

유기점토를 이용한 유기염소계 농약(2,4-D, atrazine) 오염 저감

최지연 · 신원식*

경북대학교 환경공학과

(2010년 9월 27일 접수; 2010년 12월 16일 수정; 2011년 1월 7일 채택)

Attenuation of Chlorinated Pesticides(2,4-D, atrazine) Using Organoclays

Ji Yeon Choi, Won Sik Shin*

Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

(Manuscript received 27 September, 2010; revised 16 December, 2010; accepted 7 January, 2011)

Abstract

Sorption of chlorinated pesticides such as 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and atrazine onto natural clays (montmorillonite and zeolite) modified with cationic surfactant, hexadecyltrimethyl-ammonium (HDTMA) and a natural soil was investigated using batch adsorbers. The clays were transformed from hydrophilic to hydrophobic by the cation exchange between clay surface and HDTMA up to 100% of the cation exchange capacity (CEC). Physicochemical characteristics of the sorbents such as pH, PZC (point of zero charge), organic carbon content (f_{oc}), fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), differential thermogravimetric analysis (DTGA) and X-ray diffraction (XRD) were analyzed. Sorption isotherm models such as Freundlich and Langmuir were fitted to the experimental data, resulting Langmuir model ($R^2 > 0.986$) was fitted better than Freundlich model ($R^2 > 0.973$). Sorption capacity (Q^b) for 2,4-D and atrazine was in the order of HDTMA-montmorillonite > HDTMA-zeolite > natural soil corresponding to the increase in organic carbon content (f_{oc}). The sorption of the pesticides was also affected by pH. The sorption of 2,4-D decreased with the increase in pH, whereas that of atrazine was not changed. This indicated that the sorption capacity (Q^b) of 2,4-D and atrazine was not affected by the solution pH because they exist as anionic (deprotonated) forms at pH above pKa. The results indicate that organoclay has a promising potential to reduce chlorinated pesticides in the effluent from golf courses.

Key Words : 2,4-D, Atrazine, Organoclay, Pesticide, Sorption

1. 서론

농업활동의 결과로써 발생하는 농약, 특히 유기염소계 농약은 토양 및 지하수 환경에서 비교적 안정한 상태로 존재하며 토양에 수착될 경우 bound residue

의 형태로 존재하여 장기간에 걸쳐 오염원으로서 작용하거나, 강우유출, 침출 또는 지하로의 침투에 의하여 수계의 오염을 초래한다(Carter, 2000). 농약이 토양입자와 접촉하게 되면 토양 표면에 수착되고, 이러한 수착과정은 농약의 용탈(탈착), 휘발성, 지속성 또는 이동성에 영향을 미칠 수 있으므로 농약거동의 중요한 요인이 된다(Celis 등, 1999). 최근 골프장의 수요가 증가함에 따라 골프장의 잔디와 수목을 보호하기 위한 다량의 농약 사용은 주변 토양과 수질 등의 오염문제를 야기시키고, 더 나아가 인체 및 자연 생태계

*Corresponding author : Won Sik Shin, Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea
Phone: +82-53-950-7584
Email: wshin@mail.knu.ac.kr

에 대하여 심각한 영향을 초래할 수 있다. 따라서 골프장에 살포된 농약의 유출을 저감하기 위한 연구의 필요성이 대두되고 있다.

현재 활발하게 연구되고 있는 지하수 처리기술 중, 투수성 반응벽체(Permeable Reactive Barrier, PRB) 공법은 매립장 침출수 처리에 이용된 바 있으며(박 등, 2007), 생물벽체(biobarrier)(Kao와 Lei, 1999; Kao 등, 2003a, 2003b)와, 미생물필터(microbial filter) (Warith, 1999) 공법은 주로 오염된 지하수 처리에 이용되며, 토양벽체(Soil barrier)공법은 지하수로의 농약 침투를 차단하는 데 활용될 수 있다(Rodriguez-Cruz 등, 2007). 본 기술들은 매립장과 지하수 사이에 수리전도도가 낮은 토양 또는 반응성 물질을 채워 오염물질의 이동을 늦추거나(Kumar와 Yong, 2002) 물리화학적 또는 생물학적 반응에 의해 오염물질을 처리하는 것으로 강우시 발생하는 유출수 처리에 적용될 수 있다.

토양벽체 공법내에서 지하수의 유기오염 물질을 제거하는 주요 메커니즘은 흡착으로써, 대표적인 흡착제로는 활성탄(이 등, 2006), 제올라이트(감 등, 2002) 등이 있다. 그러나, 활성탄은 가격이 비싸며(이 등, 1998), 천연제올라이트의 경우 세공이 이물질로 막혀있는 경우가 많아 화학처리를 하지 않으면 흡착능이나 이온 교환능이 떨어지는 문제점이 있다(감 등, 2002). 최근에는 montmorillonite, zeolite 등과 같은 천연점토를 친유기성으로 전환하여 유기물 제거에 이용하는 연구가 많이 진행되고 있는데(Lemic 등, 2006; Zhou 등, 2008; Zhu 등, 2000). 천연점토는 양이온 계면활성제의 개질에 의해 친수성에서 소수성으로 변화되어, 보다 뛰어난 수탁능을 가지게 된다(El-Nahhal 등, 2001; Li와 Gallus, 2005). 유기오염물질의 유기점토에 대한 수탁에 영향을 주는 인자로는 pH, 유기점토량, 수탁시간, d-spacing과 유기탄소 함량 등과 같은 유기점토의 특성 등이 있다(Zhu 등, 2000). 농약의 경우 유기점토에 대한 수탁은 물에 대한 용해도, 농약의 구조, 분자크기, 전자전하밀도, 이온성, 소수성, 극성, 기하학적 특성 및 토양용액 중의 pH, 온도, 이온강도 등에 좌우된다(감 등, 2002). 이온성 유기화합물(ionizable organic compounds, IOCs)은 pH가 pKa 이하일때 중성분자로, pKa 이상에서는 음이온의 형태로 존재하므로 pH가 수탁특성에 큰 영향을 미치게 된다

(Kah와 Brown, 2007). 따라서, 염소계 농약인 2,4-D와 atrazine 또한 이온성 유기화합물이므로 pH에 따른 수탁특성이 고려되어야 한다.

Montmorillonite와 zeolite를 이용한 농약의 흡착에 대한 연구는 단순한 흡착능 검토에 머무르고 있으며(감 등, 2002), 흡착인자의 영향, 메커니즘 등에 대해서는 체계적으로 연구되지 않고 있다. Zhao 등(1996)은 유기점토(HDTMA-smectites, DODMA-smectites)의 이온성 유기농약(dicamba)의 수탁능을, Azejjel 등(2009)은 이온성 농약(lunuron, atrazine, metalaxyl)의 천연점토(montmorillonite, kaolinite, palygorskite)와 유기점토(ODTMA로 개질한 천연점토)에 대한 흡착능 비교연구, Rodriguez-Cruz 등(2007)은 토양내 농약(Terbutryn, Dicamba, Paraquat)을 저감하기 위한 다양한 양이온계면활성제로 개질한 clay barrier에 관한 연구를 수행하였으나, 역시 흡착능 평가에 머무르고 있다.

