

Zero-valent Iron와 Granular Activated Carbon의 조합공정을 이용한 Fenitrothion의 제거에 관한 연구

이동윤 · 문병현[†]

창원대학교 환경공학과
(2010년 8월 26일 접수 ; 2010년 9월 20일 채택)

A Study on Removal of Fenitrothion by Integrated Zero-valent Iron and Granular Activated Carbon Process

Dong-Yoon Lee · Byung-Hyun Moon[†]

Department of Environmental Engineering, Changwon National University,
Changwon 641-77, Korea

(Received August 26, 2010 ; Accepted September 20, 2010)

Abstract : This study investigated the decomposition of fenitrothion in Smithion, which is applied on the golf course for pesticide, by the integrated Zero-valent iron(ZVI) and Granular activated carbon(GAC) process. First, the removal efficiencies of the fenitrothion by ZVI and GAC, respectively, were investigated. Second, the removal efficiencies of the fenitrothion by the integrated ZVI and GAC were investigated. The removal efficiencies of fenitrothion by ZVI were higher than those of TOC. The removal efficiencies of fenitrothion and TOC by GAC were similar. As the dosages of ZVI and GAC were increased, the removal efficiencies of fenitrothion and TOC increased. However, as the dosages of ZVI for pretreatment were increased, the adsorptions of fenitrothion on GAC were hindered.

Keywords : Fenitrothion, Pesticide, Zero-valent Iron, Granular Activated Carbon

1. 서론

유기인계 농약이 직접 살포되거나, 농약이 살포된 지역으로 부터 침투 또는 유출되어 지표수 및 지하수원이 오염 될 수 있다. 최근에 많은 지표수 및 지하수에서 농약의 검출 빈도와 농도가 증가되는 것으로 보고되고 있다[1]. 그 중 fenitrothion은 1964년 국내에 첫 생산된 이후로 40년이 지난 현재까지 잔디 및 녹지관

리를 위해 꾸준히 사용되어온 대표적인 살충제로서 살충효과가 뛰어나 그 사용량이 해마다 증가하는 것으로 보고되고 있다[2]. Fenitrothion (O,O-dimethyl O-4-nitro-m-tolylphosphorothioate)는 phosphorothioate 계통의 대표적 유기인계 농약(살충제)으로 사용되어 fenitrothion의 잔류 성분이 강우 등에 의해 지하수나 하천으로 유입되어 지표수 및 지하수의 오염을 유발 시킬 수 있으며, 특히 골프장에 인접한 지역에서 많이 검출되는 것으로 보고되고 있다[3-4].

[†]주저자 (E-mail : bhmoon@changwon.ac.kr)

골프장에서 fenitrothion을 제거하기 위한 대표적인 방법으로는 활성탄을 골프코스의 그린 및 웨어웨이에 포설하여 제거하고 있으나, 흡착능이 한계점에 도달한 후 적절한 관리가 이루어지지 않을 경우 지하수 및 지표수의 잠재적 오염원으로 작용할 수도 있다[5-6]. Fenitrothion을 제거하기 위한 다른 방법으로는 제올라이트를 이용한 흡착[7-8], 고도산화처리[9-11]와 zero-valent iron을 이용한 처리에 관한 연구 결과들이 보고되고 있다[12-13].

최근 오염물질의 제거를 위해 ZVI와 입상 활성탄(GAC)을 혼합하여 처리하는 연구결과[14-15]와 ZVI 및 GAC의 단위공정을 순차적으로 조합하여 처리하는 방법에 관한 연구가 보고되고 있으며, 오염물질을 ZVI로 환원 전처리한 후 GAC 흡착을 순차적으로 적용하여 처리하는 조합 방법이 오염물질의 제거에 효과적이라는 연구 결과가 보고되었다[16-18].

따라서 본 연구에서는 골프장 잔디관리 등에 사용되는 대표적인 농약 중 하나인 fenitrothion을 제거하기 위하여 ZVI와 GAC를 사용한 단독으로 처리방법과 두 처리 방법을 조합한 처리방법을 이용하여 fenitrothion 및 TOC의 제거 효율특성을 비교 평가하고자 하였다.

2. 실험

2.1 실험재료

실험에 사용한 재료는 살충제로 많이 사용되는 Smithion 유제 (동방아그로, fenitrothion 50%, 계면활성제 10%, Xylene 40%)를 구입하여 Smithion의 농도를 10 ppm (v/v)이 되도록 증류수로 희석하여 fenitrothion의 초기 농도는 5 mg/L가 되도록 조제하여 사용하였다. 본 실험에 사용된 fenitrothion의 구조는 Fig. 1과 같다.

