

碩士學位論文

천연 및 합성 제올라이트의
농약 흡·탈착 특성



濟州大學校 大學院 館
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

環境工學科

金 佶 成

110513

2000年 12月

천연 및 합성 제올라이트의 농약 흡·탈착 특성

指導教授 甘 相 奎

金 佶 成

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함



金佶成의 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 허 철 구



委 員 이 기 호



委 員 감 상 규



濟州大學校 大學院

2000年 12月

Adsorption-Desorption Characteristics
of the Pesticides
in Natural and Synthetic zeolites

Kil-Seong Kim
(Supervised by Professor Sang-Kyu Kam)

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF
MASTER OF ENGINEERING

2000. 12.

THIS THESIS HAS BEEN EXAMINED AND APPROVED

DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

Summary

I. 서론	1
II. 이론적 고찰	4
1. 제올라이트	4
1) 구조	4
2) 특성	5
3) 용도	6
2. 흡착이론	7
1) 흡착메카니즘	7
2) 흡착등온식	9
III. 재료 및 방법	13
1. 제올라이트	13
2. 공시농약 및 시험용액의 조제	19
3. 흡착시험	21
4. 탈착시험	22
IV. 결과 및 고찰	23
1. 흡착평형 도달시간	23
2. 제올라이트의 농약 흡착 특성	25
1) 제주 스코리아로부터 합성된 제올라이트의 농약 흡착 특성	25
2) 천연 및 합성 FAU 제올라이트의 농약 흡착 특성	26
3) 온도의 변화에 따른 제올라이트의 농약 흡착 특성	37
4) pH의 변화에 따른 제올라이트의 농약 흡착 특성	40
3. 제올라이트의 농약 탈착 특성	42
V. 결론	51
VI. 참고문헌	53

List of Figures

Figure 1. Types of adsorption isotherms	10
Figure 2. XRD pattern of natural zeolite used in this study. (C : Clinoptilolite)	14
Figure 3. XRD patterns of the zeolites synthesized with the ratio of Cheju scoria and coal fly ash by weight (S: Scoria; P: Na-P1; F(ratio): Fly ash; F(peak): FAU; M: Mullite; Q: Quartz; Pl: Plagioclase; Py:Pyroxene; H: Hematite)	15
Figure 4. XRD pattern of FCC _w (waste fluid caltalytic cracking catalyst) used in this study (F: Faujasite)	16
Figure 5. The pesticide adsorption kinetics on several zeolites (◆:CLI _N , ●:FAU _F , ✱:(FAU+Na-P1) _{SF} , ▲:FCC _w , ■:Control)	24
Figure 6. Linear adsorption isotherms of phosphamidon(■), fenitrothion(◆), triadimefon(▲) and diniconazole(●) for the several zeolites	30
Figure 7. Freundlich adsorption isotherms of phosphamidon(■), fenitrothion(◆), triadimefon(▲) and diniconazole(●) for the several zeolites	31
Figure 8. Langmuir adsorption isotherms of phosphamidon(■), fenitrothion(◆), triadimefon(▲) and diniconazole(●) for the several zeolites	32
Figure 9. Relationship between adsorption coefficient(K _F) and water solubility of pesticides for CLI _N (◆), FAU _F (◇), (FAU+Na-P1) _{SF} (▲) and FCC _w (x)	33
Figure 10. Relationship between the amount of the pesticide adsorbed and temperature for phosphamidon(◆), fenitrothion(■), triadimefon(▲) and diniconazole(●)	39
Figure 11. Relationship between the amount of the pesticide adsorbed(ug/g) and pH(◆:CLI _N , ✱:FAU _F , ▲:(FAU + Na-P1) _{SF} , ✱:FCC _w)	41

- Figure 12. Phosphamidon sorption-desorption isotherms on zeolites. Closed symbols are equilibrium sorption points, whereas open symbols are successive desorption points 45
- Figure 13. Fenitrothion sorption-desorption isotherms on zeolites. Closed symbols are equilibrium sorption points, whereas open symbols are successive desorption points 46
- Figure 14. Triadimefon sorption-desorption isotherms on zeolites. Closed symbols are equilibrium sorption points, whereas open symbols are successive desorption points 47
- Figure 15. Diniconazole sorption-desorption isotherms on zeolites. Closed symbols are equilibrium sorption points, whereas open symbols are successive desorption points 48

List of Tables

Table 1. Physical and chemical properties of zeolites used in this study	· 17
Table 2. Chemical composition(wt %) of the zeolites used in this study	··· 18
Table 3. Characteristics of pesticides used in this study(Tomlin, 1994)	····· 20
Table 4. Linear regression equations and determination coefficients for the isotherms of Linear, Freundlich and Langmuir generated from the adsorption data of the pesticides in several zeolites	········· 34
Table 5. The parameters of the isotherms of Linear, Freundlich and Langmuir for the adsorption of pesticides in several zeolites	········· 36
Table 6. Change in enthalpy(ΔH) for the adsorption of the pesticides on the zeolites with the temperature	········· 40
Table 7. Freundlich Desorption Constants($1/n_{FD}$) and Hysteresis, $H=(1/n_{FD})/(1/n_F)$, for pesticides Sorption-Desorption by adsorbents	······ 49

Summary

Adsorption-desorption characteristics of the pesticides (phosphamidon, fenitrothion, triadimefon and diniconazole) in natural zeolite (clinoptilolite, CLI_N) and several synthetic zeolites was investigated. The synthetic zeolites used in this study were as follows : Na-P1_s, sodalite octahydrate (SOD_s), analcime (ANA_s), nepheline hydrate (JBW_s) and cancrinite (CAN_s) synthesized from Jeju scoria; Faujasite (FAU_s) synthesized from coal fly ash; the mixture of FAU and Na-P1 synthesized from the ratio of Jeju scoria 6 to coal fly ash 4 by weight (FAU + Na-P1)_{SF}; waste fluid catalytic cracking catalyst (FCC_w). The results obtained from this study were summarized as follows.

1. The pesticides were not adsorbed on zeolites (Na-P1_s, SOD_s, ANA_s, JBW_s and CAN_s) synthesized from Jeju scoria, which is considered to be caused by the fact that the former can not enter the pores of the latter as the molecular sizes of the former are larger than the pores of the latter.

2. The distribution coefficient, K_D , which is a ratio between the amount adsorbed per unit mass of zeolite and the pesticide concentration in solution, and the Freundlich constant, K_F , which gives a measure of the zeolite capacity, decreased in the following sequences : FCC_w > FAU_F > (FAU + Na-P1)_{SF} > CLI_N among the zeolites; diniconazole > fenitrothion > triadimefon > phosphamidon among the pesticides. The order of K_D or K_F among the pesticides was in accordance with the order of their octanol-water partition coefficient (K_{ow}). Diniconazole with the highest K_{ow} or the lowest water solubility was adsorbed the most.

3. As the temperature was increased, the pesticide amount adsorbed per unit mass of zeolite increased for FAU_F, (FAU + Na-P1)_{SF} and FCC_w, but it decreased for CLI_N , for all the pesticides used in this study.

4. The pesticide amount adsorbed per unit mass of zeolite was independent of pH for phosphamidon, fenitrothion and triadimefon, but for diniconazole, it decreased as pH was increased, for CLI_N , FAU_F, (FAU +

Na-P1)_{SF} and FCC_w.

5. The desorption characteristics of pesticides adsorbed on zeolites was greatly different from the adsorption characteristics of pesticides in zeolites. The very small aqueous pesticide concentrations that result from pesticide desorption during successive desorption cycles lead to poorly defined desorption isotherms, greatly deviated from the adsorption isotherms, indicating the severe hysteresis. The hysteresis was more evident in more adsorptive zeolites and at lower pesticide concentration.

I. 서론

농약은 폭발적인 인구증가와 더불어 농산물 수요가 늘어나면서 인류의 식량 문제 해결과 생산성을 높이기 위해 사용되기 시작하여 계속적으로 증가하는 추세이다. 제주도에서는 농약사용량이 살균제, 살충제, 제초제 등을 포함하여 95년 5,071톤에 비해 99년에는 6,676톤으로 크게 증가하였으며(환경백서, 1999), 그로 인해 최근, 토양오염, 지하수오염, 대기오염 등 환경오염문제가 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 골프장 건설시 살포된 농약을 흡착시켜 유출을 방지하기 위하여 활성탄을 포설하고 있다(포렉스개발(주), 1998). 그리고 골프장에서 토양 개량제로 포설되는 제올라이트는 활성탄에 비해 농약 흡착능은 낮지만 어느 정도의 흡착능을 나타낸다고 보고되고 있다(현 등, 1994; 제주도보건환경연구원, 1996).

제올라이트는 결정성 다공성의 알루미늄실리케이트로서 다른 어떤 물질보다도 큰 비표면적(specific surface area), 다른 양이온에 의해 교환될 수 있는 양이온교환능력, 그 교환된 양이온의 크기와 점유한 위치에 따라 세공 크기가 달라질 수 있고, 크기 및 모양이 일정한 분자만을 선택적으로 분리할 수 있는 분자체특성 등을 갖고 있다.

이러한 다양한 특성을 지닌 제올라이트는 순수한 형태로 얻어지는 합성 제올라이트와 천연 제올라이트로 나눌 수 있다. 합성 제올라이트 대부분은 석유화학 공정의 촉매 원료로 사용되며, 천연 제올라이트는 농업, 산업 등에 다양한 용도로 이용되고 있다.

그러나 천연 제올라이트는 종류가 다양하지 않을 뿐 아니라 천연적으로 만들어졌기 때문에 결정결함구조 또는 세공이 이물질로 막혀있는 경우가 많아 이를 산이나 알칼리 처리 등 화학처리를 하지 않으면 흡착능이나 이

은 교환성도 떨어지기 때문에(감 등, 1999b), 고령토, 몬모릴로나이트 등의 점토광물이나 석탄재 등 산업 폐기물, 제주 스크리아를 원료로 하여 합성 제올라이트로 대체하려는 경향이 있다(Henmi, 1987; Kim 등, 1997; 현, 1999).

농약이 흡착제와 접촉하게 되면 흡착제의 표면에 흡착되고, 이러한 흡착 과정은 농약의 용탈(탈착), 휘발성, 지속성 또는 이동성에 영향을 미칠 수 있으므로 농약 거동의 중요한 요인이다(Celis와 Koskinen, 1999a). 토양중에 농약의 흡착은 토양의 경우 유기물 함량(Grover, 1977; Wahid와 Sethunathan, 1978; Singh 등, 1990), 유기물 및 점토 함량(Locke, 1992; Davis, 1993; Sundaram 등, 1997), 유기물 함량 및 양이온 치환용량(Clay와 Koskinen, 1990; 임과 봉, 1992; 감 등, 1999a), 점토 표면중 치환성 양이온의 형태(Deli와 Warren, 1971, Bansal, 1983)에 주로 영향을 받으며, 농약의 경우 물에 대한 용해도(Kozak과 Toth, 1983), 농약의 구조, 분자 크기, 전자전하밀도, 이온성, 소수성, 극성, 기하학적 및 위상학적 특성(Sabljik, 1984; Woodburn 등, 1992), 그리고 토양용액 중의 pH(오, 1999), 온도(Harris 등, 1968; Deli와 Warren, 1971; Farmer와 Aochi, 1974; Bansal, 1983), 이온강도(Garcia-Maragaya, 1976; Singhal 등, 1978; Singhal과 Singh; 1978; Bansal, 1983) 등에 좌우된다고 보고되고 있다.

흡착제에 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(Matsumoto 등, 1994; Umetami 등, 1994; Futagami 등, 1998)을 이용한 연구는 체계적으로 많이 수행되었지만, 제올라이트를 이용한 연구는 극히 일부이고(제주대학교, 1994; 제주도보건환경연구원, 1996), 이들 연구는 단순한 흡착능을 검토하였고 흡착인자의 영향, 흡착 메카니즘 등 농약 흡착 특성과 흡착된 농약의 탈착 특성은 체계적으로 검토하지 않았다.

따라서 본 연구에서는 제올라이트의 농약 흡·탈착 특성을 살펴보기 위해 골프장에 포설되고 있는 천연 제올라이트, 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 흡·탈착능의 비교, 농약 흡착에 미치는 용액의 pH, 온도 영향 등에 대하여 검토하였다.



II. 이론적 고찰

1. 제올라이트

스웨덴의 광물학자 Cronstedt(1756)는 제올라이트 광물의 일종인 스틸바이트(stilbite)를 발견한 이래, 거의 200년 동안 제올라이트는 단지 지질학적인 관점에서만 취급되었을 뿐 산업광물로서는 그 잠재성을 인정받지 못한 실정이었다.

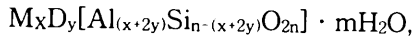
Barrer교수를 중심으로 1945년부터 제올라이트 광물의 산업용용을 목적으로 분리 및 흡착특성 등에 대한 실험이 시작되고 Milton에 의해서 1948년 최초로 제올라이트가 합성됨에 따라 합성제올라이트의 개발도 1953년대 이후에 Breck을 중심으로 활발히 이루어지게 되었다. 한편 일본에서는 1940년대 말경부터 이미 천연제올라이트가 농업용으로 개발되기 시작하였다. 1950년대 이후부터 본격화된 천연 제올라이트의 탐사와 제올라이트의 특성 및 합성에 대한 괄목할만한 연구성과로 1960년대에는 제올라이트가 중요한 산업광물로 인식되기에 이르렀다.

1) 구조

제올라이트는 화학조성상 Na, K, Ca, Mg, Sr 및 Ba를 양이온으로 소량 함유하는 함수 알루미늄규산염광물(hydrous aluminosilicate)이다. 결정구조상으로는 알루미늄규산염광물의 기본단위의 하나인 $(\text{Si, Al})\text{O}_4$ 사면체의 모든 산소들이 또 다른 사면체에 의해서 공유되면서 3차원적으로 연결되는 망상 알루미늄규산염광물(tectoaluminosilicate)에 속한다. 망상 규산염 광물인 석영과 장석군 광물들은 치밀한 구조(비중 : 2.6 ~ 2.7)를 이루는 데 비해서 제올라이트는 결정구조상의 공동(구경 : 2.3 ~ 7.5Å)이 형성될 정도로 영성한 구조(비중 : 2.0 ~ 2.3)를 갖는다.

제올라이트의 구조상의 공동의 크기는 보통 4 ~ 12개의 산소들이 공동

입구에서 이루는 산소고리의 형상과 개입산소의 숫자에 의해서 결정된다. 따라서 제올라이트 광물의 종류에 따라 공동의 크기는 서로 다르게 된다. (Si, Al)O₄ 사면체 내에서 Si⁴⁺가 일부 Al³⁺로 치환되므로써 발생하는 전하 결손을 보상하기 위해서 양이온들이 흔히 구조내에 개입된다. 장석류와는 달리 제올라이트는 광물내에 구조상의 공동을 형성하고 여기에 양이온들이 존재하는 관계로 이 양이온들은 주위의 다른 양이온들에 의해서 쉽게 치환될 수 있다. 또한 공동내에서 정전기적으로 강하게 대전되어 존재하는 이 양이온들의 성격에 따라 항상 많은 양(대개 10~18 wt %)의 물분자들이 공동내로 유입된다. 따라서 제올라이트의 일반적인 화학식은 다음과 같이 표시될 수 있다.



여기서 M : 1가 양이온, D : 2가 양이온

2) 특성



(1) 양이온교환 특성

통상 CEC(Cation Exchange Capacity)라고 잘 알려져 있는 제올라이트의 양이온 교환특성은 다른 양이온들의 용액으로 단순히 씻어주는 정도의 처리로도 공동내의 양이온들이 쉽게 이온교환이 일어나는 성질을 의미한다. 일반적으로 제올라이트의 양이온 교환능력은 100 g 당 200~400 meq 정도로 유사한 용도로 사용되는 몬모릴로나이트의 양이온 교환능력(80~100 meq/g)보다 2배 이상의 높은 값을 유지한다.

(2) 흡착 및 분자체 특성

정상의 조건에서는 제올라이트 구조상의 공동내에는 양이온들 주위에 많은 양의 물이 존재하지만 350~400 °C 로 몇시간 가열하면 쉽게 탈수된다. 이 탈수된 제올라이트는 적합한 크기와 형태의 무기 및 유기분자들을 선택적으로 흡착하므로써 결과적으로 서로 다른 분자들을 각각 분리할 수 있는 뛰어난 분자체능(molecular sieving)의 특성을 갖게 된다. 선택적 흡착특성은 제올라이트의 공동의 크기와 형태에 주로 의존되므로 광종에 따라 다른

양상을 보이며 작용하는 분자의 극성 정도에 따라서도 지배된다.

