

환경일반-P3 천연 및 합성 제올라이트의 농약 탈착 특성

감상규*, 김대경, 김길성¹, 안병준², 이민규³

제주대학교 환경공학과, ¹제주도 보건환경연구원

²전북대학교 화학교육과, ³부경대학교 화학공학부

1. 서론

농약이 흡착제와 접촉하게 되면 흡착제의 표면에 흡착되고, 흡착된 농약은 물의 침출에 의해 아래로 용탈되며, 용탈의 정도는 농약의 이화학적 성질에 의존한다(Himel 등, 1989). 농약의 이화학적 성질로는 분배계수, 물에 대한 용해도, 증기압, 친수성/소수성 특성, 이온상태, 화학적, 광화학적, 생물학적 성질이 포함된다. 일반적으로 흡착제에 강하게 흡착되고 물에 대해 낮은 용해도를 가지고 있는 농약은 흡착제중에서 비교적 용탈되기 어렵다(Baarschers 등, 1983).

농약의 흡착, 이동성 또는 탈착 정도를 검토하기 위하여 토양 및 활성탄(Futagami 등, 1998)을 이용한 연구는 체계적으로 많이 수행되었지만, 제올라이트를 이용한 연구는 극히 일부분이고, 이들 연구는 단순한 흡착능을 검토하였고 흡착인자의 영향, 흡착 메카니즘 등 농약 흡착 특성과 흡착된 농약의 탈착 특성을 체계적으로 검토하지 않았다.

본 연구에서는 제올라이트의 농약 탈착 특성을 살펴보기 위해 골프장에 포설되고 있는 천연제올라이트, 석탄재 및 제주 스코리아로부터 합성된 수종의 합성 제올라이트 및 폐 유동층 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 탈착특성을 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), 석탄재로부터 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 잔류농약 분석용 methanol에 녹여 1000ug/mL 되도록 stock solution을 제조하였다.

탈착시험은 각 농약의 흡착시험(phosphamidon, fenitrothion, triadimefon이 2-10 ug/mL, diniconazole이 0.6-3.0 ug/mL의 범위에서 5단계 농도에 대해)이 완료된 후, 원심 분리 후 상정액을 완전히 제거하고 0.01 M CaCl₂ 20 mL를 넣어 25°C에서 6 시간 동안 진탕한 후 이하 흡착시험과 같은 방법(김 등, 2000)으로 상정액의 농도를 정량하였다. 각

제올라이트에 의한 농약의 탈착경향을 알아보기 위하여 4 회에 걸쳐 탈착시험을 행하였다. 초기에 각 제올라이트에 흡착된 농약의 양과 상징액 중에 존재하는 농약의 양으로부터, 각 회의 탈착시험에서 각 제올라이트에 의해 유지된 농약의 양과 용액 중의 탈착되는 양을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

각 제올라이트에 흡착된 농약의 탈착특성을 살펴보기 위하여 농약의 흡·탈착등온선의 이력현상(hysteresis) 상수인 H를 다음의 식에 의해 계산되었다.

$$H = \frac{(1/n_{F(D)})}{(1/n_F)}$$

$1/n_F$ 및 $1/n_{F(D)}$ 는 각각 흡착 및 탈착등온선에 대한 Freundlich 상수이다(Celis와 Koskiner, 1999).

탈착등온선으로 구한 $1/n_{F(D)}$ 및 H값을 Table 1에 도시하였다. 대부분의 농약에서 탈착등온선은 흡착등온선에 크게 벗어나는 경향을 보임을 알 수 있었다. 이러한 경향은 토양에서 보여지는 탈착경향과는 달리 4회 탈착시에도 탈착되는 양이 적어 제올라이트에 존재하는 농약의 양은 처음 흡착평형시 제올라이트에 흡착된 양과 거의 비슷한 수치를 보임을 알 수 있다. 이것은 제올라이트의 농약흡착은 토양과는 달리 다른 메카니즘에 의해 일어나는 것을 의미한다.

그러나 농약의 농도가 감소함에 따라 그리고 흡착능이 큰 제올라이트일수록 즉 $FCC_W > FAU_F > (FAU+Na-P1)_{SF} > CLI_N$ 의 순으로 H값은 감소하는 경향을 보인다. 이것은 흡착능이 큰 제올라이트일수록, 농약의 농도가 낮을수록 탈착이 어렵다는 것을 의미한다.

