

ORIGINAL ARTICLE

중공사 나노여과막에 의한 방향족 농약의 제거에서 흡착의 영향

정용준*

부산가톨릭대학교 환경공학과

Effect of Adsorption on the Removal of Aromatic Pesticides by Hollow Fiber NF Membrane

Yong-Jun Jung*

Department of Environmental Engineering, Catholic University of Pusan, Busan 609-757, Korea

Abstract

This study examined the adsorption effect of aromatic pesticides by hollow fiber NF membrane on rejection and removal properties. Batch type adsorption test and hollow fiber NF membrane filtration were conducted with 5 different kinds of aromatic pesticides. 3 to 15 days were required to reach the equilibrium concentration and $0.3181 \sim 0.8094 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ were adsorbed to hollow fiber NF membrane. Since 5 hours of separation test were too short to keep steady state for permeate due to the repetition of sorption and desorption, longer times were required to evaluate the rejection performance of NF membrane. Sorption and desorption were confirmed by the separation test equipped with membrane and without membrane. Adsorption contribution of aromatic pesticides to hollow fiber membranes were shown to be ranged from 16.1% to 36.3% and indicated the difference considering sorption effect.

Key words : Adsorption, Aromatic pesticides, Hollow fiber, Nanofiltration, Rejection

1. 서론

농약은 농업의 생산성 효율을 향상시키기 위해 지속적으로 사용되고 있지만 다양한 경로를 통하여 환경을 오염시키는데, 특히 충분한 정화시설을 구비하지 못한 농어촌 지역의 지하수까지 농약 유출의 피해를 유발(Son et al., 2014)할 뿐만 아니라, 특정지역의 골프장에서도 체계적으로 관리되지 못할 경우 주변의 토양과 수계환경을 오염시켜 주변 생물체에 위해를 가하는 경우가 있다(Kim et al., 2014).

농경지의 개방계 지역에 대량으로 살포되는 농약은 비점오염물질로, 환경적 제어가 어려운 물질이며, 대기 중으로의 휘발, 생물체 흡수, 제거 및 분해되는 것을 제외한 대부분의 농약은 강우시 유출 및 침식, 지하수로의 용탈 및 하천 수역으로 유출되어 수생태계와 먹이 연쇄를 통한 인체 독성을 유발하고 있다(Lee et al., 2011). 이와 같은 인체 및 환경 위해성을 내포하는 농약에 대하여 체계적인 안전규제 관리의 필요성이 대두됨에 따라 식품별 잔류허용기준이 설정(Lee et al., 2010)되었을 뿐만 아니라, 음용수 수질기준에도 건강상유해영양유기물질에 관

Received 7 November, 2015; Revised 15 January, 2016;

Accepted 26 January, 2016

*Corresponding author : Yong-Jun Jung, Department of Environmental Engineering, Catholic University of Pusan, Busan 609-757, Korea

Phone: +82-51-510-0625

E-mail: yjjung@cup.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.

© 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.

한 항목으로 농약이 포함되어 있다(Jung et al., 2003).

수계에 잔류하는 농약의 제거 방법(Gustafson and Hill, 1993)으로는 활성탄과 제올라이트 등의 흡착제를 이용한 흡착공정과 유기산염 등의 화공약품을 이용한 화학적 분해 제거 공정이 있을 뿐만 아니라, 미생물을 이용한 생물학적 분해방법과 오존이나 빛을 이용한 광분해 방법 등에 의한 제거 방법에 대한 연구가 시도되고 있다(An et al., 2007).

하지만, 경제성과 부산물생성 및 상변환과 같은 2차 오염물질을 유발시키는 문제점이 있을 뿐만 아니라, USEPA의 일차음용수 수질기준에서도 30종류의 물질들은 제거량 목표 달성을 위해 일반적인 여과수준 이상의 고도 여과공정을 요구(Jung et al., 2004)하고 있어, RO(역삼투)막 보다는 경제적인 공정으로 농약류는 물론 2가 이상의 이온성분들을 제거함은 물론 THM까지도 제거할 수 있는 NF(나노여과)막을 이용한 막분리 공정이 지속적으로 연구되고 있다(Musbah et al., 2013).

