

기능성 Zeolite-KClO₃ 복합체에 의한 Chlorothalonil의 분해

최충렬¹⁾ · 박 만¹⁾ · 이동훈²⁾ · 이병목²⁾ · 이인구²⁾ · 최 정²⁾ · 김장억^{2)*}

경북대학교 농업과학기술연구소, 서울대학교 화학부¹⁾, 경북대학교 농화학과²⁾,

(2004년 4월 2일 접수, 2004년 6월 7일 수리)

Degradation of the Chlorothalonil by Functional Zeolite-KClO₃ Complex

Choong-Lyeal Choi, Man Park¹⁾, Dong-Hoon Lee²⁾, Byung-Mook Lee²⁾, In-Koo Rhee²⁾, Jyung Choi²⁾ and Jang-Eok Kim^{2)*} (Institute of Agricultural Science & Technology, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea, ¹⁾School of Chemistry and Molecular Engineering, Seoul National University, Seoul 151-747, Korea, ²⁾Department of Agricultural Chemistry, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea)

ABSTRACT : Salt occlusion in zeolite is a unique phenomenon that takes place only when the salt size is similar to the window size of host zeolite. KClO₃-occluded zeolite, as an environment-friendly oxidant, has a high potential for effective removal of various organic pollutants. This study was carried to investigate the characteristics and the removal kinetics of fungicide chlorothalonil by zeolite-KClO₃ complex. About 10% of KClO₃ was occluded in zeolite pores synthesized by salt-thermal method from fly ash, although the occlusion amount was relatively less compared to that of nitrate salts. By occlusion with KClO₃, no remarkable changes were found in X-ray diffraction patterns of cancrinite, whereas some decrease of overall peak intensities was found with those of sodalite. Different releasing kinetics of ClO₃⁻ ion were observed in distilled water and soil solution from zeolite-KClO₃ complex. Two reactions, hydration and diffusion, seem to be related with the release of KClO₃. Therefore, the release isotherm of ClO₃⁻ ion well fitted to the power function model which indicate the release was made by hydration and diffusion. The removal of chlorothalonil by zeolite and KClO₃ reached at reaction equilibrium within 6 hours by 18% and 47%, respectively. However, the chlorothalonil removal by the zeolite-KClO₃ complex increased slowly and steadily up to 92% in 96 hours. These findings suggested that zeolite-KClO₃ complex could be applied for effective removal of organic contaminants in the soil and aqueous environment.

Key words: salt occlusion, zeolite, fly ash, zeolite-KClO₃ complex, chlorothalonil.

서 론

유해성 화학물질로 오염된 수질 및 토양을 복원하기 위한 효과적인 방법으로서 침전·흡·탈착, 산화·환원 등의 화학적 반응을 이용하여 오염물질을 분해, 불용화 및 무독성화 시키는 공정은 잘 알려져 있다^{1,4)}. 이중에서도 오존(O₃), 과산화수소(H₂O₂), 과망간산칼륨(KMnO₄) 등의 산화제를 이용하는 화학적 처리는 생물학적 처리와 상호보완적 역할을 할 수 있으므로 적용방법이 용이하고 처리효율이 우수한 것으로 보고되고 있다^{5,8)}. 그러나 강산화제를 수중이나 토양에 직접 처리할 경우 물리·화학적 약화, 처리시간에 따른 분해효율의 급격한 감소 및 2차 오염물질이 발생하는 등 여러 가지 문제점이

나타나고 있어서 그 활용성은 제한되고 있다^{9,10)}. 따라서 유기 화합물로 오염된 수질 및 토양을 복원하기 위해서는 산화성이 큰 화학성분의 방출을 효과적으로 조절하여 안전성, 지속성, 경제성 및 고기능성을 겸비한 처리제를 개발하여 친환경적으로 처리하는 것이 바람직할 것이다.

다양한 유해성 화학물질 중에서도 대부분의 농약은 물에 대한 용해도가 낮고 인축에 대한 독성과 잔류성을 가지므로 토양 및 수질오염의 심각한 원인이 되고 있다. 그 중에서도 농약유기염소계 살균제로서 광범위하게 사용되고 있는 chlorothalonil은 토양에서 미사질 양토나 미사질 점토의 토양에 강하게 흡착하고 이동성이 거의 없으며, 수분함량 및 온도의 증가에 따라 빠르게 분해되는 것으로 알려져 있다¹¹⁾. 또한 수중에서는 부유물질에 의해 흡착되지만 광분해 또는 침적물에 의한 흡착은 거의 일어나지 않는다¹²⁾. 이와 같이 chlorothalonil은 환경중에서 다양한 요인에 의해 분해 및 흡착되어 환경중에 축적되지 않는 것으로 알려져 있지만, 지속적인 연용