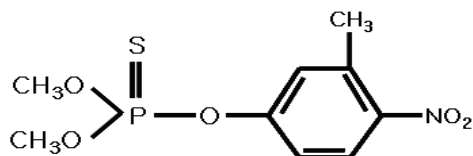


Fig. 1. Chemical structure of fenitrothion.

ZVI는 순도 90%이상의 입자 크기 100 - 150 mesh, 비표면적 0.6 m²/g (Kanto Chemical Co.)를 구입하여 사용하였다. ZVI는 0.1M-NaOH 용액으로 2~3회 세척하여 표면에 붙어있는 지질성분을 제거하고 다시 0.1M-H₂SO₄로 2~3회 표면을 세척하였으며, H₂SO₄, Fe 이온 등의 기타 불순물을 제거하기 위해 최종적으로 증류수로 2~3회 세척하였다. 세척 후 감압여과 하여 ZVI에 함유된 수분을 최대한 제거한 후 정량하여 실험에 바로 사용하였다. 실험에 사용한 GAC는 목탄계로 비표면적 950 m²/g인 재료(삼천리, 제품번호 SGP-100)를 구입하여 사용하였다.

2.2 실험 방법

Fenitrothion의 초기농도가 5 mg/L인 시료 1 L에 ZVI를 20, 50, 100 mg을 각각 주입한 후 시간에 따른 제거율을 분석하였다. 또한 동일한 fenitrothion의 초기농도 5 mg/L인 시료 1 L에 GAC를 2, 4, 6, 8, 10 mg을 각각 주입하여 등온 흡착 실험을 수행하였다. ZVI와 GAC를 조합한 처리 방법을 위해 대상 시료에 ZVI를 각각 주입하여 24시간 반응시킨 후 다시 GAC를 각각 주입하여 24시간 반응 후에 시료를 분석하였다. 모든 실험은 jar tester를 사용하여 200 rpm으로 교반 하여 반응시킨 후 GF/C로 시료를 여과하여 분석 하였다. 시료에 함유된 fenitrothion의 분석을 위해 GC-NPD (Hewlett Packard 6890, USA)를 사용하였다. GC 분석 조건으로 HP-5 column (50 m x 320 μm x 0.52μm)을 사용하여 split 방식 (split ratio, 20:1)으로 시료를 주입하였으며 carrier gas는 He를 사용하였다. Column Oven 온도는 65 °C(2 min. hold) → 3 °C/min → 180 °C(1min. hold) → 6 °C/min → 280 °C와 detector port 온도는 280 °C, injection port 온도는 250 °C로 설정하였다. 시료의 총유기탄소는 TOC analyzer 5000 series(Shimadzu, Japan)를 이용하여 분석하였다. 실험값은 동일 실험을 최소 3회 이상 수행하여 측정된 값의 평균값으로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 ZVI에 의한 fenitrothion 및 TOC의 제거 특성

Fig. 2에는 ZVI의 주입량 20, 50, 100 mg에서 24 시간 반응 후 fenitrothion 및 TOC의 제거율을 나타내었다. ZVI의 주입량 20, 50, 100 mg에서 fenitrothion의 제거율은 각각 29.8, 43.1, 70.7 %로 나타났으며, TOC의 제거율은 각각 18.8, 20.5, 33.9 %로 나타나 TOC의 제거율에 비해 fenitrothion의 제거율이 높게 나타났다. Fig. 3에는 ZVI에 의한 fenitrothion이 제거되는 분해기작을 나타내었다. Fenitrothion은 ZVI에 의해 환원 분해하여 dimethoxy thiophosphate 그룹이 떨어져 나가 3-methyl-4-nitrophenol이 생성되며, 이 물질은 다시 ZVI에 의해 nitrobenzene 그룹이 환원되어 4-amino-m-cresol으로 변환되는 것으로 선행 연구 결과 나타났다 [12]. TOC의 제거는 ZVI의 표면의 흡착과 ZVI에서 방출된 Fe 이온과의 응집에 의해 제거된다. Smithion에 함유된 유기물질인 TOC는 ZVI의 표면흡착과 응집에 의해 제거되며, fenitrothion은 ZVI에 의해 선택적으로 환원 변환되어 TOC의 제거효율보다 높은 것으로 나타났으며, 이는 다른 연구에서도 유사한 결과를 나타내었다[13-14]. 따라서 fenitrothion는 ZVI에 의해 선택적으로 환원 분해되는 주반응에 의해서 제거됨을 알 수 있었다.

