Korean Journal of Environmental Agriculture

Korean J Environ Agric. 2023;42(3):184-192, https://doi.org/10.5338/KJEA.2023.42.3.22
Published online 30 August 2023, Printed 30 September 2023

Online ISSN: 2233-4173
Print ISSN: 1225-3537

Research Article

Open Access

미세플라스틱 필름의 프로시미돈과 3,5-다이클로로아닐린 흡착 특성

양지원[1], 이연준[2], 조은혜[1,3*]

[1]전남대학교 농화학과, [2]아주대학교 환경안전공학과, [3]전남대학교 농생명화학과

Sorption Characteristics of Procymidone and 3,5-Dichloroaniline on Microplastic Films

Ji Won Yang[1], Youn-Jun Lee[2], Eun Hea Jho[1,3*] ([1]Department of Agricultural Chemistry, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea, [2]Department of Environmental and Safety Engineering, Ajou University, Suwon 16499, Korea, [3]Department of Agricultural and Biological Chemistry, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea)

Received: 19 July 2023/ Revised: 11 August 2023/ Accepted: 23 August 2023

Copyright ⓒ 2023 The Korean Society of Environmental Agriculture

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ORCID

Ji Won Yang
https://orcid.org/0000-0002-1698-1734

Youn-Jun Lee
https://orcid.org/0000-0001-8670-652X

Eun Hea Jho
https://orcid.org/0000-0003-0098-7338

Abstract

Microplastics are generated by the breakdown of plastic wastes in agricultural soil and residual pesticides in agricultural soil can adsorb on microplastics. In this study, the sorption characteristics of procymidone (PCM) and one of its metabolites, 3,5-dichloroaniline (DCA), on low-density polyethylene (LDPE) and polyvinyl chloride (PVC) microplastics were investigated. The sorption and desorption tests were carried out for 72 h using LDPE or PVC microplastic films to study the sorption isotherms of PCM and DCA and kinetics for sorption and desorption of PCM. The results show that the sorption data of PCM and DCA were better described by the Freundlich isotherm model (R^2=0.7568-0.9915) than the Langmuir isotherm model (R^2=0.0545-0.5889). The sorption potential of PVC for both PCM and DCA was greater than that of LDPE. The sorption data of PCM on PVC and LDPE were fitted better to the pseudo-second-order kinetic model than the pseudo-first-order kinetic model. The PCM sorption on LDPE was about three times faster than that on PVC. Both microplastic films released the sorbed PCM back to water, and more PCM was released from PVC than LDPE, but the desorption rate was faster with LDPE than PVC. Overall, the results show that different microplastics have different sorption characteristics for different chemicals. Also, the sorbed chemicals can be released back to environment suggesting the potential of contaminant spread by microplastics. Thus, the management practices of microplastics in agricultural soil need to consider their interaction with the chemical contaminants in soil.

Key words: Low-density polyethylene, Microplastic, Polyvinyl chloride, Procymidone, 3,5-dichloroaniline

*Corresponding author: Eun Hea Jho
Phone: +82-62-530-2134; Fax: +82-62-530-2139;
E-mail: ejho001@jnu.ac.kr

서 론

플라스틱의 범용적인 사용으로 인해 전세계적으로 플라스틱 폐기물 발생 및 이들의 환경 매체로의 유입으로 인한 문제가 증가하는 추세이다[1]. 환경으로 유입된 플라스틱은 광분해,

풍화 등의 자연 분해 과정에 의해 분해되어, 미세플라스틱(<5 mm)을 생성한다[2]. 특히, 많은 기존 연구들이 해양 환경 중 미세플라스틱의 영향에 대해 보고하고 있고[3,4], 미세플라스틱에 의한 육상 환경오염에 대한 관심은 최근 크게 증가하고 있다[5-8]. 국내에서도 농경지 토양에서 폴리에틸렌(polyethylene; PE), 폴리염화비닐(polyvinyl chloride; PVC), 폴리프로필렌(polypropylene; PP) 등 다양한 종류의 미세플라스틱이 검출되는 사례가 보고된 바 있다[6].

농업환경에서는 다양한 농약이 사용되고 있고, 멀칭 비닐 등의 사용으로 미세플라스틱이 함께 존재할 수 있다[9,10]. 환경 중 존재하는 다양한 오염물질은 환경으로 유입된 미세플라스틱과 상호작용할 수 있고, 오염물질의 운반체 역할을 할 수도 있다[11]. 작물의 살균제로 널리 사용되는 프로시미돈(procymidone; PCM)[12]은 수생 식물과 조류에 독성 영향을 가지고[13,14], 노출된 생물의 내분비계를 방해하여 성장 발달 장애 또는 생식 기능 장애를 유도할 수 있다[15]. PCM의 주요 분해산물인 3,5-다이클로로아닐린(3,5-dichloroaniline; DCA)은 토양 미생물 군집의 다양성과 기능을 감소시킨다고 알려져 있다[16,17]. 또한, 기존 연구에서 발광박테리아에 대한 독성 영향이 PCM보다 DCA의 경우 더 크다고 보고한 바 있다[18].

농경지에서 미세플라스틱 형태로 존재하는 농업용 PE 필름은 소수성 상호작용을 통해 농약을 흡착할 수 있다[19]. 기존 연구에서 PE 및 PP 등의 미세플라스틱에 대한 농약 흡착을 Freundlich 등온 흡착 모델과 유사 2차(Pseudo-second-order; PSO) 모델 등을 적용하여 설명하였다[20]. 미세플라스틱에 대한 농약의 흡착은 다양한 인자(예: 미세플라스틱 특성, 오염물질 특성, 환경 조건)에 의해 영향을 받을 수 있으며, 기존 연구에서 미세플라스틱의 크기가 감소함에 따라 농약의 흡착 정도가 증가하였고 [20], 미세플라스틱의 풍화 정도도 농약의 흡착에 영향을 주었다[21]. 미세플라스틱에 대한 농약의 흡착이 미세플라스틱의 종류보다 오염물질의 특성(예: 옥탄올-물 분배계수(log K_{ow}))에 크게 의존한다고 보고된 바도 있다[22]. 환경 조건도 미세플라스틱에 대한 농약의 흡착에 영향을 줄 수 있으며, 수중 PE 미세플라스틱에 대한 농약의 흡착은 물의 pH와 염도의 영향을 받을 수 있다[23]. 미세플라스틱에 흡착한 오염물질은 일부 다시 탈착할 수 있다[24].

