

## 하수슬러지의 토양개량재 적용시 유기인계 농약의 흡착 능력에 관한 연구

임은진\* · 이재영

서울시립대학교 환경공학부

### A Study on the Adsorption of Organophosphorus Pesticides Applying Sewage Sludge to Soil Amendment

Eun Jin Lim\* · Jai-Young Lee

Dept. of Environmental Engineering, University of Seoul

#### ABSTRACT

This study has been assessed the influence of applying sewage sludge to soil amendments on the sorption properties, and leaching potential of three commonly used organophosphorus pesticides, Diazinon, Fenitrothion, and Chlorpyrifos. A sandy soil with a low content of organic carbon was treated with sewage sludge with a ratio sandy soil : sludge ratio of 30:1. The sorption was determined with the batch equilibrium technique. The sorption isotherms could be described by Freundlich equation. The Freundlich constant, K value which measures sorption capacity, were 3.97, 9.94, 22.48 for Diazinon, Fenitrothion, Chlorpyrifos in non-amended soil. But in amended soil, K value was 12.58, 28.47, and 61.21 for Diazinon, Fenitrothion, and Chlorpyrifos. The overall effect of sewage sludge addition to soil was to increase pesticides adsorption, due to the high sorption capacity of the organic matter. The effect of sludge on the leaching of pesticides in the soil was studied using packed soil columns. Total recoveries of pesticides in soil and leachate with leaching in soil column, were in the range of about 73~84%, was reduced with the passage of time. Diazinon moved more rapidly than Chlorpyrifos in the unamended soil due to greater sorption and lower water solubility of Chlorpyrifos. Total amounts of pesticides leached from the sewage sludge amended soils were significantly reduced when compared with unamended soils. This reduction may be mainly due to and increase in sorption in amended soils, as a consequence of the increase in the organic matter content.

**Key words** : Pesticides, Sorption, Leaching, Soil amendments, Sewage sludge

#### 요 약 문

본 연구는 하수슬러지를 토양개량재로 적용에 따른 세 가지 유기인계 농약 Diazinon, Fenitrothion, Chlorpyrifos의 흡착특성에 관하여 분석하였다. 유기인계 농약 흡착시험 결과, 농약 흡착 등온식은 Freundlich 식이 잘 맞았다. Freundlich 상수 중 하나인 N은 모든 농약에서 1에 가까운 수치를 보였으나, 유기물 함량이 증가할수록 Freundlich 상수값인 N 값은 감소하였다. 또한 Freundlich식에서 흡착능을 나타내는 K값은 농약의 물에 대한 용해도가 감소할수록 증가하였으며, 토양에 슬러지를 첨가한 시료에서는(Soil-Sludge) 토양내 유기물 함량의 증가로 농약 흡착량은 슬러지가 첨가되지 않은 시료(A-Soil)에 비해 2~4배 정도 증가하였다. 토양층을 모사한 토양 컬럼에서 농약의 용출 특성은 물에 대한 용해도가 큰 농약일수록 용출 비율은 증가하였다. 또한 토양에 슬러지가 첨가됨에 따라 토양내 유기물 함량 증가하면 토양에서 농약 흡착량이 증가되어 농약이 토양하층으로 침투가 억제, 농약의 용탈 정도가 감소하였다.

**주제어** : 유기인계 농약, 흡착, 용탈, 토양개량재, 하수슬러지

\*Corresponding author : leejy@uos.ac.kr

원고접수일 : 2004. 2. 2 게재승인일 : 2004. 3. 15

질의 및 토의 : 2004. 6. 30 까지

## 1. 서 론

2002년 하수슬러지 발생량은 5,216톤/일로 2003년 7월 부터 하수슬러지 매립이 금지됨으로써 하수슬러지 적정 처리 방안이 강구되고 있다. 하수 슬러지의 재활용 방법으로는 크게 무기물을 이용하는 기술과 유기물을 이용하는 기술로 구분할 수 있다. 무기물을 이용하는 기술로는 시멘트화, 벽돌, 용융슬래그 등이 있으며, 유기물을 이용하는 기술로는 열분해, 액화, 토양개량제로 이용하는 기술이 있다. 이중 유럽이나 미국에서는 하수슬러지를 유기성 토양개량제로의 이용이 증가하고 있는 추세이다<sup>13)</sup>. 현재 우리나라에서 발생하는 슬러지의 경우 대부분 시멘트연료로 이용되고 있으며, 유기성 토양개량제로 하수슬러지 이용은 슬러지내 유기물질이 토양 구조 향상, 토양 침식 감소, 작물 생산량을 증가시키는 이점이 있음에도 불구하고, 하수슬러지에 포함된 중금속 등으로 인한 토양 오염을 우려하여, 유기성 토양개량제로 하수슬러지의 이용은 미비한 실정이다<sup>3,5,17)</sup>.

슬러지를 이용한 토양개량은 토양내 공극 증가, 토양 밀도(Bulk Density) 감소, 수분 보유력 증가 등의 토양 구조를 변화시킨다. 또한 슬러지를 통한 토지개량은 토양내에서 농약의 분배에 관여하여 농약의 흡착 특성에도 영향을 미치게 된다. 일반적으로 농약이 토양에 유입되면, 미생물에 의한 분해, 휘발, 표면 광분해, 토양내 흡착 등으로 소실되기도 하나, 강우가 유입될 경우 표면유출과 용탈에 의해 외부토양과 지하수로 이동하여 토양계 뿐만 아니라 수계의 오염을 일으킬 수 있다<sup>2,6,11,22,27)</sup>. 농약의 흡착은 농약의 물에 대한 용해도, 극성, 분자량 및 토양의 양이온 치환용량에 영향을 받으나, 주로 토양 중 유기물 함량에 의존한다. 이는 유기물 함량이 높은 토양일수록 토양내 유기물이 농약의 흡수제 역할을 하기 때문에 농약의 이동을 지연시키기 때문이다. 그러나 우리나라 토양은 유기물 함량이 적은 사질토양이 많아 농약을 흡착시키는 능력이 적은데도 불구하고, 최근 골프장 및 조경지의 증가로 골프장 잔디 보호를 위해 농약 살포량은 증가하고 있어 농약으로 인한 지하수 및 하천수의 오염이 우려되고 있다. 이러한 문제를 저감시키기 위해 하수 슬러지를 유기물 토양개량제로 적용시킴으로써, 토양 개량은 물론 지중에서 농약의 흡착을 증진시켜 농약으로 인한 지하수 및 하천수의 오염을 방지시키는데 도움이 되리라 사료된다.

