

천연 및 합성 제올라이트의 Triadimefon 흡·탈착 특성

감상규[†] · 김길성^{*} · 안병준^{**} · 이민규^{***}

제주대학교 환경공학과

*제주도 보건환경연구원

**진북대학교 화학교육과

***부경대학교 화학공학부

(2001년 8월 3일 접수, 2002년 1월 12일 채택)

Adsorption and Desorption of Triadimefon by Natural and Synthetic Zeolites

Sang-Kyu Kam[†], Kil-Seong Kim^{*}, Byoung Joon Ahn^{**} and Min-Gyu Lee^{***}

Department of Environmental Engineering, Cheju National University, Jeju 690-756, Korea

*Jeju Provincial Institute of Public Health and Environmental Research, Jeju 690-170, Korea

**Department of Chemistry Education, Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea

***Division of Chemical Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea

(Received 3 August 2001; accepted 12 January 2002)

요 약

제올라이트의 농약 흡·탈착 특성을 살펴보기 위해 천연제올라이트(CLI_N), 석탄재로부터 합성된 Faujasite 제올라이트(FAU_F), 스코리아와 석탄재를 6:4의 비율로 하여 합성한 FAU와 Na-P1이 혼합된 제올라이트[(FAU+Na-P1)_{SF}], 폐 유동층 촉매 분해반응촉매(FCC_W) 등을 이용하여 골프장에 살포되고 있는 triazole류 살균제인 triadimefon에 대해 각 제올라이트와 triadimefon 상호간의 흡·탈착, triadimefon 흡착에 미치는 용액의 pH, 온도 영향 등에 대하여 검토하였다. 제올라이트 종류에 따른 triadimefon의 분배계수 K_D 및 Freundlich 흡착상수인 K_F 는 $FCC_W > FAU_F > (FAU+Na-P1)_{SF} > CLI_N$ 의 순으로 감소하였다. 천연 제올라이트인 CLI_N에 흡착된 triadimefon은 4회 연속적인 탈착실험 동안 쉽게 탈착이 일어나 탈착등온선이 흡착등온선에 접근하였으나, 합성 제올라이트의 경우 탈착되는 triadimefon의 양이 매우 적어 흡착등온선과 크게 벗어나는 이력현상을 보였다. 또한 이력현상은 농약의 농도가 감소할수록, 그리고 triadimefon에 대한 흡착능이 큰 제올라이트일수록 증가하였다.

Abstract – Adsorption-desorption characteristics of triadimefon(pesticide) by natural zeolite(CLI_N) and several synthetic zeolites was investigated. The synthetic zeolites used in this study were as follows : Faujasite(FAU_F) 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 distribution coefficient, K_D and Freundlich constant, K_F decreased in the following sequences: $FCC_W > FAU_F > (FAU+Na-P1)_{SF} > CLI_N$ among the zeolites. The desorption characteristics of triadimefon adsorbed on zeolites was greatly different among natural and synthetic zeolites, i.e., the desorption of triadimefon occurred easily during four successive desorption cycles for natural zeolite CLI_N, however, for synthetic zeolites, it led to poorly defined desorption isotherms with very small triadimefon concentrations desorbed, greatly deviated from the adsorption isotherms, indicating the severe hysteresis. The hysteresis was more evident in more adsorptive zeolites and at lower triadimefon concentrations.

Key words: Adsorption, Desorption, Triadimefon, Zeolite, Pesticide, Hysteresis

1. 서 론

최근 골프장의 수가 증가함에 따라 잔디를 보호하기 위한 농약의 사용량이 증대되고 이에 따라 환경오염의 우려가 야기되고 있다. 이를 방지하기 위하여 고독성 농약의 사용 금지, 잔디용으로 품목 등록된 농약

80개 품목만을 사용, 그린, 웨어웨이의 잔디, 토양과 최종 유출수의 농약 잔류량을 검사하는 등 많은 행정적 규제를 가하고 있다. 그에 따라 잔디 보호를 위해 골프장에 살포된 농약을 흡착시켜 유출을 방지하기 위하여 골프장 건설시 활성탄을 포설하고 있다[1].

골프장에서 토양 개량제로 포설되는 제올라이트는 활성탄에 비해 농약 흡착능은 낮지만 어느 정도의 흡착능을 나타낸다고 보고되고 있다 [2, 3]. 제올라이트는 결정성 다공성의 알루미늄실리케이트로서 결정 내부에서는 잘 발달된 통로(channel)와 동공(cage)들이 있고, 세공안에는

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: sakyukam@cheju.ac.kr

물분자와 이온교환 가능한 양이온이 골조의 산소 원자와 결합되어 있다. 이는 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 분자체 특성 등을 갖고 있다.

이러한 다양한 특성을 지닌 제올라이트는 농업, 산업폐수 중에 함유된 각종 중금속 이온의 제거[4-8], 암모늄 이온의 제거[9-12], 질소, 인 제거[13], H_2S , CO_2 , SO_x 및 NO_x 등 가스상 기체의 제거[14-16], 핵발전소에서 배출되는 ^{137}Cs , ^{90}Sr 의 제거[17] 등 환경오염물질의 제거에 응용되고 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 이온 교환성도 떨어지기 때문에[4], 고령토, 몬모릴로나이트 등의 점토광물이나 석탄재 등 산업 폐기물, 제주 스코리아를 원료로 하여 합성 제올라이트로 대체하려는 경향이 있다[18-20].

농약이 흡착제와 접촉하게 되면 흡착제의 표면에 흡착되고, 이러한 흡착과정은 농약의 용탈(탈착), 휘발성, 지속성 또는 이동성에 영향을 미칠 수 있으므로 농약 거동의 중요한 요인이다[21]. 토양 중에 농약의 흡착시 토양의 경우는 유기물 함량[22-24], 유기물 및 점토 함량[25-27], 유기물 함량 및 양이온 치환용량[28, 29], 점토 표면중 치환성 양이온의 형태[30, 31]에 주로 영향을 받으며, 농약의 경우는 물에 대한 용해도[32], 농약의 구조, 분자 크기, 전하전하밀도, 이온성, 소수성, 극성, 기하학적 및 위상학적 특성[33, 34], 그리고 토양용액 중의 pH[35], 온도[30, 31, 36, 37], 이온강도[31, 38-40] 등에 좌우된다고 보고되고 있다.

흡착제에 흡착된 농약은 물의 침출에 의해 아래로 용탈되며, 용탈의 정도는 농약의 이화학적 성질에 의존한다[41]. 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[42].

농약의 흡착, 이동성 또는 탈착 정도를 검토하기 위하여 토양 및 활성탄[43, 44]을 이용한 연구는 체계적으로 많이 수행되었지만, 제올라이트를 이용한 연구[2, 3]는 극히 일부뿐이고, 이들 연구는 단순한 흡착능을 검토하였고 흡착인자의 영향, 흡착 메커니즘 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 합성 제올라이트 및 유동층 접촉 분해반응에 사용된 폐촉매(FCC)를 이용하여 골프장에 많이 살포되고 있는 triazole류 살균제인 triadimefon에 대해 각 제올라이트간의 흡·탈착능의 비교, triadimefon 흡착에 미치는 용액의 pH, 온도 영향 등에 대하여 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2-1. 제올라이트와 농약

본 시험에 농약 흡착제로는 골프장의 웨어웨이 등에 포설되고 있는 1) 천연 제올라이트($CLIN$), 2) 화력발전소의 석탄재로부터 고압 반응기

에서 수열반응으로 합성한 Faujasite 제올라이트(FAU_F), 3) 스코리아와 석탄재를 6:4의 비율로 하여 합성한 제올라이트($(FAU+Na-P1)_{SF}$), 그리고 4) 유동층 접촉 분해반응에서 사용한 후 폐기하는 폐촉매 즉, 촉매 주성분은 Y제올라이트를 steam 처리에 의해 대부분의 Al을 제거하고, 제거된 Al 자리를 Si 화합물을 첨가하여 Si로 치환한 USY(Ultra Stable Y Zeolite)로써, 여기에 적당량의 무정형 실리카알루미나 또는 점토광물을 binder로 첨가한 것으로 FAU형 제올라이트(FCC_W)의 4가지 종류의 천연 및 합성제올라이트를 사용하였다.

