

# 영가철에 의한 Fenitrothion의 분해 경로 및 특성

## The Pathway and Characteristics for Decomposition of Fenitrothion by Zerovalent Iron (ZVI)

이동윤 · 문병현<sup>†</sup>  
Dongyoon Lee · Byung-Hyun Moon<sup>†</sup>

창원대학교 환경공학과  
Department of Environmental Engineering, Changwon National University

(2010년 8월 24일 접수, 2011년 3월 21일 채택)

**Abstract :** This study investigated decomposition the pathway and characteristics of fenitrothion, which is applied on the golf course for pesticide, by ZVI in batch reactor. The removal efficiencies of the pure fenitrothion and the commercial fenitrothion in Smithion by ZVI were compared. The fenitrothion was converted to 3-Methyl-4-nitrophenol and 4-Amino-m-cresol by ZVI. The fenitrothion decomposition rate by ZVI could be expressed by the first order reaction. As increasing the ZVI dosages, the first order rate constants and removal efficiencies increased. The surface area normalized rate constants for the pure fenitrothion and the commercial fenitrothion were 0.0398 and 0.1312 ( $L/m^2 \cdot hr$ ), respectively. The decomposition of the commercial fenitrothion in Smithion was faster than that of the pure fenitrothion by ZVI, the surfactant in Smithion lead to enhances solubility of fenitrothion and disperse ZVI.

**Key Words :** Fenitrothion, Zero-valent Iron, Decomposition, Pesticide, Smithion

**요약 :** 본 연구에서는 골프장 등에서 살충제로 사용하는 대표적인 농약 중 fenitrothion에 대해 ZVI를 사용하여 분해경로를 파악하고 분해특성을 회분식 반응기를 이용하여 연구하였다. 또한 ZVI에 의한 순수 fenitrothion과 스미치온에 함유되어 있는 fenitrothion 분해율을 비교하였다. ZVI에 의한 fenitrothion의 분해 과정에서 3-methyl-4-nitrophenol과 4-amino-m-cresol이 생성되는 것을 알 수 있었다. ZVI에 의한 순수 fenitrothion 및 스미치온에 함유된 fenitrothion의 분해반응은 1차 반응으로 나타낼 수 있으며, 주입농도가 증가 할수록 분해율 및 1차반응 속도상수 값도 증가하였다. 순수 및 스미치온에 함유된 fenitrothion의 비표면적 1차 속도상수 값은 각각 0.0398 및 0.1312  $L/m^2 \cdot hr$ 으로 스미치온에 함유된 fenitrothion이 순수 fenitrothion에 비해 ZVI에 빨리 분해되었다. 이는 스미치온에 함유된 계면활성제가 fenitrothion의 용해도를 증가시키며 ZVI의 분산력을 향상시킨 것에 기인하는 것으로 판단된다.

**주제어 :** Fenitrothion, 영가철, 분해, 살충제, 스미치온

## 1. 서 론

Fenitrothion ( $O,O$ -dimethyl O-4-nitro-m-tolylphosphorothioate)는 phosphorothioate계통 화합물인 대표적 유기인계 농약(살충제)으로 골프장 등에서 사용되어지고 있으나, 살포된 fenitrothion의 잔류 성분이 강우 등에 의해 지하수로 침투되어 지하수 오염이나 또는 하천으로 유입되어 지표수 오염을 유발시키고 있다. 최근 발표된 문헌에 따르면 지하수와 지표수원에 fenitrothion의 검출 농도 및 빈도가 증가되고 있다.<sup>1)</sup>

수중에 함유된 농약 성분의 제거 또는 분해시키기 위한 대표적인 방법으로는 활성탄<sup>2)</sup> 또는 제올라이트<sup>3)</sup>를 이용한 흡착과 고도산화처리를 이용한 방법들<sup>4)</sup>이 보고되고 있다. 최근에는 영가금속을 이용하여 살충제, 제초제 등 농약성분으로 오염된 수질 및 토양 환경을 복원하기 위한 연구 결과가 보고되고 있다.<sup>5-9)</sup> 영가금속 중에서 영가철은 비교적 독성이 낮고 값이 저렴하다는 장점이 있어 이를 이용한 연구가 가장 활발히 진행되고 있다.<sup>10)</sup>

