

활성탄 종류에 따른 골프장 사용농약의 흡착 특성

이 용 두 · 김 학 모* · 송 회 경**

제주대학교 해양과학부 토목환경공학전공,

*한국경제조사연구원, **제주대학교 일반대학원 환경공학과

Adsorption characteristics of Pesticides with Activated Carbons

Yong-Doo Lee, Hak-Mo Kim* and Hee-Kyung Song**

Major of Civil and Environmental Engineering, Cheju National University, Jeju-Do 690-756, Korea

*Korea Economic Research Institute, Jeju-Do 690-817, Korea

**Major of Environmental Engineering, Cheju National University, Jeju-Do 690-756, Korea

Adsorption characteristics of five pesticides, fenitrothion, iprodione, tolclofos-methyl, prodiameine and napropamide, were evaluated depending on the type of activated carbon. Coal and coconut shell based activated carbons were tested. Activated carbons had different physical properties respectively. There were Y1100, Y1000, Y by coconut-based activated carbon and C1000, C900 ,C by coal activated carbon. Isotherm data were treated according to Freundlich models.

According to the K values adsorption capacities of coal based activated carbons were better than coconut shell based ones. But according to column test pesticides removal were higher than in coconut shell activated carbons than coal based ones.

Key words : activated carbon, pesticide, adsorption

서 론

제주지역의 골프장은 지속적으로 늘어나고 있는 실정이다. 2003년에는 9개소의 골프장이 운영되었으나 현재는(2005년, 4월기준) 14개소가 운영 중이고, 11개소가 승인되어서 건설 중에 있다. 골프장 건설로 인하여 많은 산림이 훼손되고 있으며, 농약의 사용 등으로 인하여 여러 가지 환경오염 문제를 야기 시키고 있는 것 또한 사실이다. 제주지역 골프장에서 농약 사용량을 조사한 결과 19.8 kg/ha(골프장개수 9개,

2003년 기준)로 전국 평균 12.2 kg/ha(2003년 기준)을 훨씬 초과하여 사용하고 있음을 알 수 있었다(환경부, 2004).

골프장 수 증가에 따라서 농약 사용량 및 사용 품목수도 매년 증가하는 추세에 있다. 전국 골프장은 2004년 말 기준 198개소로 1998년 128 개소보다 65%로 증가하였고, 이에 따라 농약 사용량도 1998년 149톤에서 2004년 229톤으로 54%로 증가 하였다. 또한 사용농약 품목수도 1998년도 114품목에서 2004년 148개품목으로 29.8%로 증가하였다(환경부, 2004).

대체 수자원이 없는 제주의 경우, 지하수 오염은 생물의 생존을 불가능하게 한다. 특히, 제주 지역의 골프장들은 거의 대부분이 제주지역의 지하수 함양에 중요한 역할을 하는 중산간 지대에 있거나 계획하고 있어, 골프장의 농약 사용에 따른 지하수 오염을 유발시킬 수 있는 오염원으로서의 잠재력을 지니고 있다.

골프장 건설시, 농약의 살포에 의한 지하수의 오염을 방지하기 위하여 그런 및 헤어웨이에 활성탄을 포설하도록 하여, 농약오염을 저감시키도록 하고 있으나, 활성탄은 재료, 피흡착물질의 특성에 따라 다르므로, 여러 가지 조건을 고려하여 적절하게 포설하여만 기능을 발휘할 수 있는데, 골프장에서는 기존의 제품을 사용하고 있는 실정으로, 지하수의 오염을 방지하기 위해서는 보다 나은 효율을 가지는 흡착제의 개발이 시급한 실정이다.

농약은 잔디의 종류, 내장객수, 기후, 토양 및 병해충의 종류 등에 따라 사용되는 양과 종류가 다양하며, 사용 후에도 그 영향이 상당시간 지속적으로 나타나는 화학물질이다. 골프장의 경우, 대부분의 농약은 잔디의 병해충 및 잡초를 제거하기 위하여 사용되어 지는데, 골프장의 농약사용 빈도는 초제가 연 1회, 살균제와 살충제는 병해충의 발생빈도에 따라 현격한 차이를 보이지만 그런의 경우 대략 연 10회 정도이며, 티와 헤어웨이는 특별한 경우를 제외하고는 거의 사용하지 않는다고 보고되고 있으나 관리방법에 따라 사용량은 많은 차이를 나타내고 있다.

골프장에서 사용 가능한 농약 품목은 95종이며(제주도, 2004), 그런, 헤어웨이의 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(김, 2000).

농약이 흡착제와 접촉하게 되면 흡착제의 표면에 흡착되고, 이러한 흡착과정은 농약의 용탈

(탈착), 휘발성, 지속성 또는 이동성에 영향을 미칠 수 있으므로 농약 거동의 중요한 요인이다(Celis and Koskinen, 1999a). 흡착제에 흡착된 농약은 물의 침출에 의해 아래로 용탈되며, 용탈의 정도는 농약의 이화학적 성질에 의존한다(Himel et. al., 1989).

농약의 이화학적 성질로는 분배계수, 물에 대한 용해도, 중기압, 친수성/소수성 특성, 이온상태, 화학적, 광화학적, 생물학적 성질이 포함된다. 일반적으로 흡착제에 강하게 흡착되고 물에 대해 낮은 용해도를 가지고 있는 농약은 흡착제 중에서 비교적이 용탈되기 어렵다(Baarscher et. al., 1983).

한편, 도내 골프장에 포설하는 활성탄의 효과에 대한 불신과 사용되는 농약의 흡착효율에 대한 근거가 거의 없으며, 활성탄의 종류별 흡착효율 및 특성파악이 되지 않은 관계로 활성탄 포설에 대한 많은 문제점을 안고 있다.

따라서, 본 연구에서는 현재 골프장에서 주로 사용되고 있는 야자계 활성탄에 대한 특성 분석과 함께 기존의 수처리용으로 개발된 야자계 활성탄 그리고 원료가 다른 석탄계 활성탄들에 대한 물리적 특성 분석을 행하며, 이들 활성탄을 이용해 골프장과 같은 환경조건으로 설계된 모의 흡착장치에 골프장에서 주로 사용되는 농약인 fenitrothion, iprodione, toclofos-methyl, prodiame, 그리고 naprodiame를 살포하여서 이들 농약들에 대해 야자계 활성탄과 석탄계 활성탄의 흡착 특성을 비교하고자 한다. 또한 활성탄종류별 각 농약에 대한 등온흡착 실험을 행하여 골프장 사용 농약의 흡착 특성을 비교 분석 하였다.

