

# 기능화된 Zerovalent Iron에 의한 유기인계 살충제 Chlorpyrifos의 분해 특성

김대현 · 최충렬 · 김태화 · 박 만 · 김장억\*

경북대학교 응용생물화학부

## Degradation Patterns of Orgaonophosphorus Insecticide, Chlorpyrifos by Functionalized Zerovalent Iron

Dai Hyeon Kim, Choong-Lyeal Choi, Tae-Hwa Kim, Man Park and Jang-Eok Kim\*

Division of Applied Biology and Chemistry, Kyungpook National University,  
1370 Sankyuk-dong, Buk-gu, Daegu 702-701, Korea

Received November 13, 2007; Accepted December 14, 2007

An organophosphorus insecticide, chlorpyrifos, has been of a great concern due to persistence, toxicity and accumulation in soils and groundwaters. This study deals with degradation efficiency and dechlorination kinetics of chlorpyrifos by various types of zerovalent irons (ZVIs) for effective remediation of the soils contaminated with chlorinated pesticides. Chlorpyrifos degradation rate was increased with increasing ZVI treatment amount and reaction time. The degradation rate and dechlorination kinetics of chlorpyrifos increased in the order of mZVI > nZVI > cZVI in solutions and soils. Dechlorination number value of chlorpyrifos by cZVI, nZVI and mZVI treatment exhibited 1.08, 3.09 and 3.18, respectively. In soils, degradation efficiency and kinetics of chlorpyrifos significantly were affected by moisture content because of the limited contact between ZVIs and chlorpyrifos. These results suggest that nanosized and functionalized mZVI could be effectively applied to degradation of chlorinated pesticides in the soil and aqueous environments.

**Key words:** Zerovalent iron, Chlorpyrifos, Degradation, Dechlorination

### 서 론

Chlorpyrifos는 농업 및 가정에서 광범위하게 사용되는 유기인계 살충제로서 물에 대한 용해도가 낮고 토양흡착계수가 높은 농약으로 알려져 있다.<sup>1,2)</sup> Chlorpyrifos는 분자구조 내에 3개의 염소원자를 가지고 있기 때문에 생물학적 분해가 어렵고 토양입자에 강하게 흡착하여 60~120일간 잔류하는 어독성 1급 농약으로서 토양, 하천 및 지하수 등의 오염문제를 야기하고 있다.<sup>3,4)</sup> 이러한 특성 때문에 다른 유기인계 살충제들과는 달리 분해반감기가 길어서 환경중이나 농산물에서 검출되는 경우가 많기 때문에 chlorpyrifos의 효과적인 분해 및 제거에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다.<sup>5,7)</sup> 현재, chlorpyrifos는 미국에서 농산물 중에 2번째로 많이 검출되는 농약으로 보고되어 그 판매량을 제한하고 있고 우리나라에서도 농산물품질관리원의 발표에 의하면 농산물에서 잔류허용량 이상의 검출빈도가 높은 것으로 보고되어 있다.

유기인계 농약으로 오염된 수질 및 토양을 복원하는 방법으로는 미생물을 이용하는 생물학적 분해법,<sup>8,9)</sup> 식물체에 의한 phytoremediation,<sup>10)</sup> TiO<sub>2</sub>를 이용한 광산화법<sup>11)</sup> 및 Fenton reagent oxidation<sup>12)</sup> 등의 다양한 기법들이 보고되어 있다. 특히 chlorpyrifos와 같은 유기염소계 화합물들은 전이금속(Fe, Mn 및 Zn)에 의한 환원반응으로 쉽게 탈염소화가 일어남으로써 잔류독성이 크게 감소하는 것으로 알려져 있다.<sup>13)</sup> 최근에는 zerovalent iron(ZVI)가 난분해성 chlorinated 및 nitroaromatic compounds의 효율적 분해제로서 이용되면서 오염된 환경의 복원이란 측면에서 다양한 연구들이 진행되고 있다.<sup>14-19)</sup>

일반적으로 ZVI의 탈염소화 반응메커니즘은 먼저 금속표면의 Fe<sup>0</sup>가 Fe<sup>2+</sup>로 산화되면서 생성된 2개의 전자 및 Fe<sup>2+</sup>가 Fe<sup>3+</sup>로 산화되면서 생성된 1개의 전자에 의해 유기염소계 화합물로부터 Cl<sup>-</sup>가 방출되어 탈염소화반응이 일어나는 것으로 알려져 있다.<sup>20,21)</sup> 최근의 연구들은 ZVI의 반응효율을 더욱 높이기 위하여 분해촉진 첨가물질의 개발,<sup>21,22)</sup> 표면적 극대화를 위한 미세 ZVI 입자의 합성<sup>23-25)</sup> 및 ZVI 효과의 지속성에 관한 기법 등이 개발되고 있다.<sup>26,27)</sup> 합성 ZVI는 상업용 ZVI에 비해 입자 크기가 nanosize로 매우 작고, 표면적이 넓어 철 산화가 활발할