따라서 본 연구는 농약 및 염소계 유기화합물과 같은 생물학적으로 처리하기 힘든 화합물의 효과적인 분해에 사용

되어지는 영가철(zero-valent iron, ZVI)을 이용하여 fenitrothion의 분해 경로를 파악하고자 하였다. 또한 순수 fenitrothion과 실제 현장에서 사용되는 스미치온에 함유되어 있는 fenitrothion의 분해 특성을 비교하기 위해 수행되었다.

## 2. 재료 및 실험방법

### 2.1. 실험재료

#### 2.1.1. 영가철(ZVI)

ZVI는 순도 90% 이상의 입자 크기 100~150 mesh, 비표면적  $0.6 m^2/g$  (Kanto Chemical Co.)을 구입하여 사용하였다. 전처리 과정은 ZVI를 0.1 M-NaOH 용액으로 2~3회 세척하여 표면에 붙어있는 지질(lipid)성분을 제거하고 다시 0.1 M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 2~3회 표면을 세척하였다. 최종적으로 중류수를 사용하여 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Fe 이온 등을 제거하기 위해 다시 2~3회 세척하여 사용하였다. 세척 후 감압여과를 이용하여 ZVI에 함유된 수분을 최대한 제거 후 정량하여 실험에 즉시 사용하였다.

<sup>†</sup> Corresponding author E-mail: bhmoon@sarim.changwon.ac.kr Tel: 055-213-3744 Fax: 055-281-3011

### 2.1.2. Fenitrothion

Fenitrothion 반응 용액은 fenitrothion 원제(97.7%, Dr. Ehrenstorfer GmbH)와 현재 골프장에서 살충제로 많이 사용되는 농약(스미치온) 유제(동방아그로, fenitrothion 50%, 계면활성제 10%, Xylene 40%)를 구입하여 사용하였다. 중류수는  $N_2$  가스로 2시간 이상 탈기하여 용존산소(DO)을 제거하고 측정하여 0인 것을 사용하였으며, fenitrothion의 초기 농도는 10 mg/L로 조제하여 실험에 사용하였다.

### 2.2. 실험 방법

초기 반응 pH는 3으로 고정하여 fenitrothion 10 mg/L에 ZVI를 0.2, 0.4, 0.5, 1.0% (w/v) 주입하고, 20°C에서 jar tester를 이용하여 교반속도 200 rpm에서 48시간 동안 반응시켰다. Fenitrothion의 분석은 시간별로 분석하였으며, 분석은 UV-vis spectrophotometer (Optizen 2120UV, Korea)를 이용하여 흡광도 분석을 수행하였다. 또한 분해 메커니즘 규명을 위하여 Thin Layer Chromatography (TLC, Merck, silica gel plates 60F254)와 Gas Chromatography (GC, Hewlett Packard 6890, USA)를 사용하여 fenitrothion의 분해 산물을 동정하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3.1. ZVI 주입에 의한 fenitrothion의 분해 특성

ZVI에 의해 fenitrothion의 분해 메커니즘을 규명하기 위하여 ZVI에 의해 fenitrothion의 분해에 따른 중간생성물 및 부산물의 농도변화를 GC로 측정하였다. 또한 자외선 흡광스펙트럼의 변화 및 이동현상을 관찰하여 화학구조의 변화를 예측하고, ZVI에 의한 fenitrothion의 분해경로를 도출하고자 하였다.

Fig. 1에는 ZVI에 의한 fenitrothion의 분해에 의한 반응산물을 자외선 흡광 스펙트럼으로 나타낸 것이다. fenitrothion 10 mg/L 수용액에 대하여 자외선 흡광도계를 이용하여 scanning한 결과 200 nm 이하의 방향족 특성 peak를 제외하고, 280 nm에서 fenitrothion의 특성 peak를 나타내고 있는 것

을 볼 수 있었다. 여기에 ZVI 0.4% (w/v)를 주입시켜 24시간 동안 반응시키면서, 자외선 스펙트럼을 분석한 결과 280 nm의 흡광도 peak는 감소하였으며, 반면에 240 nm의 흡광도 peak는 크게 증가하였으며, 295 nm에서 약간 증가하였다.