이와 같이 농경지 토양에 미세플라스틱과 농약이 함께 존재할 경우 이들이 상호작용할 수 있지만, 아직 이러한 상호작용에 대한 연구는 부족한 편이다. 따라서 본 연구는 PCM과 이의 분해산물인 DCA를 대상물질로 하여, 저밀도 폴리에틸렌(low-density polyethylene; LDPE) 필름과 PVC 필름에 대한 흡착 및 탈착 특성을 알아보기 위해 수행되었다.

재료 및 방법

미세플라스틱 및 실험 용액 준비

실험에 사용하기 위해 국내에서 유통되는 플라스틱 필름 중 LDPE(한중화학, 대한민국) 필름과 PVC(화신산업, 대한민국) 필름을 구매하여 <5 mm (가로) × <5 mm (세로)의 면적을 가지는 미세플라스틱 필름을 준비하였다[25]. 미세플라스틱 필름은 증류수로 세척한 후 건조하여 실험에 사용하였다. 실험에 사용한 PCM 및 DCA 용액은 Sigma-Aldrich사(미국)에서 구매한 PCM(≥98.0%)과 DCA(≥98.0%)를 아세토니트릴(acetonitrile; ACN, 99.9%, 삼전순약, 대한민국)에 녹여 각각 1.9±0.3 mg L^{-1} 및 72.7±3.1 mg L^{-1}로 준비하였다. PCM 용액과 DCA 용액의 pH는 pH 미터(Orion Star™ A329, Thermo Scientific, 미국)로 측정하였고, 각각 5.3±0.1 및 5.8±0.1이었다.

미세플라스틱의 PCM 및 DCA 등온 흡착 실험

등온 흡착 실험을 위해 PCM 용액을 증류수로 희석하여 0-1.9 mg L^{-1}의 실험 용액을 제조하였고, DCA 용액을 희석하여 0-72.7 mg L^{-1}의 실험 용액을 제조하였다. 유리 튜브(50 mL)에 LDPE 또는 PVC 미세플라스틱 필름(0.5 g)과 제조한 PCM 또는 DCA 실험 용액(30 mL)을 넣은 후, 21±1°C에서 72시간 동안 105 rpm으로 교반(SH30L, FinePCR, 대한민국)하였다. 72시간 후 용액을 0.45 μm 필터(나일론 필터, 현대마이크로, 대한민국)로 여과한 후, 여과액 내 잔류 PCM 또는 DCA 농도를 YL C18-4D 칼럼(4.6 mm × 150 mm, 5 μm)이 장착된 고성능 액체 크로마토그래피(High-performance liquid chromatography; HPLC, YL 9100 HPLC system, 영인크로매스㈜, 대한민국)와 YL 9120 UV/Vis 검출기를 이용하여 분석하였다. 모든 흡착 실험은 삼 반복으로 수행하였으며, 모든 시료는 분석 전까지 4°C에서 보관하였다. 등온 흡착 실험에서 얻은 결과는 Langmuir 등온 흡착 모델(식 1)과 Freundlich 등온 흡착 모델(식 2)에 적용하였다[25-27].

$$q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (2)$$

여기서 Q_m: 단분자층 최대 흡착능(mg g^{-1}), K_L: 흡착세기 관련 상수(L mg^{-1}), K_F: 흡착능 관련 상수($mg^{1-1/n}$ $L^{1/n}$ g^{-1}), n_F는 흡착강도 관련 상수(단위 없음)이다.

흡착 동역학 실험

시간에 따른 LDPE 또는 PVC에 대한 PCM의 흡착 정도를 알아보기 위해 PCM 용액(1.9 mg L^{-1})에 LDPE 또는 PVC를 10 g L^{-1}로 넣고, 72시간 동안 흡착 동역학 실험을 수행하였다. 교반기(SH30L, FinePCR, 대한민국)를 사용하여 21±1°C에서 105 rpm으로 교반하여 흡착 실험을 진행하였고, 설정한 시간에 시료를 채취하여 0.45 μm 필터를 통해 거른 후, HPLC를 이용해 잔류 PCM 농도를 분석하였다. 흡착 동역학 실험은 삼 반복으로 수행하였으며, 모든 시료는 분석 전까지 4°C에서 보관하였다. 흡착 동역학 실험 결과를 해석하기 위해 유사 일차(pseudo-first-order; PFO) 모델(식 3)과 유사 이차

(pseudo-second-order; PSO) 모델(식 4)을 이용하였다[28].

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

여기서 q_e 및 q_t: 평형 및 시간 t에서 흡착된 PCM 농도 (mg g^{-1}), k_1: PFO 속도 상수(h^{-1}), k_2: PSO 속도 상수(g mg^{-1} h^{-1})이다.

탈착 실험

LDPE 또는 PVC 필름에 PCM을 72시간 동안 흡착시킨 후 상등액을 여과하고 미세플라스틱 필름만 분리하여 탈착 실험을 수행하였다. 분리한 LDPE 또는 PVC 필름을 증류수(resistivity 18.2 MΩ cm^{-1})에 넣고 48시간 동안 교반(21±1°C, 105 rpm)하여 탈착 실험을 수행하였다. 시간에 따라 시료를 채취하여 탈착된 PCM 농도를 측정하였다. 탈착 실험은 삼 반복으로 수행하였으며, 모든 시료는 분석 전까지 4°C에서 보관하였다. 미세플라스틱에 흡착된 PCM의 탈착률은 (식 5)에 따라 계산하였다[29]. 또한 PCM이 흡착된 미세플라스틱에서 PCM의 탈착 속도를 계산하기 위해 PFO 모델(식 3)을 활용하였으며, 이 때 PFO 모델의 상수 k_1은 PCM의 탈착 속도 상수(h^{-1})이다.

$$\%D = \frac{C_{des}}{C_{sorb}} \times 100 \quad (5)$$

여기서 %D: 탈착 백분율(%), C_{des}: 주어진 시간에 탈착된 PCM 농도 (mg g^{-1}), C_{sorb}: 탈착 실험 시작 시 미세플라스틱에 흡착된 PCM 농도(mg g^{-1})이다.