(3) 촉매 특성

제올라이트는 분자들을 흡착할 수 있을 만큼 큰 공동과 높은 공간체적을 (void volume, 최대로 50% 정도에 이르는 것도 있음)로 인해서 높은 표면 활성을 갖게 되며 따라서 우수한 촉매효과를 나타낸다. 일반적으로 제올라이트의 촉매특성에 영향을 주는 요인들로는 ① 제올라이트의 구조, ② 양이온의 성격과 구조상의 위치, ③ Si/Al의 함량비, ④활성의 금속원소들의 존재여부 등을 들 수 있다.

3) 용도

제올라이트는 산업부문의에서의 응용은 전적으로 이 광물들이 독특하게 지니고 있는 양이온교환특성, 흡착 및 분자체 특성, 촉매특성 그리고 탈수 및 재흡수 특성 등 때문에 산업적인 효용가치가 있다. 제올라이트는 내식성 시멘트의 원료와 경량석재로 사용되어 왔으며, 토질개량제, 비료나 농약의 보조제 그리고 가축사료 등 농업분야에서 이용, 제올라이트의 뛰어난 백색도, 흡수 및 흡착능력, 미세한 결정도 그리고 낮은 경도와 같은 성질들로 인하여 제지공업에서 훌륭한 충전재료로서 이용이 가능하며, 축산농가의 환경개선, 도시의 생활하수의 처리, 공업폐수의 처리, 방사성 폐기물처리 및 방사성물질의 오염 방지 등 환경 보존 및 개선을 위한 목적으로 그리고 유해가스의 제거나 각종 화학공정에서 촉매로서의 이용되고 있으며, 이에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다. 즉 산업폐수 중에 함유된 각종 중금속 이온의 제거(감 등, 1999; Leppert, 1990; Loizidow 등, 1992; Pansini 등, 1991; Zamzow 등, 1990), 암모늄 이온의 제거(Bernal 과 Lopez, 1993; 노 등, 1990; Semmens 등, 1978; 송 등, 1998), 질소, 인 제거(유 등, 1997), H₂S, CO₂, SO_x 및 NO_x 등 가스상 기체의 제거(Aiello 등, 1980; Kel'tsev, 1979; Zhang 등, 1993), 핵발전소에서 배출되는 ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr의 제거(김과 박, 1993; Mimura 등, 1992) 등 환경오염물질의 제거에 응용되고 있다. 이와 같이 제올라이트는 그 응용광물학적인 특성으로 인하여 그 효용가치가 크

기 때문에 그 수요량이 막대하여 천연 제올라이트를 이에 사용하거나, 천연점토광물이나 화력발전소에서 배출되는 산업폐기물인 Fly ash, 카올린 및 화산유리질 물질을 제올라이트로 합성하여 산업폐수 등에 응용되고 있다(Henmi, 1987; Kim 등, 1997).

2. 흡착이론

흡착은 기체상 또는 액체상의 물질이 다른 액체상이나 고체상과 접촉할 때 표면에서 상내부와 다른 농도를 유지한 평형이 되는 상태이다.

흡착은 물리적 흡착과 화학적 흡착으로 구분하는데, 물리적 흡착은 기체 또는 액체중의 용질이 고체축매 표면에 물리적인 상호작용에 의하여 흡착되는 것을 말한다. 물리적 흡착의 경우 흡착열은 화학흡착열의 1/10정도인 몰당 수 kcal정도로서 액체의 응축열과 비슷하며, 저온에서는 흡착속도가 빠르고 단시간에 평형에 도달하며 흡착량도 크다. 또한 결합력이 약하고 가역적이며, Van der Waals흡착이라고 한다. 화학적 흡착은 화학 반응속도에 영향을 미치는 유형의 흡착으로 흡착된 원자 또는 분자는 결합원자 사이에서 일어나는 힘과 같은 형태의 결합력에 의하여 표면에 붙어 있게 된다. 화학적 흡착은 온도가 상승하면 흡착속도가 증가하며 결합력이 강하고 비가역적이며, 단분자 층이 형성되는데 이것은 흡착제와 피흡착제의 상호작용이 피흡착제와 용매간의 작용보다 약하기 때문이다.

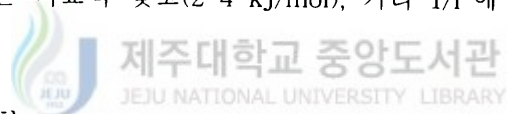
1) 흡착 메카니즘

흡착-탈착은 액체와 고체의 표면사이를 연속적으로 이동하는 역학적인 과정이다. 접촉면에 분자를 끌어당기고 그 후 표면에 그 분자들이 남아 있을 수 있게 하는 다른 분자내의 힘들은 메카니즘으로 분류되었다(Bailey 와 White, 1970; Burchill 등, 1981; Mortland, 1970, 1986; Sposito, 1984; Stevenson, 1982). 유기화합물은 서로 다른 정도의 힘을 갖는 van der Waals 힘, 수소결합, 소수결합, 이온교환, 리간드교환, protonation, 공유결

합과 같은 물리/화학적인 결합에 의해 흡착될 수 있다. 흡착은 또한 소수성(비극성)화합물에 있어서는 토양수와 토양유기물 상호간의 소수성분배과정(hydrophobic partitioning process)으로도 표현된다. 어떤 화합물에 있어서 토양에 의한 흡착의 원인이 되는 연속적인 메카니즘이 존재하게 된다. 예를 들면, 유기화합물은 초기에는 가장 강한 메카니즘을 제공하는 부위에 의하여 흡착이 이루어지고, 그 다음으로 강한 부위에 의하여 흡착이 이루어져 공간을 채우게 된다.

(1) London-van der Waals

London-van der Waals forces는 확산력의 결과로 생기는 짧은 범위의 결합(short-range bonds)으로 주로 비이온성, 비극성 분자 및 분자의 비극성 부위의 흡착과 관련이 있다. 유도쌍극자간의 상호작용(Induced dipole-induced dipole interaction) 또는 분산력은 분자들간 전자 운동의 상호작용의 결과이다. 이들 상호작용에서 서로 인접한 각각 분자들의 전자의 이동은 상당히 작은 순수한 정전기적인 인력은 발생하는 것과 관련이 있다. 이들 상호작용의 강도는 비교적 낮고(2-4 kJ/mol), 거리 $1/r^6$ 에 따라 급격하게 낮아진다.



(2) 수소결합

수소결합은 Van der Waals 상호작용보다 강한 dipole-dipole 상호작용으로 부분적인 전하의 이동이라고 볼 수 있으며, 비이온성 분자의 점토광물에 흡착되는 양상이다. -OH기를 가지고 있는 농약성분들이 점토광물 표면에 흡착되는 현상이 대표적인 예이다.

수소결합은 2-4 kJ/mol의 약한 결합에서 60 kJ/mol의 강한 결합까지 변화할 수 있는 에너지를 갖는 분자의 외·내부에서 일어날 수 있다.

(3) 소수결합(hydrophobic bonding)

토양내 유기물의 소수성 부위에서의 흡착으로 비극성농약의 흡착과 관계가 있으며, 토양내 수분은 토양의 소수성 표면에 영향을 주지 않으므로 유기물과 농약의 토양내 잔류에 크게 관여하는 결합이라고 볼 수 있다. 그 일례로서 유기염소계 농약이 토양내 유기물에 의하여 흡착되는 현상이다.

(4) 이온 교환

이온교환메카니즘은 강한 결합메카니즘에 속하며, 농약성분이 양이온을

띄거나, 분자중에 수소를 방출할 수 있는 능력을 갖추고 있는 경우에 가능한 흡착과정이다. 토양의 산도는 농약분자의 수소방출에 중요한 역할을 한다.

(5) 배위자교환(Ligand exchange)

리간드교환에 따른 흡착은 carboxylate 또는 hydroxyl과 같은 유기작용기가 점토광물의 표층에서 금속이온(Fe 또는 Al)의 무기 hydroxyl이나 물 분자로 치환되어 점토광물에 농약이 흡착되는 것을 증가시켜 주는 현상이다.

(6) Protonation

유리작용기가 표면의 양자와 복합체를 형성할 때 광물표면에서 농약의 protonation 또는 전하 전이복합체의 형성이 이루어진다. retention 메카니즘은 염기성작용기가 산성광물표층에서 저 pH, 저수분함량, 특히 Al, H 또는 다른 금속양이온이 존재할 경우에 특히 중요하다. 이 메카니즘은 amino와 carbonyl그룹과 같은 작용기를 갖고 있는 유기분자에 대해서 중요하다. 양자화 복합체는 흡착을 충분히 하여 비가역적으로 할 수 있다.

(7) 공유결합

대부분의 농약 또는 어떠한 유기물질을 토양중에서 처음에는 빠르고 가역적인 평형상태가 용액상의 물질과 토양표면에 흡착되어있는 물질사이에서 성립된다. 하지만 일단 흡착되면 그 물질은 retention에 영향을 미칠수 있는 다른 요인의 영향을 받기 쉽게 된다. 어떤 물질은 토양매체에서 물리적으로 결합되는 반면 어떤물질은 공유적이고 비가역적으로 결합한다. phenols, catechols와 anilines는 공유결합의 형성을 받기 쉽다.

2) 흡착등온식

농약의 흡착은 주로 Freundlich나 Langmuir의 흡착등온식으로 설명할 수 있으며, 흡착의 형태는 Fig. 1과 같이 Freundlich식의 $1/n$ 값을 이용하여 분류한다(Giles 등, 1960).

H형 흡착은 $1/n$ 값이 0.5 이하로, 흡착제가 용질과 아주 큰 친화력을 갖는 경우에 볼 수 있으며, 초기의 낮은 농도에서 거의 흡착됨으로써 흡착곡

선이 H자와 같은 형태를 나타낸다. L형 흡착은 $1/n$ 값이 0.9 이하로, 전형적인 Langmuir의 흡착등온식의 결과이며, 가장 정상적인 흡착양상으로 흡착의 초기상태로부터 용질의 흡착이 진행되어 점차 흡착제의 흡착부위가 적어져 흡착이 정지된다. C형 흡착은 $1/n$ 값이 0.9 ~ 1.1 사이로, 용질이 액체상보다는 흡착제로 쉽게 침투하는 경우에 나타나므로 최대흡착량에 도달할 때까지 일정한 속도로 흡착이 진행되며 최대치에 도달하면 직선형의 평균값을 나타내게 된다(Gregg 등, 1967). S형 흡착은 $1/n$ 값이 1.1 이상으로, L형과는 달리 용질과 액체상의 친화력이 큰 경우에 쉽게 일어나는 현상이며, 용질의 농도가 낮은 경우 용질과 흡착제 사이에 낮은 친화성을 나타내지만 용질의 농도가 높을 경우 흡착제는 multilayer를 이루면서 흡착이 증가된다.

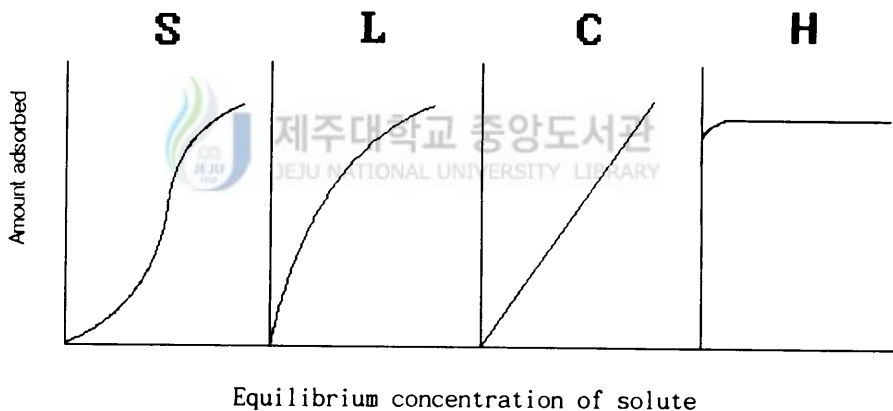


fig. 1. Types of adsorption isotherms.

흡착등온선은 일정한 온도하에서 흡착제와 용질을 접촉시켜 평형상태에 도달할 때 농도와 흡착제에 흡착된 용질의 관계를 나타낸 것이다. 흡착등온선을 나타내는 식에는 Linear형, Freundlich형 및 Langmuir형 등이 있다 (Bailey 등, 1968).

(1) Linear 흡착등온식

Linear 흡착등온식은 식 (1)과 같다.

흡착제의 양과 가스압력과의 관계를 이론적으로 도출하였다. 흡착 결합력이 작용하는 것은 다분자층의 두께 정도로 간주하고, 그 이상 떨어진 곳에서는 흡착은 일어날 수 없다는 모델을 기초로 하여 유도한 것으로, Langmuir 흡착은 단분자층 흡착으로도 불리어 진다.

Langmuir 흡착등온식을 유도할 때 ①흡착제의 표면에 흡착될 수 있는 지점의 개수는 고정되어 있으며, 각 지점은 균일한 에너지를 가지고 있다. ②흡착은 가역적이라고 가정하였다. 평형상태에서는 분자가 표면에 흡착하는 속도와 분자 표면으로부터 탈착되는 속도가 같아진다. 흡착이 진행되는 속도는 구동력과 비례하는데, 이것은 어떤 농도에서 흡착된 양과 그 농도에서 흡착가능한 양과의 차이를 나타낸다. 평형농도에서는 이 차이는 0이 된다.

액상의 농도 C_e 와 흡착량 x/m 을 Langmuir 식으로 나타내면 식 (4)와 같다.

$$\frac{x}{m} = \frac{bQC_e}{1 + bC_e} \dots \dots \dots (4)$$

식 (4)을 선형화하면 식 (5)와 같다.

$$\frac{1}{\left(\frac{x}{m}\right)} = \frac{1}{Q} + \frac{1}{bQC_e} \dots \dots \dots (5)$$

여기서, a 는 결합에너지와 관련된 상수, Q 는 흡착될 수 있는 최대량 (ug/g)이다.

Ⅲ. 재료 및 방법

1. 제올라이트

본 시험에 농약 흡착제로 사용된 천연 및 합성제올라이트는 다음과 같다.

① 골프장의 웨어웨이 등에 포설되고 있는 천연 제올라이트(X선 회절 분석에 의해 Clinoptilolite (CLIN)로 확인됨 (Fig. 2))

② 제주도 스코리아로부터 고압반응기에서 수열반응으로 합성된 제올라이트(Na-PIs, sodalite octahydrate (SODs), analcime (ANAs), nepheline hydrate (JBWs), cancrinite (CANs) (현, 1999))

③ 화력발전소의 석탄재로부터 고압반응기에서 수열반응으로 합성한 Faujasite (FAU) 제올라이트 (FAU_F) (Fig. 3))

④ ②의 스코리아와 ③의 석탄재를 6:4의 비율로 하여 합성한 제올라이트로 FAU와 Na-PI의 혼합물이 얻어짐 ((FAU+Na-PI)_{SF}, Fig. 3))

⑤ 폐 유동층 분해반응 촉매(Fluid Catalytic Cracking, FCC촉매)로 촉매 주성분은 Y제올라이트를 Steam Treatment에 의해 대부분의 Al을 제거하고, 제거된 Al 자리를 Si화합물을 첨가하여 Si로 치환한 USY(Ultra Stable Y Zeolite)이고, 여기에 적당량의 무정형 실리카알루미나 또는 점토광물을 Binder로 첨가한 것으로 FAU형 제올라이트(FCC_w, Fig. 4))

각 제올라이트는 중화 또는 표면에 묻어 있는 미립자나 불순물을 제거하기 위해 탈이온 증류수로 충분히 세척하였고, 이것을 105℃에서 일정시간 동안 건조시켜 수분을 제거한 후, 표준체로 일정한 크기(200/270 mesh)를 분류하여 사용하였다.

각 제올라이트는 X선 회절분석기(XRD, Rigaku max/Ⅲ A)로 확인하였으며, 화학조성은 X-선 형광광도계(Shimadzu XRF-2100)를 사용하여 분석하였고, 유기물함량은 Walkley-Black법, 표면적은 고전적인 BET법(Gregg and Sing, 1992)으로 N₂가스를 사용하여 측정하였고, 양이온치환용량(CEC)은

1M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 법(Page, 1985)으로 측정하였다. 각 제올라이트의 물리·화학적 특성은 Table 1, 화학조성은 Table 2에 나타내었다.