Fig. 2에는 ZVI에 의한 fenitrothion의 분해반응 동안 fenitrothion의 농도변화 및 중간 생성물질의 농도변화를 GC를 사용하여 측정한 결과를 나타내었다. 중간 생성물질을 각각 A, B, C로 가정하면, 중간 생성물질 B는 생성되었다가 점차 그 차지 비율이 줄어들고, 최종 반응산물은 대부분 중간생성물질 C가 차지하며, 중간 생성물질 A가 일부 부분을 차지하고 있는 것을 확인 할 수 있었다.

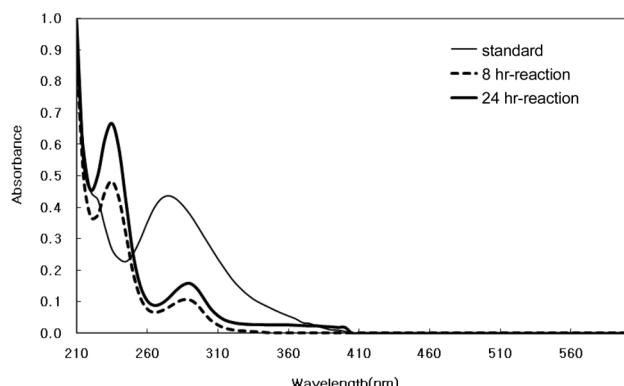


Fig. 1. UV-vis spectra of fenitrothion decomposition by ZVI.

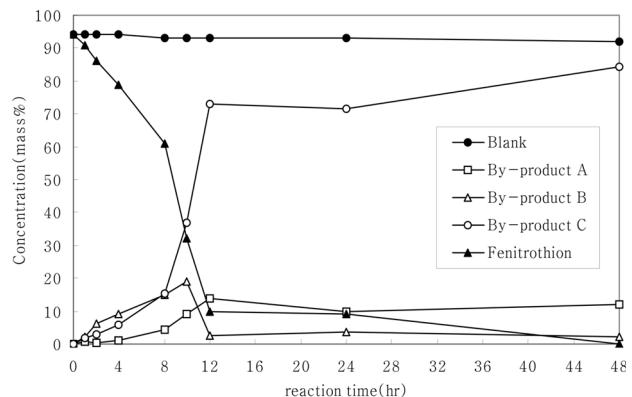


Fig. 2. The decomposition model on the degradation of fenitrothion by ZVI.

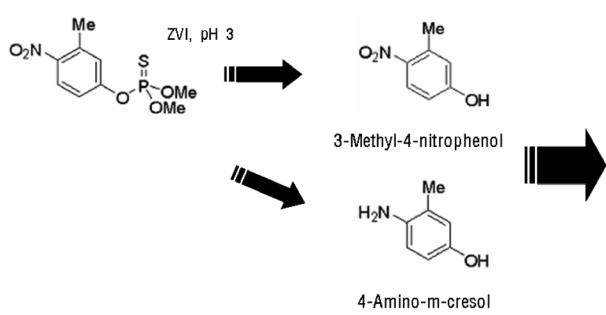


Fig. 3. Degradation pathways of fenitrothion.