미세플라스틱 분석

미세플라스틱 필름에 PCM 흡착 전후 표면의 변화를 확인하기 위해 필드 방사 주사형 전자현미경(field-emission scanning electron microscope; FE-SEM, MERLIN Compact, ZEISS, Germany)을 사용하였다[30].

결과 및 고찰

LDPE 및 PVC 필름에 의한 PCM 흡착 특성

Fig. 1은 LDPE 필름 및 PVC 필름에 PCM이 흡착되기 전후 표면을 보여준다. 흡착 전 LDPE 필름은 비교적 거친 표면을 가지고 있고 한 방향으로 결이 있는 구조를 확인할 수 있다(Fig. 1(a)). PCM 흡착 후 필름 표면에 작은 입자가 부착되어 있는 것을 확인할 수 있다(Fig. 1(b)). 마찬가지로 흡착 전 PVC 필름 표면은 매끄러운 볼 수 있고(Fig. 1(d)), PCM 흡착 후 표면에 작은 입자들이 부착되어 있는 것을 볼 수 있다(Fig. 1(e)).

Fig. 2는 LDPE 및 PVC 필름에 대한 PCM의 흡착 결과를 보여준다. LDPE 및 PVC 필름 모두 흡착 실험에 사용한 PCM의 초기 농도가 증가함에 따라 PCM의 흡착 정도가 증가하는 것을 볼 수 있다(Fig. 2(a)-2(b)). 이와 유사하게 기존 연구에서도 농약성분 카벤다짐, 디페노코나졸, 디플루벤주론, 말라티온을 미세플라스틱 필름에 흡착하였을 때 농약의 초기 농도가 증가함에 따라 흡착량이 증가하는 경향을 보고하였다[19].

기존 연구에서 LDPE에 대한 농약 활성 성분의 평균 흡착률이 45% 이상이라고 보고한 바 있다[33]. 여러 농약 중 클로

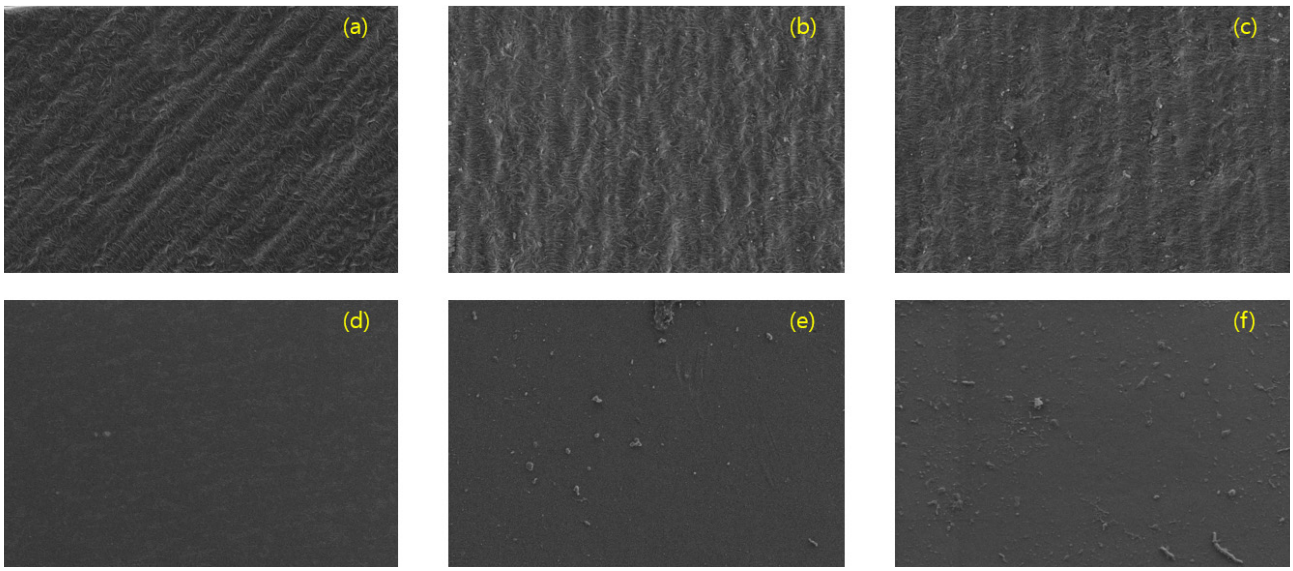

Fig. 1. Field-emission scanning electron microscope (FE-SEM) images (magnification = 20K X) of (a) low-density polyethylene (LDPE) film before sorption, (b) LDPE film after procymidone (PCM) sorption, (c) LDPE film after 3,5-dichloroaniline (DCA) sorption, (d) polyvinyl chloride (PVC) film before sorption, (e) PVC after PCM sorption, and (f) PVC film after DCA sorption.

