

Zerovalent iron-montmorillonite 복합체에 의한 chlorothalonil의 분해

최충렬 · 박 만 · 이동훈 · 이인구 · 송경식 · 강상재¹⁾ · 김장억*

경북대학교 농화학과, ¹⁾상주대학교 환경원예학과
(2006년 9월 1일 접수, 2006년 9월 21일 수리)

Degradation of Chlorothalonil by Zerovalent Iron-Montmorillonite Complex

Choong-Lyeal Choi, Man Park, Dong-Hoon Lee, In-Koo Rhee, Kyung-Sik Song, Sang-Jae Kang¹⁾, and Jang-Eok Kim* (Department of Agricultural Chemistry, Kyungpook National University, 1370 Sankyuk-dong, Buk-gu, Daegu 702-701, Korea, ¹⁾Department of Environmental Horticulture, Sangju National University, Sangju, 742-711, Korea)

ABSTRACT: Zerovalent iron (ZVI) has been recently used for environmental remediation of soils and groundwaters contaminated by chlorinated organic compounds. As a new approach to improve its reductive activity and stability, zerovalent iron-montmorillonites (ZVI-Mt) complex are synthesized by simple process. Therefore, this study was carried out to elucidate the characteristics of ZVI-Mt complex and to investigate degradation effects of fungicide chlorothalonil. The XRD patterns of ZVI-Mt complex showed distinctive peaks of ZVI and montmorillonite. In ZVI-Mt complex, the oval particles of ZVI were partly surrounded by montmorillonite layers that could prevent ZVI surface oxidation by air. The degradation ratio of chlorothalonil after 60 min exhibited 71% by ZVI and 100% by ZVI-Mt complex. ZVI-Mt21 complex exhibited much higher and faster degradation ratio of chlorothalonil compare to that of ZVI or ZVI-Mt11 complex. Also, degradation rate of chlorothalonil was increased with increasing ZVI or ZVI-Mt complex content and with decreasing initial solution pH.

Key Words: Zerovalent iron, montmorillonite, chlorothalonil, oxidation, remediation

서 론

Zerovalent iron(ZVI)는 경제성이 우수하고 낮은 독성으로 인하여 지하수, 수질 및 토양에 유입된 다양한 오염물질들의 효과적인 분해제로서 많은 연구가 진행되어 왔다¹⁻³⁾. 특히 ZVI는 난분해성 물질로 잘 알려진 chlorinated aliphatics 및 polychlorinated biphenyls(PCBs) 등의 유기 염소화합물(organochlorinated compounds)에 대한 분해효율이 매우 우수한 것으로 알려져 있다⁴⁻⁶⁾. ZVI에 의한 유기 염소화합물의 분해는 Fe 표면에서 Fe⁰가 Fe²⁺로 산화될 때 생성되는 전자에 의해 H⁺와 Cl⁻가 치환되어 탈염소화 반응이 일어나거나 전자(e⁻)가 물을 환원시켜 OH⁻와 H₂를 생성하는데, 이 때 발생하는 H₂에 의해 탈염소화(dechlorination) 반응

이 일어나며, 또한 1차 산화된 Fe²⁺가 Fe³⁺로 다시 산화되면서 생성된 전자에 의해 서로 탈염소화 반응이 촉진되는 것으로 알려져 있다⁷⁻¹⁰⁾.

ZVI는 Fe 염(FeCl₃)과 환원제(NaBH₄)를 산소가 없는 조건에서 반응 및 공침시켜 합성한다^{5,11)}. 이와 같은 방법으로 합성된 ZVI는 nanoscale의 입자크기로서 매우 작고, 표면적이 넓기 때문에 유·무기 화합물로 오염된 환경의 복원에 광범위하게 활용되고 있다¹²⁻¹⁵⁾. 그러나 ZVI는 반응성이 매우 우수한 물질로서 합성, 세척, 건조 및 보관과정에서 공기중의 산소에 의해 Fe⁰가 산화되어 환원력의 감소로 인하여 환경오염물질의 분해능 또는 제거능이 떨어지는 문제점이 지적되어 왔다¹⁶⁾. 따라서 ZVI의 합성과정에서 환원력이 높은 양질의 Fe⁰의 생성을 유도함은 물론 공기 중의 산소에 의한 산화를 최소화할 수 있는 새로운 제조기법이 절실히 요구되고 있다.

