다(Park *et al.*, 2001; Park *et al.*, 2002; Park *et al.*, 2003; Sharer *et al.*, 2003). 여기서 탈착되지 않는 면은 주어진 탈착 실험 시간 동안에 탈착되지 않음을 의미한다. 이 탈착 현상을 수학적 공식화한 모델이 three-site desorption model이다. 본 연구에서는 atrazine(2-chloro-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazine)의 흡착과 탈착 실험 결과를 three-site desorption model을 이용 분석하여 접촉시간의 영향을 관찰하였다. 흡착제로는 각각 다른 SOM함량을 가지는 4종의 토양을 선정하였으며, SOM은 atrazine에 대해 효과적인 흡착제로 알려져 왔다(Laird *et al.*, 1994; Sheng *et al.*, 2001).

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 토양

Table 1은 사용된 4종 토양들의 특성을 나타낸다. 건조한 후, 비벼 부수고, 2-mm 체를 통과한 토양을 실험에 이용하였다.

### 2.2. 흡착실험

Houghton muck는 토양 대 용액의 비를 1:40, 그 외 3종의 토양에서는 1:10으로 하여 등은 흡착 실험을 수행하였다. Houghton muck는 atrazine의 흡착성이 높았고, 그외 토양은 상대적으로 흡착성이 낮아 토양 대 용액의 비를 높여서 atrazine이 토양과 용액에 공평하게 분배하도록 하였다. 4.2 mL의 인산염 완충액과 흡착제를 포함하는 9개의 4.5 mL 유리 vial을 준비하여 일정량의  $^{14}\text{C}$ -atrazine stock을 각 vial에 주입하여 정해진 초기농도 범위(0.4.5 mg L<sup>-1</sup>)를 얻을 수 있도록 하였다. vial의 빈공간은 1 mL 미만이 되도록 하였다. 토양이 없는 대조군 vial을 3중으로 준비하여 암실에서 이들 동안 9 rpm으로 혼합한 후, 정해진 접촉시간 동안 암실에 보관하였다. 정해진 접촉시간이 경과된 후에, 하루 동안 9 rpm으로 혼합한 후, 20분 동안 1200 g로 원심분리 후 상등액을 채취 하였다. 상등액의 방사능을 액체 섬광기(LSC)로 측정하고 atrazine의 농도를 액상크로마토그래피(HPLC)로 측정하였다. 모든 실험은 상온(24 ± 1°C)에서 수행하였다.

흡착등온 데이터는 선형흡착 모델( $S = K_d C_e$ )과 Freundlich 모델( $S = K_f C_e^n$ )을 사용하여 분석하였다. 여기서 S는 흡착상의 농도( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )이고,  $C_e$ 는 흡착평형에서의 액상농도( $\mu\text{g L}^{-1}$ ),  $K_d$ 는 선형 흡착 계수,  $K_f$ ( $\text{mg kg}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^n$ )는 Freundlich 흡착계수,  $n$ 은 Freundlich 흡착등온 곡선정도를 묘사하는 계수이다.

### 2.3. 탈착실험

탈착 실험은 흡착 실험과 비슷한 절차에 따라 액상의 초기 atrazine 농도가 2 mg L<sup>-1</sup>이 되도록 준비한 회분식 토양 슬러리를 이용하였다. 멸균된 인산염 완충용액 과 토양을 포함하는 50 mL 유리 원심분리 튜브에 일정량의  $^{14}\text{C}$ -atrazine stock (in methanol)을 주입하였다. 이 튜브는 Teflon-lined Mininert<sup>®</sup> valves로 돌려 닫았다. 토양 없는 대조군 튜브를 같은 방법으로 준비하였다. 이들 튜브는 암실에서 이들 동안 9 rpm으로 혼합한 후, 정해진 접촉시간동안 암실에 보관하였다. 정해진 흡착 시간 후에, 하루 동안 9 rpm으로 혼합한 후 1200 g로 원심분리 후

에 상등액을 채취 하였다. 액상의 농도를 LSC로 측정하고, 초기농도와와의 차이로 흡착된 atrazine의 농도를 계산 하였다. 채취한 상등액을 가능한 한 많이 제거하고, 잔여액은 무게로 측정하였다. atrazine이 없는 토양 추출액을 넣음으로써 탈착되었다. 토양 추출액은 흡착실험에서 사용한 토양과 인산염 완충액을 흡착실험에서와 같은 비로 같은 동일한 기간 동안 혼합한 후 상등액을 채취하여 만들었다. 신선한 용액이 주입된 튜브는 다시 암실에서 9 rpm로 혼합하면서, 정해진 탈착 시간에 주기적으로 액상 분석을 위해 채취 하였다.