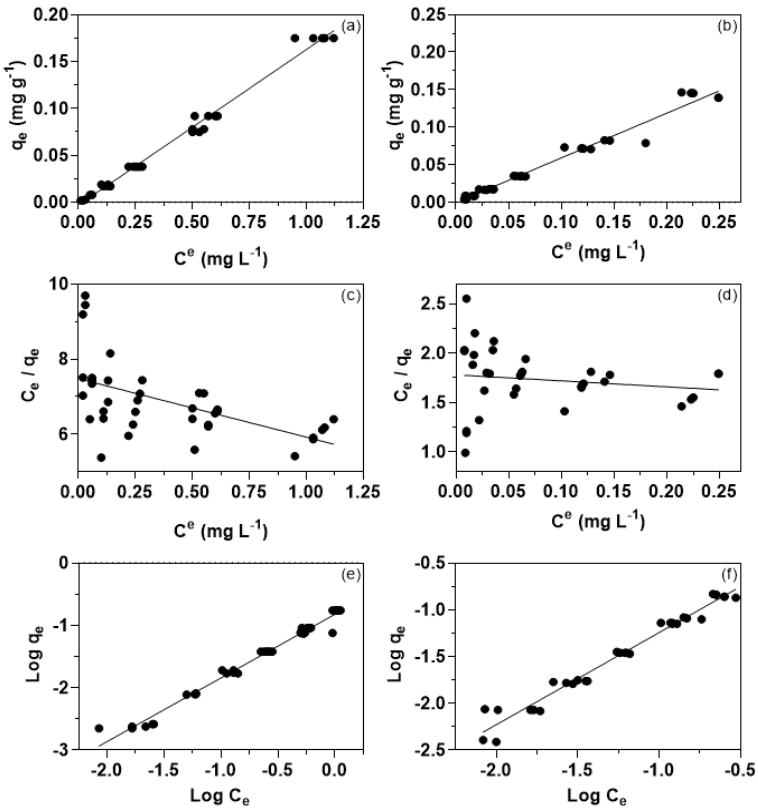

Fig. 2. (a) Adsorption isotherm of procymidone (PCM) adsorbed on low-density polyethylene (LDPE) film, (b) adsorption isotherm of PCM adsorbed on polyvinyl chloride (PVC) film, (c) Langmuir isotherm of PCM adsorbed on LDPE film, (d) Langmuir isotherm of PCM adsorbed on PVC film, (e) Freundlich isotherm of PCM adsorbed on LDPE film, and (f) Freundlich isotherm of PCM adsorbed on PVC film. All experiments were repeated three times.

르피리포스, 옥시플루오르펜 및 펜다이메탈린은 80% 이상의 높은 흡착률을 가진 반면, 플루오피콜리드, 리누론, 프로피자마이드, 스피노신 D, 스피노신 A, 플루아지남, 에마멕틴 및 아메톡드라딘은 40% 이하의 흡착률을 가졌고, 특히, 이미다클로프리드, 인독사카브, 플로니카미드, 시목시아닐 및 메트라이부진과 흡착이 거의 발생하지 않는다고 보고하였다[33]. 이번 연구에서 PCM의 LDPE에 대한 흡착률은 34.9%였고, 기존 연구에서 보고한 평균적인 흡착률과 비슷한 수준이었으며, PVC에 대한 흡착률은 86.3%로 평균 흡착률보다 높은 수준이었다[33].

두 미세플라스틱에 대한 PCM의 흡착은 Langmuir 등온 흡착 모델로는 설명할 수 없었으나(R^2=0.1774-0.5889) (Fig. 2(c)-2(d) 및 Table 1), Freundlich 등온 흡착 모델을 적용하였을 때는 PCM의 흡착 특성을 잘 설명할 수 있었다(R^2= 0.9882-0.9915) (Fig. 2(e)-2(f) 및 Table 1). 이는 실험에 사용한 미세플라스틱 필름에 PCM의 흡착이 단층이 아닌 다층으로 일어난다는 것을 의미한다[27,31]. Freundlich 등온 흡착 모델을 이용해 도출한 매개변수 값을 비교해보면, PVC 필름의 흡착능 관련 상수(K_F) 값이 LDPE 필름의 K_F 값보다 약 4.4배 큰 것을 볼 수 있고, 이는 PVC 필름의 PCM 흡착능이 더 큰 것을 의미한다(Table 1). 흡착 강도 관련 상수(n_F) 값의 경우 LDPE 필름과 PVC 필름 모두 1보다 작았으며(n_F= 0.9183-0.9671), 이는 물리적 흡착보다는 화학적 흡착이 일어났

Table 1. Parameters of adsorption isotherm models for procymidone (PCM) and 3,5-dichloroaniline (DCA) on low density polyethylene (LDPE) and polyvinyl chloride (PVC)

Adsorption isotherm model	Parameter	LDPE film		PVC film	
		PCM	DCA	PCM	DCA
Langmuir	Q_m (mg g^{-1})	-0.7758	-0.1700	-0.3575	-120.0048
	K_L (L mg^{-1})	-0.1767	-0.0223	-0.1344	-0.0016
	R^2	0.1774	0.3586	0.5889	0.0545
Freundlich	K_F (mg$^{1-1/n}$ L$^{1/n}$ g^{-1})	0.1566	0.0001	0.6965	0.1707
	n_F	0.9671	0.4000	0.9183	0.9416
	R^2	0.9882	0.7568	0.9915	0.9691

음을 의미한다[25,27]. 기존 연구에서도 항생제인 틸로신의 플라스틱에 대한 흡착에서 n_F값(n_F=0.724-0.788)이 1보다 작았다[32]. 또한 LDPE와 PVC 미세플라스틱과 트리아졸계 살균제의 흡착 결과에 Freundlich 모델을 적용한 연구에서 트라이아디메폰의 경우, 흡착능 관련 상수(K_F) 값이 LDPE와 PVC에 대해 각각 0.094와 0.105 $mg^{1-1/n}$ $L^{1/n}$ g^{-1}로 비슷하였으나, 디페노코나졸의 경우, K_F값이 LDPE와 PVC에 대해 각각 14.71과 0.134 $mg^{1-1/n}$ $L^{1/n}$ g^{-1}로 큰 차이를 보였다[34]. 본 연구에서 사용한 PCM의 경우는 LDPE에 비해 PVC에 대한 K_F값이 4.4배 높았다(Table 1). 이는 농약 물질에 따라 LDPE와 PVC에 대한 흡착능이 다르다는 것을 보여준다.

LDPE 및 PVC 필름에 의한 DCA 흡착 특성

PCM과 마찬가지로 Fig. 1에서 LDPE 필름 및 PVC 필름에 DCA가 흡착되기 전후 표면을 볼 수 있다. 흡착 전 LDPE 필름(Fig. 1(a))과 비교하여 DCA 흡착 후 필름 표면에 작은 입자가 부착되어 있는 것(Fig. 1(c))을 확인할 수 있다. 마찬가지로 흡착 전 PVC 필름 표면(Fig. 1(d))과 비교하여 DCA 흡착 후 표면에 작은 입자들이 부착되어 있는 것(Fig. 1(f))을 볼 수 있다.

