

중공사 나노여과막을 이용한 방향족 농약의 배제 특성

정용준 · 木曾祥秋^{*} · 박순길^{**} · 김종용^{**} · 민경석[†]

경북대학교 환경공학과

^{*}토요하시기술과학대학

^{**}경상북도 보건환경연구원

Rejection Properties of Aromatic Pesticides by a Hollow Fiber NF Membrane

Yong-Jun Jung · Yoshiaki Kiso^{*} · Soon-Gil Park^{**} · Jong-Yong Kim^{**} · Kyung-Sok Min[†]

Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University

^{}Department of Ecological Engineering, Toyohashi University of Technology, Japan*

*^{**}Institute of Health & Environment, Gyeongbuk province*

(Received 19 March 2004, Accepted 12 April 2004)

Abstract : The rejection properties of 6 aromatic pesticides were evaluated by a continuous flow system equipped with a hollow fiber NF membrane. Different from the separation experiment of batch cell, the rejection and the removal could be calculated exactly because the concentration of feed, permeate and retentate was separately obtained. The lowest and the highest rejection were found in carbaryl(54.8%) and methoxychlor(99.2%), respectively, and the removals were always shown higher than rejections. This may be caused by some reasons such as the solute adsorption on the membrane, the variation of feed concentration. Although molecular weight, molecular width regarded as solute characteristics and log P(n-octanol/water partition coefficient) as hydrophobicity could be applied to explain the rejection property, these factors should be considered together for better analysis. According to the higher relationship between log B(solute permeability) and molecular weight, it was revealed that the solute separation with this membrane was influenced more by molecular weight.

keywords : Aromatic pesticides, Rejection property, Hollow fiber NF, Molecular weight, Log B

1. 서 론

농업기술이 향상됨에 따라 농산물의 수확량이나 품질 향상은 기대하게 되었지만, 병해충에 의한 피해도 증가하여 농약 사용이 필요하게 되었다. 농약은 살포시 대기중으로 확산되어 광범위한 지역까지도 직접적인 영향을 끼치며, 동시에 잔류성분은 토양에 흡착되거나 혹은 물에 용해된 후 호소나 하천등으로 유출되어 오랜시간에 걸쳐서 분해되지 만, 잔류성이 강한 일부 농약들은 수십년동안 환경유해물질로 검출되기도 한다.

농약으로 인한 지표수 뿐만 아니라, 수중생태계와 지하수 오염 사례에 대한 현장 보고(Tsuda et al., 1996)를 찾아볼 수 있는데, 지표수에서의 농약 검출은 1940년대 이후로 연구가 진행되어 오고 있으며, 1960년대 이후부터 점차로 농약에 대한 환경피해의식(Larson et al., 1997; Francis, 1994)이 전 세계인들의 시선을 집중시키고 있다.

농약으로 오염될 가능성이 있는 일부 지역에서는 고도 수처리 방법의 일환으로 오존과 활성탄 공정을 도입하고 있지만(Gustafson et al., 1993), 이런 공정들은 경제성면에

서도 뒤쳐지고, 부산물생성이나 상변환과 같은 2차 오염물질을 유발시킨다. USEPA의 일차음용수 수질기준에 따르면, 주로 제초제와 농약으로 사용되고 있는 30종류의 물질들은 제거량 목표 달성을 위하여 일반적인 여과수준 이상의 고도 여과공정을 필요로 하고 있다(AWWA, 1998). 그러므로, 농약류는 물론이고, 경도유발물질, 콜로이드, 휘발성유기물 및 트리할로메탄 생성물등까지도 제거할 수 있는 NF막을 이용한 막분리 공정이 새롭게 등장하게 되었다.

하지만, 제거률 효과로 물질 투과기구를 해석하는 MF나 UF공정과 달리, RO나 NF막을 이용한 유기용질의 투과 메커니즘에 관해서는 현재까지 밝혀지지 않은 부분이 많기 때문에, 정전기적 전하가 없는 유기용질을 NF막으로 제거할 경우에는 다양한 해석 인자를 도입해야 한다.

