

상수처리과정 중 제초제 molinate의 제거

박주황 · 박종우 · 김종수 · 김장억*

경북대학교 농업생명과학대학 농화학과

(2002년 4월 21일 접수, 2002년 5월 15일 수리)

수도용 제초제로 널리 사용되는 molinate는 물에 대한 용해도가 매우 크기 때문에 상수원수로 유입될 가능성이 있다. 상수원수에 molinate가 유입되었을 경우 상수처리과정 중에서의 제거효율을 알아보기 위하여 본 연구를 수행하였다. 상수처리과정중 응집제로 poly aluminium chloride(PAC)를 사용하였을 경우에는 molinate는 거의 제거되지 않는 것으로 나타났다. 소독제로 NaClO를 사용한 염소처리과정에서는 4시간까지 염소투입량을 증가시켜 줌에 따라서 20.0%~39.8%의 제거율을 나타내었다. 고도정수처리과정에 해당되는 오존접촉과정에서는 접촉시간을 1시간까지 두었을 때 28.9%~58.2%의 제거율을 나타내었다. 활성탄처리과정의 경우는 입상활성탄의 첨가량을 달리 하였을 때 30분의 접촉시간이 지난 후 90%이상의 제거효율을 나타내었으며, 1시간 후에는 완전히 제거되는 것으로 나타났다. 활성탄의 형태에 따른 제거효율은 비표면적이 더 넓은 분말활성탄이 입상활성탄을 사용하였을 때보다 더 높게 나타났다. 고도정수처리과정인 오존접촉과 활성탄처리과정을 연속적으로 행한 결과 비교적 짧은 처리 시간에도 불구하고 93.9%~100% 제거되었다. 상수처리의 각 과정별 molinate의 제거율을 계산하여 모식화한 결과 전체 system에서의 효율은 99.5%로 나타나 수중 molinate의 제거에 상당히 효율적인 것으로 나타났다.

Key words: molinate, 상수처리, 응집, 염소처리, 오존, 활성탄

서 론

Molinate(S-ethyl hexahydro-1H-azepine-1-carbothioate)는 1954년 당시 Stauffer Chemical Co.(현 Syngenta International AG)에 의해 합성된 thiolcarbamate계 제초제로서 우리나라에는 1976년에 소개되어 현재는 단일제제로는 사용되지 않고 다른 제초제와 혼합제의 형태로 수도용 제초제로 품목 고시되어 있다. 물에 대한 용해도 및 증기압이 961 mg/l(25°C) 및 746 mPa(25°C)로서 비교적 높은 특성을 가지며, 선택성과 침투성이 뛰어나고 광엽 및 화분과 잡초의 뿌리로부터 신속히 흡수되어 지질대사를 억제시켜 잡초종자의 발아를 저해시키는 것으로 보고되어 있다¹⁻³⁾. 현재 국내에서는 여러 형태의 제초제들과 혼합제의 형태로 17가지 이상의 다양한 제품이 생산되고 있으며 유효성분량을 기준으로 최근 5년간(1996년~2000년)의 molinate 함유 농약의 연평균 출하량은 약 681,484 kg으로서 수도용 제초제 전체 출하량의 32.4%에 해당하는 양이다⁴⁾.

Molinate의 물에 대한 높은 용해성으로 인해 1988년 이탈리아에서 molinate가 하천이나 지하수에 유입된 사건이 일어났고, 그후 미국과 유럽 그리고 일본에서 있었던 조사에서도 하천 및 지하수에서 molinate가 상당량 검출되었다고 보고된 바 있다⁵⁾. 또한 우리나라의 농업과학기술원에서 1998년에 6대강(한강, 금강, 만경강, 영산강, 낙동강, 섬진강) 유역에서 128품목의 수도용 농약에 대하여 잔류량을 조사한 결과 molinate는 가장 많이 사용되는 시기인 6월에 최고 0.04 mg/l, 평균

0.00577 mg/l 수준으로 나타났으며, 검출빈도는 73.7%로 조사된 농약중 가장 높게 나타나 상수원수로의 유입가능성이 대두되었다.

하천수나 지하수 또는 토양에 포함되어 있는 용해성 유기화합물질들은 상수원수로 유입되기 쉬운데⁶⁾ 이러한 용해성 유기화합물들의 제거를 위해 상수처리시 고도정수처리과정인 오존 및 활성탄처리가 도입되고 있다. Hu 등⁷⁾과 Lehtola 등⁸⁾은 수중에서 오존과 제초제 molinate 사이에서 일어나는 반응을 규명하여 molinate의 농도가 감소하는 현상을 확인하였고, 또한 Gullón 등⁹⁾과 다른 여러 연구자들^{10,11)}에 의해 활성탄이 수중의 농약을 포함한 유기화합물질에 대해 상당한 흡착능을 가지며, 활성탄을 처리하는 기법에 따른 제거 효율 그리고 제거에 영향을 미치는 인자들에 대해 많은 연구가 있었다. 이러한 결과들을 바탕으로 고도정수처리가 수중의 용해성 유기화합물질의 제거에 대해 가지는 효율성이 인정되었고, 1990년대말 국내에서도 오존접촉지와 활성탄흡착지를 보유한 정수장이 세워져서 운용되고 있다.

제초제 molinate는 내분비계 장애물질로 규정되어 있어 상수원수에 유입되어 음용수로 들어가 사람들이 장기간 음용하게 된다면 여러 가지 위해가 있을 것으로 판단된다. 본 연구는 상수원수 및 지하수에 유입될 가능성이 있는 제초제 molinate의 수중 잔류특성을 파악하고 현재 정수장에서 사용되어지고 있는 상수처리과정의 단계별 제거 효율을 조사하기 위하여 수행하였다.