각 제올라이트는 중화 또는 표면에 묻어 있는 미립자나 불순물을 제거하기 위해 탈이온 증류수로 충분히 세척하였으며, 이것을 105 °C에서 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 X선 형광광도계(Shimadzu XRF-2100)를 사용하여 분석하였고, 유기물함량은 Walkley-Black 법, 표면적은 고전적인 BET 법[45]으로 N_2 가스를 사용하여 측정하였고, 양이온치환용량(CEC)은 1 M CH_3COONH_4 법[46]으로 측정하였다.

농약은 독일 Dr. Ehrenstofer GmbH에서 생산된 triadimefon[1-(4-chlorophenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanone]의 순도 99%의 농약을 구입하여 사용하였고, 이를 잔류농약 분석용 methanol에 녹여 1,000 $\mu g/mL$ 이 되도록 stock solution을 조제하였다. 흡착실험에는 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0 $\mu g/mL$ 이 되도록 1 L 용량플라스크에 일정량의 stock solution을 가하고, 용액의 전해질 농도를 일정하게 유지하기 위하여 1 M $CaCl_2$ 10 mL를 가하여 0.01 M이 되게 하였다. Triadimefon의 특성을 Table 1에 표시하였다.

2-2. 흡착실험

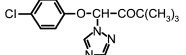
흡착실험은 batch equilibration technique에 의해서 수행되었다. 시험용액(2.0, 4.0, 6.0, 8.0과 10.0 $\mu g/mL$) 20 mL와 제올라이트 0.1 g을 혼합시켜 25 °C를 유지한 항온수조에서 6시간 동안 수평진폭 220 rpm의 속도로 진탕시켰다. 그 후 원심분리기를 사용하여 4,000 rpm으로 20분간 원심 분리하여, 상정액 중 5 mL를 borosilicate glass vial에 분취하고 hexane과 ethyl acetate를 1:1로 혼합한 추출용매 5 mL를 넣어 내면이 teflon으로 처리된 septum을 가진 screw cap으로 막은 후 1분간 강하게 진탕하여 triadimefon을 추출하였다. 그 후 30분간 방치하여 유기용매층 2 μL 를 취해 triadimefon 농도를 분석하였다.

Triadimefon의 흡착에 미치는 온도의 영향을 알아보기 위하여 triadimefon의 농도가 10 $\mu g/mL$ 인 용액 20 mL와 각 제올라이트 0.1 g을 혼합시켜 15 °C, 25 °C 및 45 °C의 항온수조에서 6시간 진탕시킨 후 원심 분리하여 상정액을 분석에 사용하였다.

Triadimefon의 흡착에 미치는 pH의 영향을 검토하기 위하여 0.1 N NaOH와 0.1 N HCl을 가하여 진탕 후의 pH가 3-10의 범위가 되도록 단계적으로 조제한 triadimefon의 농도가 10 $\mu g/mL$ 인 용액 20 mL와 각 제올라이트 0.1 g을 혼합시켜 25 °C의 항온수조에서 6시간 진탕시킨 후 원심 분리하여 상정액 중의 triadimefon 농도를 분석하였다.

흡착량의 계산은 상정액 중에 잔류하는 잔류량 외에는 전부 흡착된 것으로 간주하여 계산하였으며, 제올라이트를 가하지 않은 공시험에 대

Table 1. Characteristics of triadimefon used in this study[47]

Chemical structure	Molecular weight	Family	Water solubility (mg/L)	Molecular size (minor×major diameter, Å)*	Stability
	293.8	Triazole fungicide	64(20 °C)	7.84×10.56	Stable to hydrolysis: $DT_{50}(22\text{ °C}) > 1y$ (pH 3, 6, and 9)

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

해서도 시료에 동일한 방법으로 실험하여 검량선으로 사용하였다.

용액중의 triadimefon 농도는 Gas Chromatography(Hewlett Packard, HP5890 Series II, USA)에 의하여 HP-1 capillary column(Crosslinked Methyl Silicone Gum, 10 m×0.53 mm ID×0.88 µm Film Thickness)으로 분리하여 전자포획형검출기(ECD)로 검출하였다. 기기분석시 온도는 등온으로 하였으며, 주입구 온도는 250 °C, oven 온도 200 °C, 검출기 온도는 250 °C에서 정량하였다.

2-3. 탈착실험

탈착실험은 흡착실험이 완료된 후, 원심분리 후 상정액을 완전히 제거하고 0.01 M CaCl₂ 20 mL를 넣어 25 °C에서 6시간 동안 진탕한 후 이하 흡착실험과 같은 방법으로 상정액의 triadimefon 농도를 정량하였다. 각 제올라이트에 의한 triadimefon의 탈착경향을 알아보기 위하여 4회에 걸쳐 탈착실험을 행하였다. 초기에 각 제올라이트에 흡착된 triadimefon의 양과 상정액 중에 존재하는 triadimefon의 양으로부터, 각 회의 탈착 실험에서 각 제올라이트에 의해 유지된 triadimefon의 양과 용액 중의 탈착되는 양을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 농약 흡착제로 사용된 천연 및 합성 제올라이트

화산지역이라는 제주도의 지형학적 특성 때문에 다량 산재해 있는 스크리아를 사용하여 고압반응기에서 반응온도, 반응시간, 염기농도를 변화시켜 수열반응에 의해 Na-P1, sodalite octahydrate(SOD), analcime(ANA), nepheline hydrate(JBW), cancrinite(CAN) 등 5종류의 제올라이트를 합성하였고, 이를 이용하여 증금속 흡착제로 응용한 결과 천연 제올라이트에 비해 3-4배 이상 높은 흡착능을 보임을 알 수 있었다[20]. 그러나 이들 제올라이트를 이용하여 골프장에 많이 사용되고 있는 triadimefon 흡착에 적용하였으나 전혀 흡착이 일어나지 않았고, 석탄재로부터 합성한 FAU 제올라이트에 대해서는 어느 정도 흡착이 일어났다. 이의 원인으로 제올라이트는 토양과는 달리 유기물 함량이 극히 미량이므로(Table 2참조), 제올라이트 세공내로 침투해야 하는데 농약의 분자량이 크고(Table 1), 이들 합성 제올라이트의 세공 크기가 5 Å이하로 작으므로[48] 세공내로 침투가 불가능하기 때문이고, FAU는 농약이 침투할 수 있는 충분한 세공 크기를 가지므로(Table 2참조) 흡착이 일어나는 것으로 판단하였다. 따라서 FAU 제올라이트를 합성하기 위해 다양한 반응 조건으로 시도하였지만 합성되지 않았다. 이의 원인으로 스크리아 중 제올라이트 합성에 이용되는 사장석(plagioclase)는 Si/Al가 1이므로 Si/Al가 1인 상기 5종의 제올라이트는 쉽게 합성되나[48] FAU는 Si/Al가 1이 아니고 1.3[49]이므로 실리카 성분이 우세해야 한다. 따라서 FAU 제올라이트를 합성하기 위해 실리카 성분이 우세한 경제성 있는 화합물로 석탄재를 사용하였다. 석탄재에는 반응성이 큰 유리질 성분이 실리카가

우세할 뿐 아니라 순수한 실리카인 석영 성분도 포함되어 있기 때문에 스크리아에 석탄재를 혼합하면 FAU 제올라이트를 합성할 수 있을 것으로 사료된다.

