

## 태양광 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 이용한 Parathion의 분해와 독성저감에 관한 연구

김탁수 · 김정곤 · 최경호 · 조경덕<sup>†</sup>

서울대학교 보건환경연구소

(2005년 6월 24일 접수, 2005년 8월 8일 채택)

### A Study on the Degradation of Parathion and Reduction of Acute Toxicity in Solar TiO<sub>2</sub> Photocatalysis

Tak-Soo Kim · Jung-Kon Kim · Kyung-Ho Choi · Kyung-Duk Zoh<sup>†</sup>

Institute of Environmental Health, School of Public Health, Seoul National University

**ABSTRACT :** The photocatalytic degradation of methyl parathion was carried out using a circulating TiO<sub>2</sub>/solar system. Under the photocatalytic condition, parathion was more effectively degraded than by the photolysis or TiO<sub>2</sub> only condition. The parathion degradation followed pseudo first-order kinetics. With photocatalysis, 10 mg/L parathion was completely degraded within 90 min with a TOC decrease exceeding 63% after 150 min. The nitrogen from parathion was recovered mainly as NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 80% of sulfur as SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, and less than 5% of phosphorus as PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> during photocatalysis. The organic intermediates 4-nitrophenol and paraoxon were also identified, and these were further degraded. Two different bioassays using *V. fischeri* and *D. magna* were employed to measure the toxicity reduction in the solutions treated by both photocatalysis and photolysis. Relative toxicity was reduced almost completely after 150 min in both organisms under the photocatalysis, whereas in photolysis, 76 and 57% reduction was achieved for *V. fischeri* and *D. magna*, respectively. The acute toxicity reduction pattern corresponded with the decrease in parathion and TOC concentrations.

**Key Words :** Methyl Parathion, Photocatalysis, Photolysis, Acute Toxicity, *V. fischeri*, *D. magna*

**요약 :** 본 연구에서는 대표적인 유기인계 농약인 parathion을 대상으로 태양광의 조사 하에 TiO<sub>2</sub> 광촉매반응과 광반응에 의한 처리를 수행하였다. 실험의 결과 TiO<sub>2</sub> 광촉매반응이 광반응과 TiO<sub>2</sub> 흡착 조건에 비하여 효과적으로 parathion을 제거시켰다. 10 mg/L의 parathion은 90분 이내에 광촉매 반응으로 완전히 제거되었으며 반응시간 150분 후에 TOC는 약 63% 정도 감소되었다. 광촉매 반응에 의한 parathion의 분해에 따라, 질소 형태의 이온 부산물은 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 그리고 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>가 발견이 되었고, 황은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>로 약 80%, 그리고 인은 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>로 5% 이하로 회수되었다. 또한 parathion의 분해시 유기중간 생성물은 paraoxon과 4-nitrophenol 등이 측정되었으며, 이들 부산물들은 반응이 진행되어 가며 계속 분해됨을 보였다. 광촉매 반응과 광반응에 의하여 처리된 용액의 독성의 감소를 평가하기 위하여 두 가지 생물종인 *V. fischeri*와 *D. magna*를 이용하여 처리수의 급성 독성의 감소를 알아보았다. 두 가지 생물종 모두 광촉매반응 조건에서는 처리수의 상대독성이 초기에 비해 반응시간 150분 후에 거의 모두 감소되었고, 광반응 조건에서는 *V. fischeri*와 *D. magna* 각각에 대해서 76%와 57%의 상대독성 감소가 관찰되었다. Parathion과 TOC의 감소와 급성독성의 저감양상은 유사한 경향을 보였다.

**주제어 :** Methyl parathion, 광촉매반응, 광반응, 급성독성, *V. fischeri*, *D. magna*

## 1. 서 론

대표적인 유기인계 농약 (organophosphorus pesticides)인 methyl parathion (이하 parathion)은 농업과 산업 활동에서 널리 사용되고 있다. Parathion은 급성독성이 강한 농약 중의 하나로 미국 환경 보호청(US EPA)에 의하여 사용이 제한이 된 농약(Restricted Use Pesticide)으로 규정되고 있으며, 국내 먹는 물 수질기준에서도 엄격히 규제하고 있다.<sup>1,2)</sup> Parathion은 주로 피부접촉 등을 통해서 쉽게 흡수되므로 주로 농업활동이나 사고로 급성 중독을 일으킬 수 있다.<sup>3)</sup>

Parathion 등의 농약이나 살충제로 오염된 지하수나 토양의

처리를 위해서 사용되는 방법으로는 습지(wetlands)를 이용한 처리, 그리고 흡착 등과 같은 물리학적, 생물학적 처리 방법 등이 이용되고 있다.<sup>4,5)</sup> 이들 처리방법들은 처리시간, 에너지소비, 그리고 후처리(post-treatment)의 필요라는 측면에서 제한점을 가지고 있다. 따라서 최근에는 저비용, 에너지저감, 그리고 현장적용이 가능한 방법의 개발이 요구되고 있다. 이런 요구에 따른 대안으로 고급 산화공정(Advanced Oxidation Processes, 일명 AOPs)이 제안되고 있으며, 특히 광촉매로서 titanium oxide (일명 TiO<sub>2</sub>)의 사용과 더불어 태양광을 이용한 처리는 최근 관심이 집중되고 있다.<sup>6)</sup>