RO나 NF막에 의한 농약과 같은 비전하 유기용질의 배제 특성을 설명하기 위하여 분자량과 분자크기와 같은 용질 입자들을 중심으로 해석하거나(Bruggen et al., 1999), 상호 인자들을 복합적으로 이용(Kiso et al., 2001)하는 경우도 문헌에서 찾아볼 수 있다.

따라서 본 연구에서는 공급액, 농축액 및 투과액의 농도를 개별적으로 측정할 수 있는 연속식 반응장치를 이용하여 중공사 NF막에 의한 6가지 방향족 농약의 배제특성을 평가하였다. 비이온성 유기용질의 막 투과 메커니즘에 관해

[†] To whom correspondence should be addressed.

ksmin@knu.ac.kr

서는 분자형상의 지표로서 분자량과 분자폭을, 소수성 상호작용의 평가로서 옥탄올/물 분배계수(log P) 등과 같은 인자에 중점을 두고 분석하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험장치

막분리 실험은 Fig. 1에 나타난 것과 같은 냉각기, 히터, 센서, 온도 및 압력제어 장치등이 부착된 10L 용량의 스테인레스제 반응조로 구성된 연속식 장치를 이용하여 25°C가 유지되는 실내에서 수행하였다. 제조회사에서 제시한 나노여과막의 일반적인 특성을 Table 1에 나타냈다. 본 연구에 사용된 중공사 나노여과막(HNF-1, Toyobo)은 내부직경이 200 μ m, 외부직경이 350 μ m이고, 표면층은 폴리아미드, 지지층은 폴리스ulfone계로 구성되어 있다.

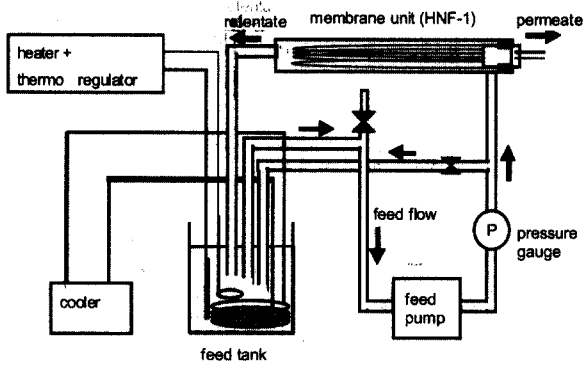


Fig. 1. Lab scaled continuous flow cell unit.

Table 1. Nominal properties of a hollow fiber NF membrane

Structure and material	Hollow fiber Comparative membrane · Skin layer: polyamide · Support layer: polysulfone
Dimension	o.d.: 350 μ m, i.d.: 200 μ m
Membrane performance	Water flux: 250L · m ⁻² · d ⁻¹ Salt rejection: 35%
Operating condition	Salt: NaCl 500mg/L, Pressure: 0.3MPa Temperature: 25°C, pH: 6.0
Other property	MgSO ₄ rejection: 93% (at 0.5MPa)

농약 수용액을 대상으로 막분리 실험을 실시하기 전에, 막 자체의 성능을 평가하기 위하여 9 L의 초순수로 투과유속을 측정하였다. 초순수 투과실험 후, 농약 수용액을 25°C가 유지되는 공급액 장치내에 주입하고, 0.3 MPa의 조작압력을 가하여 혼합함과 동시에 30분 간격으로 5시간 동안 샘플링을 실시하였다. 분석용 시료는 투과액, 공급액 및 농축액 각각을 2.5 ml씩 채수하였고, 대상 농약의 수용액이 바뀔 때마다 장치 내부에 잔류할수도 있는 이전 시료의 영향을 최소화하기 위하여 물과 에탄올 용액으로 투과유속 실험과 동일하게 막을 장착하지 않은 상태에서 2~3차례 순환을 시키면서 세정을 실시한 후, 새로운 막으로 교체하여 막투과 실험을 진행하였다.