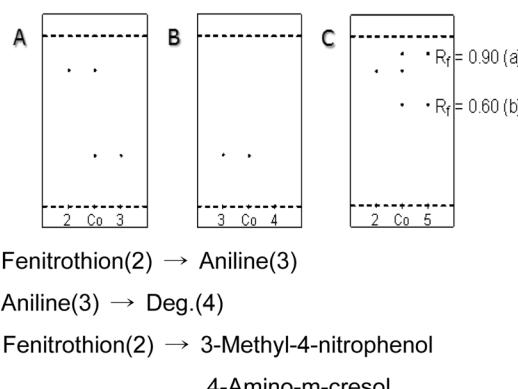


Fig. 1과 Fig. 2에서 결과를 검토하면 240 nm에서 peak를 보이는 물질을 중간 생성물질 C라고 생각할 수 있으며, 295 nm에서 나타나는 물질을 중간 생성물질 A라 생각해 볼 수 있다. 이러한 결과들을 바탕으로 분해경로를 추측하여 보면, Fig. 3과 같이 fenitrothion이 ZVI에 의해 dimethoxy thiophosphate 그룹이 떨어져 나가 3-methyl-4-nitrophenol이 되고 다시 nitrobenzene 그룹이 환원되어 4-amino-m-cresol로 분해 된 것으로 판단 할 수 있다. 이는 분해 과정에 생성되는 중간물체를 증명하기 위한 방법의 하나인 TLC 실험 결과에서도, 3-methyl-4-nitrophenol과 4-amino-m-cresol으로 변하는 분석 결과에서도 확인 할 수 있었다.<sup>14)</sup>

### 3.2. ZVI에 의한 순수 fenitrothion 제거

Fig. 4에는 ZVI의 주입농도에 따른 순수 fenitrothion의 분해특성을 나타내었다. ZVI의 주입농도 0.2, 0.4, 0.5, 1.0% (w/v)에서 반응 8시간 후 fenitrothion의 제거율은 각각 29.5, 60.1, 73.0, 100.0%로 나타났다. 모든 주입량에서 반응 48시간 후에는 fenitrothion이 100.0% 분해되었다.

Fig. 5에는 ZVI의 주입농도를 각각 달리하였을 때 fenitrothion의 분해율  $\ln(C/C_0)$ 을 시간의 함수로 나타내어 구한 1차 반응속도상수 값을 나타내었다. 그 결과 ZVI에 의한 fenitrothion분해는 1차 반응속도 식으로 나타낼 수 있었다. ZVI에 의한 다른 농약의 분해도 1차 반응속도 식으로 나타낼 수 있다고 보고되고 있다.<sup>10)</sup> Table 1에는 ZVI의 주입량에 따른 1차 반응속도 값, 비표면적 1차 반응속도 값과 반감기를 나타내었다. ZVI의 주입량이 증가할수록 1차 반응속도 상수 값은 각각 0.0528, 0.0431, 0.1227, 0.3389  $\text{hr}^{-1}$ 로 증가하는 것으로 났으며, 반감기는 15.7 hr에서 2.4 hr이며, 평

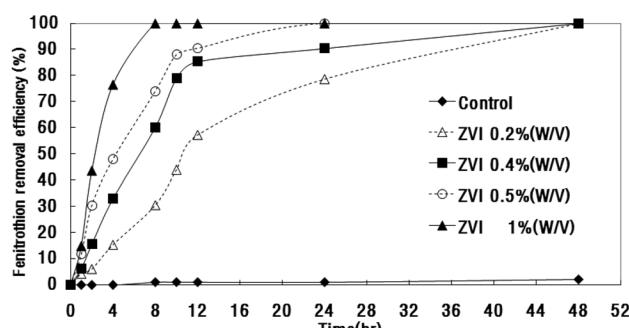


Fig. 4. Effects of ZVI dosages on fenitrothion removal efficiencies.

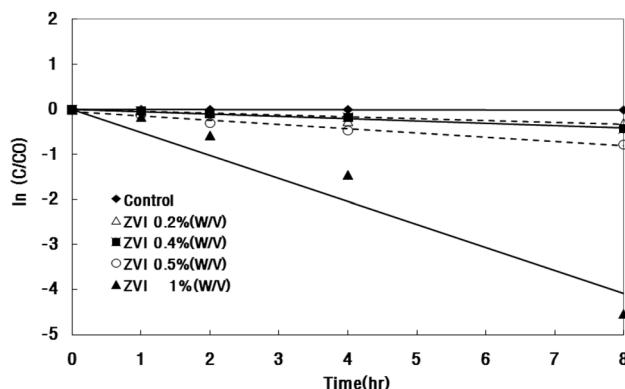


Fig. 5. Effects of ZVI dosages on observed first order rate constants.