재료 및 방법

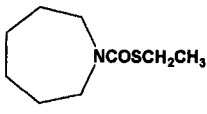
실험재료. Molinate(순도 99.7%) 표준품은 미국의 Zeneca Agrochemicals(현 Syngenta International AG)로부터 분양 받아

*연락처

Phone: 82-53-950-5720; Fax: 82-53-953-7233

E-mail: jekim@knu.ac.kr

Table 1. Physico-chemical properties of molinate

Chemical structure:	 $C_9H_{17}NOS$ Mol.wt. 187.3
Chemical name:	S-ethyl hexahydro-1H-azepine-1-carbothioate
Vapor pressure:	746 mPa (25°C)
Solubility:	Water 961 mg/l(25°C). Miscible with most common organic solvent
Stability:	Relatively stable to hydrolysis by acids & alkalis (pH 5-9) at 40°C Stable to photolysis in soil and water Unstable to light
Toxicology:	Acute oral LD ₅₀ for rats; 369 mg/kg Lethal dose for man is c. 80 mg/kg

잔류분석용 acetone(Kanto Chemical Co., Japan)에 용해시켜 stock solution을 조제하고 냉동고(-20°C)에 보관하면서 필요한 농도로 희석하여 working solution으로 사용하였다. 본 실험에 사용된 molinate의 주요한 물리화학적 성질은 Table 1과 같다. 토양 현탁액 제조를 위한 토양시료는 대구광역시 경북대학교 농대 실습포장의 토양을 채취하여 풍건한 다음, 2 mm 체를 통과한 세트를 4°C의 냉암소에 보관하면서 실험재료로 사용하였다. 토양의 물리·화학적 성질은 최 등¹²⁾의 토양학 실험서에 준하여 분석하였으며, 그 결과는 Table 2와 같다.

상수처리과정 중 응집제처리 시 molinate의 제거 효과를 살펴 보기 위한 실험에서 사용된 응집제는 현재 정수장에서 일반적으로 사용되고 있는 17% poly aluminum chloride(PAC)를 사용하였다. 증류수는 floc의 형성이 어려우므로 인위적으로 토양 현탁액을 제조하여 사용하였다. 풍건하여 2 mm 체를 통과시킨 10 g의 토양에 1 l의 증류수를 가하고 100 rpm으로 1시간동안 교반한 후 30분 동안 정치시켜 상정액을 취하여 사용하였다.

염소처리를 위해 사용된 sodium hypochlorite(12%, NaClO)는 일본의 Yakuri Pure Chemicals Co.로부터, 활성탄 접촉에 사용된 입상활성탄(12~40 mesh)은 Pica Co.(Korea)로부터, 분말활성탄(>100 mesh)은 Aldrich Chemical Co.(USA)로부터 구입하여 사용하였다. Ozone 접촉에 사용된 ozone generator는 (주)보광전기의 접촉식 오존발생기를 사용하였으며 평균 오존 발생량은 분당 0.75 mg/l이었다.

수중 잔류성. 수중에서 molinate의 분해양상을 조사하기 위

하여 증류수에 molinate를 10 mg/l 수준으로 처리한 후 25 ± 2°C의 항온조건에서 30 일 동안 각 시간대별로 잔류량 변화를 측정하였다. 이 때 실험구를 시료에 cap을 씌운 구와 그렇지 않은 구로 나누었으며 cap을 씌우지 않은 구들은 실험 기간 동안 증발된 수분을 보충하기 위해 2일 간격으로 증발된 양만큼의 수분을 첨가하였다.

응집 과정. Jar test기(Shin Seang Instrument Co.)를 이용하여 일정량의 토양 상정액과 molinate를 처리한 증류수 시료 500 ml를 120 rpm으로 교반하면서 17% PAC를 신속히 첨가하여 200 rpm으로 1분간 교반한 다음 50 rpm으로 10분간 더 교반한 시료를 5분 동안 정치시킨 후 glass microfiber filter(47 mm i.d., Whatman Co.)로 여과하여 dichloromethane으로 분배한 후 분석에 사용하였다.

염소 처리. Batch식으로 행한 염소처리 실험에서는 molinate가 처리된 일정량의 증류수 시료에 다양한 농도의 NaClO를 처리한 후 20°C, 100 rpm 조건으로 교반하면서 각 시간대별로 시료중 molinate의 농도를 측정하였다.

UV 조사. Batch식으로 행한 자외선 조사 실험에서는 molinate가 처리된 일정량의 증류수 시료를 253.7 nm의 자외선(Hanbo Industrial Co.)을 조사하여 각 시간대별로 시료중 molinate의 농도를 측정하였다. 그리고 일정량의 토양현탁액 시료를 같은 조건에서 실험하여 탁도 유발 물질 존재시의 영향도 함께 살펴보았다.

오존 접촉. 분당 0.75 mg/l의 오존을 발생하는 오존 발생기를 사용하여 일정농도의 molinate가 처리된 증류수 시료를 오존과 접촉시키면서 각 시간대별로 취하여 시료중 molinate의 농도를 측정하였다.

활성탄 접촉. Batch식으로 행한 활성탄 접촉실험에서는 입상 및 분말 활성탄을 molinate가 처리된 증류수 시료에 첨가하고 100 rpm으로 교반·접촉시켜 각 시간대 별로 취하여 glass microfiber filter로 여과한 후 시료중 molinate의 농도를 측정하였다.