스크리아에 석탄재를 첨가하여 염기 조건 하에서 수열합성으로 FAU 제올라이트를 합성할 수 있었고, 이의 X-선 회절 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 반응 조건은 60-80 °C의 낮은 온도 조건으로 36시간 이상 반응시키면 FAU 제올라이트가 합성됨을 알 수 있었다. 여기에는 소량의 Na-P1도 같이 얻어졌으며 석탄재 첨가 비율이 증가하면 FAU 비율이 커지는 것으로 분석되었다. 여기에서 본 연구에 사용된 제올라이트는 스크리아 : 석탄재=6 : 4의 비율로 하여 합성된 (FAU+Na-P1)_{sf}와 석탄재로부터 합성된 FAU_f를 사용하였다. 그리고 석유화학 등에서 유동층 분해반응의 촉매로 사용된 후 폐기된 것으로 FAU형 제올라이트인 FCC_w와

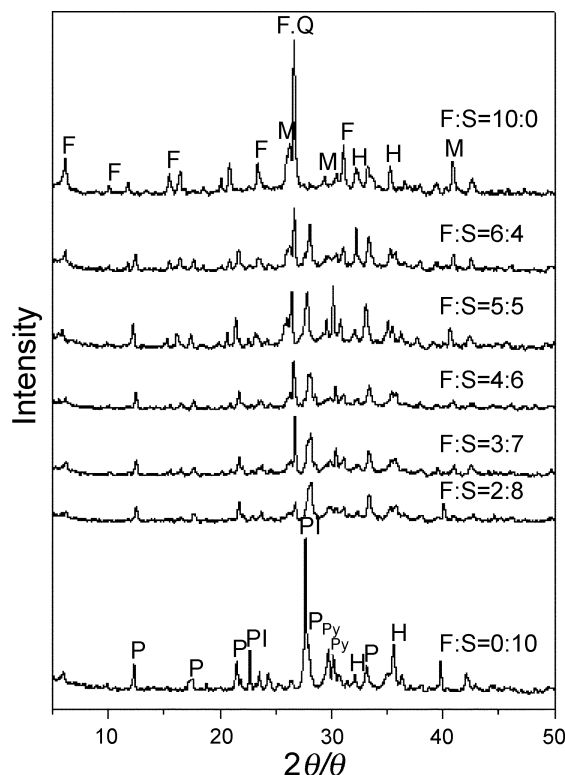


Fig. 1. XRD patterns of the zeolites synthesized with the ratio of Jeju scoria and coal fly ash by weight (Reaction condition: 70 °C, 48 hrs, 4 M NaOH; S: Scoria; P: Na-P1; F(ratio): Fly ash; F(peak): FAU; M: Mullite; Q: Quartz; Pl: Plagioclase; Py: Pyroxene; H: Hematite).

Table 2. Physical and chemical properties of zeolites used in this study

Zeolite	Properties				
	Channel	Pore diameter(Å)	Specific surface area(m ² /g)	CEC (meq/100 g)	Organic matter(%)
CLI _N ^a	8-ring	2.6×3.7	75	182.2	0.12
	10-ring	3.3×4.6			
FAU _F ^{b,*}	12-ring ^c	7×8 ^c (entrance)	64	136.1	0.19
(FAU+Na-P1) _{sf} ^{c,*}		13 ^c	54	180.8	0.34
FCC _w ^d		(inside channel)	150	45.1	0.20

^anatural clinoptilolite, ^bFAU synthesized from coal fly ash, ^cmixture of FAU and Na-P1 synthesized from the ratio of Jeju scoria 6 to fly ash 4 by weight, ^dwaste fluid catalytic cracking catalyst, ^echaracteristics for FAU, *b and c are not pure FAU, but FAU type zeolites.

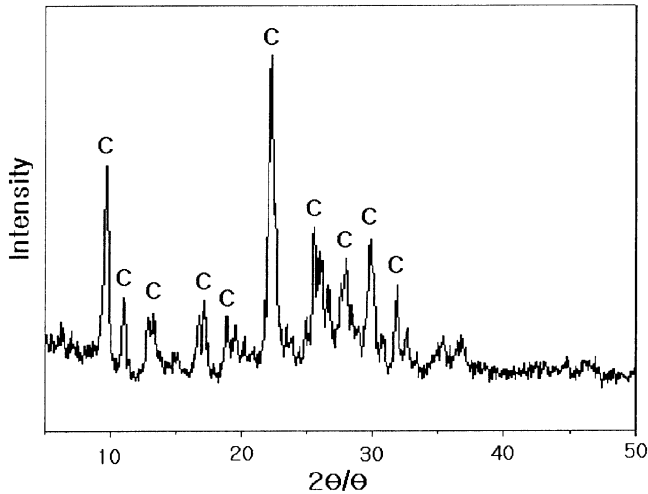


Fig. 2. XRD pattern of natural zeolite used in this study(C: Clinoptilolite).

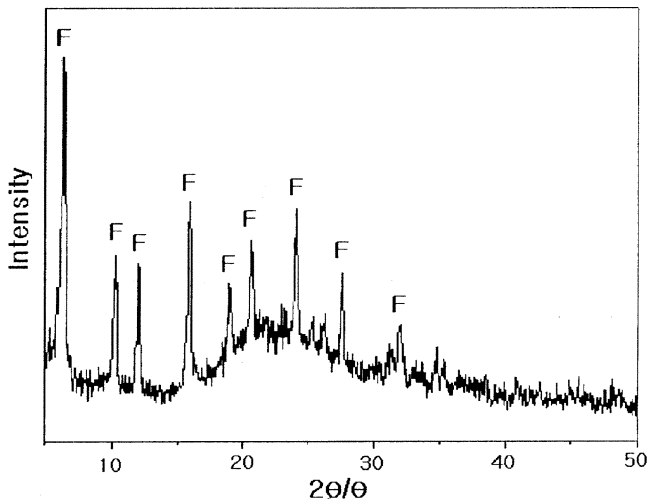


Fig. 3. XRD pattern of FCC_W(waste fluid catalytic cracking catalyst) used in this study(F: Faujasite).

골프장에 포설되고 있는 천연 제올라이트를 사용하였다. 천연 제올라이트, 폐촉매 FAU 제올라이트의 X-선 회절 패턴을 Fig. 2와 3에 나타내었다. Fig. 2에서 천연 제올라이트는 peak의 위치와 세기로부터 clinoptilolite로 구성되어 있음을 알 수 있었다.

그리고 본 실험에 사용된 각 제올라이트의 물리·화학적 특성은 Table 2, 화학조성은 Table 3에 나타내었다.

3-2. 흡착평형 도달시간

흡착시험에서 진탕시간은 흡착량에 많은 영향을 끼치기 때문에 흡착

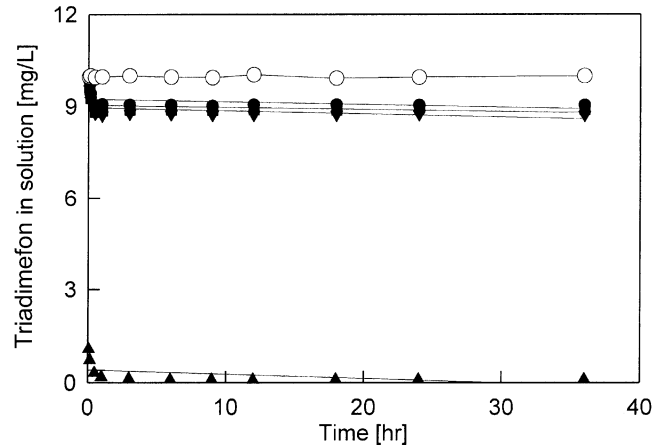


Fig. 4. Triadimefon adsorption kinetics on several zeolites(●: FCC_W, ■: CLIN, ▲: FAU, ▼: (FAU+Na-P1)_{SF}, ○: Control).

제에 따른 물질의 흡착에 있어서 진탕시간을 결정하는 것은 중요하다.