*연락처:

Tel: +82-53-950-5720 Fax: 82-53-953-7233

E-mail: jekim@knu.ac.kr

으로 잔류독성의 가능성이 있는 것으로 알려져 있다^{11,13}). 특히 미생물 등에 의해 분해되어 생성되는 주요 분해산물인 4-hydroxy chlorothalonil은 모화합물에 비해 급성독성이 30배 이상 높고 토양중 잔류성이나 이동성이 증가되는 것으로 알려져 있다⁴). 따라서 토양 및 수중에서의 반응이 완전히 무기화 되어 없어지는 것이 아니기 때문에 보다 효율적인 제거를 위한 친환경적인 처리기법 및 환경재료의 개발이 요구되고 있다.

최근에 zeolite의 내부공극에 KNO_3 , NaNO_3 및 KH_2PO_4 등의 각종 염들을 도입하는 salt-occlusion 기법이 개발되었다^{14,15}). Salt occlusion 현상은 50% 이상의 미세공극을 가진 점토광물에 다양한 염을 혼합하여 열처리함으로써 동공내의 수분이 탈수되고 염이 충전되는 현상으로 동공과 염의 크기가 비슷한 경우에 일어난다¹⁶). 또한 다양한 광물성 폐기물로부터 zeolite를 합성하는 새로운 기법으로 salt-thermal법이 개발되었다^{17,18}). Salt-thermal법은 fly ash와 NaOH-KNO_3 염 혼합물에 어떠한 형태의 물을 첨가하지 않고 단순 열처리함으로써 cancrinite/sodalite를 합성하는 기법으로 기존의 열수합성법보다 반응효율이 우수하고 강알칼리성의 폐용액이 발생되지 않는 장점이 있다¹⁹). 또한 기존의 열수합성법에 의해 합성된 zeolite에 비해 Na 이온함량과 pH가 낮기 때문에 환경적 및 농업적 활용성이 높은 특징을 가지고 있다.

그러므로 본 연구에서는 기존의 산화력이 우수한 화학활성제를 오염된 수질이나 토양에 직접처리 함으로서 발생하는 문제점을 개선하기 위하여 수질정화제 및 토양개량제로 활용되는 zeolite를 화학활성제의 새로운 용기로 기능화하여 유기성 오염물질을 분해 및 무독화 시킬 수 있는 chemical activator로 개발하고자 하였다. 즉, 광물성 폐기물인 fly ash로부터 salt-thermal 법을 이용하여 zeolite를 합성하고, 내부공극에 산화력이 강한 화학활성제로 알려진 KClO_3 를 salt occlusion 법을 활용하여 분산·안정화시킴으로서 새로운 용기로 기능화된 KClO_3 -zeolite complex를 합성하고 그 광물학적 특성과 수용액 상에서 KClO_3 의 유출 kinetics를 조사하였다. 또한 합성된 KClO_3 -zeolite complex를 이용하여 살균제로 사용되고 있는 chlorothalonil의 분해특성을 규명하였다.

재료 및 방법

재료 및 시약

Fly ash는 영월화력발전소에서 구입하여 사용하였으며, 살균제 chlorothalonil은 Wako Chemical Co.(Japan)로부터 구입하였다. Chlorothalonil을 methanol에 용해하여 100 mg/L의 모액을 제조한 다음 증류수로 필요한 농도로 희석하여 사용하였으며, chlorothalonil의 용해도를 고려하여 acetone의 농도가 5% 이상 되도록 하였다.

Zeolite- KClO_3 complex의 합성

Fly ash로부터 인공 zeolite의 합성은 본 연구진에 의해 새롭게 개발된 salt-thermal법을 이용하여 합성하였다¹⁷⁻¹⁹). 즉,

fly ash 0.7 g, NaOH 0.3 g 및 KNO_3 1.0 g을 혼합하여 알루미늄 도가니에 넣고 $250\pm 5^\circ\text{C}$ 에서 12시간 동안 열처리한 다음 증류수로 5회 세척하여 105°C 에서 12시간 건조하였다.

Fly ash로부터 합성된 zeolite 내부공극에 기능성염인 KClO_3 를 도입하는 방법은 본 연구진에 의해 체계화된 salt occlusion법을 이용하였다¹⁴⁻¹⁶). Salt occlusion법은 제올라이트의 동공내에 구조안정제로 존재하는 다량의 물 대신에 다양한 염을 충전하는 기법으로서 zeolite와 KClO_3 를 2:1의 비율로 혼합하여 백금도가니에 넣고 $375\pm 2^\circ\text{C}$ 에서 4시간 열처리하였다. 반응생성물을 증류수로 3회 세척하여 과잉의 KClO_3 를 제거한 다음 105°C 에서 12시간 건조한 후 사용하였다.