잔류 분석법. 각 단계별로 처리된 물시료를 molinate의 잔류분석을 위하여 분액여두에 옮겨 dichloromethane으로 분배·추출하였다. Dichloromethane층을 anhydrous sodium sulfate층에 통과시켜 탈수한 다음 40°C의 수욕상에서 감압 농축하였으며, 농축액을 7.0 g의 florisil이 충전된 직경 17 mm, 길이 450 mm인 glass column에서 hexane:acetone(99:1, v/v) 혼합용액 30 ml로 conditioning 한 뒤 hexane:acetone(95:5, v/v) 혼합용액 50 ml로 용출시켰다. 용출액을 감압농축하고 N₂ gas로 건조한 후 잔류분석용 acetone으로 재용해하여 일정량을 GLC/TSD에 주입하여 나타난 chromatogram상의 peak면적을 측정하고 표준검량선에 의해 농도를 산출하였다. GLC column은

Table 2. Physico-chemical properties of soil

Texture	Particle size dist. (%)			pH (1:5) ^{b)}	O.M. (%)	C.E.C. (cmol/kg)
	Clay	Silt	Sand			
LiC ^{a)}	33.2	42.8	25.0	7.3	1.0	13.2

^{a)}LiC: Light clay

^{b)}Soil: deionized water = 1 : 5

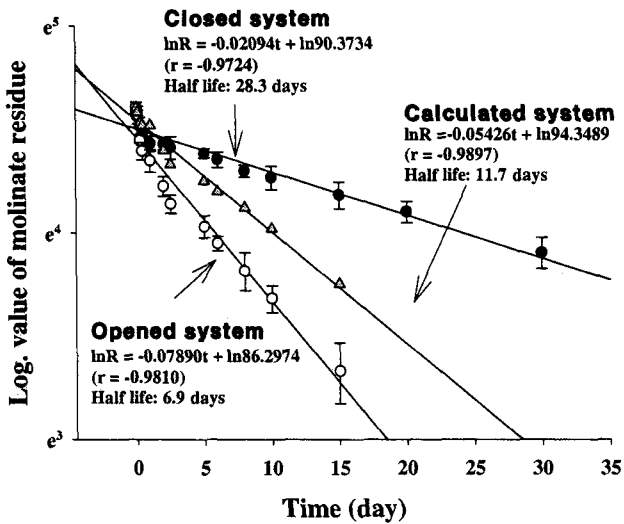


Fig. 1. Degradation patterns of molinate in water under different conditions.

J & W Scientific Co.의 DB-1(30 m×0.25 mm i.d.×0.25 μm)을 사용하였으며, injector 온도는 230°C, detector 온도는 300°C (bead current: 3.3 A)로, column 온도는 100°C에서 1분간 유지 후 20°C/min 속도로 승온하여 230°C에서 5분간 유지하도록 program하였다.

결과 및 고찰

Molinate 분석법의 회수율 및 검출한계. Molinate 표준품 (순도 99.7%)을 이용하여 증류수 시료 500 ml에 0.01 및 0.05 mg/l 수준으로 첨가한 후 잔류 분석법에 따라 회수율 실험을 수행하였다. 증류수에서의 회수율은 91.7~95.5% 정도였으며, GLC상에서의 최소검출량은 0.05 ng으로서 증류수 500 ml에서의 검출한계는 0.001 mg/l이었다. 모든 실험은 3반복으로 행하였다.

수중 잔류성. Molinate의 수중 분해양상을 조사하기 위해 증류수에 molinate를 10 mg/l로 처리하여 각 시간대별로 잔류량을 조사한 결과는 Fig. 1과 같았다.

Molinate의 수중 반감기는 cap을 씌워 휘발을 막은 시료의 경우 약 28.3일($R = 0.02094e^{(4.5039t)}$, $r = -0.9724$)이었고, cap을 씌우지 않은 경우에서의 반감기는 약 6.9일($R = 0.07890e^{(4.4578t)}$, $r = -0.9810$)로 나타났다. 그리고 각 시간대별로 cap을 씌운 경우의 잔류량에서 cap을 씌우지 않은 경우의 잔류량 차이만을 계산하여 반감기를 구한 결과 약 11.7일($R = 0.05426e^{(4.5470t)}$, $r = -0.9897$)로 나타나 수중의 molinate는 가수분해 이외에 휘발에 의해 상당한 양이 소실되는 것으로 나타났다. 이 결과는 molinate의 이화학적 특성중 증기압(746 mPa, 25°C)이 다소 높다는 것¹⁾으로 설명될 수 있다. 또한 molinate의 주요 소실기작이 휘발에 의한 것이고^{5,13)} 실제 눈물에서의 반감기가 3.5일 정도이며, 72시간만에 밀폐된 용기에서 10%, 개방된 용기에서는 40%가 소실이 된다는 Soderquist 등¹⁴⁾의 연구 결과와도 부합하는 결과라 할 수 있다. 이전의 연구들에 비해 밀폐용기 및 개

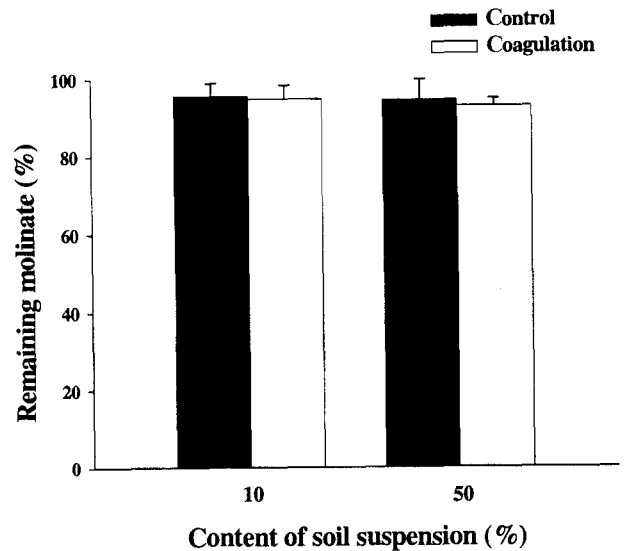


Fig. 2. Removal of molinate by coagulation process with poly aluminium chloride.