따라서 본 연구에서는 저수 처리장에서 채취한 건조하수 슬러지를 중심으로 하수슬러지의 물리적·화학적 특성 파악 및 중금속 용출시험을 통하여 유기성 토양개량제로 하수

슬러지의 적용 가능성을 고찰하고, Diazinon, Fenitrothion, Chlorpyrifos 3가지 유기인계 농약으로 하수슬러지의 토양 개량제 적용에 따른 이들 농약류의 흡착능을 평가하고자 한다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험재료

하수슬러지는 저수처리장의 건조 하수슬러지(함수비: 9%)를 이용하였으며, 토양시료(이하, A-Soil)는 표토 30 cm에서 채취하여 풍건하였다. 이들 슬러지 및 A-Soil은 2 mm (No. 10 sieve)체를 통과된 시료를 이용하여 실험을 수행하였다. A-Soil 및 슬러지의 화학적 특성을 파악하기 위해 pH (H<sub>2</sub>O)는 1:5법, 양이온 치환용량(CEC)은 1M CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>법에 따라 측정하였으며, A-soil 및 슬러지의 물리화학적 성질은 Table 1, 2와 같다. 유기물함량(Organic Matter, O.M)은 Walkley-Black법을 이용하여 유기탄소(Organic Carbon, O.C.)량을 구한 후, Eq. 1을 이용하여 유기물 함량을 산정하였다.

$$\text{O.M. (\%)} = 0.35 + 1.8 \times \% \text{O.C.} \quad (1)$$

하수슬러지의 중금속 함량은 폐기물 공정시험법에 준하여 측정하였으며, 슬러지 혼합에 따른 토양의 투수계수 변화를 측정하기 위해 ASTM D-5887법을 이용하였다.

실험에 사용된 유기인계 농약은 Diazinon, Fenitrothion, Chlorpyrifos이다.

Diazinon(O,O-diethyl-O-2-isopropyl-6-methylpyrimidin-4-yl-phosphorothioate)은 어독성 II의 살충체로서 물에 대한 용해도는 40 mg/l(20°C)이며, Fenitrothion(O,O-dimethyl-O-4-nitro-m-tolyl-phosphorothioate)은 용해도(20°C)는 21 mg/l로 어독성 IV로 독성이 낮은 농약이다. 또한 Chlorpyrifos(O,O-diethyl-O-(3,5,6-trichloro-2-pyridyl)-phosphorothioate)는 물에 대한 용해도(20°C)는 2 mg/l, 어독성 I으로 강한 독성을 띠는 물질이다. 이들 농약의 공식약제는 Dr. Ehrenstorfer GmbH의 Fenitrothion(Purity 98.5%)와 Sigma Aldrich의 Diazinon(Purity 99%), Chlorpyrifos (Purity 99.2%)을 Acetone에 녹여 1,000 µg/ml로 Standard Solutions를

**Table 1.** Physical and Chemical Properties of the Soils

Type	Texture	pH	Organic Matter (%)	Organic Carbon (%)	CEC (meq/100g)
A-Soil	SW-SC	5.26	1.65	0.72	10.5
Sand	-	5.7	0.42	0.04	1.9

**Table 2.** Chemical Properties of the Sludge (mg/kg)

Chemical Properties	pH	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Hg	Organic Matter (%)	Organic Carbon (%)	C/N Ratio	CEC (meq/100g)
J Sludge	6.5	N.D.	N.D.	0.023	0.035	N.D.	N.D.	43.2%	23.81%	8.0	51.5

**Table 3.** Properties of Pesticides

	Chemical Composition	M.W.	Vapor Pressure (mmHg)	Water Solubility (20°C)	Half Life (Day)
Diazinon	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PS	304.35	1.4 × 10 <sup>-4</sup> (20°C)	40 mg/l	32
Fenitrothion	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>3</sub> PS	277.24	6 × 10 <sup>-6</sup> (20°C)	21 mg/l	10
Chlorpyrifos	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> PS	350.59	1.87 × 10 <sup>-5</sup> (25°C)	2 mg/l	20

제조하였으며, 이들 물질의 화학적 특성은 Table 3과 같다.

**2.2. 실험방법**

**2.2.1 Batch Test**

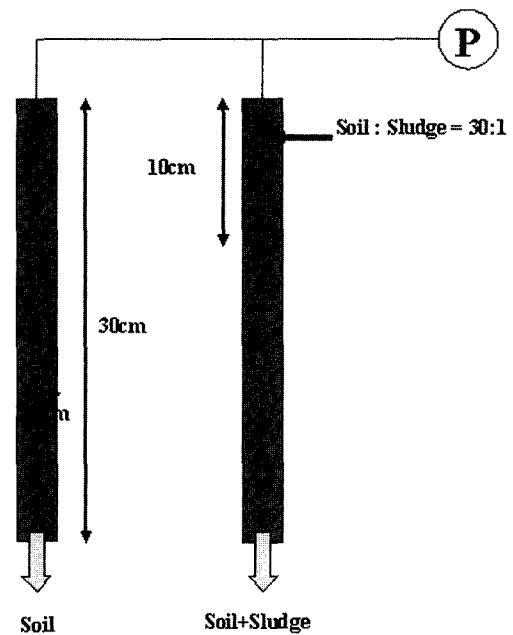
흡착실험은 토양(A-Soil) 및 토양:슬러지=30:1(이하 Soil-Sludge) 혼합물 3g과 30ml의 농약 용액을 40ml Polypropylene 원심분리관에 넣고 20±1°C에서 180rpm으로 24시간 향은 진탕하였다. 주입된 농약의 농도는 0.1~15 mg/l로 이온강도를 일정하게 하기위해 Standard Solutions을 0.01 M CaCl<sub>2</sub>로 희석하였다. 사용한 농약 중 물에 대한 용해도가 작은 Chlorpyrifos는 물에 대한 용해도를 높이기 위해 용해도(2 mg/L) 범위가 벗어나는 농도에서는 1%의 Methanol이 함유되도록 하였다.