이와 같은 문제점들을 개선하기 위하여 2:1 층상 점토광물로서 내부표면적과 양이온치환용량(CEC)이 높고 수용액상에서 층간(interlayer) 팽창력이 탁월하며, 건조시에는 층(layer)

*연락처:

Tel: +82-53-950-5720 Fax: +82-53-953-7233
E-mail: jekim@knu.ac.kr

이 얇게 분리되는 특성을 가진 montmorillonite를 첨가하여 ZVI-montmorillonite(ZVI-Mt) 복합체가 합성되었다¹⁷⁾. 즉, ZVI에 montmorillonite를 첨가하여 건조시킬 때 montmorillonite 층의 card section(card가 무질서하게 3차원적으로 흐트러진 상태) 현상에 의해 구형의 ZVI 입자표면을 둘러싸게 함으로 ZVI의 반응성을 증가시키고, 공기 중의 산소에 의한 표면의 급격한 산화를 방지하여 ZVI의 환원력을 증가시킴으로 유기성 오염물질의 분해효율성을 증가하고자 하였다.

따라서 본 연구에서는 ZVI-Mt 복합체의 결정특성을 규명하고, ZVI-Mt 복합체를 이용하여 어류독성 및 토양잔류성이 강한 살균제로서 널리 이용되고 있는 chlorothalonil의 화학적 분해특성을 조사함으로써 유기염소계 농약을 효과적으로 분해할 수 있는 새로운 처리기법을 확립하고자 하였다.

재료 및 방법

실험재료

본 연구에 사용된 montmorillonite는 주식회사 동신으로부터 분양 받았으며, FeCl₃ 및 NaBH₄는 Sigma Chemical Co. (USA), 살균제 chlorothalonil은 Wako Chemical Co. (Japan)로부터 구입하여 사용하였다. Chlorothalonil은 원액을 acetone에 용해하여 100 mg/ℓ의 모액을 제조한 후 증류수로 필요한 농도로 희석하여 사용하였으며, chlorothalonil의 용해도를 고려하여 acetone의 농도가 5% 이상 되도록 하였다.

ZVI-montmorillonite 복합체의 합성 및 특성

ZVI-montmorillonite 복합체(ZVI-Mt)는 Fig. 1과 같은 방법에 의해 합성하였다.

0.16 N-NaBH₄ 250 ml에 0.1 N-FeCl₃ 200 ml를 천천히 점적하여 15분 동안 격렬하게 혼합한 다음 미분의 montmorillonite를 FeCl₃와 2:1(ZVI-Mt21) 및 1:1(ZVI-Mt11)의 비율로 첨가하여 30분 동안 반응하였다¹³⁾. 반응물을 ethanol로 충분히 수세한 후 진공펌프기를 이용하여 여과한 다음 질소가스(N₂) 하에서 건조하였다. 합성된 ZVI-Mt 복합체는 유리용기에 밀봉하여 보관하면서 광물학적 특성 및 chlorothalonil의 분해실험에 사용하였다.

ZVI-Mt 복합체의 X-선 회절분석(D/Max-B, Rigaku)은 Ni-filter와 CuKα X-radiation을 사용하여 powder 법으로 100 KV, 40 mA, scanning speed 4°/min의 조건으로 3~80°의 범위를 측정하였다. 투과전자현미경(LEO 906E model, Karl zeiss) 분석은 초음파세척기로 시료를 분산시킨 후 20~50만 배율로 관찰하였다.

Chlorothalonil의 분해

ZVI-Mt 복합체에 의한 chlorothalonil의 분해양상을 조사하기 위하여 montmorillonite를 첨가하지 않은 ZVI 처리구를 대조구로 하여 실험하였다. Chlorothalonil의 분해실험은 pH 4.0으로 조절된 chlorothalonil 2.0 mg/ℓ 용액 10.0 ml에 ZVI-Mt 복합체 또는 ZVI 20.0 mg을 첨가하여 25°C에서 5~60분 동안 180 rpm/min의 속도로 반응시켰다. 반응 후 용액에 남아있는 chlorothalonil을 n-hexane으로 추출한 다음 Table 1과 같은 조건하에서 gas chromatograph로 분석하였다.