방된 용기에서의 molinate의 반감기가 다소 길게 나타난 것은 본 연구에서 사용된 시료가 증류수이었으므로 그들이 사용한 눈물시료와 비교하여 단순한 휘발 이외에 토양입자나 콜로이드와의 흡착이나 토양 미생물의 분해 및 유기물과의 반응 가능성이 배제되었기 때문이라 여겨진다.

응집과정. 응집실험은 Jar test기를 이용하여 토양 상정액을 10% 및 50%를 함유하는 증류수 시료에 molinate를 WHO의 음용수 수질기준¹³⁾인 0.006 mg/l의 30배 이상의 수준인 0.2 mg/l의 농도로 처리한 후 120 rpm으로 교반하면서 17% PAC 30 및 60 mg/l을 신속히 첨가하고 200 rpm으로 1분간 교반한 후 50 rpm으로 10분간 교반한 시료를 5분동안 정지시킨 다음 glass microfiber filter로 여과하여 dichloromethane으로 분리하여 잔류량을 측정된 결과는 Fig. 2와 같았다.

상수처리에서 응집은 진흙입자, 유기물, 세균, 조류, 색소, 콜로이드 등 탁도를 일으키는 콜로이드상태의 불순물을 제거하기 위한 과정이며, 때로는 맛과 냄새를 제거하기도 하는데 응집제로는 주로 분자량이 큰 유기 polymer로서 물에 용해하면 고도로 이온화하는 물질인 PAC가 사용된다¹⁵⁾. 따라서 콜로이드의 제거를 위한 응집시에 PAC를 첨가하면 알루미늄염에 의하여 콜로이드의 전하가 중화되고 고분자인 PAC가 콜로이드간에 가교역할을 해서 colloid의 응집을 촉진시키게 되는 것이다.

토양현탁액을 처리하지 않은 구에 비해 토양현탁액을 10% 처리한 시료에서는 0.8%, 토양현탁액을 50% 처리한 경우에는 1.7%의 제거율을 나타내어 응집에 의한 molinate의 제거효과는 거의 없는 것으로 나타났다. 그것은 molinate가 다른 농약에 비해 비교적 극성화합물로서 물에 잘 녹지만 해리 되지는 않으므로¹⁾ 응집제의 양이온이나 토양현탁액에 존재하는 음하전을 띄는 colloid와 정전기적인 결합의 가능성이 없기 때문으로 사료된다.

염소 처리. Batch식으로 행한 염소처리 실험에서는 molinate가 0.2 mg/l 수준으로 처리된 500 ml의 증류수 시료에 다양한

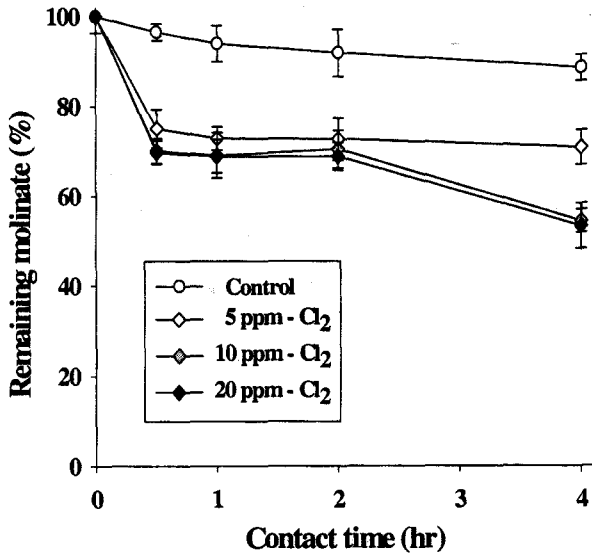
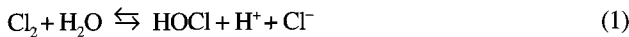


Fig. 3. Removal of molinate by the treatment of chloride.

농도의 NaClO를 처리한 후 20°C, 100 rpm 조건으로 교반하면서 각 시간대별로 시료를 취해서 molinate의 농도를 측정하는 결과는 Fig. 3과 같았다.

Cl₂는 정수장이나 하수처리과정에서 가장 많이 사용되는 살균·소독제로서 주로 gas 상태로 주입되는데, 기체 상태의 염소는 20°C, 1기압하에서 물에 7,160 mg/l 정도 용해되어 식(1)과 같이 대부분 가수분해된다^{15,16}.



본 연구에서 사용된 NaClO는 물에서 식(2)와 같이 이온화된다.



그리고 ClO⁻는 물의 pH에 따라 식(3)과 같이 이온화한다.