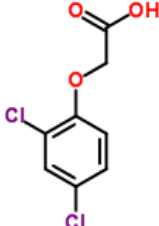
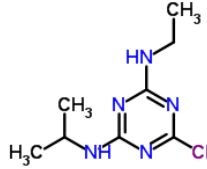
따라서 본 연구에서는 천연점토(montmorillonite, zeolite)를 양이온 계면활성제인 hexadecyltrimethylammonium(HDTMA)로 개질한 유기점토(organoclays)를 이용하여 과도한 농약 사용으로 인해 오염된 골프장 유출수 내 잔류 농약을 토양벽체공법을 이용하여 처리하기 위한 기초연구를 수행하였다. 제조된 유기점토의 물리화학적인 특성(예, f_{oc})과 수탁과의 상관관계, 수탁능의 비교평가, pH 변화에 따른 농약의 존재 형태(중성분자 또는 음이온)가 수탁에 미치는 영향 등에 대하여 살펴보았다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료

유기염소계 농약으로 2,4-dichlorophenoxyacetic acid(2,4-D, Aldrich Chemical Co., 98%), atrazine (Supelco Co., 98%)를 사용하였으며, 물리화학적 특성은 Table 1에 요약하였다. 또한 ^{14}C -동위원소인 ^{14}C -2,4-D(ARC Inc., 55mCi/mmol, 99%), ^{14}C -atrazine (ARC Inc., 9.5mCi/mmol, 99%)을 추적자(tracer)로 사용하였다. 천연점토의 유기점토로의 개질을 위해서는 양이온 계면활성제인 hexadecyltrimethylammonium chloride(HDTMA, Aldrich Chemical Co., 25wt.%)를, 유기점토의 개질 여부를 확인하기 위한 FT-IR 분

Table 1. The physicochemical characteristics of 2,4-D and atrazine(SRC PhysProp Database)

	2,4-D	Atrazine
Molecular structure		
Molecular formula	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃	C ₈ H ₁₄ ClN ₅
Molecular weight	221.04	215.68
log <i>K_{ow}</i>	2.81	2.61
pKa	2.73	1.7
Solubility (mg/L)	677	34.7
Henry's constant (atm·m ³ /mol)	8.6 × 10 ⁻⁶	2.63 × 10 ⁻⁹

석에는 분말 형태의 HDTMA-Cl(Aldrich Chemical Co., ≥98%)를 각각 사용하였다.

본 연구에서 수착제로 자연토양과 유기점토(HDTMA-montmorillonite, HDTMA- zeolite)를 사용하였다. 자연토양(natural soil)은 ○○광역시 소재 A정수장 내 야산에서 오염되지 않은 토양을 채취하여 사용하였으며, 증류수로 3회 세척한 다음 65 °C에서 24시간 동안 건조하여 600 mesh 체로 체거름한 후 수착실험에 사용하였다. 천연점토로는 montmorillonite-KSF(Aldrich Chemical Co.)와 zeolite(왕표화학)를 사용하였다. 점토내 유기물질, 염 등의 불순물을 제거하기 위해 증류수로 수회 세척한 다음 65 °C에서 24시간 동안 건조하여 표준 600mesh 체로 체거름한 후 유기점토 제조에 이용하였다. 천연점토의 CEC(cation exchange capacity)는 sodium acetate법(US EPA SW846 #9081)으로 측정하였다. Montmorillonite와 zeolite의 CEC는 각각 75.3 mmol Na/100 g montmorillonite, 132.5 mmol Na/100 g zeolite였으며, 각 점토를 CEC의 100%로 개조하기 위해 정제된 천연점토 31 g에 각각 5,000 mg/L, 1,400 mg/L의 HDTMA 용액 1 L를 더해 개질하여 HDTMA-montmorillonite와 HDTMA-zeolite를 제조하였다(Kim 등, 2005). 제조된 유기점토는 60 °C에서 24시간 건조시킨 후 600mesh 체로 거른 다음 암갈색 유리병에 보관하여 실험에 사용하였다. 개질 전후의 특성은 XRD(X-ray diffraction, PHILIPS, X'pert

APD), FT-IR (fourier transform infrared spectroscopy, PerkinElmer, Spectrum GX), DTGA(differential thermogravimetric analysis, Shimadzu, 50series)를 이용하여 분석하였다.

각 수착제의 물리화학적 특성분석은 다음과 같이 수행하였다. 토양 pH는 10 g의 토양에 50 mL 증류수를 더해 1시간동안 진탕한 후 상등수의 pH를 측정하였다(환경부, 2010). 총탄소 및 유기탄소 함량은 원소분석기(elemental analyzer, Fisons, EA 1108)를 이용하여 측정하였으며, 유기탄소의 경우 무기탄소를 제거하기 위해 삼각 플라스크에 2 g의 수착제(자연토양, 천연점토, 유기점토)를 넣고 3 mL digestion acid(57 mL H₂SO₄ + 92 g FeSO₄ per 1 L)를 넣은 다음 상온에서 거품이 일어나는 반응이 끝날 때까지 최소 20분 이상 반응시킨 후 1.5분 동안 2 cm 높이의 flame에서 끓여 식힌 뒤 표준 600 mesh 체로 거른 다음 측정하였다(Allison, 1960). 수착제의 영가전위(point of zero charge, PZC)는 potentiometric titration법(Appel 등, 2003)을 이용하여 측정하였다. 50 mL tube에 흡착제 4 g과 10 mL의 전해질 용액(0.1 M CaCl₂)을 넣은 후 0.1 M의 HCl이나 0.1 M의 NaOH를 이용하여 pH 2~12까지 조절한 후 시료에 25 mL의 초순수를 더해 200 rpm에서 7일 동안 shaking한 뒤 3,000 rpm에서 20분간 원심분리하여 상등액의 Eh를 측정하였다. 이때 수착제를 주입하지 않고 증류수만을 이용한 blank

실험을 통해 Eh를 측정하고, 수착제의 Eh 값에서 blank의 Eh 값을 제하여 용액의 pH에 따른 Eh 값을 계산하고, Eh vs. pH 그래프로부터 영가전위 값을 얻었다.

2.2. 수착실험

모든 수착실험은 테프론 재질의 실리콘 septa가 부착된 40 mL 암갈색 바이알(Fisher Scientific)을 이용하여 회분식으로 수행하였다. 수착실험에는 유기탄소 함량을 고려하여 자연토양은 2 g, 유기점토는 0.2 g을 각각 사용하였다.

등온수착실험에 사용된 용액의 초기 농도는 각 물질의 용해도를 고려하여 2,4-D는 1~600 mg/L, atrazine 1~30 mg/L로 하였으며, 용액은 전해질로 0.01 M CaCl₂, 미생물 생장억제제로 200 ppm의 NaN₃를 첨가하여 제조하였으며 liquid scintillation counter(LSC, EG&G Wallac Co.) 분석을 위해 각 농도별로 제조한 용액의 radioactivity가 2,000 cpm/mL 가 되도록 ¹⁴C-tracer를 추가하였다. 또한 휘발에 의한 손실을 최소화하기 위해 수착제가 들어있는 암갈색 바이알에 head space를 가능한 작게 되도록 2,4-D 또는 atrazine 용액을 채운 다음 상온(약 25도)에서 텀블러를 이용해 자연토양은 48시간, 유기점토는 24시간 동안 흡착시켰다. 흡착 후 2,000 rpm에서 20분간 원심 분리 한 다음, 상등액 1 mL를 분취해 8mL의 scintillation cocktail(Ecolite⁺, MP Biochemicals, LLC)이 들어있는 20 mL scintillation vial에 넣고 LSC를 이용하여 용질의 평형농도를 측정하였다.

pH가 농약의 수착에 미치는 영향을 살펴보기 위해 2,4-D의 초기농도는 100 mg/L으로, atrazine의 초기 농도는 15 mg/L으로 각각 고정한 다음, 0.1 M HCl과 0.1 M KOH를 이용하여 pH를 조절하여 수착실험을 수행하였다.