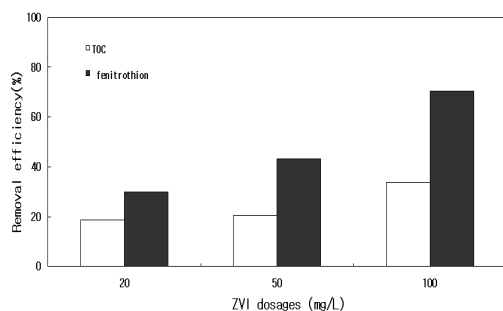


Fig. 2. Effect of ZVI dosages on TOC and fenitrothion removal efficiency.

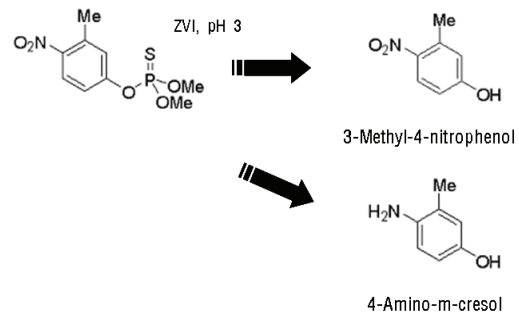


Fig. 3. Degradation pathways of fenitrothion.

3.2 GAC에 의한 fenitrothion 및 TOC의 제거 특성

Fig. 4에는 GAC에 의한 fenitrothion 및 TOC의 흡착 제거율을 나타내었다. GAC 주입량 2, 4, 6, 8, 10 mg에서 24 시간 후 fenitrothion 제거율은 각각 10.9, 19.6, 28.5, 34.6, 42.9 %로 나타났으며, TOC의 제거율은 각각 11.7, 21.0, 26.0, 29.3, 31.5 %로 나타났다. GAC의 주입량이 낮을 때는 fenitrothion에 비해 TOC의 흡착 제거율이 약간 높게 나타났으며, GAC의 주입량이 높을 때는 TOC에 비해 fenitrothion의 흡착 제거율이 약간 높게 나타났으나 전체적으로는 유사한 제거율을 나타내었다.

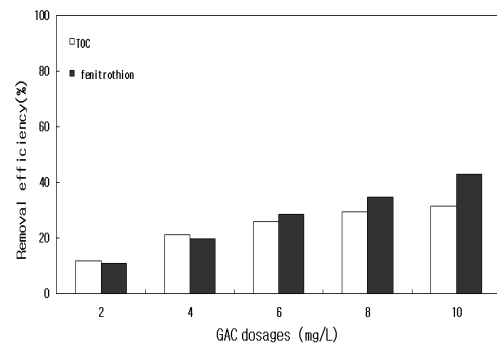


Fig. 4. Effect of GAC dosages on TOC and fenitrothion removal efficiency.

3.3 ZVI와 GAC의 조합공정에 의한 fenitrothion의 제거 특성

Fig. 5와 Table 1에는 ZVI를 주입하여 24 시간 반응시킨 후 다시 GAC로 24시간 반응시킨 후 측정된 fenitrothion의 농도 변화 및 제거효

을 나타내었다. ZVI의 주입량 20 mg에서 fenitrothion의 초기 농도 5.22 mg/L는 4.31 mg/L로 낮아졌으며, ZVI 주입량 50 mg에서 fenitrothion의 초기 농도 5.42 mg/L는 3.00 mg/L, ZVI 100 mg에서 fenitrothion의 초기 농도 5.85 mg/L는 1.75 mg/L로 낮아졌다. ZVI를 20, 50, 100 mg를 주입하여 24시간 반응시킨 후 다시 GAC를 2 mg을 주입하여 24시간 반응시킨 조합처리에서는 fenitrothion의 농도가 각각 3.40, 3.00, 1.75 mg/L로 낮아졌으며, 제거율은 각각 34.9, 46.5, 74.3 %로 나타났다. GAC 4 mg에서는 각각 3.02, 2.24, 1.02 mg/L, 제거율은 각각 59.5, 70.6, 85.1 %, GAC 8 mg에서는 각각 1.87, 1.02, 0.75 mg/L, 제거율은 각각 64.1, 81.2, 88.3 %, GAC 10 mg에서는 각각 1.42, 0.99, 0.69 mg/L, 제거율은 각각 72.8, 81.8, 88.3 %로 나타났다. 따라서 ZVI 및 GAC의 주입량이 증가할수록 fenitrothion의 농도는 낮아졌으며 제거율은 증가 하였다. 그러나 분석 결과를 자세히 살펴보면 ZVI의 전처리 농도가 높을수록 GAC에 의한 흡착 제거율이 감소하는 경향을 나타냄을 알 수 있다. ZVI 처리 후 수 중에는 ZVI에 의해 fenitrothion이 환원 분해되어 발생된 저분자 물질이 증가 하게 되며 또한 ZVI에서 Fe 이온이 방출된다. 따라서 fenitrothion이 환원 분해되어 발생된 저분자 물질과 Fe 이온, 그리고 fenitrothion이 GAC에 흡착을 경쟁하게 되며 이로 인하여 fenitrothion이 GAC에 흡착되는 양이 감소하게 된다. 그러나 ZVI에 의해 fenitrothion이 환원되어 발생되는