NF 공정을 이용한 농약류 제거 연구들은 주로 유입수 중의 오염물질을 대상으로 유출수를 분석하여 제거율을 산정한 후, 제거율에 미치는 영향인자를 소수성 상호작용, 분자 구조 특성 및 대상 물질과 막 재질과의 특이성 등으로 해석하였다. 하지만 막을 구성하는 요소인 지지층과 표면층 같은 재료적인 원인, 회분식 장치와 연속식 장치와 같은 장치 특성 및 친수성과 소수성 같은 대상 물질의 특성에 의한 원인 등이 제거율의 차이를 해석할 수 있는 원인이 될 수 있다(Shim et al., 2008). 특히 막재질과 유기 용질의 특성이 흡착에 미치는 영향에 대한 평가도 필요하게 되었다(Kosutic and Kunst, 2002).

이에 따라 본 연구에서는 방향족 농약을 공급액으로

제조하여 농축액 및 투과액의 농도를 개별적으로 측정할 수 있는 중공사 나노여과막 장치를 이용하였다(Jung et al.). 막 여과 실험에서 개별 농도를 단계적으로 측정함에 따라 유입수와 유출수의 농도 측정에 의한 기존의 처리 효율 산정뿐만 아니라 막과 용질 사이의 흡착에 의한 영향까지 고려하여 배제율과 제거율을 산정하게 되었다. 또한 배제율과 제거율의 차이에 미치는 영향을 회분식 흡착 실험과 운전 방식의 변형에 따른 농도 차이 등으로 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료 및 분석

Fig. 1과 Table 1에는 본 연구에 사용된 방향족 농약의 구조와 특징들을 정리하였다. 대상 용질은 분자량 189.2~298.4, 벤젠 고리는 1~2개를 포함한 방향족 화합물 구조로서 표준품(GL Sciences Inc., Tokyo, Japan)을 이용하였다. 농약 표준품을 직접 수용액으로 제조하기는 어려움에 따라 메탄올에 용해시켜 실험에 적합한 농도가 되도록 수용액을 제조하여 사용하였다.

농약과 같은 미량오염물질의 분석에는 분리 효율이 우수한 GC를 주로 사용하지만, 분석에 장시간이 필요할 뿐만 아니라, 추출 및 농축과 같은 전처리 과정에서 대량의 시료가 필요함에 따라 소량으로 진행되는 실내 실험의 막여과 장치에서는 용질의 회수율 문제가 없고, 신속 측정이 가능한 HPLC 직접주입법(Kiso et al., 1996)이 효율적으로 알려져 있다. 공급액, 투과액 및 농축액을 분석하기 위한 시료는 약 2.5 mL 가량 채수하여 Table 2와 같은 조건에 따라 HPLC 직접주입법으로 분석하였다.

Table 1. Properties of aromatic pesticides

Pesticide	Molecular formula	Molecular weight	log P ¹⁾
Alachlor	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂	269.8	3.42
Mefenacet	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₂ S	298.4	3.23
Carbaryl	C ₁₂ H ₁₁ NO ₂	201.2	2.36
Tricyclazole	C ₉ H ₇ N ₃ S	189.2	1.70
Chlorothalonil(TPN)	C ₈ Cl ₄ N ₂	265.9	2.90

¹⁾ n-octanol/water partition coefficient

Table 2. HPLC measuring condition

Pesticide	CH ₃ CN/Water(%)	Retention time(min)
Alachlor	70	6.8
Mefenacet	60	9.5
Carbaryl	45	9.8
Tricyclazole	45	5.2
Chlorothalonil(TPN)	70	7.4

분석에 사용한 HPLC(JASCO, 1500series, Japan)는 펌프(PU-980, Jasco), 자외선 검출기(UV-970, Jasco), 컬럼(VX-ODS, Shinwa Chemicals Co. Ltd., Japan) 등으로 구성되어 있다(Jung et al., 2003).

2.2. 실험 장치 및 방법

본 연구에서는 공급액, 투과액 및 농축액의 농도까지 측정 가능한 여과장치(Jung et al., 2005)를 이용하여 막 분리 실험을 행하고 배제율과 제거율을 평가하였다. 장치 구성 및 중공사 여과막의 특징은 선행 연구(Jung et al., 2006; Jung and Min, 2005)에 자세히 기술되어 있으며, 주요 내용을 정리하면 Table 3과 같다. 막분리 실험은 온도가 25 °C 항온실에서 수행하였으며, 0.3 MPa의 압력을 가하여 16.4 cm S-1의 유량이 되도록 설정한 후, 일정 시간 간격에 따라 공급액, 투과액 및 농축액을 샘플링하여 분석하였다. 장치 운전은 공급액과 투과액만 측

정가능한 회분식 장치와 다르게, 투과액과 농축액이 다시 원료탱크로 유입되도록 운전하였다.