본 연구에서는 고급 산화공정인 인공 자외선 대신 태양광을 이용하여 TiO<sub>2</sub> 광촉매(photocatalysis)와 광반응(photolysis)에서 parathion 농약의 수중에서의 분해를 살펴보았다. 특히 parathion의 분해시 유기 중간 생성물, 이온 부산물, 그리고 무기화 정도를 조사하였고, 이를 통하여 광촉매 반응의

<sup>†</sup> Corresponding author  
E-mail: zohkd@snu.ac.kr  
Tel: 02-740-8891

Fax: 02-745-9104

분해 기작(mechanism)을 알아보았다. 또한 parathion의 분해 시 화학적 분석과 더불어 서로 다른 영양단계에 있는 생물 종인 *V. fischeri*와 *D. magna*를 이용하여 급성 독성실험을 통해서 처리수의 독성저감을 조사하고 TiO<sub>2</sub>와 태양광을 이용한 처리시스템의 효율을 평가하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 실험재료

실험에 사용한 methyl parathion (99.4%), methyl paraoxon (98.3%), 그리고 4-nitrophenol (99%)등의 표준시약은 미국 Chemservice사에서 구입하여 사용하였다. TiO<sub>2</sub>는 Degussa P-25 (Germany)를 구매하여 전처리 없이 사용하였으며, TiO<sub>2</sub>의 평균 입자크기는 30 nm이고 BET surface는 50 ± 15 m<sup>2</sup>/g 이었다. 다른 모든 시약은 analytical grade의 것을 구매하여 특별한 처리없이 사용하였다.

### 2.2. 실험장치

본 연구에서 사용한 태양광/TiO<sub>2</sub> 반응 실험장치는 Fig. 1에 나타내었다. 광반응 시스템은 저장조(reservoir)와 광반응기(photoreaction chamber) 그리고 정량 펌프(Cole-Parmer)로 구성하였으며, 각 연결 부분은 Teflon tube로 연결하였다. 저장조는 2 L 용량의 유리 재질을 이용하였고, 반응 용액은 유량 1 L/min으로 정량펌프에 의해 순환되도록 하였다. 광 반응기는 6개의 석영관(직경 10 mm, 길이 650 mm)으로 구성하였다. Fig. 1에 보는 바와 같이 광반응 시스템은 위도 38°에 직각이 되도록 하여 태양광의 빛을 최대한으로 흡수하게 하였다.

광의 세기는 VLX-3W radiometer (Cole Parmer)로 365 nm 파장에서 측정하였으며 반응기 내부의 석영관 주위는 알루미늄 foil로 씌워서 빛의 집중을 유도하였다. 이렇게 구성된 태양광 반응 시스템을 이용하여 위도 38°인 2층 건물의 옥상에서 가을철인 9월과 11월 사이의 낮 12시부터 오후 4시 사이에 실험을 수행하였다.

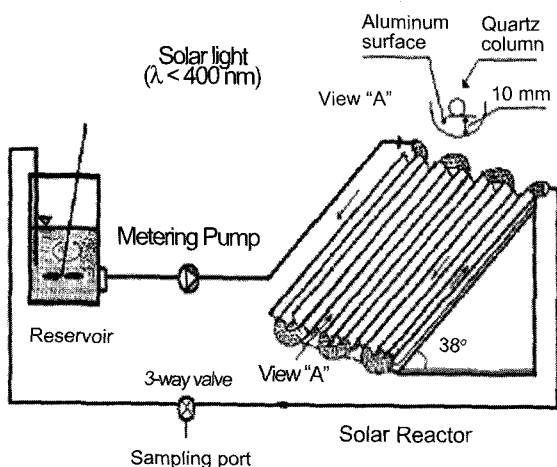


Fig. 1. Schematic diagram of photocatalytic reactor.

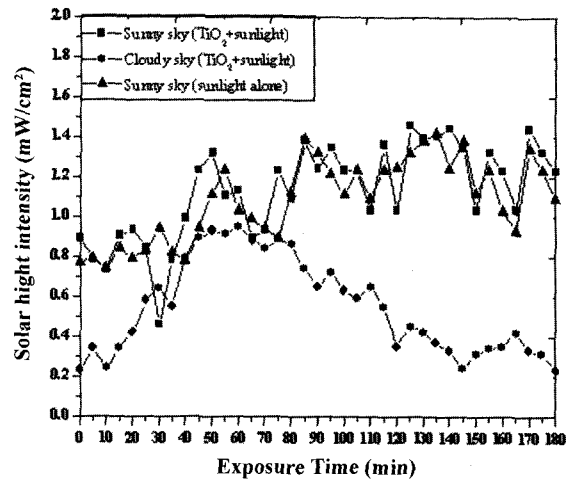


Fig. 2. Typical solar light intensities at 365 nm during the experiments.