#### 2.4. 탈착모델

탈착 데이터를 분석하기위해 최근에 개발된 three-site desorption model을 이용하였다. 이 모델 이용 시 다음과 같은 가정을 하였다. 첫째, 흡착면은 equilibrium, non-equilibrium and non-desorption sites로 구성되어 있다. 둘째, 흡착평형은 비선형 등온 (Freundlich equation)방정식으로 묘사될 수 있다. 세번째, non-equilibrium sites로부터 탈착되는 속도는 이 sites와 액상농도 사이의 농도 구배에 비례한다(Park *et al.*, 2001; Park *et al.*, 2002; Park *et al.*, 2003). 본 연구에서 뿐만 아니라 다른 연구에서 non-desorption sites는 탈착 실험기간 동안에 액상으로 탈착되는 않는 sites로 정의하였다(Park *et al.*, 2001; Park *et al.*, 2002; Park *et al.*, 2003; Sharet *et al.*, 2003).

수학적으로 equilibrium과 non-desorption에 흡착된 양은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$S_{eq} = f_{eq} \cdot K_F \cdot C^n \quad (1)$$

$$S_{nd} = f_{nd} \cdot K_F \cdot C^n \quad (2)$$

반면에 non-equilibrium sites로 부터의 탈착은 1차 탈착 속도로 나타낼 수 있다.

$$\frac{dS_{neq}}{dt} = \alpha \cdot [f_{neq} \cdot K_F \cdot C^n - S_{neq}] \quad (3)$$

여기서  $C$  ( $\text{mg L}^{-1}$ )는 액상 농도이고,  $t$  (min)는 탈착 시간,

$\alpha$  ( $\text{min}^{-1}$ )는 일차 탈착 속도 계수,  $f_{eq}$ 는 equilibrium site 분율,  $f_{neq}$ 는 non-equilibrium site 분율,  $f_{nd}$ 는 non-desorption site 분율,  $S_{eq}$ ,  $S_{neq}$ 와  $S_{nd}$  ( $\text{mg kg}^{-1}$ )는 equilibrium, non-equilibrium, and non-desorption sites에 각각 흡착되어있는 농도이다.  $K_F$ 와  $n$ 은 등온흡착실험으로부터,  $f_{nd}$ 는 탈착 평형 곡선으로부터 구하였으며,  $f_{eq}$ ,  $f_{neq}$ 와  $\alpha$ 는 탈착 실험 결과의 비선형 회귀분석으로부터 구하였다(단, 세 분율  $f_{eq}$ ,  $f_{neq}$ 와  $f_{nd}$ 의 합은 1이다).

#### 2.5. 화학분석

atrazine은 HPLC에서 reverse-phase column과 UV detector (222 nm)을 사용하여 분석하였다. mobile phase 로 50% methanol과 50% water ( $v/v$ )를  $1.0 \text{ mL min}^{-1}$ 로 흐름으로 유지시켰다. 방사능은 액체 섬광기로 측정하였다.

### 3. 결 과

흡착제의 유기탄소(OC) 함량은 1.29%(Hartsells)에서 38.3%(Houghton muck)까지의 범위를 가졌다(Table 1). Colwood와 Capac 토양의 점토는 광물학적으로 illite와 vermiculite가 주성분이며, Hartsells는 kaolinite와 goethite가 주성분이다. 사용한 모든 토양에서 atrazine의 흡착등온은 거의 선형이었다(Fig. 1). 흡착등온 데이터를 선형 등온 모델을 이용하여 분석했을 때,  $r^2$  값은 0.970과 0.998 사이였다. 이 데이터를 Freundlich 방정식으로 분석했을 때,  $n$  값은 0.83에서 1.05의 범위를 가졌다(Table 2). 이틀간의 흡착시간에 대해, 유기탄소 기준으로 표준화한 참여계수(partition coefficients ( $K_{oc} = K_d / f_{oc}$ ))는 평균  $121 \text{ L kg}^{-1}$ 였고 18% 변이를 가졌다. 사용한 모든 토양에서 분배계수( $K_d$ ) 값은 접촉시간이 증가함에 따라 증가하였다. 접촉시간 대  $K_d$  값 사이에 양의 상관관계가 있음이 F-test에서 95%의 confidence level로 확인되었다(Fig. 1). 실험기간 동안에 방사능의 손실과 atrazine의 분해는 대조군 실험에서 관찰되지않았다.

Fig. 2에서 흡-탈착이 가역적이라고 가정을 하고 탈착량을 백분율로 나타내었다. three-site desorption model

**Table 1.** Selected properties of sorbents used in this study

Sorbent	% O.C. <sup>a</sup>	% Sand	% ilt	% Clay	pH	CEC <sup>b</sup> [ $\text{cmol}(+) \text{ kg}^{-1}$ ]
Hartsells	1.29	59.1	32.13	8.78	5.3	7.1
Capac	3.28	54.6	24.0	21.4	6.8	24.4
Colwood	7.80	64.2	20.7	15.1	6.0	43.0
Houghton Muck	38.3	ND <sup>c</sup>	ND	ND	5.1	155.6

<sup>a</sup>O.C.: organic carbon content; <sup>b</sup>EC: cation exchange capacity; <sup>c</sup>ND: not determined