PCM과 유사하게 LDPE 및 PVC 필름 모두 흡착 실험에 사용한 DCA의 초기 농도가 증가함에 따라 DCA의 흡착 정도가 증가하는 것을 볼 수 있다(Fig. 3(a)-3(b)). LDPE에 대한 DCA의 흡착률은 66.6%로 기존 연구에서 보고된 LDPE와 타 농약 활성 성분의 평균 흡착률인 45%에 비해 비교적 높은 수준이었다[33]. 두 미세플라스틱에 대한 DCA의 흡착은 Langmuir 등온 흡착 모델로는 설명할 수 없었으나(R^2=0.0545-0.3586) (Fig. 3(c)-3(d) 및 Table 1), Freundlich 등온 흡착 모델을 적용하였을 때는 DCA의 흡착 특성을 비교적 잘 설명할 수 있었다(R^2=0.7568-0.9691) (Fig. 3(e)-3(f) 및 Table 1). 이는 실험에 사용한 미세플라스틱 필름에 대한 DCA 흡착이 단층이 아닌 다층으로 일어난다는 것을 의미한다[27,31]. Freundlich 등온 흡착 모델을 이용해 도출한 매개변수 값을 비교해보면, 흡착 강도 관련 상수(n_F) 값의 경우 LDPE 필름과 PVC 필름 모두 1보다 작았으며(n_F=0.4000-0.9416), 이는 물리적 흡착보다는 화학적 흡착이 일어났음을 의미한다(Table 1). DCA의 흡착의 경우 PVC필름의 흡착능 관련 상수인 K_F값(K_F=0.1707)이 LDPE 필름의 K_F값(K_F=0.0001)보다 약 1,700배 정도 컸고, 이는 PVC의 DCA 흡착능이 LDPE에 비해 현저히 높음을 의미한다.

미세플라스틱 필름에 대한 PCM의 흡착 동역학

Fig. 4는 LDPE 필름과 PVC 필름에 대한 PCM의 흡착 동역학 실험 결과를 보여준다. LDPE 필름의 경우 6시간 이내에

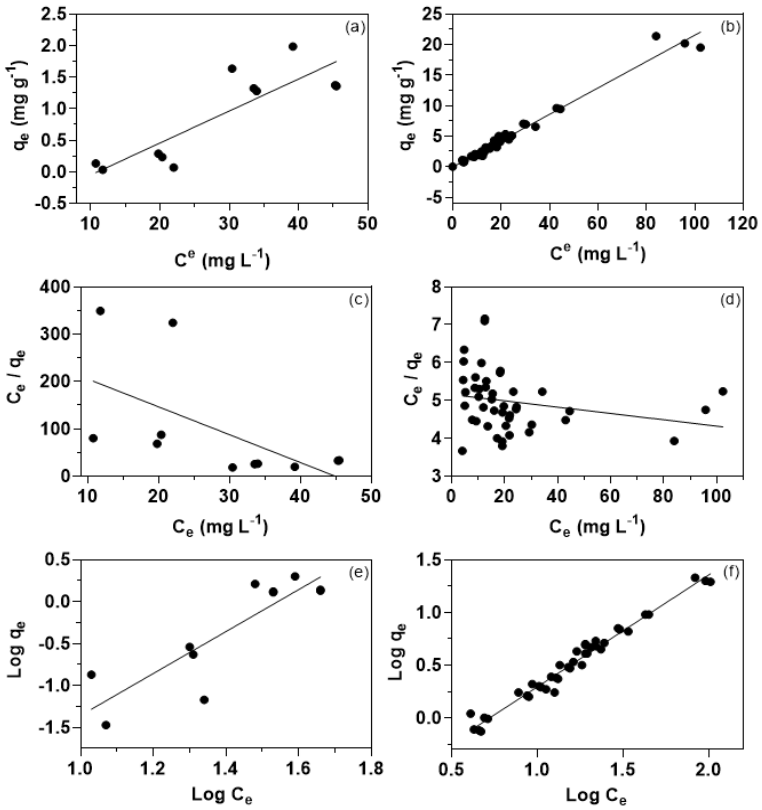

Fig. 3. (a) Adsorption isotherm of 3,5-dichloroaniline (DCA) adsorbed on low-density polyethylene (LDPE) film, (b) adsorption isotherm of DCA adsorbed on polyvinyl chloride (PVC) film, (c) Langmuir isotherm of DCA adsorbed on LDPE film, (d) Langmuir isotherm of DCA adsorbed on PVC film, (e) Freundlich isotherm of DCA adsorbed on LDPE film, and (f) Freundlich isotherm of DCA adsorbed on PVC film. All experiments were repeated three times.