Alachlor의 경우 30분 간격으로 5시간 동안, Chlorothalonil(TPN)은 7일 동안, 나머지 방향족 농약들은 10일 동안 매일 분석하였다.

또한, 중공사 나노여과막과 방향족 농약의 흡착 특성을 평가하기 위한 회분식 흡착 실험을 별도로 진행하였다. 일정 농도로 제조한 농약을 50 ml 바이얼에 주입한 후 2 cm 크기로 자른 막을 약 3분간의 진공탈기 후 일정량 바이얼에 주입하여 흡착 기간동안 계속 교반이 되도록 진동기에 넣어 충분히 교반이 이루어 지도록 하였다.

바이얼의 두께와 농약과의 흡착 영향을 배제하기 위하여 용질이 흡착되지 않는 재질의 두께를 사용하였다. 흡착 실험은 Table 4에 표시한 바와 같이 25 °C의 항온실에서 15~20일간 진행하였다.

Table 3. Continuous flow cell unit and nominal properties of NF membrane

Item	Type	Property
Cell unit	Continuous flow	<ul style="list-style-type: none"> Component: thermo regulator, cooler, pump, pressure gauge Separation: feed tank → separation → permeate, retentate → feed tank
	Material	<ul style="list-style-type: none"> Hollow fiber(composite membrane) - skin layer: polyamide - support layer: polysulfone
NF membrane	Dimension	<ul style="list-style-type: none"> Outer diameter: 350 μm Inner diameter: 200 μm
	Performance	<ul style="list-style-type: none"> Salt rejection: 35% Pressure: 0.3 MPa Temperature: 25 °C pH: 6.0

Table 4. Batch type adsorption test

Pesticide	Membrane area(cm ²)	Initial conc.(mg/L)	Operation time(d)
Mefenacet	51.8	0.892	15
Carbaryl	51.8	1.065	20
Tricyclazole	51.8	0.988	20
Chlorothalonil(TPN)	17.3	0.440	20

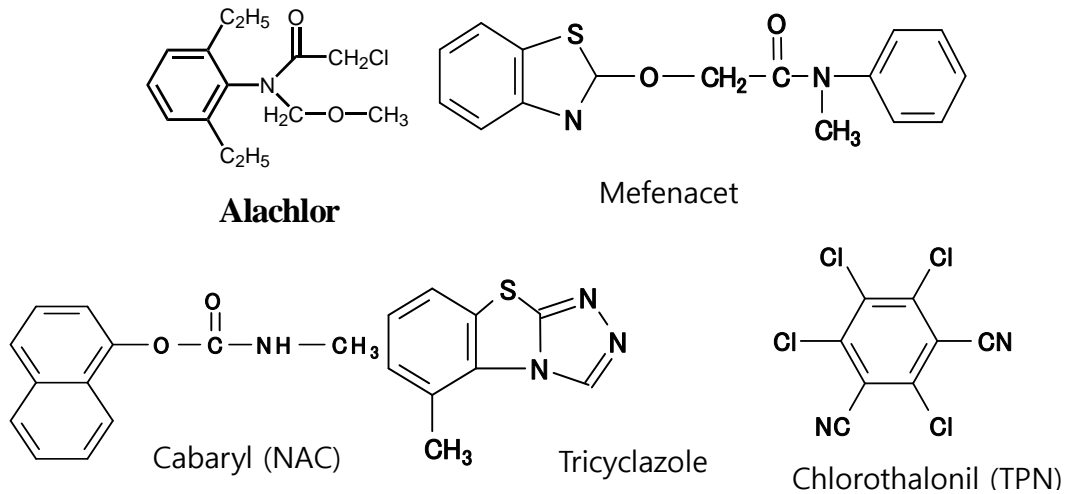


Fig. 1. Molecular structure of aromatic pesticides used in this work.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착 특성

15~20일간 흡착 실험으로 구한 흡착 농도 변화는 Fig. 2에 제시한 바와 같이 대상 용질에 따라 평형 농도에 도달하는 시간에 차이가 있었다. Mefenacet는 3일 이후, Chlorothalonil은 6일 이후 및 Carbaryl과 Tricyclazole의 경우 15일 이후에서야 흡착 평형 농도에 도달하였는데, 이와 같이 대상농약에 따라 흡착평형에 도달하는 시간이 다른 것은 본 연구에 사용된 농약의 소수성과 구조적 특성 같은 물리화학적 성질의 차이에 기인한 원인으로 판단된다.