균 비표면적 1차 반응속도 값은  $0.0398 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ 로 나타났다. 기존 다른 연구에서는 fenitrothion의 초기 농도  $2.7 \text{ mg/L}$ 에서 ZVI 5.0% (w/v) 주입하여 반응한 결과 1차 반응속도 상수  $0.13 \text{ hr}^{-1}$ 과 반감기는  $5.3 \text{ hr}$ 으로 보고되어<sup>8)</sup> 본 연구 결과보다는 낮은 반응특성을 나타내었다. 한편, ZVI를 이용하여 처리한 Chlorpyrifos의 1차 반응속도 값은 ZVI 주입량 1.0% (w/v)에서 초기 농도  $1.4 \text{ mg/L}$ 를 처리한 결과 1차 반응속도 값은  $0.078 \text{ hr}^{-1}$ 과 반감기는  $14.8 \text{ hr}$ 이며,<sup>9)</sup> ZVI 주입량 1.0% (w/v)에서 Metolachor의 초기 농도  $200 \text{ mg/L}$ 를 처리한 결과 1차 반응속도 값은  $0.0227 \text{ hr}^{-1}$ 과 반감기는  $30.5 \text{ hr}$ 로<sup>10)</sup> 보고되고 있다. 그러나 실험에 사용한 농약의 종류, 농도, 용제의 사용 유무, ZVI의 특성, 운전조건, 농약의 성분이 상이하여 반응속도를 직접적으로 비교하기 어려우나 ZVI가 농약의 제거에 효과적으로 적용될 수 있음을 알 수 있었다.

### 3.3. ZVI에 의한 스미치온에 함유된 fenitrothion 제거

Fig. 6에는 ZVI의 주입농도에 따른 스미치온에 함유된 fenitrothion의 분해특성을 나타내었다. ZVI 주입량 0.2, 0.4, 0.5, 1.0% (w/v)에서 반응 8시간 후 fenitrothion의 제거효율은 각각 75.4, 88.0, 92.0, 100.0%로 나타났다. 모든 주입량에서 반응 12시간 후에 fenitrothion이 100.0% 분해되었다.

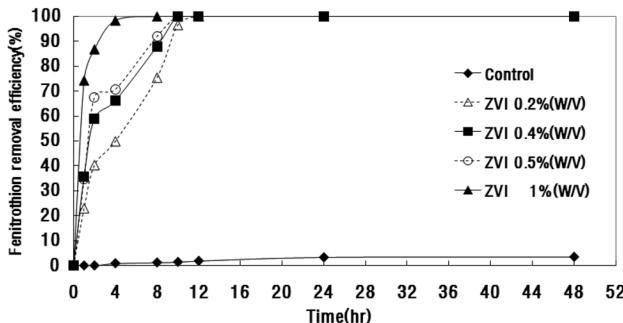
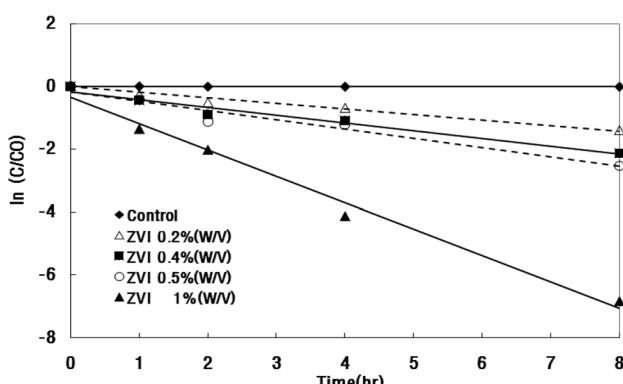
Fig. 7에는 ZVI의 주입농도를 각각 달리하였을 때 fenitrothion의 분해율  $\ln(C/C_0)$ 을 시간의 함수로 나타내어 구한 1차 반응속도상수 값을 나타내었다. 그 결과 ZVI에 의한 스미치온에 함유된 fenitrothion의 분해도 1차 반응속도식으로 나타낼 수 있음을 알 수 있었다. Table 2에는 ZVI의 주

