

## 자외선에너지를 이용하여 물속에 함유된 유기염소계 화합물의 분해 및 제거

김 종 향<sup>†</sup>

경남보건환경연구원

(1998년 5월 26일 접수, 1998년 9월 25일 채택)

### Removal and Decomposition of Organochlorine Compounds in Water Using UV Irradiation

Jong Hyang Kim<sup>†</sup>

Gyeongsangnam-do Provincial Government, Institute of Health & Environment, Changwon 641-241, Korea

(Received May 26, 1998; accepted September 25, 1998)

**요약:** 클로로타노닐과 엔도스ulfan을 UV 조사, pH 3.0에서의 UV조사, 그리고 3.5% 염수에서 UV조사를 하여 광분해 거동을 연구하였다. 농약의 광분해과정은 가스크로마토그래프, 총유기탄소, 그리고 이온크로마토그래프를 사용하였다. Low pressure mercury multilamp(8W×6)를 반응기에 잠수시켜 실험을 하였으며, 초기농도는 10 ppm으로 하였다. 클로로타노닐은 UV 조사, pH 3.0조건에서 UV조사, 그리고 3.5% 염수조건에서 UV조사 조건에서 반응시간 30분에 거의 광분해되었다. 자외선조사에서 엔도스ulfan- $\alpha$ 는 38%, 엔도스ulfan- $\beta$ 는 25% 분해되었다. 엔도스ulfan- $\alpha$ (83%)는 자외선조사에서 65%, pH 3.0의 자외선조사에서 70%, 3.5% 염수의 자외선조사에서는 75% 분해되었다. 엔도스ulfan(16%)는 자외선조사에서 80%, pH 3.0의 자외선조사에서는 98%, 3.5% 염수의 자외선조사에서는 90% 분해되었다.

**Abstract:** Photolysis behaviors of pesticides(Chlorothalonil and Endosulfan) over UV irradiation with pH 3.0 and UV irradiation with 3.5% salt were studied. The analyses of pesticides were carried out using gas chromatograph with an electron-capture detector, total organic carbon, and Ion chromatograph, respectively. The reactions were conducted in an alumium annular reactor equipped with a low pressure mercury multilamp (8W x 6) and initial concentration was 10 ppm. Chlorothalonil was almost photodegraded by UV irradiation, UV irradiation with pH 3.0 and 3.5% salt within 30 min of reaction time. Endosulfan- $\alpha, \beta$ (100%) were photodegraded to 38% of Endosulfan- $\alpha$  and 25% of Endisulfan- $\beta$  by UV irradiation. Endosulfan- $\alpha$ (83%) was photodegraded to 66% by UV irradiation, 70% by UV irradiation and pH 3.0 and 75% by UV irradiation and 3.5% salt. Endosulfan- $\beta$ (16%) was photodegraded to 80% by UV irradiation, 98% by UV irradiation and pH 3.0 and 90% by UV irradiation and 3.5% salt.

**Key words:** Photolysis, UV Irradiation, Chlorothalonil, Endosulfan, Low Pressure Mercury, Multilamp

### 1. 서 론

농약사용의 목적은 병해충이나 잡초의 방제이므로 사용한 농약이 모두 방제대상이 되는 유해생물에만 부착하고 목적을 달성한 다음에는 무독한 물질로 분해되어 버리는 것이 이상적인 형태이다. 그러나 사용한 농약의 일부만이 유해생물에 도달할 뿐 사용된 농약의 일부는 비표적(非標的)생물이나 주위환경에 분포하는 것으로 알려져 있다[1].

살포된 농약이 수계로 유입되면, 농약의 대부분은 부유입자에 흡착되어 침강한 후 저질(底質)층의 유기물에 흡착되므로 수중에 잔존하는 농약성분은 매우 적다. 수중에 오염된 농약은 분해, 소실되는데 농약의 종류에 따라 안정도가 다르며, 비교적 잔류성이 긴 것으로 알려진 유기염소계 농약의 사용은 점차 증가추세에 있다.

이러한 화합물들의 분해는 화학적, 그리고 생물학적 분해에 의해 가능하지만 이렇게 처리할 경우 긴시간이 필요하며, 수중에 함유된 미량유기물을 처리하는 방법으로는 활성탄과 미생물을 조합한 처리장치가 널리 알려져 있지만[2], 이 처리법은 2차오염을 일으킬

수 있는 문제점을 가지고 있기 때문에 1990년초부터는 고급산화법으로 알려진 자외선 에너지를 이용하여 이러한 물질들의 처리기술들이 최근에 알려지기 시작하였다[3].