Fig. 2는 실험 기간 동안의 기상 조건에 따른 측정된 평균 태양광의 세기를 나타낸 그림이다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 맑은 날의 태양광의 세기는 1.93에서 0.64 mW/cm<sup>2</sup>이었다. 본 연구에서의 실험은 모두 맑은 날에 수행되었다.

### 2.3. 분석

모든 액체상의 샘플은 0.2 μm MCE membrane filter (Advantec MFS Inc.)를 이용하여 TiO<sub>2</sub> 등의 입자를 제거한 후, 화학적 분석과 급성독성 실험을 수행하였다. Parathion, paraoxon, 그리고 4-nitrophenol 등은 UVD 340S detector (Dionex)가 장착된 HPLC를 사용하여 분석하였다. HPLC 칼럼은 Reverse Phase C-18 silica column (25 cm × 4.6 mm i.d., 5 μm particles, Supelco Park)을 사용하였으며, detector의 파장은 parathion과 paraoxon은 270 nm에서 4-nitrophenol은 340 nm를 이용하였다. 유속은 1 mL/min을 유지하였으며, HPLC의 이동상(mobile phase)은 acetonitrile과 water를 혼합한 gradient mode를 사용하였다.

이온 부산물은 DX-120 이온 크로마토그래피(Dionex)를 이용하여 측정하였다. NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, 그리고 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 등의 음이온의 측정 시에는 Ionpac AS-14(4 × 25 mm, Dionex) 칼럼을 사용하였고, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 양이온의 측정에는 Ionpac CS-12A(4 × 25 mm, Dionex)를 사용하였다. Eluent는 양이온의 측정 시에는 20 mM의 methane sulfonic acid를 사용하였고, 음이온의 경우 3.5 mM의 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 1 mM의 NaHCO<sub>3</sub> 혼합 용액을 사용하였으며 유속은 1.0 mL/min으로 유지하였다. 무기화(mineralization)의 정도는 Shimadzu사의 TOC-5000A를 이용하여 TOC를 측정하였다.

### 2.4. 독성 분석

독성 분석에 사용된 *V. fischeri*는 SDI사 (Newark, USA)로부터 구입하여 제조용액으로 활성화 시켜 3시간 이내에 사용하였다. 실험방법은 Microtox modified 81.9% test를 이용하였으며 Microbics Corp. (1992)의 방법에 따라 수행되

었다.<sup>7)</sup> 재조합용액에 의해 활성화된 *V. fischeri*를 15°C에서 5분과 15분 동안 희석된 처리수에 노출시켰으며, Microtox Model 500 toxicity analyzer로 최종관찰점으로 발광량을 측정하였다. EC<sub>50</sub>(%) 값은 MicrotoxOmni software (Azur Corp., ver. 1.16)로 계산되었다.

*D. magna*를 이용한 48시간 급성 독성시험은 US EPA Guideline (2002)에 따라 실시하였다.<sup>8)</sup> 시험에 앞서 희석농도의 범위를 정하기 위해서 예비 실험을 실시하였으며, 합성 희석수를 이용해서 희석하였다. 본 실험에서는 농도별로 replicates 5개와 control 1개로 구성하여 실험하였다. 모든 실험 샘플은 DO, 온도, pH, 그리고 전기전도도 등을 측정하였다. 최종 관찰점은 운동성이 소실되는 immobilization point로 독성을 평가하였고, 각 독성실험마다 US EPA에서 제시한 대로 NaCl을 이용하여 standard reference toxicity test를 실시하여 물벼룩의 감수성을 측정하였다. 측정된 EC<sub>50</sub>(%) 값은 Toxstat program (West Inc., ver. 3.4)으로 계산되었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 태양광 광촉매 반응과 광반응에 의한 parathion과 TOC의 분해

먼저 광촉매반응에서 TiO<sub>2</sub>의 역할을 살펴보기 위하여 TiO<sub>2</sub>-only, 광반응, 광촉매반응 순으로 실험을 수행하여 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 먼저 TiO<sub>2</sub>-only 조건에서는 10% 이하의 parathion이 반응시간 30분 이내에 수중에서 제거되었다. 이는 제거된 parathion이 TiO<sub>2</sub>의 표면에 흡착이 되었다고 여겨진다. 다음으로 광촉매반응 조건(photocatalysis)에서는 반응시간 90분 이내에 parathion이 완전히 제거되었으나, 이에 비하여 광반응 조건(photolysis)에서는 150분 동안에 초기농도의 약 75%의 parathion 만이 제거되었다. TOC의 감소 역시, 광촉매 반응의 경우 반응시간 150분 동안에 약 63%가 제거되었다. 그러나 광반응에서는 같은 반응시간에 약 47% 정도만 감소되었다.