Table 1. First-order rate constants, surface area normalized rate constant and half-life for pure fenitrothion removal by ZVI

ZVI dosage (mg/L)	Surface area of ZVI ( $\text{m}^2/\text{L}$ )	$K_{\text{obs}} (\text{hr}^{-1})$	Surface area normalized rate constant ( $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ )	Half-life, $t_{1/2}$ (hr)
2000	1.2	0.0528	0.0440	$\approx 15.7$
4000	2.4	0.0431	0.0179	$\approx 8.9$
5000	3.0	0.1227	0.0409	$\approx 4.5$
10000	6.0	0.3389	0.0564	$\approx 2.4$
Average	-	-	0.5257	-

**Table 2.** First-order rate constants, surface area normalized rate constant and half-life for fenitrothion removal in Smithion by ZVI

ZVI dosage (mg/L)	Surface area of ZVI ( $m^2/L$ )	$K_{obs}$ ( $hr^{-1}$ )	Surface area normalized rate constant ( $L/m^2 \cdot hr$ )	Half-life, $t_{1/2}$ (hr)
2000	1.2	0.1800	0.1500	$\approx 11.2$
4000	2.4	0.2768	0.1153	$\approx 7.1$
5000	3.0	0.3276	0.1092	$\approx 4.7$
10000	6.0	0.9021	0.1503	$\approx 2.2$
Average	-	-	0.5936	-

**Fig. 6.** Effects of ZVI dosages on fenitrothion in Smithion removal efficiencies.**Fig. 7.** Effects of ZVI dosages on observed first order rate constants.

입량에 따른 1차 반응속도 값, 비표면적 1차 반응속도 값과 반감기를 나타내었다. ZVI의 주입량이 증가할수록 1차 반응속도 상수 값은 각각 0.1800, 0.2768, 0.3276, 0.0921  $hr^{-1}$ 로 증가하는 것으로 나타났으며, 반감기는 11.2 hr에서 2.2 hr이며, 평균 비표면적 1차 반응속도 값은 0.0398  $L/m^2 \cdot hr$ 로 나타났다. 스미치온에 함유된 fenitrothion의 반감기는 ZVI 주입 농도가 0.2, 0.4, 0.5, 1.0% (w/v)일 때 각각 11.2, 7.1, 4.7, 2.2 hr로 나타나 순수 fenitrothion에 비해 빨리 감소하는 것으로 나타났다. 따라서 스미치온에 함유된 fenitrothion이 순수 fenitrothion에 비해 ZVI에 의해 빨리 분해됨을 알 수 있다. 본 실험에서 사용한 스미치온에는 계면활성제와 xylene이 fenitrothion과 함께 함유되어있다. 계면활성제 및 유제의 종류가 ZVI의 오염물질의 제거 효율에 영향을 끼친다는 연구결과가 보고되고 있다. 양이온 및 비이온성 계면활성제는 ZVI의 반응을 촉진시키는 것으로 보고되고 있다.<sup>11~13)</sup> 이는 스미치온에 함유된 계면활성제가 feni-

trothion의 용해도를 증가시키며 ZVI 표면과의 친화력을 증가시키며 수용액상에서 ZVI의 분산력을 향상시켜 반응을 촉진시켜 스미치온에 함유된 fenitrothion이 순수 fenitrothion보다 빨리 제거되는 것으로 판단된다. 실제 현장에서 적용되는 시판 농약에 함유된 계면활성제 및 유제의 종류 및 함유량이 ZVI에 의한 fenitrothion의 분해속도에 큰 영향이 있음을 알 수 있다. 따라서 ZVI를 이용하여 상업용 농약을 처리하기 위하여 실제 현장 적용 시에는 이러한 점을 고려하여야 적용되어야 할 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 fenitrothion를 제거하기 위하여 zero-valent iron (ZVI)를 적용할 때 분해경로를 동정하고 주입농도에 따른 순수 fenitrothion과 실제 현장에서 적용되는 농약(스미치온)에 함유된 fenitrothion 분해특성을 비교 조사하여 다음의 결과를 도출하였다.