적정 흡착평형시간을 결정하기 위하여 CLIN, FAU, (FAU+Na-P1)_{SF}, FCC_W 각 제올라이트 0.1 g을 triadimefon 10 µg/mL를 borosilicate glass vial에 넣고, 흡착실험에서 행한 시험방법과 같은 방법으로 항온수조에서 진탕시킨 후 일정 시간 마다 시료를 채취하여 상정액 중의 각 농약의 농도를 측정된 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

흡착실험에 있어서 대부분의 연구자들은 평형시간을 24시간으로 적용하였으며[50-53], 연구자에 따라 2-72시간까지 다르게 적용하여 시험하였다[54-56]. Fig. 4에서 나타낸 바와 같이 본 연구에서는 각 제올라이트에 적용한 모든 농약에 대해서 6시간은 흡착평형에 도달하기에 충분한 시간임을 알 수 있었다. 농약의 종류에 관계없이 CLIN, FAU 및 (FAU+Na-P1)_{SF}는 1시간 이내에 평형에 도달하였으며, 그 후 36시간 동안 흡착평형농도에는 변화가 없었다. 비교적 순수한 제올라이트인 FCC_W는 10분 이내에 90%이상 흡착되었으며, 10분-3시간 사이에서 흡착이 조금씩 일어났으며, 그 후 33시간 동안 흡착평형농도에는 변화가 없었다. 공시험액은 유리용기에 흡착 또는 휘발성에 의한 농약의 손실이 없었다. 따라서 6시간 흡착평형 후 농약의 농도변화는 흡착된 것으로 계산하였다.

3-3. 제올라이트의 triadimefon 흡착 특성

제올라이트 중 triadimefon의 흡착능은 농약 흡착 연구에 광범위하게 이용되고 있는 Linear 흡착등온식과 Freundlich 흡착등온식에 적용하였다[24, 27, 37, 57-60].

Linear 흡착등온식은 x/m 과 C_e 관계의 흡착등온식에서 직선적 관계가 성립되는 농도 범위에서 적용되며 식 (1)과 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{x}{m} = K_D C_e \quad (1)$$

여기서, x/m 은 흡착평형 후 흡착제의 단위 중량 당 흡착된 용질의 질량(µg/g), C_e 는 흡착평형 후 용액 중에 남아 있는 용질의 농도(µg/mL), K_D 는

Table 3. 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 ^e
CLIN ^a	68.6	13.3	2.7	2.7	2.1	10.6
FAU ^{b,*}	38.1	30.1	5.6	4.8	4.9	16.2
(FAU+Na-P1) _{SF} ^{c,*}	46.2	14.1	5.8	8.3	13.1	12.4
FCC _W ^d	73.4	25.0	-	-	-	1.6

^anatural clinoptilolite, ^bFAU synthesized from coal fly ash, ^cmixture of FAU and Na-P1 synthesized from the ratio of Jeju scoria 6 to fly ash 4 by weight, ^dwaste fluid catalytic cracking catalyst, ^esum of MgO, K₂O, TiO₂, MnO and P₂O₅, *b and c are not pure FAU, but FAU type zeolites.

흡착평형상태에서 용액내의 용질의 농도와 흡착제의 단위 중량 당 흡착된 용질의 양과의 비를 나타내는 분배계수(distribution coefficient)이다.

Freundlich 흡착등온식은 경험식으로 식 (2)와 같다.

$$\frac{x}{m} = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

여기서, K_F , $1/n$ 은 Freundlich 상수이다. K_F 는 흡착제에 대한 용질의 상대적 흡착용량을 나타내는 지표이며, $1/n$ 은 흡착된 양과 평형농도사이의 상대적 직선성의 정도를 나타내는 흡착강도의 지표이다.

천연 제올라이트 및 합성 FAU 제올라이트의 triadimefon 흡착 특성을 살펴보기 위하여 $CLIN$, FAU_F , $(FAU+Na-P1)_{SF}$, FCC_W 각 0.1 g을 2-10 $\mu\text{g/mL}$ 의 triadimefon을 함유하는 0.01 M CaCl_2 20 mL에 가하여 흡착실험을 수행한 결과를 식 (1), (2)에 적용하여 Fig. 5에 도시하였고, 이들 흡착등온선으로부터 구한 직선회귀방정식 및 결정계수(r^2)는 Table 4와 같으며, Table 4로부터 구한 흡착 파라미터는 Table 5와 같다. Fig. 5 및 Table 4의 결정계수 r^2 에서 보여지는 바와 같이 제올라이트의 종류에 따라 다소의 차이는 있지만 제올라이트의 triadimefon 흡착은 Freundlich 흡착 등온식에 비교적 잘 적용됨을 알 수 있었다. 특히, FCC_W 의 경우 $r^2 > 0.99$ 이상을 보임을 알 수 있는데, 이는 FCC_W 가 비교적 순수한 제올라이트이므로 triadimefon 흡착부위가 많고, 사용된 농약의 농도가 낮기 때문인 것으로 사료된다.

본 연구의 Linear 흡착등온식에서 비교적 높은 결정계수가 얻어졌지만, 이 식은 매우 낮은 평형농도에서 흡착되어지는 농약의 양을 과소 또는 과대 평가한다. 이것은 (+) 절편의 존재에 의해 확실시 된다. 즉, (+) 절편은 원래의 제올라이트 중에 triadimefon의 존재를 의미한다. 원래의 제올라이트 중에 농약이 존재하지 않았는데, 절편이 생겼다는 것은 오직 흡착실험 데이터의 곡선성으로부터 판단할 수 있다[24]. 그러나 이 식의 기울기로부터 구한 분배계수 K_D 는 흡착제 상호간의 triadimefon 흡착능을 비교하는데 자주 사용[24, 27, 59, 60]되는데, triadimefon의 특

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

Zeolites	Linear regression equations	
	Linear	Freundlich
$CLIN$	$y=19.093x+30.154$ $r^2=0.9481$	$y=0.7414x+1.5908$ $r^2=0.9607$
FAU_F	$y=27.823x+48.763$ $r^2=0.9702$	$y=0.6654x+1.821$ $r^2=0.9781$
$(FAU+Na-P1)_{SF}$	$y=27.707x+12.754$ $r^2=0.9496$	$y=0.7414x+1.6683$ $r^2=0.9603$
FCC_W	$y=13336x+32.179$ $r^2=0.9979$	$y=0.9909x+4.1284$ $r^2=0.9972$

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

Zeolites	Linear	Freundlich	
	K_D	K_F	$1/n_F$
$CLIN$	19.09	39.0	0.741
FAU_F	27.82	66.2	0.665
$(FAU+Na-P1)_{SF}$	27.71	46.6	0.741
FCC_W	13,336	13,340	0.991

성과 흡착제의 성질에 따라 다르게 나타나며, 일반적으로 K_D 가 클수록 흡착량이 크다는 것을 의미한다. Freundlich식에서 K_F 값은 흡착평형농도 $C_e=1 \mu\text{g/mL}$ 일 때의 흡착상수로 단위농도에서 triadimefon과 흡착제 사이의 상대적인 친화성을 나타내는 지표로, K_F 값이 클수록 K_D 와 마찬가지로 흡착량이 크며[61], 흡착된 triadimefon의 탈착이 어렵다는 것을 의미한다[42].

제올라이트 $CLIN$, FAU_F , $(FAU+Na-P1)_{SF}$ 및 FCC_W 에 대한 triadimefon의 K_D 및 K_F 를 살펴보면, $FCC_W > FAU_F > (FAU+Na-P1)_{SF} > CLIN$ 의 순으로 K_D 및 K_F 의 값이 감소함을 알 수 있었다. Triadimefon에 대한 각 제올라이트간의 흡착능을 비교하기 위하여 각 제올라이트의 K_D , K_F 값을 가장 낮은 흡착능을 보이는 $CLIN$ 의 K_D , K_F 값과 비교한 상대적인 흡착능 R_D 및 R_F ($R_D=K_D(FCC_W)/K_D(CLIN)$, $R_{D2}=K_D(FAU_F)/K_D(CLIN)$, $R_{D3}=K_D((FAU+Na-P1)_{SF})/K_D(CLIN)$ 또는 $R_{F1}=K_F(FCC_W)/K_F(CLIN)$, $R_{F2}=K_F(FAU_F)/K_F(CLIN)$, $R_{F3}=K_F((FAU+Na-P1)_{SF})/K_F(CLIN)$)을 구하였다.