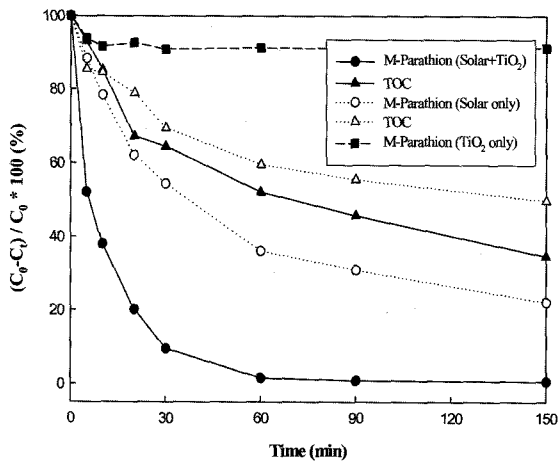


Fig. 3. Comparison of photocatalysis and photolysis (experimental conditions: [parathion]=10 mg/L, TiO<sub>2</sub>=1.0 g/L in photocatalysis, 0 g/L in photolysis and TiO<sub>2</sub> only).

#### 3.2. 이온성 부산물의 생성

Parathion은 니트로기와 황과 인 분자를 가지고 있으므로, 질소 부산물인 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 그리고 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 황 부산물인 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 인 부산물인 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>가 생성될 수 있다.<sup>9)</sup> 이에 태양광을 이용한 광촉매 반응과 광반응에서 parathion으로부터 생성되는 이온 부산물들의 생성을 관찰하였다.

Fig. 4는 parathion의 분해시 이온 부산물의 생성양상을 나타낸 그림이다. 먼저 Fig. 4(a)는 광촉매반응에 의해 parathion이 분해되면서 생성되는 이온 부산물들을 나타내었다. 그 결과 반응시간 150분 동안 초기에 parathion이 함유하고 있던 질소 중 약 80%가 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>로 전환되었으며, 약 15%가 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>로 변화되었다. 반면에 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>의 농도는 반응시간 초기에 약 10%까지 증가하다가 반응시간 90분에 완전히 사라졌다. 또한 약 80%의 황이 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>로 회수되었다. 그리고 반응시간 90분에서 150분 사이에 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>의 생성이 관찰되었으며 초기 농도의 약 5%이하로 회수되었다. 이는 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>가 이온 부산물중 가장 마지막에 생성됨을 의미한다.

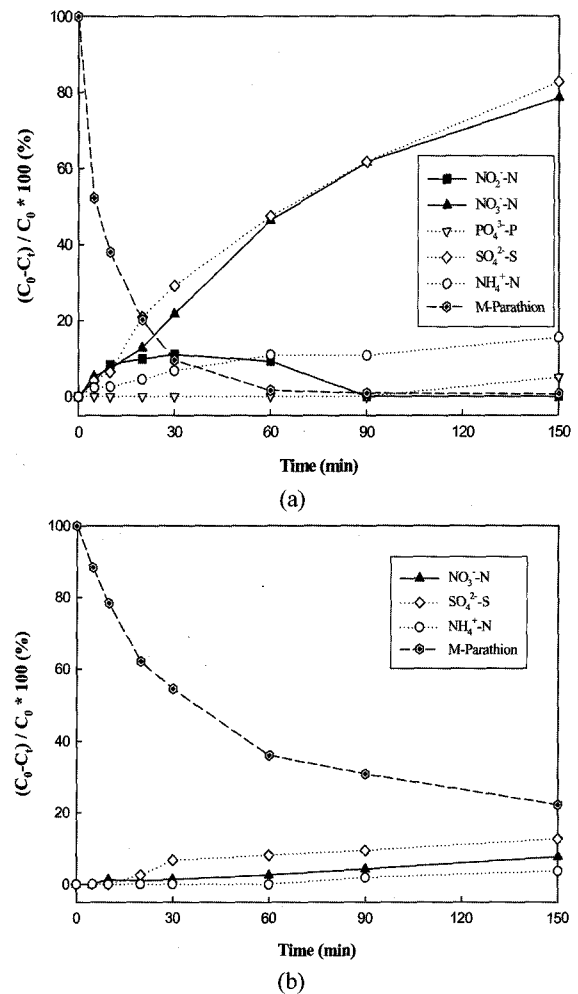


Fig. 4. Formation of byproducts and degradation of parathion during (a) photocatalysis and (b) photolysis (experimental conditions: [parathion]=10 mg/L, TiO<sub>2</sub>=(a) 1.0, (b) 0 g/L).