\*Corresponding author  
Phone: +82-53-950-5720; Fax: +82-53-953-7233  
E-mail: jekim@knu.ac.kr

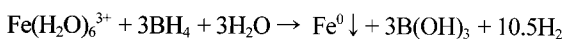
뿐만 아니라 화학물질과의 접촉빈도가 상대적으로 높기 때문에 chlorinated compounds의 탈염소화를 더욱 높이는 것으로 알려져 있다.<sup>28,29)</sup> 그러나 합성 ZVI는 제조 후 바로 사용하지 않고 장시간 보관하게 되면 공기에 의해 철이 쉽게 산화되기 때문에 환원력이 떨어지는 문제점이 있다.<sup>26,28)</sup> 이와 같은 문제점들을 개선하기 위하여 nanosize ZVI에 montmorillonite를 첨가하여 'house of card' 구조를 갖는 montmorillonite-ZVI complex (mZVI)를 형성함으로써 유효 표면적의 증대와 ZVI의 급속한 산화 제어를 통하여 난분해성 오염물질의 분해효율을 증가할 수 있는 기법이 개발되었다.<sup>27)</sup>

본 연구에서는 수용액 및 토양에서 상업용 ZVI, nanosize ZVI 및 montmorillonite-ZVI complex에 의한 유기인계 살충제인 chlorpyrifos의 분해특성을 규명함으로써 ZVI의 실질적인 활용성을 극대화하고자 하였다.

## 재료 및 방법

**재료.** Chlorpyrifos의 표준품은 Wako Chemical Co.(Japan)에서 구입하였으며, methanol에 용해하여 1.0 mM의 stock solution을 제조한 후 필요농도로 희석하여 사용하였다. 상업용 ZVI(cZVI)는 Fisher Scientific Co.(USA)에서 95% 순도의 제품을 구입하여 150  $\mu\text{m}$  sieve를 통과한 입자만 사용하였다. Iron Chloride( $\text{FeCl}_3$ )는 Shinyo Pure Chemical Co.(Japan),  $\text{NaBH}_4$ 는 Junsei Chemical Co.(Japan), montmorillonite는 Dong Sin Co.(Korea)에서 각각 구입하여 사용하였다. 또한 토양은 경북대학교 농업생명과학대학 부속실습장(대구광역시 북구 산격동 소재)에서 채취하여 풍건한 다음 2 mm 체를 통과시켜 실험재료로 사용하였으며, 이화학적 성질은 Table 1과 같았다.

**nZVI 및 mZVI 합성.** Nanoscale ZVI(nZVI)는 Zhang 등<sup>24)</sup>의 방법에 따라  $\text{FeCl}_3$ 와  $\text{NaBH}_4$ 의 공침반응에 의해 합성하였으며, 그 화학반응식은 아래와 같다.



즉, 0.16 N- $\text{NaBH}_4$  350 ml에 0.1 N- $\text{FeCl}_3$  350 ml를 천천히 점적하여 30분 동안 격렬히 교반하였다. 반응 후 생성물을 진공여과장치를 이용하여 ethanol로 충분히 세척한 다음 상온에서 농축건조한 후 밀폐용기에 보관하면서 사용하였다. Montmorillonite-ZVI 복합체(mZVI)는 최 등<sup>27)</sup>의 방법에 의하여, 0.16 N- $\text{NaBH}_4$  250 ml에 0.1 N- $\text{FeCl}_3$  200 ml를 천천히 점적하여 15분 동안 격렬하게 반응시킨 다음 montmorillonite를  $\text{FeCl}_3$ 와 1:1의 비율로 첨가하여 30분 동안 더 반응하여 생성된 고상을 ethanol로 충분히 세척하고, 질소가스( $\text{N}_2$ ) 하에서 건조하여 조제하였다. cZVI, nZVI 및 mZVI를 x-선 회절분석 및 전자현미경으로 관찰한 광물학적 특성은 최 등<sup>27)</sup> 및 신<sup>18)</sup>의 결과와 매우 유사하였으며, ZVI의 입자크기는 cZVI 50~150  $\mu\text{m}$ , nZVI 및

mZVI 20~150 nm 범위로 나타났다.