수중에 있는 유기화합물들은 HOCl 및 ClO⁻의 산화력에 의해 산화되는 것으로 알려져 있다¹⁶. 4시간동안 Cl₂를 5 mg/l로 처리하였을 경우 20.0%, Cl₂를 10 mg/l 처리하였을 경우 38.6% 그리고 Cl₂를 20 mg/l 처리하였을 경우는 39.8%의 제거율을 나타내어 염소처리시 molinate는 어느 정도 제거되는 것으로 나타났다.

UV 조사. Molinate는 산 및 알칼리 조건에서 가수분해에는 비교적 안정하지만 광에는 다소 불안정하다고 알려져¹⁷ 있으므로 UV조사 실험을 수행하였다. Molinate가 처리된 일정량의 증류수 시료를 253.7 nm UV가 조사되어지는 자외선 소독기에 방치하면서 각 시간별로 시료중 molinate의 농도를 측정하였다. 그리고 일정량의 토양현탁액 시료를 위와 같은 조건에서 실험하여 탁도유발 물질 존재시의 영향도 함께 살펴본 결과는 Fig. 4와 같았다.

48시간동안 UV를 조사한 결과 UV를 조사하지 않은 대조구에 비해 35.9%의 제거율이 나타나 UV에 의한 molinate의 광

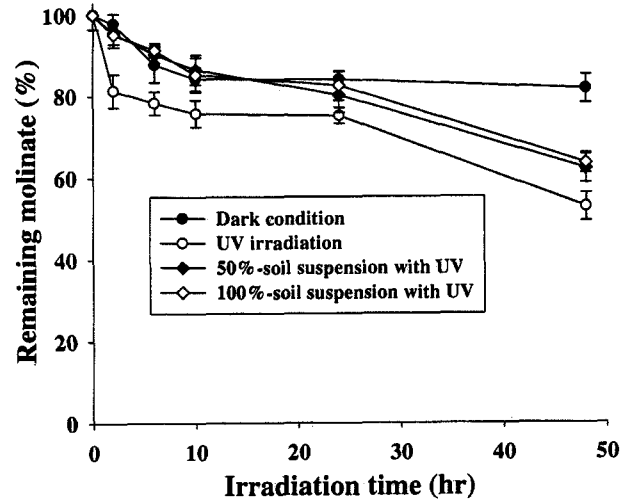


Fig. 4. Removal of molinate in water by the UV irradiation.

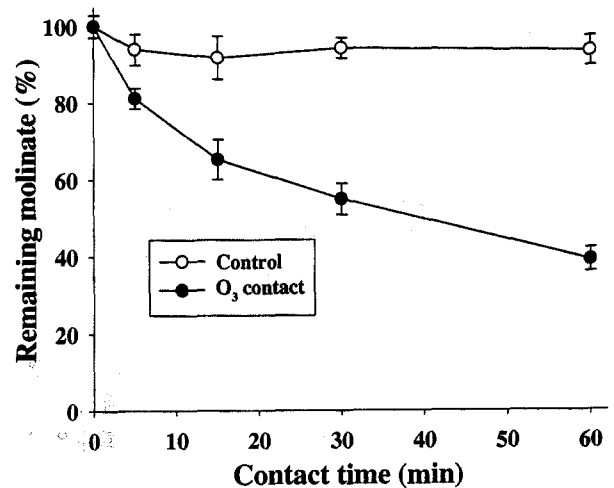


Fig. 5. Removal of molinate by the contact with ozone.

분해가 나타났으며, 토양현탁액을 50% 첨가한 시료에서는 23.0%, 토양현탁액을 100% 첨가한 시료에서는 24.7%의 제거효율을 보여 증류수 시료보다 molinate의 제거율이 다소 감소한 경향을 나타내었다. UV를 조사하게 되면 화합물분자의 특정한 부위(일반적으로 π전자 혹은 비공유전자)에서 UV를 흡수하여 여기 상태가 되고, 그러한 상태에서는 어떠한 반응이 더 용이하게 일어날 수 있게 되기도 하는데, molinate의 경우 carbamic acid 구조에서 최대 흡수파장이 280 nm인 C=O 부분의 산소원자에 있는 비공유전자가 주위의 다른 작용기의 영향으로 253 nm의 자외선을 흡수하여 분자와의 반응으로 인한 transformation이 되었을 가능성이 있다고 여겨진다¹⁷. 그러나 UV에 의한 그러한 transformation을 실제 정수처리 시설에 적용하기에는 긴 처리 시간동안 UV lamp를 가동해야 하는 경제적인 측면과 본 실험 결과와 같이 탁도 유발 물질이 존재할 경우의 효율 감소 등을 고려할 때 기대 이상의 효과는 얻기 힘들 것으로 여겨진다.

오존 접촉. 분당 0.75 mg/l의 오존을 발생하는 오존 발생기

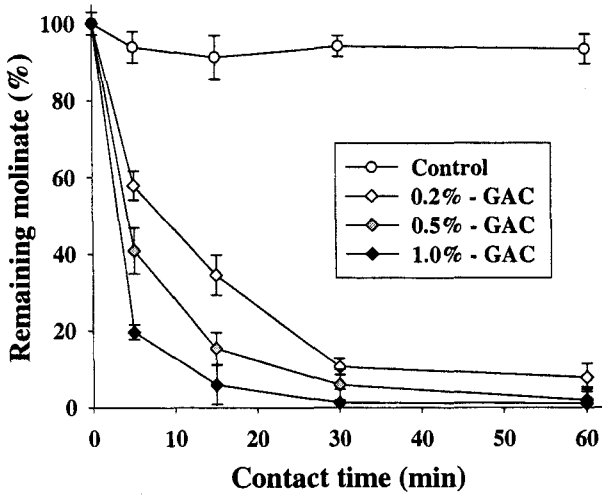


Fig. 6. Effect of granular activated carbon amount on the removal of molinate in water.