Zeolite- KClO_3 complex의 특성 분석

Fly ash로부터 합성된 zeolite와 zeolite- KClO_3 complex의 X-선 회절분석(D/Max-B, Rigaku)은 Ni-filter와 $\text{CuK}\alpha$ radiation을 사용하여 powder 법으로 40 KV, 100 mA, scanning speed $5^\circ/\text{min}$ 의 조건으로 10° 에서 40° 까지 측정하였다.

물질의 화학적조성은 시료와 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 의 비를 1:10으로 혼합하여 micro processing system으로 용융시켜 plate를 만든 다음 X-ray fluorescence spectrometer (PW 2400, Phillips)로 분석하였다.

ClO_3^- 이온 유출특성

Zeolite- KClO_3 complex의 ClO_3^- 이온의 유출양상은 증류수와 조제된 simulated soil solution을 추출액으로 사용하여 연속 flow법으로 조사되었다. Simulated soil solution은 자연의 토양용액의 조성비와 비슷하게 인공적으로 0.25 mM NaCl , 1 mM MgCl_2 및 5 mM CaCl_2 를 함유하는 수용액으로 조제하여 사용하였다¹⁶).

연속 flow법은 Fig. 1과 같은 peristaltic pump 장치를 이용하여 zeolite- KClO_3 complex 100 mg을 $0.22 \mu\text{m}$ pore size의 여과지가 깔려 있는 column에 넣은 다음 증류수와 simulated soil solution을 일정한 속도(평균 유출속도 : 2.0 mL/hour)로 유출시켜 유출시간에 따라 유출된 용액중의 ClO_3^- 이온의 농도를 Table 1의 조건으로 ion chromatography(Dionex, DX-100)를 사용하여 정량하였다.

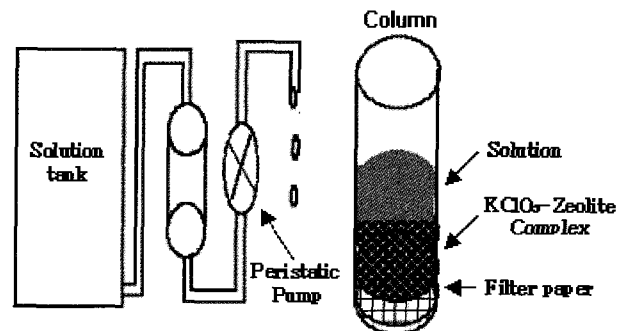


Fig. 1. Continuous-flow system for the measurement of KClO_3 release kinetics.

Zeolite-KClO₃ complex에 의한 농약의 분해

Zeolite-KClO₃ complex에 의한 chlorothalonil의 분해양상을 연구하기 위하여 KClO₃ 처리구를 대조구로 하여 실험하였다. Chlorothalonil 2 mg/L와 5%-methanol이 함유된 pH 5.5의 citrate-phosphate 완충용액 10 mL에 zeolite-KClO₃ complex 50 mg을 첨가하여 상온에서 60 rpm으로 일정한 시간동안 진탕한 후 methanol로 추출하여 0.45 µm membrane filter로 여과한 다음 Table 2의 조건으로 HPLC로 분석하였다.

결과 및 고찰

Zeolite-KClO₃ complex의 특성

Fig. 2는 KClO₃의 용융처리가 fly ash로부터 합성된 zeolite (주로 cancrinite)의 광물학적 특성에 미치는 영향을 X-선 회절 분석기로 조사한 결과이다.

Fly ash로부터 합성한 zeolite의 주요 결정은 cancrinite와 sodalite로 나타났으며, cancrinite의 결정성이 우수하였다. 합성된 zeolite를 KClO₃와 혼합하여 375°C에서 4시간 occlusion 시킨 zeolite-KClO₃ complex의 XRD peak를 무처리 zeolite와 비교한 결과 sodalite의 peak 강도가 약간 감소하였다. 이와 같은 결과는 370°C의 고온에서의 열처리와 KClO₃의 강한 산화력에 의해 sodalite의 결정구조가 다소 파괴된 것으로 판단된다. 그러나 KClO₃의 occlusion에 직접적으로 관여하는 cancrinite의 XRD peak 강도는 거의 변화가 없었다. 이상의 결과로 볼 때 cancrinite에 KClO₃의 occlusion 처리는 zeolite

의 특징적인 peak들의 intensity에 큰 영향을 미치지 않아 KClO₃의 occlusion을 위한 열처리와 KClO₃의 강한 산화력이 cancrinite의 결정성에는 거의 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. Cancrinite의 window size는 0.59×0.59 nm로서 KClO₃ 염의 단일입자 크기(0.6 nm)와 비슷하여 동공내부로 KClO₃의 도입이 가능한 것으로 판명되며, KClO₃의 용융점(368°C) 보다 높은 375°C에서도 안정한 것으로 나타났다.