R_{D1} , R_{D2} , R_{D3} , R_{F1} , R_{F2} , R_{F3} 는 각각 698.6, 1.5, 1.5, 344.6, 2.4, 1.2로 R_D 또는 R_F 는 FCC_W 의 경우 $CLIN$ 에 비해 약 350배 이상 강력한 흡착제임을 알 수 있었다. FAU_F 는 $CLIN$ 에 비해 1.5배 이상, $(FAU+Na-P1)_{SF}$ 는 $CLIN$ 에 비해 1.2배 이상 높은 흡착제임을 알 수 있었다. 결과에서 FCC_W 가 매우 높은 흡착능을 보이는 것은 순수한 FAU형 제올라이트이고, 또한 극성을 나타내는 Al자리를 비극성의 Si로 치환한 USY 제올라이트이고, triadimefon도 비극성이기 때문인 것으로 사료된다. 그러나 FAU_F , $(FAU+Na-P1)_{SF}$ 가 FCC_W 에 비해 낮은 흡착능을 보이는 것은, 순수한 FAU가 아니고 석탄재 또는 제주 스크리아의 일부가 FAU 제올라이트로 전환되었기 때문으로 판단된다. $CLIN$ 가 비극성을 나타내는 SiO_2 의 함량이 높음에도 불구하고(Table 3) 낮은 흡착능을 보이는 것은 천연적으로 만들어져 세공의 중간 부분이 막히거나 트윈(twin) 결정 구조를 한 경우가 많기 때문인 것으로 사료된다.

각 제올라이트 사이의 triadimefon 흡착능의 크기는 Table 2 및 5에서 보여지는 바와 같이 $CLIN$ 를 제외하고 대략 BET 표면적과 같은 경향을 보이고 있다. 그러나 BET 표면적은 질소분자가 들어갈 수 있는 표면을 측정 한 것이고 실제 triadimefon의 크기는 6 Å이상이기 때문에 완전히

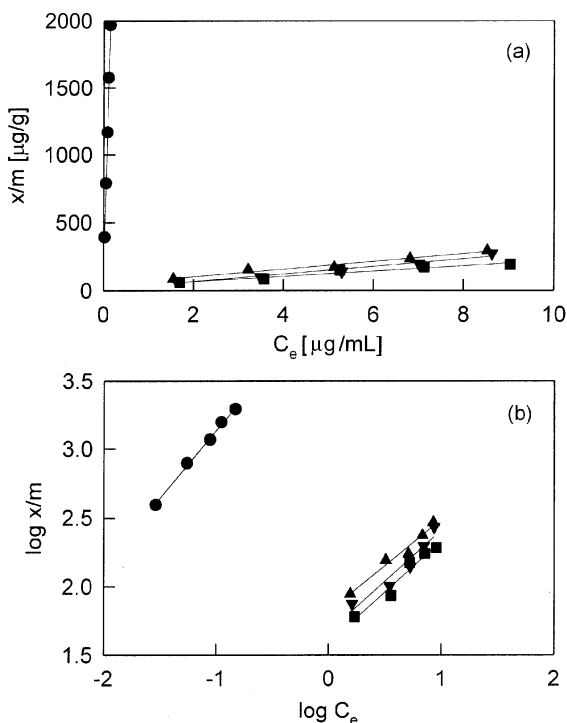


Fig. 5. Linear (a) and Freundlich (b) adsorption isotherms of triadimefon for the several zeolites (●: FCC_W , ■: $CLIN$, ▲: FAU_F , ▼: $(FAU+Na-P1)_{SF}$).

정량적으로 일치하는 것은 아닌 것으로 보여지며, 여기에는 제올라이트 결정크기, 세공구조, 큰 세공의 분포 등이 영향을 줄 수 있을 것으로 사료된다.

3-4. 온도의 변화에 따른 triadimefon 흡착 특성

온도는 농약의 흡착에 영향을 미치는 주요인자[30]로서 온도변화에 따른 흡착특성을 검토하였다. 실험은 초기농도 10 µg/mL를 15 °C, 25 °C 및 45 °C의 항온수조에서 흡착실험과 같은 방법으로 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

농약의 흡착에 있어서 농약의 종류와 흡착제의 종류에 따라 온도의 영향이 달라지게 되는데, Fig. 6에서 나타낸 바와 같이 CLI_N 은 온도가 증가함에 따라 triadimefon의 흡착량이 감소하는 반면, FAU_F , $(FAU+Na-P1)_{SF}$ 와 FCC_W 는 온도가 증가함에 따라 흡착량이 증가하는 경향을 보여 서로 상이한 결과를 나타내었다. 이 결과는 triadimefon에 대한 흡착과정이 전자에 대해서는 발열반응, 후자에 대해서는 흡열반응을 보여 주고 있다.

Cancela 등[51]은 온도의 변화에 따라 peat와 montmorillonite에 cyanazine을 흡착시킨 결과 온도가 상승함에 따라 흡착이 감소하는 경향을 보였다고 하였으며, 온도가 상승함에 따라 흡착이 감소하는 원인은 (1) 물리적인 흡착에 있어서 흡착의 감소를 유발시키는 농약과 흡착제사이의 인력의 감소와, (2) 온도의 변화로 일어나는 농약의 용해도의 변화 때문이라고 하였다. Leenheer 등[62]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 변화 때문이고, 흡착열이 낮은 경우는 화학적 흡착보다는 물리적인 흡착 때문이라고 하였다. Bosetto 등[54]은 다른 종류의 양이온으로 포화시킨 montmorillonite에 Alachlor를 온도변화에 따라 흡착시킨 결과 포화된 양이온의 종류에 따라 서로 다른 흡착양상, 즉 온도의 증가에 따라 흡착량의 증가 또는 감소를 보였다. 그들은 이러한 흡착시 온도에 의한 영향을 엔탈피의 변화(ΔH)를 가지고 설명을 하였으며, 이때 ΔH 에 주로 기여하는 것은 (1) 흡착표면에서의 용질의 흡착, (2) 교환가능한 양이온과 흡착된 분자와의 상호작용(발열과정), 그리고 (3) 흡착표면으로부터 용매분자의 탈리 및 층사이의 팽창(흡열과정)이라고 하였다.

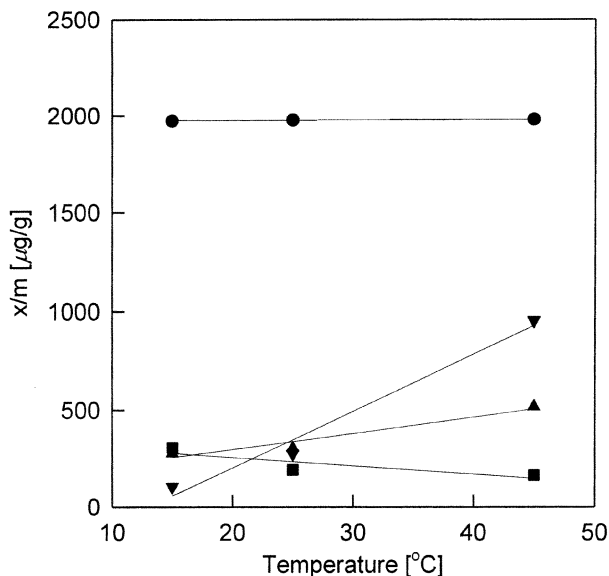


Fig. 6. Relationship between the amount of triadimefon adsorbed and temperature for several zeolites[●: FCC_W , ■: CLI_N , ▲: FAU_F , ▼: $(FAU+Na-P1)_{SF}$].

Table 6. Change in enthalpy(ΔH) for the adsorption of triadimefon on several zeolites at 15 °C and 45 °C

Zeolites	Temp.(°C)	C_e (mg/L)*	ΔH (Kcal mol ⁻¹)
CLI_N	15	8.4620	-0.494
	45	9.1798	
FAU_F	15	8.6009	0.903
	45	7.4108	
$(FAU+Na-P1)_{SF}$	15	9.4676	3.608
	45	5.2237	
FCC_W	15	0.1336	2.038
	45	0.0955	

*Equilibrium concentration obtained for initial concentration of 10 µg/mL.