**수용액에서 chlorpyrifos의 분해.** 수용액상에서 ZVI 종류 및 처리량에 따른 chlorpyrifos의 분해양상을 조사하기 위하여 4  $\mu\text{M}$  chlorpyrifos 용액(pH 6.5) 10 ml를 24 ml vial에 넣고 cZVI, nZVI 및 mZVI를 각각 0.01, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 1.0%(w/v) 되도록 처리하여 상온에서 rotary shaker(140 rpm)로 5시간 반응시킨 후 *n*-hexane으로 chlorpyrifos를 추출하여 GC-ECD(Varian, 3400 CX, USA)로 분석하였다. 또한 ZVI 종류 및 반응시간에 따른 chlorpyrifos의 분해양상을 조사하기 위하여 4  $\mu\text{M}$  chlorpyrifos 용액(pH 6.5) 10 ml를 24 ml vial에 넣고 cZVI, nZVI 및 mZVI를 0.5%(w/v) 되도록 처리하여 0.5~5 시간 반응시킨 후 위와 동일한 방법으로 분석하였다. 그리고 ZVIs 처리에 의한 chlorpyrifos의 탈염소화 정도를 조사하기 위해 30  $\mu\text{M}$  chlorpyrifos 용액 10 ml에 cZVI, nZVI 및 mZVI를 각각 1.0% 되도록 처리하여 상온에서 rotary shaker(140 rpm)로 0, 0.5, 1, 2, 3, 5 시간 반응시킨 후 원심분리하여 상정액을 분취하여 ion chromatography(Sykam, S-135, 000)로  $\text{Cl}^-$  이온을 정량하였다.

**토양에서 chlorpyrifos의 분해.** 토양 5 g을 25°C, 일정한 포화 수분조건에서 7일간 배양한 다음 chlorpyrifos의 농도가 풍건세 토 기준으로 10 mg/kg이 되도록 처리하여 24시간 aging 하였다. cZVI, nZVI 및 mZVI를 0.1, 0.5, 1.0, 2.0%(w/w)로 각각 처리한 후 24시간 동안 상온에서 rotary shaker(140 rpm)로 진탕한 후 acetone 20 ml를 첨가하여 다시 1시간 동안 진탕 추출하고 감압여과하였다. 그 여액을 분액여두에서 dichloromethane 30 ml로 2회 추출하여 농축한 후 5 ml acetonitrile로 재용해한 다음 HPLC(LC-10AD, Shimadzu, Japan)를 이용하여 chlorpyrifos를 정량하였다.

토양에서 ZVI 종류 및 반응시간에 따른 chlorpyrifos의 분해양상을 조사하기 위하여 포장용수량의 60%(증류수 0.29 ml/g 건조토양)가 되도록 수분을 처리한 토양과 습윤 토양(증류수 2.0 ml/g 건조토양)으로 나누어 실험하였다. 위의 실험과 같이 chlorpyrifos 10 mg/kg 되도록 처리하여 24시간 aging한 후 토양수분을 포장용수량의 60% 및 deionized water 10 ml를 첨가하여 습윤 상태로 수분함량을 각각 조절하였다. 수분이 조절된 토양에 cZVI, nZVI 및 mZVI를 각각 1.0%(w/w) 처리하여 0, 1, 3, 5, 7, 15일 간격으로 시료를 채취하여 위와 동일한 과정으로 chlorpyrifos를 정량하였다.

## 결과 및 고찰

**수용액에서 chlorpyrifos의 분해.** 수용액상에서 cZVI, nZVI 및 mZVI 처리량에 따른 chlorpyrifos의 분해효율을 조사한 결과는 Fig. 1과 같았다. ZVI의 종류 및 형태에 관계없이 처리량이 증가할수록 chlorpyrifos 분해율이 증가하였다. cZVI 처리량

Table 1. Physico-chemical properties of soil

pH (1:5)	O.M. (%)	EC (dS/m)	C.E.C. (cmol/kg)	Particle size (%)			Texture
				Clay	Silt	Sand	
6.3	1.63	0.8	14.2	33.8	41.9	24.3	Sandy loam

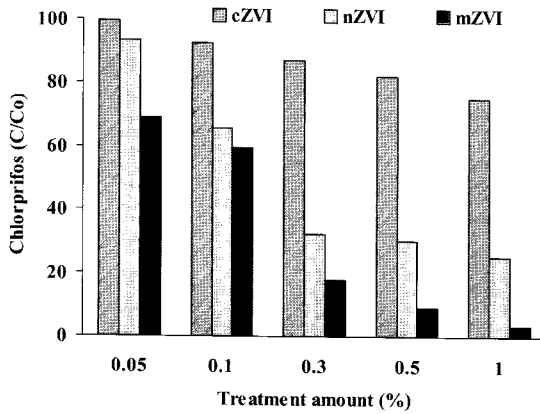


Fig. 1. Effect of ZVI types and treatment amount on chlorpyrifos degeneration in aqueous solution.  $C_0$ : 4.0  $\mu$ M, volume: 10 ml, initial soln. pH: 6.5, reaction time: 5 hrs.