Darby 등[4]은 자외선 에너지를 이용하여 폐수의 재사용과 소독 처리에 관한 연구를 하였으며, Kang 등[5]은 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌을 이 방법으로 처리하는 연구를 Kim 등[6]은 유기인계 농약중에서 디클로르보스와 클로로피리포스를 분해하는 연구를 하였다.

본 연구에서는 고급산화기술중에서 254 nm 파장을 가지고 있는 8 W의 저압 수은램프를 이용하여 유기염소계 화합물로서 비교적 잔류성이 긴 것으로 알려진 보톡독성인 클로로타노닐(화학명: Tetrachloroisophthalonitrile)과 고독성인 엔도스ulfan(화학명: 1,4,5,6,7,7-hexachloro-8,9,10-trinorborn-5-en-2,3-ylene dimethyl sulphite,  $\alpha$ -83%,  $\beta$ -16%,  $\alpha, \beta$ -100%)의 4 종류를 연구대상으로 하였으며, 이 화합물들의 구조식을 Figure 1에 나타내었다.

본 연구에서는 Figure 1에 나타낸 물질들을 자외선조사, pH 3.0(산성비 조건)에서 자외선조사, 그리고 3.5% 염수(바닷물 조건)에서 자외선조사를 통해 시간변화에 따른 분해과정을 조사하였다.

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: Drkimm@chollian.dacom.co.kr)

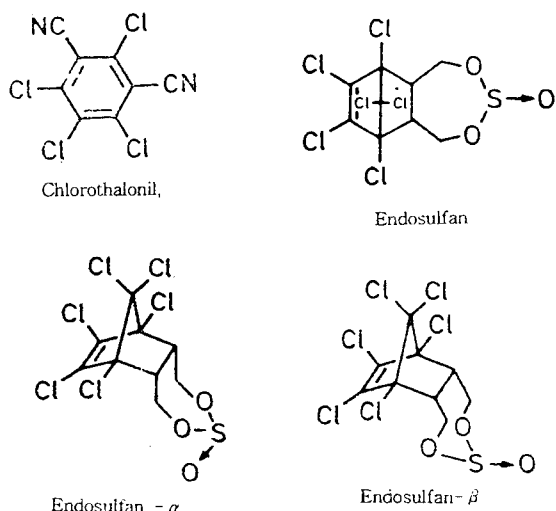


Figure 1. Structures of organochlorine compounds.

## 2. 실험방법

### 2.1. 재 료

분해대상 유기염소계 화합물인 클로로타노닐(Labor Dr. Ehrenstorfer GmbH, purity: 99.4%), 엔도스판(Chem Service Inc., purity :  $\alpha$ -83%,  $\beta$ -16%), 그리고 엔도스판(Chem Service Inc., purity :  $\alpha, \beta$ -100%)를 각각 사용하였고 나머지 시약들은 정제없이 사용하였다.

8 W (Philips)의 저압 수은램프를 광에너지원인 자외선 등(燈)으로 사용하였다. 증류수는 Milli-Q(Millipore Corp., Belford, MA) 순수제조장치를 통과한 물을 사용하였고, 초기 pH값들은 6.5~7.0이며, total organic carbon(TOC)는 약 0.3~0.5 mg/L인 것을 사용하였다. 그리고 pH 조절은 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 하였다.

### 2.2. 광분해실험

본 실험에서 사용된 광분해 반응기는 Figure 2와 같다. 직경 90 mm, 높이 295 mm의 반응기(부피 : 1,500 mL)을 직접 제작하였으며, 자외선 램프는 석영으로 만들어진 관으로 보호하여 반응용액(용액량 : 1,000 mL)에 잠수시켰다.

광분해시 반응기의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 냉각수(20 ± 0.1 °C)를 공급해주었으며, 하루로부터 공기를 불어넣어 반응용액이 골고루 섞이도록 강제순환되도록 하였다.

분해실험은 분해대상물질 모두 초기농도를 10ppm으로 하여 자외선조사, pH 3.0 조건에서 자외선조사 그리고 3.5% 염수조건에서 자외선조사등 세조건에서 일정시간 간격으로 조사한 후 시료를 채취하였다.