반응이 끝난 후에는 5,000 rpm에서 20분간 원심분리하여 상등액을 취하여 분석시료로 사용하였다. 따로 공시험을 하여 이때 사용한 농약의 양과 상등액 중의 농약의 양의차이를 흡착된 양으로 계산하였다.

슬러지 유기물 함량에 대한 농약의 흡착 효과를 보기 위해 표준사(이하 Sand)와 표준사-슬러지(이하 Sand-Sludge)가 30:1로 된 혼합물을 위의 방법과 동일하게 흡착시험을 실시하였다. 이 때 Soil-Sludge, Sand-Sludge의 유기물 함량(O.M.)은 각각 3.03%, 1.85%이었다.

**2.2.2 Column Test(Reaching Test)**

Column Test는 Fig. 1과 같이 내경 2.5 cm, 길이 35 cm인 아크릴 컬럼을 이용하여 시료를 충전하여 수행하였다. 토양 Column은 Column 전체를 A-Soil로 채웠으며, 슬러지가 포함된 Column은 Column 상부는 10 cm는 Batch Test의 비와 같이 Sludge:A-Soil의 비가 1:30이 되도록 조절하였으며, 하단부 20 cm는 A-Soil로 충전하였다. 각



**Fig. 1.** The schematic diagram of the column tester.

**Table 4.** Experimental Conditions of the Leaching Experiment

Soil Column	Conditions
Length, L (cm)	30.0
Cross-sectional area (cm <sup>2</sup> )	4.9
Pore volume (cm <sup>3</sup> )	80.0
Porosity, n	0.54
Bulk density ρ <sub>b</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.1
Microscopic Velocity, v (cm/hr)	4.1
Macroscopic Velocity, v <sub>s</sub> (cm/hr)	7.5

토양 컬럼은 0.01 M CaCl<sub>2</sub>로 포화시킨 다음, 각각 농약이 2.5 mg이 함유한 혼합용액을 토양의 상부표면에 가하고 0.01 M CaCl<sub>2</sub> 용액으로 1, 3, 5, 7 및 10 Pore Volume (PV)로 Peristaltic Pump를 이용하여 용출시켰다. 유출속도

는 25 ml/hr로 유지하였으며, 용출 후, 용출 액과, 컬럼 5 cm 깊이 별로 토양시료를 채취하여 토양 중 잔류농약 농도를 측정하였다. Column의 세부사항은 Table 4와 같다.

2.2.3 농약의 분석 및 회수율

Batch Test에서 용액 중 농약의 추출은 시료 25 ml에 Dechloromethane 50ml, 포화 NaCl 용액 25 ml 가하고 2분간 진탕 후 정지시킨 후 Dechloromethane층을 채취하여 회전 증발 농축기로 용매가 5 ml 정도 남을 때 까지 농축하였다. Column Test의 토양시료는 U.S EPA Method 3545의 PFE(Pressurized Fluid Extraction)에 따라 고체상 시료를 추출하였다. 추출에 사용한 장비는 DIONEX사 ASE200을 이용하였으며 추출시 조작 조건은 Table 5와 같다.

이후 농축액을 활성화된 Florisil Column을 통과시켜 정제하였으며, 정제 과정은 골프장 농약 잔류량 시험방법(국립환경연구원, 2001)을 이용하였다. 농약 잔류량은 GC/MS(Agilent 6890 GC-5973N MSD)로 분석하였다. GC 컬럼은 Capillary HP-5MS(Length : 30 m, Thickness : 0.25 μm, Diameter : 0.25 mm, Agilent Technologies)을 사용하였으며, 주입구 온도는 230°C, 오븐온도는 승온분석을 하기 위해, 180°C에서 2분간 유지 후 180°C에서 220°C로 10°C/min으로 승온한 후 2분유지 하였다. Carrier Gas는 He (99.999%)으로 Column Flow Rate는 1.0 ml/min로 하였다.

농약의 회수율시험은 Diazinon, Fenitrothion, Chlorpyrifos를 토양 시료 및 물 시료에서 본 연구에서 이용한 Methods를 이용하여 실시하였다.

토양에 대한 농약의 회수율시험은 실험에서 사용한 토양시료 각 10 g에 상기 농약의 농도가 1 mg/kg, 10 mg/kg이 되도록 농약을 주입하여 시료를 조제하였으며, 물 시료는 0.01 M CaCl<sub>2</sub>에 상기 농약이 1 mg/l와 10 mg/l가 되도록 주입한 후 실험을 수행하여 회수율을 구하였다.

농약의 회수율은 토양 시료에서는 89%~92% 범위였고,

물 시료에서는 91%~95% 범위로 농약의 종류에 따라 큰 차이는 보이지 않았으며, 비교적 양호한 회수율을 보였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 하수슬러지의 토양 개량재 적용 가능성 고찰

본 연구에서 이용한 하수슬러지는 대도시에서 발생한 슬러지를 건조시켜 사용한 슬러지로서 하수슬러지 포함된 중금속량은 Table 2와 같으며 폐기물관리법에서 규정한 유기성 오니 등을 토지개량재 및 매립시설 복토용도로의 재활용 방법에 관한 고시 부속도 기준의 가 등급 및 나등급과 비교하였을 때, 기준치보다 적은 수치였다. 이는 J하수 슬러지장의 경우 생활 하수만이 하수처리장으로 유입되어 하수슬러지내에 중금속 함량이 매우 적게 존재하는 것으로 보인다. 따라서 J하수 처리장 슬러지의 경우 슬러지 내의 중금속으로 인한 토양오염은 적을 것으로 사료된다.