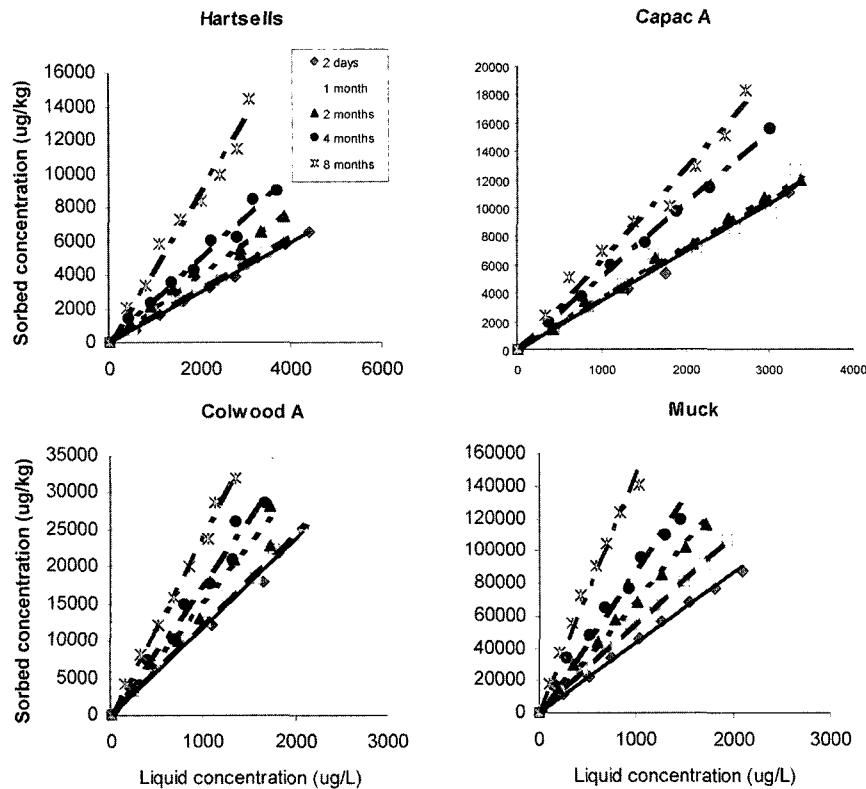
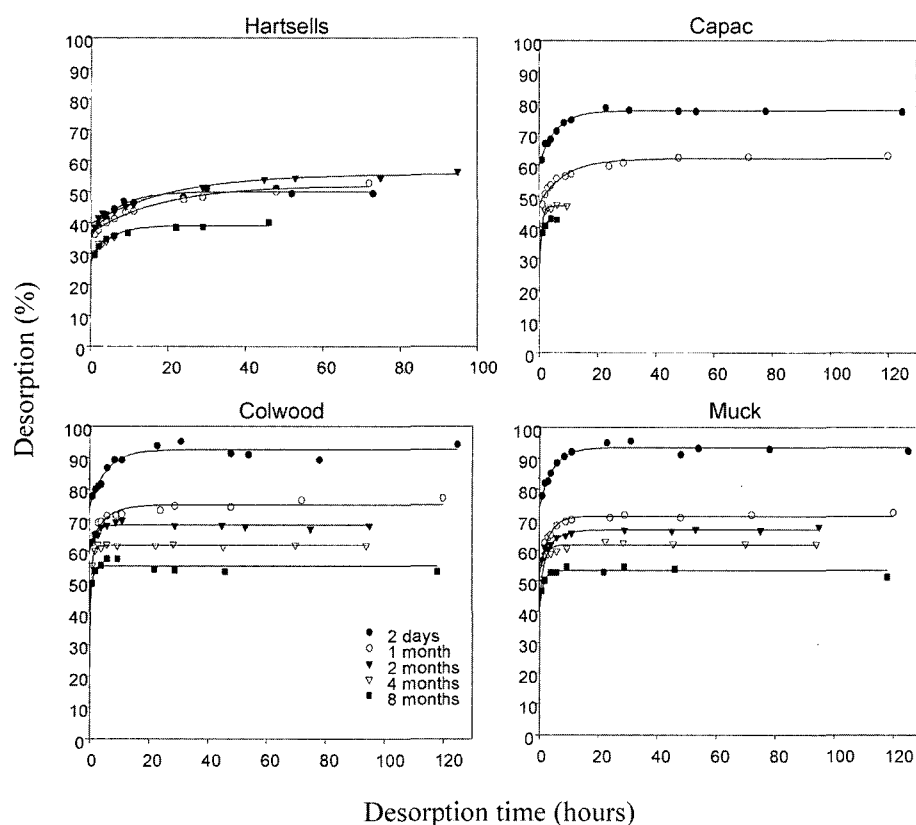


Fig. 1. Sorption of atrazine into soils over aging periods ranging from 2 days to 8 months.