### 2.3. 분석방법

유기염소계 농약(초기농도 10 ppm, 1,000 mL)을 회분식반응기에 넣고 일정시간 조사 후 시간 별로 시료를 각각 5 mL씩 채취하여 n-헥산 2 mL로 추출한 후, 1  $\mu$ L을 가스크로마토그래피(Hewlett packard HP 5890, ECD)에 주입하여 시간에 의해 분해되는 과정을 정량분석하였으며, 이때의 분석조건을 Table 1에 나타내었다. 또한 각 물질에서 mineralization를 측정하기 위하여 30 mL를 채취하여 반응전·후의 유기탄소의 변화를 TOC분석기(Shimadzu, TOC-5000 A)를 이용하여 조사하였으며, 이온크로마토그래피(Dionex

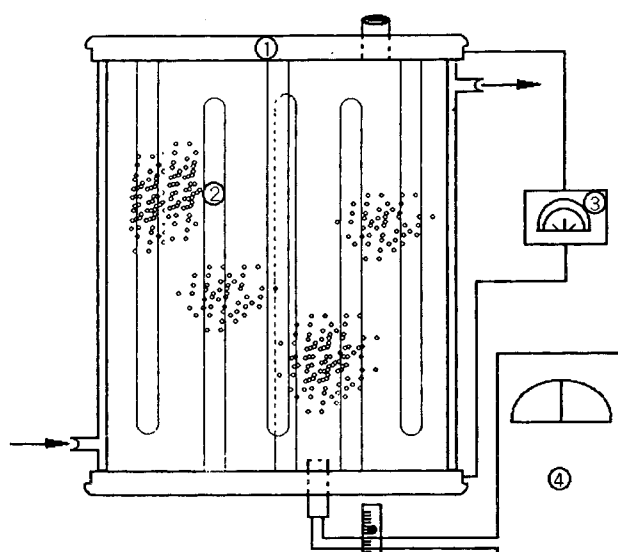


Figure 2. Schematic diagram of the experimental set-up ① Reactor ② UV lamp (8W×6) ③ Stabilized ballast ④ Air compressor.

Table 1. GC Operating Parameters

Column : HP-1 (30m, 0.32 mm, ID, Film thickness, 3.0 $\mu$ m)	
Oven temp. : 200 °C	Initial temp. : 220
Detector temp. : 250 °C	Running time : 20 min

Table 2. IC Operating Parameters

Column : Dionex Ionpac AS 144 mm
Eluent : 1.8 mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 1.70 mM NaHCO <sub>3</sub>
Flow rate : 1.0 mm/min

DX-500)로부터 물질이 분해되면서 생성되는 최종생성물을 확인하였고 분석조건은 Table 2에 나타내었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 클로로타노닐의 광분해

Figure 3는 클로로타노닐을 5분 간격으로 30분 동안 반응시킨 실험의 결과이다. 자외선조사, pH 3.0에서 자외선조사, 그리고 3.5% 염수에서 자외선조사에서 분해되는 결과들은 거의 비슷하였으며, 그 분해율은 99% 이상이었다.

이 실험에서는 반응시간 5분에서 자외선조사보다 pH 3.0의 조건에서 자외선조사 결과에서 빠른 분해율을 나타냄을 볼 수 있다. 이러한 이유는 이 물질이 산성조건에서 분해되면서 C-Cl의 해리가 자외선조사와 함께 일어나기 때문이라고 생각된다[7].

다음은 이 물질이 광분해되면서 TOC변화 및 최종생성물을 확인하기 위하여 180분 동안 반응시킨 결과를 Figure 4, 5에 각각 나타내었다.

TOC 감소는 약 35%였으며, 이 물질이 분해되면서 생성될 수 있는 Cl의 생성량은 5.7 ppm이었다. 그러나 이 물질이 분해되면서 생성될 수 있는 CN은 검출되지 않았다.