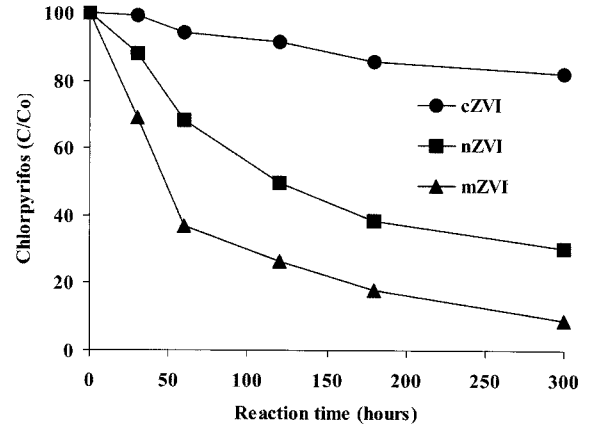


Fig. 2. The degeneration kinetics of chlorpyrifos with ZVI types in aqueous solution.  $C_0$ : 4.0  $\mu$ M, volume: 10 ml, initial soln. pH: 6.5, ZVI treatment amount: 0.5%

이 증가할수록 chlorpyrifos의 분해율이 점진적으로 증가하여 1.0% 처리시 20% 정도 분해되었다. 한편, nZVI와 mZVI를 0.1% 처리시에는 chlorpyrifos의 분해율이 40% 이하 였으나 0.3% 처리시에는 70~80%로 급격히 증가하였다. ZVI 처리량이 0.5%인 경우 chlorpyrifos의 분해율은 cZVI 18%, nZVI 70% 및 mZVI 91% 순으로 증가하였으며, 분해율은 전처리구간에서 cZVI < nZVI < mZVI 순으로 나타났다. 일반적으로 ZVI에 의한 chlor-organic pollutants의 분해는 ZVI의 처리량이 많을수록 증가하는 것으로 알려져 있으며, ZVI의 입자가 작을수록 비표면적이 넓기 때문에 반응 부위와 접촉빈도가 증가하여 분해율이 증가한다.<sup>18,24)</sup> 따라서 본 연구에 사용된 cZVI의 입자크기가 50~150  $\mu$ m 범위로서 nZVI의 20~150 nm에 비해 상대적으로 매우 크기 때문에 chlorpyrifos의 분해율이 상대적으로 낮은 것으로 판단된다. mZVI는 montmorillonite 층에 의해 ZVI 입자가 분산되어 유효 표면적이 크고 montmorillonite의 양하전성과 확산이중층으로 인한 chlorpyrifos의 접촉 빈도 증가에 의하여 분해효율 및 분해속도가 nZVI에 비해 높아진 것으로 판단된다.<sup>15)</sup>

수용액상에서 cZVI, nZVI 및 mZVI에 의한 chlorpyrifos의 분해양상을 상호비교하기 위하여 반응시간에 따른 chlorpyrifos의 분해율을 조사한 결과는 Fig. 2와 같다. cZVI에 의한 chlorpyrifos 분해는 서서히 진행되어 반응 5시간 후에는 17.9%로 나타났으나, nZVI 및 mZVI에 의한 분해는 상대적으로 빠르게 진행되어 반응 1시간 후 각각 31.6 및 63.0%, 반응 5시간 후에는 각각 69 및 91% 분해율을 나타내었다. 이와 같은

결과는 nZVI와 mZVI는 cZVI보다 입자크기가 상대적으로 매우 작고, 표면적이 넓기 때문인 것으로 판단된다. mZVI는 'house-of-card 구조'를 갖고 있기 때문에 ZVI 입자의 높은 분산 및 표면의 급속한 산화지연으로 인하여 nZVI에 비해 chlorpyrifos의 분해율이 높은 것으로 판단된다.

ZVI 종류 및 처리량에 대한 chlorpyrifos의 degradation kinetics를 first-order rate constant( $k_1$ )로 나타내고, 반감기( $t_{1/2}$ )를 계산한 결과는 Table 2와 같았다.