저분자 물질은 농약의 특성이 제거된 생분해도가 높은 물질로 변환되어 자연에서 분해가 용이하고 또한 ZVI는 GAC에 비해 저렴하다는 장점이 있다. 그러나 fenitrothion의 처리를 위해 ZVI와 GAC의 단위공정들을 순차적으로 배열한 조합 공정을 효율적으로 적용하기 위해서는 ZVI 전처리에서 발생하는 Fe 이온의 제거를 위한 공정이 추가적으로 필요한 것으로 판단된다. 지하수에 함유된 오염물질의 처리에 ZVI와 GAC 조합은 효과적인 방법으로 보고되고 있으나 ZVI에서 발생하는 Fe 이온을 제거하여 GAC 공정을 적용하는 것이 오염물질의 제거효율을 증대시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다 [16-18]. 또한 향후 조합공정의 효율을 증대시키기 위한 각 공정의 최적조건을 도출하기 위한 연구도 선행되어야 할 것이다.

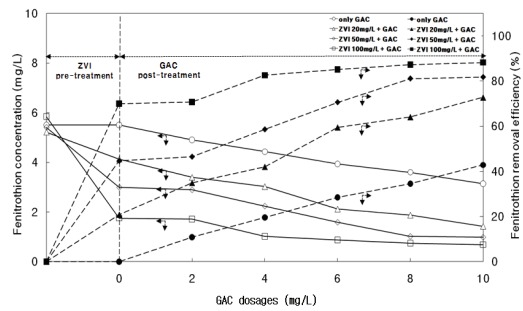


Fig. 5. Effect of GAC dosages on fenitrothion removal efficiency and effluent concentrations.

Table 1. Effects of ZVI and GAC dosages on fenitrothion effluent concentrations and removal efficiency.

(unit : mg/L)

fenitrothion initial con.	ZVI pre-treatment		GAC post-treatment dosages				
	dosages	eff. con.	2	4	6	8	9
5.51	0	5.51(0.0*)	4.91(19.6)	4.43(19.6)	3.94(28.5)	3.60(34.6)	3.15(42.9)
5.22	20	4.13(20.9)	3.40(42.1)	3.02(42.1)	2.11(59.5)	1.87(64.1)	1.42(72.8)
5.42	50	3.00(44.7)	3.00(46.5)	2.24(58.6)	1.59(70.6)	1.02(81.2)	0.99(81.8)
5.85	100	1.75(70.7)	1.75(70.7)	1.02(82.6)	0.87(85.1)	0.75(87.3)	0.69(88.3)

(*) removal efficiency

4. 결론

본 연구에서는 ZVI 및 GAC에 의한 fenitrothion 및 TOC의 제거 특성을 각각 조사하였으며, 또한 ZVI와 GAC 조합공정을 적용하여 제거특성을 조사하였다. ZVI에 의한 fenitrothion의 제거율은 TOC에 비해 높게 나타났다으며, 이는 ZVI에 의해 fenitrothion이 환원 분해되는 반응이 주반응임을 알 수 있었다. GAC를 이용하여 처리 할 경우 fenitrothion과 TOC의 제거율은 유사하게 나타났다. ZVI와 GAC의 주입량이 증가 할수록 TOC와 fenitrothion의 제거율은 증가하였다. ZVI와 GAC 조합공정에서도 각각의 주입량이 많을수록 제거율은 증가하였으나 ZVI의 전처리 주입량이 많을수록 GAC 흡착에 의한 제거율은 감소하였다. ZVI와 GAC의 단위공정들을 순차적으로 배열한 조합 공정을 효율적으로 적용하기 위해서는 ZVI 전처리에서 발생하는 Fe 이온의 제어를 위한 공정이 추가적으로 필요한 것으로 판단된다.