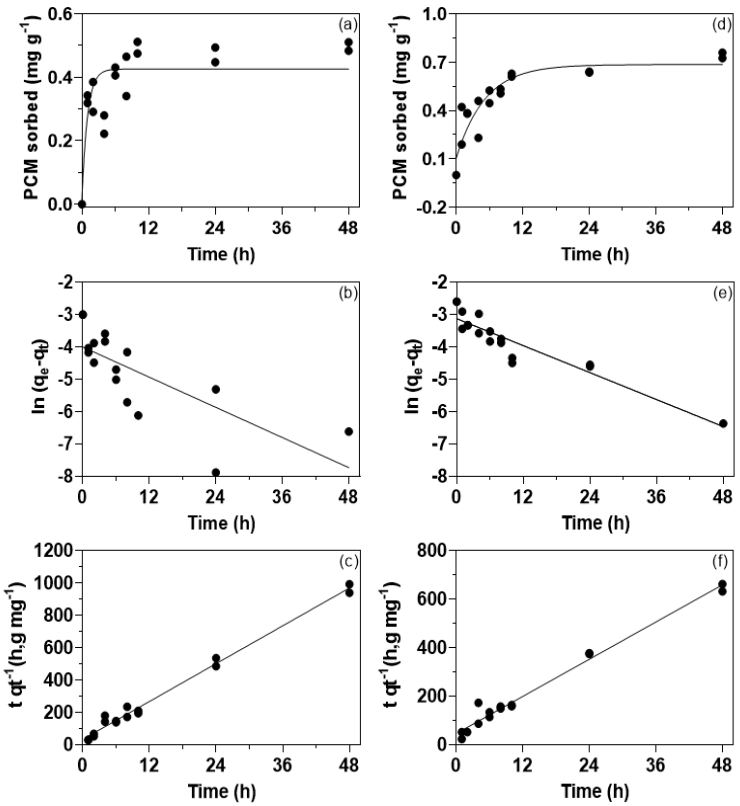

Fig. 4. (a) Sorption kinetics for procymidone (PCM) sorption on low-density polyethylene (LDPE) film, (b) pseudo-first-order (PFO) kinetics for PCM sorption on LDPE film, (c) pseudo-second-order (PSO) kinetics for PCM sorption on LDPE film, (d) sorption kinetics for PCM sorption on polyvinyl chloride (PVC) film, (e) PFO kinetics for PCM sorption on PVC film, and (f) PSO kinetics for PCM sorption on PVC film. All the experiments were repeated 3 times.

대부분의 흡착이 이루어지고 8시간 후부터는 흡착양에 변화가 없는 것을 볼 수 있다(Fig. 4(a)). 기존 연구에서 다양한 미세플라스틱(PE, PVC, PP, PS, 폴리유산(polylactic acid; PLA), 폴리부틸렌석시네이트(polybutylene succinate; PBS) 입자에 대한 피프로닐의 흡착 평형은 48시간 이내에 도달하였고, 특히, PLA와 PBS의 경우 12시간 이내에 흡착 평형에 도달하였다[35]. 또한, 트리아졸계 살균제(triadimenol, myclobutanil, hexaconazole)와 미세플라스틱 PS의 흡착에서도 초기 6시간까지 급격한 흡착량 증가를 보였고, 약 24시간 내에 흡착 평형에 도달하였다[36].

LDPE 필름과 PVC 필름에 대한 PCM의 흡착은 PFO 모델(R^2=0.5479)보다는 PSO 모델(R^2=0.9898)이 흡착 동역학을 더 잘 설명하였다(Fig. 4(b)-4(c) 및 Table 2). PVC 필름의 경우 12시간 이내에 대부분의 PCM 흡착이 이루어졌고 이후로는 큰 변화가 없었다(Fig. 4(d)). LDPE 필름과 마찬가지로, PVC 필름도 PFO 모델(R^2=0.8625)보다 PSO 모델(R^2=0.9824)이 PCM 흡착 동역학을 더 잘 설명하였다(Fig. 4(e)-4(f)) 및 Table 2). 이러한 결과는 PVC 필름보다 LDPE 필름에 대한 PCM의 흡착 속도가 더 빠르다는 것을 보여주고, 이는 PSO 모델의 속도 상수(k_2) 값으로도 확인할 수 있다(Table 2). LDPE 필름에 대한 PCM 흡착이 PVC 필름에 대한 흡착 속도보다 약 3.14배 빨랐다(k_2, LDPE = 11.2003 g mg^{-1} h^{-1}, k_2, PVC=3.5575 g mg^{-1} h^{-1}) (Table 2). 반면 미세플라스틱에 흡착된 PCM의 양은 LDPE 필름에 비해 PVC 필름이 약 1.52배 많았다(q_e, LDPE=0.0512 mg g^{-1}, q_e, PVC=0.0782 mg g^{-1}) (Table 2). 이는 등온 흡착 모델에서 도출한 PVC 필름의 흡착능 관련 상수(K_F)가 LDPE 필름보다 큰 것으로도 설명할 수 있다(Table 1). 마찬가지로 기존 연구에서도 트리아졸계 살균제의 LDPE 및 PVC 미세플라스틱에 대한 흡착을 PFO 모델보다는 PSO 모델로 설명하였다[34].

Table 2. Parameters of adsorption kinetic models for procymidone (PCM) on low density polyethylene (LDPE) and polyvinyl chloride (PVC)

Plastic type (film)	Pseudo-first-order kinetic model			Pseudo-second-order kinetic model			%sorbed
	k_1 (h^{-1})	q_e (mg g^{-1})	R^2	k_2 (g mg^{-1} h^{-1})	q_e (mg g^{-1})	R^2	
LDPE	0.0776	0.0183	0.5479	11.2003	0.0512	0.9898	34.89
PVC	0.0694	0.0441	0.8625	3.5576	0.0782	0.9824	86.33

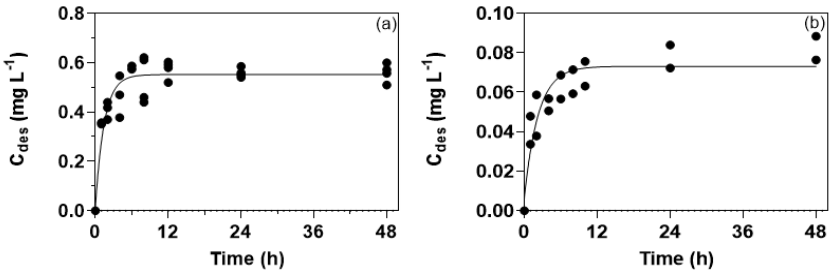

Fig. 5. Variation of procymidone concentration with desorption time onto (a) low density polyethylene (LDPE), (b) polyvinyl chloride (PVC) and all experiments were repeated 3 times.