초기용액의 pH가 chlorothalonil의 분해에 미치는 영향을 조사하기 위하여 pH 3.0~7.0으로 조절된 chlorothalonil 2.0 mg/ℓ 용액 10ml에 ZVI 및 ZVI-Mt 복합체를 각각 20.0 mg 첨가하여 25°C에서 30분 동안 반응시킨 후 추출하여 분석하였다. 또한 처리체의 첨가량이 chlorothalonil의 분해에 미치는 영향은 pH 4.0으로 조절된 chlorothalonil 2.0 mg/ℓ 용액 10ml에 ZVI 및 ZVI-Mt 복합체를 각각

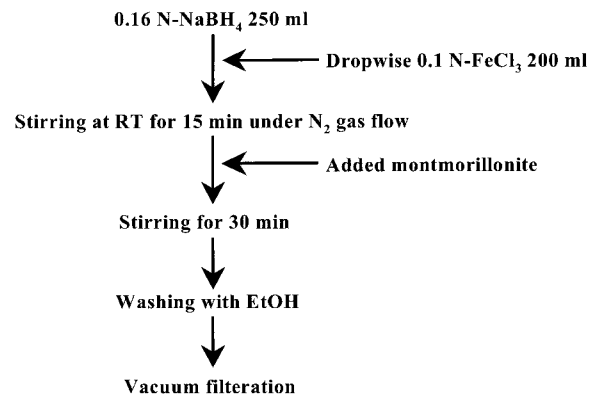


Fig. 1. The scheme for synthesis of ZVI-Mt complexes.

Table 1. Gas-liquid chromatographic conditions for analysis of chlorothalonil

Instrument	Varian STAR 3800 CX gas chromatography
Detector	Electron Capture Detector
Column	J&W Scientific DB-5 (30m×0.25mm i.d.×0.25μm)
Column temperature	180°C (1 min)→10°C/min→280°C (4 min)
Inject port	230°C
Detector block	300°C
N ₂ flow rate	25ml/min
Injection volume	1.0μl
Retention time	Chlorothalonil : 5.7 min

5.0~80.0 mg 첨가하여 위와 동일한 조건으로 조사하였다.

결과 및 고찰

ZVI-Mt 복합체의 특성

ZVI-Mt 복합체의 특성을 조사하기 위하여 x-선 회절분석한 결과는 Fig. 2와 같았다.

Montmorillonite의 특징적인 peak는 6.52° , 19.84° , 38.06° 및 61.98° 부근에서 뚜렷이 나타났으며, d -value는 각각 13.56, 4.38, 2.36 및 1.50 Å 이었다¹⁸⁾. ZVI는 44.9° 부근에서 broad reflection peak를 나타내었으며, 이러한 결과는 ZVI의 전형적인 XRD pattern과 일치하였다^{15,19)}. 또한 montmorillonite와 FeCl₃를 각각 2:1과 1:1로 혼합하여 합성한 ZVI-Mt 복합체는 montmorillonite와 ZVI의 peak가 뚜렷하게 관찰되었다. 그러나 ZVI가 montmorillonite의 층간내부로 부분

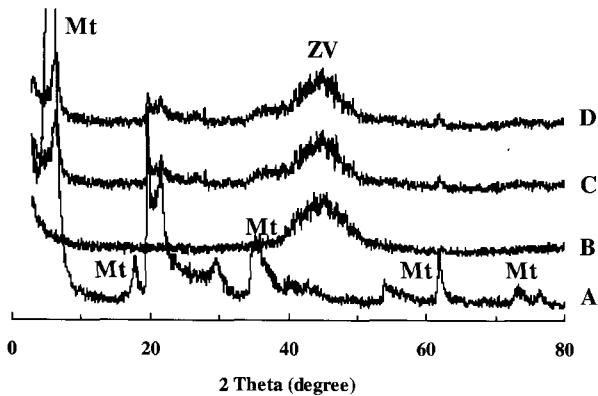


Fig. 2. XRD patterns of synthesized zero-valent iron and ZVI-Mt complexes. A : montmorillonite, B : zero-valent iron, C : ZVI-Mt21, D : ZVI-Mt11.