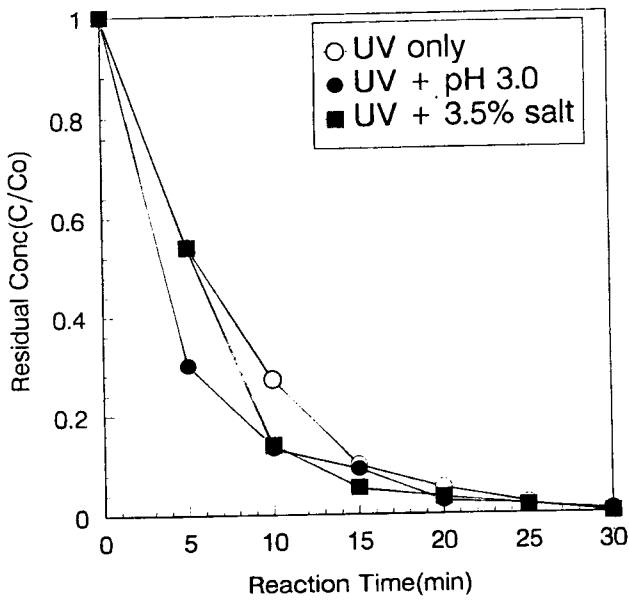


Figure 3. Photolysis of chlorothalonil in different system ( $[aq]_{in}$  : 10 mg/L, Volume : 1,000 mL).

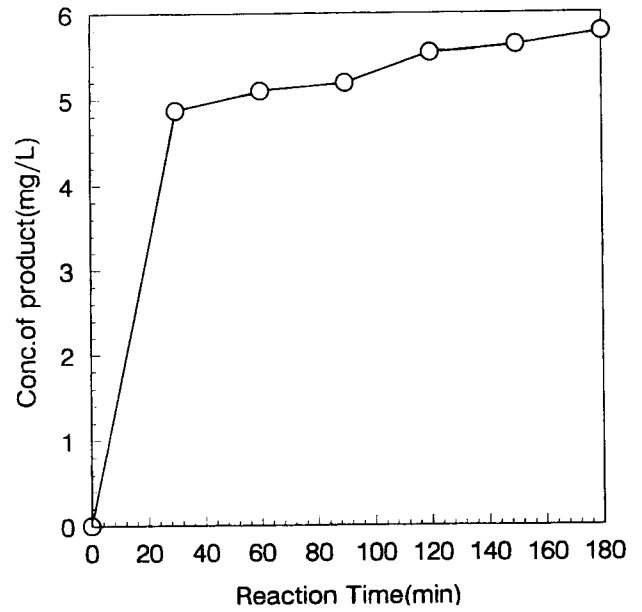


Figure 5. The formation of  $Cl^-$  in photolysis of chlorothalonil by UV irradiation ( $[aq]_{in}$  : 10 mg/L, Volume : 1,000 mL).

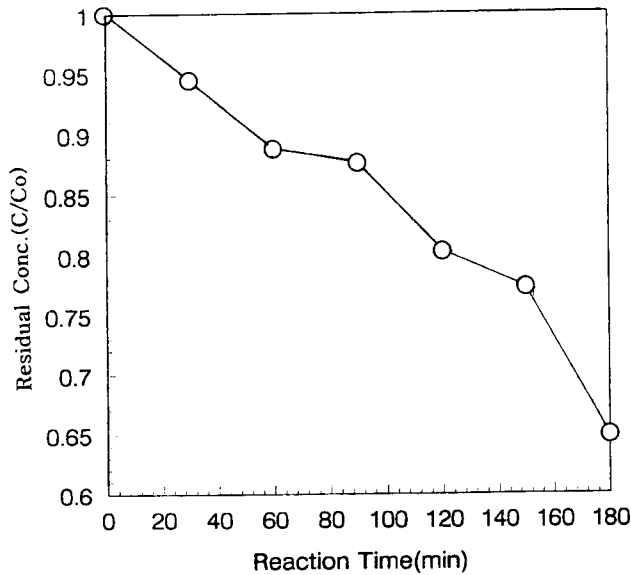


Figure 4. TOC reduction of chlorothalonil by UV irradiation ( $[aq]_{in}$  : 10 mg/L, Volume : 1,000 mL).