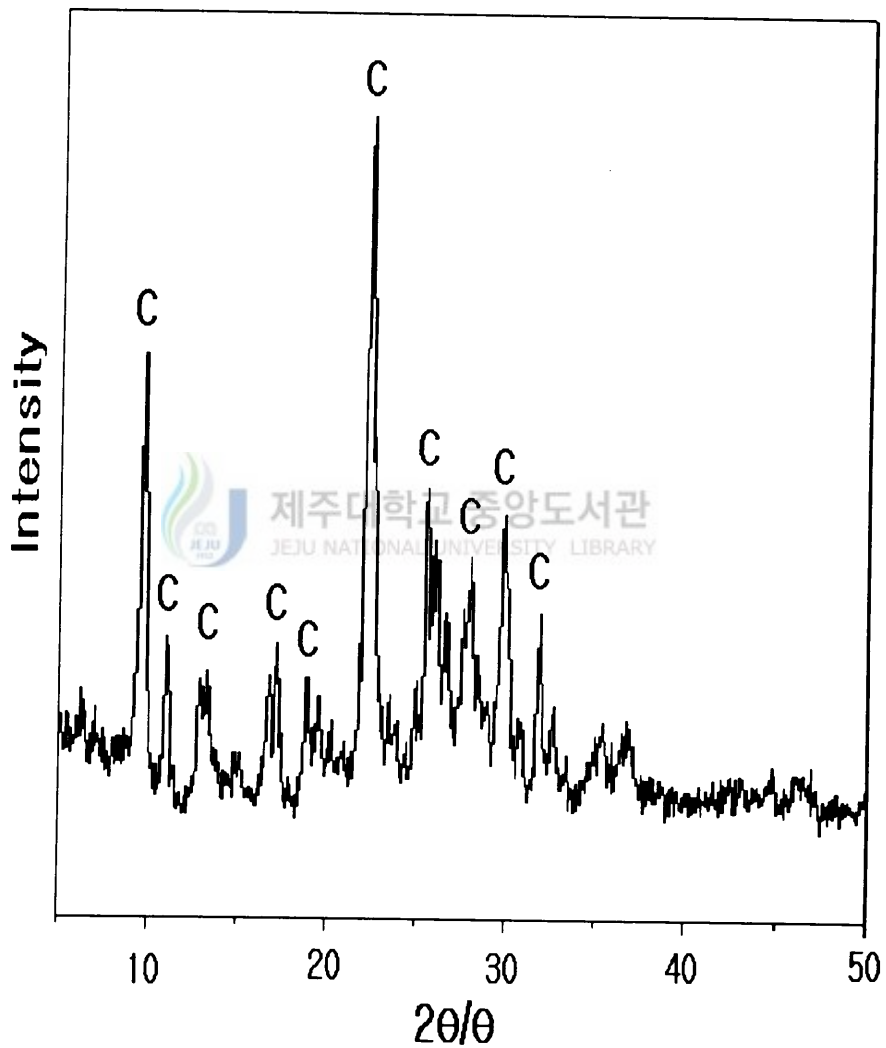


Fig. 2. XRD pattern of natural zeolite used in this study.
(C : Clinoptilolite)

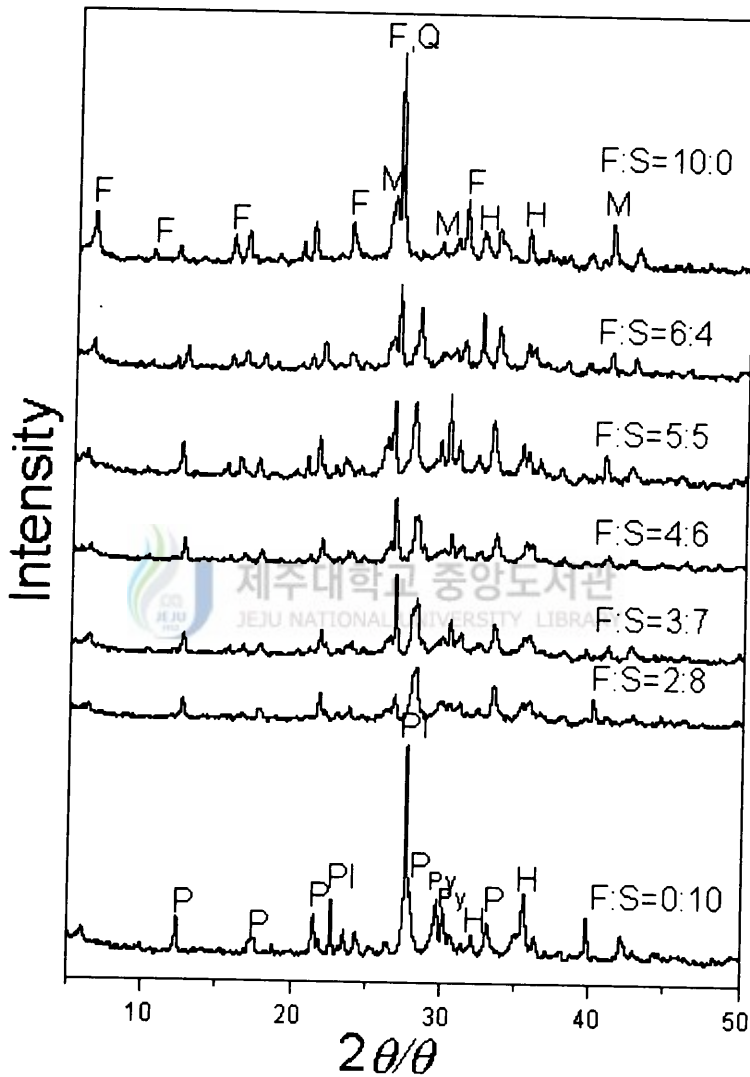


Fig. 3. XRD patterns of the zeolites synthesized with the ratio of Cheju scoria and coal fly ash by weight (S: Scoria; P: Na-P1; F(ratio): Fly ash; F(peak): FAU; M: Mullite; Q: Quartz; PI: Plagioclase; Py:Pyroxene; H: Hematite).

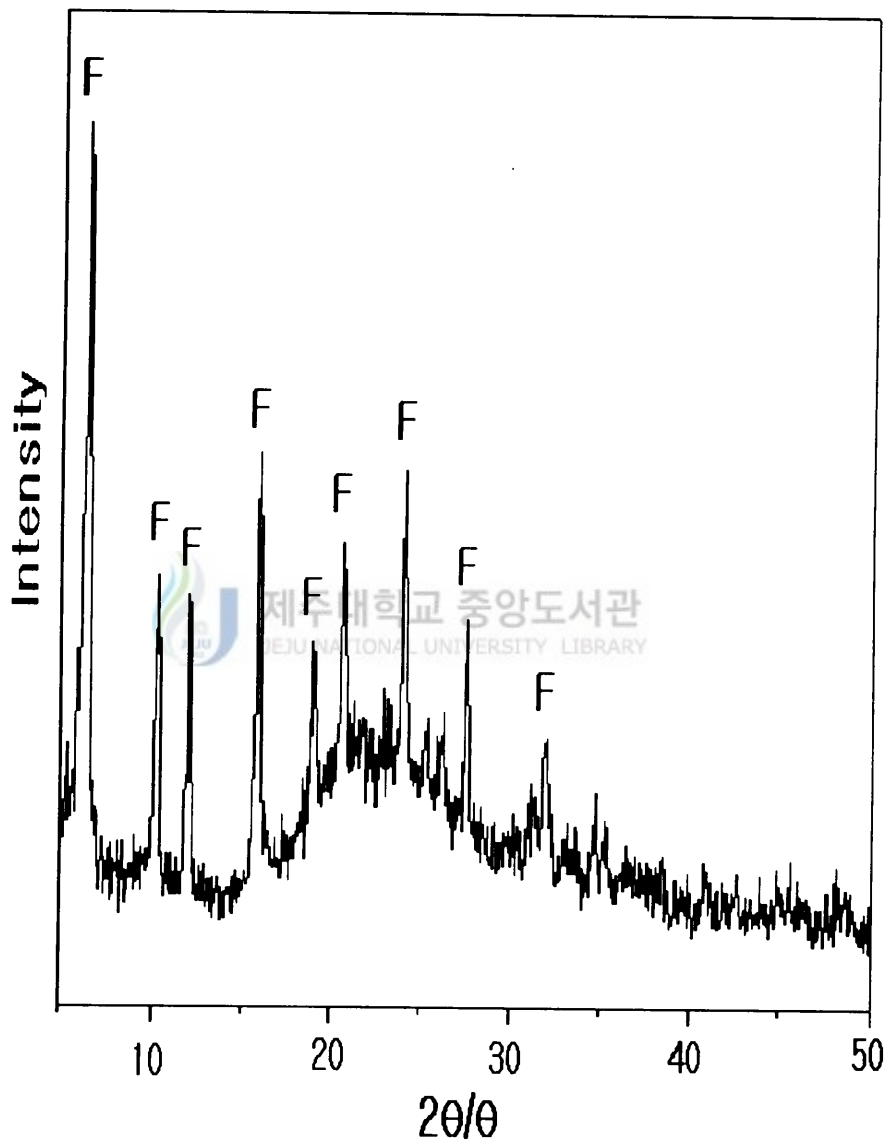


Fig. 4. XRD pattern of FCCw(waste fluid caltalytic cracking catalyst) used in this study (F: Faujasite).

Table 1. Physical and chemical properties of zeolites used in this study

Zeolite	Properties				
	Channel	Pore diameter (Å)	Specific surface area (m ² /g)	CEC (meq/100g)	Organic matter (%)
CLIN ^a	8-ring	2.6×3.7	75	182.2	0.12
		3.3×4.6			
	10-ring	3.0×7.6			
Na-P1 _S ^b	8-ring	3.7~4.8	NA ^g	162.5	0.27
SOD _S ^b	6-ring	< 3	NA ^g	157.5	0.25
ANA _S ^b	8-ring	< 3	NA ^g	151.6	0.26
JBW _S ^b	8-ring	3.7~4.8	NA ^g	147.1	0.25
CAN _S ^b	8-ring	5.9	NA ^g	112.3	0.27
FAU _F ^c		7~8 ⁱ (entrance)	64	136.1	0.19
(FAU+Na-P1) _{SF} ^d	12-ring ^j	13 ^f (inside channel)	54	180.8	0.34
FCCw ^e			150	45.1	0.20

^anatural clinoptilolite, ^bZeolite synthesized from Cheju scoria, ^cFAU synthesized from coal fly ash, ^dmixture of FAU and Na-P1 synthesized from the ratio of Cheju scoria 6 to fly ash 4 by weight, ^ewaste fluid catalytic cracking catalyst, ^fcharacteristics for FAU, ^gnot analyzed.

Table 2. Chemical composition(wt %) of the zeolites used in this study

Zeolite	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	Others ^f
CLIN ^a	68.6	13.3	2.7	2.7	2.1	10.6
Na-PI _S ^b	43.6	16.3	10.2	6.7	13.4	9.8
SOD _S ^b	42.1	16.8	17.7	6.2	10.4	6.8
ANA _S ^b	46.8	12.2	8.4	9.3	11.9	11.4
JBW _S ^b	44.2	16.4	15.0	6.6	10.0	7.8
CAN _S ^b	41.9	16.6	16.3	7.4	10.2	7.6
FAU _F ^c	38.1	30.1	5.6	4.8	4.9	16.2
(FAU+Na-PI) _{SF} ^d	46.2	14.1	5.8	8.3	13.1	12.4
FCCw ^e	73.4	25.0	-	-	-	1.6

^anatural clinoptilolite, ^bFAU synthesized from Cheju scoria,

^cFAU synthesized from coal fly ash, ^dmixture of FAU and Na-PI synthesized from the ratio of Cheju scoria 6 to fly ash 4 by weight,

^ewaste fluid catalytic cracking catalyst,

^fsum of MgO, K₂O, TiO₂, MnO and P₂O₅

2. 공시농약 및 시험용액의 조제

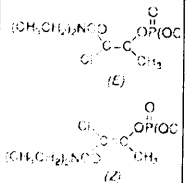
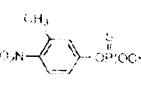

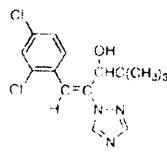
본 시험에 사용된 농약은 현재 골프장에서 사용되고 있는 농약 중 살충제 2 종과 살균제 2 종 등 4 종을 공시농약으로 선정하였으며, 이들의 특성은 Table 3과 같다.

농약은 독일 Dr. Ehrenstofer GmbH에서 생산된 phosphamidon(2-chloro-3-(diethylamino)-1-methyl-3-oxo-1-propenyldimethyl phosphate)은 순도 93 %, fenitrothion (O,O-dimethyl O-(3-methyl-4-nitrophenyl) phosphorothioate)은 순도 98.9 %, triadimefon(1-(4-chlorophenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanone)은 순도 99 %, diniconazole((E)-(±)-β-[(2,4-dichlorophenyl)methylene]-α-(1,1-dimethylethyl)-1H-1,2,4-triazole-1-ethanol)은 순도 99.8 % 등 4 종의 농약을 구입하여 사용하였다.

이들 각 농약 일정량을 취하여 잔류농약 분석용 methanol에 녹여 1000 ug/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 5 개 농도가 되도록 1000 mL 용량플라스크에 stock solution의 일정량을 취하여 넣고, 용액의 전해질 농도를 일정하게 유지시키기 위하여 1 M CaCl₂ 10 mL를 가하여 0.01 M이 되게 하였다.

Table 3. Characteristics of pesticides used in this study(Tomlin, 1994)

Pesticide Characteristics	Phosphamidon	Fenitrothion	Triadimefon	Diniconazole
Chemical Structure				
IUPAC name	2-chloro-3-(diethylamino)-1-methyl-3-oxo-1-propenyl dimethyl phosphate	O, O-dimethyl O-(3-methyl-4-nitrophenyl) phosphorothioate	1-(4-chlorophenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanone	(E)-(±)-β-[(2,4-dichlorophenyl)methylene]-α-(1,1-dimethylethyl)-1H-1,2,4-triazole-1-ethanol
Molecular weight	299.7	277.2	293.8	326.2
Molecular	C ₁₀ H ₁₉ ClNO ₅ P	C ₉ H ₁₂ NO ₅ PS	C ₁₄ H ₁₆ ClN ₃ O ₂	C ₁₅ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O
Family	organophosphate insecticides	phenyl organothio-phosphate insecticides	conazole fungicides	conazole fungicides
Water Solubility (mg/ℓ)	1 × 10 ⁰	21(20°C)	64(20°C)	4(25°C)
Molecular size* (minor × major diameter, Å)	6.73 × 11.007	6.37 × 9.77	7.84 × 10.56	6.30 × 10.01
Stability	rapidly hydrolysed by alkalis: DT ₅₀ (calculated) (20 °C) 60d(pH 5), 54d(pH 7), 12(pH 9)	relatively stable to hydrolysis under normal conditions: DT ₅₀ (estimated) 108.8d(pH 4), 84.3d(pH 7), 75d(pH 9) (22 °C)	stable to hydrolysis: DT ₅₀ (22 °C) > 1y(pH 3, 6, and 9)	stable to heat, light and moisture

* Measured in stable conformation of these pesticides using semiempirical AM 1 Hamiltonian computer program.

3. 흡착시험

흡착시험은 batch equilibration technique에 의해서 수행되었다. 각 제올라이트 0.1 g과 위에서 조제한 시험용액 20 mL를 borosilicate glass vial에 넣고 screw cap으로 막은 후, 25 °C를 유지한 항온수조에서 6 시간 동안 수평진폭 220 rpm의 속도로 진탕시켰다. 진탕 후 원심분리기를 사용하여 4000 rpm으로 20 분간 원심분리하여, 상징액 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 1 분간 강하게 흔들어 농약성분을 추출하였다. 그 후 30 분간 방치한 다음 유기용매층 2 μ L를 Gas Chromatography에 주입하여 상징액 중의 농약성분을 정량하였다.

농약의 흡착에 미치는 온도의 영향을 파악하기 위하여 phosphamidon, fenitrothion과 triadimefon은 10 ug/mL, diniconazole은 3 ug/mL 20mL와 각 제올라이트 0.1 g을 borosilicate glass vial에 넣어 15 °C, 25 °C 및 45 °C의 항온수조에서 6시간 진탕시킨 후 원심분리하여 상징액 중의 농약성분을 정량하였다.

농약의 흡착에 미치는 pH의 영향을 파악하기 위하여 0.1 N NaOH와 0.1 N HCl을 가하여 진탕 후의 pH가 3 ~ 10의 범위가 되도록 단계적으로 조제한 phosphamidon, fenitrothion과 triadimefon은 10 ug/mL, diniconazole은 3 ug/mL 20mL와 각 제올라이트 0.1 g을 borosilicate glass vial에 넣어 25 °C의 항온수조에서 6시간 진탕시킨 후 원심분리하여 상징액 중의 농약성분을 정량하였다.

흡착량 계산은 상징액 중 잔류량 외에는 흡착된 것으로 간주하여 계산하였으며, 제올라이트를 가하지 않은 공시험에 대해서도 시료에 동일한 방법으로 시험하여 검량선으로 사용하였다.

용액중의 농약은 Gas Chromatography (Hewlet Packard, HP5890 Series II, USA)에 의하여 HP-1 capillary column (Crosslinked Methyl Silicone Gum, 10 m \times 0.53 mm ID \times 0.88 μ m Film Thickness)으로 분리하여

phosphamidon과 fenitrothion은 열전도도형검출기(FPD), triadimefon과 diniconazole은 전자포획형검출기(ECD)로 검출하였다. 기기분석시 온도는 등온으로 하였으며, 주입구 온도는 250 °C, 검출기 온도는 250 °C를 유지하였고, oven 온도는 농약에 따라 다르게 적용하여 phosphamidon은 165 °C, fenitrothion은 170 °C, triadimefon은 200 °C, diniconazole은 220 °C에서 정량하였다.