Table 2. Linear and Freundlich sorption isotherm parameters describing atrazine sorption to four soils after different atrazine-sorbent contact (aging) periods

Sorbent	Aging period	Linear isotherm			Freundlich isotherm		
		$K_d$ (L kg <sup>-1</sup> )	$r^2$ -	$K_{oc}$ (L kg <sup>-1</sup> )	$K_F$ (mg kg <sup>-1</sup> )(mg L <sup>-1</sup> ) <sup>-n</sup>	$n$ -	$r^2$ -
Hartsells	2 days	1.49	0.998	116	1.44(0.32)	1.02(0.03) <sup>†</sup>	0.998
	1 month	1.60	0.989	124	1.70(0.75)	0.93(0.06)	0.991
	2 months	1.98	0.979	153	2.39(1.08)	0.85(0.06)	0.989
	4 months	2.50	0.982	194	2.61(1.59)	0.95(0.08)	0.983
	8 months	4.38	0.979	339	4.67(2.91)	0.93(0.08)	0.981
Capac	2 days	3.42	0.995	104	3.19(1.13)	1.05(0.05)	0.995
	1 month	3.53	0.972	107	2.82(0.92)	0.95(0.10)	0.973
	2 months	3.63	0.996	110	3.89(1.02)	0.95(0.03)	0.997
	4 months	5.15	0.998	157	4.99(0.96)	1.00(0.03)	0.998
	8 months	6.35	0.980	193	6.42(4.10)	0.94(0.08)	0.981
Colwood	2 days	11.9	0.986	153	12.4(5.92)	0.93(0.06)	0.988
	1 month	12.2	0.990	157	12.9(3.55)	0.89(0.04)	0.995
	2 months	15.1	0.970	193	15.3(11.9)	0.98(0.11)	0.970
	4 months	17.3	0.981	222	16.2(10.2)	1.00(0.09)	0.981
	8 months	24.0	0.995	308	24.0(7.36)	1.00(0.04)	0.995
Muck	2 days	43.1	0.997	113	44.3(6.36)	0.94(0.02)	0.999
	1 month	55.2	0.997	144	55.0(6.85)	0.92(0.02)	0.999
	2 months	68.3	0.995	178	70.3(9.83)	0.91(0.02)	0.999
	4 months	86.6	0.982	226	86.2(22.9)	0.83(0.04)	0.995
	8 months	148	0.985	386	144(26.4)	0.85(0.03)	0.997

<sup>a</sup>Standard deviation of the evaluated value is in parenthesis, <sup>b</sup>NA: not available



**Fig. 2.** Desorption of atrazine from soils after aging periods ranging from 2 days to 8 months. Desorption expressed as percent of the expected desorption amount by complete sorption/desorption reversibility. Solid line presents the fitted line of the three-site desorption model.

**Table 3.** Evaluated desorption parameters of atrazine in four soils using three-site desorption model after different aging periods

Sorbent	Aging period	Desorbable sites		Non-desorbable site	Rate coefficient	$r^2$
		$f_{eq}$	$f_{neq}$	$f_{nd}$	$\alpha^a$ ( $h^{-1}$ )	
Hartsells	2 days	0.35(0.01) <sup>‡</sup>	0.15	0.50(0.00)	0.153(0.024)	0.969
	1 month	0.37(0.01)	0.15	0.48(0.01)	0.056(0.010)	0.976
	2 months	0.39(0.01)	0.16	0.44(0.01)	0.048(0.008)	0.895
	4 months	0.27(0.03)	0.09	0.65(0.01)	0.532(0.296)	0.941
	8 months	0.28(0.01)	0.11	0.61(0.00)	0.207(0.042)	0.968
Capac	2 days	0.60(0.01)	0.18	0.23(0.00)	0.174(0.020)	0.981
	1 month	0.47(0.01)	0.15	0.38(0.01)	0.112(0.020)	0.965
	4 months	0.24(0.07)	0.22	0.53(0.00)	1.283(0.310)	0.977
	8 months	0.33(0.03)	0.10	0.57(0.00)	0.797(0.280)	0.985
Colwood	2 days	0.74(0.02)	0.19	0.08(0.01)	0.177(0.042)	0.919
	1 month	0.61(0.02)	0.14	0.25(0.01)	0.194(0.051)	0.907
	2 months	0.60(0.03)	0.09	0.32(0.00)	0.499(0.177)	0.817
	4 months	0.32(0.10)	0.29	0.38(0.00)	1.496(0.311)	0.959
	8 months	0.32(0.36)	0.23	0.45(0.01)	1.442(1.456)	0.588
Muck	2 days	0.74(0.02)	0.20	0.07(0.01)	0.225(0.037)	0.955
	1 month	0.51(0.02)	0.19	0.29(0.00)	0.328(0.044)	0.972
	2 months	0.55(0.01)	0.11	0.33(0.00)	0.227(0.037)	0.960
	4 months	0.41(0.05)	0.20	0.38(0.01)	0.675(0.184)	0.892
	8 months	0.40(0.06)	0.14	0.47(0.01)	0.722(0.355)	0.832

<sup>a</sup> $\alpha$ : Desorption rate coefficient from non-equilibrium sites, <sup>b</sup>Standard deviation of the evaluated value is in parenthesis