2.2. 재료

대상 농약은 Fig. 2에 나타난 바와 같이 모두 벤젠고리를 포함하고 있는 방향족 화합물로서 이들은 모두 잔류농약 시험용 또는 표준품이었으며, 메탄올 농약을 이용하여 수용액으로 제조하였다. 설정 농도는 막투과실험에 의해 99.99%가 배제되더라도 정량이 가능한 범위인 0.1 mg/L 전후로 하였다.

농약 분석은 전처리단계에서 용질의 회수율 문제가 없고, 신속한 측정이 가능한 HPLC직접주입법(Kiso et al., 1996)을 이용하였으며, 측정된 농도는 크로마토그래피의 피크 높이와 면적을 기준으로 한 2점 검량선법으로 해석하였다.

2.3. 용어 설명

본 연구에 사용된 용어들을 다음과 같이 정리하였다.

2.3.1. 배제율(Rejection) 과 제거율(Removal)

일반적으로 막분리 실험에서는 공급액과 투과액의 농도만 알 수 있는 회분식 실험장치와, 투과 실험의 진행시간에 따라 공급액, 농축액 및 투과액의 농도 변화를 관찰할 수 있는 연속식 실험장치로 구성할 수 있다. 본 연구에서는 시간 경과에 따라 개별 농도의 변화를 파악할 수 있는 연속식 흐름 장치를 이용하였으므로, 아래와 같이 배제율과 제거율을 별도로 평가할 수 있었다.

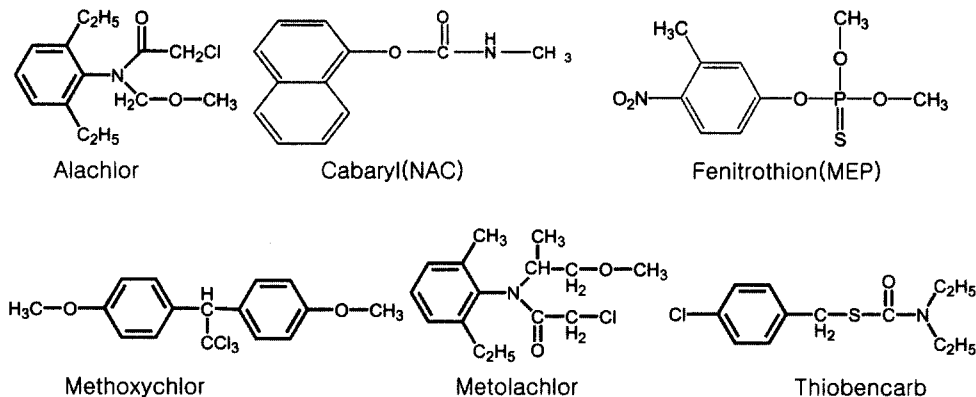


Fig. 2. Chemical structure of solutes.

$$R_j = 1 - \frac{C_p}{(C_r + C_f)/2}$$

C_p, C_r, C_f : concentration of permeate, retentate and feed

$$R_m = 1 - \frac{C_p}{C_{f,0}}$$

$C_{f,0}$: concentration of initial feed solution

2.3.2. 분자폭

분자폭은 Verloop등이 약물의 생리활성과 분자구조를 연관짓기 위하여 제안한 Sterimol parameter를 보완하여 분자형상의 지표로서 사용한 것으로, 본 연구에서는 이를 개량하여 계산하였다(Kiso et al., 2001; 정용준 등, 2003). 먼저 대상 용질의 가장 안정된 분자 형상을 분자좌표에서 찾은 뒤, 분자내의 가장 먼 분자간 거리를 구하여 L축으로 하고, 여기에 수직된 면으로부터 4모서리의 짧은 거리를 구한 후, 전체 면적을 계산한다. 구한 전체 면적은 4모서리의 길이와 같게 되는데, 이때 면적의 절반을 본 연구에서는 분자폭으로 정의하였다.