제올라이트 중 가장 낮은 흡착능을 지닌 CLI_N 는 fenitrothion, triadimefon, diniconazole에 대해 각각 0.7862 ~ 0.6613, 0.9806 ~ 0.7572, 0.8199 ~ 0.7267의 비교적 높은 H값을 가짐을 알 수 있는데, 이는 CLI_N 이 천연적으로 만들어졌기 때문에 이의 세공 중간부분이 막히거나 트윈결정구조를 한 경우가 많아 농약 성분이 주로 세공입구 가까이에 흡착되어 있어 탈착용액에 의해 쉽게 탈착되기 때문인 것으로 사료된다. 그러나 phosphamidon에 대해서는 거의 탈착이 일어나지 않는데($H < 0.015$), 이는 phosphamidon의 물의 용해도가 매우 높기 때문에 천연제올라이트 세공내로 확산해 들어가 강하게 흡착되거나 또는 phosphamidon이 천연제올라이트 세공 가까이 결합되거나 매우 안정한 배위로 전환되었기 때문인 것으로 사료된다. Phosphamidon은 다른 제올라이트에 대해서도 거의 0에 가까운 H값을 보이는데, 이것은 phosphamidon의 탈착이 거의 일어나지 않는다는 것을 보여주고 있다.

매우 높은 흡착능을 지닌 FCC_W 는 모든 농약에 대해 매우 낮은 H값($H < 0.004$)을 보이는데, 모든 농약이 FCC_W 의 결합부위에 비가역적으로 흡착되어 탈착이 거의 일어나지 않음을 알 수 있다. FAU 의 H값은 phosphamidon, fenitrothion, triadimefon, diniconazole에 대해 각각 < 0.005 , 0.1303 ~ 0.1084, < 0.0065 , 0.4422 ~ 0.3285이고, $(FAU+Na-P1)_{SF}$ 는 상기 농약에 대해 각각 < 0.007 , 0.1834 ~ 0.1461, < 0.02 , 0.7291 ~

0.6709로 phosphamidon 및 triadimefon은 이들 제올라이트에 흡착된 농약의 탈착이 거의 일어나지 않음을 알 수 있었고, 농약 상호간의 흡착특성에서 가장 높은 K_D 또는 K_F 를 지닌 diniconazole은 비교적 높은 H값을 보여 다른 농약과는 달리 탈착이 잘 일어남을 알 수 있었다. 이것은 diniconazole이 제올라이트 결합부위와 약하게 결합되어 있다는 것을 의미한다.

이상의 결과에서와 같이 제올라이트에 의한 농약의 탈착특성은 흡착특성과는 달리 비특이성을 보임을 알 수 있었는데, 앞으로 이에 대한 보다 체계적인 연구가 필요하다고 생각된다.

4. 결 론

제올라이트에 흡착된 농약의 탈착은 흡착 특성과는 다른 특성을 보였으며, 대부분의 제올라이트에서 탈착되는 농약의 양이 매우 적어 흡착등온선과 크게 벗어나는 이력현상을 보였고, 농약의 농도가 감소할수록, 그리고 농약 흡착능이 큰 제올라이트일수록 이력 현상은 증가하였다.

참 고 문 헌

- Baarschers, W. H., J. Elvish and S. P. Ryan, 1983, Bull. Environ. Contam. Toxicol., 30, 621~627.
- Celis, R. and W. C. Koskinen, 1999b, An isotopic exchange method for the characterization of the irreversibility of pesticide sorption-desorption in soil, J. Agri. Food Chem., 47, 782~790.
- Futagami, K., Y. Yamada, Y. Kataoka, K. Nakashima and R. Oishi, 1998, Adsorption of five organophosphates on activated charcoal in phosphate buffer and human serum, Jpn. J. Toxicol., 11(1), 63~68.
- Himel, C. M., H. Loats and G. W. Baily, 1989, Pesticide sources to the soil and principles of spray physics, pp. 7~50, In "Pesticide in the Soil Environment: Processes, Impacts, and Modelling" (ed. Cheng, H. H.), Soil Sci. Soc. Am., Inc., Wisconsin.
- 김길성, 감상규, 안병준, 이민규, 2000, 천연 및 합성 제올라이트의 Triazole류 농약 흡착, 환경과학회 가을 학술발표회지, 9(2), 178~179.