천연 제올라이트에 대한 triadimefon의 흡착량이 온도가 상승함에 따라 감소하는 이유는 천연 제올라이트에서 triadimefon이 들어갈 수 있는 세공은 10-산소고리의 3.0×7.6 Å의 타원형 직선 세공이고, 직선 세공은 중간부분이 막히거나 트윈(twin) 결정 구조를 한 경우가 많기 때문에 triadimefon 성분은 세공 입구 가까이에 흡착될 것이고 온도의 상승에 의해 triadimefon과 CLI_N 사이의 인력의 감소 또는 triadimefon의 물에 대한 용해도가 증가하여 탈착되기 때문인 것으로 사료된다. 그러나 FCC_W , FAU_F , $(FAU+Na-P1)_{SF}$ 등 합성 제올라이트의 경우 온도가 증가함에 따라 triadimefon의 흡착량이 증가하는데, 이는 온도의 증가로 triadimefon의 물에 대한 용해도가 증가하여 제올라이트 세공내의 동공으로 확산 침투하여 흡착되기 때문인 것으로 사료된다.

본 연구의 엔탈피의 변화(ΔH)를 식 (3)의 Van't Hoff 식[54, 63]으로부터 계산하였으며, 본 연구의 15 °C, 45 °C에서 흡착 평형 후 용액 중 ΔH 계산 결과를 Table 6에 나타내었다.

$$\Delta H = R \frac{\ln C_{e1} - \ln C_{e2}}{1/T_1 - 1/T_2} \quad (3)$$

여기서, R은 기체상수, C_{e1} 과 C_{e2} 는 온도 T_1 과 T_2 에서의 평형농도이다.

Table 6에서 보여지는 바와 같이 ΔH 값은 -0.494~+3.608 Kcal mol⁻¹로 매우 낮은데, 이는 제올라이트와 triadimefon 사이의 상호작용이 강하지 않음을 나타낸다. 이 경우 Van der Waals 힘과 같은 물리적인 흡착에 의해 이루어진다고 가정하고 있다. 유사한 결과가 다른 농약에 대해서도 얻어졌다[31, 64].

3-5. pH 변화에 따른 triadimefon 흡착 특성

제올라이트의 pH변화에 따른 triadimefon의 흡착특성을 파악하기 위하여 각 제올라이트 0.1 g에 0.1 N NaOH과 0.1 N HCl을 가하여 pH 3-10으로 변화시키면서 흡착실험 방법에 따라 수행한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 자연상태에서 제올라이트 CLI_N , FAU_F , $(FAU+Na-P1)_{SF}$ 및 FCC_W 의 pH는 각각 6.31, 7.56, 7.84 및 6.43이었다.

Fig. 7에서 보여지는 바와 같이 pH의 영향에 의하여 흡착량에 거의 변화가 없었는데, 이는 triadimefon이 비이온성이기 때문이며 비이온성 농약은 흡착제의 표면에 부전하를 띠는 부위에 흡착되는 이온성 결합으로 흡착이 되는 것이 아니라, Van der Waals 힘, 소수결합 등과 같은 물리적인 흡착에 의하여 흡착되기 때문으로 생각된다. 이는 Altzman 등[65]이 비이온성 농약인 Parathion이 pH의 변화에 따라 흡착량의 변화가 없다는 보고와 Pusino 등[66]이 Metolachlor의 흡착에 있어 유기탄소에 대한 흡착계수는 pH에 영향을 받지 않았다는 연구 결과와 유사하였다.

3-6. 제올라이트의 triadimefon 탈착 특성

각 제올라이트에 흡착된 triadimefon의 탈착특성을 살펴보기 위하여 각 제올라이트에 대해 흡착등온선을 구하기 위해 사용된 triadimefon의

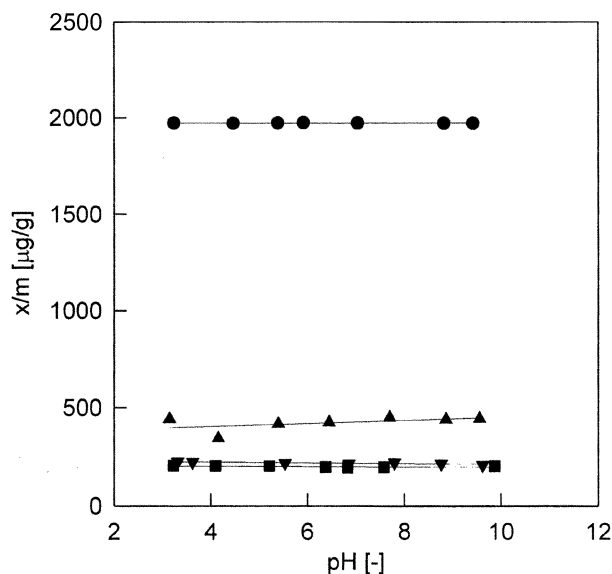


Fig. 7. Relationship between the amount of triadimefon adsorbed and pH[●: FCC_W, ■: CLI_N, ▲: FAU_F, ▼: (FAU+Na-P1)_{SF}].

각 농도에서 흡착평형 후 원심 분리하여 상정액을 완전히 제거하고 여기에 0.01 M CaCl₂ 20 mL를 가하여 2-3과 같이 탈착실험을 수행하였으며, triadimefon의 흡·탈착등온선의 이력현상(hysteresis) 상수인 H는 다음의 식에 의해 계산하였다[21, 67-69].

$$H = \frac{(1/n_{F(D)})}{(1/n_F)} \quad (4)$$

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

그 결과 탈착등온선은 Fig. 8에, 그리고 $1/n_{F(D)}$ 및 H 값은 Table 7에 도시하였다. 그림에서 보여지는 바와 같이 각 제올라이트에 대해 탈착등온선(점선)과 흡착등온선(실선)을 비교하여 보았을 때 탈착등온선은 흡착등온선에 크게 벗어나는 경향을 보임을 알 수 있었다. 이러한 경향은 토양에서 보여지는 탈착경향과는 달리 4회 탈착시에도 탈착되는 양이 적어 제올라이트에 존재하는 triadimefon의 양은 처음 흡착 평형시 제올라이트에 흡착된 양과 거의 비슷한 수치를 보임을 알 수 있다. 이것은 제올라이트의 triadimefon흡착은 토양과는 달리 다른 메커니즘에 의해 일어난다는 것을 의미한다.

즉, 토양의 triadimefon흡착은 토양유기물 또는 점토표면에서 흡·탈착이 일어나 제올라이트는 구조내의 세공으로 확산해 들어가 결합부위에 흡착된다. 그러나 triadimefon의 농도가 감소함에 따라 그리고 흡착능이 큰 제올라이트일수록 즉, FCC_W>FAU_F>(FAU+Na-P1)_{SF}>CLI_N의 순으로 H 값은 감소하는 경향을 보인다. 이것은 흡착능이 큰 제올라이트

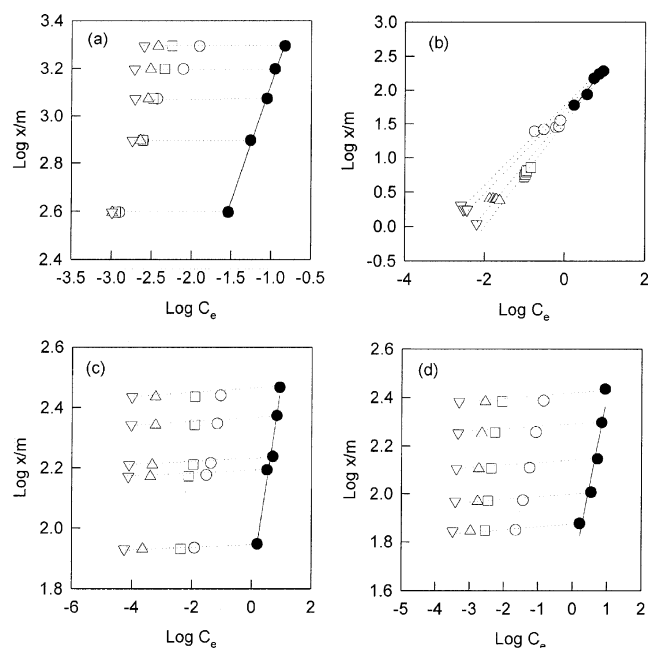


Fig. 8. Triadimefon sorption-desorption isotherms on zeolites. Closed symbols are equilibrium sorption points, whereas open symbols are successive desorption points(a) FCC_W, (b) CLI_N, (c) FAU_F, (d) (FAU+Na-P1)_{SF}].