Table 3은 fly ash로부터 합성된 zeolite와 zeolite-KClO₃ complex의 화학적 조성을 조사한 결과이다.

Zeolite-KClO₃ complex의 K₂O와 Cl 이온의 함량은 상대적으로 크게 증가하였으며 Na₂O, MgO 및 CaO와 같은 양이온들은 상대적으로 감소하였다. 일반적으로 zeolite에 중성염을 occlusion 시키면 zeolite 공극내부로 중성염이 유입되는 occlusion 기작과 zeolite의 내부 공극의 음하전을 보상하기 위하여 흡착되어 있는 양이온과의 치환반응이 동시에 일어나는 것으로 알려져 있다¹⁰⁾. 그러므로 zeolite에 KClO₃를 occlusion 시키면 KClO₃ 그 자체가 zeolite 동공내부로 유입될 뿐만 아니라 K 이온이 zeolite 미세공극 내부에 있는 다른 양이온과의 치환되는 반응이 동시에 일어난다. 따라서 zeolite-KClO₃ complex의 Na, Ca 및 Mg 이온의 함량은 K 이온과의 치환반

Table 1. The operating conditions of ion chromatography for analysis of ClO₃ ion

Model	Dionex DX-500 Ion Chromatography
Column	IonPac AS11 Analytical, 4 × 250 mm (P/N 44076)
Detector	Suppressed conductivity, ASRS (4 mm)
Eluent	100 mM Sodium hydroxide
Flow rate	1.0 mL/min
Run time	12 min
System backpressure	3.95-5.93 MPa
Conductance	2.5 µS
Sample volume	1000 µL

Table 2. The operating conditions of HPLC for analysis of chlorothalonil

Model	SHIMADZU-10A
Detector	UV 254 nm
Column	µ-Bondapak C18 (3.9 mm×15 mm)
Temperature	Room temperature
Mobile phase	Water : Acetonitrile (6 : 4)
Flow rate	1.0 mL/min
Sample volume	20 µL

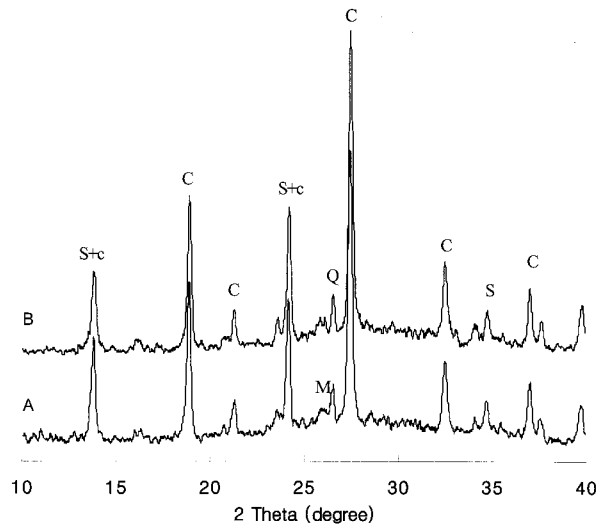


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of zeolite synthesized from fly ash, and zeolite-KClO₃ complex. (A, Fly ash; B, Zeolite-KClO₃ complex; S, Sodalite; C, Cancrinite; Q, Quartz; M, Mullite)

Table 3. The element compositions of zeolite and zeolite-KClO₃ complex

Sample	Element compositions (%)									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Cl	Ig-loss
Zeolite	41.8	29.5	3.7	1.3	0.8	1.0	9.3	6.9	-	5.7
Zeolite-KClO ₃	38.9	29.2	3.5	1.2	0.4	0.7	5.9	13.8	2.9	3.5

응에 의해 상대적으로 감소하였으나, K 이온의 함량은 치환반응과 KClO₃의 occlusion에 의해 증가하였다. Zeolite에 비해 zeolite-KClO₃ complex의 K₂O 함량이 6.9%에서 13.8%로 증가하였으며, Cl 이온의 함량은 2.9% 증가하였다. 이상의 결과로 볼 때 cancrinite에 KClO₃가 occlusion된 것으로 확인 되었으며, Cl 이온의 함량으로부터 계산하면 약 10% 정도였다.

활성성분의 유출 특성

Fig. 3은 토양용액과 증류수에 의해 zeolite-KClO₃ complex로부터 반응시간별로 유출되는 ClO₃⁻ 이온의 농도를 조사한 결과이다.