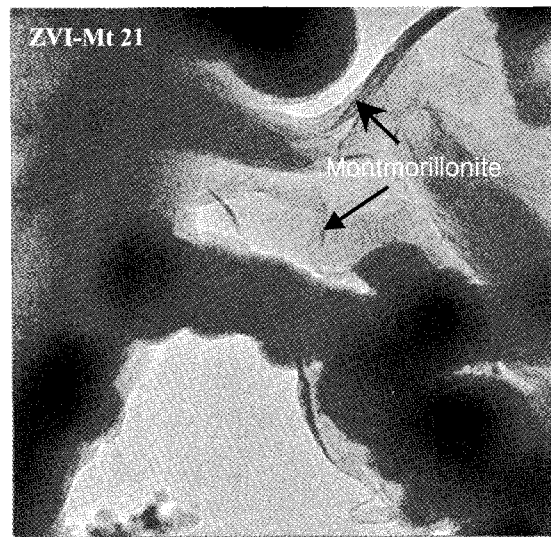
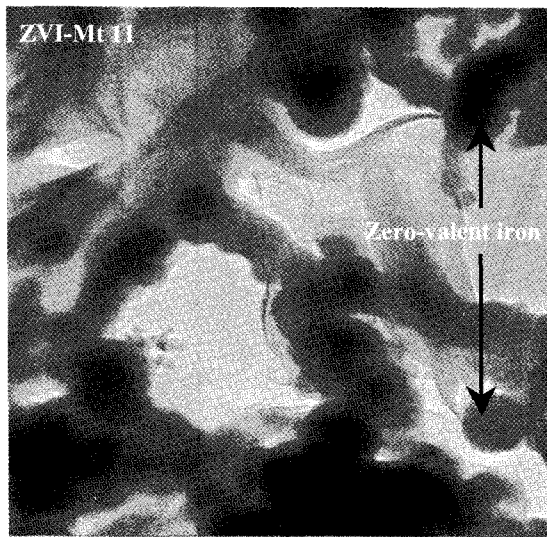


Fig. 3. Transmitting electron microscopy of ZVI-Mt complex.

적으로 유입되는지는 명확하지 않았다.

Fig. 3은 ZVI와 montmorillonite를 각각 2:1과 1:1로 혼합하여 합성한 ZVI-Mt21과 ZVI-Mt11을 투과전자현미경으로 관찰한 결과이다.

ZVI는 크기가 20~150 nm 범위의 구형입자의 morphology를 나타내었으며, 주로 20~50 nm의 크기가 많이 존재하였다. 또한 구형의 ZVI는 montmorillonite의 층에 의해 부분적으로 쌓여 있는 형태를 나타내었다. 일반적으로 2:1 점토광물인 montmorillonite는 수용액상에서 층(layer) 사이에 물이 침투하여 층간(interlayer)이 팽창하지만 건조되면 층이 하나씩 벗겨지는 독특한 특성을 나타낸다⁷⁾. 그러므로 ZVI-Mt 복합체의 형태는 montmorillonite 층이 ZVI 구형입자를 부분적으로 덮고 있으므로 ZVI가 공기 중의 산소에 직접적으로 노출되어 급격히 산화되는 것을 방지할 수 있을 것으로 판단된다.

ZVI-Mt 복합체에 의한 chlorothalonil의 분해

Fig. 4는 합성된 ZVI-Mt 복합체와 ZVI에 의한 chlorothalonil의 분해양상을 상호비교하기 위하여 반응시간에 따른 chlorothalonil의 제거효율을 조사한 결과이다.

ZVI 및 ZVI-Mt 복합체에 의해 chlorothalonil은 반응 40분까지 급격히 분해되었으나, 그 이후에는 서서히 분해되는 경향을 나타내었다. ZVI 및 ZVI-Mt 복합체에 의해 chlorothalonil은 반응 40분까지 급격히 분해되었으나, 그 이후에는 서서히 분해되는 경향을 나타내었다. 반응 40분 후 chlorothalonil의 분해율은 ZVI 64.7%, ZVI-Mt11 94.7% 및 ZVI-Mt21 95.3% 이었으며, 반응 60분 후에는 ZVI 71.1%, ZVI-Mt11 및 ZVI-Mt21 처리구에서는 100% 분해되었다. ZVI-Mt 복합체에 의한 chlorothalonil의 분해율이 ZVI에 비해 보다 빠르고 높게 나타났다. 이러한 결과는 수용액상