트일수록, triadimefon의 농도가 낮을수록 탈착이 어렵다는 것을 의미하며, Singh 등[24], Cox 등[70] 및 Sundaram 등[27]의 토양중의 농약 흡·탈착 특성과 일치하고 있다. 그러나 Celis와 Koskiner[21]가 보고한 토양중의 triadimefon 흡·탈착에서 대부분의 토양에서 농약의 농도와 관계없이 H 값은 거의 비슷하다는 결과와 Celis와 Koskiner[69]가 보고한 토양 중의 imidacloprid-guanine 흡·탈착에서 농도가 낮을수록 낮은 H 값을 보이나 흡착능이 높은 토양에서 높은 H 값을 보였다는 결과와는 상이하였다. Celis와 Koskiner[69]는 토양 중 농약의 탈착에 있어서 농약의 농도가 낮을수록 낮은 H 값을 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[71]와 Celis와 Koskiner[69]는 높은 흡착능을 지닌 토양에 대한 탈착연구에서 계속적인 탈착은 초기 평형점에 인접한 탈착특성을 나타내므로 흡착등온선에서 크게 벗어나는 탈착등온선을 유발하여 낮은 H 값을 보인다고 하였다.

제올라이트 중 가장 낮은 흡착능을 지닌 CLI_N는 0.5614-0.7271의 비교적 높은 H 값을 가짐을 알 수 있는데, 이는 CLI_N이 천연적으로 만들

Table 7. Freundlich desorption constants($1/n_{F(D)}$) and hysteresis, $H=(1/n_{F(D)})/(1/n_F)$, for triadimefon sorption-desorption by several zeolites

Initial concentration points for desorption	Zeolites							
	CLI _N		FAU _F		(FAU+Na-P1) _{SF}		FCC _W	
	$1/n_{F(D)}$	H	$1/n_{F(D)}$	H	$1/n_{F(D)}$	H	$1/n_{F(D)}$	H
10 μg/mL	0.7271	0.9806	0.0063	0.0095	0.0120	0.0163	0.0006	0.0006
8 μg/mL	0.6292	0.8486	0.0062	0.0093	0.0103	0.0139	0.0005	0.0005
6 μg/mL	0.6224	0.8395	0.0058	0.0086	0.0102	0.0137	0.0004	0.0004
4 μg/mL	0.5883	0.7934	0.0047	0.0071	0.0099	0.0133	0.0005	0.0005
2 μg/mL	0.5614	0.7572	0.0038	0.0057	0.0088	0.0119	0.0005	0.0005

어졌기 때문에 이의 세공 중간부분이 막히거나 트윈결정구조를 한 경우가 많아 triadimefon 성분이 주로 세공입구 가까이 흡착되어 있어 탈착용액에 의해 쉽게 탈착되기 때문인 것으로 사료된다. 그러나 합성 제올라이트인 FCC_w, FAU_F 및 (FAU+Na-P1)_{SF}에 대한 H 값은 각각 ≤ 0.0006 , ≤ 0.0095 , ≤ 0.0163 으로 탈착이 거의 일어나지 않음을 알 수 있는데, 이는 이들 제올라이트 세공내의 동공으로 확산 침투하여 흡착되기 때문인 것으로 사료된다.

이상의 결과에서와 같이 제올라이트에 의한 triadimefon의 탈착특성은 일반적인 토양에서 탈착과는 다른 특성을 보임을 알 수 있었는데, 앞으로 이에 대한 보다 체계적인 연구가 필요하다고 생각된다.

4. 결 론

제올라이트의 농약 흡·탈착 특성을 살펴보기 위해 천연제올라이트(Clinoptilolite, CLI_N), 석탄재로부터 합성된 Faujasite 제올라이트(FAU_F), 스코리아와 석탄재를 6:4의 비율로 하여 합성한 FAU와 Na-P1이 혼합된 제올라이트[(FAU+Na-P1)_{SF}], 폐 유동층 촉매 분해반응촉매(FCC_w) 등을 이용하여 골프장에 살포되고 있는 triazole류 살균제인 triadimefon에 대해 각 제올라이트와 triadimefon 상호간의 흡·탈착, triadimefon 흡착에 미치는 용액의 pH, 온도 영향 등에 대하여 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 제올라이트 종류에 따른 triadimefon의 분배계수 K_D 및 Freundlich 흡착상수인 K_F 는 $FCC_w > FAU_F > (FAU+Na-P1)_{SF} > CLI_N$ 의 순으로 감소하였다.
- (2) 온도가 증가함에 따라 CLI_N은 흡착량이 감소하는 반면, FAU_F, (FAU+Na-P1)_{SF}와 FCC_w와 온도가 증가함에 따라 흡착량이 증가하였다.
- (3) pH의 영향에 의하여 제올라이트의 triadimefon 흡착량에 변화가 없었다.
- (4) 천연 제올라이트를 제외한 합성 제올라이트에 흡착된 triadimefon의 탈착은 탈착되는 triadimefon의 양이 매우 적어 흡착등온선과 크게 벗어나는 이력현상을 보였고, 또한 이력현상은 triadimefon의 농도가 감소할수록, 그리고 triadimefon에 대한 흡착능이 큰 제올라이트일수록 증가하였다.

감 사

이 논문은 2000년도 제주대학교 두뇌한국 21 사업에 의해 지원되었음.