을 사용하여 데이터를 분석하고, 탈착속도 계수들을 계산하였다(Fig. 2 and Table 3). 결보기 탈착 평형은 사

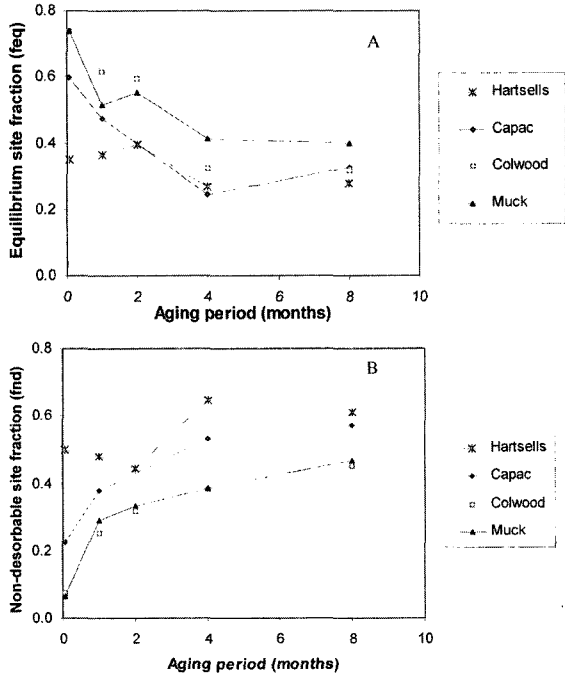


Fig. 3. Equilibrium (A) and non-desorbable (B) site fractions for atrazine in soils and clay during aging periods.

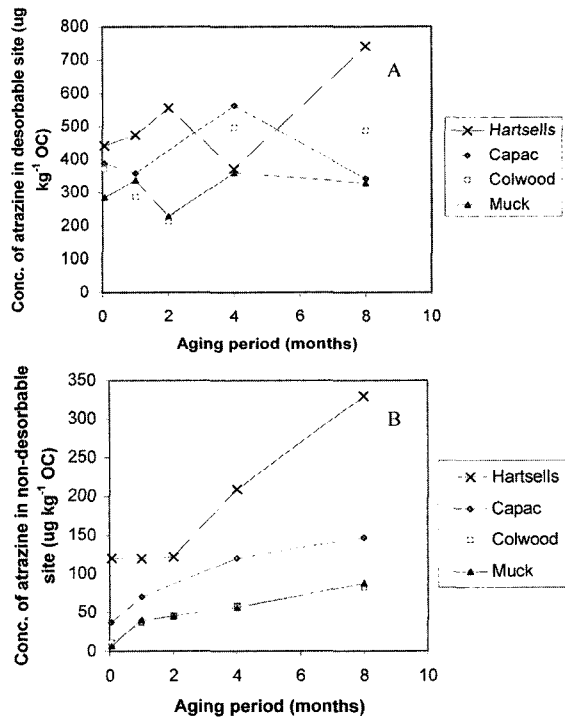


Fig. 4. Soil organic carbon normalized concentration of sorbed atrazine in desorbable (A) and non-desorbable sites (B) after different aging periods.

용한 모든 토양에서 흡착접촉시간에 무관하게 하루 안에 이루어졌다(Fig. 2). 탈착정도는 사용한 모든 토양에서 접촉시간이 증가함에 따라 괄목할 정도로 감소하였다. equilibrium site 분율( $f_{eq}$ )은 접촉시간이 증가함에 따라 감소하였고, non-desorption site에 대한 분율( $f_{nd}$ )은 증가하였다(Fig. 3). 이틀에서 8개월까지 접촉시간 변화시  $f_{nd}$ 의 변화량( $\Delta f_{nd}$ )은 유기탄소의 함유량이 높은 토양일수록 증가하였다(Table 3). 즉 Hartsells(1.29% OC) 토양  $\Delta f_{nd} = 0.11$ 에서 muck(38.3% OC) 토양  $\Delta f_{nd} = 0.4$ 로 증가하였다. desorbable sites에 흡착되어있는 atrazine의 양은 접촉시간이 증가하여도 크게 변하지 않았다(Fig. 4A). 이외는 대조적으로 non-desorbable site에 흡착되어 있는 atrazine의 양은 접촉시간에 따라 증가하였다(Fig. 4B).

#### 4. 고 찰

이들 동안의 흡착접촉시간 실험에서  $K_d$ 와 토양 OC함량 사이에 선형관계가 사용한 모든 토양에서 관찰되었다. 실험에서 구한 atrazine의  $K_{oc}$  값(104에서 153의 범위를 가짐, Table 2)은 다른 문헌에서 보고된 값들과 잘 일치하였으며 (Radosevich *et al.*, 1997; Garcia-Valcarcel *et al.*, 1998), 이 결과는 atrazine의 SOM속으로의 partitioning이 주 흡착 메커니즘임을 제시한다. 이 흡착에서 소수성 결합이 atrazine과 SOM내의 방향족 탄소 사이의 주 상호작용임이 제안되었다(Kulikova and Perminova, 2002). smectite 점토(clay)와 SOM은 두가지 모두 atrazine에 대해 효과적인 흡착제로 알려져 있으나(Laird *et al.*, 1994; Sheng *et al.*, 2001), 여기서 사용된 토양들의 점토성분은 제한적인 팽창성을 가진 점토 vermiculite 또는 비팽창성인 점토 illite와 kaolinite, goethite였으므로 이들 점토성분에서의 표면흡착은 SOM에의 partitioning에 비해 미비하다 할 수 있다.