연속 유출법(flow method)에 의한 ClO₃⁻ 이온의 유출양상은 nitrate 염들과는 다른 경향을 나타냈다²⁰. 즉 ClO₃⁻ 이온의 유출특성이 천연 zeolite에 occlusion된 nitrate 염들과는 달리 power function model에 잘 부합되었다. NO₃⁻ 이온의 A 값은 증류수 및 토양용액에서 각각 0.3502 및 0.3857이었으며, ClO₃⁻ 이온의 A 값은 각각 0.8812 및 0.3296으로서 증류수에서 다소 높게 나타났다.

Power function model은 확산현상에 잘 부합되는 것으로 아래와 같은 식으로 나타낼 수 있다²¹.

$$C_t = At^b$$

C_t: 시간(t)에 따라 유출되어지는 양, A, b: 상수

초기 유출속도에 관계되는 A 값은 zeolite의 형태가 동일함으로 추출용액에 크게 좌우되며^{20,21}, ClO₃⁻ 이온의 유출은 토양용액에서 보다 증류수에서 현저히 높게 나타났다. 이와 같이 토양용액과 증류수에서 유출되는 ClO₃⁻ 이온이 차이를 나타내는 것은 토양용액에 함유되어 있는 Ca²⁺, Mg²⁺ 및 Na⁺와 같은 양이온의 작용에 의한 것으로 추측된다. 즉 수화와 확산이 일어날 때 토양용액 중의 양이온이 동공입구 주변을 막기 때문에 occlusion된 KClO₃의 유출을 저해하거나 토양용액에 함유되어 있는 양이온의 존재로 인하여 occlusion된 KClO₃의 수화력이 다소 감소되었기 때문으로 판단된다.

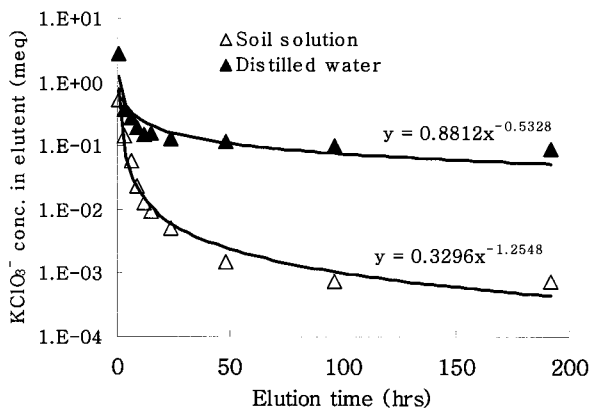


Fig. 3. Release kinetics of ClO₃⁻ from zeolite-KClO₃ complex.

일반적으로 zeolite에 occlusion된 양이온의 유출은 치환반응, 수화 및 확산반응이 동시에 발생됨으로 초기의 유출량이 상대적으로 많지만, 음이온은 단지 수화와 확산현상에 의존함으로 초기 유출량이 적은 경향을 나타낸다^{20,22}. 또한 fly ash로부터 salt-thermal법에 의해 합성된 zeolite는 cancrinite와 sodalite가 intergrowth 형태로 존재하기 때문에 유출속도가 느린 것으로 추정된다. Zeolite에 occlusion된 KClO₃의 경우 증류수와 토양용액에서의 유출성이 모두 power function model에 잘 부합되는 것으로 나타났으며, zeolite에 occlusion된 KClO₃가 장기간에 걸쳐 서서히 유출되는 것으로 확인되었다. 유리상태의 KClO₃를 유기성 화학물질로 오염된 수질이나 토양에 직접 처리할 경우 KClO₃의 강한 산화력에 의해 수질과 토양의 화학성을 악화시킬 수 있다. 그러나 zeolite에 occlusion된 KClO₃의 경우에는 zeolite의 높은 양이온 치환량과 완충효과에 의해 KClO₃의 산화력에 의한 부작용을 최소화할 수 있을 것으로 기대된다. 또한 일정량이 서서히 유출되어 수질 및 토양의 환경에 큰 영향을 미치지 않고 산화력에 의해 유기 오염물질을 분해시킬 수 있을 것으로 판단된다.

Zeolite-KClO₃ complex에 의한 chlorothalonil의 분해

본 연구에서 개발된 zeolite-KClO₃ complex의 유기 오염물질에 대한 분해활성은 먼저 수용액상에서 KClO₃의 행동양상을 이해하는 것이 중요하다. KClO₃가 수용액상에서 다양한 화학적 변화를 거치면서 발생하는 산소는 다른 유기 화합물 질들을 산화시킬 수 있다²³. 이와 같은 화학적 변화는 수용액이나 토양에서 zeolite-KClO₃ complex로부터 유출되는 KClO₃에서도 기대된다. 따라서 본 연구에서는 zeolite-KClO₃ complex가 수용액상에서 살균제인 chlorothalonil을 어느 정도 분해시키는지 조사하였다.