실험재료 및 방법

사용 농약의 특성

실험에 사용한 농약은 골프장에서 주로 사용하는 것으로 스미치온유제(살충제, 유효성분은

페니치온 40%), 새시로수화제(살균제, 유효성분은 이프로디온 50%), 리조렉스 수화제(살균제, 유효성분은 톤크로포스메틸 50%), 한목 입상수화제(제초제, 유효성분은 프로디아민 63%), 그리고 데브리놀 수화제(제초제, 유효성분은 나프로파미드 50%)로 5종류를 사용하였다. Table 1은 농약의 특성을 나타내었다.

농약분석은 먹는물 수질기준의 유기인 검출 방법을 이용하였다. 전처리는 검수 500 mL를 1L 분액깔대기(A)에 취하고 염화나트륨 약 5g을 넣어 녹인 다음 염산(1+1)을 넣어 산성으로 했다. 다음으로 추출용매 30 mL를 넣어 2분간 강하게 흔들어 섞은 다음 가만히 두었다가, 물 총을 다른 분액깔때기(B)에 취한 후 여기에 추출용매 30 mL를 넣어 같은 방법으로 추출한다. (B)의 분액깔때기에서 추출한 것을 (A)의 분액깔때기에 합하여 물 10 mL 2회 세척한다. 이것을 세척한 추출액을 무수황산나트륨 70~100 mM를 채운 칼럼관을 통과시킨 액을 구테루나다니쉬 농축기로 5 mL까지 농축하여 분석하였다. Gas chromatograph(HP5890 series II)는 검출기로 NPD를, 칼럼은 HP-5(30m × 0.25 mm)을 사용하였다. 주입구 온도는 260°C, 검출기 온도는 260°C로 하였다.

한다. 이것을 세척한 추출액을 무수황산나트륨 70~100 mM를 채운 칼럼관을 통과시킨 액을 구테루나다니쉬 농축기로 5 mL까지 농축하여 분석하였다. Gas chromatograph(HP5890 series II)는 검출기로 NPD를, 칼럼은 HP-5(30m × 0.25 mm)을 사용하였다. 주입구 온도는 260°C, 검출기 온도는 260°C로 하였다.

사용 활성탄의 특성

실험에 사용된 활성탄은 모두 6종류로서 야자계 활성탄인 Y1100, Y1000, 그리고 Y와 석탄계 활성탄 C, C1000, 그리고 C900을 이용하였다. 활성탄들 간의 물리적 특성을 비교를 위해 요오드가, 비표면적, 그리고 세공용적을 분석하였다. 요오드가 측정은 활성탄 시료에 요오드용액을 가하여 흡착시킨 다음 상층액을 분리하여 잔존되어 있는 요오드의 농도로부터 구했고, 비표면적과 세공용적은 Quanta Chrome Co. autosorb-1을 사용하여 N₂ gas sorption method

Table 1. Characteristics of pesticides used in this study

| Common Name | Fenitrothion | Iprodione | Toloclofos-methyl | Prodiamine | Napropamide |
|--------------------|--|--|--|--|---|
| Chemical Name | O,O-dimethyl O-(3-methyl-4-nitrophenyl) phosphorothioate | 3-(3, 5-dichlorophenyl)-N-(1-methylethyl)-2, 4-dioxo-1-imidazolidine dinecarboxamide | O-2, 6-dichloro-p-tolyl O, O-dimethyl phosphorothioate | 5-Dipropylamino-a,a,a-trifluoro-4, 6-dinitro-o-toluidine | N,N-Diethyl-2-(1-Naphthlenoxy)-Propanamide |
| Molecular weight | 277.2 | 330.17 | 287 | 350.3 | 272 |
| Molecular formula | C ₉ H ₁₂ NO ₅ PS | C ₁₃ H ₁₃ Cl ₂ N ₃ O ₃ | C ₉ H ₁₁ Cl ₂ O ₃ PS | C ₁₃ H ₁₇ F ₃ N ₃ O ₃ | C ₁₇ H ₂₁ NO ₂ |
| Chemical Class | organophosphorus | dicarboximide | organophosphorus | dinitroaniline | amide |
| Chemical Use | insecticides | fungicides | fungicides | herbicides | herbicides |
| Chemical Structure | | | | | |

Table 2. Properties of Activated Carbon used in this study

| | Y1100 | Y1000 | Y | C | C1000 | C900 |
|--|-------|---------------|------|------|-------|------|
| Raw material | | coconut shell | | Coal | | |
| Iodine Number(mg/g) | 1111 | 1004 | 1018 | 1052 | 1012 | 957 |
| Specific surface area(m ² /g) | 1070 | 1043 | 1152 | 1003 | 989 | 987 |
| Pore volume(ml/g) | 0.59 | 0.93 | 0.58 | 0.48 | 0.67 | 0.59 |

으로 측정하였다.

활성탄의 물리적 특성을 Table 2에 나타내었다. Y1100, Y1000, Y, C, C1000 그리고 C의 요오드 값은 각각 1111 mg/g, 1004 mg/g, 1018 mg/g, 1052 mg/g, 1012 mg/g, 그리고 957 mg/g로서 Y1100이 가장 크고 C900이 가장 낮은 요오드 값을 나타내고 있다. 한국공업 규격에 따르면 활성탄을 요오드가에 따라서 3종류로 분류하고 있는데, 요오드가가 1100 mg/g 이상은 1등급, 2등급은 1000 mg/g 이상이고, 3등급은 900 mg/g 이상이다. 비표면적은 야자계활성탄은 1043~1070 m²/g이며, 석탄계활성탄은 987~1003 m²/g의 사이에 분포하고 있으며, 야자계활성탄이 높은 값을 나타내고 있다. Y가 1152 m²/g으로 가장 높았고 C900이 987 m²/g으로 가장 낮았다. 반면에 세공용적은 야자계 활성탄은 0.58~0.93 ml/g사이의 분포하고 석탄계활성탄의 세공용적 분포범위는 0.48~0.67 ml/g로 Y1000가 0.93 ml/g으로 가장 큰 세공용적을 나타내었다.

실험방법

등온흡착실험

등온흡착 실험은 6종류의 입상활성탄 각각을 200 mesh에 통과할 수 있는 크기까지 분쇄하여 활성탄 용액의 농도가 1000 mg/l로 일정하게 만들었으며, 일정농도의 농약(수화제인 경우 정확히 200 mg을 분취하여 중류수 20 ml에 녹여 희석한 후 농도가 2.5 mg/l가 되도록 하였으며, 유제는 200 μl를 중류수 20 ml에 녹여 희석한 후 2.5

μl/l로 만들었다)이 있는 시료수에 분말활성탄을 농도별로 2 mg/l, 4 mg/l, 7 mg/l, 10 mg/l, 그리고 20 mg/l 주입 후 250 rpm이상 회전하는 진탕기에서 실내온도를 20°C로 조정하여 24시간 흡착평형실험을 하였다. 농도 분석은 시료를 GF/C 필터로 활성탄을 분리한 수 분액깔때기에 시료 100 ml와 노르말헥산과 염화메탄올혼합액(혼합비율 85:15) 10 ml를 넣은 후 진탕기에서 250 rpm으로 5분간 진탕시킨 후 용액을 물과 분리시킨 후 1PS여지에 걸러 용액이 1 ml되게 질소농축기에서 농축시킨 후 2 ml의 Vial에 담아 GC-MS로 분석하였다.