2.3. 수착 모델

등온수착 실험 결과는 Freundlich, Langmuir모델을 사용하여 곡선맞춤(curve-fitting)하였다. Freundlich 모델은 다음의 식(1)과 같이 표현된다.

$$q = K_f C^N \quad (1)$$

여기서 q (mg/kg)와 C (mg/L)는 고체상의 평형농도와 액상의 평형농도를 각각 나타낸다. 모델변수인 $K_f[(\text{mg/kg})/(\text{mg/L})^N]$ 는 Freundlich 등온선 상수로 어떤 특정한 수용액상의 용질의 농도에서 고체상의 수착능을 나타내고, 지수 $N(-)$ 은 수착 과정에서 에너지의 크기와 불균일성을 나타낸다.

Langmuir 모델은 다음의 식(2)와 같이 표현된다.

$$q = \frac{Q^0 b C}{1 + b C} \quad (2)$$

여기서 Q^0 (mg/kg)은 최대 수착능, b (L/mg)은 수착 에너지를 나타내는 상수이다.

각 수착모델의 매개변수는 Table Curve 2D[®] (Version 5.0, SYSTAT, Inc.)을 사용하여 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수착제 개질 특성 분석 결과

3.1.1. XRD 분석을 통한 점토의 면간거리(d-spacing) 비교

Montmorillonite의 경우 층상구조를 가진 판상형 광물이므로 XRD 분석을 통해 d-spacing 분석이 가능하지만, zeolite는 미세다공의 결정성 aluminosilicate (microporous crystalline aluminosilicates) 구조로서 사면체 구조/framework), 양이온, 흡착된 분자로 구성되어(Roy 등, 1999) 층상구조를 가지고 있지 않기 때문에 면간거리를 나타내는 d-spacing 분석이 불가능하였다.

Montmorillonite의 면간거리는 양이온 계면활성제의 삽입(intercalation)으로 인해 팽창되어 증가하게 되며, 삽입되는 양이온의 양이 증가될수록 팽창은 증가하게 된다(Chen 등, 2005; Zhu 등, 2008). XRD 분석 결과 montmorillonite는 면간거리를 나타내는 peak가 측정각도 5.94에서 14.843 Å, HDTMA-montmorillonite는 측정각도 4.91에서 17.962 Å로 나타나 각각의 d-spacing이 1.484 nm, 1.796 nm인 것을 알 수 있었으며, 양이온 계면활성제인 HDTMA로 개질하였을 때 d-spacing이 3 Å(0.3 nm)정도 증가하였음을 알 수 있었다(Fig. 1 참조).

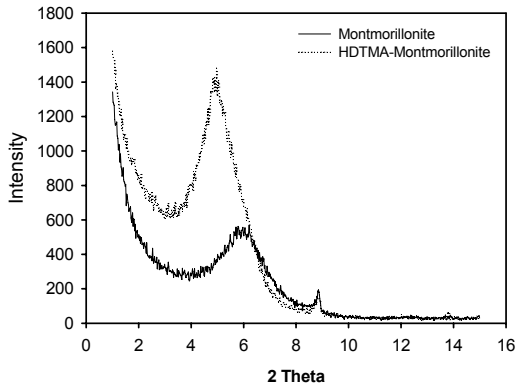


Fig. 1. XRD patterns of montmorillonite and HDTMA-montmorillonite.

3.1.2. 개질 전후 점토내 성분 분석

수착제의 FT-IR 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 본 연구에서는 천연점토 및 유기점토의 분석결과 공통적으로 1,630 cm^{-1} 에서 H-O-H bending region peak 이 나타나고, 3,620 cm^{-1} 에서 O-H stretching region peak 가 나타났다. Hongping 등(2004)은 HDTMA⁺로 개질된 montmorillonite의 FT-IR 분석을 통해 물리화학적 특성을 조사하였는데, H-O-H bending region의 경우 1,600~1,700 cm^{-1} 에서, O-H stretching region의 경우 3,100~3,700 cm^{-1} 에서 peak가 나타났다. 또한 Shukla 등(2009)은 natural zeolite에 대한 FT-IR 분석 결과, O-H stretching region의 경우 1,500~1,627 cm^{-1} 과 3,380 cm^{-1} 에서 peak이 확인되었다. 본 연구의 경우 H-O-H bending region은 1,630 cm^{-1} , O-H

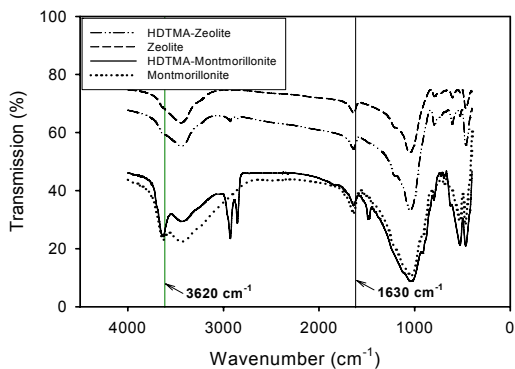


Fig. 2. FT-IR spectra of natural clays and organoclays.

stretching region은 3,620 cm^{-1} 에서 나타나는 것을 확인하였으며 개질 후 transmission 값이 더 높게 나타나 본 연구에서도 유사한 결과가 나타났음을 알 수 있다.

한편, 개질 후 2,800~2,900 cm^{-1} 에서 새로운 peak가 나타났는데 이는 개질된 HDTMA⁺의 영향으로 사료된다. 이를 확인하기 위하여 FT-IR을 통하여 HDTMA⁺의 존재여부를 분석하여 Fig. 3에 결과를 나타내었으며 2,800~3,000 cm^{-1} 에서 peak가 나타남을 확인할 수 있다. 이는 HDTMA 시약을 FT-IR로 분석한 결과 나타난 peak 위치와 일치하여 개질된 유기점토에는 HDTMA⁺가 존재하고 있으며, 개질이 효과적으로 이루어졌음을 나타낸다. Li와 Gallus(2005)는 symmetric stretching peak(2,850 cm^{-1})와 C-C peak의 asymmetric stretching vibrations(2,920 cm^{-1})를 통해 HDTMA를 확인하였으며, Akbal 등(2000)은 HDTMA⁺의 peak가 2,800~3,000 cm^{-1} 에서, Rozic 등(2009)은 2,918과 2,849 cm^{-1} 에서 C-H stretching peak가 나타남을 보고 하였는데, 이는 본 연구결과와 일치하였다.

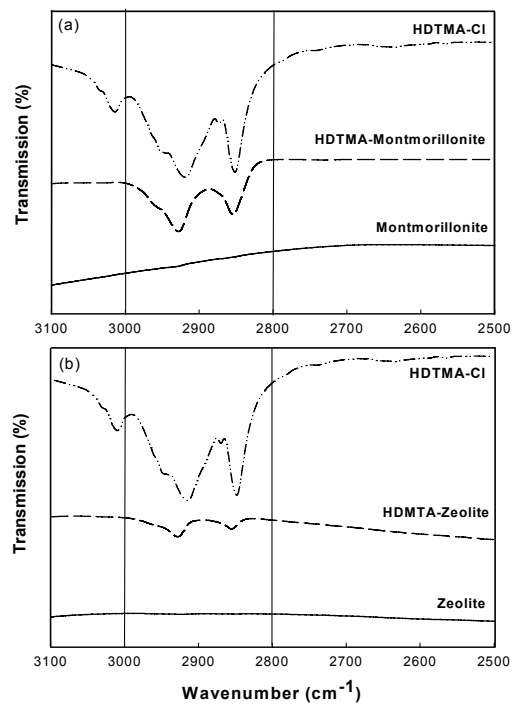


Fig. 3. FT-IR spectra of the HDTMA peak of clays (a) montmorillonite and HDTMA-montmorillonite and (b) zeolite and HDTMA-zeolite.