슬러지의 pH는 6.5로 중성에 가까웠으며, 유기물 함량은 43.2%로 폐기물 관리법 기준치의 25%이상 보다 1.5 배 이상 크게 측정되었으며 시중에 유통되는 유기성 비료의 유기물 함량(30~50%)과 비교했을 때, 유사한 수치를 보이고 있다.

토양 및 슬러지 혼합 비율을 달리한 슬러지 혼합 토양에서의 투수계수의 측정 결과는 Table 6과 같다. 슬러지 혼합 비율은 슬러지 및 토양의 비가 각각 1: 30, 및 1: 20이 되도록 조절하였다. A-Soil의 투수계수는 4.9×10<sup>-5</sup> cm/s로 나타났으나 Sludge 첨가량이 약 3.3%(Soil:Sludge = 1:30)일 때는 6.2×10<sup>-5</sup>cm/s이었으며, 5%(Soil:Sludge = 1:20)첨가하였을 때는 8.8×10<sup>-5</sup>cm/s로 슬러지 첨가량 증가에 따라 투수계수가 증가하였다. 슬러지 첨가에 따른 투수계수 증가는 슬러지의 입도분석 그래프, Fig. 2로 설명할 수 있다. 슬러지의 입도분포 분석 결과 슬러지는 Sandy Soil로 분류되었으며 따라서 입자 크기가 커서 투수계수가 증가한 것으로 보인다. 또한 슬러지에 포함된 유기물은 토양 입자를 피복하여 토양입자 사이를 다져주는 역할을 하므로 토양의 입단화를 촉진할 수 있어 시간이 경과 될수록 슬러지가 주입된 토양의 투수성은 향상되리라 사료된다.

3.2. Batch Test 결과

본 연구에서 농약 흡착능은 농약 흡착연구에서 광범위하게 사용되는 Freundlich 흡착 등온식(Eq. 2)을 적용하였다.

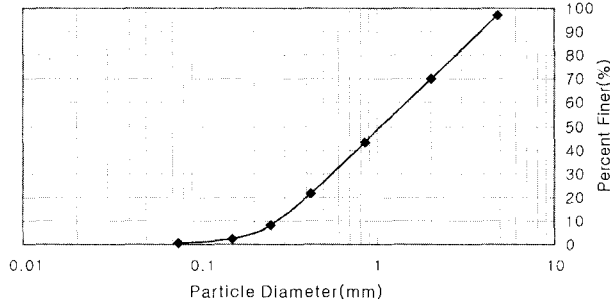
$$\log q = \log K + N \log C \tag{2}$$

Table 5. ASE 200 Conditions

Items	Conditions
Oven temp.	100°C
Pressure	14 MPa
Oven heat-up time	5 min
Static time	5 min
Flush volume	60% of Extraction cell volume
Nitrogen purge	1MPa for 60s
Solvent	Dichloromethane:Acetone=1:1

**Table 6.** Hydraulic Conductivity of A-Soil and Soil-Sludge

Samples	Hydraulic Conductivity (cm/sec)
A-Soil	$4.9 \times 10^{-5}$
Soil:Sludge=1:30	$6.2 \times 10^{-5}$
Soil:Sludge=1:20	$8.8 \times 10^{-5}$



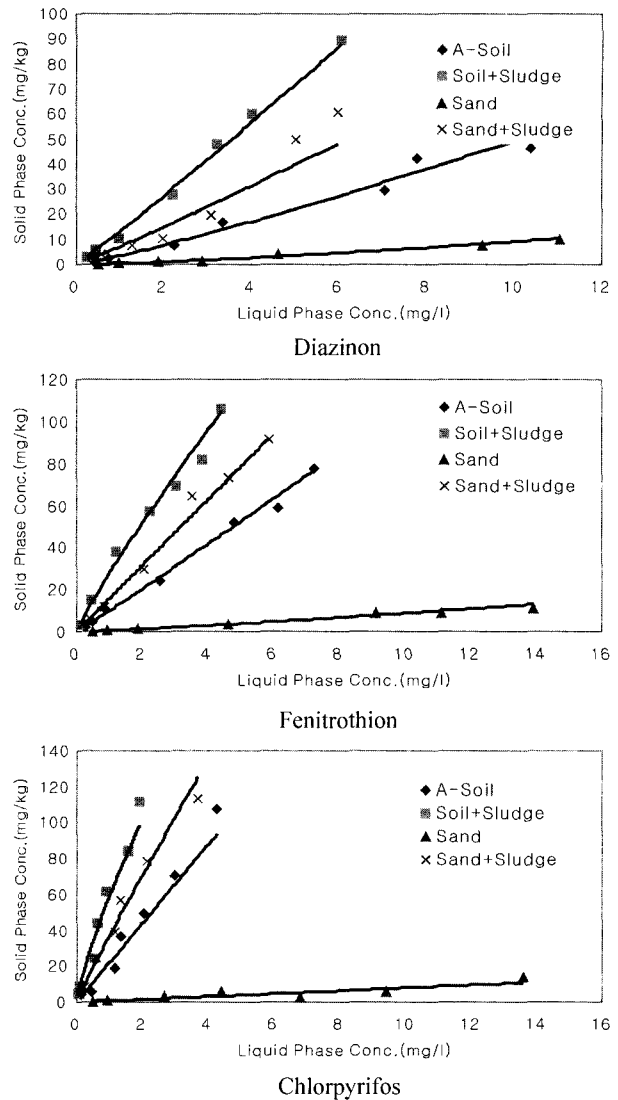
**Fig. 2.** The grain size distribution curves of the sludge.