모의 흡착장치에서 농약 제거 실험

활성탄 종류에 따른 농약의 제거 특성을 파악하기 위해서 실제 골프장과 같은 조건의 모의 장치를 제작하였으며, Fig. 1에 나타내었다. 흡

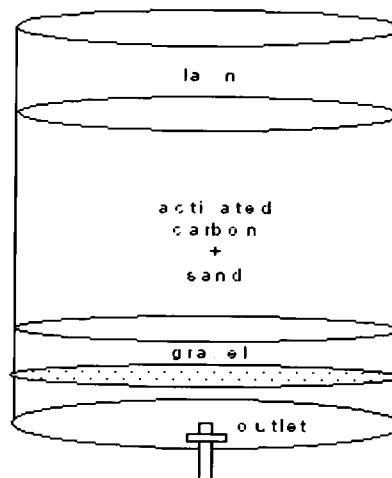


Fig. 1. Experimental apparatus.

착장치는 높이 50cm, 내경 15cm의 두께 5mm인 원통형 투명 아크릴로 제작하고, 충진물 지지대는 두께 5mm의 투명 아크릴에 Ø2mm의 구멍을 뚫어 용출수가 빠지도록 하였다. 시료 채취용 밸브는 하단에서 약 1cm위에 설치하였다.

모의장치에 활성탄 충진 조건은 골프장의 그린·티와 훼어웨이 조건 2가지로 나누어서 하였다(Table 3). 지지대 위에 모래의 유실을 방지하기 위하여 3mm의 매끈한 자갈층을 5cm정도 충진 한 후, 그린·티는 활성탄 3cm와 모래 27cm를 혼합하여 충진하고 훼어웨이는 활성탄이 1.5kg/m³와 모래 30cm를 혼합하여 충진하였다. 그리고 잔디를 약 10cm정도 식재하였다.

Table 3. Experimental conditions for column test

| Green · Tee | Fairway | Paving Depth |
|---------------------------------------|---|--------------|
| Activated carbon 3 cm + sand 27 cm | Activated carbon 1.5 kg/m ³ | 30 cm |

실험과정은 실험 1일 전에 물로 충분하게 세척한후 Table 5에 따라 제조한 농약을 모의

장치 상단부에 분무기를 사용하여 살포하였으며, 농약살포 후 수돗물로 살수하여 세척하였다. 이때 수돗물은 염소에 의한 영향을 없애기 위해 24시간 방치한 것을 사용하였다. 살수량은 1994년부터 2003년까지의 제주도의 평균강우량을 기준으로 골프장에서 실제 각각의 농약을 살포하는 시기의 평균 강우량을 살포하였다 (Table 4). 살수 후 모의장치 하단부를 통하여 유출된 유출수를 시료로 하여 농약을 분석하였다. 2번째 농약은 24시간후에 살포 되었으며 실험은 5월 동안 연속으로 이루어 졌다. 농약 살포 순서는 fenitrothion, iprodione, tolclofos-methyl, prodiame, 그리고 napropamide의 순서이며, 살포량은 fenitrothion이 53.1mL/m³, iprodione 17.7mL/m³, tolclofos-methyl 17.7mL/m³, prodiame 5.4mL/m³, 그리고 napropamide 5.4mL/m³이다.

실험결과 및 고찰

등온 흡착 실험결과

일반적으로 수처리 이외의 액상흡착에 관해

Table 4. The conditions for spreading on Pesticides and rainfall

| Pesticides | Dilution ratio* | application dose** | application dose in column*** | the times for rainfall | the amount of watering in column |
|------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------|----------------------------------|
| fenitrothion | 20 mL/20 L | 3 L/m ³ | 53.1 mL | June to September | 7.4 L |
| iprodione | 20 g/20 L | spread evenly among all / 10a | 17.7 mL | May to June | 10.7 L |
| tolclofos-methyl | 20 g/20 L | 1 L/m ³ | 17.7 mL | September to October | 5 L |
| prodiame | 10 g/20 L | 300 L/10a | 5.4 mL | March and October | 5 L |
| napropamide | 33 g/20 L | 300 L/10a | 5.4 mL | March and October | 5 L |

* , ** : instruction of pesticides(농약사용자침서, 2002)

*** : [(π/4×0.15²)×application dose] , 0.15 : the inside diameter of column

Table 5. Freundlich adsorption constants K and 1/n for pesticides adsorption

| Pesticides Activated Carbon | Fenitrothion | | | Iprodione | | | Toclofos-methyl | | | Prodiamine | | | Napropamide | | |
|-----------------------------------|--------------|--------|----------------|-----------|--------|----------------|-----------------|--------|----------------|------------|--------|----------------|-------------|--------|----------------|
| | K | 1/n | R ² | K | 1/n | R ² | K | 1/n | R ² | K | 1/n | R ² | K | 1/n | R ² |
| Y1100 | 0.1798 | 0.0896 | 0.6156 | 0.0585 | 0.2675 | 0.7649 | 0.4269 | 0.3256 | 0.8959 | 0.0162 | 0.1348 | 0.4266 | 0.2849 | 0.3826 | 0.8511 |
| Y1000 | 0.2480 | 0.1908 | 0.904 | 0.1476 | 0.5530 | 0.8903 | 0.5665 | 0.4416 | 0.8575 | 3.5144 | 2.3171 | 0.7512 | 0.2590 | 0.4111 | 0.9622 |
| Y | 0.1796 | 0.0767 | 0.7433 | 0.0390 | 0.1375 | 0.3094 | 0.3201 | 0.2214 | 0.955 | 0.2748 | 0.8949 | 0.8878 | 0.8512 | 1.6357 | 0.9651 |
| C | 0.4190 | 0.3983 | 0.9825 | 0.1883 | 0.5396 | 0.912 | 1.8951 | 1.1026 | 0.9509 | 0.1072 | 0.3999 | 0.5408 | 0.461 | 1.1 | 0.7947 |
| C1000 | 0.4443 | 0.4091 | 0.9715 | 0.4519 | 0.7474 | 0.9914 | 0.8433 | 0.5160 | 0.9172 | 0.2828 | 0.636 | 0.8533 | 0.4683 | 1.1106 | 0.9009 |
| C900 | 0.3758 | 0.3413 | 0.9972 | 0.2113 | 0.5416 | 0.8882 | 0.6542 | 0.5044 | 0.9023 | 1.1269 | 1.1365 | 0.832 | 0.4947 | 1.2087 | 0.8604 |