Fig. 4에는 천연점토와 HDTMA⁺로 개질된 유기점토의 DTGA 분석 결과를 나타내었다. Sora 등(2005)은 유기화합물(organic substances)은 200~500°C에서 peak가 나타난다는 보고와는 달리, 본 연구의 경우, montmorillonite와 zeolite는 200~500°C에서 이 peak가 나타나지 않았는데 이는 계면활성제 개질에 앞서 수행한 천연점토 정제가 잘 이루어졌음을 의미한다. 따라서, HDTMA-montmorillonite와 HDTMA-zeolite의 경우 400°C에서 나타난 동일한 peak는 유기점토 개질시 사용된 양이온 계면활성제인 HDTMA⁺의 peak라고 판단된다.

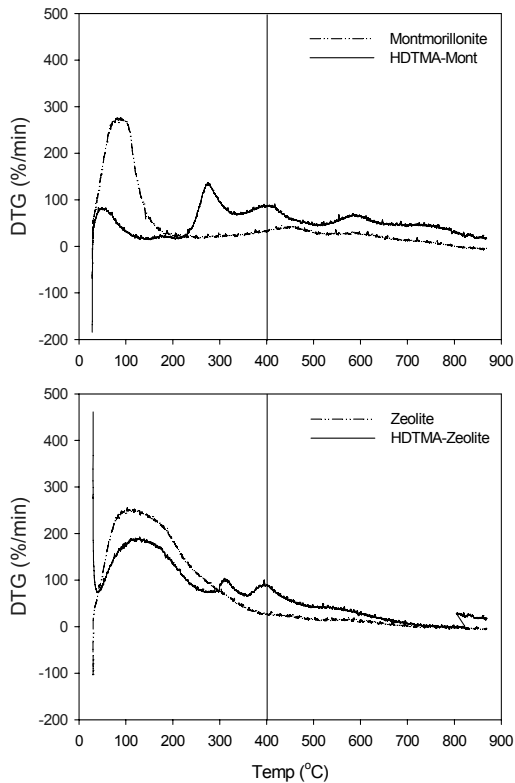


Fig. 4. DTGA analyses of natural clays and organoclays.

3.2. 수착제의 물리화학적 특성 분석결과

수착제의 pH 측정 결과 자연토양의 경우 pH 4.8에 가깝게 나타났으며, 천연점토의 경우 montmorillonite의 pH는 3.2, zeolite의 pH는 4.8로 나타났다. 계면활성제로 개질한 후에도 HDTMA-montmorillonite의

pH는 3.6, HDTMA-zeolite의 pH는 4.8로 나타나 개질에 따른 pH 변화는 나타나지 않았다.

수착제내 총탄소와 유기탄소 함량 측정 결과를 Table 2에 나타내었다. 천연점토의 경우 총탄소 및 유기탄소 함량은 0.05wt% 미만으로 미미 하였으나 HDTMA로 개질한 후 총탄소와 유기탄소 함량이 HDTMA-montmorillonite는 각각 10.91%와 7.71%, HDTMA-zeolite는 2.76%와 2.03%로 나타나 개질전 토양 및 자연토양에 비하여 매우 높은 총탄소 및 유기탄소 함량을 가지는 것으로 나타났다.

Table 2. Physicochemical properties of the sorbents

Sorbents	pH	Total Carbon (wt%)	Organic Carbon (wt%)
Natural Soil	4.88	0.95	0.72
Montmorillonite	3.24	0.05	0.05
HDTMA-Montmorillonite	3.62	10.91	7.71
Zeolite	4.88	0.05	0.04
HDTMA-Zeolite	4.90	2.76	2.03

수착제의 영가전위 측정 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 자연토양의 경우 영가전위가 pH 5에서 나타남을 알 수 있다. Abollino 등(2008)은 montmorillonite의 영가전위가 pH 2.5라고 보고하였으며, 본 연구결과 영가전위가 pH 2~3에서 나타나 선행연구와 일치하는 것을 알 수 있었다. 양이온 계면활성제로 개질된 HDTMA-montmorillonite의 경우 영가전위가 pH 1 근처에서 나타남을 것을 볼 수 있다. Reymond와 Kolenda(1999)는 zeolite의 영가전위가 pH 4로, Apiratikul과 Pavasant(2008)는 pH 3 이하로 보고한 바 있다. 본 연구결과 zeolite의 영가전위는 pH 3~4로 나타나 선행 연구결과와 일치하는 것을 알 수 있었다. HDTMA-zeolite의 경우 영가전위가 pH 2 이하인 것으로 나타났다. 결론적으로 양이온 계면활성제로 개질된 HDTMA-montmorillonite, HDTMA-zeolite 모두 개질전의 montmorillonite와 zeolite에 비해 낮은 pH에서 영가전위가 나타남을 알 수 있다.

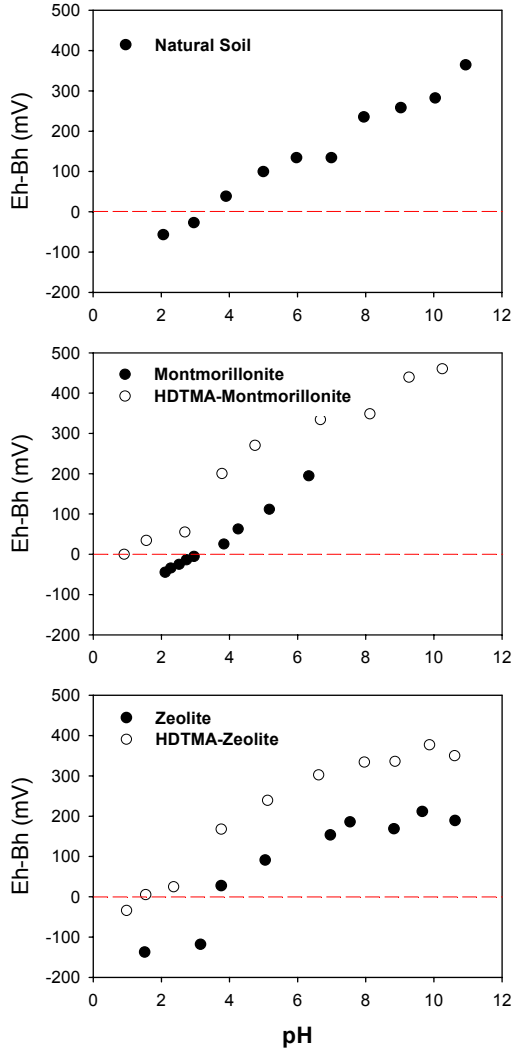


Fig. 5. Determination of PZC of the sorbents.

3.3. 등온수착 실험결과

자연토양, HDTMA-montmorillonite, HDTMA-zeolite에 대한 2,4-D와 atrazine의 등온수착 실험결과는 Figs. 6과 7에 나타내었으며, 곡선맞춤(curve-fitting)으로부터 얻은 모델변수는 Table 3에 나타내었다. R^2 값으로부터 알 수 있듯이 일반적으로 Langmuir 모델이 Freundlich 모델보다 더 적합한 것으로 나타났다.