Table 5는 Fig. 2의 결과에서 평형농도(C_e)와 평형 흡착량(q_e) 및 분배계수(K)를 구하여 나타낸 것이다.

Fig. 2로 구한 흡착 평형농도(C_e), 흡착량(q_e) 및 분배 계수(K)를 Table 5에 정리하였다. K는 C_e와 q_e 인자사

이의 관계를 식 (1)로 표현한 것이다.

여기서 C_e는 일정한 흡착 시간이 경과한 후 안정한 농도를 유지하였을 때의 농도(mg/L), q_e는 실험에 사용된 막의 단위 면적당 흡착된 용질의 양(μg/cm²)이고, K는 분

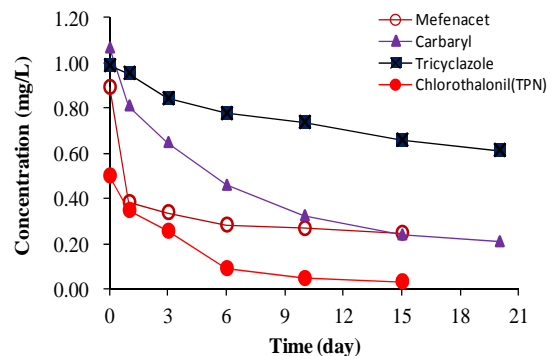


Fig. 2. Monitoring of adsorption with time.

Table 5. HPLC measuring condition

Pesticide	C _e (mg/L)	q _e (μg/cm ²)	K[(μg/cm ²)/(mg/L)]
Mefenacet	0.2463	0.6090	2.3469
Carbaryl	0.2085	0.7577	3.6333
Tricyclazole	0.6130	0.3181	0.5189
Chlorothalonil(TPN)	0.1307	0.8094	6.1917

배계수(μg/cm²/mg/L)이다.

$$K = \frac{q_e}{C_e} \quad \text{--- (1)}$$

Fig. 3은 Alachlor를 대상으로 막여과 장치를 5시간 운전한 결과이다. 30분 간격으로 측정된 투과액의 농도는 초기 0.008 mg/L에서 시작하여 안정화 상태에 도달하지 못하고, 지속적으로 불안정한 상태를 보이다가 마지막 채수시의 농도는 0.032 mg/L까지 나타내었다.

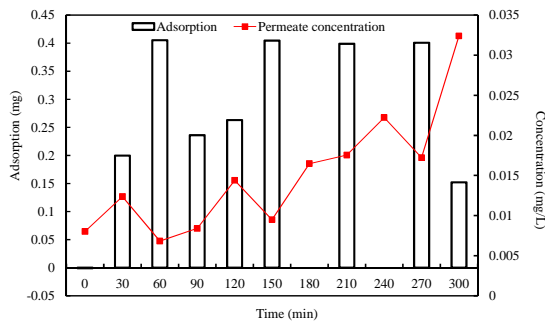


Fig. 3. Monitoring of adsorbed amount and permeate concentration for Alachlor.

공급액의 총량을 기준으로 투과액측의 용질 양을 계산하여 도출한 흡착량에서도 0.199~0.405 mg까지 다양하게 변화하였다. 흡착량의 변화에서 3시간 및 4시간째는 흡착량이 계산되지 않을 만큼 변화값이 다양하게 나타났는데, 이는 지지층과 표면층의 재질이 다른 복합막에 흡착되어 있던 용질 입자가 운전시간이 경과함에 따라 탈착되어 유출된 것으로 판단할 수 있었다.

공급액과 투과액의 농도만으로 배제율을 산정할 경우에는 지속적으로 안정한 상태에 도달한 시점을 정확히

설정하지 않았기 때문에 공급액의 농도가 변화함에 따라 배제율의 변화도 예상할 수 있었다.

역삼투 장치로 구한 배제율은 장치 내부에 잔류하고 있던 농축액의 농도를 주기적으로 관찰할 수 없는 상태에서 초기와 최종 상태만을 측정할 수 있기 때문에 투과액과 공급액의 농도 및 부피에 의한 물질수지만 구한 결과이므로 정확한 배제율로 판단하기 어려울 수 있다. 이에 따라 막과 투과 용질과는 지속적으로 흡착이 진행됨에 따라 공급액의 농도가 변화함에 따라 공급액, 농축액 및 투과액의 농도를 개별적으로 모니터링하면서 투과액의 농도가 안정화되는 시점에서 구한 배제율이 막에 의한 용질의 투과 특성을 정확히 진단할 수 있는 방법이다. 본 연구에서와 같이 막과 투과 용질사이에서의 흡착에 의한 농도 변화까지 고려한 배제율을 제시할 필요가 있는 것으로 판단할 수 있다.