서 흡착되기 쉬운 용질이 용해도가 그다지 크지 않은 용매에서 흡착될 때에는 BET법이 적용되나, 수처리에서는 보통 Freundlich식이 근사적으로 성립하고 이것에 의하여 등온흡착선이 많이 사용된다(北川, 1995). 그리고 감 등(1999)에 의하면 농약 흡착연구에 있어서 Freundlich식이 광범위하게 사용된다고 하였다. 따라서 본 연구에서는 실험결과를 토대로 각각의 활성탄의 농약 흡착 특성을 평가하기 위하여 Freundlich 등온흡착식을 이용하였다. 상수 K와, 1/n값을 아래 식 (1)를 이용하여 구하였으며 Table 5에 각 농약별, 활성탄 종류에 따른 실험결과를 나타내었다.

$$q_e = KC^{1/n} \quad (1)$$

여기서,

qe : 활성탄 단위중량 당 흡착량

C : 활성탄 처리 후의 평형 농도(잔존 농도)

K, 1/n : 흡착실험에 의해 정해지는 정수

Fig. 2~6은 농약별 활성탄종류에 따른 등온흡착곡선을 나타내었다. R²에서 보여지는 바와 같이 활성탄 및 농약의 종류에 따라 다소의 차이를 보이고 있지만 Y활성탄에 대한 iprodione의 흡착과 Y1100활성탄에 대한 prodiamine의 흡착

을 제외하고는 활성탄의 농약 흡착은 Freundlich식에 비교적 잘 적용됨을 알 수 있었다.

Freundlich식에서 K값은 흡착평형농도 Ce=1 μg/ml일 때의 흡착상수로 단위농도에서 농약과 흡착제 상이의 상대적인 친화성을 나타내는 지표로, K값이 클수록 흡착량이 크고(Cleveland, 1996), 1/n값은 흡착된 양과 평형농도 사이의 직선성의 정도를 나타내는 흡착강도의 지표이고(Bansal, 1983), 0.1~0.5일 때 흡착되기 쉽고, 2 이상에서는 흡착량이 두드러지게 저하되므로 효과적이지 않다고 알려져 있다(北川, 1995).

활성탄에 대한 농약의 K를 살펴보면, fenitrothion, iprodione, toclofos-methyls 농약들에서는 석탄계활성탄들이 야자계활성탄들 보다 K값이 모두 높게 나왔으며 prodiamine는 야자계 활성탄인 Y1000의 K값이 3.514로 가장 크고 napropamide는 Y값이 가장 높았다.

농약 종류에 따른 활성탄의 흡착을 살펴보면 대부분 석탄계활성탄에서 농약들의 흡착이 우수했다. Fenitrothion와 Iprodione의 경우는 C1000이 가장 흡착이 뛰어났으며, toclofos-methyls는 Y1000, prodiamine은 C1000, 그리고 napropamide은 야자계활성 탄인 Y1100이 가장 흡착이 잘 되었다.

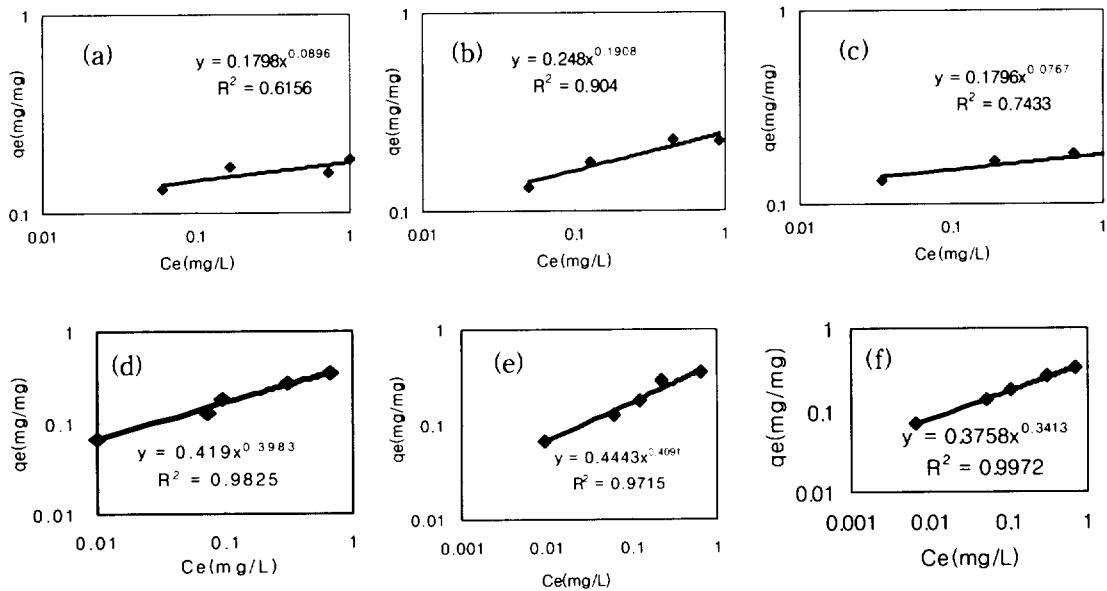


Fig. 2. Linear adsorption isotherms of Fenitrothion.

(a)Y1100 (b)Y1000 (c)Y (d)C (e)C1000 (f)C900

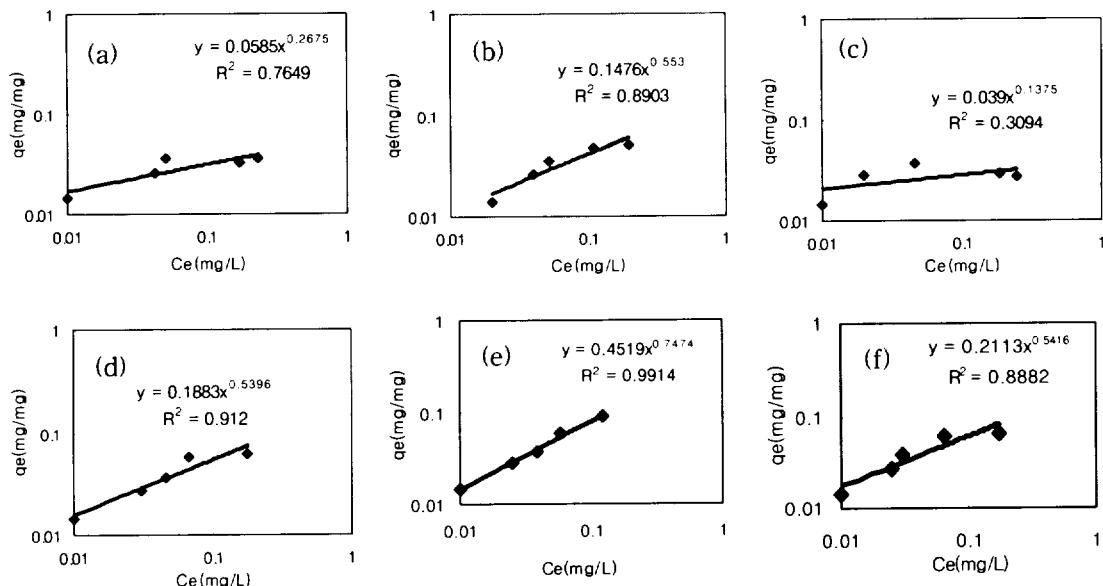


Fig. 3. Linear adsorption isotherms of Iprodine.