Langmuir 모델의 최대수착용량, Q^0 (mg/kg)은 2,4-D의 경우 HDTMA-montmorillonite (=39,569 mg/kg) > HDTMA-zeolite(=19,302 mg/kg) > 자연토

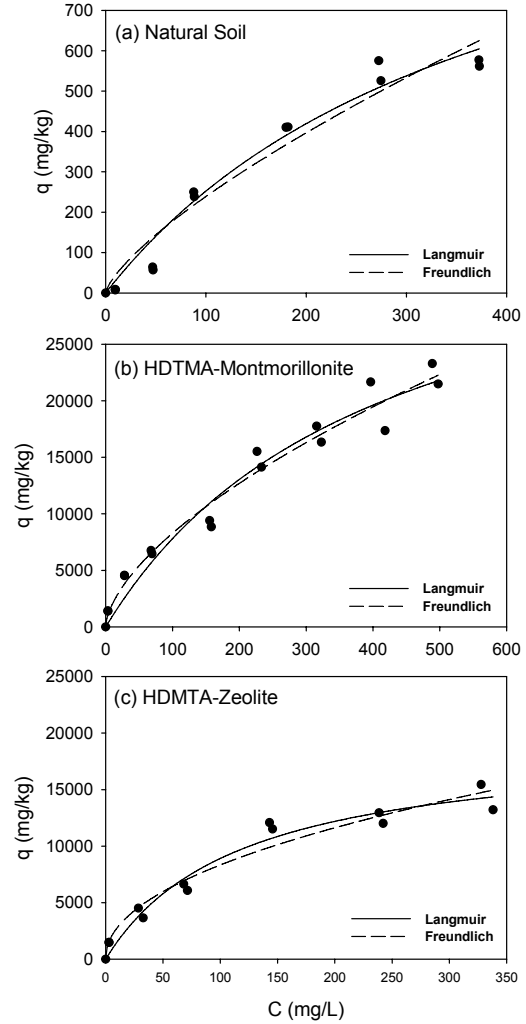


Fig. 6. Sorption isotherms of 2,4-D onto the sorbents.

양(=1,239 mg/kg)의 순으로 나타났으며, atrazine도 2,4-D의 경우와 마찬가지로 HDTMA-montmorillonite(=2,392 mg/kg) > HDTMA-zeolite(=1,009 mg/kg) > 자연토양(=206 mg/kg)의 순서로 나타나 양이온 계면활성제로 개질된 유기점토의 수착능이 자연토양보다 더 뛰어난 것으로 나타났다.

2,4-D의 경우 Freundlich 모델의 K_F 값을 비교해보면 HDTMA-montmorillonite (=485.6 (mg/kg)/(mg/L)^N) > HDTMA-zeolite(=914.1 (mg/kg)/(mg/L)^N) > 자연토양(=8.2445 (mg/kg)/(mg/L)^N)

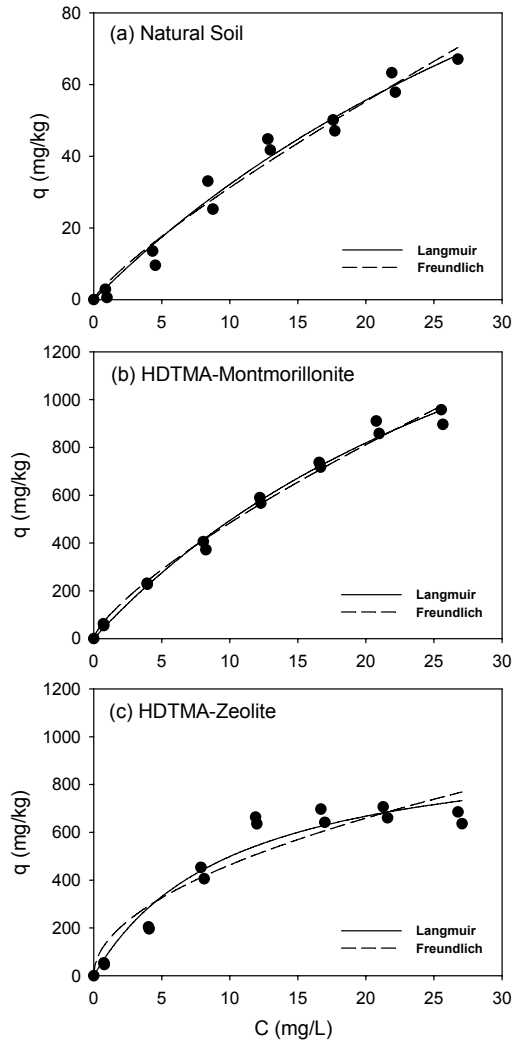


Fig. 7. Sorption isotherms of atrazine onto the sorbents.

의 순으로 나타났으며, atrazine의 경우 HDTMA-zeolite($=144 \text{ (mg/kg)/(mg/L)}^N$) > HDTMA-montmorillonite ($=87.1 \text{ (mg/kg)/(mg/L)}^N$) > 자연토양($=4.689 \text{ (mg/kg)/(mg/L)}^N$)의 순으로 나타나 Langmuir 모델의 Q^0 값의 증가순과는 차이가 있으나 자연토양보다 유기점토가 수착능이 더 뛰어난 것은 동일하게 나타났으며, atrazine 수착실험 결과에서 Freundlich 모델의 K_F 값을 보면 HDTMA-zeolite의 수착친화도가 더 뛰어난 것으로 보이나 그 값의 차이가 크지 않아 HDTMA-

montmorillonite의 수착친화도가 가장 우수한 것으로 볼 수 있다. Freundlich 모델의 N 값은 $N < 1$ 일 때 높은 에너지를 가지는 수착 site에 수착이 일어난 후 낮은 에너지의 수착 site에서 수착이 일어남을 의미한다. $N > 1$ 일 때 고체상에 이미 수착된 용질이 고체상의 표면을 변화시켜 용질의 수착 양을 증가시키는 것을 의미하며, $N = 1$ 일 경우 선형 등온선을 나타내며, 용질의 분배 현상을 의미한다. 본 연구에서는 Freundlich 모델의 곡선맞춤 결과 $N < 1$ 로 나타나 비선형 수착 (nonlinear sorption)이며, 높은 에너지를 가지는 수착이 먼저 일어남을 알 수 있다(Sparks, 2003).

3.4. 유기탄소 함량(f_{oc})의 영향

수착실험결과 자연토양에 비해 양이온으로 개질된 유기점토가 수착능이 더 뛰어난 것으로 나타났으며, 유기점토별로는 HDTMA-montmorillonite의 수착능이 HDTMA-zeolite보다 더 높게 나타났는데 이는 수착제별 유기탄소 함량(f_{oc})이 증가하는 순서: HDTMA-montmorillonite($f_{oc} = 7.71\%$) > HDTMA-zeolite($f_{oc} = 3.02\%$) > 자연토양($f_{oc} = 0.72\%$)과 일치하였다(Table 2 참조). Table 2와 Table 3을 비교해보면, f_{oc} 값이 증가함에 따라 Langmuir 모델의 Q^0 값이 증가하는 것을 알 수 있는데, 이는 유기탄소 함량(f_{oc})이 수착능에 영향을 미치는 인자라는 것을 의미한다.