Fig. 4는 zeolite-KClO₃ complex에 의한 chlorothalonil의 분해양상을 조사하기 위하여 대조구로서 단순 zeolite와 유리 KClO₃를 처리하여 비교분석한 결과이다.

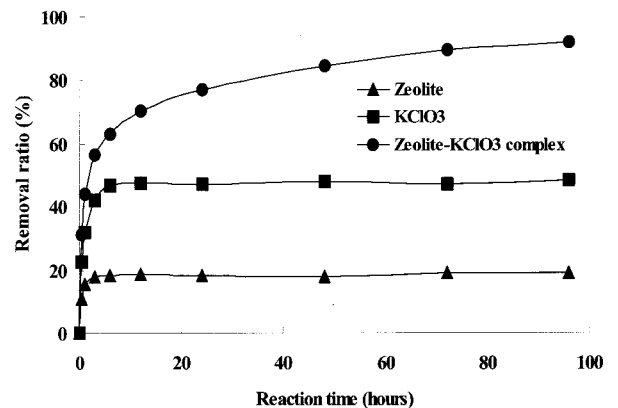


Fig. 4. Removal rate of chlorothalonil by zeolite, KClO₃ and zeolite-KClO₃ complex.

Zeolite의 chlorothalonil 제거율은 반응 3시간까지 약 18%로 급격히 증가하였으나, 6시간 이후에는 거의 평형에 도달하였다. 이러한 결과는 zeolite와 chlorothalonil 상호간의 정전기적 흡착반응 보다는 zeolite의 표면특성에 기인하는 것으로 판단된다. Kim 등²⁴⁾이 TiO₂의 고정화 지지체로 사용되는 zeolite와 glass filter의 chlorothalonil 흡착특성을 조사한 결과 높은 흡착율을 나타내었다고 보고하였다. 이와 같이 하전성이 거의 없는 데도 불구하고 흡착반응이 일어나는 것은 하전성에 의한 것보다는 기본골격을 이루고 있는 Si와 Al의 표면특성에 의한 흡착으로 판단된다. 따라서 본 연구에서 합성된 zeolite의 표면적이 276 m²/g로서 천연 제오라이트의 60 m²/g 보다 높기 때문에 chlorothalonil의 흡착반응이 일어난 것으로 판단된다.

유리상태의 KClO₃에 의한 chlorothalonil의 제거양상은 반응 후 6시간까지 약 47%로 급격히 증가하였으나 그 이후에는 거의 변화가 없었다. 이러한 결과는 KClO₃를 수중이나 토양에 직접 처리할 경우 강한 산화력에 의해 초기에 반응이 일어나는 것으로 판단된다. 또한 유리상태의 KClO₃를 토양이나 수중에 직접처리할 경우 물리·화학적 약화, 처리시간에 따른 분해효율의 급격한 감소 및 2차 오염물질이 발생하는 문제점이 발생된다. 따라서 강산화제를 활용하여 유기 화합물로 오염된 수질 및 토양을 복원하기 위해서는 산화성이 큰 화학성분을 효과적으로 조절할 수 있는 보다 친환경적인 처리제의 개발이 필요하다.

Zeolite-KClO₃ complex에 의한 chlorothalonil의 제거양상은 반응 1시간 동안 46%의 제거율을 나타내었으며, 반응시간이 증가함에 따라 서서히 증가하는 경향을 나타내었다. 반응 초기 zeolite의 높은 표면적에 의한 흡착과 zeolite 동공입구에 분포된 KClO₃의 빠른 유출로 인하여 chlorothalonil의 제거율이 급격히 증가한 것으로 판단된다. 그러나 반응 3시간 이후에는 zeolite 동공에 occlusion된 KClO₃가 수화와 확산에 의해 서서히 유출되면서 chlorothalonil도 지속적으로 분해되어 96시간에서는 92% 이상이 제거되었다.

현재까지 KClO₃와 같은 강산화제에 의한 유해물질의 직접적인 분해에 관한 연구는 거의 없는 실정이며, 일반적인 ClO₃⁻ 이온의 환원 mechanism은 아래와 같다²⁵⁾.