여기서  $q$ 는 단위 토양 무게당 흡착된 농약의 양(mg/kg),  $C$ 는 흡착평형 후의 농약의 농도(mg/l),  $K$ 와  $N$ 은 Freundlich 상수이다.

$K$ 는 각 토양에 대한 농약의 흡착 용량을 나타내는 지표로  $K$ 값이 클수록 농약의 흡착량도 증가함을 알 수 있다.  $N$ 은 용액 중 평형농도와 흡착량 사이의 직선성 정도를 나타낸다. 각 토양에서 농약의 Freundlich 흡착등온식을 Fig. 3에 도시하였고, 흡착 등온식으로부터 구한 흡착 상수는 Table 7과 같다.

농약 종류별  $K$ 값을 비교해 보면, Pesticides 1.0~15 mg/l 농도 범위에서는 Diazinon의 경우 토양 별로 0.40~12.58, Fenitrothion 0.53~28.47, Chlorpyrifos 0.69~61.21으로 Diazinon, Fenitrothion, Chlorpyrifos 순으로 흡착력이 증가하였다.

Diazinon, Fenitrothion, Chlorpyrifos의 물에 대한 용해도(20°C)는 40 mg/l, 21 mg/l, 2 mg/l로, 물에 대한 용해도가 적을수록,  $K$ 값은 증가 하였다. 이는 토양에서 Kim과 Feagley<sup>18)</sup>의 농약 흡착력은 물에 대한 용해도가 적은 농약일수록  $K$  값은 증가한다는 보고와 일치하였다. 토성별  $K$ 값을 비교해 보면 유기물 함량이 증가할수록 농약의



**Fig. 3.** Adsorption Isotherms for Diazinon, Fenitrothion, Chlorpyrifos.

$K$ 값이 증가하였는데, 특히 유기물 함량이 0.4%인 Sand에서의 Diazinon 0.4, Fenitrothion 0.53, Chlorpyrifos 0.69로 극히 작은 값을 보였으나, Sand에 Sludge를 주입한 Sand-Sludge토양에서는 유기물 함량이 약 1.8%로 증가함에 따라 농약의  $K$ 값은 Diazinon 7.85, Fenitrothion 16.37, Chlorpyrifos 35.17으로 크게 증가함을 볼 수 있었

**Table 7.** Freundlich Equation Parameters of the Pesticides

Pesticide	Diazinon				Fenitrothion				Chlorpyrifos			
	A-Soil	Soil-Sludge	Sand	Sand-Sludge	A-Soil	Soil-Sludge	Sand	Sand-Sludge	A-Soil	Soil-Sludge	Sand	Sand-Sludge
1/n	1.16	1.04	1.30	1.06	1.03	0.90	1.24	0.99	0.98	0.80	1.10	0.97
K	3.97	12.58	0.4	7.85	9.94	28.47	0.53	16.37	22.48	61.21	0.97	35.17
R <sup>2</sup>	0.98	0.99	0.98	0.95	0.99	0.98	0.97	0.99	0.94	0.98	0.86	0.98

다. 또한 A-Soil에서의 유기물 함량은 1.6%로 우리나라 일반적 토양의 유기물 함량 1.5%~2.0% 수준으로 A-Soil에 Sludge를 30:1로 주입함으로써 3%정도로 유기물 함량이 증가하였으며, 농약의 K값 또한 Diazinon의 경우 3.97에서 12.58로, Fenitrothion은 9.94에서 28.47으로, Chlorpyrifos는 22.48에서 61.21으로 증가함을 확인 할 수 있었다. 이는 토양 중 유기물 함량이 증가할수록 흡착량이 증가한다는 Graber<sup>12)</sup>의 보고와 일치하였다. Freundlich 상수인 N 값은 토양 중에 흡착된 농약의 양과 수증 평형 농약 농도 사이의 곡선형태 나타낸 것으로 Wauchope<sup>27)</sup> 등에 의하면 유기물 함량이 큰 토양일수록 1보다 작고, 유기물 함량이 작은 토양일수록 1보다 큰 수치를 보인다고 한다. 본 실험에서는 유기물 함량이 상대적으로 높은 Soil-Sludge에서의 농약의 N은 0.80~1.04의 값을, 유기물 함량이 적은 Sand에서는 1.10~1.30의 값을 보였으며 농약의 물에 대한 용해도가 감소할수록 N 값은 감소하였다.

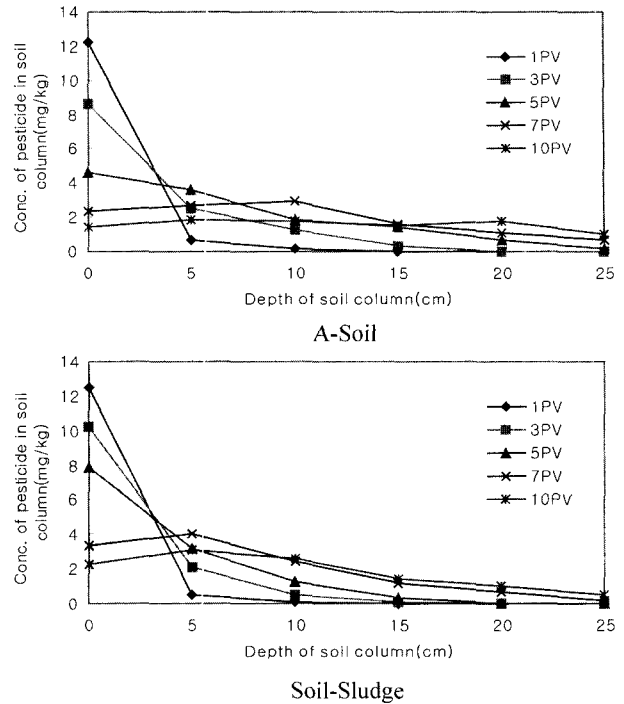
**3.3. Column Test 결과**

토양 컬럼 깊이별 유출액에서의 Diazinon, Fenitrothion, Chlorpyrifos의 농도 분포는 Fig. 4, 5, 6과 같다.