Table 1. Freundlich desorption constants($1/n_{F(D)}$) and hysteresis, $H=(1/n_{F(D)})/(1/n_F)$ for pesticides sorption-desorption by adsorbents

| Pesticides | Zeolites | Initial concentration points for desorption | | | | | | | | | |
|--------------|---------------------------|---------------------------------------------|--------|--------------|--------|--------------|--------|--------------|--------|--------------|--------|
| | | 10 ug/mL | | 8 ug/mL | | 6 ug/mL | | 4 ug/mL | | 2 ug/mL | |
| | | $1/n_{F(D)}$ | H | $1/n_{F(D)}$ | H | $1/n_{F(D)}$ | H | $1/n_{F(D)}$ | H | $1/n_{F(D)}$ | H |
| Phosphamidon | CLIN | 0.0131 | 0.0135 | 0.0125 | 0.0129 | 0.0115 | 0.0118 | 0.0114 | 0.0118 | 0.0111 | 0.0115 |
| | FAUF | 0.0039 | 0.0049 | 0.0035 | 0.0044 | 0.0034 | 0.0044 | 0.0030 | 0.0038 | 0.0025 | 0.0032 |
| | (FAU+Na-P1) _{SF} | 0.0051 | 0.0063 | 0.0047 | 0.0058 | 0.0042 | 0.0052 | 0.0038 | 0.0047 | 0.0034 | 0.0042 |
| | FCC _w | 0.0030 | 0.0028 | 0.0029 | 0.0027 | 0.0027 | 0.0025 | 0.0025 | 0.0023 | 0.0023 | 0.0022 |
| Fenitrothion | CLIN | 0.5748 | 0.7862 | 0.5584 | 0.7638 | 0.5383 | 0.7363 | 0.5210 | 0.7126 | 0.4835 | 0.6613 |
| | FAUF | 0.0675 | 0.1303 | 0.0645 | 0.1245 | 0.0618 | 0.1192 | 0.0580 | 0.1119 | 0.0562 | 0.1084 |
| | (FAU+Na-P1) _{SF} | 0.1004 | 0.1834 | 0.0973 | 0.1778 | 0.0877 | 0.1603 | 0.0850 | 0.1553 | 0.0800 | 0.1461 |
| | FCC _w | 0.0037 | 0.0036 | 0.0035 | 0.0034 | 0.0034 | 0.0033 | 0.0029 | 0.0028 | 0.0020 | 0.0019 |
| Triadimefon | CLIN | 0.7271 | 0.9806 | 0.6292 | 0.8486 | 0.6224 | 0.8395 | 0.5883 | 0.7934 | 0.5614 | 0.7572 |
| | FAUF | 0.0063 | 0.0095 | 0.0062 | 0.0093 | 0.0058 | 0.0086 | 0.0047 | 0.0071 | 0.0038 | 0.0057 |
| | (FAU+Na-P1) _{SF} | 0.0120 | 0.0163 | 0.0103 | 0.0139 | 0.0102 | 0.0137 | 0.0099 | 0.0133 | 0.0088 | 0.0119 |
| | FCC _w | 0.0006 | 0.0006 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0004 | 0.0004 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 |
| Diniconazole | CLIN | 0.5828 | 0.8199 | 0.5912 | 0.9316 | 0.5541 | 0.7794 | 0.6313 | 0.7473 | 0.5166 | 0.7267 |
| | FAUF | 0.2666 | 0.4422 | 0.2658 | 0.4410 | 0.2351 | 0.3901 | 0.2089 | 0.3466 | 0.1980 | 0.3285 |
| | (FAU+Na-P1) _{SF} | 0.4943 | 0.7291 | 0.4810 | 0.7095 | 0.4699 | 0.6932 | 0.4654 | 0.6865 | 0.4549 | 0.6709 |
| | FCC _w | 0.0015 | 0.0015 | 0.0013 | 0.0013 | 0.0013 | 0.0013 | 0.0013 | 0.0013 | 0.0012 | 0.0012 |