를 사용하여 0.2 mg/l 수준으로 molinate가 처리된 증류수 시료를 오존과 접촉시켜 시간별로 물시료중 molinate의 제거 정도를 조사한 결과는 Fig. 5와 같았다.

Ozone을 15분, 30분 및 60분간 접촉시켰을 경우 molinate의 제거율이 29.0%, 41.8% 및 58.2%로 접촉 1시간만에 상당한 제거효율을 보였다. Hoigne 등^{18,19}의 연구자들은 물 속에서 용해성 유기물과 오존의 반응에는 오존에 의한 직접 산화 반응과 오존이 분해되어 생성된 hydroxy radical(OH·)에 의한 간접반응의 두 가지가 있으며, 이들 두 경로는 선택성이 다르고 생성물 또한 다르다고 제시하였다. Ozone에 의한 수중에서의 유기화합물의 분해는 수산화기(OH·)에 의한 연쇄반응으로 오존이 스스로 분해되면서 생성하는 여러 가지 반응성 높은 radical에 의한 것인데²⁰⁻²⁴ 일련의 이러한 반응성이 높은 여러 radical들에 의해 농약과 같은 유기화합물이 transformation될 수 있을 것이며, molinate 역시 이러한 radical 반응에 의해 분해가 된 것으로 여겨진다.

활성탄 접촉. 입상활성탄을 사용하여 활성탄의 양과 접촉시간의 경과에 따른 molinate의 제거율을 알아보기 위해 molinate가 0.2 mg/l 수준으로 처리된 증류수 시료 500 ml를 100 rpm으로 교반한 후 시간별로 취하여 molinate의 농도를 측정하는 결과는 Fig. 6과 같았다.

입상활성탄을 시료량의 0.2%, 0.5% 및 1.0%만큼 첨가하여 접촉시킨 후 물 시료중 molinate의 잔류량을 분석한 결과 접촉 30분만에 초기농도의 10.0%, 5.9% 및 1.2%까지 감소하였으며, 60분 동안 접촉시켰을 때는 7.8%, 1.8% 및 1.0%까지 감소하여 상당한 제거효율을 나타내었다. 강²¹의 연구에 의하면 일반적으로 molinate와 같은 비이온성 농약이 활성탄에 흡착하는 능력은 활성탄과 흡착물질의 표면장력 및 응집력으로 설명된다. 그 힘들은 hydrophobic interaction 및 van der Waals force라 불리우는 상대적으로 약한 힘으로 이 힘들이 포함되면 흡착은 물리적인 것이 되고 흡착된 물질은 쉽게 탈착된다. 이에 반하여 화학적 흡착은 표면 분자간의 화학적인 인력에 의하여 일어나는데, 이것은 강력한 힘으로 결합되고 이때의 힘은 흡착제와

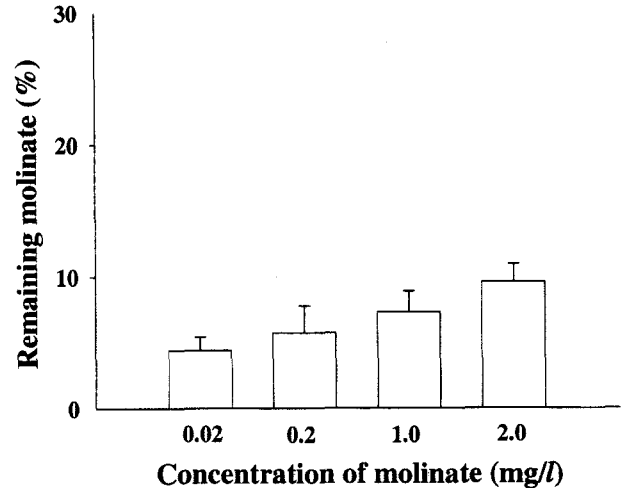


Fig. 7. Effect of residue on the removal of molinate in water by powder activated carbon.

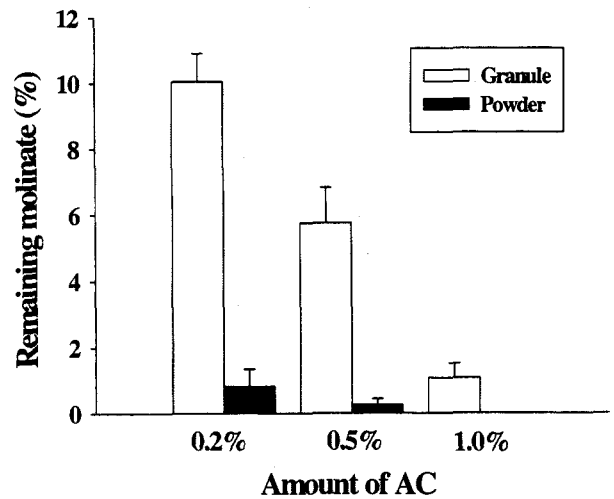


Fig. 8. Effect of type and amount of activated carbon on the removal of molinate.

피흡착제 사이의 hydrogen bond나 covalent bond 등의 강한 화학적인 결합으로 이루어지게 되어 역반응은 그리 쉽게 일어나지 않게 된다.^{24,25} 본 실험에서 molinate의 경우 활성탄을 물 시료와 교반후 강한 압력으로 여과하였음에도 여과액중 molinate가 초기농도의 10% 이하였으므로 후자의 화학적인 흡착이 주된 요인이라 여겨진다.