3.2. 농도 변화

Fig. 4는 Mefenacet를 공급액으로 하여 중공사 나노여과막을 장착한 상태와 장착하지 않은 상태에서 10일 동안 막여과 장치를 운전하면서 공급액의 농도 변화를 관찰한 결과이다. 10 L 용량의 막여과 장치내부를 순환하면서 발생할 수 있을 것으로 예상되는 용액 자체의 휘발, 분해 및 장치내에서의 흡착 등에 의한 영향을 검토하였다.

중공사 나노여과막을 주입하지 않은 상태에서 10일 동안 막여과 실험과 동일한 조건에서 운전한 결과 0.110 mg/L의 초기 공급액 농도가 거의 변화되지 않은 상태로 일정하게 유지된 것으로 관찰되어 시간 경과에 따른 용액의 휘발과 용질의 분해 현상은 고려하지 않는 것으로 하였다. 또한 장치 내부를 순환하면서 발생할 수 있는 흡착에 의한 영향도 배제할 수 있었다.

하지만, 막을 주입한 상태에서 운전한 결과 초기 4일

동안은 0.175 mg/L으로 설정된 값을 일정하게 유지하였으나, 이후에는 감소와 증가를 되풀이 하는 것으로 관찰되어 막과 용질 사이의 상호작용, 즉 흡착과 탈착 현상이 반복되고 있는 것을 관찰할 수 있었다.

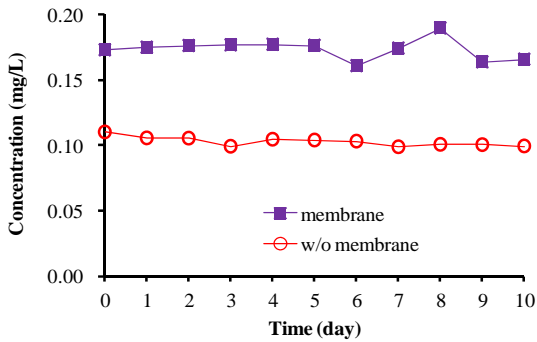


Fig. 4. Variation of feed concentration with/without membrane filtration test for Mefenacet.

Fig. 5는 투과 실험의 대상으로 사용된 4가지 방향족 농약의 운전 시간 경과에 따른 공급액(C_f), 농축액(C_c) 및 투과액(C_p)에서 농도 변화를 관찰한 결과이다. 모든 용질에서 공급액과 농축액의 농도는 유사한 것으로 나타났다. Mefenacet의 경우 공급액과 농축액이 약간의 변화 폭은 있었지만, 초기부터 안정한 상태를 유지하였다. Carbaryl, Tricyclazole 및 TPN은 운전 시간이 경과함에 따라 지속적으로 감소하였다.

Table 6은 공급액, 농축액 및 투과액의 농도를 개별적으로 측정하면서 초기와 평형 상태에 도달한 여과 실험이 종료된 시점에서의 흡착량과 흡착에 기여한 비율을 정리한 것이다. Table 6에서 보듯이 흡착에 의한 기여율이 16.1~36.3%로 크게 나타나 용질과 막사이의 흡착에 대한 영향을 고려해야 할 것으로 판단되었다.

모든 용질의 투과액의 경우 10일간의 여과 실험 중 후반 7일 이후에는 거의 안정한 상태를 유지하여 배제율을 산정할 수 있는 상태에 도달한 것으로 판단할 수 있었다.