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>가 질소 이온생성물 중 가장 많이 검출된 결과는 parathion의 광촉매 반응에서 산화반응이 주된 경로임을 의미한다. 반응 초기에 parathion 분자에서 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>가 분리되고 떨어져 나온 NO<sub>2</sub>가 OH 라디칼에 의해서 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>로 전환된다. 이러한 경로는 다른 질소를 함유하고 있는 유기물질의 광촉매 분해에서도 보고되고 있다.<sup>10)</sup> 또한 광촉매 반응에서 가전도대(valance band)에서 발생하는 산화 반응과 더불어 전도대(conduction band)에서 전자에 의해 환원 반응이 발생할 수 있다. 이 환원 반응으로 parathion의 니트로기(NO<sub>2</sub>)가 아민기(NH<sub>2</sub>)로 환원되며 이 환원반응의 결과로 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>가 생성된다고 여겨진다.<sup>11)</sup>

반면 Fig. 4(b)에서 광반응의 경우 parathion이 천천히 분해되면서 이온생성물도 더디게 증가하는 경향을 나타낸다. 반응시간 150분 동안에 생성된 이온생성물은 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온은 약 10% 정도만이 회수되었고, 다른 질소 이온들은 관찰되지 않았다. 또한 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이온도 역시 약 20%이하로 생성되었다. 광촉매반응보다 광반응에서 이온 부산물들의 생성이 적은 이유는 광촉매반응에 비해서 광반응시 OH 라디칼의 생성이 적다는 것을 의미한다. 따라서 광촉매반응이 광반응보다 parathion의 무기화에 효과적임을 알 수 있다.

### 3.3. 유기 중간 생성물의 분석

오염물질의 무기화 정도를 알아보기 위하여 이처럼 TOC와 이온 부산물의 측정으로 무기화의 정도를 간접적으로 확인할 수 있었다. Fig. 3에서 보는바와 같이 TiO<sub>2</sub> 광촉매 반응과 광반응에서의 TOC는 각각 초기농도의 약 63%와 47%까지 감소하였다. 이처럼 TOC의 정도가 parathion의 분해에 비해 적은 것은 parathion의 분해시 유기 중간생성물의 존재를 예상할 수 있다. 따라서 본 실험에서 parathion의 처리시, 이들 유기 중간생성물의 발생과 제거되는 양상을 조사하였다.

Fig. 5는 광촉매반응과 광반응 동안 parathion이 제거와 함께 유기 중간생성물의 발생과 제거 양상을 나타낸 그림이다. Fig. 5(a)에서 광촉매반응에서 38 μM (10 mg/L)의 parathion의 분해시 유기 중간체들인 paraoxon과 4-nitrophenol이 각각 최고농도 2.6 μM과 7.8 μM이 반응시간 30분 이내에 생성되었으며, 150분 이후에 거의 사라졌다. 이들 최고 농도를 합치면 약 10.4 μM로 유기탄소의 회수율이 약 30% 정도임을 알 수 있다. 이에 반해서 Fig. 5(b)의 광반응에서는 매우 적은 양인 약 0.3 μM과 1.1 μM의 paraoxon과 4-nitrophenol이 생성되었으며, 이들 농도는 150분까지 점차적으로 증가하였다.

이상의 결과와 TOC 및 이온 부산물의 결과를 비교해보면 처리 효율이 높은 광촉매반응의 경우에 parathion의 제거와 TOC의 저감수준도 높았으며 이온성부산물도 회수율이 높음을 알 수 있다. 광촉매 반응에 비해서 광반응의 경우에는 반응시간 150분 이후에도 유기 중간생성물의 적은 생성과 이온 부산물의 낮은 회수율을 고려해보면 다른 저분자 유기물의 생성과 존재를 예상할 수 있다. 실제로 다른 연구에 의하면 parathion이 분해되면서 paraoxon과 4-nitrophenol

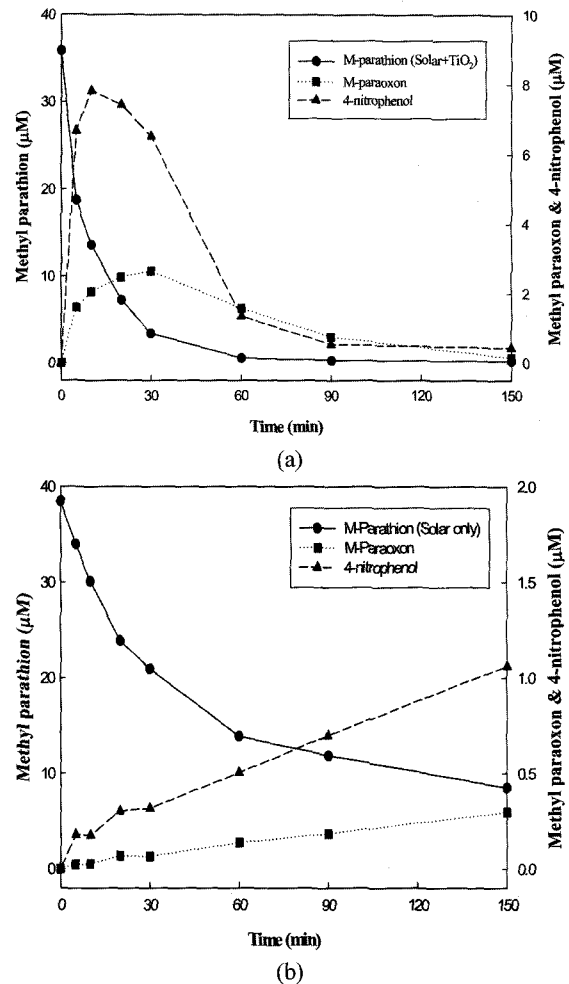


Fig. 5. Formation of intermediates and degradation of parathion during (a) photocatalysis and (b) photolysis (experimental conditions: [parathion] = 10 mg/L, TiO<sub>2</sub> = (a) 1.0, (b) 0 g/L).