2.3.3. 용질투과계수(log B)

배제율은 막에 의한 용질투과 특성을 표현하는 지표로서 일반적으로 이용되고 있지만, 그 범위는 최대 100% 이내로 한정되어 있기 때문에 배제율이 높은 경우에는 배제율만으로는 적절한 평가가 될 수 없다. 따라서 용액 투과유속으로부터 용질투과계수(log B)를 이하의 식으로 구한 후, 이에 미치는 영향 인자를 검토하였다.

$$J_s = B(C_f - C_p), J_s: \text{Solute flux}, C_f: \text{Feed concentration}, C_p: \text{Permeate concentration}$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 배제율과 제거율

중공사 NF막에 의한 방향족 농약들의 배제율과 제거율을 Table 2에 정리하였다. 대상 농약의 배제율은 54.8%로 가장 낮게 나타난 carbaryl에서부터, 99.2%로 가장 높게 나타난 methoxychlor까지 다양하였으며, 전반적으로 배제율보다 제거율이 다소 높게 나타났다.

공급액, 투과액, 농축액의 농도를 각각 30분 간격으로 측정하여 구한 metolachlor의 배제율과 제거율의 변화를 Fig.

3에 나타낸 것처럼, 다른 농약들의 막분리 실험에서도 이와 유사한 경향을 보였다. 즉, 시간이 경과함에 따라서 배제율과 제거율에 다소간의 변화를 보였는데, 이는 대상 용질이 막표면에 흡착되어 있다가 불규칙하게 막을 투과하게 되면서 투과액의 농도를 변화시켰기 때문인 것으로 분석된다.

또한 thiobencarb를 대상으로 막투과 실험의 시간 경과에 따른 농도 변화를 관찰한 결과를 Fig. 4에도 제시한 바와 같이, 간헐적으로 공급액의 농도보다 농축액의 농도가 높게 나타난 경우와 시간 경과에 따라 농축액은 물론이며 공급액의 농도가 변화하는 것들도 배제율과 제거율의 변화 요인으로 분석된다. Fig. 4에서는 일시적으로 공급액의 농도가 증가한 현상도 발견되었는데, 이는 농도분극현상에 의해 막표면층에 두껍게 형성되었던 용질의 농도가 일정시간이 경과함에 따라 막을 통과하여 유출하였던 원인으로 판단할 수 있다. 본 연구에서 제시한 배제율과 제거율은 비교적 변화폭이 적으면서 안정된 상태로 도달한 시점에서의 평균값으로 산정한 것이다.

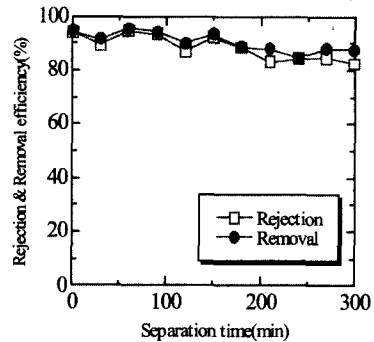


Fig. 3. Profiles of rejection and removal(Metolachlor).

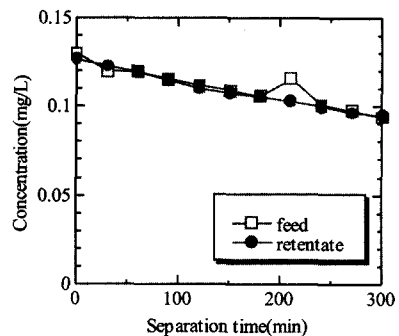


Fig. 4. Comparison of feed and retentate concentration (Thiobencarb).

Table 2. Solute properties and rejection

No.	Pesticide	Molecular weight	Molecular width(nm)	log P	Rejection (%)	Removal (%)
1	Alachlor	269.8	0.508	3.42	88.7	90.3
2	Carbaryl	201.2	0.377	2.36	54.8	58.5
3	Fenitrothion	277.2	0.409	3.28	82.3	86.1
4	Methoxychlor	345.7	0.467	4.43	99.2	99.3
5	Metolachlor	283.8	0.474	3.02	93.9	93.9
6	Thiobencarb	257.8	0.404	4.14	88.7	90.6