4. 탈착시험

탈착시험은 각 농약 5 단계의 흡착시험이 완료된 후, 원심분리 후 상징액을 완전히 제거하고 0.01 M CaCl₂ 20 mL를 넣어 25°C에서 6 시간 동안 진탕한 후 이하 흡착시험과 같은 방법으로 상징액의 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.

IV. 결과 및 고찰

1. 흡착평형 도달시간

흡착시험에서 진탕시간은 흡착량에 많은 영향을 끼치기 때문에 흡착제에 따른 물질의 흡착에 있어서 진탕시간을 결정하는 것은 중요하다.

적정 흡착평형시간을 결정하기 위하여 $CLIN$, $FAUF$, $(FAU+NaP1)_{SF}$, $FCCW$ 각 제올라이트 0.1 g을 phosphamidon, fenitrothion, triadimefon 10 ug/mL와 diniconazole 3 ug/mL를 borosilicate glass vial에 넣고, 흡착시험에서 행한 시험방법과 같은 방법으로 5 분, 10 분, 30 분, 1 시간, 3 시간, 6 시간, 9 시간, 12 시간, 18 시간, 24 시간, 36시간으로 변화시키면서 항온수조에서 진탕시킨 후 상징액 중의 각 농약의 농도를 측정된 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

흡착시험에 있어서 대부분의 연구자들이 선택했던 평형시간은 24 시간을 적용하였으며(Leenheer와 Ahlrichs, 1971; Bowman과 Sans, 1977; Cancela 등, 1990; Sanchez-Martin과 Sanchez-Camazano, 1991; Hu 등, 1998), 연구자에 따라 2 ~ 72 시간까지 다르게 적용하여 시험하였다(Chang과 Stritzke, 1977; Aly 등, 1980; Rick 등, 1987; Bosetto 등, 1993; Cheong 등, 1996; Cheah 등, 1997; Niwas 등, 2000). Fig. 5에서 나타낸 바와 같이 각 제올라이트에 적용한 모든 농약에 대해서 6 시간은 흡착평형에 도달하기에 충분한 시간임을 알 수 있었다. 농약의 종류에 관계없이 $CLIN$, $FAUF$ 및 $(FAU+Na-P1)_{SF}$ 는 1 시간 이내에 평형에 도달하였으며, 그 후 36 시간 동안 흡착평형농도에는 변화가 없었다. 비교적 순수한 제올라이트인 $FCCW$ 는 10 분 이내에 90 %이상 흡착되었으며, 10 분 ~ 3 시간 사이에서 흡착이 조금씩 일어났으며, 그 후 33 시간 동안 흡착평형농도에는 변화가 없었다. 공시험액은 유리용기에 흡착 또는 휘발성에 의한 농약의 손실이 없었다. 따라서 6 시간 흡착평형 후 농약의 농도변화는 흡착된 것으로 계산하였다.

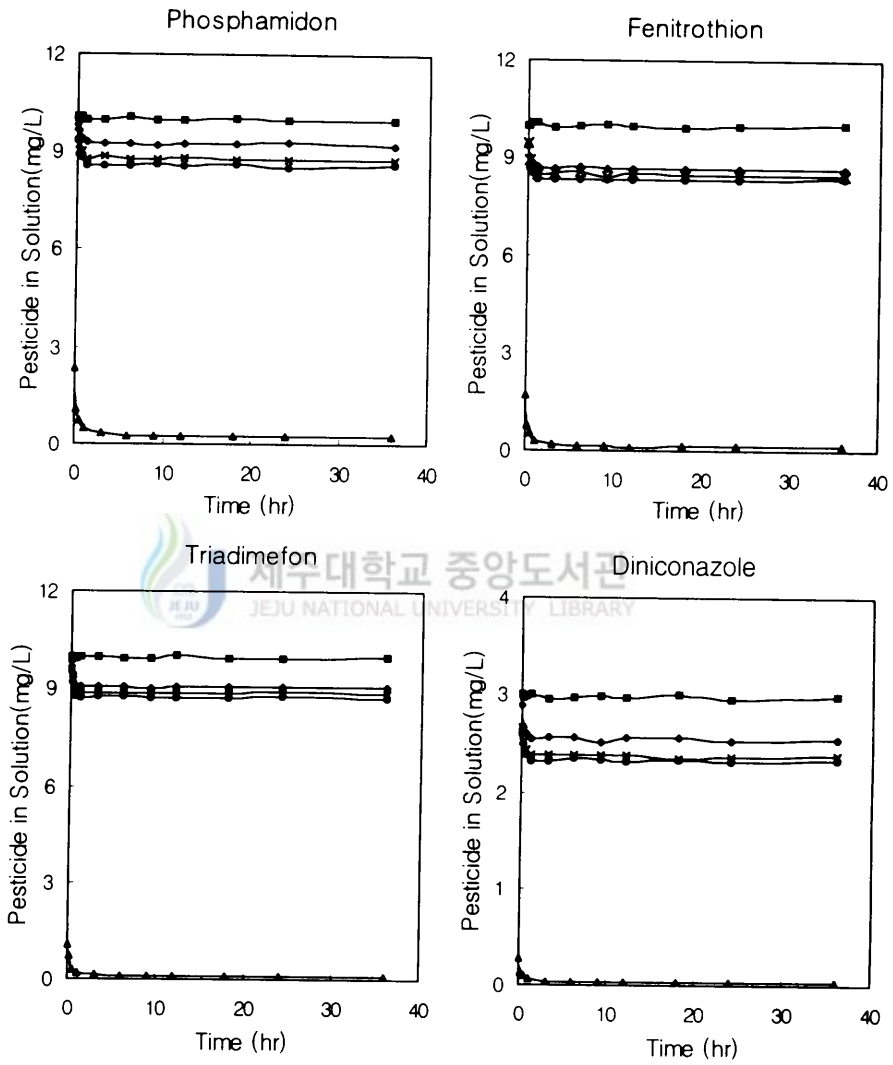


Fig. 5. The pesticide adsorption kinetics on several zeolites. (◆:CLL_N, ●:FAU_F, ×:(FAU + Na-PI)_{SF}, ▲:FCC_W, ■:Control)

2. 제올라이트의 농약 흡착 특성

1) 제주 스코리아로부터 합성된 제올라이트의 농약 흡착 특성

제주 스코리아로부터 합성된 Na-Pls, SODs, ANAs, JBWs 및 CANs 등 5 종의 제올라이트의 농약 흡착능을 검토하기 위해 이들 각 제올라이트 0.1 g에 10 ug/mL의 phosphamidon, fenitrothion, triadimefon 및 3.0 ug/mL의 diniconazole 20 mL를 가하여 III. 3의 흡착시험 방법에 따라 수행하여 농약의 흡착능을 검토하였다.

토양을 이용한 농약의 흡착 연구에서 농약 흡착능에 가장 중요한 토양중의 인자는 유기물이며(Singh 등, 1990), 유기물 함량(Grover, 1977), 양이온치환용량(CEC) (임과 봉, 1992), 유기물과 CEC (감 등, 1999), 유기물과 점토함량 (Davis, 1993; Sundaram 등, 1997)이 높을수록 농약의 흡착량은 증가하고, 토양중의 유기물 및 점토함량과 농약의 흡착량은 (+)의 상관관계 (Locke, 1992)가 있다고 보고되고 있다. 농약이 흡착에 미치는 인자로는 농약의 구조, 분자크기, 전자전하밀도, 이온성, 소수성, 극성 그리고 기하학적 및 위상학적 특성에 좌우된다고 알려져 있다 (Sabljić, 1984; Woodburn 등, 1990).

상기 5종의 합성 제올라이트에 의한 농약 흡착 실험 결과 전혀 흡착이 일어나지 않았다. 이들 제올라이트는 Table 1에서 보여지는 천연 및 수종의 FAU와 유사한 높은 CEC와 미량의 유기물을 갖고 있으나 이들 제올라이트와는 달리 농약의 흡착이 일어나지 않는 것으로 보아 제올라이트에 의한 농약의 흡착은 토양과는 달리 CEC와 상관성이 없고 또한 유기물 함량이 미량이기 때문에 토양과 다른 메카니즘에 의해 흡착이 일어나는 것으로 판단된다. 즉 제올라이트 유기물 함량이 미량이기 때문에 제올라이트 표면에서 농약의 흡착이 어려우므로, 잘 발달된 제올라이트의 channel내로 농약이 들어가야 하나 사용 농약의 분자량이 크므로 입자의 크기가 6 Å 이상으로 크고, 이들 제올라이트의 세공 크기는 4 Å에서 6 Å이하이므로 (Table 1참조), 제올라이트 세공 내로 들어갈 수 없기 때문인 것으로 보이

고, 천연 제올라이트 및 FAU는 이들 농약이 들어갈 수 있는 7 Å 이상의 충분한 크기의 세공을 갖고 있기 때문에 흡착되는 것으로 생각되어 진다. 즉 일반 토양에서 농약의 흡착에는 여러 가지 다양한 인자들이 관여할 수 있지만 세공크기가 균일하게 발달된 제올라이트 세공에서는 농약 성분이 제올라이트 세공에 들어갈 수 있느냐 또는 없느냐에 의한 분자체 효과가 농약 흡착의 주 원인인 것으로 보인다.

따라서 본 연구에서는 이들 제올라이트를 제외한 천연 제올라이트 및 수종의 FAU에 대해 농약의 흡·탈착 연구를 수행하였다.

2) 천연 및 합성 FAU 제올라이트의 농약 흡착 특성

천연 제올라이트 및 합성 FAU 제올라이트의 농약 흡착 특성을 살펴보기 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 III. 3 흡착시험에 따라 수행하여 흡착 평형 후 그 결과를 Linear(식1), Freundlich(식3) 및 Langmuir 흡착등온식(식5)에 적용하여 Fig. 6, 7, 8에 각각 도시하였고, 이 들로부터 구한 직선회귀방정식 및 결정계수(R^2)는 Table 4와 같으며, Table 4로부터 구한 각 흡착등온식의 파라미터는 Table 5와 같다. Fig. 6, 7, 8 및 Table 4의 R^2 에서 보여지는 바와 같이 제올라이트 및 농약의 종류에 따라 다소의 차이는 있지만 제올라이트의 농약 흡착은 상기 3가지 흡착 등온식에 비교적 잘 적용됨을 알 수 있었다. 특히 FCC_w 의 경우 거의 대부분 농약에서 $R^2 > 0.99$ 이상을 보임을 알 수 있는데, 이는 FCC_w 가 순수한 제올라이트이므로 농약흡착부위가 많고 사용된 농약의 농도가 낮기 때문인 것으로 사료된다.

이러한 결과는 토양 중의 농약 흡착이 Linear 및 Freundlich식에는 잘 적용되나 토양표면이 균일하지 않고, 불균일한 흡착을 일으키고 농약이 다분자층으로 흡착되어 Langmuir식에는 잘 적용되지 않는 결과와 유사하다 (Sundaram 등, 1997; 오, 1999).

본 연구에서 Linear 흡착등온식에 대해 비교적 높은 결정계수가 얻어졌지만, 이 식은 매우 낮은 평형농도에서 흡착되어지는 농약의 양을 과소 또는 과대 평가한다. 이것은 (-) 또는 (+)절편의 존재에 의해 확실시 된다. (+)절편은 원래의 제올라이트 중에 농약의 존재를 의미하고, (-)절편은 제올라이트에 흡착된 농약이 제올라이트 용액 농도와 평형에 도달하지 않았다는 것을 의미한다. 따라서 본래의 제올라이트에 농약이 존재하지 않는데, 절편이 생겼다는 것은 오직 흡착시험 데이터의 곡선성으로부터 기인한다고 판단할 수 있다. 그러나 이 식의 기울기로부터 구한 분배계수 K_D 는 흡착제 상호간의 농약 흡착능을 비교하는데 자주 사용되고 있다(Singh 등, 1990; Sundaram 등, 1997; 오, 1999).

K_D 는 농약의 특성과 흡착제의 성질에 따라 다르게 나타나며, 일반적으로 K_D 가 클수록 흡착량이 크다는 것을 의미한다. Freundlich식에서 K_F 값은 흡착평형농도 $C_e=1 \text{ ug/mL}$ 일 때의 흡착상수로 단위농도에서 농약과 흡착제 사이의 상대적인 친화성을 나타내는 지표로, K_F 값이 클수록 K_D 와 마찬가지로 흡착량이 크며(Cleveland, 1996), 흡착된 농약의 탈착이 어렵다는 것을 의미한다(Baarschers 등, 1983).

제올라이트 $CLIN$, FAU_F , $(FAU+Na-P1)_{SF}$ 및 FCC_W 에 대한 농약의 K_D 및 K_F 를 살펴보면, 농약의 종류에 관계없이 $FCC_W > FAU_F > (FAU+Na-P1)_{SF} > CLIN$ 의 순으로 감소함을 알 수 있었다. 각 제올라이트 사이의 농약의 상대적인 흡착능을 가장 낮은 흡착능을 보이는 $CLIN$ 에 대해 비교하기 위하여 $R_{D1} = K_{D(FCC_W)}/K_{D(CLIN)}$, $R_{D2} = K_{D(FAU_F)}/K_{D(CLIN)}$, $R_{D3} = K_{D((FAU+Na-P1)_{SF})}/K_{D(CLIN)}$ 또는 $R_{F1} = K_{F(FCC_W)}/K_{F(CLIN)}$, $R_{F2} = K_{F(FAU_F)}/K_{F(CLIN)}$, $R_{F3} = K_{F((FAU+Na-P1)_{SF})}/K_{F(CLIN)}$ 를 구하였다.

R_{D1} , R_{D2} , R_{D3} , R_{F1} , R_{F2} , R_{F3} 는 phosphamidon의 경우 각각 428.2, 1.4, 1.3, 445.9, 2.1, 1.8, fenitrothion의 경우 각각 673.0, 1.2, 1.1, 345.3, 1.9, 1.5, triadimefon의 경우 각각 698.6, 1.5, 1.5, 344.6, 2.4, 1.2, diniconazole의 경우 각각 575, 1.5, 1.1, 403.9, 1.8, 1.6으로 FCC_W 는 $CLIN$ 에 비해 K_D 는 약 400배 이상, K_F 는 약 350배 이상 강력한 흡착제임을 알 수 있었다. FAU_F 는 $CLIN$ 에 비해 K_D 는 1.2 ~ 1.5배, K_F 는 1.9 ~ 2.4배, $(FAU+Na-P1)_{SF}$ 는 $CLIN$ 에 비해 K_D 는 1.1 ~ 1.5배, K_F 는 1.2 ~ 1.8배 높은 흡착제임을 알 수

있었다.

FCC_w가 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_w에 비해 낮은 흡착능을 보이는 것은, 순수한 FAU가 아니고 석탄재 또는 제주 스킨리아의 일부가 FAU 제올라이트로 전환되었기 때문이다. CLIN가 비극성을 나타내는 SiO₂의 함량이 높음에도 불구하고(Table 1) 낮은 흡착능을 보이는 것은 천연적으로 만들어져 세공의 중간 부분이 막히거나 트윈(Twin) 결정구조를 한 경우가 많기 때문인 것으로 사료된다.

제올라이트의 농약흡착능은 CLIN를 제외하고 대략 BET 표면적과 일치하는 경향을 보인다. 그러나 BET 표면적은 질소분자가 들어갈 수 있는 표면을 측정된 것이고 실제 농약의 크기는 6 Å 이상이기 때문에 완전히 정량적으로 일치하는 것은 아니다. 여기에는 제올라이트 결정크기, 세공구조, 큰 세공의 분포 등이 영향을 줄 수 있다.

Freundlich식의 $1/n_F$ 는 흡착된 양과 평형농도 사이의 직선성의 정도를 나타내는 흡착강도의 지표이고(Bansal, 1983), 이 값을 이용하여 제올라이트의 농약 흡착형태를 분류하여 보면(Giles 등, 1960), FCC_w에 대한 모든 농약의 $1/n_F$ 값은 1에 가까운 값을 가지는 C형 흡착형태를 나타내고 있으며, 이는 흡착제 속으로 일정한 비율로 분배 또는 침투해 들어가는 농약에 대해 나타나는 흡착형태로서 S형보다는 높게 흡착하는 것을 의미한다.

그 외 CLIN, FAU_F 및 (FAU+Na-P1)_{SF}에 대한 거의 모든 농약은 $1/n$ 값이 0.9보다 낮아 L형 흡착을 보였다. 이는 가장 일반적인 흡착형태로 초기 단계에는 흡착제가 농약에 대한 친화성을 가지고 있는 것을 나타내며, 흡착이 진행될수록 흡착면적이 감소하여 흡착이 점점 어렵게 되는 것을 의미한다(Giles 등, 1960). 따라서 낮은 농도에서는 흡착량이 많으나, 농도가 증가함에 따라 상대적으로 흡착량은 감소하는 형태를 보인다.