사용한 토양들에 있어서 흡착시간을 24시간에서 8개월 동안 증가시키면서 흡착실험을 한 결과 흡착량은 평형에 도달함이 없이 계속 증가하였다(Table 2). 결과적으로, 분배계수( $K_d$ )와 OC로 표준화한 분배계수( $K_{oc}$ )는 접촉시간이 증가함에 따라 증가하였다(Table 2). 즉,  $K_{oc}$  값은 접촉시간이 증가함에 따라  $15.7(\pm 6.5) \text{ L kg}^{-1} \text{ month}^{-1}$ 의 기울기를 가지고 계속적으로 증가하였다. 이는 atrazine의  $K_{oc}$  값은 흡착시간에 종속적임을 나타내는 결과이다. 이는 또한  $K_{ow}$ (octanol-water partition coefficients)나 용해도 값으로부터  $K_{oc}$ 를 추산하는 경험 방정식(Chiou *et al.*, 1983; Lyman *et al.*, 1990)들이 주로 실험실 데이터 분

석의 결과이므로, 노화되었거나 접촉시간이 긴 흡착에는 적절하지 않음을 제시한다.

Houghton muck 토양에 있어서 24시간에서 8개월까지의 접촉시간 증가시 Freundlich  $n$  값(0.94에서 0.85)이 감소하며, 비선형성이 증가하였다(Table 2). 시간이 지남에 따라 비선형성이 증가하는 것은 partition 과 adsorption 영역(dual-mode sorption)이 SOM내에 존재하기 때문인 것으로 보고되었다(Weber and Huang, 1983; Xing and Pignatello, 1996; Young and Weber, 1995). 비선형 흡착지대인 adsorption domains은 이들 domains가 SOM matrix내에 존재하기 때문에 오랜 시간의 접촉 후에 도달할 수 있는 지역이다. 즉, 접촉시간이 길어짐에 따라 비선형성이 증가하는 것은 오염물이 adsorption domains에 흡착하기 때문이다.

탈착 곡선들은 실험한 모든 데이터에서 three types의 탈착임을 명백하게 보였다(Fig. 2). Equilibrium 탈착( $f_{eq}$ )은 첫번째(1 hr) 용액 농도 데이터로부터 관찰되었다. 이 틀간의 흡착에서  $f_{eq}$ 는 OC 함량과  $K_d$  값이 증가함에 따라 증가하였다. 이 결과는 흡착분배 계수가 증가함에 따라 흡착질의 분포가 쉽게 탈착되지 않는 쪽으로 옮겨간다고 예견하는 Karickhoff(1980)의 two-compartment model과는 상반되는 결과이다. 액상의 농도가 시간(1 to 24 hr)에 따라 증가 함으로써 Non-equilibrium sites에서의 탈착( $f_{neq}$ )을 나타내고있다. 사용한 모든 흡착제들에서 하루 동안의 탈착과 일주일 동안의 탈착 사이에 큰 차이가 없었으므로, 탈착시간을 3일로 하여  $f_{nd}$  값을 추산하였다 (Fig. 2). Non-desorbable sites의 존재는 탈착량이 예상된 가역적 탈착량에 미치지 못함을 통해 파악 될 수 있었다 (Fig. 2 and Table 3). 토양에 atrazine의 비가역적 흡착과 흡탈착 hysteresis는 전부터 보고되어 왔으며, (Clay and Koskinen, 1990; Laird *et al.*, 1994; Lesan and Bhandari, 2003; Ma *et al.*, 1993; Xie *et al.*, 1997), 휘발과 분해, 탈착과정에서 용액의 성분변화, 흡착과 탈착 과정에서의 비평형 상태 등이 atrazine의 흡탈착 hysteresis의 원인으로 제시되어 왔다(Clay *et al.*, 1988). 이틀간의 흡착시간 후, 대조군 실험에서 atrazine의 휘발이나 분해가 일어나지 않았고, 토양 추출액을 탈착액으로 사용하였으므로 흡착과 탈착시 용액성분도 같게 하였음에도 불구하고, Capac과 Hartsells 토양에서 non-desorption sites가 상당히 관찰되었다. Lesan and Bhandari(2003)는 짧은 시간의 접촉시간(0.04 day) 뒤에도 토양에서 atrazine의 흡착탈착 hysteresis를 관찰하였다. Khan(1991)은 SOM의 hydroxyl (-OH) and carboxyl(-COOH) groups 사이의

화학결합, 표면흡착, 내부 기공에의 봉쇄 등이 비추출 농약류 형성의 주 원인이라고 제시하였다.

