

제올라이트에 의한 농약의 흡착

김상균, 김길성*, 안병준**, 이민규***

제주대 환경공학과, *제주도 보건환경연구원, **전북대 화학교육과, ***부경대 화학공학부

e-mail : sakyukam@cheju.cheju.ac.kr

요 약 문

Adsorption of the pesticides (phosphamidon, fenitrothion, triadimefon and diniconazole) in natural zeolite ($CLIN$) and several synthetic zeolites was investigated. The pesticides were not adsorbed on zeolites (Na-P1, SOD, ANA, JBW and CAN) synthesized from Jeju scoria. The distribution coefficient (K_D) and the Freundlich constant (K_F) decreased in the following sequences: FCC_W (waste catalytic cracking catalyst) > FAU_F (FAU synthesized from coal fly ash) > $(FAU+Na-P1)_{SF}$ (the mixture of FAU and Na-P1 synthesized from the ratio of Jeju scoria 6 to coal fly ash 4 by weight) > $CLIN$ among the zeolites; diniconazole > fenitrothion > triadimefon > phosphamidon. As the temperature was increased, the amount of pesticide adsorbed per unit mass of zeolite increased for FCC_W , FAU_F and $(FAU+Na-P1)_{SF}$, but it decreased for $CLIN$, for all the pesticides used in this study. It was independent of pH for phosphamidon, fenitrothion and triadimefon, but decreased as pH was increased for all the zeolites used in this study.

Key word : adsorption, pesticide, natural zeolite, synthetic zeolite, distribution coefficient (K_D), Freundlich constant (K_F).

1. 서론

농약은 폭발적인 인구증가와 더불어 농산물 수요가 늘어나면서 인류의 식량 문제 해결과 생산성을 높이기 위해 사용되기 시작하여 계속적으로 증가하는 추세이다. 그로 인해 수질오염, 토양오염 등 환경오염 문제가 크게 대두되고 있다.

이러한 농약오염을 방지하기 위하여 고독성 농약의 사용을 금지하고 있고, 골프장의 경우 잔디용으로 품목 등록된 농약 80개 품목만을 사용하고 있으며, 그린, 웨어웨이의 잔디, 토양과 최종유출수의 농약잔류량을 검사하는 등 농약으로 인한 환경오염의 피해를 최소한으로 줄이려고 하는 노력을 하고 있다. 또한 골프장에서는 살포된 농약을 흡착시켜 유출을 방지하기 위하여 활성탄을 포설하고 있다. 그리고 골프장에서 토양 개량제로 포설되는 포설되는 제올라이트는 활성탄에 비해 농약 흡착능은 낮지만 어느 정도의 흡착능을 나타낸다고 보고되고 있다.¹⁾

본 연구에서는 제올라이트에 의한 농약의 흡착을 살펴보기 위해 골프장에 포설되고 있는 천연제올라이트, 석탄재 및 제주 스코리아로부터 합성된 수종의 합성 제올라이트 및 폐유동층 촉매 분해반응(FCC) 촉매를 이용하여 골프장에 많이 살포되고 있는 phosphamidon, fenitrothion 등의 유기인계 살충제와 triadimefon, diniconazole 등 triazole류 살균제 등 4종의 농약에 대해 각 제올라이트, 농약 상호간의 흡착능의 비교, 농약 흡착에 미치는 용액의 pH, 온도 영향 등에 대하여 검토하였다.