농약 종류별 K_D 또는 K_F 는 Table 5에서 보여지는 바와 같이 제올라이트의 종류에 관계없이 diniconazole > fenitrothion > triadimefon > phosphamidon의 순으로 감소하였다. 각 농약 사이의 상대적인 K_D 또는 K_F 를 비교하기 위해 가장 낮은 K_D 또는 K_F 값을 나타내는 phosphamidon을 기준으로

$K_D(\text{diniconazole})/K_D(\text{phosphamidon})$, $K_D(\text{fenitrothion})/K_D(\text{phosphamidon})$, $K_D(\text{triadimefon})/K_D(\text{phosphamidon})$,
 $K_F(\text{diniconazole})/K_F(\text{phosphamidon})$, $K_F(\text{fenitrothion})/K_F(\text{phosphamidon})$, $K_F(\text{triadimefon})/K_F(\text{phosphamidon})$
 의 비를 살펴보았다. 그 결과 $CLIN$ 의 경우 각각 1.96, 1.27, 1.01, 2.64, 2.55, 1.95, FAU_F 의 경우 2.13, 1.11, 1.09, 2.27, 2.26, 1.57, $(FAU+Na-P1)_{SF}$ 의 경우 1.68, 1.16, 1.14, 2.37, 2.05, 1.29, FCC_w 의 경우 2.63, 2.00, 1.65, 2.39, 1.97, 1.51으로, K_D 및 K_F 는 phosphamidon에 비해 diniconazole은 각각 1.68 ~ 2.63배, 2.27 ~ 2.64배, fenitrothion은 각각 1.11 ~ 2.00배, 1.97 ~ 2.55배, triadimefon은 각각 1.01 ~ 1.65배, 1.29 ~ 1.95배 높은 값을 가짐을 알 수 있었다. 이러한 결과는 옥탄올-물 분배계수(K_{ow})(diniconazole, fenitrothion, triadimefon, phosphamidon의 경우 각각 199953, 2691, 1288, 6.17(Tomlin, 1994))가 클수록, 즉 물에 대한 농약의 용해도가 낮을수록 (Table 3 및 Fig. 9) 농약의 흡착량이 증가함을 알 수 있었다. 이러한 결과는 Chiou 등(1977), 김(1997), Kim과 Feagley(1998), 감 등(1999a)의 농약 흡착력은 물에 대한 용해도가 적은 농약일수록 농약의 흡착량이 강하다는 보고와 일치하였다.



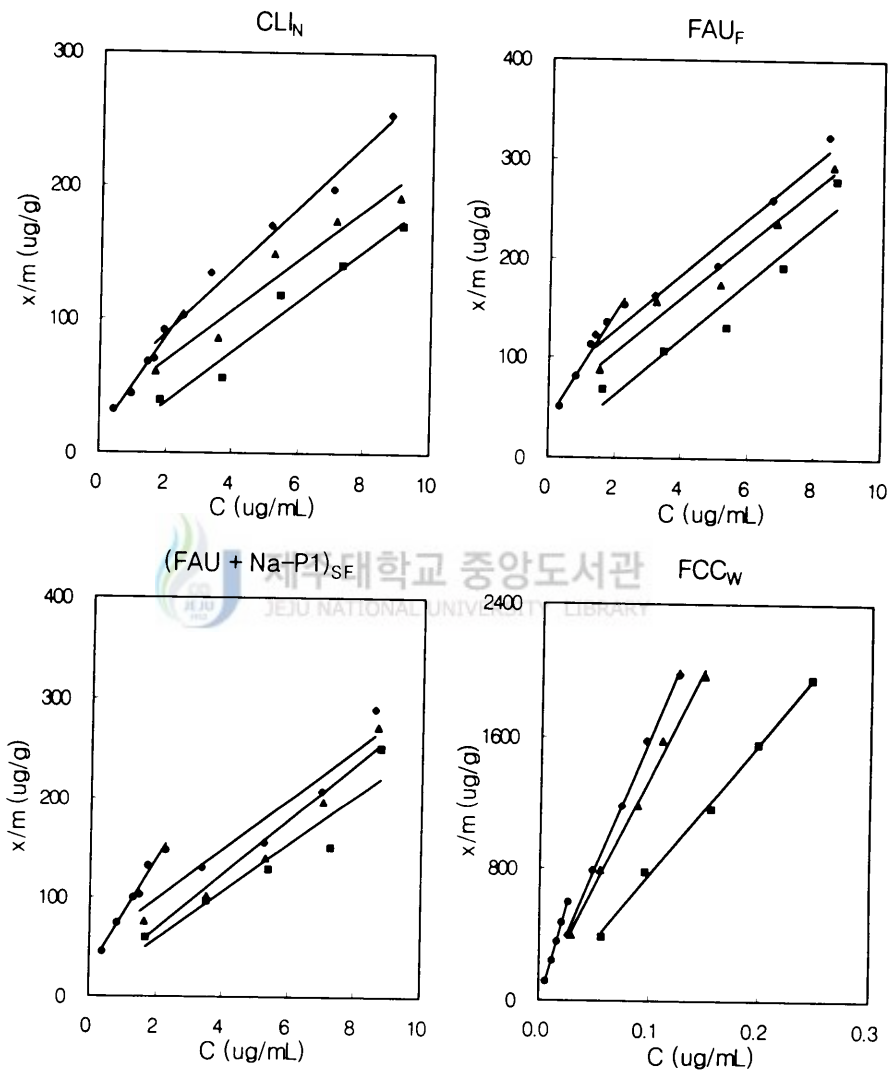


Fig. 6. Linear adsorption isotherms of phosphamidon(\square), fenitrothion(\blacklozenge), triadimefon(\blacktriangle) and diniconazole(\bullet) for the several zeolites.

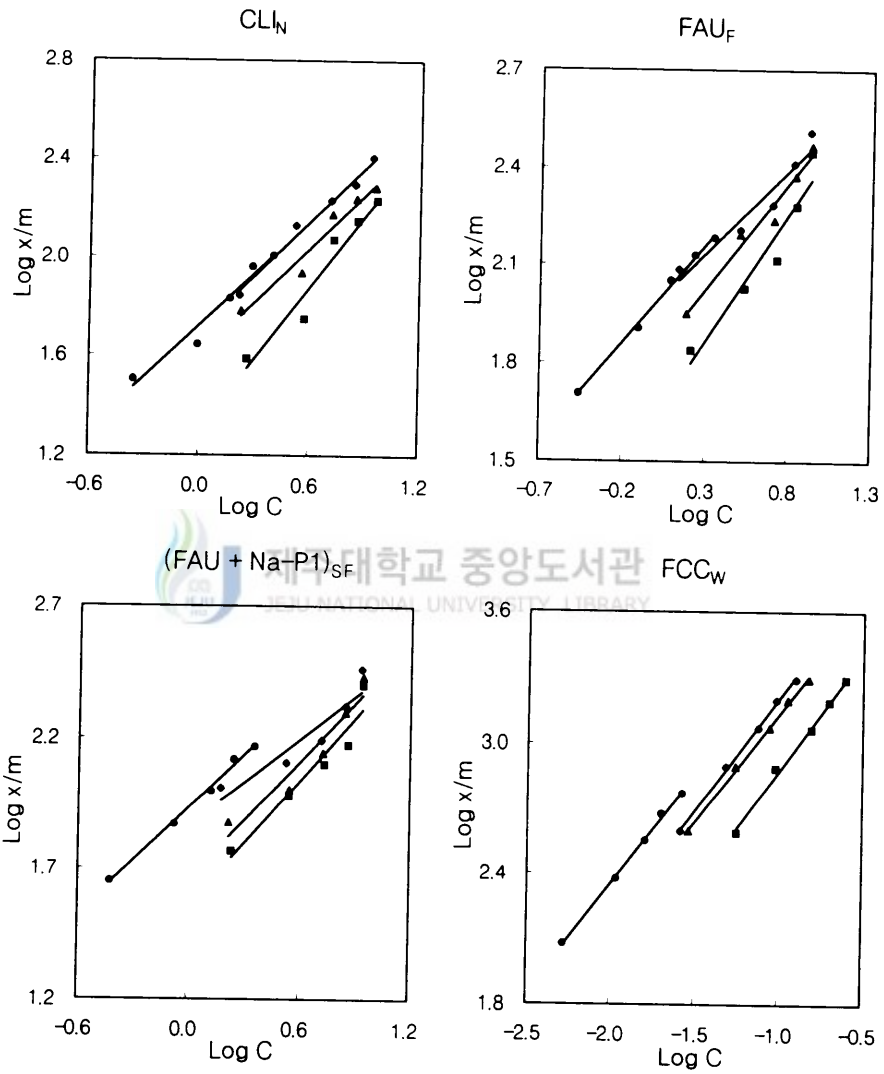


Fig. 7. Freundlich adsorption isotherms of phosphamidon(■), fenitrothion (◆), triadimefon(▲) and diniconazole(●) for the several zeolites.

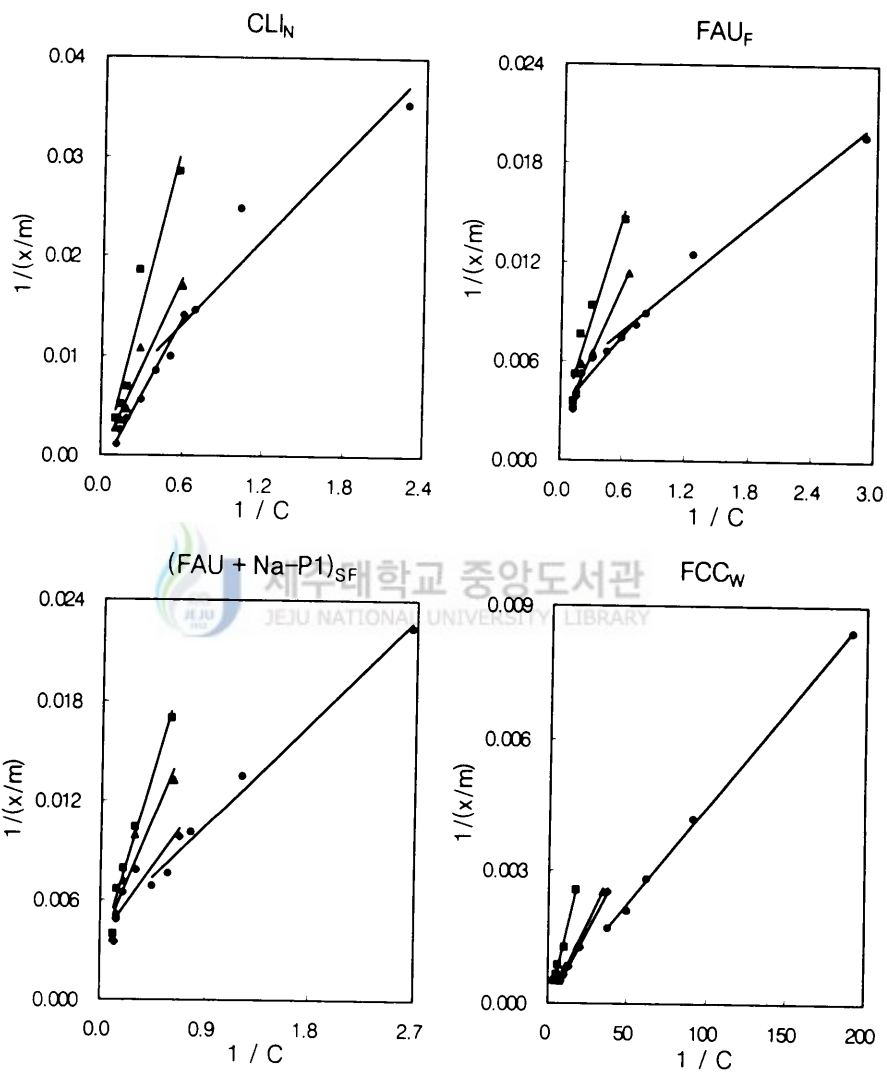


Fig. 8. Langmuir adsorption isotherms of phosphamidon(\blacksquare), fenitrothion (\blacklozenge), triadimefon(\blacktriangle) and diniconazole(\bullet) for the several zeolites.

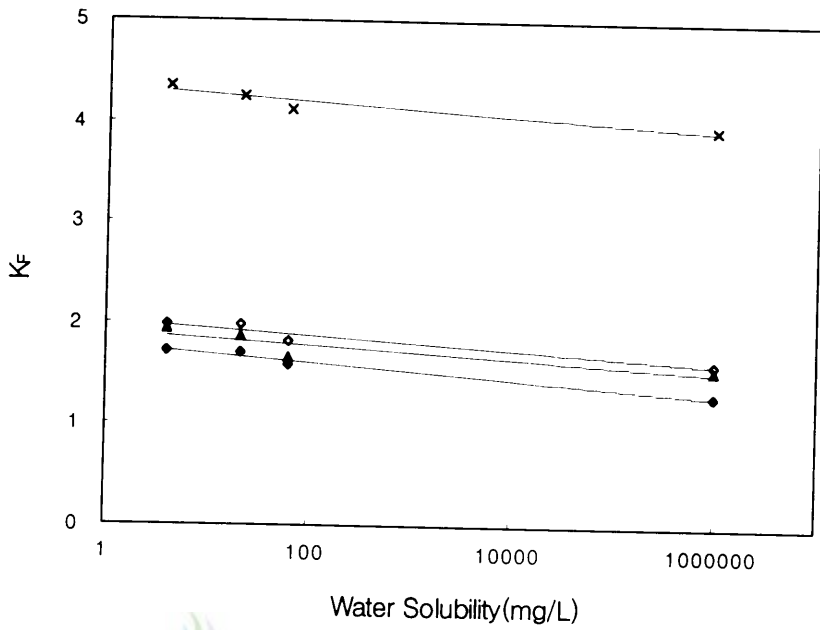


Fig. 9. Relationship between adsorption coefficient(K_F) and water solubility of pesticides for CLIN(\blacklozenge), FAU_F(\diamond), (FAU + Na-P1)_{SF}(\blacktriangle) and FCC_W(\times).

Table 4. Linear regression equations and determination coefficients for the isotherms of Linear, Freundlich and Langmuir generated from the adsorption data of the pesticides in several zeolites

Zeolites	Pesticides	Linear	Freundlich	Langmuir
CLiN	phosphamidon	$y = 18.887x + 0.9192$ $r^2 = 0.9616$	$y = 0.9672x + 1.3014$ $r^2 = 0.9458$	$y = 0.0459x + 0.0015$ $r^2 = 0.9294$
	fenitrothion	$y = 24.008x + 40.898$ $r^2 = 0.9750$	$y = 0.7311x + 1.7075$ $r^2 = 0.9836$	$y = 0.0203x + 0.0018$ $r^2 = 0.9937$
	triadimefon	$y = 19.093x + 30.154$ $r^2 = 0.9481$	$y = 0.7414x + 1.5908$ $r^2 = 0.9607$	$y = 0.0244x + 0.0028$ $r^2 = 0.9479$
	diniconazole	$y = 36.957x + 13.566$ $r^2 = 0.9727$	$y = 0.7106x + 1.7219$ $r^2 = 0.9564$	$y = 0.0115x + 0.0067$ $r^2 = 0.9201$
FAUF	phosphamidon	$y = 25.643x + 5.7743$ $r^2 = 0.9245$	$y = 0.7898x + 1.6256$ $r^2 = 0.9258$	$y = 0.0206x + 0.0026$ $r^2 = 0.9382$
	fenitrothion	$y = 28.451x + 71.097$ $r^2 = 0.9679$	$y = 0.5184x + 1.9791$ $r^2 = 0.925$	$y = 0.0077x + 0.003$ $r^2 = 0.08809$
	triadimefon	$y = 27.823x + 48.763$ $r^2 = 0.9702$	$y = 0.6654x + 1.821$ $r^2 = 0.9681$	$y = 0.0142x + 0.0022$ $r^2 = 0.9759$
	diniconazole	$y = 54.524x + 37.096$ $r^2 = 0.9787$	$y = 0.6028x + 1.9809$ $r^2 = 0.9962$	$y = 0.0053x + 0.0046$ $r^2 = 0.9852$