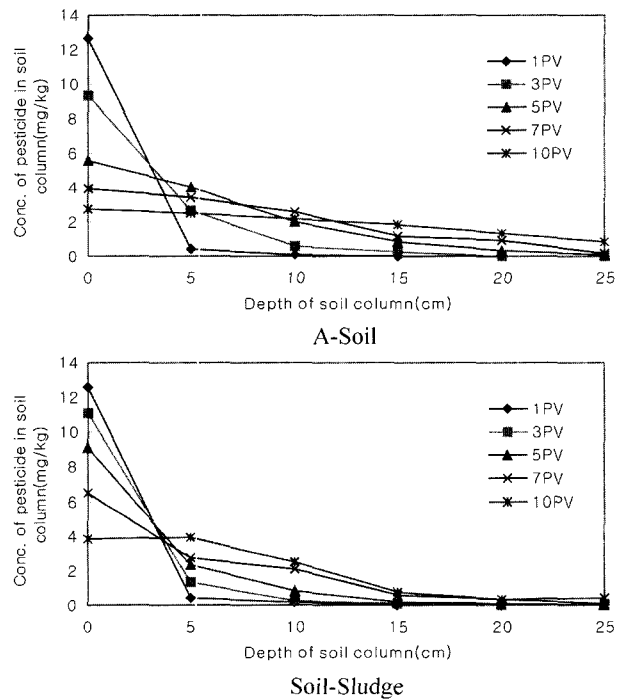
먼저 A-Soil Column에서 토양 잔류하는 농약의 양과 침출액으로 유출된 양을 합한 Soil Column에서 전체 회수율을 살펴보면 Diazinon의 경우 1PV, 3PV, 5PV, 7PV, 10PV에서 각각 약 84%, 82%, 79%, 78%, 74%으로 용탈이 진행됨에 따라 회수율은 다소 감소하였다. 이는 농약 종류 및 토양 Sample 따라서 큰 차이는 보이지 않았다.

10PV일 때, 주입된 농약의 양에 대한 토양 컬럼 상부 10cm 깊이에 잔류하는 농약양은 Diazinon의 경우 A-Soil 및 Soil-Sludge에서 각각 20.6%, 34%, Fenitrothion은 33.3%, 49.8%, Chlorpyrifos는 47.9%, 64.3%이었다. 농약 종류별 용탈 정도를 살펴보면 Diazinon, Fenitrothion, Chlorpyrifos순으로 용탈 정도가 감소하였는데, Freundlich Isotherm 에서 K값이 클수록 용탈 정도가 작았다. 농약별 용탈 정도는 농약의 물리화학적 특성이나 분자량에 의해서 결정되는 휘발성, 용해성 등과 관계가 있다. 본 실험을 수행하는 과정에서는 농약의 휘발을 방지하기 위해 밀봉하여 실험을 수행하였으므로, 본 연구에서 농약 종류별 용탈 정도의 차이는 농약의 물에 대한 용해성 차이에서 발생하는 것이라 사료된다. 따라서 물에 대한 용해도가 비교적 큰 Diazinon(Water Solubility, 40 mg/l)이 Fenitrothion (Water Solubility, 20 mg/l) 및 Chlorpyrifos(Water Solubility, 2 mg/l)에 비해 용탈 정도가 큰 것으로 사료된다.

토양 Sample별로 살펴보면 슬러지가 포함된 Column



**Fig. 4.** Conc. of Diazinon through the A-Soil and Soil-Sludge.



**Fig. 5.** Conc. of Fenitrothion through the A-Soil and Soil-Sludge.

(Soil-Sludge)이 슬러지가 포함되지 않는 Column(A-Soil)보다 용탈 정도가 적게 나타났다. 이는 토양 조건 즉 유기물 함량이 많은 조건에서 농약이 토양에 흡착되는 양이

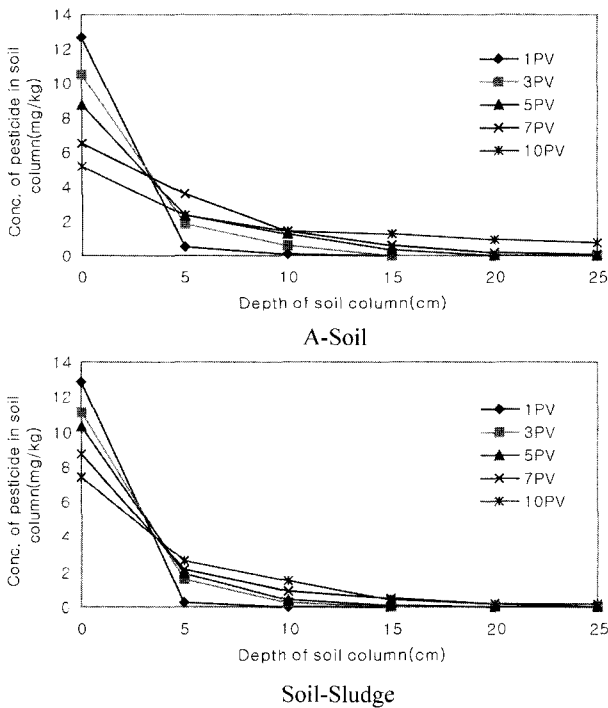


Fig. 6. Conc. of Chlorpyrifos through the A-Soil and Soil-Sludge

많으므로 토양하층으로 침투가 억제되어 Sludge가 포함된 Soil-Sludge에서 농약의 용탈 정도가 감소된 것으로 보인다. 이러한 결과는 Arienzo(1994), Sanchez(1997) 연구에서도 볼 수 있는데, Diazinon비슷한 유기인계 농약의 토양에서의 흡착은 토양내 유기물 함량에 주로 의존한다고 하였으며, 특히 Chlorpyrifos, Fenitrothion, Diazinon과 같은 Hydrophobic한 물질은 주로 Hydrophobic Bond를 통하여 토양 및 슬러지의 Humic acid 및 Fulvic acid의 OH, COOH와 같은 주요 작용기에 흡착이 이루어져 용탈 정도가 감소한다고 설명하고 있다<sup>8,16)</sup>.