Table 3. Desorption of procymidone (PCM) from low-density polyethylene (LDPE) and polyvinyl chloride (PVC)

	Desorption parameter			
Plastic type	Sorbed PCM concentration, C_{sorb} (mg g^{-1})	Desorbed PCM concentration, C_{des} (mg g^{-1})	Desorption rate, %D (%)	Desorption rate constant, K_{des} (h^{-1})
LDPE	0.0725	0.0573	79.02	0.0711
PVC	0.1857	0.0078	4.21	0.0675

미세플라스틱 필름으로부터 PCM의 탈착 특성

Fig. 5는 LDPE 필름 및 PVC 필름에 흡착된 PCM의 시간에 따른 탈착 정도를 보여준다. LDPE 필름 및 PVC 필름에 흡착된 PCM의 양은 각각 0.0725 mg g^{-1} 및 0.1857 mg g^{-1} 이었고, 이는 초기 PCM 농도 대비 34.9% 및 86.3%가 흡착된 양이다(Table 3). LDPE 필름에 흡착된 PCM의 경우 탈착 평형까지 약 6시간 걸렸고(Fig. 5(a)), PVC 필름에 흡착된 PCM의 경우 탈착 평형까지 약 12시간 정도 걸렸다(Fig. 5(b)). 탈착 실험 후 LDPE의 PCM 탈착률(79.0%)은 PVC의 PCM 탈착률(4.2%)보다 약 18.7배 가량 높았다(Table 3). 또한 미세플라스틱의 PCM 탈착 속도는 LDPE (K_{des}=0.0711 h^{-1})가 PVC (K_{des}=0.0675 h^{-1})에 비해 약 1.053배 높았다(Table 3). 이러한 결과는 LDPE와 PVC모두 흡착된 PCM을 일부 다시 탈착하여 환경으로 배출할 수 있는 가능성을 나타낸다. 이는 미세플라스틱의 이동과 함께 흡착된 농약의 이동 및 탈착이 일어나므로 미세플라스틱이 오염물질의 운반체 역할을 할 수 있음을 의미한다.

본 연구에서는 LDPE 필름과 PVC 필름을 이용하여 농약 중 하나인 PCM과 이의 분해산물 중 하나인 DCA의 흡착 특성을 알아보기 위해 수행되었다. 등온 흡착 실험을 통해 PVC의 PCM 흡착능이 LDPE에 비해 약 4.4배, DCA에 대해서는 약 1.7배 가량 높은 것을 확인하였고, 이로 인해 같은 시간 내 PCM 흡착양은 PVC가 LDPE에 비해 약 1.52배 가량 많았다. 하지만 LDPE의 PCM 흡착 속도가 PVC의 PCM 흡착 속도보다 약 3.14배 가량 빠르며, 탈착 평형 시점에서 PVC에 비해 LDPE의 PCM 탈착량이 약 18.7배 높게 확인되었다. 이러한 결과는 농업 환경에서 흔히 사용되어 농경지에 잔류할 수 있는 LDPE와 PVC 같은 미세플라스틱에 농업 환경 중 다른 환경오염물질이 흡착하여 미세플라스틱과 함께 이동할 수 있는 가능성을 나타낸다. 따라서 농경지 내 미세플라스틱과 오염물질의 상호 작용을 더 이해하고, 이를 기반으로 한 농경지 관리가 필요하다.

Note

The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgement

This study was financially supported by the National Research Foundation of Korea (NRF-2021R1A2C4001746).

References

1. de Souza Machado AA, Kloas W, Zarfl C, Hempel S, Rillig MC (2018) Microplastics as an emerging threat to terrestrial ecosystems. Global Change Biology, 24, 1405-1416. https://doi.org/10.1111/gcb.14020.
2. Kutralam-Muniasamy G, Shruti VC, Pérez-Guevara F, Roy PD (2023) Microplastic diagnostics in humans: "The 3Ps" Progress, problems, and prospects. Science of The Total Environment, 856, 159164. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159164.
3. Nunes BZ, Moreira LB, Xu EG, Castro ÍB (2023) A global snapshot of microplastic contamination in sediments and biota of marine protected areas. Science of The Total Environment, 865, 161293. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.161293.
4. Ikenoue T, Nakajima R, Fujiwara A, Onodera J, Itoh M, Toyoshima J, Watanabe E, Murata A, Nishino S, Kikuchi T (2023) Horizontal distribution of surface microplastic concentrations and water-column microplastic inventories in the Chukchi Sea, western Arctic