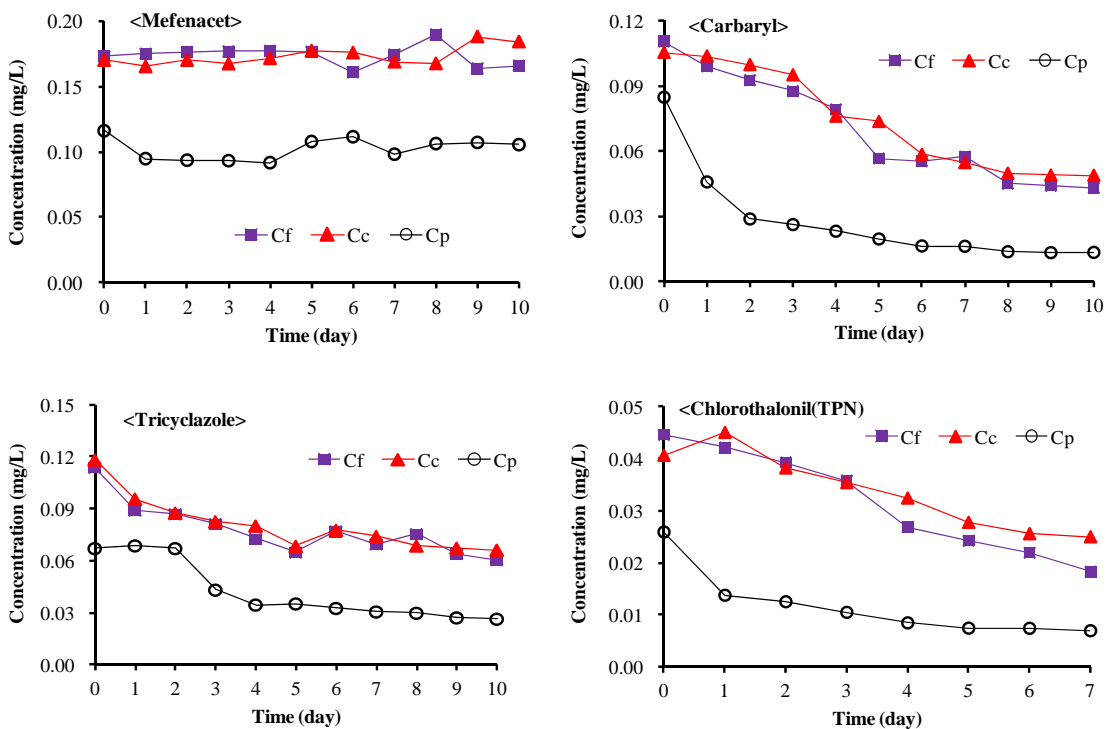


Fig. 5. Concentration profiles of feed, concentrate and permeate for aromatic pesticides examined in this study.

Table 6. Loss of feeding amount

Pesticide	Initial(mg)	Equilibrium(mg)	Loss(mg)	Ratio(%)
Mefenacet	1.1942	1.0018	0.1942	16.1
Carbaryl	0.9525	0.6070	0.3455	36.3
Tricyclazole	1.0431	0.7925	0.2506	24.0
Chlorothalonil(TPN)	0.5705	0.4443	0.1263	22.1

3.3. 배제율과 제거율

역삼투 장치를 이용한 공급액과 투과액의 농도 측정만으로 배제율을 산정할 경우 막과 용질사이의 흡착에 의한 손실량을 측정할 수 없을 뿐만 아니라, 안정적인 배제율을 유지하더라도 지속적인 막분리 과정 중에 발생할 수 있는 농도분극 현상에 의한 일시적인 농도 변화 과정을 고려할 수 없을 만큼 농축액의 농도 변화를 정량화 할 수 없다.

하지만, Fig. 5에 제시한 바와 같이 공급액, 농축액 및 투과액의 농도 변화를 독립적으로 측정할 수 있는 막여과 장치에서는 막에 의한 제거율을 산정할 수 있

다. 배제율(R_j)과 제거율(R_m)의 산정 방식은 다음 식 (2) 및 3과 같다.

$$R_j = \left[1 - \frac{C_p}{(C_r + C_f)/2} \right] \times 100 \quad \text{--- (2)}$$

$$R_m = \left[1 - \frac{C_p}{C_{fo}} \right] \times 100 \quad \text{--- (3)}$$

여기서 R_j 는 배제율(%), R_m 는 제거율(%)이다. 그리고 C_p , C_r , C_f 는 각각 투과액, 농축액 및 공급액의 농도 (mg/L)이고, C_{fo} 는 초기 원료용액의 농도(mg/L)이다.