뿐만 아니라 본 연구에서는 이들 물질들은 분석하지 않은 dimethyl phosphoric acid와 dimethyl thio-phosphoric acid 등과 같은 저분자량의 유기산 등이 생성된다고 보고하였다.<sup>12,13)</sup>

### 3.4. Parathion의 분해에 따른 급성독성의 저감

이처럼 광촉매반응을 이용한 처리의 경우 다양한 산화된 형태의 부산물이 생성될 수 있으며, 이들은 대상물질보다 더 높은 독성을 가질 수 있다. 그러나 화학적인 분석만으로는 parathion의 분해시 이에 따르는 생태계에 독성영향을 평가하기에 제한점이 있다.<sup>14)</sup> 특히 수체에 존재하는 오염물질을 광촉매 반응에 의해 처리하고 제거기전을 규명하는 최근의 많은 연구가 이루어져왔지만, 이들 오염물질의 처리시 독성 저감 양상에 대한 연구는 별로 이루어지지 않았다.<sup>15,16)</sup> 따라서 반응시간에 따라 처리수에 존재하는 부산물의 분석과 측정을 통한 메커니즘 연구와 더불어, 급성독성의 저감양상을 조사하여 생태 독성의 영향을 예상하고 광촉매반응의

**Table 1.** The results of the Microtox test on the reaction samples

Reaction Time (min)	0	5	10	30	90	150
EC <sub>50</sub> (%) in Solar+TiO <sub>2</sub>	5.49 (4.94-6.01)	11.79 (8.99-15.46)	13.76 (12.76-14.84)	55.38 (44.98-68.19)	>81.9	>81.9
EC <sub>50</sub> (%) in Solar only	4.90 (4.16-5.77)	5.37 (4.86-5.93)	6.04 (5.31-6.87)	8.94 (8.52-9.38)	16.40 (15.48-17.38)	20.51 (19.31-21.78)

Values in parentheses indicate the 95% confidence interval.

처리효율을 평가하는 일이 중요하다. 본 연구에서는 *V. fischeri*를 이용한 Microtox™ modified 81.9% test와 *D. magna*를 이용한 48-h acute toxicity test를 수행하여 처리에 따른 급성독성의 저감양상을 조사하였으며, 독성의 감소경향과 parathion과 TOC의 저감양상을 비교하였다.

Table 1에서는 parathion의 처리시간에 따른 *V. fischeri*의 급성독성의 감소 양상을 EC<sub>50</sub> (%)로서 각각 제시하였다. Table 1에서 광촉매 반응시 parathion의 초기농도인 10 mg/L에서 EC<sub>50</sub> 값이 5.49%를 나타내고 있었으나, 반응시간 90분 이후에는 >81.9%로 독성이 모두 사라진 것을 알 수 있다. 그러나 광반응의 경우에는 반응시간 150분 이후에도, EC<sub>50</sub>가 약 20.51% 관찰됨으로 처리수에 *V. fischeri*에 대한 여전히 독성이 남아있음을 보여 준다.

Table 2에서는 *D. magna*를 이용한 48시간 급성 독성실험을 실시한 결과를 제시하였다. 초기용액의 EC<sub>50</sub> 값은 약 0.051%의 매우 높은 독성 수준을 나타내고 있는데 이는 초기용액의 약 0.051%만이 포함된 용액에서 *D. magna*의 50%가 영향을 받을 정도로 강한 독성을 가지고 있음을 의미한다. 그러나 광촉매 반응으로 parathion을 처리한 경우, 반응시간 150분 이후에 EC<sub>50</sub>가 1.079%로 측정되어 독성이 약 2배 정도 감소되었으며, 광반응의 경우 반응시간 150분에 측정된 처리수의 EC<sub>50</sub> 값이 0.120%보다 2.3배 정도의 독성 감소를 보였다. 그러나 *V. fischeri*를 이용한 Microtox test의 결과와 비교할 때, 광촉매 반응과 광반응시 모두 여전히 처리수가 높은 독성이 독성을 나타내고 있다.

다음으로 급성독성 저감과 parathion의 제거에 따른 TOC와의 관계를 살펴보기 위하여 parathion 및 TOC의 감소와 상대독성(relative toxicity)의 저감을 비교하여 Fig. 6에 나타났다. 상대독성(relative toxicity)은 다음 식으로 설명되며 초기 독성수준에 대한 독성 저감정도를 나타낸다.