사 사

이 연구는 한국학술진흥재단(KRF-521-2007-1-D00279)의 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. D. J. Munch, R. L. Graves, R. A. Maxey, and T. M. Engelm, Methods Development and Implementation for the National Pesticide Survey, *Env. Sci. Tech.*, **24**, 1446 (1990).
2. S. J. Lee, Residual Analysis of Pesticide Fenitrothion in Agricultural Products by Gas Chromatography(GC), M. S. Thesis, Kongju National University, (2005).
3. Y. D. Lee, H. M. Kim, and H. K. Song, Adsorption Characteristics of Pesticides with Activated Carbons, *Bull. Mar. Env. Ros. Inst.*, **29**(2), 47 (2005).
4. C. H. Choi, Environmental Effects of Residual Agricultural Chemicals in Golf Course Area, M. S. Thesis, Kwangwoon University, (2005).
5. D. I. Lee, S. U. Chun, and Y. K. Joo, Sorption and Leaching Studies of Fenitrothion and Tebuconazole in Granular Activated Carbon and Charcoal, *Kor. Turfgrass Sic.*, **20**(1), 47 (2006).
6. Y. D. Lee, S. G. Kim, M. J. Song, and K. J. Choi, Estimation of the Agrichemical Behavior in the Ground and Adsorption Capacity into the Activated Carbon, *J. Kor. Soc. Water Sci. Tech.*, **14**(4), 25 (2006).
7. S. K. Kam, and C. G. Hu, Adsorption of Phosphamidon and Fenitrothion on Natural Zeolite, *Bull. Mar. Env. Res. Inst.*, **26**, 89 (2002).
8. S. S. Oh, Y. K. Koh, H. N. Hyun, and J. B. Chung, Effect of Activated Carbon, Orpar or Zeolite on Leaching Loss of Fenitrothion, Triadimefon and Diniconazole in Model Green of Golf Course, *J. Kor. Soc. Agric. Chem. Biotechnol.*, **44**(2), 97 (2001).
9. Y. D. Lee, K. H. Lee, and H. H. Kim, Degradation Characteristics of Fenitrothion, *J. Kor. Soc. Water Quality*, **17**(5), 637 (2001).
10. A. S. Derbalah, N. Nakatani, and H. Sakugawa, Photocatalytic Removal of Fenitrothion in Pure and Natural Waters by Photo-Fenton Reaction, *Chemosphere*, **57**, 635 (2004).
11. H. Katsumata, T. Okada, S. Kaneco, T. Suzuki, and K. Ohta, Degradation of Fenitrothion by Ultrasound/Ferrioxalate/UV System, *Ultrasonics Sonochemistry*, **17**, 200 (2010).
12. J. W. Yoo, D. H. Kim, B. H. Moon, and C. J. Ahn, Studies on Effective Degradation of the Insecticide Fenitrothion, *J. Kor. Chem. Soc.*, **53**(2), 218 (2009).
13. M. C. Chang, H. C. Shu, and H. H. Yu, An Integrated Technique using Zero-

- valent Iron and UV/H₂O₂ Sequential Process for Complete Decolorization and Mineralization of C. I. Acid Black 24 Wastewater, *J. Hazard. Mater.*, **138**, 574 (2006).
14. H. Liu, G. Li, J. Qu, and H. Liu, Degradation of Azo dye Acid Orange 7 in water by Fe⁰/Granular Activated Carbon System in the Presence of Ultrasound, *J. Hazard. Mater.*, **144**, 180 (2007).
 15. J. Fu, Z. Xu, Q. S. Li, S. Chen, and S. Q. An, Treatment of Simulated Wastewater Containing Reactive Red 195 by Zero-valent Iron/Activated Carbon Combined with Microwave Discharge Electrodeless lamp/sodium hypochlorite, *J. Env. Sci.*, **22**(4), 512 (2010).
 16. P. Bayer, and M. Finkel, Modelling of Sequential Groundwater Treatment with Zero Valent Iron and Granular Activated Carbon, *J. of Contaminant Hydrology.*, **78**, 129 (2005).
 17. R. Kober, D. Schafer, M. Ebert, and A. Dahmke, "Coupled in-situ Reactors using Fe⁰ and Activated Carbon for the Remediation of Complex Contaminant Mixtures in Groundwater", Proceedings of the 3rd Internat, p. 2634, Conference on Groundwater Quality, Sheffield, UK (2001).
 18. V. Plagentz, M. Ebert, and A. Dahmke, Remediation of Ground Water Containing Chlorinated and Brominated Hydrocarbons, Benzene and Chromate by Sequential Treatment using ZVI and GAC, *Env. Geol.*, **49**, 684 (2006).