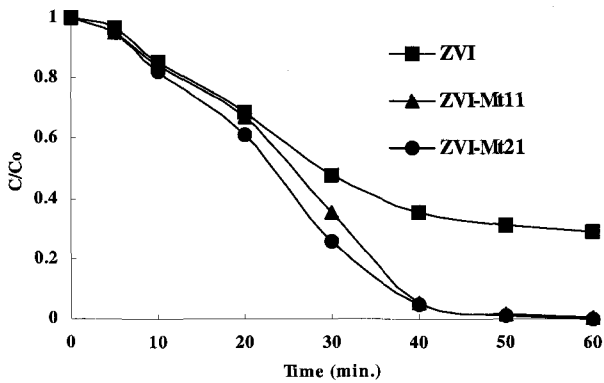


Fig. 4. The degeneration kinetics of chlorothalonil by ZVI and ZVI-Mt complex.
 C_0 2.0 mg/ℓ, volume: 10 ml, initial soln. pH: 4.0, ZVI and ZVI-Mt amount: 20 mg.

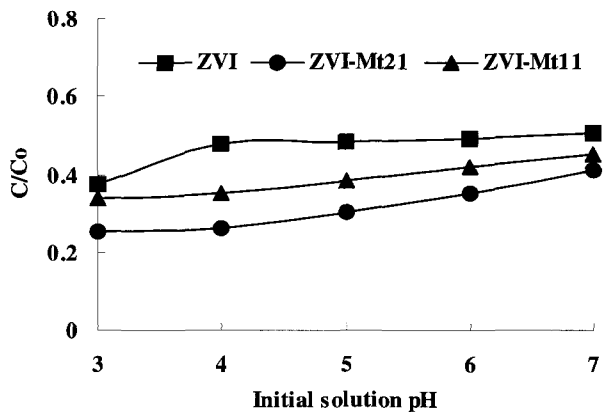


Fig. 5. Effect of initial solution pH on degeneration of chlorothalonil by ZVI and ZVI-Mt complex.
 C_0 : 2.0 mg/ℓ, volume; 10 ml, ZVI and ZVI-Mt amount: 20 mg, reaction time: 30 min.

에서 환원된 ZVI가 montmorillonite와 함께 건조되면서 montmorillonite 층의 card section 현상에 의해 ZVI의 표면을 둘러싸고 있으므로 ZVI 합성과정에서 공기노출에 의한 ZVI 표면의 급격한 산화를 방지하는 것으로 판단된다. 또한 ZVI-Mt 복합체가 수용액상에 노출되면 montmorillonite 층이 팽창하여 ZVI 입자가 빠르게 분산되어 chlorothalonil의 분해효율이 증가됨은 물론 분해속도도 향상되는 것으로 추측된다. 그러므로 단순한 방법에 의해 ZVI를 합성하는 것 보다는 montmorillonite를 혼합하여 복합체를 형성하는 것이 chlorothalonil의 분해에 보다 효율적인 것으로 판단된다.

Fig. 5는 초기용액의 pH가 ZVI와 ZVI-Mt 복합체에 의한 chlorothalonil의 분해에 미치는 영향을 조사한 결과이다.

초기용액의 pH가 낮을수록 ZVI, ZVI-Mt21 및 ZVI-Mt11에 의한 chlorothalonil의 분해효율이 높은 것으로 나타났다. ZVI에 의한 chlorothalonil의 분해율은 pH 3.0, 5.0과 7.0에서 각각 62.4%, 51.5% 및 49.6% 이었으며, ZVI-Mt21은 74.6%, 68.1% 및 59.8% 이었으며, ZVI-Mt11은 69.2%,

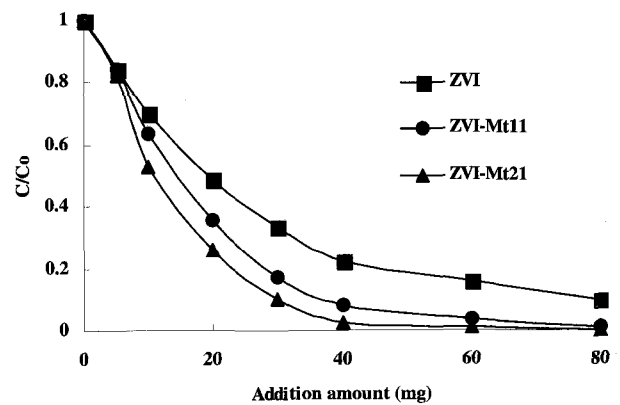


Fig. 6. Effect of addition amount of ZVI and ZVI-Mt complex on degeneration of chlorothalonil.
 C_0 : 2.0 mg/ℓ, volume; 10 ml, initial soln. pH: 4.0, reaction time: 30 min.