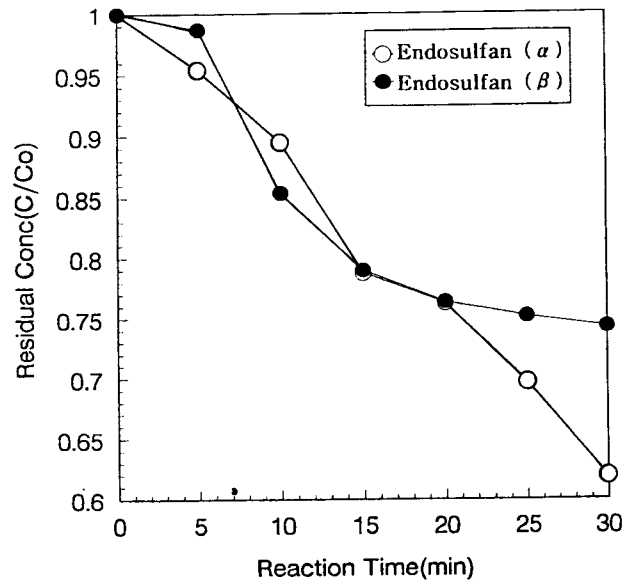


Figure 6. Photolysis of endosulfan ( $\alpha, \beta$ -100%) ( $[aq]_{in}$  : 10 mg/L, Volume : 1,000 mL).

3.2. 엔도설판- $\alpha, \beta$ 의 광분해

Figure 6은 엔도설판- $\alpha, \beta$ 가 자외선조사에 의해 광분해된 결과를 나타내었다.

이 물질은 이성질체로서 산소의 위치가 축방향의 형태로 되어있는 엔도설판- $\alpha$ 가 산소의 위치가 수평방향인 엔도설판- $\beta$ 다 분해율이 뛰어남을 볼 수가 있다. 그 분해율은 엔도설판- $\alpha$ 는 38%이며, 엔도설판- $\beta$ 는 28%로 앞의 칼로르타노닐보다 분해율이 상당히 낮음을 알 수가 있다. 그러므로 엔도설판- $\alpha, \beta$ (100%)가 잔류되어 있는 물에는 또다른 처리방법 및 반응시간을 좀더 연장시켜서 그 결과를 검토해야할 것으로 생각된다.

Figure 7은 엔도설판- $\alpha, \beta$ 에 대해서 자외선조사에 의한 TOC변화를 나타낸 그림이다.

반응시간 180분 동안 엔도설판- $\alpha$ 의 TOC 감소율은 38% 정도이고, 엔도설판- $\beta$ 는 30%정도이다. Figure 6의 자외선조사에 의한 분해에서는 분해정도가 낮았지만 TOC 감소율은 칼로르타노닐과 비슷한 TOC 감소율을 나타내었다.

Figure 8은 엔도설판- $\alpha, \beta$ 가 자외선조사에 의해 분해되면서 생성되는  $Cl^-$ 의 양을 나타내었다. 이 실험에서는  $Cl^-$ 과 알 수 없는 유기이온종들이 생성되었다.

$Cl^-$  이온은 반응시간 30분에서 60분 사이에서 생성물이 급격하게 생성되었으며, 그 이후부터는 180분까지 서서히 증가되었으며,

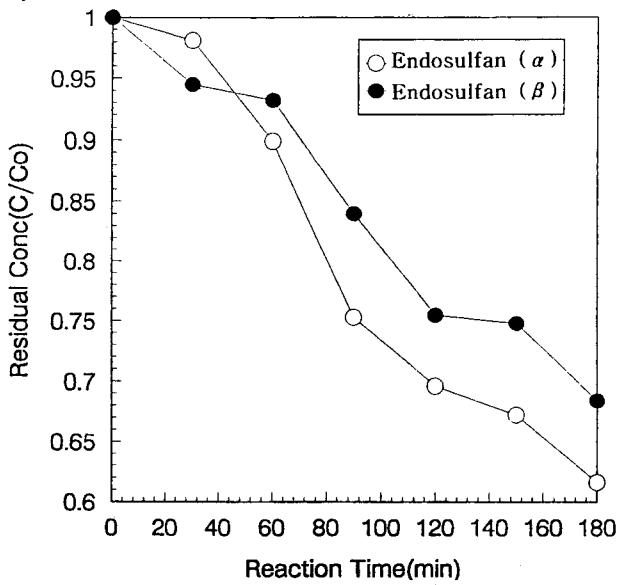


Figure 7. TOC reduction of endosulfan( $\alpha, \beta$ -100%) by UV irradiation ([ $aq_{in}$ ] : 10 mg/L, Volume : 1,000 mL).