(a)Y1100 (b)Y1000 (c)Y (d)C (e)C1000 (f)C900

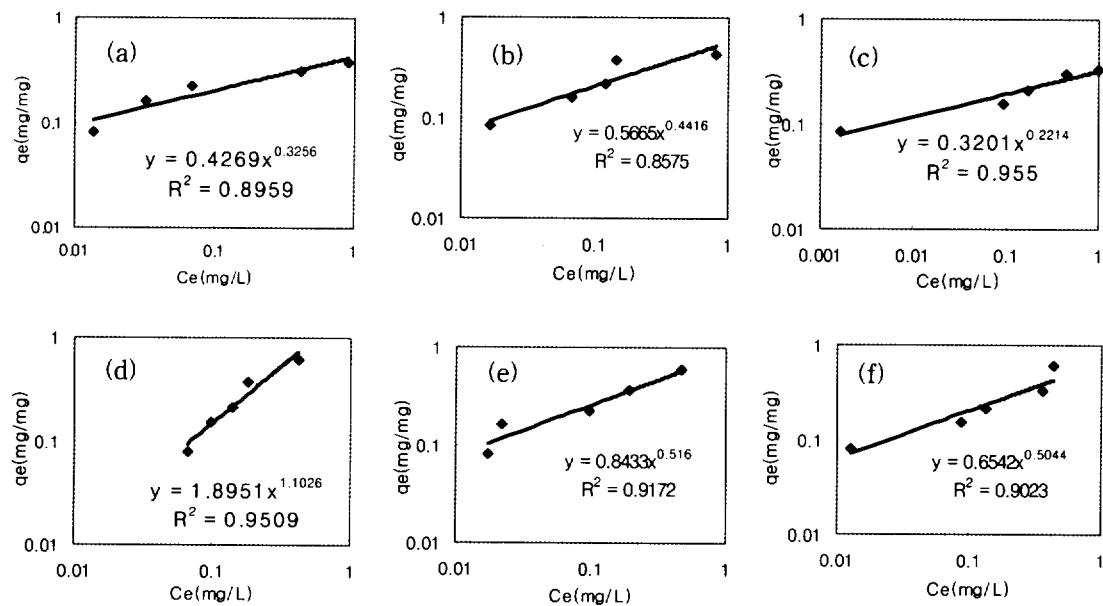


Fig. 4. Linear adsorption isotherms of Tolclofos-methyl.

(a)Y1100 (b)Y1000 (c)Y (d)C (e)C1000 (f)C900

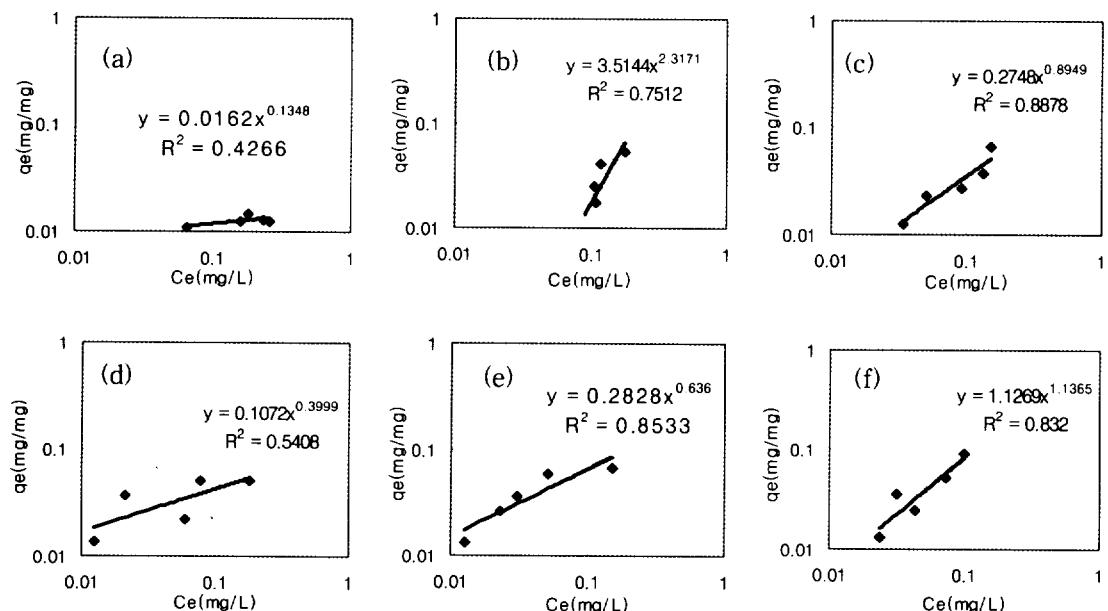


Fig. 5. Linear adsorption isotherms of Prodiamine.