2. 재료 및 방법

본 시험에 농약 흡착제로 사용된 천연 및 합성제올라이트는, 제주도 골프장에 포설되고 있는 천연 제올라이트(CLI_N, X선 회절 분석에 의해 Clinoptilolite로 확인), 제주도 스코리아로부터 고압반응기에서 수열반응으로 합성된 제올라이트(Na-P1, Sodalite Octahydrate (SOD), Analcime (ANA), Nepheline Hydrate (JBW), Cancrinite (CAN), 화력발전소로부터 구입한 석탄재로부터 고압반응기에서 수열반응으로 합성한 Faujasite (FAU_F) 제올라이트, 스코리아와 석탄재를 6:4의 비율로 하여 합성한 제올라이트 (FAU+Na-P1)_{SF}, 폐 유동층 분해반응 촉매 (fluid catalytic cracking, FCC_w)이다. 농약은 독일 Dr. Ehrenstofer GmbH에서 생산된 phosphamidon (순도 93 %), fenitrothion (순도 98.9 %), triadimefon(순도 99 %), diniconazole(순도 99.8%) 등 4종의 농약을 사용하였고, 이들 각 농약 일정량을 취하여 잔류 농약 분석용 methanol에 녹여 1000ug/mL 되도록 stock solution을 제조하였다. 흡착시험에 사용된 용액의 농도는 phosphamidon, fenitrothion, triadimefon이 2-10 ug/mL, diniconazole이 0.6-3.0 ug/mL의 범위에서 단계적으로 5개 농도가 되도록 1000mL 용량플라스크에 stock solution의 일정량을 취하여 넣고, 용액의 전해질 농도를 일정하게 유지시키기 위하여 1 M CaCl₂ 10 mL를 가하여 0.01 M이 되게 하였다.

흡착시험은 각 제올라이트 0.1 g과 위에서 조제한 시험용액 20 mL를 borosilicate glass vial에 넣고 screw cap으로 막은 후, 25 °C 6 시간 동안 waterbath에서 수평진폭 220 rpm의 속도로 진탕시켰다. 진탕 후 원심분리기를 사용하여 4000 rpm으로 20 분간 원심분리하여, 상정액 중 5 mL를 borosilicate glass vial에 분취하고 hexane과 ethyl acetate를 1:1 혼합한 추출용매 5 mL를 넣어 안쪽면이 teflon으로 처리된 septum을 가진 screw cap으로 막은 후 1분간 강하게 흔들어 농약 성분을 추출하였다. 30분간 방치 후 유기용매층 2 μL를 gas chromatograph에 주입하여 상정액 중의 농약성분을 정량하였다.

3. 결과 및 고찰

제주 스코리아로부터 합성된 Na-P1 등 5종의 제올라이트의 농약 흡착을 24시간 동안 흡착시험 방법에 따라 수행한 결과 전혀 흡착이 일어나지 않았다. 이는 제올라이트 유기물 함량이 미량이기 때문에 제올라이트 표면에서 농약의 흡착이 어려우므로, 잘 발달된 제올라이트의 channel내로 농약이 들어가야 하나 사용 농약의 분자량이 크고, 이들 제올라이트의 세공 크기는 이보다 작으므로 제올라이트 세공 내로 들어갈 수 없기 때문인 것으로 보이고, 천연 제올라이트 및 기타 합성 제올라이트는 농약이 들어갈 수 있는 충분한 크기의 세공을 갖고 있기 때문에 흡착되는 것으로 생각되어 진다. 따라서 본 연구에서는 이들 합성 제올라이트를 제외한 천연 제올라이트 및 수종의 합성 제올라이트에 대해 농약의 흡착 연구를 수행하였다.

3.1 흡착평형 도달시간

적정 흡착평형시간을 결정하기 위해 CLI_N, FAU_F, (FAU+NaP1)_{SF}, FCC_w 각 제올라이트 0.1 g을 phosphamidon, fenitrothion, triadimefon 10 ug/mL와 diniconazole 3 ug/mL를 borosilicate glass vial에 넣고, 흡착시험에서 행한 시험방법과 같은 방법으로 5분, 10분, 30분, 1시간, 3시간, 6시간, 9시간, 12시간, 18시간, 24시간, 36시간으로 변화시키면서 향온수조에서 진탕시킨 후 상정액 중의 각 농약의 농도를 측정된 결과, 각 제올라이트에 적용한 모든 농약에 대

해서 6시간은 흡착평형에 도달하기에 충분한 시간임을 알 수 있었다. 농약의 종류에 관계 없이 CLL_N , FAU_F 및 $(FAU+Na-P1)_{SF}$ 는 1 시간 이내에 평형에 도달하였으며, 그 후 36 시간 동안 흡착평형농도에는 변화가 없었다. 비교적 순수한 제올라이트인 FCC_W 는 10분 이내에 90 %이상 흡착되었으며, 10분-3시간 사이에서 흡착이 조금씩 일어났으며, 그 후 33시간 동안 흡착평형농도에는 변화가 없었다. 공시험액은 유리용기에 흡착 또는 휘발성에 의한 농약의 손실이 없었다. 따라서 6시간 흡착평형 후 농약의 농도변화는 흡착된 것으로 계산하였다.