본 연구의 Soil Column 조건에서의 농약 및 토양 종류별 지연계수(Retardation Factor)는 Eq. 3 이용하여 구하였으며, Table 8에서 Retardation Factor를 나타내었다.

$$R = 1 + \frac{\rho_b K}{n} \quad (3)$$

여기서,  $K$ : Freundlich Isotherm Parameter

$b$ : 매개체의 겉보기 밀도( $ML^{-3}$ )

$n$ : 매개체의 공극률

$\frac{\rho_b K}{n}$ 은 토양층의 흡착능을 충족시키는 데 필요한 용질의 체적을 의미한다. 여기에 1을 더하면 바로 지연계수가 된다. 이 지연계수의 의미는 토양층 내에서 거동하는 오염물질의 속도가 비반응 용질이나 지하수의 공극 유속보

Table 8. Retardation Factor, R, for the Percolation of Pesticides

Pesticides	Samples	Distribution Coefficient, K	Retardation Factors, R
Diazinon	A-Soil	3.97	9.0
	Soil-Sludge	12.58	26.2
Fenitrothion	A-Soil	9.94	20.9
	Soil-Sludge	28.48	58.1
Chlorpyrifos	A-Soil	22.48	46.1
	Soil-Sludge	61.21	123.8

다 R만큼 지연되어 거동한다는 뜻을 나타낸다<sup>7)</sup>.

농약별 A-Soil 및 Soil-Sludge의 지연계수는 Diazinon에서 9.0, 26.2, Fenitrothion 20.9, 58.1, 그리고 Chlorpyrifos 46.1, 123.8로 슬러지가 포함된 시료에서는 유기물 함량의 증가로 인하여 Retardation Factor가 슬러지가 포함되지 않는 시료에 비해 2~2.5배 정도 증가함을 볼 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 하수슬러지의 자원화율을 높이기 위한 방안으로 J하수 처리장에서 채취한 건조 하수슬러지를 중심으로 하수슬러지의 물리적·화학적 특성 파악 및 중금속 용출시험을 통하여 유기성 토양개량재로 하수슬러지의 적용 가능성을 고찰 하였다. 또한 하수슬러지를 토양개량재로 적용은 토양에서 농약의 분배에 영향을 미칠 수 있으므로 현재 조경지 및 골프장에서 사용되는 Diazinon, Fenitrothion, Chlorpyrifos 3가지 유기인계 농약으로 하수슬러지의 토양개량재 적용에 따른 이들 농약류의 흡착능을 평가하였다.

본 연구 결과는 다음과 같다.

1) J하수처리장 슬러지의 경우 대부분 도시하수가 유입됨으로써 하수슬러지내 중금속 함량은 기준치 이하로 나타나, 하수슬러지로 인한 토양 중금속 오염은 적을 것으로 사료된다. 또한 슬러지의 유기물 함량은 약 43%로 시중에 유통되는 유기성 비료 30~50%와 비교하였을 때 유사한 수준을 보이고 있다. 또한 하수슬러지를 토양개량재로 적용시 토양 구조의 투수성을 향상시켜, 토양층의 배수 효과를 증진시킬 수 있으리라 사료된다.

2) 농약의 흡착시험에 이용된 토양의 유기물 함량은 1.65% 정도로 유기물 함량이 적은 사질토였으며, 하수슬러지를 토양에 1:30 비율로 첨가하였을 때, 3% 정도의 유기물 함량을 보였다. 유기인계 농약 흡착시험 결과 농약 흡착 등온식은 Freundlich 식이 잘 맞았다. Freundlich 상수 중 하나인 N은 모든 농약에서 1에 가까운 수치를

보였으나, 유기물 함량이 상대적으로 높은 Soil-Sludge에서의 농약의 N은 0.80~1.04의 값을, 유기물 함량이 적은 Sand에서는 1.10~1.30의 값을 보였으며 농약의 물에 대한 용해도가 감소할수록 N 값은 감소하였다. 또한 Freundlich 식에서 흡착능을 나타내는 K값은 농약의 물에 대한 용해도가 감소할수록 증가하였으며, 토양에 슬러지를 첨가한 시료에서는(Soil-Sludge) 토양 내 유기물 함량의 증가로 농약 흡착량은 슬러지가 첨가되지 않은 시료(A-Soil)에 비해 2~4배 정도 증가하였다.

3) 토양층을 모사한 토양 컬럼에서 농약의 용출 특성은 물에 대한 용해도가 큰 농약일수록 용출 비율은 증가하였다. 이는 물에 대한 용해도가 큰 농약일수록 토양내에서 이동성이 증가되어 농약이 외부환경으로 유출될 가능성이 커질 수 있어 지하수 및 지표수를 오염시킬 수 있으므로 용해도가 큰 농약 사용할 때에는 주의가 필요하리라 본다. 또한 토양에 슬러지가 첨가됨에 따라 토양내 유기물 함량 상승으로 토양에서 농약 흡착량이 증가되어 농약이 토양 하층으로 침투가 억제, 농약의 용탈 정도가 감소하였다. 따라서 최근 농경지, 골프장 및 조경지의 농약 사용 증가로 인한 지하수 및 하천수의 농약 오염 문제를 하수슬러지를 토양개량제로 이용함으로써 토양내 유기물 함량을 증가시킴으로써 토양의 농약 흡착량 증가로 지하수 및 지표수의 농약 오염 가능성은 감소하리라 사료된다.