Ocean. Science of The Total Environment, 855, 159564. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159564.
5. Dioses-Salinas DC, Pizarro-Ortega CI, De-la-Torre GE (2020) A methodological approach of the current literature on microplastic contamination in terrestrial environments: Current knowledge and baseline considerations. Science of The Total Environment, 730, 139164. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139164.
6. Choi YR, Kim Y-N, Yoon J-H, Dickinson N, Kim K-H (2021) Plastic contamination of forest, urban, and agricultural soils: A case study of Yeoju City in the Republic of Korea. Journal of Soils and Sediments, 21, 1962-1973. https://doi.org/10.1007/s11368-020-02759-0.
7. Hur J, Jho EH (2021) Current research trends on the effects of microplastics in soil environment using earthworms: Mini-review. Journal of Korean Society of Environmental Engineers, 43(4), 299-306. https://doi.org/10.4491/KSEE.2021.43.4.299.
8. Hasan MM, Jho EH (2022) Effect of microplastics on the germination and growth of terrestrial plants. Journal of Korean Society of Environmental Engineers, 44(10), 375-382. https://doi.org/10.4491/KSEE.2022.44.10.375.
9. Tian L, Jinjin C, Ji R, Ma Y, Yu X (2022) Microplastics in agricultural soils: Sources, effects, and their fate. Current Opinion in Environmental Science & Health, 25, 100311. https://doi.org/10.1016/j.coesh.2021.100311.
10. Rasool S, Rasool T, Gani KM (2022) A review of interactions of pesticides within various interfaces of intrinsic and organic residue amended soil environment. Chemical Engineering Journal Advances, 11, 100301. https://doi.org/10.1016/j.ceja.2022.100301.
11. Wu C, Pan S, Shan Y, Ma Y, Wang D, Song X, Hu H, Ren X, Ma X et al. (2022) Microplastics mulch film affects the environmental behavior of adsorption and degradation of pesticide residues in soil. Environmental Research, 214, 114133. https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114133.
12. Liu S, Che Z, Chen G (2016) Multiple-fungicide resistance to carbendazim, diethofencarb, procymidone, and pyrimethanil in field isolates of *Botrytis cinerea* from tomato in Henan Province, China. Crop Protection, 84, 56-61. https://doi.org/10.1016/j.cropro.2016.02.012.
13. Lai Q, Sun X, Li L, Li D, Wang M, Shi H (2021) Toxicity effects of procymidone, iprodione and their metabolite of 3,5-dichloroaniline to zebrafish. Chemosphere, 272, 129577. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129577.
14. Verdisson S, Couderchet M, Vernet G (2001) Effects of procymidone, fludioxonil and pyrimethanil on two non-target aquatic plants. Chemosphere, 44, 467-474. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00468-9.
15. Rosen MB, Wilson VS, Schmid JE, Gray LE (2005) Gene expression analysis in the ventral prostate of rats exposed to vinclozolin or procymidone. Reproductive Toxicology, 19, 367-379. https://doi.org/10.1016/j.reprotox.2004.10.005.
16. Sarker A, Lee S-H, Kwak S-Y, Nandi R, Kim J-E (2020) Comparative catalytic degradation of a metabolite 3,5-dichloroaniline derived from dicarboximide fungicide by laccase and MnO_2 mediators. Ecotoxicology and Environmental Safety, 196, 110561. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110561.
17. Vasileiadis S, Puglisi E, Papadopoulou ES, Pertile G, Suciu N, Pappolla RA, Tourna M, Karas PA, Papadimitriou F, Kasiotakis A et al. (2018) Blame it on the metabolite: 3,5-dichloroaniline rather than the parent compound is responsible for the decreasing diversity and function of soil microorganisms. Applied and Environmental Microbiology, 84(22), e01536-18. https://doi.org/10.1128/AEM.01536-18.
18. Lee YJ, Yang JW, Choi B, Park SJ, Lee CG, Jho EH (2023) Changes in the toxicity of procymidone and its metabolite during the photohydrolysis process and the effect of the presence of microplastics. Korean Journal of Chemical Engineering, 40(3), 612-617. https://doi.org/10.1007/s11814-022-1231-z.
19. Wang T, Yu C, Chu Q, Wang F, Lan T, Wang J (2020) Adsorption behavior and mechanism of five pesticides on microplastics from agricultural polyethylene films. Chemosphere, 244, 125491. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125491.
20. Mo Q, Yang X, Wang J, Xu H, Li W, Fan Q, Gao S, Yang W, Gao C, Liao D et al. (2021) Adsorption mechanism of two pesticides on polyethylene and polypropylene microplastics: DFT calculations and particle size effects. Environmental Pollution, 291, 118120. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118120.
21. Wang Y, Liu C, Wang F, Sun Q (2022) Behavior and mechanism of atrazine adsorption on pristine and aged microplastics in the aquatic environment: Kinetic and thermodynamic studies. Chemosphere, 292, 133425. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133425.

22. Šunta U, Prosenc F, Trebše P, Bulc TG, Kralj MB (2020) Adsorption of acetamiprid, chlorantraniliprole and flubendiamide on different type of microplastics present in alluvial soil. Chemosphere, 261, 127762. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127762.
23. Li H, Wang F, Li J, Deng S, Zhang S (2021) Adsorption of three pesticides on polyethylene microplastics in aqueous solutions: Kinetics, isotherms, thermodynamics, and molecular dynamics simulation. Chemosphere, 264, 128556. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128556.
24. McDougall L, Thomson L, Brand S, Wagstaff A, Lawton LA, Petrie B (2022) Adsorption of a diverse range of pharmaceuticals to polyethylene microplastics in wastewater and their desorption in environmental matrices. Science of The Total Environment, 808, 152071. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152071.
25. Ju WJ, An J, Jho EH (2021) Adsorption characteristics of Cd and Pb on microplastic films generated in agricultural environment. Journal of Korean Society of Environmental Engineers, 43, 32-42. https://doi.org/10.4491/KSEE.2021.43.1.32.
26. El Nemr A, Khaled A, Abdelwahab O, El-Sikaily A (2008) Treatment of wastewater containing toxic chromium using new activated carbon developed from date palm seed. Journal of Hazardous Materials, 152, 263-275. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.091.
27. Seo YJ, Lee RI, Jho EH (2022) Sorption characteristics of tetracycline in water on microplastics. Korean Journal of Environmental Agriculture, 41(4), 276-281. https://doi.org/10.5338/KJEA.2022.41.4.33.
28. Park H, Singhal N, Jho EH (2015) Lithium sorption properties of HMnO in seawater and wastewater. Water Research, 87, 320-327. https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.032.
29. Razanajatovo RM, Ding J, Zhang S, Jiang H, Zou H (2018) Sorption and desorption of selected pharmaceuticals by polyethylene microplastics. Marine Pollution Bulletin, 136, 516-523. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.09.048.
30. Mondal T, Jho EH, Hwang SK, Hyeon Y, Park C (2023) Responses of earthworms exposed to low-density polyethylene microplastic fragments. Chemosphere, 333, 138945. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138945.
31. Zhang S, Li L, Meng G, Zhang X, Hou L, Hua X, Wang M (2021) Environmental behaviors of procymidone in different types of Chinese soil. Sustainability, 13, 6712. https://doi.org/10.3390/su13126712.
32. Guo X, Pang J, Chen S, Jia H (2018) Sorption properties of tylosin on four different microplastics. Chemosphere, 209, 240-245. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.100.
33. Beriot N, Zomer P, Zornoza R, Geissen V (2020) A laboratory comparison of the interactions between three plastic mulch types and 38 active substances found in pesticides. PeerJ, 8, e9876. https://doi.org/10.7717/peerj.9876.
34. Jiang M, Hu L, Lu A, Liang G, Lin Z, Zhang T, Xu L, Li B, Gong W (2020) Strong sorption of two fungicides onto biodegradable microplastics with emphasis on the negligible role of environmental factors. Environmental Pollution, 267, 115496. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115496.
35. Gong W, Jiang M, Han P, Liang G, Zhang T, Liu G (2019) Comparative analysis on the sorption kinetics and isotherms of fipronil on nondegradable and biodegradable microplastics. Environmental Pollution, 254, 112927. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.07.095.
36. Fang S, Yu W, Li C, Liu Y, Qiu J, Kong F (2019) Adsorption behavior of three triazole fungicides on polystyrene microplastics. Science of The Total Environment, 691, 1119-1126. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.176.