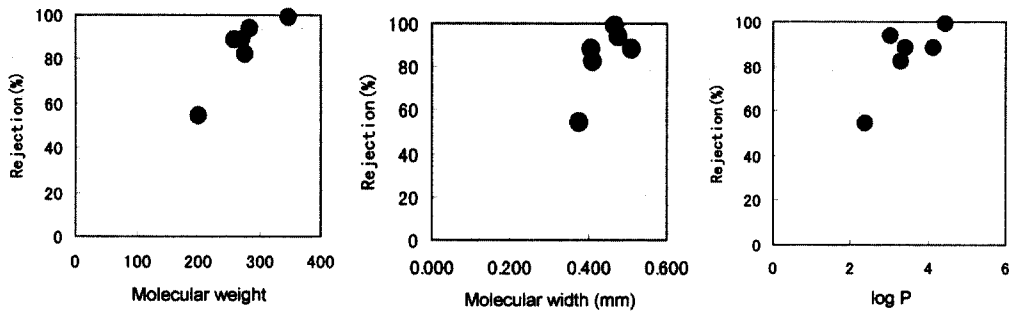


Fig. 5. Relationship between rejection and molecular weight, molecular width, log P.

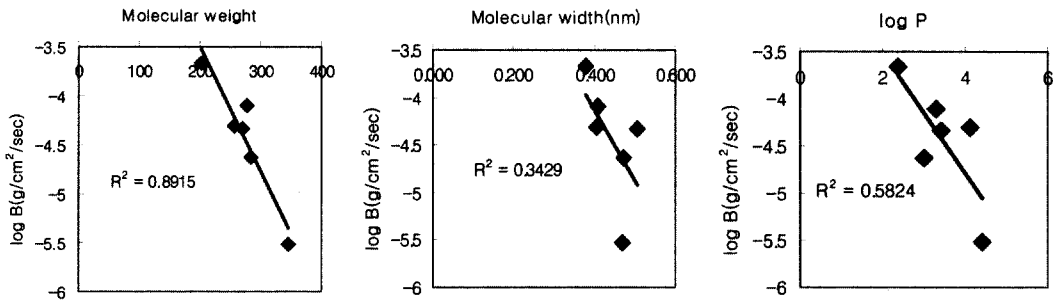


Fig. 6. Relationship between log B and other factors (molecular weight, molecular width, log P)

3.2. 배제율에 미치는 영향 인자

Fig. 5에는 배제율에 영향을 미치는 인자들 즉, 분자량, 분자폭 및 log P와 배제율과의 관계를 나타냈다. log P는 대상 물질이 이온화되지 않은 상태에서 옥탄올과 물에서의 농도비의 대수로서 정의되며, 소수성의 지표로서 사용되는데, 본 연구에서 언급한 log P는 Exploring QSAR로부터 인용(Hansch et al., 1995)한 것이다.

전체적으로 분자량, 분자폭 및 log P등이 증가할수록 배제율도 증가하였지만, 비교적 분자량이 더 높은 상관관계를 나타냈다. 분자폭과 log P를 인자로 사용한 경우에는 예외를 찾아볼 수 있었는데, 예를 들어 분자폭이 가장 alachlor보다는 이보다 조금 작은 methoxychlor와 metolachlor가 더 높은 배제율을 나타냈고, log P를 인자로 한 경우에는 metolachlor가 두 번째로 작은 log P값을 보였지만, 반대로 배제율은 높게 나타났다. 즉, alachlor와 aetolachlor용질의 예를 들어보면, alachlor는 분자폭과 log P가 더 컸지만, 분자량이 상대적으로 작기 때문에 배제율과 제거율이 낮게 나타났다. 이와 같이 나노여과막에 의한 비이온성 유기 용질들의 배제율에 미치는 영향인자를 설명하기 위하여 본 연구에 도입된 인자들은 개별적으로 해석할 수도 있지만, 상호 보완하여 설명해야 할 것으로 나타났다. 농약들을 대상으로 탈염율이 다른 4가지 나노여과막을 이용한 회분식 막투과 실험에서도 이와 유사한 결과(정용준 등, 2003)를 찾아볼 수 있었다.