To be continued

Zeolites	Pesticides	Linear	Freundlich	Langmuir
(FAU + Na-P1) _{SF}	phosphamidon	$y = 24.394x + 7.191$ $r^2 = 0.8883$	$y = 0.7975x + 1.5591$ $r^2 = 0.9308$	$y = 0.0252x + 0.0026$ $r^2 = 0.9646$
	fenitrothion	$y = 28.38x + 47.319$ $r^2 = 0.919$	$y = 0.5475x + 1.8696$ $r^2 = 0.8712$	$y = 0.0099x + 0.0036$ $r^2 = 0.8253$
	triadimefon	$y = 27.707x + 12.754$ $r^2 = 0.9496$	$y = 0.7414x + 1.6683$ $r^2 = 0.9203$	$y = 0.0178x + 0.003$ $r^2 = 0.8925$
	diniconazole	$y = 40.957x + 13.566$ $r^2 = 0.9727$	$y = 0.6779x + 1.933$ $r^2 = 0.9945$	$y = 0.0069x + 0.0042$ $r^2 = 0.9879$
FCC _w	phosphamidon	$y = 8089.2x - 49.348$ $r^2 = 0.9970$	$y = 1.0772x + 3.9502$ $r^2 = 0.9941$	$y = 0.0002x - 0.0001$ $r^2 = 0.9907$
	fenitrothion	$y = 16158x - 10.275$ $r^2 = 0.9979$	$y = 1.0373x + 4.2457$ $r^2 = 0.998$	$y = 7E-05x - 7E-05$ $r^2 = 0.9978$
	triadimefon	$y = 13336x + 32.179$ $r^2 = 0.9979$	$y = 0.9909x + 4.1284$ $r^2 = 0.9972$	$y = 7E-05x - 1E-05$ $r^2 = 0.9982$
	diniconazole	$y = 21252x + 58.192$ $r^2 = 0.9584$	$y = 0.9006x + 4.3281$ $r^2 = 0.9803$	$y = 3E-05x + 0.0003$ $r^2 = 0.9928$

Table 5. The parameters of the isotherms of Linear, Freundlich and Langmuir for the adsorption of pesticides in several zeolites

Zeolites	Pesticides	Linear	Freundlich		Langmuir	
		K_D	K_F	$1/n_F$	$Q(\text{ug/g})$	b
CLI _N	phosphamidon	18.89	20.0	0.97	667	0.033
	fenitrothion	24.01	51.0	0.73	556	0.089
	triadimefon	19.09	39.0	0.74	357	0.115
	diniconazole	36.96	52.7	0.71	149	0.584
FAU _F	phosphamidon	25.64	42.2	0.79	385	0.126
	fenitrothion	28.45	95.3	0.52	333	0.390
	triadimefon	27.82	66.2	0.67	455	0.155
	diniconazole	54.52	95.7	0.60	217	0.869
(FAU + Na-Pl) _{SF}	phosphamidon	24.39	36.2	0.80	385	0.103
	fenitrothion	28.38	74.1	0.55	278	0.363
	triadimefon	27.71	46.6	0.74	333	0.169
	diniconazole	40.96	85.7	0.68	238	0.609
FCC _w	phosphamidon	8089	8917	1.08	-10000	-0.50
	fenitrothion	16158	17608	1.04	-14286	-1.00
	triadimefon	13336	13440	0.99	-100000	-0.14
	diniconazole	21252	21286	0.90	3333	0.0003

3) 온도의 변화에 따른 제올라이트의 농약 흡착 특성

온도는 농약의 흡착에 영향을 미치는 주요인자(Deli와 Warren, 1971)로서 온도변화에 따른 흡착특성을 파악하기 위하여, 초기농도 phosphamidon, fenitrothion과 triadimefon 10ug/mL, diniconazole 3ug/mL를 15°C, 25°C 및 45°C의 항온수조에서 흡착시험과 같은 방법으로 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다.

농약의 흡착에 있어서 농약의 종류와 흡착제의 종류에 따라 온도의 영향이 달라지게 되는데, Fig. 10에서 나타낸 바와 같이 $CLIN$ 은 온도가 증가함에 따라 흡착량이 감소하는 반면, $FAUF$, $(FAU+Na-P1)_{SF}$ 와 $FCCw$ 는 온도가 증가함에 따라 흡착량이 증가하는 경향을 보여 서로 상이한 결과를 나타내었다.

Cancela 등(1990)은 온도의 변화에 따라 peat와 montmorillonite에 cyanazine을 흡착시킨 결과 온도가 상승함에 따라 흡착이 감소하는 경향을 보였으며, Leenheer 등(1971)은 온도의 변화에 따라 토양유기물에 carbaryl과 parathion을 흡착시킨 결과 역시 온도가 상승함에 따라 흡착이 감소하는 경향을 보였으며 이는 흡착열이 높은 경우는 온도변화에 따라 큰 용해도의 변화때문이고, 흡착열이 낮은 경우는 화학적 흡착보다는 물리적인 흡착때문이라고 하였다.

Cancela 등(1990)은 온도가 상승함에 따라 흡착이 감소하는 원인은 (1) 물리적인 흡착에 있어서 흡착의 감소를 유발시키는 농약과 흡착제사이의 인력의 감소, (2) 온도의 변화로 일어나는 농약의 용해도의 변화 때문이라고 하였다.

천연 제올라이트에 대한 농약의 흡착량이 온도가 상승함에 따라 감소하는 이유는 천연 제올라이트에서 농약이 들어갈 수 있는 세공은 10-산소고리의 $3.0 \times 7.6 \text{ \AA}$ 의 타원형 직선 세공이고, 직선 세공은 중간부분이 막혀거나 트윈(Twin) 결정 구조를 한 경우가 많기 때문에 농약 성분은 세공 입구 가까이에 흡착될 것이고 온도의 상승에 의해 농약과 $CLIN$ 사이의 인력의 감소 또는 농약의 물에 대한 용해도가 증가하여 탈착되기 때문인 것으로 사료된다.

Bosetto 등(1993)은 다른 종류의 양이온으로 포화시킨 montmorillonite에alachlor를 온도변화에 따라 흡착시킨 결과 포화된 양이온의 종류에 따라서 다른 흡착양상, 즉 온도의 증가에 따라 흡착량의 증가 또는 감소를 보였다. 그들은 이러한 흡착시 온도에 의한 영향을 엔탈피의 변화(ΔH)를 가지고 설명을 하였으며, 이 때 ΔH 에 주로 기여하는 것은 (1) 흡착표면에서의 용질의 흡착, (2) 교환가능한 양이온을 갖고 있는 흡착된 분자의 상호작용(발열과정), 그리고 (3) 흡착표면과 내부층으로부터 용매분자의 탈리(흡열과정)라고 하였다.

엔탈피의 변화(ΔH)는 다음과 같은 Van't Hoff식(식6)으로부터 측정될 수 있으며, 그 결과를 Table 6에 나타내었다.

$$\Delta H = R \frac{\ln C_{e1} - \ln C_{e2}}{1/T_1 - 1/T_2} \dots \dots \dots (6)$$

여기에서, R은 기체상수, C_{e1} 과 C_{e2} 는 온도 T_1 과 T_2 에서의 평형농도

흡착제와 농약 분자사이의 힘에서 측정된 상대적으로 낮은 ΔH 는 농약 흡착과정이 물리적인 흡착인 것으로 생각되어진다[물리적인 흡착에서 $\Delta H < 20\text{Kcal mol}^{-1}$, Adams(1973)].

$CLIN$ 은 엔탈피의 변화(ΔH)가 (-)를 나타냄으로써 발열반응의 형태를, 그 외 $FAUF$, $(FAU+Na-P1)_{SF}$, $FCCW$ 는 엔탈피의 변화(ΔH)가 (+)를 보임으로써 흡열반응의 형태를 나타내어 서로 다른 메카니즘에 의하여 농약흡착이 이루어지는 것으로 생각된다.

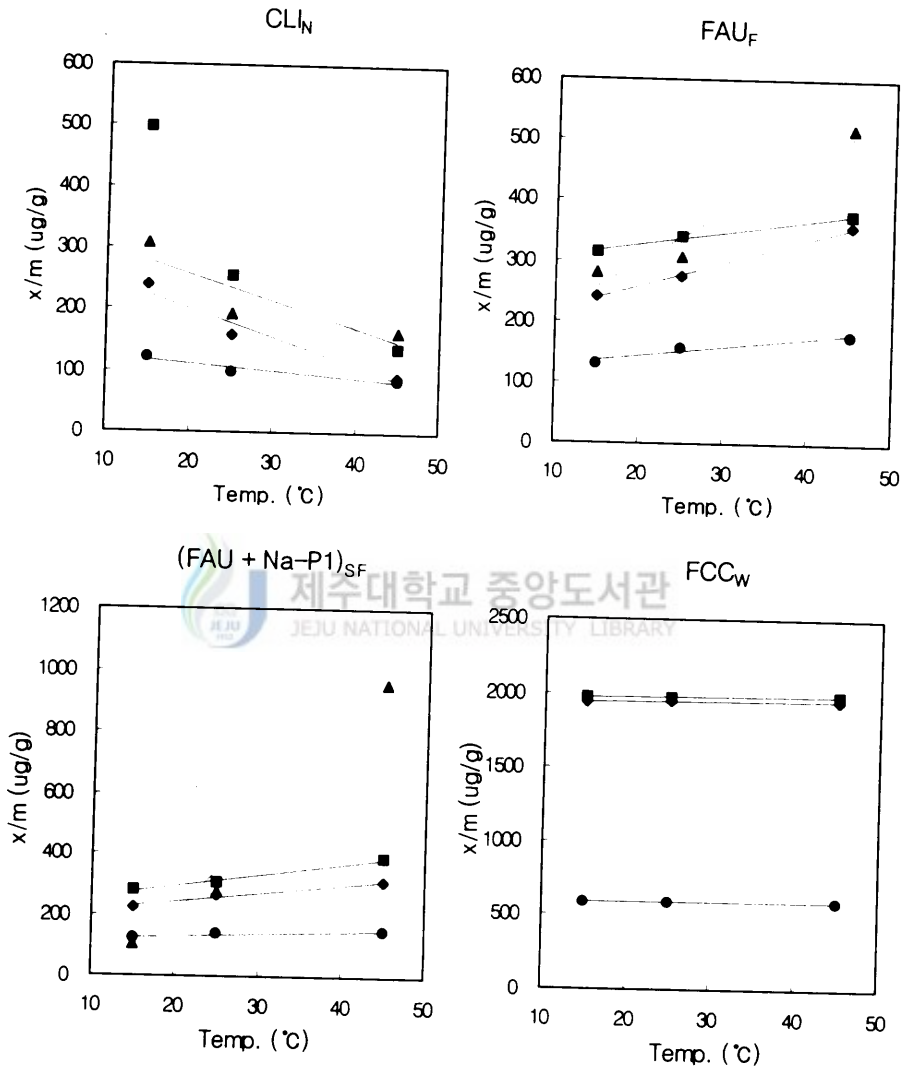


Fig. 10. Relationship between the amount of the pesticide adsorbed and temperature for phosphamidon(\blacklozenge), fenitrothion(\blacksquare), triadimefon (\blacktriangle) and diniconazole(\blacklozenge).

Table 6. Change in enthalpy (ΔH) for the adsorption of the pesticides on the zeolites with the temperature

Zeolites	ΔH (Kcal mol ⁻¹)			
	Phosphamidon	Fenitrothion	Triadimefon	Diniconazole
CLIN	-0.488	-1.307	-0.494	-0.465
FAUF	0.421	0.227	0.903	0.638
(FAU+Na-P1) _{SF}	0.309	0.399	3.608	0.362
FCCw	1.576	3.708	2.038	0.988

4) pH 변화에 따른 제올라이트의 농약 흡착 특성

제올라이트의 pH변화에 따른 농약의 흡착특성을 파악하기 위하여 각 제올라이트 0.1 g에 0.1 N NaOH과 0.1 N HCl을 가하여 pH 3 ~ 10으로 변화시키면서 III. 3의 흡착시험 방법에 따라 수행한 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 자연상태에서 제올라이트 CLIN, FAUF, (FAU+Na-P1)_{SF} 및 FCCw의 pH는 각각 6.31, 7.56, 7.84, 6.43이었다.

Fig. 11에서 보여지는 바와 같이 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, 소수결합 등과 같은 물리적인 흡착에 의하여 흡착되기 때문으로 생각된다. 이는 Altzman 등(1972)이 비이온성 농약인 parathion이 pH의 변화에 따라 흡착량의 변화가 없다는 보고와 Pusino 등(1994)이 Metolachlor 흡착에 있어 유기탄소에 대한 흡착계수는 pH에 영향을 받지 않았다는 연구결과와 유사하였다.

하지만 diniconazole인 경우는 Fig. 11에 나타난 바와 같이 모든 제올라이트에 대하여 pH가 증가함에 따라 흡착량이 감소하는 결과를 보였다. 이

이트에 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 된다(Celis 등, 1999b).

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.

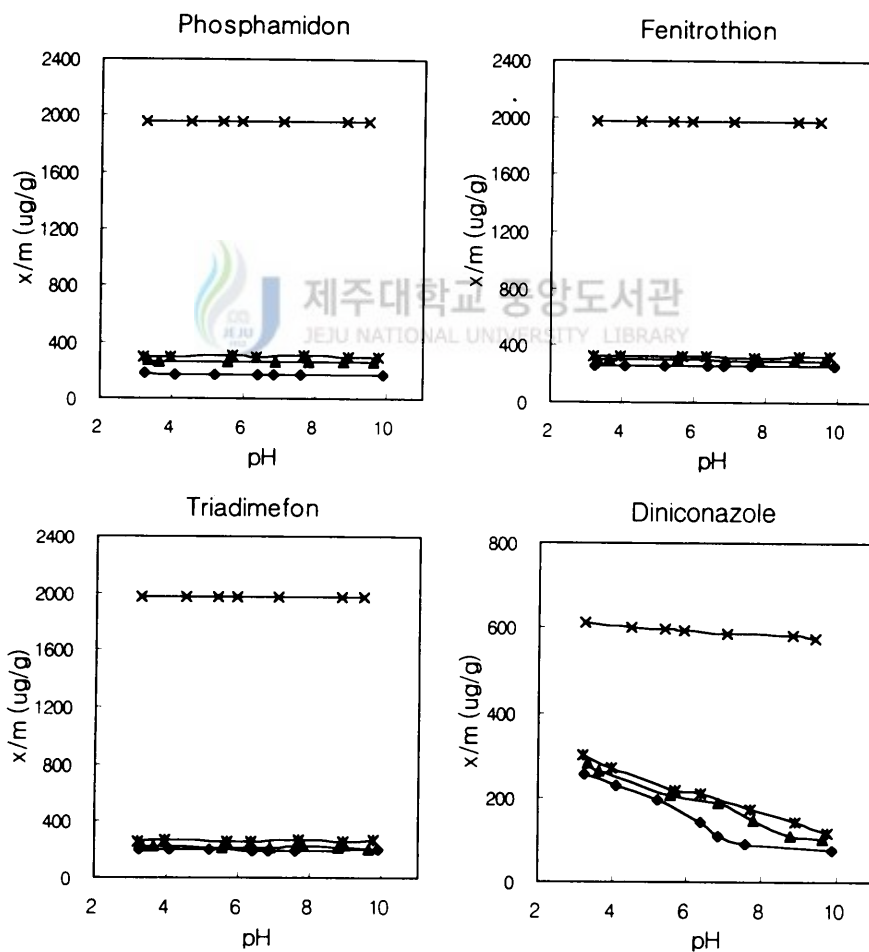


Fig. 11. Relationship between the amount of the pesticide adsorbed(ug/g) and pH.(\blacklozenge : $CLIN$, \ast : $FAUF$, \blacktriangle :($FAU+Na-P1$) $_{SF}$, \times : $FCCW$.)

3. 제올라이트의 농약 탈착 특성

각 제올라이트에 흡착된 농약의 탈착특성을 살펴보기 위하여 각 제올라이트에 대해 흡착등온선을 구하기 위해 사용된 각 농약의 농도에서 흡착평형 후 원심분리하여 상정액을 완전히 제거하고 여기에 0.01 M CaCl₂ 20 mL를 가하여 III. 4의 탈착시험방법에 따라 수행하여 탈착등온선을 Fig. 12 ~ 15에 도시하였다. 그리고 농약의 흡·탈착등온선의 이력현상(hysteresis) 상수인 H는 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 (O'Connor 등, 1980; Barriuso 등, 1994; Celis와 Koskiner, 1999a, 1999b).

Figure 12 ~ 15로부터 구한 1/n_{F(D)} 및 H값을 Table 7에 도시하였다. 그림에서 보여지는 바와 같이 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.

즉 토양의 농약흡착은 토양유기물 또는 점토표면에서 흡·탈착이 일어나나 제올라이트는 구조내의 세공으로 확산해 들어가 결합부위에 흡착된다. 그러나 농약의 농도가 감소함에 따라 그리고 흡착능이 큰 제올라이트일수록 즉 FCC_w > FAU_F > (FAU+Na-P1)_{SF} > CLIN의 순으로 H값은 감소하는 경향을 보인다. 이것은 흡착능이 큰 제올라이트일수록, 농약의 농도가 낮을수록 탈착이 어렵다는 것을 의미하며, Singh 등(1990), Cox 등(1997) 및 Sundaram 등(1997)의 토양중의 농약 흡·탈착 특성과 일치하고 있다. 그러나 Celis와 Koskiner(1999a)가 보고한 토양중의 triadimefon 흡·탈착에서 대부분의 토양에서 농약의 농도와 관계없이 H값은 거의 비슷하다는 결과와 Celis와 Koskinen(1999b)가 보고한 토양중의 imidacloprid-guanine

흡·탈착에서 농도가 낮을수록 낮은 H값을 보이거나 흡착능이 높은 토양에서 높은 H값을 보였다는 결과와는 상이하였다. Celis와 Koskiner(1999b)는 토양 중 농약의 탈착에 있어서 온도가 낮을수록 낮은 H값을 보이는 것은 토양 중에 강한 결합력을 가지는 부위가 존재하고 이들 부위의 수는 한정된다고 가정하고 농약은 우선적으로 강한 결합부위에 흡착(즉 비가역적인 흡착)되기 때문에 농도가 낮을수록 이들 부위에 결합되어 탈착이 어렵기 때문이라고 설명하였다.