61.6% 및 54.8% 이었다. 이와 같은 결과는 낮은 영역의 pH 조건에서 H^+ 의 농도가 상대적으로 증가함으로 Fe^0 가 Fe^{2+} 로 쉽게 산화되기 때문이다²⁾. 즉, H^+ 는 Fe^0 가 Fe^{2+} 로 산화될 때 발생하는 전자를 수용하는 임시 전자수용체로 작용할 뿐만 아니라 Fe 표면의 corrosion 현상에 의해 발생하는 Fe 보호층이 제거되어 reductive transformation이 더 잘 이루어지는 것으로 판단된다. 또한 모든 pH 조건에서 ZVI에 비해 ZVI-Mt 복합체의 chlorothalonil 분해효율이 높게 나타났으며, 이와 같은 결과는 montmorillonite에 의해 ZVI의 환원정도가 높아지는 것으로 판단된다. 그리고 ZVI-Mt11 보다는 ZVI-Mt21에 의한 chlorothalonil의 분해율이 높은 것은 ZVI-Mt21에 포함된 ZVI의 상대적 함량이 ZVI-Mt11 보다 높은 것에 기인하는 것으로 판단된다.

Fig. 6은 ZVI 또는 ZVI-Mt 복합체의 첨가량이 chlorothalonil의 분해에 미치는 영향을 조사한 결과이다.

ZVI와 ZVI-Mt의 처리량이 증가할수록 chlorothalonil의 분해율은 지속적으로 증가하는 경향을 나타내었다. Chlorothalonil 분해율이 50%되는 처리체의 농도는 각각 ZVI 20.0 mg/ℓ, ZVI-Mt21 12.0 mg/ℓ, ZVI-Mt11 16.0 mg/ℓ 수준이었다. 또한 80.0 mg/ℓ 처리시의 chlorothalonil의 분해율은 각각 ZVI 93.8%, ZVI-Mt11 97.8% 및 ZVI-Mt21 100% 이었다. 이와 같은 결과로 볼 때, ZVI 보다는 ZVI-Mt 복합체를 처리하는 것이 chlorothalonil의 분해속도 및 효율성이 더 우수한 것으로 나타났으며, ZVI와 montmorillonite의 혼합비율은 2:1이 적절한 것으로 판단된다.

요 약

본 연구에서는 유기성 화학물질로 오염된 지하수, 수질 및 토양의 효과적인 복원제로 활용되고 있는 ZVI의 반응성 및 안정성을 높이기 위하여 ZVI에 montmorillonite를 첨가하여 합성된 ZVI-Mt 복합체의 특성과 유기염소계 오염물질의

효과적인 제거제로서의 활용가능성을 조사하였다.

X-선회절분석 결과 ZVI는 44.9° 부근에서 broad reflection peak를 나타내었으며, ZVI-Mt 복합체는 ZVI와 montmorillonite의 전형적인 peak가 관찰되었다. ZVI-Mt 복합체의 형태는 montmorillonite 층이 구형의 ZVI 입자를 부분적으로 둘러싸고 있었으며, ZVI가 공기 중의 산소에 의해 급격히 산화되는 것을 방지할 수 있는 구조적 형태를 나타내었다. ZVI-Mt 복합체에 의한 chlorothalonil의 분해율이 ZVI에 비해 보다 빠르고 높게 나타났으며, 반응 60분 후에는 chlorothalonil이 완전히 분해되었다. ZVI, ZVI-Mt(2:1) 및 ZVI-Mt(1:1) 모두 pH가 낮을수록 chlorothalonil의 분해가 잘 일어났으며, 모든 pH 영역에서 ZVI 보다 ZVI-Mt에 의한 chlorothalonil의 분해 효율이 높게 나타났다. 그러므로 기존의 방법에 의해 ZVI를 합성하는 것 보다는 montmorillonite를 혼합하여 복합체를 형성하는 것이 montmorillonite 층의 card section 현상에 의해 ZVI의 환원력과 안정성을 증가시키는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단 중점연구소 지원사업(KRF-2000-005-G00001)에 의해 수행되었음.