(a)Y1100 (b)Y1000 (c)Y (d)C (e)C1000 (f)C900

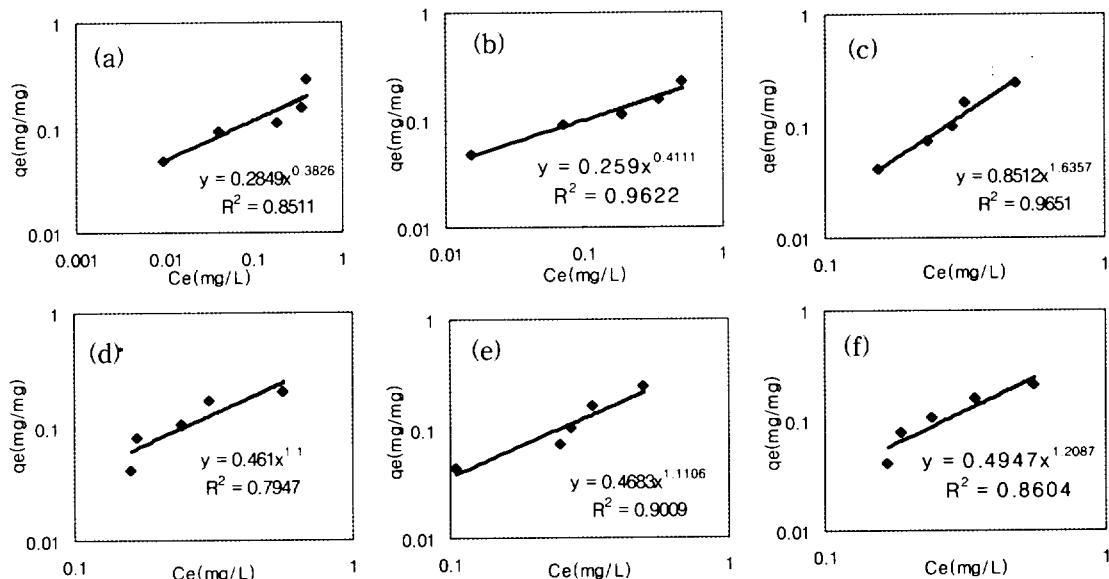


Fig. 6. Linear adsorption isotherms of Napropamide.

(a)Y1100 (b)Y1000 (c)Y (d)C (e)C1000 (f)C900

모의 흡착장치에서 농약 제거 실험

그린·티 조건에서 실험결과

골프장 그린·티와 같은 조건의 모의 흡착장치를 만들어 활성탄 종류에 따른 농약제거 실험을 하였다. 활성탄은 야자계활성탄(Y1100, Y1000, Y), 석탄계활성탄(C, C1000, C900) 3종류와 Calgon에서는 실험기간 동안 한번도 용출이 이루어지지 않았으며 Y1000은 강우살포 4차 때만 용출이 일어났으며, 검출된 농도는 2511 $\mu\text{g}/\ell$ 이고 Y는 1차와 2차 때에 각각 3122 $\mu\text{g}/\ell$, 2568 $\mu\text{g}/\ell$ 로 활성탄 중 fenitrothion 흡착능이 가장 좋지 않았으며 C1000과 C900은 2차 때에 용출되었으며 검출된 농도는 각각 2525 $\mu\text{g}/\ell$, 2537 $\mu\text{g}/\ell$ 였다.

실험결과는 Fig. 7~11과 같다. Fenitrothion의 경우 1차에 살포하였으며 활성탄별로는 Y1100과 Calgon에서는 실험기간 동안 한번도 용출이 이루어지지 않았으며 Y1000은 강우살포 4차 때만 용출이 일어났으며, 검출된 농도는 2511 $\mu\text{g}/\ell$ 이고 Y는 1차와 2차 때에 각각 3122 $\mu\text{g}/\ell$, 2568 $\mu\text{g}/\ell$ 로 활성탄 중 fenitrothion 흡착능이 가장 좋지 않았으며 C1000과 C900은 2차 때에 용출되었으며 검출된 농도는 각각 2525 $\mu\text{g}/\ell$, 2537 $\mu\text{g}/\ell$ 였다.

유출수 중의 iprodione 농도로써 모든 활성탄

에서 용출이 일어났으며 검출농도 범위는 1~30 $\mu\text{g}/\ell$ 이고 C900활성탄이 가장 많은 농약이 검출되었다. Tolclofos-methyl인 경우는 Y1100, C, C900에서는 검출이 되지 않았으며 C1000에서는 농약 살포부터 실험종료까지 계속 검출되었다.

실험에 사용된 농약 중에서 prodiame에 대한 활성탄의 흡착 효율이 가장 높았다. Y1100, Y1000 그리고 C900에서는 실험 종료까지 prodiame의 용출이 없었으며 C1000이 95 $\mu\text{g}/\ell$ 로 가장 많이 검출되었다.

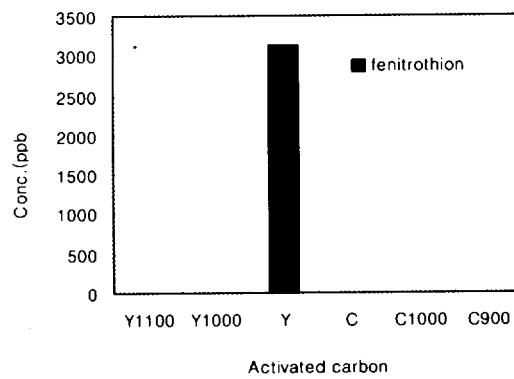


Fig. 7. Residual pesticides concentrations after scattering first pesticide.

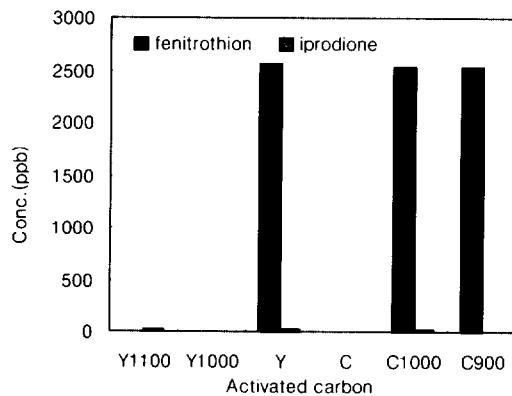


Fig. 8. Residual pesticides concentrations after scattering second pesticide.

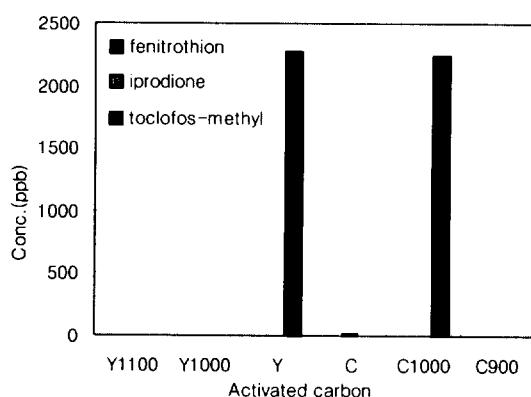


Fig. 9. Residual pesticides concentrations after scattering third pesticide.

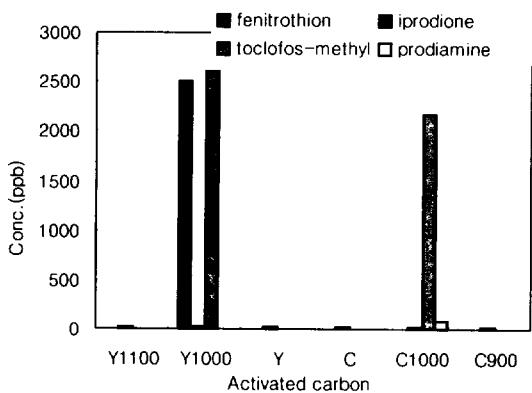


Fig. 10. Residual pesticides concentrations after scattering fourth pesticide.