Di Toro와 Horzempa(1982)와 Celis와 Koskiner(1999b)는 높은 흡착능을 지닌 토양에 대한 탈착연구에서 계속적인 탈착은 초기 평형점에 인접한 탈착특성을 나타내므로 흡착등온선에서 크게 벗어나는 탈착등온선을 유발하여 낮은 H값을 보인다고 하였다.

제올라이트 중 가장 낮은 흡착능을 지닌 $CLIN$ 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 $CLIN$ 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. FAU의 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.



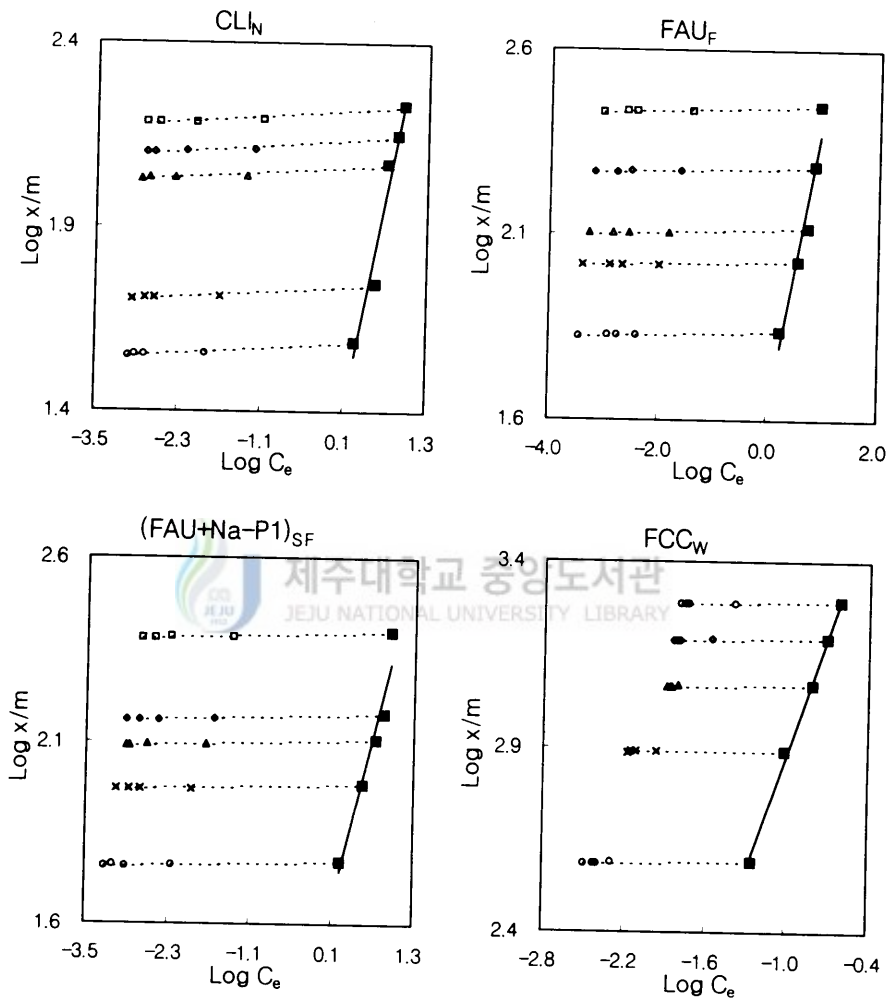


Fig. 12. Phosphamidon sorption-desorption isotherms on zeolites. Closed symbols are equilibrium sorption points, whereas open symbols are successive desorption points.

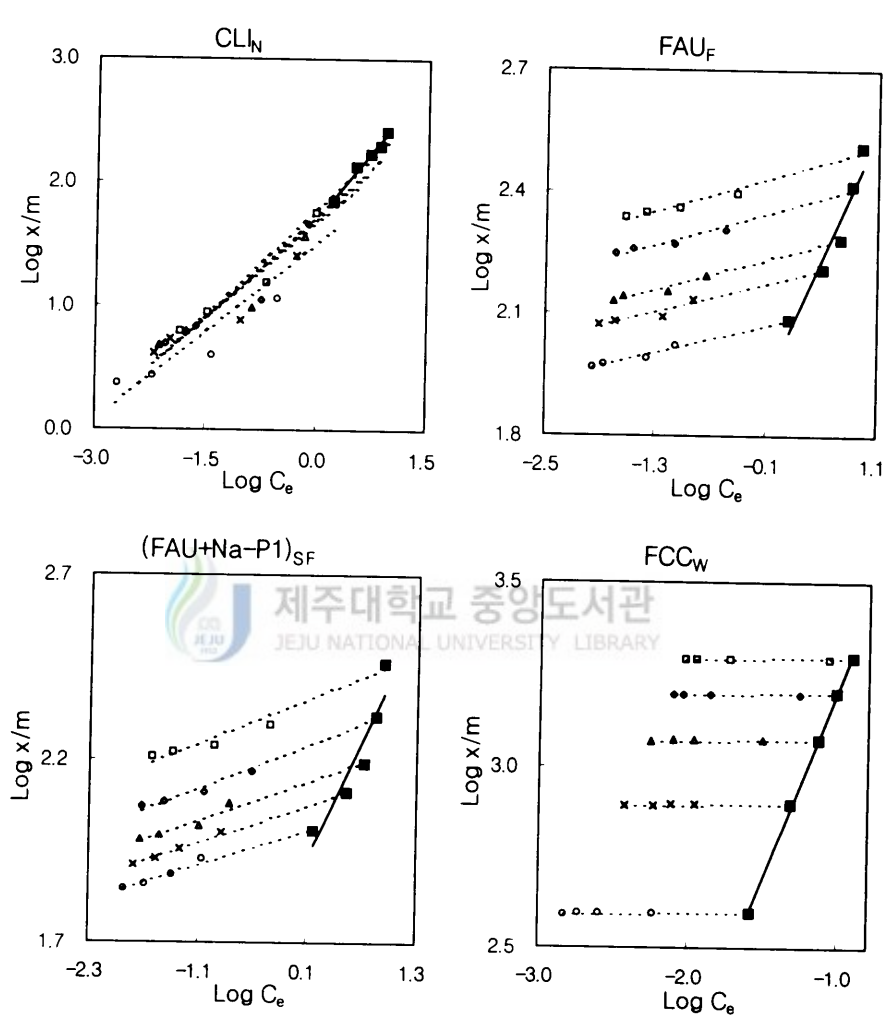


Fig. 13. Fenitrothion sorption-desorption isotherms on zeolites. Closed symbols are equilibrium sorption points, whereas open symbols are successive desorption points.

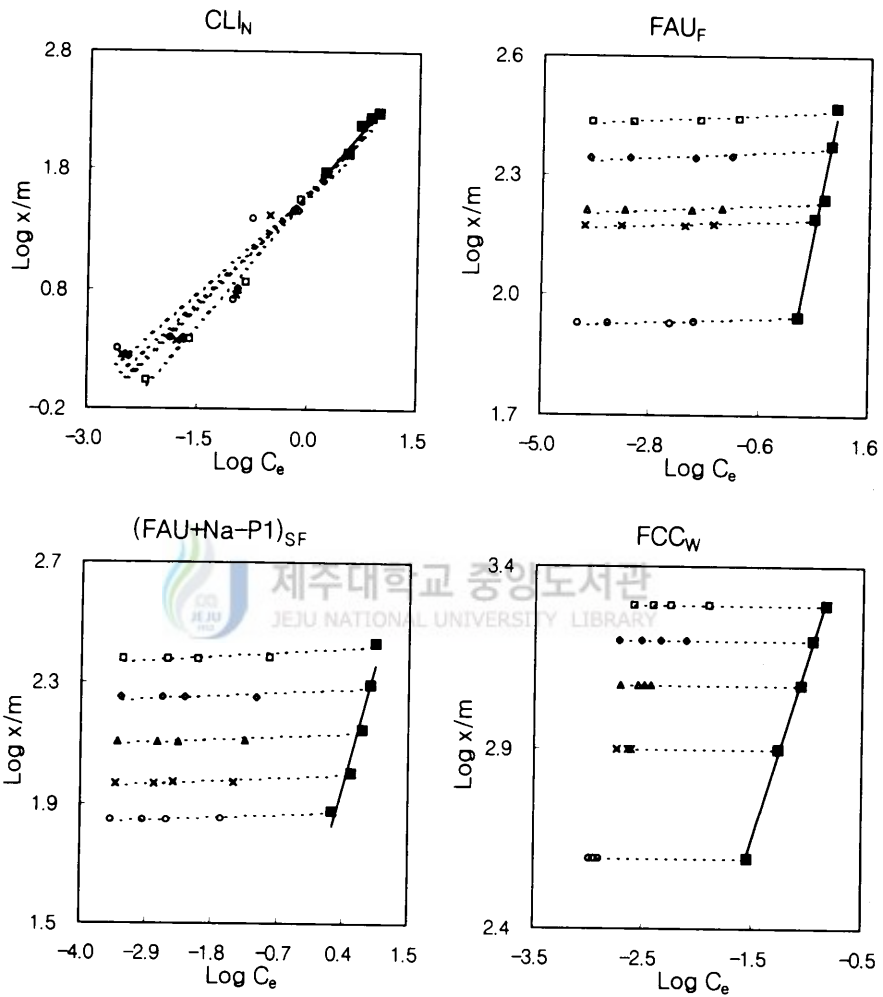


Fig. 14. Triadimefon sorption-desorption isotherms on zeolites. Closed symbols are equilibrium sorption points, whereas open symbols are successive desorption points.

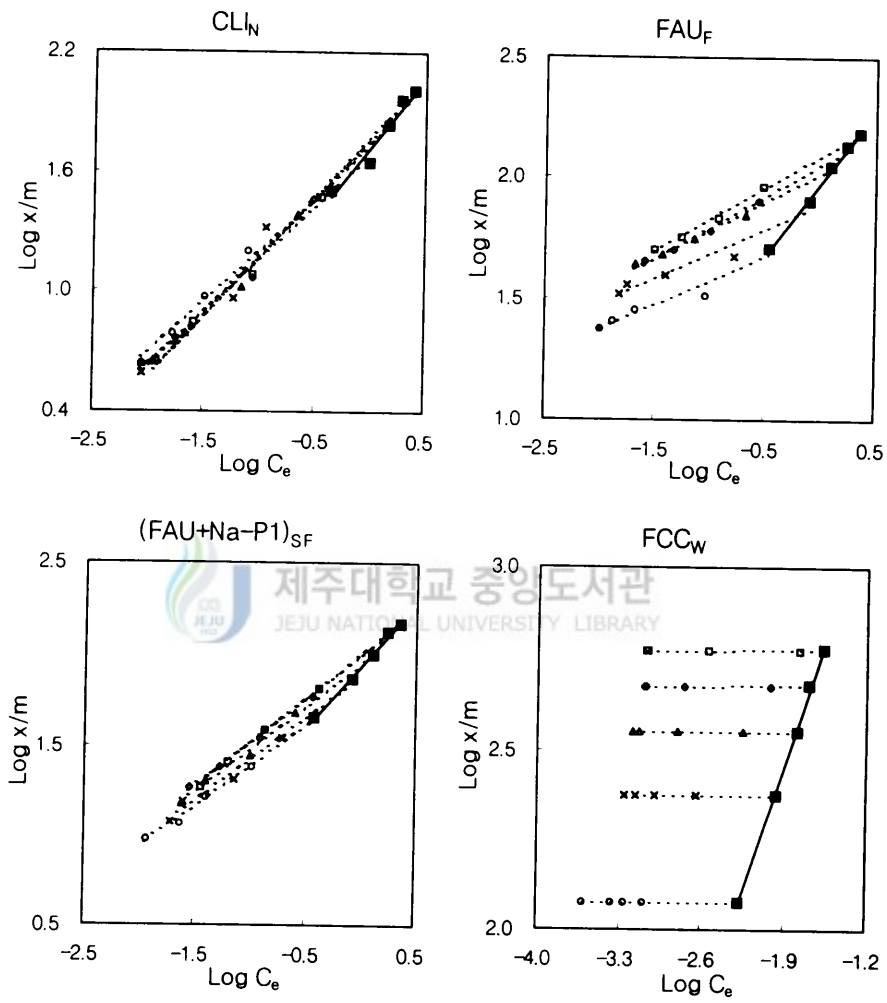


Fig. 15. Diniconazole sorption-desorption isotherms on zeolites. Closed symbols are equilibrium sorption points, whereas open symbols are successive desorption points.

Table 7. Freundlich Desorption Constants($1/n_{FD}$) and Hysteresis, $H=(1/n_{FD})/(1/n_F)$, for pesticides Sorption-Desorption by adsorbents

Pesticides	Zeolites	Initial concentration points for desorption									
		$1/n_{FD}$	H	$1/n_{FD}$	H	$1/n_{FD}$	H	$1/n_{FD}$	H		
		10 ug/mL									
		8 ug/mL									
		6 ug/mL									
		4 ug/mL									
		2 ug/mL									
	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
	FCCw	0.0030	0.0028	0.0029	0.0027	0.0027	0.0025	0.0025	0.0023	0.0023	0.0022
		10 ug/mL									
		8 ug/mL									
		6 ug/mL									
		4 ug/mL									
		2 ug/mL									
	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
	FCCw	0.0037	0.0036	0.0035	0.0034	0.0034	0.0033	0.0029	0.0028	0.0020	0.0019

To be continued

Pesticides	Zeolites	Initial concentration points for desorption											
		1/n _{FD}	H	1/n _{FD}	H	1/n _{FD}	H	1/n _{FD}	H	1/n _{FD}	H	1/n _{FD}	H
		10 ug/mL											
		8 ug/mL											
		6 ug/mL											
		4 ug/mL											
		2 ug/mL											
	CLL _N	0.7271	0.9806	0.6292	0.8486	0.6224	0.8395	0.5883	0.7934	0.5614	0.7572		
	FAU _F	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		
		3.0 ug/mL											
		2.4 ug/mL											
		1.8 ug/mL											
		1.2 ug/mL											
		0.6 ug/mL											
	CLL _N	0.5828	0.8199	0.5912	0.9316	0.5541	0.7794	0.6313	0.7473	0.5166	0.7267		
	FAU _F	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		

V. 결론

제올라이트의 농약 흡·탈착 특성을 살펴보기 위해 천연제올라이트 (Clinoptilolite, $CLIN$), 제주 스코리아로부터 합성된 제올라이트($Na-P1_s$, sodalite octahydrate (SOD_s), analcime (ANA_s), nepheline hydrate (JBW_s), cancrinite (CAN_s)), 석탄재로부터 합성된 Faujasite 제올라이트 (FAU_F), 스코리아와 석탄재를 6:4의 비율로 하여 합성한 FAU 와 $Na-P1$ 이 혼합된 제올라이트 ($(FAU+Na-P1)_{SF}$), 폐 유동층 촉매 분해반응촉매 (FCC_w) 등을 이용하여 여기에 많이 살포되고 있는 phosphamidon, fenitrothion 등의 유기인계 살충제와 triadimefon, diniconazole 등 triazole 류 살균제 등 4종의 농약에 대해 각 제올라이트, 농약 상호간의 흡·탈착, 농약 흡착에 미치는 용액의 pH, 온도 영향 등에 대하여 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 제주 스코리아로부터 합성된 $Na-P1_s$, SOD_s , ANA_s , JBW_s 및 CAN_s 5종의 합성 제올라이트에 의한 농약 흡착은 전혀 일어나지 않았는데, 이는 농약 입자의 크기가 크고, 이들 제올라이트의 세공 크기가 작으므로, 농약이 제올라이트 세공 내로 들어갈 수 없기 때문인 것으로 사료된다.
2. 제올라이트 종류에 따른 농약의 분배계수 K_D 및 Freundlich 흡착상수인 K_F 는 농약의 종류에 관계없이 $FCC_w > FAU_F > (FAU+Na-P1)_{SF} > CLIN$ 의 순으로 감소하였다.
3. 농약 종류별 K_D 또는 K_F 는 $diniconazole > fenitrothion > triadimefon > phosphamidon$ 의 순으로 감소하였는데, 이 순서는 농약의 옥탄올-물 분배계수 (K_{ow}), 즉 농약의 물에 대한 용해도가 감소할수록 농약의 K_D 또는 K_F 가 증가하는 경향과 일치하였다.
4. 온도가 증가함에 따라 $CLIN$ 은 흡착량이 감소하는 반면, FAU_F , $(FAU+Na-P1)_{SF}$ 와 FCC_w 와 는 온도가 증가함에 따라 흡착량이 증가하였다.
5. phosphamidon, fenitrothion 및 triadimefon은 pH의 영향에 의하여 흡

착량에 변화가 없었고 diniconazole은 모든 제올라이트에 대하여 pH가 증가함에 따라 흡착량이 감소하는 결과를 보였다.