$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons 1/2\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \quad (E^0 \text{ 1.470})$ - Acidic condition

$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 5\text{e}^- \rightleftharpoons 1/2\text{Cl}_2 + 6\text{OH}^- \quad (E^0 \text{ 0.824})$ - Alkali condition

따라서 ClO₃⁻ 이온이 환원되는 조건에서 필요한 전자를 chlorothalonil에 존재하는 Cl 기를 공격하여 전자를 획득하는 과정에서 chlorothalonil이 분해되는 것으로 판단된다. 또한 ClO₃⁻ 이온이 1/2Cl₂로 환원되는 과정은 ClO₄⁻, ClO₂⁻, 및 ClO⁻ 등의 매우 복잡한 경로를 거치는 것으로 추측된다. 이러한 결과는 Nelson 등²⁶⁾이 KMnO₄를 이용하여 PCE-DNAPL을 분해

하는 과정에서 MnO₄⁻ 이온이 환원될 때 CO₂와 Cl 기로 분해되는 과정과 매우 유사한 것으로 추측된다.

그리고 zeolite-KClO₃ complex에 의한 chlorothalonil의 분해 kinetics는 수용액상에서 KClO₃의 유출 kinetics(Fig. 3)와 유사한 것으로 나타났다. 이러한 결과로 볼 때, zeolite-KClO₃ complex가 수질 및 토양의 복원을 위한 고기능화된 현장처리 (*in situ*)제로서 활용이 가능할 것으로 판단된다. 특히 zeolite-KClO₃ complex에 의한 유기물의 산화반응은 주로 zeolite의 표면이나 동공내에서 발생되기 때문에 반응기작 및 반응속도가 bulk 상태와는 큰 차이를 나타낼 뿐만 아니라 반응중에 발생하는 각종 반응부산물도 점토광물에 의하여 조절될 수 있을 것으로 판단된다.

유해성 유기오염물질의 제거제로서 zeolite-KClO₃ complex의 특성 및 활용성을 조사한 결과, KClO₃와 같은 강산화제를 오염원에 직접처리 함으로서 발생하는 물리·화학적 약화, 처리시간에 따른 분해효율의 급격한 감소 및 2차 오염물질이 발생하는 문제점 등을 극복할 수 있는 기능성과 지속성을 겸비한 새로운 환경친화적인 처리제로서 활용이 가능한 것으로 나타났다.

결 론

Fly ash로부터 합성된 zeolite의 내부공극에 KClO₃를 occlusion시켜 nano-sized chemical activator를 합성하여 그 특성을 규명하고 유기오염물질의 효과적인 제거를 위한 그 활용 가능성을 조사하였다.

질산염에 비해 zeolite에 occlusion 되는 양은 상대적으로 감소하였으나 약 10%의 KClO₃가 occlusion되었다. 산화제인 KClO₃의 occlusion에 의한 cancrinite의 X-ray diffraction pattern의 변화는 거의 없었으나 sodalite의 peak 강도는 약간 감소하였다. Zeolite-KClO₃ complex의 ClO₃⁻ 이온의 유출특성은 토양양액과 증류수에서 다른 경향을 나타내었다. Zeolite에 occlusion된 KClO₃는 수화와 확산현상에 의해 유출되는 것으로 나타났으며, ClO₃⁻ 이온의 유출특성은 power function model에 잘 부합되었다. Zeolite와 KClO₃에 의한 chlorothalonil의 분해양상은 반응 후 6시간 이내에 각각 18%와 47%로 반응평형에 도달하였다. 그러나 zeolite-KClO₃ complex에 의한 chlorothalonil의 제거반응은 96시간까지 천천히 지속적으로 증가하여 92% 가량 제거되었다. 이와 같은 결과로 볼 때, zeolite-KClO₃ complex는 유해성 유기오염물질의 제거를 위한 기능성과 지속성 등을 겸비한 친환경적인 처리제로 활용이 가능한 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단 중점연구소 지원사업(KRF-2000-005-G00001)에 의해 수행되었음.