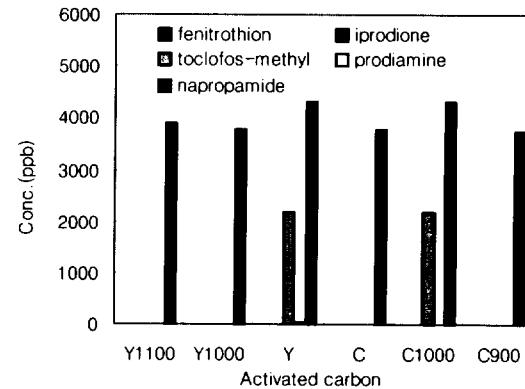


Fig. 11. Residual pesticides concentrations after scattering fifth pesticide.

Napropamide는 실험기간 중 마지막에 살포되었으며 강우 살포 후에 모든 유출수에서 검출되었다. 검출된 농도 범위는 $3748\sim4857 \mu\text{g/l}$ 이며 Y활성탄에서 최고값이 검출되었다.

살포된 농약에 대한 총 유출된 농약의 농도에 대한 제거율을 살펴보면 활성탄의 종류에 관계없이 99% 이상 이었으며 농약 종류별로는 prodiame이 가장 좋고 그 다음은 iprodione이다(Fig. 12).

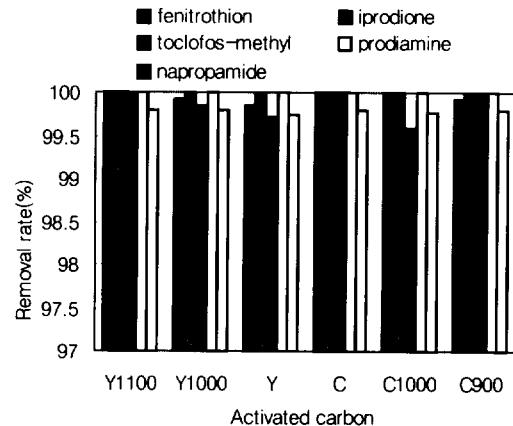


Fig. 12. Pesticide Removal rate with activated carbon in Green · Tee condition.

웨어웨이 조건에서 실험 결과

웨어웨이 조건에서의 실험한 결과를 Fig. 13

~17에 나타내었다. Fenitrothion은 C와 C900에서는 농약 살포 후부터 실험 종료까지 계속 검출되었으며, 전체 검출된 농약의 농도를 살펴보면 C1000에서 $7893 \mu\text{g}/\ell$ 로 가장 낮게 검출되었고 C900에서는 C1000에 비해 약 3배나 높은 $26036 \mu\text{g}/\ell$ 였다.

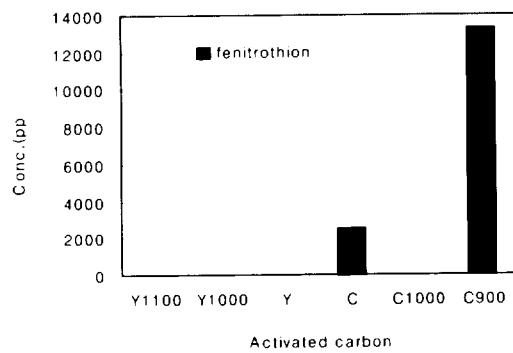


Fig. 13. Residual pesticides concentrations after scattering first pesticide.

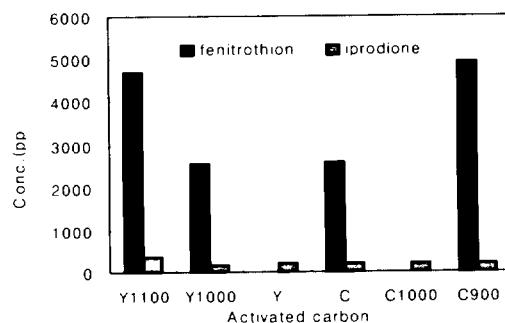


Fig. 14. Residual pesticides concentrations after scattering second pesticide.

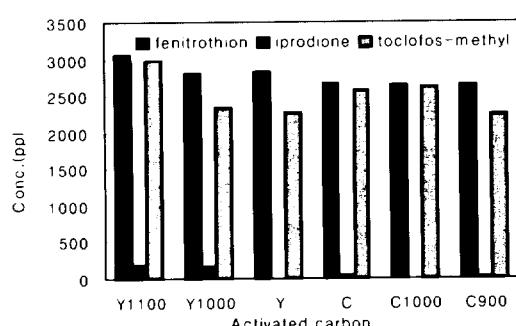


Fig. 15. Residual pesticides concentrations after scattering third pesticide.

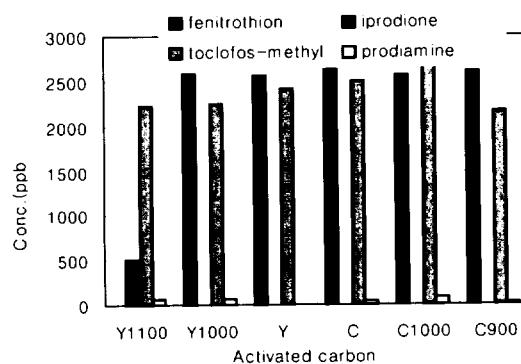


Fig. 16. Residual pesticides concentrations after scattering fourth pesticide.

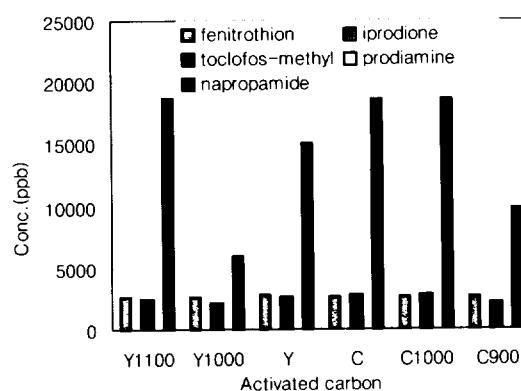


Fig. 17. Residual pesticides concentrations after scattering fifth pesticide.

Iprodione인 경우는 농약 살포 한 2차 때에 모든 유출수에서 검출이 되었으며 Y1100에서 $1064 \mu\text{g}/\ell$ 로 가장 많이 검출되었고 C1000에서 $189 \mu\text{g}/\ell$ 로 가장 낮았다. Tolclofos-methyl도 모든 유출수에서 검출되었으며 검출된 농약의 범위는 $2166\sim2822 \mu\text{g}/\ell$ 로서 비슷한 값을 보였으며, 그중에서 C900활성탄의 흡착효율이 가장 낮았다.