6. 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 이력현상은 증가하였다,



VI 참고문헌

- Aiello, R., C. Colella and A. Di Lorenzo, 1980, Utilization of natural zeolites for pollutant removal in gaseous effluents. 1. Sulfur dioxide adsorption on chabazite tuff, *Inquinamento*, 22(5), 41~44.
- Altzman, S., L. Kiliger and B. Yaron, 1972, Adsorption-desorption of parathion as affected by soil organic matter, *Jour. Agric. Food Chem.*, 20, 1224~1226.
- Aly, M. I., N. Bakry, F. Kishk and A. H. El-Sebae, 1980, Carbaryl adsorption on calcium-bentonite and soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44, 1213~1215.
- Baarschers, W. H., J. Elvish and S. P. Ryan, 1983, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 30, 621~627.
- Bailey, G. W., J. L. White, and T. Rothberg, 1968, Adsorption of organic herbicides by montmorillonite: Role of pH and chemical charactered adsorbate, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* vol. 32, 222~234.
- Bailey G. W., J. L. White, 1970, Factors influencing the adsorption, desorption and movement of pesticide in soil, *Residue Review*, vol. 32, 29~92.
- Barriuso, E., D. A. Laird, W. C. Koskinen and R. H. Dowdy, 1994, Atrazine desorption from smectites, *Soil Sci. Am. J.*, 58, 1632~1638.
- Bansal, O. P., 1983, Adsorption of oxamyl and dimecron in montmorillonite suspensions, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47, 877~883.
- Bernal, M. P. and J. M. Lopez-Real, 1993, Natural zeolites and sepiolite as ammonium and ammonia adsorbent materials, *Biores. Technol.*, 43, 27~33.
- Bosetto, M., P. Arfaioli and P. Fusi, 1993, Interactions of alachlor with homoionic montmorillonites, *Soil Sci.*, 155(2), 105~113.
- Bowman, B. T. and W. W. Sans, 1977, Adsorption of parathion, fenitrothion, methyl parathion, aminoparathion and paraoxon by Na⁺,

- Ca²⁺, and Fe³⁺ montmorillonite suspensions, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41, 514~519.
- Cancela, G. D., E. P. Taboada and F. Sanchez-Rasero, 1990, Adsorption of cyanazine on peat and montmorillonite clay surfaces, *Soil Sci.*, 150(6), 836~843.
- Chang, S. S. and J. F. Stritzke, 1977, Sorption, movement, and dissipation of tebuthiuron in soils, *Weed Science*, 25(2), 184~187.
- Celis, R. and W. C. Koskinen, 1999a,, Sorption and desorption of triadimefon by soils and model soil collids, *J. Agric. Food Chem.*, 47, 776~781.
- 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.
- Cheah, U. B., R. C. Kirkwood and K. Y. Lum, 1997, Adsorption, desorption and mobility of four commonly used pesticides in Malaysian agricultural soils, *Pesticide Sci.*, 50, 53~63.
- Cheong, Y. E., Y. Sudo, J. E. Sohn and M. Suzuki, 1996, Adsorption of pesticides in water on activated carbon, *Proc. of the Fourth Japan-Korea Symposim on Separation Technology*, Vol. 2, 559~562.
- Chiou, C. T., V. H. Freed, D. W. Schmedding and R. L. Kohnert, 1977, *Environ. Sci. Technol.*, 11, 475~478.
- Cleveland, C. B., 1996, *Weed Technol.*, 10, 157~168.
- 제주도보건환경연구원, 1996, 골프장 농약오염 저감방안에 대한 흡착제 성능시험, 40 pp.
- Clay, S. A. and W. C. Koskinen, 1990, Characterization of alachlor and atrazine desorption from soils, *Weed Sci.*, 38, 74~78.
- Cox, L., W. C. Koskinen and R. Y. Yen, 1997, Sorption-desorption of imidacloprid and its metabolite in soils, *J. Agric. Food Chem.*, 45, 1468~1472.
- Davis, J. W., 1993, *Environ. Toxicol. Chem.*, 12, 27~35.

- Deli, J. and G. F. Warren, 1971, adsorption, desorption and leaching of diphenamid (N,N-dimethyldiphenyl acetamide) in soils, *Weed Sci.*, 19, 67~69.
- Di Toro, D. M. and L. M. Horzempa, 1982, Reversible and esistant components of PCB adsorption-desorption:isotherms, *Environ. Sci. Technol.*, 16, 594~602.
- Farmer, W. J. and Y. Aochi, 1974, Picloram sorption by soils, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 38, 418~423.
- 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.
- Garcia-Miragaya, J. and A. L. Page, 1976, Influence of ionic strength and inorganic complex formation on the sorption of trace amounts of Cd by montmorillonite, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40, 658~663.
- Giles, C. H., T. H. MacEwen, S. N. Nakhwa and D. Smith, 1960. Studies in adsorption Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurements of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc. (Part 3)*, 3973~3993.
- Gregg, S. J. and K. S. W. Sing, 1967, Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, London, UK, pp. 277~307.
- Gregg, S. J. and K. S. W. Sing, 1992, Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd ed., Academic Press, London, UK.
- Grover, G., 1977, Mobility of dicamba, picloram and 2,4-D in soil columns, *Weed Sci.*, 25, 159~162.
- Harris, C. I., D. D. Kaufman, T. J. Sheets, R. G. Nash and P. C. Kearney, 1968, Effect of temperature on di-culobanil and SD-7961 adsorption on soils, *Adv. Pest Control Res.*, 8, 1~11.
- Henmi. T., 1987, Increase in cation exchange capacity of coal fly ash by alkali treatment, *Clay Sci.*, 6, 277~282.

- 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.
- 환경백서, 1999, 제주도.
- Hu, J. Y., T. Aizawa, Y. Ookubo, T. Morita and Y. Magara, 1998, Adsorptive characteristics of ionogenic aromatic pesticides in water on powdered activated carbon, *Wat. Res.*, 32(9), 2593~2600.
- 현성수, 1999, 제주 스코리아로부터 합성된 제올라이트를 이용한 폐수 중 중금속 제거에 관한 연구, 석사학위논문, 제주대학교, 69 pp.
- 현해남, 김찬식, 오상실, 1994, 활성탄 및 zeolite의 농약 흡착 성능 시험에 관한 연구, 제주대학교 보고서, 제주로얄피닉스 C.C., 122 pp.
- 감상규, 고병철, 오윤근, 이용두, 김정호, 1999a, 제주도 토양에서 유기인계 농약의 흡착 및 용탈, *한국환경과학회지*, 8(3), 379~386.
- 감상규, 김덕수, 이민규, 1999b, 천연 및 전처리 제올라이트에 의한 2가 중금속 이온 제거능의 비교·검토, *한국환경과학회지*, 8(3), 399~409
- Kel'tsev, N. V., 1979, Industrial and hygienic cleaning of gases by an adsorption method, *Zh. Vses. Khim. O-va*, 24(1), 54~58.
- 김덕수, 박재우, 1993, 천연 제올라이트를 이용한 Cs^+ 와 Sr^{2+} 이온의 제거, *한국환경과학회지*, 2(4), 347~356.
- Kim, J. H. and S. E. Feagley, 1998, Adsorption and leaching of trifluralin, metochlor, and metribuzin in a commerce soil, *J. Environ. Sci. Health*, B33(5), 529~546.
- Kim, W. B., S. H. Jung and B. J. Ahn, 1997, Synthesis of Na-Pa zeolite from coal fly ash, *J. Ind. Eng. Chem.*, 3(3), 185~190.
- 김유봉, 1997, 토양내 농약의 흡착·탈착에 관한 연구, 순천대 석사학위논문, 58 pp.
- Kozak, J. and S. J. Toth, 1983, Adsorption of five phenylurea herbicides by selected soils of Czechoslovakia, *Weed Sci.*, 31, 368.
- 이석준, 김병하, 김장억, 1998, 제초제 paraquat의 토양중 흡·탈착 특성,

- 한국농약과학회지, 2(1), 70~78.
- Leenheer, J. A. and J. L. Ahlrichs, 1971, A kinetic and equilibrium study of the adsorption of carbaryl and parathion upon organic matter surfaces, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 35, 700~705.
- Leppert, D., 1990, Heavy metal sorption with clinoptilolite zeolite: Alternatives for treating contaminated soil and water, *Min. Eng.*, 42(6), 604~608.
- 임수길, 봉원애, 1992, Alachlor와 paraquat의 토양흡착에 관여하는 토양인자에 관한 연구, *한국환경농학회지*, 11, 101~108.
- Locke, M. A., 1992, *J. Environ. Qual.*, 21, 558~566.
- Loizidow, M., K. J. Haralambous, A. Loukatos and D. Dimitrakopoulou, 1992, Natural zeolites and their ion exchange behavior towards chromium, *J. Environ. Sci. Health Part A*, 27(7), 1759~1769.
- Matsumoto, Y., Y. Totsuka and Y. Tsukamoto, 1994, Studies on biodegradation and rotational use of pesticides. I. Characteristic adsorption by various adsorbents and ozone degradation of pesticides, *Shizuoka-ken Shizuoka Kogyo Gijutsu Senta Kenkyu Hokoku*, 39, 71~75.
- Mimura, H., F. Tachibana and K. Akiba, 1992, Ion exchange selectivity for cesium in ferrierites, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 29(2), 184~186.
- Munson, R.A., 1973, Properties of Natural Zeolites, U.S. Bur. of Mines Report. of Invest. 7744, pp. 1~3.
- Niwas, R., U. Gupta, A. A. Khan and K. G. Varshney, 2000, The adsorption of phosphamidon on the surface of styrene supported zirconium(IV) tungstophosphate: a thermodynamic study, *Colloids & Surfaces A*, 164, 115-119 .
- 노재성, 송성수, 강호, 1990, 국산 천연제올라이트에 의한 폐수중의 암모늄이온 제거를 위한 기초연구, *대한환경공학회*, 12(1), 31~38.
- O'Connor, G. A., H. H. Wierenga, H. H. Cheng and K. G. Doxtader, 1980, Movement of 2,4,5-T through large soil columns, *Soil Sci.*,

- 130, 157~162.
- 오상실, 1999, 제주 감귤원 토양의 농약 흡착특성 및 용탈잠재성, 제주대 박사학위논문, 113 pp.
- Page, A. L., 1985, *Methods of Soil Analysis (2nd ed.), Part 2, Chemical and Microbiological Properties*, Am. Soc. Agron., Inc., Soil. Am. Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Pansini, M., C. Colella and M. Degennaro, 1991 Chromium removal from water by ion exchange using zeolite, *Desalination*, 83(1-3), 145~157.
- 포렉스개발(주), 1998, 제주 아도니스 골프장 조성사업 환경영향평가서, pp. 189~201.
- Pusino, A., W. Liu, S. Petretto and C. Gessa, 1994, Adsorption and desorption of dimepiperate by soils, 73, 325~331.
- Rick, S. K., F. W. Slife and W. L. Banwart, 1987, Adsorption of selective grass herbicides by soils and sediments, *Weed Sci.*, 35, 282~288.
- Sabljik, A., 1984, *J. Agric. Food Chem.*, 32, 243~246.
- Sanchez-Martin, M. J. and M. Sanchez-Camazano, 1991, Relationship between the structure of organophosphorus pesticides and adsorption by soil components, *Soil Science*, 152(4), 283~288.
- Semmens, M. J., A. C. Booth and G. W. Tauxe, 1978, Clinoptilolite column ammonia removal model, *ASCE*, 104(EE2), 231~244.
- Singh, N., P. A. Wahid, M. V. R. Murthy and N. Sethunathan, 1990, Sorption-desorption of methyl parathion, fenitrothion and carbofuran in soils, *J. Environ. Sci. Health*, B25(6), 713~728.
- Singhal, J. P. and N. Singh, 1978, Adsorption and interaction of dimecron with montmorillonite, *Soil Sci.*, 125, 301~305.
- Singhal, J. P., S. U. Khan and O. P. Bansal, 1978, Adsorption of oxamyl on montmorillonites, *Aust. J. Chem.*, 31, 2151~2156.
- 송창수, 김희준, 정태학, 1998, 천연제올라이트의 암모늄 이온교환에 미치는 입자 크기 및 온도영향에 관한 연구, *대한상하수도학회지*, 12(3), 75~80.

- Sposito, G., 1984, *The surface chemistry of soils*, Oxford Univ. Press, New York.
- Stevenson, F. J., 1982, *Humus chemistry: genesis, composition, reations*, John Wiley and Sons, New York, 443 pp.
- Sundaram, K. M. S., L. Sloane and R. Nott, 1997, Adsorption and desorption kinetics of diflubenzuron and fenitrothion in two different boreal forest soils, *J. Environ. Sci. Health*, B32(1), 1~24.
- Tomlin, C., 1994, *The Pesticide Manual*(10th ed.), Crop Protection Publications, pp. 356~357, 435~437, 803~805, 1000~1001.
- Umetami, T., Y. Moriguchi, H. Yasuo and H. Hayashi, 1994, Characteristics of adsorption of agrochemicals on activated charcoal, *Osaka-shi Suidokyoku Suishitsu Shikensho Chosa Kenkyu Narabashi Shiken Seiseki*, 45, 32~34.
- Wahid, P. A. and N. Sethunathan, 1978, *J. Agric. Food Chem.*, 26, 101~108.
- Woodburn, K. B., J. J. Delfino and P. S. C. Rao, 1992, *Chemosphere*, 24, 1037~1046.
- 유승웅, 송창수, 김두일, 이웅택, 정미홍, 정태학, 박기영, 이재우, 김희준, 1997, 오폐수 처리기술 : zeolite를 이용한 질소, 인의 동시제거 공정개발, 삼성건설기술연구소 1단계 2차년도 연차보고서, 환경부, 78 pp.
- Zamzow, M. Z., B. R. Eichbaum, K. R. Sandgren and D. E. Shanks, 1990, Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites, *Sep. Sci. Technol.*, 25(13-15), 1555~1569.
- Zhang, W. X., H. Yahifo, N. Mizuno, J. Izumi and M. Iwamoto, 1993, Removal of nitrogen monoxide on copper ion-exchanged zeolites by pressure swing adsorption, *Langmuir*, 9(9), 2337~2343.

감사의 글

본 논문이 완성되기까지 바쁘신 와중에서도 미흡한 저를 위하여 아낌없이 도와주셨던 감상규 교수님께 진심으로 감사드립니다. 논문이 완성될 수 있도록 심사하여 주시고, 지도와 편달을 주셨던 허철구 교수님, 이기호 교수님께도 감사드리며, 학위과정동안 많은 가르침을 주신 오윤근 교수님, 허목 교수님, 이용두 교수님, 조은일 교수님께도 마음깊이 감사드립니다.

바쁜 직장생활속에서 이렇게 무사히 학위과정을 끝마칠 수 있게 물심양면으로 도와 주셨던 고용구 원장님, 김성홍 과장님, 이창환 선생님, 오순미 선생님, 김태현 선생님, 김세라 선생님과 김민건 선생님에게도 깊이 감사드립니다. 또한 논문실험의 부족한 부분을 메꿔 주시고 도와주셔던 오상실 선생님과 여러 직장 선배님들과 동료들에게도 깊이 감사드립니다.

논문실험과정 중 언제나 일만 시켜 불만이 많았던(?) 사랑하는 대경이, 정연이, 유경이 그리고 다른 실험실 후배들, 지금은 학위과정 끝나치고 미래를 걱정하며 살아가는 성수, 병철이, 이선이, 함께 지내왔던 대학원 후배들에게도 감사드립니다.

어리디 어린 외손자를 돌봐주시느라 밤잠도 못 주무시는 장인, 장모님과 지금은 머리가 허영게 새시고, 몸과 마음마저 많이 병들어 하루하루를 어렵게 살아가시며 자식들이 잘 되기만을 바라시는 부모님에게도 마음깊이 감사드립니다.

언제나 내 곁에서 모든 것을 함께 해야 할 사랑하는 승희와 이 세상의 빛을 본 지 45일 밖에 안되어 무엇이 모자라는 지 조막손을 휘두르며 찡찡 울어대는 아들 연재 ! 고마워...

어느덧 한 해가 가고 새로운 한 해가 시작된 지 5일...

모든 이들에게 행복과 사랑이 넘치는 한 해가 되었으면...