3.5. 옥탄올-물 분배계수(K_{ow})의 영향

천연점토에서의 유기오염물질의 흡착은 주로 점토 내에 함유된 유기탄소에 대한 유기오염물질의 분배(partitioning)와 광물표면에서의 흡착(adsorption)에 의해 일어난다. 그러나 본 연구에서 사용된 천연점토의 경우 유기탄소 함량($f_{oc} < 0.04\%$)이 매우 작으므로 분배에 의한 흡착은 고려되지 않았다(김 등, 2001). 한편, 옥탄올-물 분배계수(octanol-water partition coefficient, K_{ow})는 유기화합물의 토양에 대한 이동경로를 결정짓는 물리적, 화학적 거동특성을 나타내는 인자로서, $\log K_{ow}$ 값이 클수록 소수성이 큰 화합물이다(Groisman 등, 2004). 본 연구에서는 상대적으로 소수성이 큰 2,4-D($\log K_{ow} = 2.81$)가 atrazine($\log K_{ow} = 2.61$)보다 수착능을 나타내는 Langmuir 모델의 Q^0 값과 Freundlich 모델의 K_F 값이 더 크게 나타나는 것

Table 3. The Freundlich and Langmuir model parameters for sorption of 2,4-D and atrazine onto the sorbents

Pesticide	Sorbents	Freundlich			Langmuir		
		K_F	N	R^2	Q^0	b	R^2
2,4-D	Natural soil	8.445 (±3.9632)*	0.7311 (±0.0859)	0.9811	1,239 (±251.9)	0.0026 (±0.0009)	0.9884
	HDTMA-montmorillonite	485.6 (±134.4)	0.6160 (±0.0475)	0.9912	39,569 (±6,358)	0.0025 (±0.0007)	0.9879
	HDTMA-zeolite	914.1 (±247.2)	0.4800 (±0.0505)	0.9876	19,302 (±1,721)	0.0086 (±0.0020)	0.9900
Atrazine	Natural soil	4.689 (±0.9415)	0.8241 (±0.0685)	0.9910	206 (±60.5)	0.0184 (±0.0073)	0.9928
	HDTMA-montmorillonite	87.1 (±9.47)	0.7450 (±0.0378)	0.9968	2,392 (±294.6)	0.0260 (±0.0047)	0.9976
	HDTMA-zeolite	144 (±34.1)	0.5081 (±0.0824)	0.9733	1,009 (±1117.5)	0.0977 (±0.0284)	0.9855

* Number in the parenthesis indicates standard error. Units: $K_F = (\text{mg/kg})/(\text{mg/L})^N$, $N = \text{dimensionless}$, $Q^0 = \text{mg/kg}$ and $b = \text{L/mg}$.

을 알 수 있다(Fig. 8). 이는 친수성인 천연점토를 양이온 계면활성제로 개질함에 따라 친유기성으로 전환되어 유기오염물질의 $\log K_{ow}$ 값이 클수록 유기점토로의 수착량이 증가하였기 때문으로 판단된다.

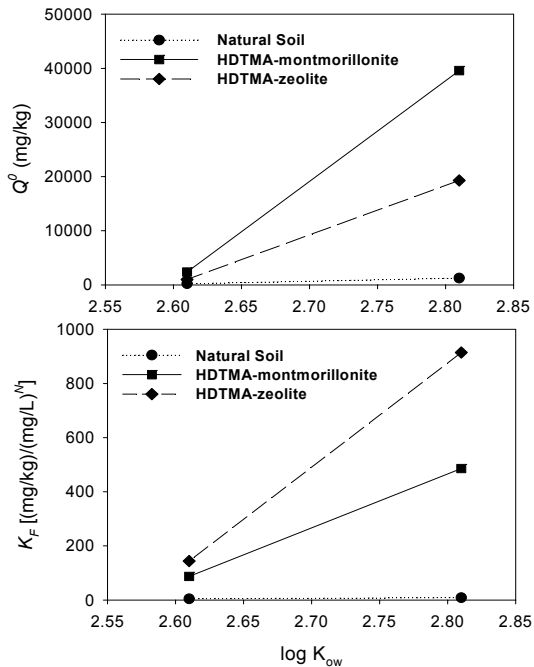


Fig. 8. Relationship between sorption capacity and octanol-water partition coefficient (K_{ow}).

3.6. pH의 영향

실험에 사용된 농약은 이온성 유기화합물로 실험에 사용된 수착제별로 pH 변화가 유기염소계 농약의 수착량에 미치는 영향을 살펴보기 위해 2,4-D의 초기 농도를 100 ppm으로, atrazine의 초기농도를 15 ppm으로 각각 고정시킨 다음, 수용액의 pH를 2~7로 조절하여 수착실험을 수행하였으며 그 결과는 Figs. 9과 10에 나타내었다.

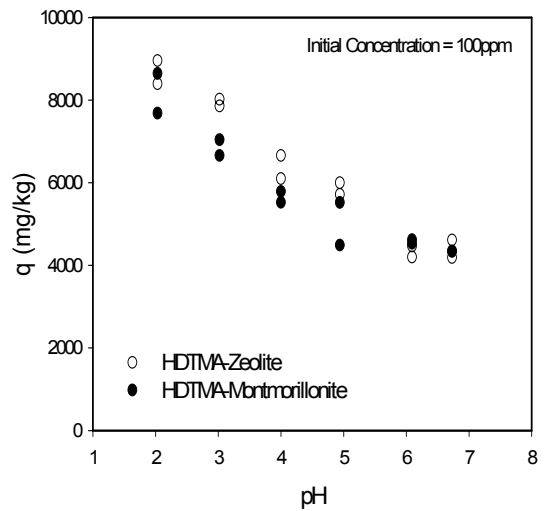


Fig. 9. Effect of pH on the sorption of 2,4-D.

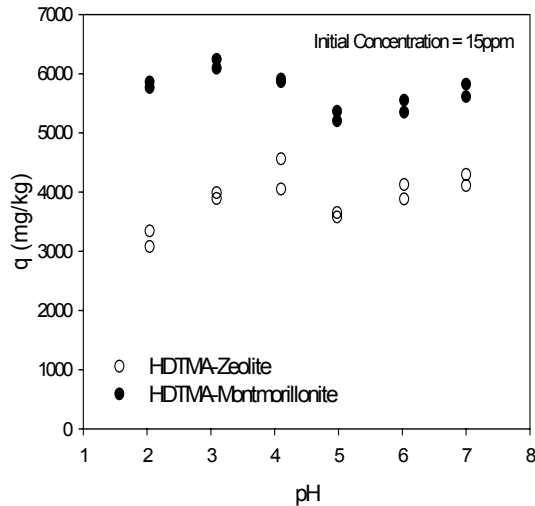


Fig. 10. Effect of pH on the sorption of atrazine.

pH 변화에 따른 이온성 유기화합물의 존재형태 (speciation)의 변화는 Henderson-Hasselbalch 식에 의해 설명할 수 있다.

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (3)$$

여기서 pK_a = 산 해리상수(acid dissociation constant), $[A^-]$ = 음이온의 농도, $[HA]$ = 중성분자의 농도를 각각 의미한다. $pK_a = pH$ 일 때 산(Acid)과 짝염기(conjugated base)간의 비가 같으며, $pH < pK_a$ 일 때 대부분 중성분자(neutral)의 형태로 존재하며, $pH > pK_a$ 일 때 대부분 음이온(anion)의 형태로 존재하게 된다(Sparks, 2003; Stapleton 등, 1994).

Henderson-Hasselbalch 식에 따르면, 이론적으로 2,4-D의 경우 pH 4 이상에서, atrazine의 경우 pH 3 이상에서 98% 이상이 음이온으로 존재하게 된다. 본 연구에서 수착등온 실험에 사용된 용액의 pH는 4~5의 범위이므로 2,4-D와 atrazine의 대부분이 음이온으로 존재하게 되므로 총 수착의 대부분은 음이온의 수착에 의해 이루어지게 된다.