본 연구에서 atrazine의 탈착 동력학 연구는 non-desorbable 분율이 실험한 모든 토양에서 접촉시간이 증가함에 따라 증가함을 명백하게 보여주고 있다(Fig. 2 and Table 3). Lesan and Bhandari(2003) and Ma *et al.* (1993)는 접촉시간이 길어짐에 따라 atrazine의 회수율은 감소하고, 흡탈착 hysteresis는 증가한다고 보고하였다. 이들은 단단해진 SOM속으로의 partition, atrazine과 SOM의 화학적 또는 물리학적 복합체 형성, atrazine의 수산화 atrazine으로의 분해 등이 접촉시간 증가에 따른 hysteresis의 증가 원인들이라고 제시하였다. OC가 증가함에 따라  $f_{nd}$ 의 변화 크기( $\Delta f_{nd}$ )도 증가하였는데, 이는 Lesan and Bhandari (2003)가 관찰한 결과와 일치함을 보였다. 이들은 낮은 SOM 함량은 atrazine이 흡착 내부 지역에 상대적으로 빨리 접근할 수 있도록 허용한다고 보고하였다 (Lesan and Bhandari, 2003).

Non-desorbable site에 대한 분율과 non-desorbable sites 내 유기탄소당 atrazine의 농도는 사용한 토양에서 접촉시간이 증가함에 따라 증가하였다(Fig. 4B). 이외는 대조적으로, 유기탄소와 관련된 desorbable sites에서의 atrazine의 농도는 상대적으로 일정하였다(Fig. 4A). 이들 농도 및 흡착량 추세를 고려할 때, 접촉시간이 증가함에 따라 atrazine의 흡착량이 증가하고, 흡착부위는 SOM과 연관되어 desorbable sites에서 non-desorbable sites로 옮겨감을 알 수 있다. 이 결과들로부터 desorbable sites는 며칠 내에 비교적 빨리 포화되고, non-desorbable sites로의 흡착 평형은 훨씬 긴 접촉시간을 요함을 알 수 있다.

## 5. 결 론

단기간 흡착에 대한 atrazine의 흡착등온 곡선은 사용한 모든 토양에서 선형이었으며, 흡착분배계수는 토양의 유기탄소 함량과 강한 양의 상관관계를 가졌다. 흡착분배계수는 접촉시간이 길어질수록 증가하였다 즉, 흡착량은 흡착시간에 따라 계속 증가하였다. 흡착곡선에서의 비선형성은 Houghton muck토양을 제외하고는 접촉시간에 따라 증가하지 않았다. 탈착 실험 분석으로부터, 접촉시간이 증가함에 따라 equilibrium sites분율은 감소하고 non-desorbable sites 분율은 증가함을 알 수 있었다. 사용한 모든 토양에서 토양 유기탄소 함량으로 표준화한 경우 desorbable sites에서의 atrazine 농도는 접촉시간에 따라 비교적 일정했는데 비해 non-desorbable site에서의 atrazine

농도는 접촉시간이 증가함에 따라 증가하였다. 본 연구의 결과로부터 SOM에 의한 atrazine의 흡착은 접촉시간이 증가함에 따라 desorbable sites에서 non-desorbable sites로 이동하고, 이 이동이 atrazine의 흡착량이 시간에 따라 증가하는 주 원인인 것으로 판단되었다.

## 사 사

이 논문은 2003년도 전남대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구되었음.