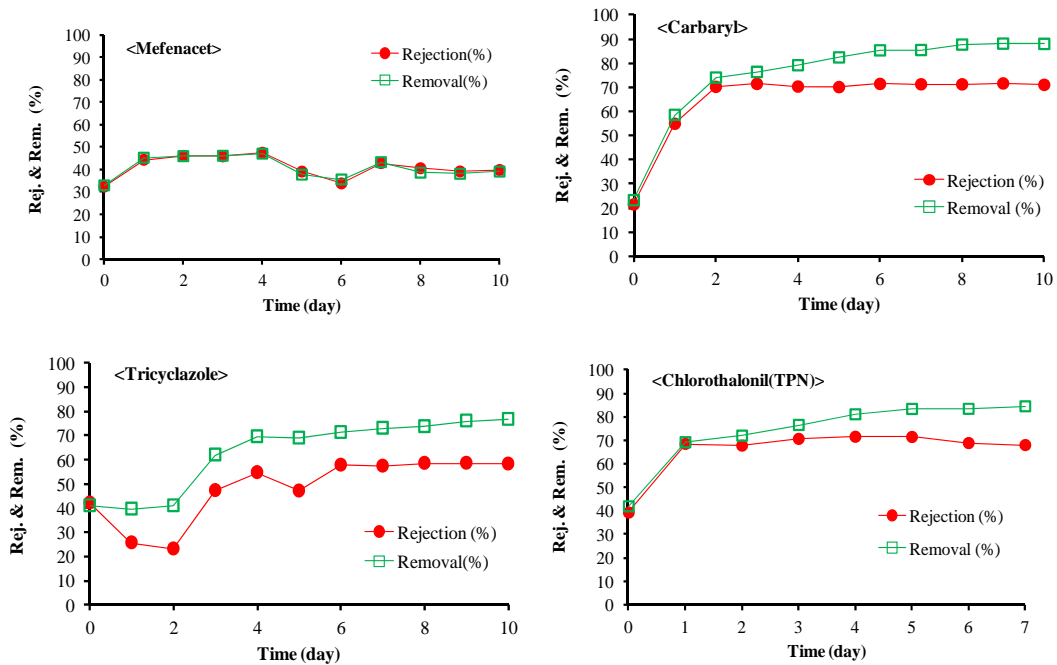


Fig. 6. Variation of rejection and removal for aromatic pesticides examined in this study.

Fig. 6은 배제율과 제거율의 차이를 표현한 것이다. Mefenacet의 경우 초기 1~4일은 안정한 상태를 유지하다가 이후 불안정한 감소 상태를 나타낸 이후로 다시 안정한 상태를 유지하였지만, 배제율과 제거율의 차이는 거의 없었다.

Carbaryl의 경우 2일 이후부터 6일까지 지속적으로 배제율과 제거율에 10% 이상의 차이를 나타내더니 안정한 상태를 유지하였다. Tricyclazole과 TPN의 경우도 초기부터 6일까지 지속적으로 불안정한 상태에서 배제율과 제거율의 차이를 유지하더니, 7일 이후부터 안정 상태를 유지하는 것으로 나타났다.

이상과 같이 대부분의 방향족 농약들을 나노여과막으로 분리할 경우 막표면에 흡착되어 있던 용질 입자들이 농도분극 현상으로 인해 막을 투과하여 유출(Jung et al., 2005)하였기 때문에 배제율과 제거율의 차이를 나타내었으며, 막여과 공정이후 초기 일정기간 동안 불규칙한 배제율과 제거율을 유지하는 원인도 용질과 막 사이의 흡착 및 탈착 현상으로 판단할 수 있다.

이와 같이 용질과 막 사이의 배제율 또는 제거율 산정으로 막 성능을 평가할 경우는 흡착 현상에 의한 용질의 과다 배제 또는 제거량까지 고려한 실제 막 자체의 성능만을 평가함이 바람직할 것으로 판단된다. 또한, 막여과 분리 과정에서 발생하는 농도 분극 현상에 기인한 반복된 흡착과 탈착 현상 때문에 안정한 상태에서의 배제율과 제거율을 제시하기 위한 기준 설정이 필요할 것으로 판단된다.

4. 결론

방향족 농약을 대상으로 회분식 흡착 실험과 나노여과막 분리 장치를 이용한 여과 실험을 하여 용질과 막 사이의 흡착 현상이 배제율에 미치는 영향을 검토한 결과는 다음과 같다.

1. 방향족 농약의 특성에 따라 흡착 평형에 도달하는 시간은 3~15일 소요되었고, 평형흡착량은 0.3181~0.8094 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 로 막과 용질사이의 흡착이 진행되었다.
2. 5시간의 막여과 실험에서는 흡착과 탈착이 반복되고, 투과액의 농도가 안정화되지 못하여 장시간의 막여과 실험이 필요하였다.
3. 공급액, 농축액 및 투과액의 농도를 개별적으로 측

정할 수 있는 막여과 장치는 막과 용질사이의 흡착 현상을 배제할 수 있으므로 막 자체만의 성능을 평가할 수 있었다.