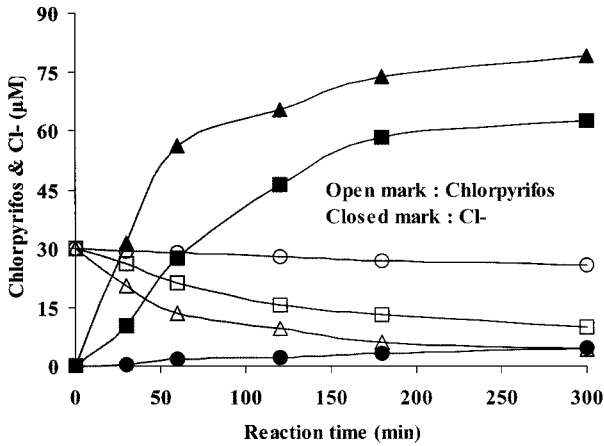
cZVI, nZVI 및 mZVI 처리량에 비례하여 반응속도상수( $k_1$ )는 증가하였으며, chlorpyrifos의 분해반감기는 짧아지는 경향을 나타내었다. cZVI를 0.05% 이하로 처리한 경우에는  $k_1$  값이 매우 낮았으며, 실질적으로 chlorpyrifos의 분해가 거의 일어나지 않는 것으로 나타났다. nZVI는 처리량이 0.05%에서 0.1% 범위에서  $k_1$  값이 급격히 높아졌으며, chlorpyrifos 분해반감기는 56.6 시간에서 8.5시간으로 감소하였다. 또한 mZVI는 0.01% 처리에서도 다른 cZVI와 nZVI에 비해  $k_1$  값이 0.107로서 높게 나타났으며, 처리량이 증가할수록 점진적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 그러므로 반응속도상수와 분해반감기를 고려해 볼 때, 수용액에서 nZVI 및 mZVI의 경우 0.3% 이상 처리하는 것이 chlorpyrifos 분해효율을 최대화할 수 있는 것으로 판단된다.

ZVI에 의한 chlorinate compounds의 분해는 1차적으로 탈염소화 반응에 의한 C-Cl 결합에서 Cl가 유리되기 때문에, 수용액에서 chlorpyrifos의 분해와 Cl<sup>-</sup> 이온의 유출은 매우 밀접한 상관관계를 나타낸다. Fig. 3은 수용액상에서 cZVI, nZVI 및

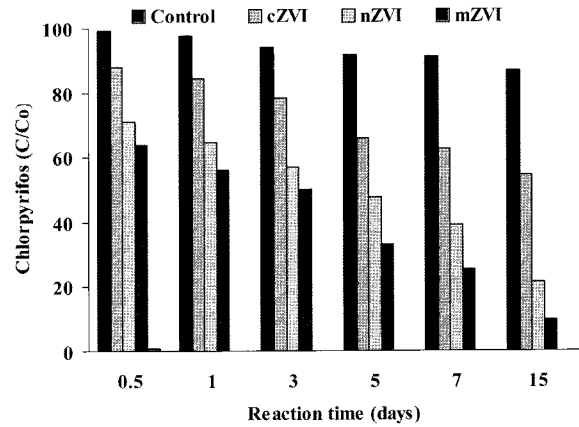
Table 2. First-order rate constant  $k_1$  and half-lives for the degeneration of chlorpyrifos by treatment amount and ZVI types

Treatment (%)	ZVI		nZVI		mZVI	
	$k_1$ value	half life (h*)	$k_1$ value	half life (h)	$k_1$ value	half life (h)
0.01	1.7E-05	6664.9	0.022	51.9	0.079	14.6
0.05	1.6E-05	6463.7	0.020	56.6	0.129	8.9
0.1	0.025	45.3	0.135	8.5	0.124	9.3
0.3	0.043	26.7	0.328	3.5	0.459	2.5
0.5	0.057	20.3	0.337	3.4	0.636	1.8
1.0	0.078	14.8	0.371	3.1	0.901	1.2

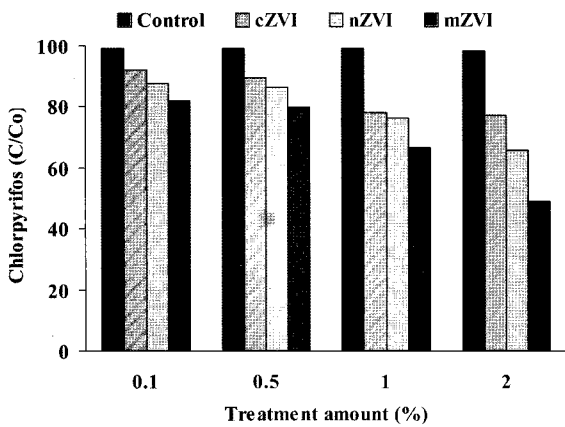
\*h = Reaction time (hour)



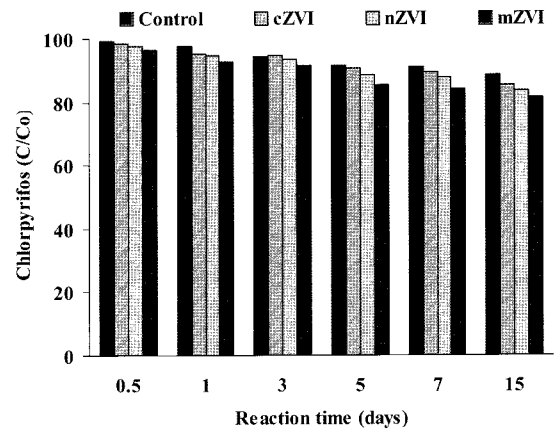
**Fig. 3.** Effect of ZVI types and reaction time on chlorpyrifos dechlorination and chloride ion effluence in aqueous solution. ○: cZVI, □: nZVI, △: mZVI, C<sub>0</sub>: 30.0 μM, volume: 10 ml, initial soln. pH: 6.5, ZVI treatment amount: 1.0%