3.2 제올라이트의 농약 흡착능 비교

천연 및 합성 제올라이트의 농약 흡착능을 비교하기 위하여 CLL_N , FAU_F , $(FAU+Na-P1)_{SF}$, FCC_W 각 0.1 g을 2-10 mg/L의 phosphamidon, fenitrothion, triadimefon 및 0.6-3.0 mg/L의 diniconazole을 함유하는 0.01 M $CaCl_2$ 20 mL 에 가하여 흡착시험에 따라 수행하여 흡착 평형 후 그 결과를 Linear 및 Freundlich 흡착등온식에 적용하여 각각 분배계수 K_D , K_F 를 구하였다.

제올라이트 CLL_N , FAU_F , $(FAU+Na-P1)_{SF}$ 및 FCC_W 에 대한 농약의 K_D 및 K_F 를 살펴보면, 농약의 종류에 관계없이 $FCC_W > FAU_F > (FAU+Na-P1)_{SF} > CLL_N$ 의 순으로 감소함을 알 수 있었다. FCC_W 가 높은 흡착능을 보이는 것은 순수한 FAU형 Y제올라이트 중 극성을 나타내는 Al자리를 비극성의 Si로 치환한 USY 제올라이트이고, 농약도 비극성이기 때문인 것으로 사료된다. 그러나 FAU_F , $(FAU+Na-P1)_{SF}$ 가 FCC_W 에 비해 낮은 흡착능을 보이는 것은, 순수한 FAU가 아니고 석탄재 또는 제주 스크리아의 일부가 FAU 제올라이트로 전환되었기 때문이다. CLL_N 가 비극성을 나타내는 SiO_2 의 함량이 높음에도 불구하고(Table 1) 낮은 흡착능을 보이는 것은 천연적으로 만들어져 세공의 중간 부분이 막히거나 트윈 결정구조를 한 경우가 많기 때문인 것으로 사료된다.

농약 종류별 K_D 또는 K_F 는 제올라이트의 종류에 관계없이 $diniconazole > fenitrothion > triadimefon > phosphamidon$ 의 순으로 감소하였다. 이러한 결과는 옥탄올-물 분배계수(K_{ow}) ($diniconazole$, $fenitrothion$, $triadimefon$, $phosphamidon$ 의 경우 각각 199953, 2691, 1288, 6.17)가 클수록, 즉 물에 대한 농약의 용해도가 낮을수록 농약의 흡착량이 증가함을 알 수 있었다. 이러한 결과는 감 등²⁾의 농약 흡착력은 물에 대한 용해도가 적은 농약일수록 농약의 흡착량이 강하다는 보고와 일치하였다.

3.3 온도의 변화에 따른 제올라이트의 농약 흡착

온도의 변화에 따른 농약의 흡착을 파악하기 위하여, 초기농도 $phosphamidon$, $fenitrothion$ 과 $triadimefon$ 10 ug/mL, $diniconazole$ 3 ug/mL를 15 °C, 25 °C 및 45 °C의 항온수조에서 흡착시험과 같은 방법으로 수행하였다. CLL_N 은 온도가 증가함에 따라 흡착량이 감소하는 반면, FAU_F , $(FAU+Na-P1)_{SF}$ 와 FCC_W 는 온도가 증가함에 따라 흡착량이 증가하는 경향을 보여 서로 상이한 결과를 나타내었다. CLL_N 은 발열반응의 형태를, 그 외 FAU_F , $(FAU+Na-P1)_{SF}$, FCC_W 는 흡열반응의 형태를 나타내어 서로 다른 메커니즘에 의하여 농약 흡착이 이루어지는 것으로 생각된다.