## 참 고 문 헌

- Carroll, K.M., Harkness, M.R., Bracco, A.A., and Balcarcel, R.R., 1994, Application of a permeant/polymer diffusional model to the desorption of polychlorinated biphenyls from Hudson river sediments, *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 253-258.
- Chen, W., Kan, A.T., Newell, C.J., Moore, E., and Tomson, M.B., 2002, More realistic soil cleanup standards with dual-equilibrium desorption, *Ground Water*, **40**, 153-164.
- Chiou, C.T., Porter, P.E., and Schmedding, D.W., 1983, Partition Equilibria of Nonionic Organic Compounds between Soil Organic Matter and Water, *Environ. Sci. Technol.*, 227-231.
- Clay, S.A., Allmaras, R.R., Koskinen, W.C., and Wyse, D.L., 1988, Desorption of Atrazine and Cyanazine from Soil, *J. Environ. Qual.*, **17**, 719-723.
- Clay, S.A. and Koskinen, W.C., 1990, Characterization of alachlor and atrazine desorption from soils, *Weed Sci.*, **38**, 74-80.
- Connaughton, D.F., Stedinger, J.R., Lion, L.W., and Shuler, M.L., 1993, Description of time-varying desorption kinetics: Release of naphthalene from contaminated soils, *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 2397-2403.
- Cornelissen, G., Van Noort, P.C.M., and Govers, H.A.J., 1998, Mechanism of slow desorption of organic compounds from sediments: A study using model sorbents, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 3124-3131.
- Garcia-Valcarcel, A.I., Matienzo, T., Sanchez-Brunete, C., and Tadeo, J.L., 1998, Adsorption of triazines in soils with low organic matter content, *Fresenius Environ. Bull.*, **7**, 649-656.
- Gschwend, P.M. and Wu, S.C., 1985, On the constancy of sediment-water partition coefficients of hydrophobic organic pollutants, *Environ. Toxicol. Chem.*, **19**, 90-96.
- Hance, R.J., 1967, A relationship between partition data and the adsorption of some herbicides by soils, *Nature*, **214**, 630-631.
- Heyse, E.C., Mika, D.J., de Venoge, T.P., Coulliette, D.L., and McGowin, A., 1999, General radial diffusion model for heterogeneous sorbents, *Environ. Toxicol. Chem.*, **18**, 1694-1700.
- Jenks, B.M., Roeth, F.W., Martin, A.R., and McCallister, D.L., 1998, Influence of surface and subsurface soil properties on atrazine sorption and degradation, *Weed Sci.*, **46**, 132-138.
- Johnson, M.D., Keinath, T.M., and Weber, W.J., 2001, A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 14. Characterization and modeling of phenanthrene desorption rates, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 1688-1695.
- Karickhoff, S.W., 1980, Sorption kinetics of hydrophobic pollutants in natural sediments, In: R.A. Baker (ed.), *Contaminants and Sediments: Analysis, Chemistry, and Biology*, Ann Arbor Press: Ann Arbor, MI. p. 193-205.
- Khan, S.U., 1991, Bound (nonextractable) pesticide degradation products in soils, *Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 459. Am. Chem. Soc.*, Washington, DC.
- 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. Tech.*, **36**, 3720-3724.
- Laird, D.A., Yen, P.Y., Koskinen, W.C., Steinheimer, T.R., and Dowdy, R.H., 1994, Sorption of Atrazine on Soil Clay Components, *Environ. Sci. Tech.*, **28**, 1054-1061.
- Lambert, S.M., Porter, P.E., and Schieferstein, H., 1965, Movement and sorption of chemicals applied to the soil, *Weeds*, **13**, 185-190.
- Lambert, S.M., 1967, Functional relationship between sorption in soil and chemical structure, *J. Agr. Food Chem.*, **15**, 572-576.
- Leboeuf, E.J. and Weber, W.J., 2000, Macromolecular characteristics of natural organic matter. 2. Sorption and desorption behavior, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 3632-3640.
- Lesan, H.M. and Bhandari, A., 2003, Atrazine sorption on surface soils: time-dependent phase distribution and apparent desorption hysteresis, *Water Res.*, **37**, 644-1654.
- Loehr, R.C. and Webster, M.T., 1996, Behavior of fresh vs aged chemicals in soil, *J. Soil Contam.*, **5**, 361-383.
- Lyman, W.J., Reehl, W.F., and Rosenblatt, D.H., 1990, American Chemical Society, Washington, DC.
- Ma, L., Southwick, L.M., Willis, G.H., and Selim, H.M., 1993, Hysteretic Characteristics of Atrazine Adsorption-Desorption by a Sharkey Soil, *Weed Sci.*, **41**, 627-633.
- McCall, P.J. and Agin, G.L., 1985, Desorption kinetics of picloram as affected by residence time in the soil, *Environ. Toxicol. Chem.*, **4**, 37-44.
- Miller, C.T. and Pedit, J.A., 1992, Use of a Reactive Surface-Diffusion Model to Describe Apparent Sorption Desorption Hysteresis and Abiotic Degradation of Lindane in a Subsurface Material, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1417-1427.



- Park, J.-H., Zhao, X., and Voice, T.C., 2001, Biodegradation of Non-desorbable Naphthalene in Soils, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 2734-2740.
- Park, J.-H., Zhao, X., and Voice, T.C., 2002, Development of a kinetic basis for bioavailability of naphthalene in soil slurries, *Water Res.*, **36**, 1620-1628.
- Park, J.-H., Feng, Y., Ji, P., Voice, T.C., and Boyd, S.A., 2003, Bioavailability Assessment of Soil-Sorbed Atrazine, *Appl. Environ. Microbiol.*, **69**, 3288-3298.
- Pignatello, J.J., 1990, Slowly reversible sorption of aliphatic halocarbons in soils. 1. formation of residual fractions, *Environ. Toxicol. Chem.*, **9**, 1107-1115.
- Radosevich, M., Traina, S.J., and Tuovinen, O.H., 1997, Atrazine mineralization in laboratory-aged soil microcosms inoculated with s-triazine-degrading bacteria, *J. Environ. Qual.*, **26**, 206-214.
- Sharer, M., Park, J.-H., Voice, T.C., and Boyd, S.A., 2003, Aging effects on the sorption/desorption characteristics of anthropogenic organic compounds in soil, *J. Environ. Qual.*, **32**, 1385-1392.
- Sheng, G.Y., Johnston, C.T., Teppen, B.J., and Boyd, S.A., 2001, Potential contributions of smectite clays and organic matter to pesticide retention in soils, *J. Agric. Food Chem.*, **49**, 2899-2907.
- Weber, W.J. and Huang, W.L., 1996, A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 4. Intraparticle heterogeneity and phase-distribution relationships under nonequilibrium conditions, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 881-888.
- Xie, H., Guetzloff, T.F., and Rice, J.A., 1997, Fractionation of pesticide residues bound to humin, *Soil Sci.*, **162**, 421-429.
- Xing, B. and Pignatello, J.J., 1996, Time-dependent isotherm shape of organic compounds in soil organic matter: implications for sorption mechanism, *Environ. Toxicol. Chem.*, **15**, 1282-1288.
- Young, T.M. and Weber, W.J., 1995, A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 3. Effect of diagenetic processes on sorption energetics. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 92-97.