본 연구에서 사용한 하수 슬러지는 소화 슬러지를 탈수 후 건조하여 사용한 슬러지로서 이 하수 슬러지를 부숙화 과정이나 퇴비화 과정을 거쳐 사용할 경우 좀 더 품질이 좋은 유기성 토양개량제로 사용이 가능하리라 사료된다. 따라서 농림부 비료관리법에 의하여 농경지에서 하수슬러지의 유기질 비료로의 사용은 불가능하지만, 광산지역과 같이 유기물 함량이 적은 척박한 토양이나, 사면 절개부, 조경지 및 골프장에서 하수슬러지를 사용 함으로써 식물의 양분 공급은 물론, 토양내 공극 증가, 토양 밀도(Bulk Density) 감소, 수분 보유력 증가와 같이 바람직한 토양 구조를 형성하는데 도움을 줄 수 있으리라 사료된다.

## 사 사

이 연구는 2003년도 서울시립대학교 학술연구조성비에 의하여 연구되었으며, 이의 지원에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. 국립환경연구원, 새로운 토양오염물질 기준설정 및 시험방

2. 법에 관한 연구, NIER No. 2001-31-623 (2001).
3. 김균, 김용화, 김정한, 박창규, “농약의 토양 표면유출에 관한 연구- 포장에서 자연강우에 의한 Captafol의 유출특성”, 환경농화학회지 제 39권 제 6호, pp. 488-493 (1996).
4. 토양학, 부민 문화사(2000).
5. 원주지방환경관리청, 2001, 2001년 골프장 농약잔류량 실태 조사 및 개선대책.
6. 윤춘경, 김선주, 권태영, 이남출, “슬러지를 이용하여 생산한 인공토양의 특성”, 한국환경농학회지, pp. 200-204 (1998).
7. 정영호, 김장억, 김정한, 이영득, 임치환, 허장현, 최신농약학, 시그마프레스, pp. 341-352 (2000).
8. 한정상, 한 찬, 3차원 지하수모델과 응용, 박영사, pp. 1119-1125, 1176-1182 (1999).
9. Arienzo, M., and Sanchez-Camazano, M.J., “Effect of soil characteristics on adsorption and mobility of (14C)-Diazinon”, *J. Agric. Food Chem.*, No 42, pp. 1803-1808 (1994).
10. Cox, L., Celis, R., Hermosin, M.C., Cornejo, J., Zsolney A., and Zeller, K., “Effect of organics amendments on herbicide sorption as related to the nature of the dissolved organic matter”, *Environ. Sci. Technol.* **34**, pp. 4600-4605 (2000).
11. Freeze, R., Cherry J. Groundwater, Prentice Hall, pp. 402-413 (1979).
12. Glotfelty, D.E., McChesney, C.J., Sagebiel, J.C., and Seiber, J.N., “Studies of the distribution, drift, and volatilization of diazinon resulting from spray application to a dormant peach orchard”, *Chemosphere*, pp. 1303-1314 (1990).
13. Graber, E.R., Sluszny, C., Gerstl, Z., “Influence of sludge amendment on transport and sorption Ideality of S-Triazines in Soil Columns”, *Environmental Toxicology and Chemistry*, **16**(12), pp. 2463-2469 (1997).
14. Graber, E.R., Dror, I., Bercovich, F.C., and Rosner, M., “Enhanced transport of pesticide in a field trial with treated sewage sludge”, *Chemosphere* 805-811 (2001).
15. Hantush, M.M., Mario, M.A., and Islam, M.R., “Models for leaching of pesticides in soil and groundwater”, *Journal of Hydrology*, **227**, pp. 66-83 (2000).
16. Hemond, H., Fechner E., “Chemical fate and transport in the Environment”, Academic Press, pp. 200-204 (1993).
17. Iglesias-Jimenez, E., Sanchez-Martin, M.J., and Sanchez-Camazano, M., “Pesticide adsorption in a soil-water system in the presence of surfactants”, *Chemosphere*, **32**(9), pp. 1771-1782 (1996).
18. Kim, H., *Principles of soil chemistry*, Maecel Dekker Inc, pp. 450-453 (1998).
19. Kim, J. H., Feagley, S.E., “Adsorption and leaching of Trifluralin, Metolachlor, and Metribuzin in a commerce soil”, *Environ. Sci. Health* (1998).
20. Motoyuki Suzuki, 손진언역, 흡착공학, 형설출판사, 50-78 (2002).
21. Nemeth-Konda, L., Fuleky, Gy., Morovjan, Gy., and Csokan P., “Sorption behaviour of Acetochlor, Atrazine, Carbendazim, Diazinon, Imedacloprid and Isoproturon on Hungaian agri-



- cultural soil", *Chemosphere*, pp. 545-552 (2002).
21. Sanchez-Camazano, M., and Iglesias-Jimenez, E., "City refuse compost and Dodecyl Sulphate as modifiers of Diazinon leachate in soil", *Chemosphere*, pp. 3003-3012 (1997).
  22. Sharom, M.S., Miles, J.R.W., and McEwen, F.L., "Behavior of 12 insecticides in soil and aqueous suspension of soil and sediment", *Water Res.* **14**, pp. 1096-1100 (1980).
  23. Singh, G., and Toth, S.J., "Sorption behavior of S-Triazine Thiocarbamate herbicides on soil", *J. Environ. Qual* (1990).
  24. Stevenson, F.J., *Humus chemistry Genesis, Composition, Reaction*, John Wiley & Sons, Inc. (1994).
  25. U.S. EPA Method 3545, *Extraction of organophosphorus pesticides using accelerated solvent extraction (ASE)*.
  26. Wantanabe, H., and Grismer, M.E., "Diazinon transport through inter-row vegetative filter strips: microecosystem modeling", *Journal of Hydrology*, pp. 183-199 (2001).
  27. Wauchope, R.D., Simon, Yeh, Jan BHY Linders, Regina Kloskowski, Keiji Tanaka, *et al.*, "Review pesticide soil sorption parameter: Theory, Measurement, Uses, Limitation and Reliability", *Pesticide Management Science* (2002).