Prodiame은 활성탄 Y에서는 검출되지 않았으며, C1000에서만 5차때에 검출되었다. 그리고, napropamide의 경우 검출된 농도는 $6024\sim19263 \mu\text{g}/\ell$ 로서 활성탄 종류별로는 Y1000이 흡착효율이 가장 좋았다.

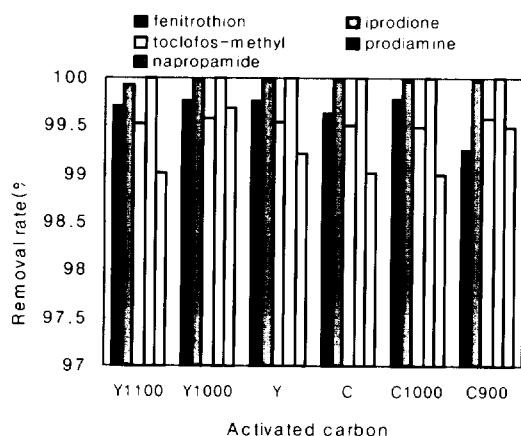


Fig. 18. Pesticide Removal rate with activated carbon in Fairway condition.

Fig. 18은 헤어웨이 조건에서의 농약의 제거율을 나타내었다. 제거율을 보면 활성탄 종류에 관계없이 99% 이상을 나타내고 있으며 농약 종류별로는 prodiamine에 대해서가 흡착효과 가장 좋았다.

결론

골프장에서 주로 사용되는 농약 fenitrothion, iprodione, toclofos-methyl, prodiamine, napropamide에 대해서 물리적 특성이 서로 다른 활성탄 6종류를 이용하여 등온흡착실험과 골프장 모의실험을 한 결과는 다음과 같다.

1. 야자계 활성탄 Y1100, Y1000, Y 3종류와 석탄계 활성탄 C1000, C900, C 3종류에 대하여 물성실험을 행한 결과 요오드흡착력은 957~1111 mg/g의 범위에 있었으며, Y1100이 1111 mg/g로 가장 높았으며, C900이 957 mg/g로 가장 낮은 값을 나타내었다. 비표면적은 987~1152 m²/g의 범위에 분포하였으며 야자계 활성탄에서는 Y가 1152 m²/g로 가장 높고, 석탄계 활성탄에서는 C가 1003 m²/g로 비표면적이 가장 컸다. 세

공용적인 경우는 Y1000이 0.93 mL/g으로 높은 값을 나타내었으며 나머지 활성탄은 0.48~0.67 mL/g 범위에 분포하였다.

2. 등온흡착 실험결과, 석탄계 활성탄이 야자계 활성탄 보다 농약에 대한 흡착이 더 우수함을 알 수 있었다. 특히, fenitrothion과 iprodione의 경우는 C1000, prodiamine은 C1000이 가장 흡착이 잘 되었다.
3. 골프장과 같은 조건으로 제작한 모의 흡착장치를 이용한 실험은 그린·티 조건에서는 야자계 활성탄인 Y1100이 흡착효율이 가장 좋았으며, 농약 종류에 따른 제거효율은 prodiamine이 가장 높았다. 그리고 헤어웨이 조건은 농약종류에 따라서 활성탄의 흡착효율이 서로 다르게 나타났는데, fenitrothion과 iprodione인 경우는 C1000, toclofoc-methyl는 C900, prodiamine는 Y, 그리고 napropamide는 Y1000에서 농약의 흡착효과가 높았다.
4. 등온흡착 실험결과에 의하면 석탄계 활성탄이 농약에 대해 흡착이 잘 되었지만, 실제 현장과 같은 조건의 모의 흡착실험 결과에서는 농약 성분에 따라 다른 결과가 나타났다. 이것은 모의 흡착장치 실험의 경우 농약의 살포조건이 강우와의 관계와 실제 자연상태를 모의하고자 중첩 살포한 관계로 판단되며 추후 지속적인 연구가 필요한 부분이라 판단된다.

참고문헌

- 감상규·고병철·오윤근·이용두·김정호. 1999. 제주도 토양에서 유기인계 농약의 흡착 및 용탈. 한국환경과학회지, 8(3) : 379 - 386.
 김길성. 2000. 천연 및 합성 제올라이트의 농약 흡·탈착 특성. 제주대학교 석사학위논문.
 김상구·노재순·심환세·이용두·김창원. 2004. 활성탄종류별 Nonylphenol과 Bisphenol-A

- 의 흡착특성. 대한환경공학회지, 26(2) : 191 - 199.
- 농약공업협회. 2002. 2002 농약사용지침서, 944 pp.
- 박영태. 1993. 펫티계 탄소섬유의 활성화와 흡착 특성. 충남대학교 박사학위논문.
- 손진억역. 2000. 흡착공학. 형설출판사, pp. 34-45.
- 장성호 · 최동훈. 2003. 수처리용 활성탄 제조에 관한 연구. 한국환경위생학회지, 29(3) : 79 -83.
- 제주도. 2004. 환경백서, 331 pp.
- 환경부 보도자료. 2005. 4. 골프장 농약사용 실태조사 결과, 10 pp.
- 한국표준협회. 1993. 활성탄시험방법.
- 北川勝夫, 1995. 활성탄 수처리기술과 관리. 신광문화사, pp. 225.
- 北川勝夫 · 柳井 弘 · 國部 進록. 1974. 활성탄 공업의 효과적 응용과 경제성 연구. 중화학공업통신사출판부.
- Bansal, O. P. 1983. Adsorption, Adsorption of oxamyl and dimercon in montmorillonite suspensions, Soil Sci. Soc. Am. J., 47 : 877 - 883.
- Baarschers, W. H., J. Elvish and S. P. Ryan. 1983. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 30 : 621 - 627.
- Cleveland, C. B. 1996. Weed Technol., 10 : 157 - 168.
- Celis, R. and W. C. Koskinen. 1999a. Sorption and desorption of triadimefon by soils and collids. J. Agric. Food Chem., 47 : 776 - 781.
- Dubinin, M. M. 1966. Chemistry and physics of carbon, vol. 2, 51, Dekker,
- 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., W1234isconsin.
- Hassler, J. W. 1963. Activated Carbon, Chem. Pub,
- Hassler, J. W. 1974. Purification with activated carbon, Chem. Pub.,
- Miller, G. W. 1980. Large scale applications of GAC with ozone pretreatment, Vol. II, in McGuire M.J. and Suffet I. H.(editors).
- Soffel, R. W. 1980. Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology, John Wiley and Sons, New York, Vol. 4