입상활성탄의 흡착능이 수중에서 molinate의 얼마나 높은 농도수준까지 좋은 제거 효과를 보이는지 알아보기 위해 증류수 시료에 molinate를 WHO의 음용수 수질기준¹³인 0.006 mg/l의 3.3배 정도의 농도인 0.02 mg/l부터 그 100배 수준인 2.0 mg/l까지 달리하여 시료량의 0.5%에 해당하는 입상활성탄과 30분간 접촉시킨 후 수중 molinate의 제거량을 측정하는 결과는 Fig. 7과 같았다.

30분동안 시료량의 0.5%에 해당하는 입상활성탄과 30분간 접촉시킨 결과 molinate를 0.02 mg/l 수준으로 처리하였을 경우 초기농도의 4.4%, 0.2 mg/l 수준으로 처리하였을 경우 5.8%,

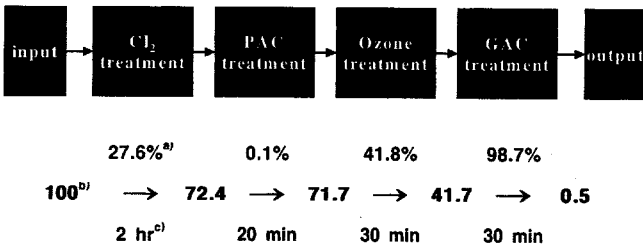


Fig. 9. Tentative mass balance of molinate in each process of water treatment.

^{a)}Removal efficiency of each process.

^{b)}Tentative mass.

^{c)}Time taken to the treatment.

1.0 mg/l 수준으로 처리하였을 경우에는 7.3% 그리고 2.0 mg/l 수준으로 처리한 증류수 시료의 경우에는 9.6%만이 남아 있는 것으로 나타났다. 활성탄에 흡착될 수 있는 양이 일정하다고 여겼을 때 고농도로 처리될수록 흡착량이 다소 감소하여 제거율이 떨어지는 것은 사실이지만 모든 처리농도에서 90% 이상의 제거효율을 나타내었다. 이것은 300배 이상의 고농도의 molinate가 상수처리과정에 유입되더라도 상당한 제거효율을 가진다는 사실을 시사하는 바를 할 수 있겠다. 입상활성탄과는 다른 형태인 분말활성탄에 의한 제거효과를 알아보기 위하여 molinate가 0.2 mg/l 수준으로 처리된 500 ml의 증류수 시료를 활성탄의 양과 종류를 달리하여 30분 동안 접촉시킨 후 시료 중의 molinate의 농도를 분석한 결과는 Fig. 8과 같았다.

시료량의 0.2%, 0.5% 및 1.0%의 입상활성탄을 접촉시켰을 경우 시료중에 잔류하는 molinate의 양은 초기농도의 10.0%, 5.8% 및 1.1%이었고, 같은 양의 분말활성탄을 접촉시켰을 경우에는 초기농도의 0.8%, 0.3% 및 0%의 molinate가 잔류하는 것으로 분석되어 분말활성탄이 입상활성탄 보다 수중 molinate의 제거효율이 더 높게 나타났다. 활성탄의 흡착에 영향을 미치는 인자로는 비표면적, 세공의 크기, 세공의 용적, 흡착질 분자의 크기, 흡착질의 특성, 이온화율, 흡착질의 종류, pH, 온도 및 기능기 등이 있으며 이들은 직·간접적으로 흡착능에 영향을 주는 것으로 알려져 있다^{21,25}. 일반적으로 흡착능에 가장 영향을 크게 미치는 인자는 흡착제의 비표면적이인데, 특히 본 실험에서 분말활성탄은 입상활성탄에 비해 그 비표면적이 상당히 넓기 때문에 수중 molinate에 대한 제거효율이 더 높게 나타났다고 생각된다. 그러나 이처럼 분말활성탄이 입상활성탄보다 더 나은 제거효율을 보임에도 실제 정수장에서는 입상활성탄이 사용되고 있는데 그것은 입상활성탄이 분말활성탄보다 더 저렴하고, 분말활성탄을 처리한 이후의 여과과정에서 어려움이 뒤따르기 때문이다²¹.

이상의 상수처리과정 중에서의 molinate의 제거에 대한 모든 실험 결과로부터 각 단계별 제거효율을 계산하여 상수처리과정에 100이라는 농도의 molinate가 유입되었을 때를 가정하여 tentative mass balance를 구하였고 그 모식도를 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에서의 결과와 같이 상수처리과정 중 100이라는 농도만큼의 molinate가 유입될 경우, 응집과정, 염소처리과정, 오존 및 입상활성탄 처리과정을 거치면서 처리 종료시의 농도는 0.5로 유입농도의 0.5%에 해당하는 것으로 전과정을 거친

molinate의 제거효율은 99.5%를 나타내었다. 물론 효율이 완전 제거수준인 100%에는 미치지 못하지만 본 실험은 단계별 실험에 바탕을 두어 대표적인 처리과정만을 취급하였기 때문이다. 실제 정수장과 비교할 때 다루지 못한 처리과정도 있었고 정수장에서의 연속적인 처리시간에 비해 짧은 시간의 단계별 실험 결과이기 때문에 실제 운용되고 있는 정수장에서의 효율은 훨씬 높을 것으로 예상된다. 결과적으로 볼 때 molinate가 상수 원수에 유입된다 하더라도 고도정수처리과정에 의해 효과적으로 제거될 수 있는 것으로 나타났다.