**Fig. 5.** The degeneration kinetics of chlorpyrifos with ZVI types in slurry soil. C<sub>0</sub>: 10.0 mg/kg, soil weight: 5.0 g, ZVI treatment amount: 1.0%



**Fig. 4.** Effect of ZVI types and treatment amount on chlorpyrifos degeneration in slurry soil. C<sub>0</sub>: 10.0 mg/kg, soil weight: 5.0 g, incubation time: 24 hrs.



**Fig. 6.** The degeneration kinetics of chlorpyrifos with ZVI types in 60% field moisture capacity soil. C<sub>0</sub>: 10.0 mg/kg, soil weight: 5.0 g, ZVI treatment amount: 1.0%

mZVI에 의한 chlorpyrifos의 분해와 탈염소화 반응에 의해 생성되는 Cl<sup>-</sup> 이온의 농도변화를 조사한 결과이다. ZVI의 형태와 관계없이 반응시간이 증가할수록 수용액의 chlorpyrifos 함량은 감소하였으며, Cl<sup>-</sup> 이온의 농도는 증가하는 경향을 나타내었다. cZVI 처리시 chlorpyrifos는 점진적으로 분해되어 반응 5시간 후에는 25.6 μM로서 약 4.4 μM이 분해되었으며, Cl<sup>-</sup> 이온 농도는 점진적으로 증가하여 반응 5시간 후에는 4.5 μM이 생성되었다. 반면에 nZVI 및 mZVI 처리시 chlorpyrifos의 농도가 급격히 감소되어 반응 5시간 후에는 각각 9.9 및 4.3 μM로서 각각 20.1 및 25.7 μM이 분해되었다. Cl<sup>-</sup> 이온 농도는 nZVI 및 mZVI 처리에 의해 급격히 증가되어 반응 5시간 후에는 각각 62.6 및 79.0 μM이 생성되었다. 위 결과를 바탕으로 각각의 시간대별로 분석된 Cl<sup>-</sup> 이온 농도를 분해(탈염소화)된 chlorpyrifos 농도로 나누어 한 분자의 chlorpyrifos가 분해될 때 생성되는 Cl<sup>-</sup> 이온의 비율을 나타낸 D/N(dechlorination number)의 평균값은 cZVI 1.08, nZVI 3.09 및 mZVI 3.15로 나타났다. 이러한 결과로 볼 때, cZVI는 chlorpyrifos에 결합된 3개의 염소원자 중에서 1개, nZVI와 mZVI는 의해 3개의 염소원자를 이탈시키

는 것으로 추정된다.

Fig. 4는 습윤 토양에서 ZVI 종류와 처리량을 달리하여 24시간 반응시킨 후의 chlorpyrifos 분해양상을 조사한 결과이다. ZVI의 형태에 관계없이 처리량이 증가할수록 chlorpyrifos의 분해율은 점진적으로 증가하였으며, 전처리구간에서 수용액과 같이 cZVI < nZVI < mZVI 순으로 chlorpyrifos의 분해율이 증가되었다. cZVI, nZVI 및 mZVI를 2.0%(w/w) 처리한 토양에서 chlorpyrifos 분해율은 각각 22, 35 및 52% 분해되었으며, 수용액 상태에 비해 분해율이 낮은 경향을 나타내었다. 일반적으로 chlorpyrifos는 토양흡착력이 상당히 높아 유기인계 살충제 중에서도 토양중 반감기가 긴 것으로 알려져 있다.<sup>3,4)</sup> 즉, chlorpyrifos는 토양입자에 상당히 강하게 흡착되어 있으므로 ZVI 등과 같은 화학적 처리제에 대한 반응성이 낮고, ZVI의 반응 site와 chlorpyrifos와의 접촉빈도가 토양에서 제한되기 때문에 분해율이 낮은 것으로 판단된다.