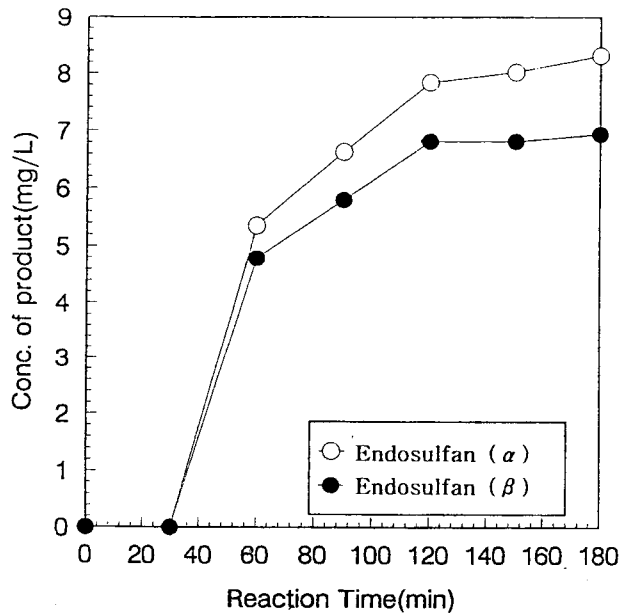


Figure 8. The formation of  $Cl^-$  in photolysis of endosulfan( $\alpha, \beta$ -100%) by UV irradiation ([ $aq_{in}$ ] : 10 mg/L, Volume : 1,000 mL).

유기이온종들은 서서히 증가하다가 어느시간부터는 감소하였다.

TOC 변화율과 자외선조사결과에서 볼 수 있듯이 엔도슬판- $\alpha$ 가 엔도슬판- $\beta$ 보다 생성율이 높았다.

위의 클로로타노닐, 엔도슬판- $\alpha, \beta$ (100%)의 TOC 변화율은 비교적 낮은 변화율을 보이고 있었다. Al-Ekabi 등[8]은 2,4-DCP를 대상으로 TOC를 측정하였을 때 반응시간 10분에서 60% 정도 잔류하고 있었으나, 여기에 산화제( $KBrO_3$ , Oxone)를 첨가함으로써 10분 만에 이 물질이  $CO_2$ 로 모두 전환되었다고 보고하였다. 그러므로 본 실험의 결과에서 보여준 각 물질들에 대한 TOC값들로부터 Photomineralization(광 無機質化)를 하기 위해서는 산화제의 첨

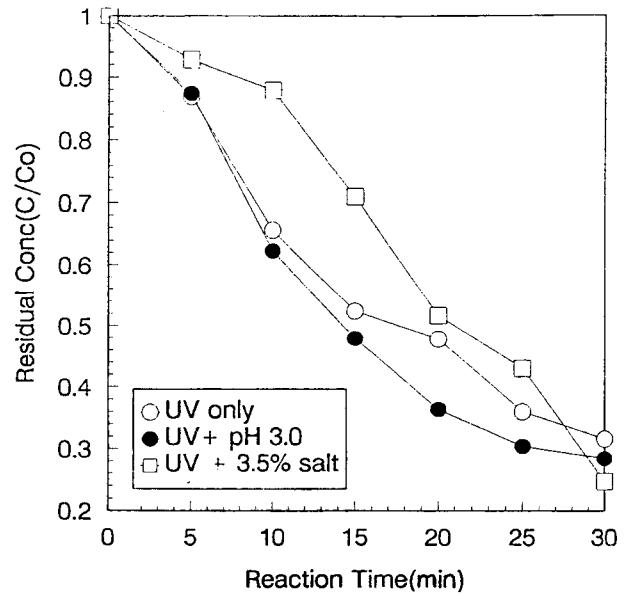


Figure 9. Photolysis of endosulfan- $\alpha$ , 83% in different system ([ $aq_{in}$ ] : 10 mg/L, Volume : 1,000 mL).

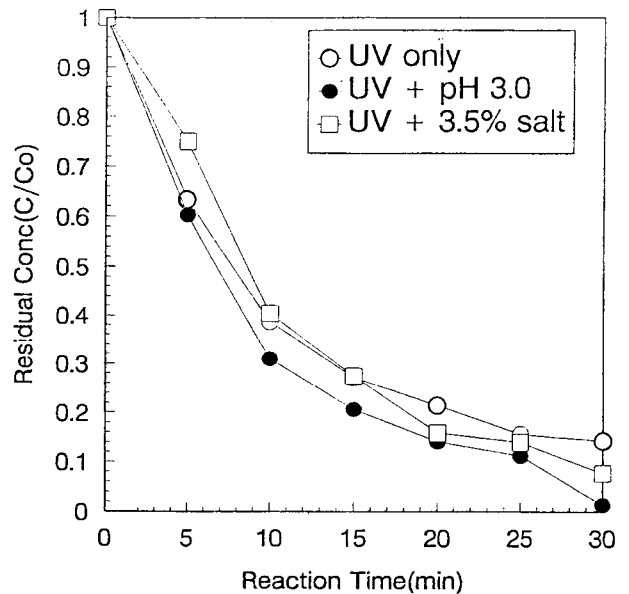


Figure 10. Photolysis of endosulfan- $\beta$ , 16% in different system ([ $aq_{in}$ ] : 10 mg/L, Volume : 1,000 mL).