참고문헌

- Tomlin, C. D. S. (2000) In *The Pesticide Manual* (12th ed.) British Crop Protection Council, Surrey, UK. pp. 847-849.
- Park, C. K., Seo, Y. T., Lee, J. K. and Han, D. S. (1993) In *The Biochemistry and Uses of Pesticides* Shinil Press, Seoul. pp. 649-650.
- Jeong, Y. H., Kim, J. E., Kim, J. H., Lee, Y. D., Lim, C. H. and Huh, J. H. (2000) In *The Newest Pesticide* Sigma Press, Seoul. pp. 1-5.
- Agricultural Chemicals Industrial Association (2001) In *Agrochemical Year Book* MoonSun Publishing Co., Seoul. pp. 140-162.
- Kollman, W. S. (1998) In *Environmental fate of molinate* US EPA, California.
- Moon, Y. S. (1999) In *Environmental Science* Sigma Press, Seoul. pp. 337-347.
- Hu, J. Y., Morita, T., Magara, Y. and Aizawa, T. (2000) Evaluation of reactivity of pesticides with ozone in water using the energies of frontier molecular orbitals. *Wat. Res.* **34**, 2215-2222.
- Lehtola, M. J., Miettinen, I. T., Vartiainen, T., Myllykangas, T. and Martikainen, P. J. (2000) Microbially available organic carbon, phosphorus, and microbial growth in ozonated drinking water. *Wat. Res.* **35**, 1635-1640.
- Gullón, M. and Font, R. (2001) Dynamic pesticide removal with activated carbon fibers. *Wat. Res.* **35**, 516-520.
- Tsunoda, Y., Ozawa, T. and Ando, J. (1998) Ozone treatment of coal- and coffee-based active carbons. *J. Colloid Inter. Sci.* **205**, 265-270.
- Lin, C. K., Tsai, T. Y., Liu, J. C. and Chen, M. C. (2001) Enhanced biodegradation of petrochemical wastewater using ozonation and BAC advanced treatment system. *Wat. Res.* **35**, 699-704.
- Choi, J., Kim, J. J. and Shin, Y. O. (1982) In *Experimental Methods of Soil Analysis* HyungSul Press, Seoul. pp. 9-41.
- WHO (1996) In *Guidelines for Drinking Water Quality, Volume 2* (2nd ed.).
- Soderquist, C. J., Bowers, J. B. and Crosby, D. G. (1977) Dissipation of molinate in a rice field. *J. Agri. Food Chem.* **25**, 166-175.
- Choi, E. S. and Cho, K. M. (1994) In *Environmental Engineering* Chungmoon Press, Seoul. pp. 32-35, pp. 196-197.
- Kim, D. C., Bae, J. H. and Moon K. H. (2000) In *Chemistry for Environmental Engineering* Donghwa Technology

- Publishing Co., Seoul. pp. 561-565.
17. Solomons, T. W. G. (1995) In *Organic Chemistry* John Wiley and Sons Inc., N.Y. pp. 553-558.
 18. Hoigne, J. and Barder, H. (1976) The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions. *Wat. Res.* **10**, 377-382.
 19. Kearney, P. C. and Roberts, T. (1998) In *Pesticide Remediation in Soils and Water* John Wiley and Sons Inc., N.Y. pp. 161-176.
 20. Gottschalk, C., Libra, J. A. and Saupe, A. (2000) In *Ozonation of Water and Waste Water* WILEY-VCH, Weinheim. pp. 11-15.
 21. Kang, J. H. (1997) The removal of micro-pollutants in surface water of nakdong river by ozone-activated carbon process. Ph.D. Thesis, Youngnam University, Kyungsan.
 22. Krasner, S. W. (1989) The occurrence of disinfection by-products in US drinking water. *J. AWWA* **81**, 41-49.
 23. Reckhow, D. A. (1984) The removal of organic halide precursors by preozonation and alum coagulation. *J. AWWA* **76**, 154-157.
 24. Kaiga, N. (1990) Removal of total organic carbon by ozone and biological activated carbon. *J. AWWA* **59**, 13-19.
 25. Jang, S. I. (1999) Removal of pesticides by treatment of ozone and activated carbon in the drink water treatment. MS. Thesis, Kyungpook National University, Taegu.

Removal of Herbicide Molinate during Treatment Processes for Drinking Water

Ju-Hwang Park, Jong-Woo Park, Jong-Soo Kim and Jang-Eok Kim* (*Department of Agricultural Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea*)

Abstract: Molinate, a thiolcarbamate herbicide widely used for control weeds in paddy soil, has been suspected for a possible transportation into surface water due to its relatively high solubility in water. This study was performed to know that how much molinate could be removed during treatment processes for drinking water. The removal efficiency of molinate in water was negligible in treatment process of polyaluminium chloride for coagulation. Molinate was gradually decreased up to 60.2% during contact time of 4 hours when chloride, an disinfectant used in water treatment system was treated. And in an hour treatment of ozone, molinate removal ranged 28.9%~58.2%. However by treatment system of granular activated carbon, molinate was removed 93.9 to 100% at all concentrations used with a range of concentrations of granular activated carbon treated. The removal efficiency of whole system simulated with removal efficiencies of molinate in each step of treatment processes was 99.5%. Therefore, if molinate happen to come into water treatment facilities, it could be removed effectively through the treatment processes.

Key words: molinate, drinking water treatment, coagulation, chloride treatment, ozone, activated carbon

*Corresponding author