Fig. 5 및 Fig. 6은 수분함량이 상이한 토양에 다양한 ZVI를 2.0%(w/w) 처리하여 반응시간에 따른 chlorpyrifos의 분해양상을 비교하여 조사한 결과이다. 습윤 토양에서 chlorpyrifos는 다양한 요인에 의해 자연적으로도 소량 분해되어 15일 후에는

11.5% 분해되었다. cZVI, nZVI 및 mZVI를 처리한 습윤 토양에서 반응기간에 따라 chlorpyrifos의 분해율이 증가하였으며, 15일 후에는 각각 46, 79 및 91% 분해되었다. 그러나 Fig 6에서와 같이 포장용수량의 60%가 되도록 수분을 조절한 토양에서의 cZVI 처리에 의한 chlorpyrifos의 분해효율은 습윤 토양에 비해 매우 낮은 것으로 나타났다. 무처리구에서 15일 후의 chlorpyrifos 분해율은 11.5%이었으며, cZVI, nZVI 및 mZVI를 처리한 chlorpyrifos의 분해율은 각각 14.9, 16.5 및 18.6%로서 낮게 나타났다. 이와 같은 결과로 볼 때, ZVI가 산화되어 chlorpyrifos에 전자를 제공하여 환원하기 위해서는 두 물질을 상호 접촉 또는 이동시킬 수 있는 매질이 필요하며, 토양에서 수분이 주로 매질로 작용하는 것으로 판단된다. 따라서 토양의 수분함량이 ZVI의 환원에 의한 chlorinate compounds의 분해 또는 탈염소화 반응에 매우 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다.

**초 록**

상업용 ZVI, nanosize ZVI 및 montmorillonite-ZVI complex 등에 의한 유기인계 살충제 chlorpyrifos의 수질 및 토양에서의 분해 특성을 조사하였다. 수용액내에서 ZVIs의 처리량이 증가할수록 chlorpyrifos의 분해율 및 반응속도상수( $k_1$ )는 증가되었고 cZVI < nZVI < mZVI 순으로 나타났다. cZVI에 의해 chlorpyrifos는 점진적으로 적은 양이 분해되었으나, nZVI 및 mZVI에 의해 chlorpyrifos는 반응 1시간 이내에 급격히 분해되었다. D/N의 평균값은 ZVI 1.08, nZVI 3.09 및 mZVI 3.15이었으며, chlorpyrifos에 결합된 3개의 염소원자 중에서 cZVI에 의해 1개가 이탈되고 nZVI와 mZVI에 의해 3개의 염소원자가 이탈되는 것으로 나타났다. 토양에서 ZVIs에 의한 chlorpyrifos의 분해율은 수용액에 비해 낮았으며, 분해속도도 매우 느리게 나타났다. 습윤 토양에서 chlorpyrifos의 분해율은 수용액에서와 같이 cZVI < nZVI < mZVI 순으로 증가하였다. 습윤 토양에 비해 포장용수량의 60%로 수분을 조절한 토양에서의 chlorpyrifos 분해율은 매우 낮았으며, ZVI와 chlorpyrifos의 이동매질로 작용하는 수분에 매우 큰 영향을 받았다. 그러므로 기존의 ZVI를 활용하기 보다는 ZVI를 montmorillonite로 나노-기능화하여 활용하는 것이 chlorinated 농약의 분해를 촉진할 수 있는 것으로 나타났다.

**Key words:** Zerovalent iron, Chlorpyrifos, Degradation, Dechlorination

**참고문헌**

1. Kale, S. P., Carvalho, F. P., Raghun, K., Sherkhane, P. D., Pandit, G. G. and Rao, A. M. (1999) Studies on degradation of <sup>14</sup>C-chlorpyrifos in the marine environment. *Chemosphere*. **39**, 969-976.
2. Mohan, S. V., Sirisha, K., Rao, N. C., Sarma, P. N. and Reddy, S. J. (2004) Degradation of chlorpyrifos contaminated soil by bioslurry reactor operated in sequencing batch mode: bioprocess monitoring. *J. Hazard. Mater. B*. **116**, 39-48.