표면전하는 표면내 전위를 결정하는 이온(H^+ , OH^-)의 활성도와 전해질 농도(ionic strength, I)에 영향을

받는데(Van Olphen, 1991), Appel 등(2002, 2003)의 연구들에 의하면 토양의 표면전하는 pH에 따라 양이온, 음이온, 중성을 띄게 된다. 본 연구에서 천연점토의 표면이 양이온 계면활성제로 개질됨에 따라 영가전위가 낮아지므로 수착제 표면의 양이온 하전 밀도가 감소하고 음이온 하전밀도가 증가하게 된다. 따라서, 이온성 유기화합물의 경우 양이온이 아닌 음이온의 수착이 훨씬 용이해질 것으로 판단된다(김 등, 2003). 그러나 Fig. 5에서 알 수 있듯이 본 연구에서 사용된 수착제의 영가전위는 pH 2 이하이므로 pH 2 이상에서 수착제 표면은 양전하를 띄므로 영가전위가 낮아질수록 수착량이 증가할 것으로 예상되지만, 수착용액의 pH가 4~5로 2,4-D와 atrazine이 대부분 음이온으로 존재하기 때문에 pH에 따른 수착량의 차이가 크지 않은 것으로 사료된다. Kim 등(Kim 등, 2001; Kim 등, 2005; Stapleton 등, 1994)은 이온성 유기화합물(IOC)의 경우 중성분자는 HDTMA 양이온의 긴 탄화수소 체인의 뭉침(conglomeration)에 의해 형성된 의사유기상(pseudo-organic phase)에 3차원 분배(partitioning) 또는 용해(dissolution)에 의해 수착(sorption)이 이루어지며, 음이온 분자는 이 의사유기상의 2차원 표면(two-dimensional surface)에 대한 표면흡착(surface adsorption)에 의해 수착이 이루어진다고 하였다. 따라서 pH 2~7의 범위에서 대부분 음이온의 형태로 존재하는 2,4-D와 atrazine의 유기점토에 대한 수착은 유기점토의 의사유기상에 대한 2차원 표면흡착에 의해 이루어지는 것으로 사료된다. 일반적으로 유기화합물질의 유기점토에 대한 수착은 흡착(adsorption)과 분배(partitioning)로 나눌 수 있는데, 분배 효과는 선형등온선(linear isotherm), 흡착 효과는 비선형 등온선(nonlinear isotherm)에 의해 표현된다(Zhu 등, 2000). 본 실험결과 Freundlich 모델의 N 값(0.48~0.82)에서 알 수 있듯이 수착 등온선은 비선형으로 나타나 유기점토에 대한 2,4-D와 atrazine의 수착은 분배가 아니라 주로 유기점토 표면의 의사유기상 표면에 대한 2차원 흡착에 의해 일어나는 것을 확인할 수 있다(Kim 등, 2005).

4. 결론

본 연구에서는 농약의 유출로 인한 오염을 저감하기 위해 유기점토(organoclay)의 물리화학적 특성을 평가하고, 수착능의 비교, 수착에 미치는 여러 인자의 영향 및 pH 영향 등을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 천연점토인 몬모릴로나이트와 제올라이트를 양이온 계면활성제(HDTMA⁺)로 개질한 후 XRD, FT-IR, DTGA, 원소분석기 등으로 분석한 결과 개질이 양호하게 수행되었음을 확인하였다. 개질 전후의 pH는 차이가 없는 것으로 나타났으나, 영가전위는 개질 후 낮아진 것으로 나타났다. 또한, 개질 후 유기점토의 유기탄소함량은 자연토양과 천연점토에 비해 더 큰 것으로 나타났다.
2. 2,4-D와 atrazine의 등온수착 실험결과를 Freundlich 모델과 Langmuir 모델로 곡선맞춤 한 결과 Langmuir 모델($R^2 > 0.99$)이 Freundlich 모델($R^2 > 0.97$)보다 더 적합한 것으로 나타났다. 수착제별 최대흡착량(Q^0)은 HDTMA-montmorillonite (2,4-D = 39,569 mg/kg, atrazine = 2,392 mg/kg) > HDTMA-zeolite(2,4-D = 19,302 mg/kg, atrazine = 1,009 mg/kg) > 자연토양(2,4-D = 1,239 mg/kg, atrazine = 206 mg/kg)의 순서로 증가하는 것으로 나타났으며, 이는 수착제의 유기탄소 함량(f_{oc})의 증가 순과 일치하였다. 또한 $\log K_{ow}$ 값이 큰 2,4-D의 Langmuir 모델의 Q^0 값과 Freundlich 모델의 K_F 값이 atrazine보다 더 크게 나타나 유기오염물질의 $\log K_{ow}$ 값이 클수록 유기점토에의 수착량이 증가하는 것으로 나타났다.
3. 등온수착 실험에서 사용된 수용액의 pH는 4~5이므로 2,4-D(pKa = 2.73)와 atrazine(pKa = 1.7)의 pKa 값 보다 높아 2,4-D와 atrazine 대부분 음이온으로 존재하게 된다. 또한 pH의 영향 실험에서 사용된 수용액의 pH는 2~7이므로 2,4-D와 atrazine이 대부분 음이온으로 존재하게

되므로 수착의 대부분은 음이온에 의한 것으로 판단되며, 그 결과 pH 변화에 따른 수착능의 차이는 미미한 것으로 나타났다. 이는 두 농약 모두 실험에서 사용된 pH 범위 내에서 대부분 음이온으로 존재하여 유기점토에 대한 수착은 유기점토내에 HDTMA 양이온의 긴 탄화수소 체인의 뭉침(conglomeration)에 의해 생성된 의사 유기상(pseudo-organic phase)에 대한 3차원 분배(partitioning)가 아니라 2차원 표면(two-dimensional surface)에 흡착되기 때문으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 경북지역환경기술개발센터 “환경기술연구개발사업(과제번호 07-3-70-75-13)”의 일환으로 수행되었습니다. 또한 본 논문에서의 XRD 분석은 한국 기초과학지원연구원(KBSI)에 도움을 받아 이루어졌습니다.

참고 문헌

- 김상규, 김길성, 안병준, 이민규, 2002, 천연 및 합성 제올라이트의 Triadimefon 흡·탈착 특성, Hwahak Konghak, 40(2), 265-273.
- 김지훈, 2001, HDTMA-몬모릴로나이트에서 염화페놀류 화합물의 수착과 탈착시 pH의 영향, 석사학위논문, 경북대학교.
- 김한상, 유승곤, 정종현, 박광규, 2003, 화학적으로 표면처리된 활성탄섬유 디스크에 의한 코발트이온의 전기흡착, Hwahak Konghak, 41(6), 744-748.
- 박찬수, 정영옥, 박중섭, 백원석, 신원식, 천병식, 한우선, 박재우, 2007, 매립지 침출수 처리를 위한 폴리우레탄과 개질토의 특성 분석 실험에 관한 연구, 한국물환경학회지, 23(2), 281-286.
- 이성희, 전영용, 송동익, 1998, 점토 고정 계면활성제에 의한 유기 염료의 흡착, 대한환경공학회지, 20(7), 957-965.
- 이용두, 김상규, 송미정, 최근주, 2006, 살포농약의 토양중에서 거동 및 농약의 활성탄 흡착능 평가, 한국수처리학회지, 14(4), 25-32.
- 환경부, 2010, 토양오염공정시험기준, 토양환경보전법.
- Abollino, O., Giacomino, A., Malandrino, M., Mentasti,