참고문헌

1. Porex Development Co.: Environmental Impact Assessment Report on Construction of Jeju Adonis Golf Course(1998).
2. Hyun, H. N., Kim, C. S. and Oh, S. S.: "Studies on Adsorption Performance Test of Pesticides by Activated Carbon and Zeolite," Cheju National University Report, Jeju Royal Phoenix C.C.(1994).
3. Jeju Provincial Inst. Public Health & Environ. Res.: Performance Test of Adsorbents for Reducing Pesticide Contamination(1996).
4. Kam, S. K., Kim, D. S. and Lee, M. G.: *J. Korean Environ. Sci. Soc.*, **8**, 399(1999).
5. Leppert, D.: *Min. Eng.*, **42**, 604(1990).
6. Loizidou, M., Haralambous, K. J., Loukatos, A. and Dimitrakopoulou, D.: *J. Environ. Sci. Health Part A*, **27**(7), 1759(1992).
7. Pansini, M., Colella, C. and Degennaro, M.: *Desalination*, **83**(1-3), 145 (1991).
8. Zamzow, M. Z., Eichbaum, B. R., Sandgren, K. R. and Shanks, D. E.: *Sep. Sci. Technol.*, **25**(13-15), 1555(1990).
9. Bernal, M. P. and Lopez-Real, J. M.: *Biores. Technol.*, **43**, 27(1993).
10. Noh, J. S., Song, S. S. and Kang, H.: *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **12**(1), 31(1990).
11. Semmens, M. J., Booth, A. C. and Tauxe, G. W.: *ASCE*, **104**(EE2), 231(1978).
12. Song, C. S., Kim, H. J. and Chung, T. H.: *J. Korean Soc. Water & Wastewater*, **12**(3), 75(1998).
13. Yoo, S. W., Song, C. S., Kim, D. I., Lee, Y. T., Jeong, M. H., Chung, T. H., Park, K. Y., Lee, J. W. and Kim, H. J.: "Wastewater Treatment Technology: Simultaneous Removal Process Development of Nitrogen and Phosphorus using Zeolite," 2nd Year's Annual Report of Samsung Construction Technology Institute, Ministry of Environment (1997).
14. Aiello, R., Colella, C. and Di Lorenzo, A.: *Inquinamento*, **22**(5), 41(1980).
15. Kel'tsev, N. V.: *Zh. Vses. Khim. O-va*, **24**(1), 54(1979).
16. Zhang, W. X., Yahifo, H., Mizuno, N., Izumi, J. and Iwamoto, M.: *Langmuir*, **9**(9), 2337(1993).
17. Mimura, H., Tachibana, F. and Akiba, K.: *J. Nucl. Sci. Technol.*, **29**(2), 184(1992).
18. Henmi, T.: *Clay Sci.*, **6**, 277(1987).
19. Lee, M. G., Yi, B., Ahn, B. J. and Roddick, F.: *Korean J. Chem. Eng.*, **17**, 325(2000).
20. Hyun, S. S.: "Studies on the Removal of Heavy Metal Ions in Wastewater using the Zeolites Synthesized from Cheju Scoria," MS Thesis, Cheju National Univ.(1999).
21. Celis, R. and Koskinen, W. C.: *J. Agric. Food Chem.*, **47**, 776(1999).
22. Grover, G.: *Weed Sci.*, **25**, 159(1977).
23. Wahid, P. A. and Sethunathan, N.: *J. Agric. Food Chem.*, **26**, 101 (1978).
24. Singh, N., Wahid, P. A., Murthy, M. V. R. and Sethunathan, N.: *J. Environ. Sci. Health*, **B25**(6), 713(1990).
25. Locke, M. A.: *J. Environ. Qual.*, **21**, 558(1992).
26. Davis, J. W.: *Environ. Toxicol. Chem.*, **12**, 27(1993).
27. Sundaram, K. M. S., Sloane, L. and Nott, R.: *J. Environ. Sci. Health*, **B32**(1), 1(1997).
28. Clay, S. A. and Koskinen, W. C.: *Weed Sci.*, **38**, 74(1990).
29. Lim, S. G. and Bong, W. A.: *J. Korean Soc. Environ. Agric.*, **11**, 101(1992).
30. Deli, J. and Warren, G. F.: *Weed Sci.*, **19**, 67(1971).
31. Bansal, O. P.: *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **47**, 877(1983).
32. Kozak, J. and Toth, S. J.: *Weed Sci.*, **31**, 368(1983).
33. Sabljik, A.: *J. Agric. Food Chem.*, **32**, 243(1984).
34. Woodburn, K. B., Delfino, J. J. and Rao, P. S. C.: *Chemosphere*, **24**, 1037(1992).
35. Oh, S. S.: "Adsorption Characteristics and Potential Leachability of Selected Pesticides in Cheju Citrus Orchards," Ph.D. Thesis, Cheju National Univ.(1999).
36. Harris, C. I., Kaufman, D. D., Sheets, T. J., Nash, R. G. and Kearney, P. C.: *Adv. Pest Control Res.*, **8**, 1(1968).
37. Farmer, W. J. and Aochi, Y.: *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **38**, 418(1974).
38. Garcia-Miragaya, J. and Page, A. L.: *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **40**, 658(1976).
39. Singhal, J. P., Khan, S. U. and Bansal, O. P.: *Aust. J. Chem.*, **31**, 2151 (1978).
40. Singhal, J. P. and Singh, N.: *Soil Sci.*, **125**, 301(1978).

41. Himel, C. M., Loats, H. and Baily, G. W.: "Pesticide Sources to the Soil and Principles of Spray Physics," In "Pesticide in the Soil Environment: Processes, Impacts, and Modelling," (ed. Cheng, H. H.), Soil Sci. Soc. Am., Inc., Wisconsin, 7(1989).
42. Baarschers, W. H., Elvish, J. and Ryan, S. P.: *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **30**, 621(1983).
43. Matsumoto, Y., Totsuka, Y. and Tsukamoto, Y.: *Shizuoka-ken Shizuoka Kogyo Gijutsu Senta Kenkyu Hokoku*, **39**, 71(1994).
44. Umetami, T., Moriguchi, Y., Yasuo, H. and Hayashi, H.: *Osaka-shi Suidokyoku Suishitsu Shikensho Chosa Kenkyu Narabashi Shiken Seiseki*, **45**, 32(1994).
45. Gregg, S. J. and Sing, K. S. W.: "Adsorption, Surface Area and Porosity," 2nd ed., Academic Press, London(1982).
46. Page, A. L.: "Methods of Soil Analysis(2nd ed.), Part 2, Chemical and Microbiological Properties," Am. Soc. Agron. Inc., Soil Soc. Am. Inc., Madison, Wisconsin, USA(1985).
47. Tomlin, C.: "The Pesticide Manual(10th ed.)," Crop Protection Publications, 1000(1994).
48. Jeon, B. E.: "Synthesis of Zeolites from Cheju Scoria," MS Thesis, Chonbuk National Univ.(1999).
49. Kim, C. H., Ahn, B. J., Lee, M. G. and Kam, S. K.: *Appl. Chem.*, **4**(1), 320(2000).
50. Bowman, B. T. and Sans, W. W.: *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **41**, 514(1977).
51. Cancela, G. E., Taboada, E. P. and Sanchez-Rasero, F.: *Soil Sci.*, **150**(6), 836(1990).
52. Sanchez-Martin, M. J. and Sanchez-Camazano, M.: *Soil Sci.*, **152**(4), 283(1991).
53. Hu, J. Y., Aizawa, T., Ookubo, Y., Morita, T. and Magara, Y.: *Water Res.*, **32**(9), 2593(1998).
54. Bosetto, M., Arfaioli and Fusi, P.: *Soil Sci.*, **155**(2), 105(1993).
55. Cheah, U. B., Kirkwood, R. C. and Lum, K. Y.: *Pesticide Sci.*, **50**, 53(1997).
56. Niwas, R., Gupta, U., Khan, A. A. and Varshney, K. G.: *Colloids & Surfaces A*, **164**, 115(2000).
57. Grover, J. and Smith, A.E.: *Can. J. Soil Sci.*, **54**, 179(1974).
58. Muray, M. R. and Hall, J. K.: *J. Environ. Qual.*, **18**, 51(1989).
59. Hyun, H. N., Oh, S. S. and Rhu, S. H.: *J. Korean Soc. Pesticide Sci.*, **14**, 135(1995).
60. Kim, J. H. and Kam, S. K.: *Korean J. Pesticide Sci.*, **4**(1), 19(2000).
61. Cleveland, C. B.: *Weed Technol.*, **10**, 157(1996).
62. Leenheer, J. A. and Ahlrichs, J. L.: *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **35**, 700(1971).
63. Aly, M. I., Bakry, N., Kishk, F. and El-Sebae, A.H.: *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **44**, 1213(1980).
64. Sanchez-Martin, M. J. and Sanchez-Camazano, M.: *J. Agric. Food Chem.*, **32**, 720(1984).
65. Altzman, S., Kiliger, L. and Yaron, B.: *Jour. Agric. Food Chem.*, **20**, 1224(1972).
66. Pusino, A., Liu, W., Petretto, S. and Gessa, C.: *Can. J. Soil Sci.*, **73**, 325(1994).
67. O'Connor, G. A., Wierenga, H. H., Cheng, H. H. and Doxtader, K. G.: *Soil Sci.*, **130**, 157(1980).
68. Barriuso, E., Laird, D. A., Koskinen, W. C. and Dowdy, R. H.: *Soil Sci. Am. J.*, **58**, 1632(1994).
69. Celis, R. and Koskinen, W. C.: *J. Agri. Food Chem.*, **47**, 782(1999).
70. Cox, L., Koskinen, W. C. and Yen, R. Y.: *J. Agric. Food Chem.*, **45**, 1468(1997).
71. Di Toro, D. M. and Horzempa, L. M.: *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 594(1982).