ZVI에 의한 fenitrothion의 분해경로는 fenitrothion이 ZVI에 의해 dimethoxy thiophosphate 그룹이 떨어져 나가 3-methyl-4-nitrophenol이 생성되며, 이 물질은 다시 ZVI에 의해 nitrobenzene 그룹이 환원되어 4-amino-m-cresol로 나타났다. ZVI에 의해 순수 fenitrothion 및 스미치온에 함유된 fenitrothion의 분해반응은 1차 반응으로 나타낼 수 있으며 주입농도가 증가할수록 분해율 및 1차 반응속도상수 값도 증가하였다. 비표면적 1차 반응속도상수 값은 순수 및 스미치온에 함유된 fenitrothion이 각각 0.0398 및 0.1312  $L/m^2 \cdot hr$ 으로 스미치온에 함유된 fenitrothion이 순수 fenitrothion에 비해 ZVI에 의해 빨리 분해되는 것으로 나타났다.

#### 사 사

이 논문은 2007년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한 국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임(NO. 521-2007-1-D00279).

#### 참고문헌

- Munch, D. J., Graves R. L., Maxey R. A. and Engel, M. T.

- M., "Methods Development and Implementation for the National Pesticide Survey," *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 1445~1451(1990).
2. 이용두, 김학모, 송희경, "활성탄 종류에 따른 골프장 사용 농약의 흡착 특성," 제주대 해양과 환경연구논문집, **29**(2), 47~59(2005).
3. 감상규, 허철구, "천연 제올라이트에 의한 Phosphamidon 및 Fenitrothion의 흡착 특성," 제주대 해양과 환경연구논문집, **26**, 89~97(2002).
4. Derbalah, A. S., Nakatani, N. and Sakugawa, H., "Photocatalytic removal of fenitrothion in pure and natural waters by photo-Fenton reaction," *Chemosphere*, **57**(7), 635~644 (2004).
5. Rahman, M. M., Park, J. W., Park, M., Rhee, I. K. and Kim, J. E., "Abiotic Degradation of the Herbicide Oxadiazon in Water," *Agric. Chem. Biotechnol.*, **49**(4), 157~161(2006).
6. Kim, H. Y., Kim, I. K., Han, T. H., Shim, J. H. and Kim, I. S., "Degradation of the Herbicide Butachlor by Laboratory-synthesized Nanoscale Fe0 in Batch Experiments," *Agric. Chem. Biotechnol.*, **49**(3), 101~105(2006).
7. Ghauch, A., "Degradation of benomyl, picloram, and dicamba in a conical apparatus by zero-valent iron powder," *Chemosphere*, **43**(8), 1109~1117(2001).
8. Keum, Y. S. and Li, Q. X., "Reduction of nitroaromatic pesticides with zero-valent iron," *Chemosphere*, **54**(3), 255~263 (2004).
9. 김대현, 최충렬, 김태화, 박만, 김장억, "기능화된 Zerovalent Iron에 의한 유기인계 살충제 Chlorpyrifos의 분해 특성," 한국응용생명화학회지, **50**(4), 321~326(2007).
10. 김수정, 양재의, 오상은, "Zerovalent Iron에 의한 Metolachlor의 분해 Kinetics," 한국환경농학회지, **26**(1), 55~61(2007).
11. Loraine, G. A., "Effects of alcohols, anionic and nonionic surfactants on the reduction of pce and tee by zero-valent iron," *Water Res.*, **35**(6), 1453~1460(2001).
12. Shin, M. C. et al., "Effects of surfactant on reductive dechlorination of trichloroethylene by zero-valent iron," *Desalination*, **223**, 299~307(2008).
13. Chatterjee, S., Lim, S. R. and Woo, S. H., "Removal of Reactive Black 5 by zero-valent iron modified with various surfactants," *Chem. Eng. J.*, **160**, 27~32(2010).
14. Yoo, J. W., Kim, D. H., Moon, B. H. and Ahn, C. J., "Studies on Effective Degradation of the Insecticide Fenitrothion," *J. Kor. Chem. Soc.*, **53**(2), 218(2009).

KSEE