3.3. 용질투과 계수에 미치는 영향 인자

용질투과계수(log B)와 앞서 검토한 여러 가지 인자들 즉 분자량, 분자폭 및 log P와의 상관관계를 비교한 결과, Fig.

6에서도 나타낸 바와 같이 분자량이 log B와 가장 큰 상관관계를 나타냈다. 이와같이 방향족 농약의 배제특성을 설명하기 위하여 본 연구에 사용된 중공사 나노여과막의 경우에는 분자형상의 지표로 사용된 분자량이 용질투과에 중요한 인자로 작용하였다.

4. 결론

공급액, 농축액 및 투과액의 농도를 개별적으로 측정가능한 연속식 중공사 NF막분리 장치를 이용하여 6종류의 방향족 농약의 배제특성을 검토한 결과는 다음과 같다.

1. 배제율은 대상 농약의 종류에 무관하게 시간 변화에 따라서 다소간의 변화폭을 보였지만, 가장 낮게 나타난 carbaryl의 경우 54.8%, 가장 높게 나타난 methoxychlor에서는 99.2%였으며, 이때 배제율은 제거율보다 항상 낮게 나타났다.
2. 시간 경과에 따른 배제율 변화에 영향을 미치는 인자들로서는, 막에 대한 용질의 흡착과 탈착 및 공급액 농도의 변화등을 지적할 수 있다.
3. 배제율에 영향을 미치는 인자들로서는 분자형상의 지표로 사용된 분자량과 분자폭 및 소수성 상호작용의 지표인 log P로 나타났지만, 분자량이 더 큰 상관관계를 보였으며, 용질투과계수 또한 분자량과 높은 상관관계를 보였다.
4. 방향족 농약을 본 연구에서 사용한 중공사 나노여과막으로 배제 특성을 평가할 경우에는 분자량이 중요한 인자로 도입될 수 있었다.

사 사

본 연구는 2003년도 경북대학교 특성화연구팀(KNURT) 과제와 경상북도 보건환경연구원의 일부 지원으로 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. 정용준, 木曾祥秋, 민경석, 나노여과막을 이용한 농약 배제 특성, *한국물환경학회지*, **19**(6), pp.715-721 (2003).
2. Bruggen, B., Schaep, J., Wilms, D., and Vandecasteele, C., Influence of molecule size, polarity and charge on the retention of organic molecules by nanofiltration, *J.Memb. Sci.*, **156**, pp.29-41 (1999).
3. Kiso, Y., Kon, T., Kitao, T., and Nishimura, K., Rejection properties of alkyl phthalates with nanofiltration membranes, *J. Memb. Sci.*, **182**, pp.205-214 (2001).
4. Kiso, Y., Li, H., Shigetoh, K., Kitao, T., and Jinno, K., Pesticide analysis by high-performance liquid chromatography using direct injection method, *J. Chromatography A*, **733**, pp.259-265 (1996).
5. Kiso, Y., Sugiura, Y., Kitao, T., and Nishimura, K., Effects of hydrophobicity and molecular size on rejection of aromatic pesticides with nanofiltration membranes, *J. Memb. Sci.*, **192**, pp.1-10 (2001).
6. Tsuda, T., Inoue, T., Kojima, M., and Aoki, S., Pesticides in water and fish from rivers flowing into lake biwa, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **57**, pp.442-449 (1996).
7. Larson, S. J., Capel, P.D., and Majewski, M.S., *Pesticides in surface waters: Distribution, trends, and governing factors*, Ann arbor press, Inc. (1997).
8. Francis, B.M., *Toxic substances in the environment*, John Wiley & Sons, Inc. (1994).
9. Gustafson, D.I., and Hill, C., *Pesticides in Drinking Water*, Van Nostrand Reinhold, (1993).
10. American Water Works Association & American Society of Civil Engineers, *Water Treatment Plant Design*, 3rd edition, McGraw-Hill. (1998).
11. Hansh, C., Leo, A., and Hoeckman, D., *Exploring QSAR hydrophobic, electronic, and steric constants*, ACS, Washington, DC. (1995).