3. Hernandez, J., Robledo, N. R., Velasco, L., Quintero, R., Pickard, M. A. and Duhalt, R. V. (1998) Chloroperoxidase-mediated oxidation of organophosphorus pesticides. *Pesticide biochemistry and physiology*. **61**, 87-94.
4. Manclus J. J. and Montoya, A. (1995) Development of immunoassays for the analysis of chlorpyrifos and its major metabolite 3,5,6-trichloro-2-pyridinol in the aquatic environment. *Analytica Chemical Acta*. **311**, 341-348.
5. Francis, F. L., Vidal, M. L. and Budzinski, H. (1998) Modelling biological efficacy decrease and rate of degradation of chlorpyrifos-methyl on wheat stored under controlled conditions. *J. Stored Products Research*. **34**, 341-354
6. Robertson, L. N., Chandler, K. J., Stickley, B. D. A., Cocco, R. F. and Ahmetagic, M. (1998) Enhanced microbial degradation implicated in rapid loss of chlorpyrifos from the controlled-release formulation suSCCom Blue in soil. *Crop Protection*. **17**, 29-33.
7. White, N. D. G., Jayas, D. S. and Demianyk, C. J. (1997) Degradation and biological impact of chlorpyrifos-methyl on stored wheat and pirimiphos-methyl on stored maize in western Canada. *J. Stored Products Research*. **33**, 125-135.
8. Newcomb, R. D., Campbell, P. M., Russell, R. J. and Oakeshott, J. G. (1997) cDNA cloning, baculovirus-expression and kinetic properties of the esterase, E3, involved in organophosphorus resistance in *Lucilia cuprina*. *Insect Biochem. Molec. Biol.* **27**, 15-25.
9. Bending, G. D., Friloux, M. and Walker, A. (2002) Degradation of contrasting pesticides by white rot fungi and its relationship with ligninolytic potential. *Microbiology letters*. **212**, 59-63.
10. Heng, J. and Webster, G. R. (1997) Persistence, penetration, and surface availability of chlorpyrifos, its oxon, and 3,5,6-trichloro-2-pyridinol in Elm bark. *J. Agric. Food Chem.* **45**, 4871-4876.
11. Li, Q. W., Guo, Y. H. and Hu, G. W. (2005) Nanosize and bimodal porous polyoxotungstate-anatase TiO<sub>2</sub> composites: Preparation and photocatalytic degradation of organophosphorus pesticide using visible-light excitation. *Microporous and Mesoporous Materials*. **87**, 1-9.
12. Yu, J. J. (2002) Removal of organophosphate pesticides from wastewater by supercritical carbon dioxide extraction. *Water Research*. **36**, 1095-1101.
13. Liu, B., McConnell, L. L. and Torrents, A. (2001) Hydrolysis of chlorpyrifos in natural waters of the Chesapeake Bay. *Chemosphere*. **44**, 1315-1323.
14. Matheson, L. J. and Tratnyek, P. G. (1994) Reductive dehalogenation of chlorinated Methanes by iron metal. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 2045-2053.
15. Keum, Y. S. and Qing, X. Li. (2004) Reduction of nitroaromatic pesticides with zerovalent iron. *Chemosphere*. **54**, 255-263.
16. Singh, J., Comfort, S. D. and Shea, P. J. (1998) Remediating RDX-contaminated water and soil using zerovalent iron. *Environ. Qual.* **27**, 1240-1245.
17. Scherer M. M., Richter, S., Valentine, R. L. and Alvare, P. J. (2000) Chemistry and microbiology of reactive barriers for in situ ground-electride. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 363-411.
18. Shin, H. S. (2002) Dechlorination of organochlorine insecticide endosulfan by zerovalent iron. M. S. Thesis, Kyungpook

- National University.
19. Bayer, P. and Finkel, M. (2005) Modelling of sequential groundwater treatment with zero valent iron and granular activated carbon, *J. Contaminant Hydrology*, **78**, 129-146.
  20. Agrawal, A. and Reatnyek, P. G. (1996) Reduction of nitro aromatic compounds by zerovalent iron metal. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 153-160.
  21. Liao, C. H., Kang, S. F. and Hsu, Y. W. (2003) Zero-valent iron reduction of nitrate in the presence of ultraviolet light, organic matter and hydrogen peroxide. *Water Research*. **37**, 4109-4118.
  22. Shea, P. J., Machacek, T. A. and Comfort S. D. (2004) Accelerated remediation of pesticide-contaminated soil with zerovalent iron. *Environmental Pollution*. **132**, 183-188.
  23. Liao, C. J., Chung, T. L., Chen, W. L. and Kuo, S. L. (2007) Treatment of pentachlorophenol-contaminated soil using nano-scale zero-valent iron with hydrogen peroxide. *J. Molecular Catalysis A: Chemical*. **265**, 189-194.
  24. Zhang, W. X. (2003) Nano scale iron particles for environmental remediation: an overview. *J. Nanopart. Res.* **5**, 323-332.
  25. Glavee, G. N., Klabunde, K. J., Sorensen, C. M. and Hadlipanayis, G. C. (1995) Chemistry of borohydride reduction of iron (II) and iron (III) ions in aqueous and nonaqueous mediaformation of nanoscale Fe<sub>0</sub>, FeB, and Fe<sub>2</sub>B powders. *Inorg. Chem.* **34**, 28-35.
  26. Han, L. B., Choi, N. and Tanaka, M. (1997) The first example of facile oxidative addition of carbon-tellurium bonds to zero-valent Pt, Pd, and Ni complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 1795-1796.
  27. Choi, C. L., Park, M., Lee, D. H., Rhee I. K., Song, K. S., Kang, S. J. and Kim, J. E. (2006) Degradation of chlorothalonil by zerovalent iron-montmorillonite complex. *Kor. J. Environ. Agri.* **25**, 257-261.
  28. Gordon C. C. Y. and Lee, H. L. (2005) Chemical reduction of nitrate by nanosized iron: kinetics and pathways. *Water Research*. **39**, 884-894.
  29. 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. Technol.*, **39**, 1263-1268.