3.4 pH 변화에 따른 제올라이트의 농약 흡착

제올라이트의 pH변화에 따른 농약의 흡착을 파악하기 위하여 각 제올라이트 0.1 g에 0.1

N NaOH과 0.1 N HCl을 가하여 pH 3-10으로 변화시키면서 흡착시험 방법에 따라 수행하였고, 자연상태에서 제올라이트 $CLIN$, $FAUF$, $(FAU+Na-P1)_{SF}$ 및 $FCCW$ 의 pH는 각각 6.31, 7.56, 7.84, 6.43이었다. Phosphamidon, fenitrothion과 triadimefon은 pH의 영향에 의하여 흡착량에 거의 변화가 없었는데, 이는 이들 농약이 비이온성이기 때문이며 비이온성농약은 흡착제의 표면에 부전하를 띠는 부위에 흡착되는 이온성결합으로 흡착이 되는 것이 아니라, van der Waals 힘, 수소결합 등과 같은 물리적인 흡착에 의하여 흡착되기 때문으로 생각된다. 이는 비이온성 농약인 parathion이 pH의 변화에 따라 흡착량의 변화가 없다는 연구결과³⁾와 유사하였다.

그러나 diniconazole인 경우는 모든 제올라이트에 대하여 pH가 증가함에 따라 흡착량이 감소하는 결과를 보였다. 이러한 현상은 양성자화(protonation)되는 작용기를 가지는 농약에 대해서 관찰되며, pH가 낮거나 제올라이트 표면의 산도가 증가함에 따라 양이온으로 인하여 농약의 흡착에 영향을 미치게 된다⁴⁾. 따라서 pH의 변화에 따라 diniconazole의 흡착량이 변화가 일어난 것은 pH의 영향으로 인해 양성자화된 diniconazole이 $CLIN$, $FAUF$ ($FAU + Na-P1$)_{SF} 및 $FCCW$ 제올라이트에 흡착된 것으로 생각된다.

4. 결론

본 연구로부터 얻은 천연 및 합성 제올라이트의 농약 흡착 결과는 다음과 같다.

1) 제주 스코리아로부터 합성된 $Na-P1s$, $SODs$, $ANAs$, $JBWs$ 및 $CANs$ 5종의 합성 제올라이트에 의한 농약 흡착은 전혀 일어나지 않았다.

2) 제올라이트 종류에 따른 농약의 분배계수 K_D 및 Freundlich 흡착상수인 K_F 는 농약의 종류에 관계없이 $FCCW > FAUF > (FAU+Na-P1)_{SF} > CLIN$ 의 순으로 감소하였으며, 농약 종류별 K_D 또는 K_F 는 diniconazole > fenitrothion > triadimefon > phosphamidon의 순으로 감소하였다.

3) 온도가 증가함에 따라 $CLIN$ 은 흡착량이 감소하는 반면, $FAUF$, $(FAU+Na-P1)_{SF}$ 와 $FCCW$ 와는 온도가 증가함에 따라 흡착량이 증가하였다.

4) Phosphamidon, fenitrothion 및 triadimefon은 pH의 영향에 의하여 흡착량에 변화가 없었고 diniconazole은 모든 제올라이트에 대하여 pH가 증가함에 따라 흡착량이 감소하는 결과를 보였다.

5. 참고문헌

- 1) 제주도 보건환경연구원 “골프장 농약오염 저감방안에 대한 흡착제 성능시험”, 40pp.(1996)
- 2) 감상규, 고병철, 오윤근, 이용두, 김정호 “제주도 토양에서 유기인계 농약의 흡착 및 용탈” 한국환경과학회지, 8(3), pp.379-386(1999)
- 3) Altzman, S., Kiliger, L. and Yaron, B. “Adsorption-desorption of parathion as affected by soil organic matter”, *J. Agric. Food Chem.*, 20, pp.1224-1226(1972)
- 4) Celis, R. and Koskinen, W.C. “An isotopic exchange method for the characterization of the irreversibility of pesticide sorption-desorption in soil”, *J. Agric. Food Chem.*, 47, pp. 782-790(1999)