가가 필요함을 알 수 있었다.

### 3.3. 엔도슬판- $\alpha$ (83%)과 엔도슬판- $\beta$ (16%)의 광분해

엔도슬판- $\alpha$  (83%)과 엔도슬판- $\beta$  (16%)의 광분해결과를 Figure 9, 10에 각각 나타내었다.

Figure 9의 결과를 살펴보면 자외선조사에서는 66%, pH 3.0에서의 자외선조사에서는 70%, 그리고 3.5% 염수에서의 자외선조사에서는 75% 정도 분해되는 결과를 얻을 수 있었다.

Figure 10의 결과를 보면 자외선조사에서는 80%, pH 3.0에서의 자외선조사는 80%, 그리고 3.5% 염수의 자외선조사에서는 90% 정도 분해되었다.

자외선조사에 의한 대상물질들의 분해시에는 pH 3.0과 3.5% 염수의 조건에서 유해물질들의 분해특성은 위의 조건보다는 물질의 분해자인 자외선에너지의 영향으로 분해가 되는 것을 알 수 있었다. 이상과 같이 이 물질들의 제거율은 분해 대상물질들에서 유기물만의 농도 감소값을 나타낸 것이다.

그리고 유기염소계 물질들이 분해되면서 생성되는 중간생성물 및 유기이온종들은 어떤 종류의 물질인지 확인은 어려웠으나, 중간생성물은 가스크로마토그래피분석과 유기이온종들은 이온크로마토그래피분석에서 각각 반응시간이 진행됨에 따라 서서히 감소함을 확인할 수 있었고, 이러한 중간생성물과 유기이온종들의 분해가 점차적으로 진행되는 과정은 초기 pH 값과 반응시간이 끝난 후 pH 값의 변화로서 간접적으로 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

회분식반응기에 자외선램프로서 8 W (6개)를 이용한 클로로타노닐과 엔도슬판의 분해특성은 다음과 같다.

- 1) 클로로타노닐은 반응시간 5분에서 자외선조사보다 pH 3.0의 조건의 자외선조사 결과에서 빠른 분해율이 나타남을 볼 수 있었다.
- 2) 화학구조에서 산소의 위치가 축방향의 엔도슬판- $\alpha$ (100%)가 산소의 위치가 수평방향인 엔도슬판- $\beta$ (100%)보다 자외선조사에서 분해효율이 낮음을 알 수 있었다.
- 3) 엔도슬판 - $\alpha$ (83%)는 3종류의 조건에서 분해정도는 70~80%

정도였다.

- 4) 엔도슬판- $\beta$ (16%)는 엔도슬판- $\alpha$ (83%)보다 성분함유량은 5배 정도 작지만 분해정도는 큰 차이를 나타내지 않았다.

#### 참 고 문 헌

1. Lee, S-R, Kim, Y-H, and Lee, M-G., *Korean J. Environ. Agric.*, **14**, 351(1995).
2. Fukuhara, T., and Nakano, S., *일본환경과학회*, 339(1996).
3. Legrini, O., Oliveros, E., and Braun, A. M., *Chem. Rev.*, **93**, 671(1993)
4. Darby, J. L., Snider, K. E., *Wat. Environ. Res.*, **65**, 169(1993).
5. Kang, J-W., Lee, K-H, and Lee, M-J., *J. of KSSE.*, **19**, 111 (1997).
6. Min, B-C, Kim, J-H, and Kim, B-K., *J. of Korean Ind & Eng. Chemistry*, **8**, 502(1997).
7. Kim, J-H, and Min, B-C., *J. of Korean Ind & Eng. Chemistry*, **9**, 28(1998).
8. Al-Ekabi, H., Butters, B., Delany, D., et. al., *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, D. F. Ollis and H.Al-Ekabi(Ed.), Elsevier Science Publishers, B. V., pp. 321(1993).