- E., 2008, Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite, *Appl. Clay Sci.*, 38, 227-236.
- Akbal, F. O., Akdemir, N., Onar, A. N., 2000, FT-IR spectroscopic detection of pesticide after sorption onto modified pumice, *Talanta*, 53, 131-135.
- Allison, L. E., 1960, Wet-combustion apparatus and procedure for organic and inorganic carbon in soil, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 24, 36-40.
- Apiratikul, R., Pavasant, P., 2008, Sorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} using modified zeolite from coal fly ash, *Chem. Eng. J.*, 144, 245-258.
- Appel, C., Ma, L., 2002, Concentration, pH, and surface charge effects on cadmium and lead sorption, *J. Environ. Qual.*, 31, 581-589.
- Appel, C., Ma, L. Q., Rhue, R. D., Kenelley, E., 2003, Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility, *Geoderma*, 113, 77-93.
- Azejjel, H., del Hoyo, C., Draoui, K., Rodriguez-Cruz, M. S., Sanchez-Martin, M. J., 2009, Natural and modified clays from Morocco as sorbents of ionizable herbicides in aqueous medium, *Desalination*, 249, 1151-1158.
- Cater, A. D., 2000, Herbicide movement in soils: principles, pathways and processes, *Weed Res.*, 40, 113-122.
- Chen, B., Zhu, L., Zhu, J., 2005, Configurations of the bentonite-sorbed myristyl pyridinium cation and their influences on the uptake of organic compounds, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 6093-6100.
- Celis, R., Koskinen, W. C., Hermosin, M. C., Cornejo, J., 1999, Sorption and desorption of triadimefon by soils and model soil colloids, *J. Agric. Food Chem.*, 47, 776-781.
- El-Nahhal, Y., Undabeytia, T., polubesova, T., Mishael, Y. G., Nir, S., Rubin, B., 2001, Organo-clay formulations of pesticides: reduced leaching and photodegradation, *Appl. Clay Sci.*, 18, 309-326.
- Groisman, L., Rav-Acha, C. Gerstl, Z., Mingelgrin, U., 2004, Sorption of organic compounds of varying hydrophobicities from water and industrial wastewater by long-and short-chain organoclays, *Appl. Clay Sci.*, 24, 159-166.
- Hongping, H., Ray, F. L., Jianxi, Z., 2004, Infrared study of HDTMA⁺ intercalated montmorillonite, *Spectrochim. Acta Part A*, 60, 2853-2859.
- Kah, M., Brown, C. D., 2007, Prediction of the adsorption of ionizable pesticides in soils, *J. Agric. Food Chem.*, 55, 2312-2322.
- Kao, C. M., Lei, S. E., 1999, Using a peat biobarrier to remediated PCE/TCE contaminated aquifers, *Water Res.*, 34(3), 835-845.
- Kao, C. M., Chen, S. C., Wang, J. Y., Chen, Y. L., Lee, S. Z., 2003a, Remediation of PCE-contaminated aquifer by an *in situ* two-layer biobarrier: laboratory batch and column studies, *Water Res.*, 37, 27-38.
- Kao, C. M., Chen, Y. L., Chen, S. C., Yeh, T. Y., Wu, W. S., 2003b, Enhanced PCE dechlorination by biobarrier systems under different redox conditions, *Water Res.*, 37, 4885-4894.
- Kim, D. G., Song, D.-I., Jeon, Y. W., 2001, pH-dependent sorptions of phenolic compounds onto montmorillonite modified with hexadecyltrimethylammonium cation, *Sep. Sci. Technol.*, 36(14), 3159-3174.
- Kim, J.-H., Shin, W. S., Song, D.-I., Choi, S. J., 2005, Multi-step competitive sorption and desorption of chlorophenols in surfactant modified montmorillonite, *Water Air Soil Pollut.*, 166, 367-380.
- Kumar, S., Yong, W., 2002, Effect of bentonite on compacted clay landfill barriers, *Soil Sed. Contam.*, 11(1), 71-89.
- Lemic, J., Kovacevic, D., Tomasevic-Canovic, M., Kovacevic, D., Stanic, T., Pfend, R., 2006, Removal of atrazine, lindane and diazinone from water by organo-zeolites, *Water Res.*, 40, 1079-1085.
- Li, Z., Gallus, L., 2005, Surface configuration of sorbed hexadecyltrimethylammonium on kaolinite as indicated by surfactant and counterion sorption, cation desorption, and FTIR, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 264, 61-67.
- Reymond, J. P., Kolenda, F., 1999, Estimation of the point of zero charge of simple and mixed oxides by mass titration, *Powder Technol.*, 103, 30-36.
- Rodriguez-Cruz, M. S., Sanchez-Martin, M. J., Andrades, M. S., Sanchez-Camazano, M., 2007, Modification of clay barriers with a cationic

- surfactant to improve the retention of pesticides in soils, *J. Hazard. Mater.*, 139, 363-372.
- Roy, A. H., Broudy, R. R., Auerbach, S. M., Vining, W. J., 1999, Teaching materials that matter: an interactive, multi-media module on zeolites in general chemistry, *Chem. Educator*, 4(3), 114-118.
- Rozic, M., Sipusic, D. I., Sekovanic, L., Miljanic, S., Curkovic, L., Hrenovic, J., 2009, Sorption phenomena of modification of clinoptilolite tuffs by surfactant cations, *J. Colloid Interf. Sci.*, 331, 295-301.
- Shukla, P. R., Wang, S., Ang, H. M., Tade, M. O., 2009, Synthesis, characterisation, and adsorption evaluation of carbon-natural-zeolite composites, *Adv. Powder Technol.*, 20, 245-250.
- Stapleton, M. G., Sparks, D. L., Dentel, S. K., 1994, Sorption of Pentachlorophenol to HDTMA-Clay as a Function of Ionic Strength and pH, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 2330-2335.
- Sora, I. N., Pelosato, R., Zampori, L., Botta, D., Dotelli, G., Vitelli, M., 2005, Matrix optimisation for hazardous organic waste sorption, *Appl. Clay Sci.*, 28, 43-54.
- Sparks, D. L., 2003, *Environmental Soil Chemistry*, 2nd ed., Academic Press, San Diego.
- SRC PhysProp Database, 2010, <http://www.syrres.com>.
- Van Olphen, H., 1991, *An introduction to Clay Colloid Chemistry: For Clay Technologists, Geologists, and Soil Scientists*, 2nd ed., Krieger Pub. Co., Malabar.
- Warith, M., Fernandes, L., Gaudet, N., 1999, Design of in situ microbial filter for the remediation of naphthalene, *Waste Manage.*, 19, 9-25.
- Zhao, H., Jaynes, W. F., Vance, G. F., 1996, Sorption of the ionizable organic compound, dicamba (3,6-dichloro-2-methoxy benzoic acid) by organo-clays, *Chemosphere*, 33, 2089-2100.
- Zhou, Q., He, H. P., Zhu, J. X., Shen, W., Frost, R. L., Yuan, P., 2008, Mechanism of p-nitrophenol adsorption from aqueous solution by HDTMA⁺-pillared montmorillonite-Implications for water purification, *J. Hazard. Mater.*, 154, 1025-1032.
- Zhu, L., Chen, B., Shen, X., 2000, Sorption of phenol, p-nitrophenol, and aniline to dual-cation organobentonites from water, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 468-475.
- Zhu, R., Zhu, L., Zhu, J., Xu, L., 2008, Structure of surfactant-clay complexes and their sorptive characteristics toward HOCs, *Sep. Purif. Technol.*, 63, 156-162.