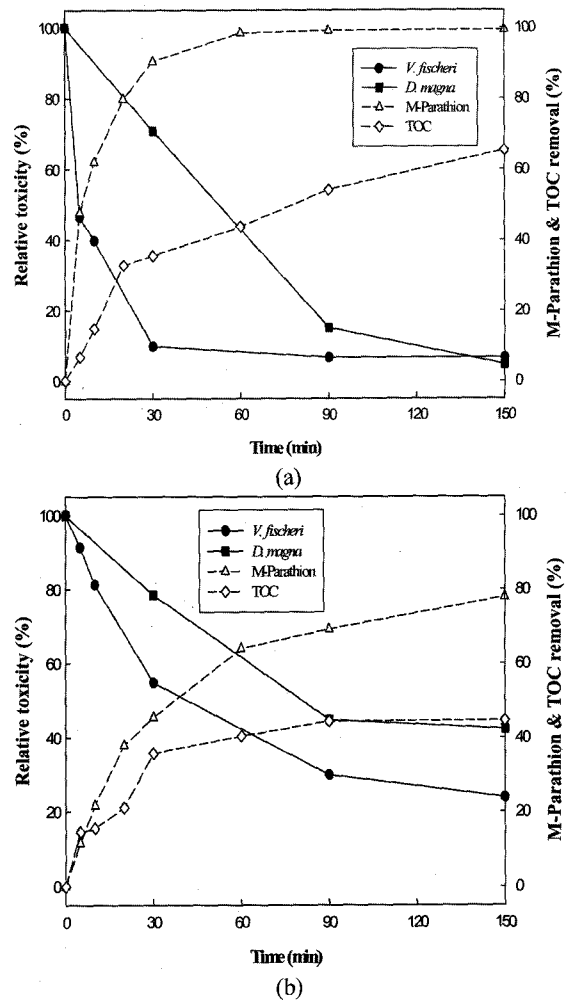
$$relative\ toxicity = \frac{initial\ EC_{50}\ (%) }{observed\ EC_{50}\ (%) } \times 100 \quad (1)$$

**Table 2.** The results of the 48-hr acute *D. magna* toxicity test on the reaction samples

Reaction Time (min)	0	30	90	150
EC <sub>50</sub> (%) in Solar+TiO <sub>2</sub>	0.051 (0.043-0.060)	0.072 (0.066-0.079)	0.336 (0.278-0.406)	1.079 (0.928-1.257)
EC <sub>50</sub> (%) in Solar only	0.051 (0.043-0.060)	0.065 (0.051-0.077)	0.113 (0.104-0.123)	0.120 (0.097-0.148)

Values in parentheses indicate the 95% confidence interval

Fig. 6(a)에서 광촉매반응의 결과 parathion의 감소와 더불어 처리수의 상대 독성이 두 생물 종인 *V. fischeri*와 *D. magna*에서 각각 30분과 150분에 거의 사라졌다. 이에 반해서 Fig. 6(b)에서 광반응 실험에서 반응시간 150분 이후에 처리수의 독성이 초기독성 수준에 비해, *V. fischeri*와 *D. magna*에서 각각 76%와 57%만 감소되었다. 이는 parathion의 광촉매 반응과 광반응을 통한 처리수의 독성이 *V. fischeri*에서 *D. magna*보다 효과적으로 감소됨을 의미한다. 그 이유는 parathion이 살충제(insecticide)이기 때문에 *V. fischeri*보다, 무척추동물인 *D. magna*에 더 강한 독성작용을 나타내는 것으로 여겨진다.



**Fig. 6.** Comparison of acute toxicity reduction and parathion degradation under (a) photocatalysis and (b) photolysis (experimental conditions: [parathion] = 10 mg/L, TiO<sub>2</sub> = (a) 1.0, (b) 0 g/L).

또한 Fig. 6의 특징은 광촉매 반응과 광반응의 경우 모두 *V. fischeri*와 *D. magna*의 독성저감이 parathion과 TOC의 저감 양상과 유사한 경향을 나타내고 있다. 이는 parathion이 TiO<sub>2</sub> 광촉매에 의해서 처리되면서 생성된 부산물이 전체적인 독성 수준의 변화에 영향을 주지 못함을 알 수 있다.<sup>15,16)</sup>