참고문헌

1. Bollag, J. M., Myers, C. J. and Minard, R. D. (1992) Biological and chemical interactions of pesticides with soil organic matter, *Sci. Total Environ.* 124, 205-217.
2. Oleg, V. N. and Parisa, A. A. (2002) Degradation of dicarboxylic acids (C₂-C₆) upon liquid-phase reactions with O₃ and its atmospheric implications, *Environ. Sci. Technol.* 36, 3265-3269
3. Ormad, P., Cortes, S., Puig, A. and Ovelleiro, J. L. (1997) Degradation of organochloride compounds by O₃ and O₃/H₂O₂, *Wat. Res.* 31, 2387-2391.
4. Park, J. W., Lee, S. E., Rhee, I. K. and Kim, J. E. (2002) Transformation of the fungicide chlorothalonil by Fenton reagent, *J. Agric. Food Chem.* 50, 7570-7575.
5. Berry, D. F., Tomkinson, R. A., Hetzel, G. H., Mullins, D. E. and Young, R. W. (1993) Evaluation solid state fermentation techniques to dispose of atrazine and carbofuran, *J. Environ. Qual.* 22, 366-375.
6. Mullines, D. E., Young, R. W., Palmer, C. P., Hamilton, R. L. and Sherertz, P. C. (1989) Disposal of concentration solutions of diazinon using organic absorption and chemical and microbial degradation, *Pest. Sci.* 25, 241-254.
7. Meijers, R. T., Oederwaldmuller, E. J., Nuhn, P. A. N. M. and Kruithof, J. C. (1995) Degradation of pesticides by ozonation and advanced oxidation, *Ozone Sci. Eng.* 17, 673-686.
8. Arapoglou, D., Vlyssides, A., Israilides, C., Zorpas, A. and Karlis, P. (2003) Detoxification of methyl-parathion pesticide in aqueous solutions by electrochemical oxidation, *J. Haz. Mat.* 98, 191-199.
9. Sakkas, V. A. and Albanis, T. A. (2003) Photocatalyzed degradation of the biocides chlorothalonil and dichlofluanid over aqueous TiO₂ suspensions, *Appl. Catal. B.* 46, 175-188.
10. Malato, S., Blanco, J., Maldonado, M. I. Fernández-Ibáñez, P. and Campos, A. (2000) Optimising solar photocatalytic mineralisation of pesticides by adding inorganic oxidising species; application to the recycling of pesticide containers, *Appl. Catal. B.* 28, 163-174.
11. Motonaga, K., Tagagi K. and Matumoto, S. (1996) Biodegradation of chlorothalonil in soil after suppression of degradation, *Biol. Fertil. Soils*, 23, 340-345.
12. Sigler W. V. and Turco, R. F. (2002) The impact of chlorothalonil application on soil bacterial and fungal populations as assessed by denaturing gradient gel electrophoresis, *Appl. Soil Ecology* 21, 107-118.
13. Motonaga, K., Takagi, K. and Matumoto, S. (1998) Suppression of chlorothalonil degradation in soil after repeated application, *Biol. Fert. Soils* 23, 340-345.
14. Park, M., Choi, C. L., Kim, J. S., Lee, D. H., Kim, K. S., Heo, N. H. and Choi, J. (2003) Occlusion potential of zeolites for mixed and non-nitrate salts, *Micropor. and Mesopor. Mater.* 62, 1-7.
15. Park, M. and Komarneri, S. (1997) Occlusion of KNO₃ and NH₄NO₃ in natural zeolite, *Zeolites* 18, 171-175.
16. Park, M., Shin, S. S., Choi, C. L., Lee, D. H., Lim, W. T., Komarneri, S., Kim, M. C., Choi, J. and Heo, N. H. (2001) Rule of framework on NH₄NO₃ occlusion in zeolite pores, *Micropor. and Mesopor. Mater.* 50, 91-99.
17. Park, M., Choi, C. L., Lim, W. T., Kim, M. C., Choi, J. and Heo, N. H. (2000) Molten-salt method for the synthesis of zeolitic materials, I. Zeolite formation in alkaline molten-salt system, *Micropor. and Mesopor. Mater.* 37, 81-89.
18. Choi, C. L., Park, M., Lee, D. H., Kim, J. E., Park, B. Y. and Choi, J. (2001) Salt-thermal zeolitization of fly ash, *Environ. Sci. Technol.* 35, 2812-2816.
19. Park, M., Choi, C. L., Lim, W. T., Kim, M. C., Choi, J. and Heo, N. H. (2000) Molten-salt method for the synthesis of zeolitic materials, II. Characterization of zeolitic materials, *Micropor. and Mesopor. Mater.* 37, 91-98.
20. Kim, J. S. (2002) Development of multifunctional zeolite fertilizer by exploitation of the zeolite micropore, Ph.D. Thesis, Kyungpook University.
21. Halvin, J. L. and Westfall, D. G. (1985) Potassium release kinetics and plant response in calcareous soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49, 366-370.
22. Park, M. and Komarneri, S. (1998) NH₄NO₃ occlusion vs NH₄⁺ exchange in natural zeolites, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 62, 1455-1459.
23. Greenwood, N. N. and Earnshaw, A. (1984) *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, New York, USA, p.999-1020.
24. Kim, J. H., Nam, C. D. and Kim, B. K. (1996) Photocatalytic degradation of chlorothalonil using TiO₂ supported in matrices, *J. Korean Ind. & Eng. Chemistry* 7, 750-756.
25. Greenwood, N. N. and Earnshaw, A. (1984) *Chemistry of the elements*, Pergamon Press, New York, USA, p.999-1018.
26. Nelson, M. D., Parker, B. L., Al, T. A., Cherry, J. A. and Loomer, D. (2001) Geochemical reactions resulting from in situ oxidation of PCE-DNAPL by KMnO₄ in a sandy aquifer, *Environ. Sci. Technol.* 35, 1266-1275.