참고문헌

- Joo, S. H., Feitz, A. J. and Waite, D. (2004) Oxidative degradation of the carbothioate herbicide, molinate, using nanoscale zero-valent iron, *Environ. Sci. Tech.* 38, 2242-2247.
- Alowitz, M. J. and Scherer, M. M. (2002) Kinetics of nitrate, nitrite and Cr(VI) reduction by iron metal. *Environ. Sci. Technol.* 36, 299-306.
- Agrawal, A. and Reatnyek, P. G. (1996) Reduction of nitro aromatic compounds by zerovalent iron metal. *Environ. Sci. Technol.* 30, 153-160.
- Shea, P. J., Machacek, T. A., Comfort S. D. (2004) Accelerated remediation of pesticide-contaminated soil with zerovalent iron. *Environmental Pollution*, 132, 183-188.
- Zhang, W. X. (2003) Nano scale iron particles for environmental remediation: an overview. *J. Nanopart. Res.* 5, 323-332.
- Lein, H. L. and Jhang, W. (1999) Transformation of chlorinated methanes by nanoscale iron particle. *J. Environ. Eng.* 125, 1042-1047.
- Matheson, L. J. and Trantnyek, P. G. (1994) Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal. *Environ. Sci. Tech.* 28, 2045-2053.
- Agrawal, A., Ferguson, W. J., Gardner, B. O., Christ, J. A., Bandstra, J. Z. and Trantnyek, P. G. (2002) Effects of carbonate species on the kinetics of dechlorination of 1,1,1-trichloroethane by zero-valent iron. *Environ. Sci. Tech.* 36, 4326-4333.
- Kober, R., Schlicker, O., Ebert, M. and Dahmke, A. (2002) Degradation of chlorinated ethylenes by Fe⁰: inhibition processes and mineral precipitation. *Environ. Geol.* 41, 644-652.
- Ghauch, A. (2001) Degradation of benomyl, picloram and dicamba in a conical apparatus by zero-valent iron powder. *Chemosphere*, 43, 1109-1117.
- Wang, C. B. and Zhang, W. X. (1997) Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs. *Environ. Sci. Tech.* 31, 2154-2156.
- Yang, G. C. C. and Lee, H. L. (2005) Chemical reduction of nitrate by nanosized iron: kinetics and pathways. *Water Res.* 39, 884-894.
- Joo, S. H., Feitz, A. J., Sedlak, D. L. and Waite, T. D. (2005) Quantification of the oxidizing capacity of nanoparticulate zero-valent iron. *Environ. Sci. Tech.* 39, 1263-1268.
- Dror, I., Baram, D. and Berkowitz, B. (2005) Use of nanosized catalysts transformation of chloro-organic pollutants, *Environ. Sci. Tech.* 39, 1283-1290.
- Kanel, S. R., Manning, B., Charlet L. and Lee, H. (2005) Removal of arsenic(III) from groundwater by nanoscale zero-valent iron. *Environ. Sci. Tech.* 39, 1291-1298.
- Kim, D. H. (2005) Enhanced degradation of the organophosphorus insecticide chlorpyrifos by synthesized zerovalent iron. M. S. Thesis, Kyungpook National University.
- Park, M., Kim, C. Y., Lee, D. H., Choi, C. L., Choi, J., Lee, S. R. and Choi, J. H. (2004) Intercalation of magnesium-urea complex into swelling clay. *J. Physics & Chem. Solid*, 65, 409-412.
- He, C., Makovicky, E. and Osback, B. (1996) Thermal treatment and pozzolanic activity of Na- and Ca-montmorillonite. *Applied Clay Sci.* 10, 351-368.
- Yao, Y. D., Chen, Y. Y., Lee, S. F., Chang, W. C. and Hu, H. L. (2002) Magnetic and thermal studies of nano-size Co and Fe particles. *J. Magn. Magn. Mater.* 239, 249-251.