#### 4. 결론

본 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) TiO<sub>2</sub>만 존재한 상태에서는 약 10%만의 parathion이 수 중에서 제거되었고, 광촉매 반응과 광분해 반응에서 parathion의 분해율은 반응시간 150분 동안 100%와 75%이었다. 같은 시간 동안 TOC의 분해율은 63%와 47%이었다.
- 2) Parathion의 분해시의 중간 생성물은 광분해와 광촉매 분해시에 모두 paraoxon과 4-nitrophenol이 검출되었고, 이들을 광촉매 분해 반응에서는 90분 후에 사라졌고, 광분해반응에서는 계속적으로 증가하였다.
- 3) Parathion의 광촉매 반응과 광분해 반응의 경우 발견된 이온 부산물은 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>가 주된 부산물이었고, 광촉매 반응에서는 반응 후반부에 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>도 검출되었다.
- 4) *V. fischeri*를 이용한 Microtox test 결과 광촉매반응에서는 EC<sub>50</sub> 값이 5.49%에서 >81.9%로 거의 모든 독성의 감소가 나타났고, 이에 반하여 광반응의 경우에는 4.90%에서 반응시간 150분 동안에 20.51%로 상대독성의 감소를 보였다. *D. magna*를 이용한 48시간 독성 테스트에서는 광촉매 반응에서는 반응시간 150분에 0.051%에서 1.079%로 독성이 감소되었으나, 광반응에서는 0.051%에서 0.120%로 거의 독성의 감소를 보이지 않았다.
- 5) 독성의 감소는 parathion의 분해와 TOC의 감소가 일치되는 경향을 보였다. 이는 광촉매에 의한 parathion의 분해는 parathion의 분해뿐만 아니라 중간 생성물의 독성도 감소시키는 것을 알 수 있었다.

본 연구의 의의는 AOP 공정의 진정한 효율을 평가하기 위해서는 오염물질의 분해와 부산물들의 측정과 더불어 처리수의 생태독성 평가까지 이루어져야 한다는 것을 보여준 사례라 하겠다.

#### 사 사

이 논문은 2003년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국 학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구(KRF-2003-003-D00217)이며 이에 감사를 드립니다.

#### 참고문헌

1. US EPA, "Interim reregistration eligibility document for methyl parathion, Office of Prevention, Pesticides and Toxic

- substances," Washington DC, USA(2003).
2. Korea Ministry of Environment Home Page, <http://www.me.go.kr/webdata/BUB/50/3/ORDER/1/TOTAL.hwp>, logged on November(2004).
3. FAO, "Decision Guidance Document for acutely hazardous pesticides of concern to human health under conditions of use in developing countries (PIC)," Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, Italy(2003).
4. Schulz, R., Moore, M. T., Bennett, E. R., Milam, C. D., Bouldin, J. L., Farris, J. L., Smith Jr. S., Cooper, C. M., "Acute Toxicity of Methyl Parathion in Wetland mesocosms: Assessing the Influence of Aquatic Plants Using Laboratory Testing with *Hyalella azteca*," *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **45**, 331~336(2003).
5. Germain, A., Bizzarri, D., Dodet, C., "Thermal decomposition of ethyl and methyl parathion," *J. Loss Prevention in the Process Industries*, **13**, 1~5(2000).
6. Malato, S., Blanco, J., Campos, A., Cacera, J., Guillard, C., Herrmann, J. M., Fernandez-Alba, A. R., "Effect of operating parameters on the testing of new industrial titania catalysts at solar pilot plant scale," *Applied Catalysis B: Environmental*, **42**, 349~357(2003).
7. Microbics Corp., "Microtox™ manual: a toxicity testing handbook, volume II detailed protocols," Microbics Corp., Carlsbad CA, USA(1992).
8. US EPA, "Method for measuring the acute toxicity of effluents and receiving water to freshwater and marine organisms," 5th edn., EPA/821/R-02/012, Office of Research and Development, Washington DC, USA(2002).
9. Konstantinou, I. K., Albanis, T. A., "Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways," *Applied Catalysis B: Environmental*, **42**, 319~335(2003).
10. Lee, S. J., Son, H. S., Lee, H. K., Zoh, K. D., "Photocatalytic degradation of explosives contaminated water," *Water Sci. Technol.*, **46**, 139~145(2002).
11. Piccinini, P., Minero, C., Vincenti, M., Pelizzetti, E., "Photocatalytic interconversion of nitrogen-containing benzene derivatives," *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, **93**, 1993~2000(1997).
12. Sakkas, V. A., Lambropoulou, D. A., Sakellarides, T. M., Albanis, T. A., "Application of solid-phase microextraction for monitoring the photocatalytic decomposition of fenthion and parathion in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions," *Analytica Chimica Acta*, **467**, 233~243(2002).
13. Doong, R. A., Chang, W. H., "Photodegradation of parathion in titanium dioxide and zero valent iron solutions

- in the presence of hydrogen peroxide," *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **116**, 221~228(1998).
14. Fernandez-Alba, A. R., Hernando, D., Aguera, J., Caceres, J., Malato, S., "Toxicity assays: a way for evaluating AOPs efficiency," *Water Research*, **36**, 4255~4262(2002).
  15. Dzyadevych, S. V., Chovelon, J. M., "A comparative photodegradation studies of methyl parathion by using Lumistox test and conductometric biosensor technique," *Mat. Sci. Engineering C*, **21**, 55~60(2002).
  16. Galli, R., Rich, H. W., Scholts, R., "Toxicity of organophosphate insecticides and their metabolites to water flea *Daphnia magna*, the Microtox test and an acetylcholinesterase inhibition test," *Aquatic Toxicology*, **30**, 259~269 (1994).