4. 막여과 분리 실험에서 막의 장착 유무에 따른 공급액의 농도 변화를 관찰하여 막과 용질 사이의 흡착과 탈착을 확인하였다.

5. 공급액, 농축액 및 투과액 농도를 개별적으로 측정하여 용질의 막흡착 기여율을 16.1~36.3%로 확인하였다.

6. 막 성능을 평가하기 위해서는 흡착 현상에 따른 과다 제거량까지 고려한 배제율과 제거율의 평가가 필요하였다.

감사의 글

본 연구는 2015년도 부산가톨릭대학교 교내학술연구비지원에 의하여 수행되었습니다.

REFERENCES

- An, J. H., Kim, J. B., Kwon, Y. D., Jeon, C., Park, K. H., 2007, A study on removal effect of residual pesticide on adsorbent, J. Kor. Ind. Eng. Chem., 18(6), 537-544.
- Gustafson, G. I., Hill, G., 1993, Pesticides in drinking water, Van Nostrand Reinhold.
- Jung, Y. J., Kiso, Y., Min, K. S., 2003, Rejection properties of pesticides with nanofiltration, J. of Kor. Soc. Wat. Qual., 19(6), 715-721.
- Jung, Y. J., Kiso, Y., Othman, R. A. A., Ikeda, A., Nishimura, K., Min, K. S., Kumano, A., Ariji, A., 2005, Rejection properties of aromatic pesticides with a hollow-fiber NF membrane, Desalination, 180(1), 63-71.
- Jung, Y. J., Kiso, Y., Park, H. J., Nishioka, K., Min, K. S., 2006, Rejection properties of NF membrane for alkylphenols, Desalination, 202(1), 278-285.
- Jung, Y. J., Kiso, Y., Park, Y. G., Kim, J. Y., Min, K. S., 2004, Rejection properties of aromatic pesticides by a hollow fiber NF membrane, J. of Kor. Soc. Wat. Qual., 20(3), 1-8.
- Jung, Y. J., Min, K. S., 2005, Rejection properties of hydrophilic solutes and micro organic pollutants

- with a hollow fiber NF membrane, *J. of Kor. Soc. Wat. Qual.*, 21(2), 205-210.
- Kim, D. J., Yoon, J. K., Yoo, J. Y., Kim, S. J., Yang, J. E., 2014, Status and management strategy of pesticide use in golf courses in Korea, *J. Appl. Biol. Chem.*, 57(3), 267-277.
- Kiso, Y., Li, H., Shigetoh, K., Kitao, T., Jinno, K., 1996, Pesticide analysis by high-performance liquid chromatography using the direct injection method, *J. Chromato. A.*, 733(1-2), 259-265.
- Kosutic, K., Kunst, B., 2002, Removal of organics from aqueous solutions by commercial RO and NF membranes of characterized porosities, *Desalination*, 142(1), 47-56.
- Lee, J. H., Park, B. J., Kim, J. K., Kim, W. I., Hong, S. M., Im, G. J., Hong, M. K., 2011, Risk assessment for aquatic organisms of pesticides detected in water phase of six major rivers in Korea, *Kor. J. Pes. Sci.*, 15(1), 48-54.
- Lee, M. G., Shim, J. H., Ko, S. H., Chung, H. R., 2010, Research trends on the development of scientific evidence on the domestic maximum residue limits of pesticides, *Food Sci. Ind.*, 43(2), 41-66.
- Musbah, I., Ciceron, D., Saboni, A., Alexandrova, S., 2013, Retention of pesticides and metabolites by nanofiltration by effects of size and dipole moment, *Desalination*, 313, 51-56.
- Shim, Y. K., Rixey, W. G., Chellam, S., 2008, Influence of sorption on removal of tryptophan and phenylalanine during nanofiltration, *J. Memb. Sci.*, 323, 99-104.
- Son, K. A., Kim, C. S., Gil, G. H., Kim, T. K., Kwon, H. Y., Kim, J. B., Im, G. J., Ihm, Y. B., 2014, Application of water model for the evaluation of pesticide exposure, *Kor. J. Pes. Sci.*, 18(4), 236-246.