

영가철(Fe^0)을 이용한 퇴적물내 Atrazine의 탈염소화

김건하^{1*} · 정우혁¹ · 최승희^{2*}

¹한남대학교 공과대학 토목환경공학과, ²고려대학교 환경정책연구소

Dechlorination of Atrazine in Sediment Using Zero Valent Iron

Geonha Kim^{1*} · Woohyeok Jeong¹ · Seunghee Choe²

¹Department of Civil and Environmental Engineering, Hannam University, Ojungdong, Daejeon 306-791

²Research Institute for Environmental Technology and Sustainable Development, Korea University, Anamdong, Sungbukgu, Seoul, 136-701.

ABSTRACT

Residual pesticides discharged from diffuse sources at agricultural area in association with suspended solid will be settled at downstream, and may degrade surface water quality. This research studied dechlorination kinetic of atrazine, one of triazine-category herbicide, using zero-valent iron (ZVI) in sediment. It can be observed from the experiments that buffer capacity of sediment helped pH maintained beutral, resulted in continuous dechlorination. Sediments were spiked with atrazine at 10, 30, and 50 mg atrazine/L of total sediment for batch experiments. Dechlorination constants were 1.38×10^{-1} /d for the initial concentration of 10 mg/L, 1.29×10^{-1} /d for 30 mg/L, and 7.43×10^{-2} /d for 50 mg/L while dechlorination constants of initial concentration of 50 mg/L without ZVI adding were estimated as 3.05×10^{-2} /d. Half lifes atrazine by ZVI were estimated as 5.03 d for 10 mg/L, 5.38 d for 30 mg/L, and 9.33 d for 50 mg/L, respectively.

Key words : Atrazine, Zero valent iron, Dechlorination, Sediment, Buffer capacity

요 약 문

농경지에서 부유물질과 결합하여 비점원형태로 발생하는 잔류농약은 하류에 퇴적물로 침전되어 지표수를 오염시킬 수 있다. 이 연구는 트리아진계 제초제인 아트라진이 퇴적물에 포함되어 있는 경우 0가철(Zero-valent Iron, ZVI)을 이용한 탈염소화 반응 속도를 측정하였다. 실험결과 퇴적물의 완충능이 pH를 중성으로 유지시킴으로서 탈염소 반응이 지속됨을 알 수 있었다. 퇴적물에 아트라진을 10, 30, 50 mg Atrazine/L of total sediment로 오염시키고 0가철을 투입하여 아트라진의 농도변화를 측정함으로써 탈염소화 속도를 추정하였다. 탈염소화 속도는 아트라진 초기농도 10 mg/L인 경우 1.38×10^{-1} /d, 30 mg/L인 경우 1.29×10^{-1} /d, 50 mg/L인 경우 7.43×10^{-2} /d이었으며, 초기농도가 50 mg/L이고 영가철을 투입하지 않은 경우 속도상수는 3.05×10^{-2} /d이었다. 영가철에 의한 아트라진 농도 반감기는 초기농도 10 mg/L일때 5.03 d, 30 mg/L일때 5.38 d, 50 mg/L일때 9.33 d이었으며, 초기농도가 50 mg/L이고 영가철을 투입하지 않을 경우 22.73 d로 나타났다.

주제어 : 아트라진, 0가철, 탈염소화, 퇴적물, 완충능

1. 서 론

점오염원과 비점오염원에서 발생하는 영양염류, 중금속,

농약과 같은 오염물질은 부유물질과 함께 배출되었다가 유속이 작은 하류에 침전하는데, 이를 퇴적물, 또는 저니(sediment)라 한다. 퇴적물에 포함된 오염물질은 분해, 확

*Corresponding author : kimgh@hannam.ac.kr

원고접수일 : 2006. 2. 1 게재승인일 : 2006. 3. 27

질의 및 토의 : 2006. 10. 31 까지

산, 재부유, 생교란작용(bioturbation) 등의 생물학적, 물리 화학적 과정에 의해 수체를 오염시키므로 수생태계에 대하여 큰 영향을 미친다(Abrams et al, 1995). 오염퇴적물은 오염물질 농도가 높아서 수체에 악영향을 미치므로 적절한 처리가 필요하다. 또한 퇴적물은 지표수와 지하수의 중간에 위치하여 수리화적으로 긴밀한 상호 관계를 갖고 있으므로 지하수와 지표수중 어느 한쪽이 오염되었을 경우 반대쪽으로 오염을 전파하는 매개체로 작용될 수 있다(Lensyl, 2005).

농작물 증산을 위해 농약의 사용이 증가하고 있는데(농림부, 2004), 잉여 농약은 부유물질에 흡착하여 물의 흐름에 따라 이동하며 지표수, 퇴적물, 지하수를 오염시켜 생태계와 인간에게 위험을 초래한다(Hesketh et al., 1996). 아트라진(Atrazine, 2-chloro-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazine)은 널리 사용되는 트리아진계 제초제인데(Tao and Tang, 2004; Balmer and Sulzberger, 1999), 인체에 흡수될 경우 내분비계장애를 유발하며 발암물질로 알려져 있어 점점 그 관심이 증대되고 있다(Birardar and Rayburn, 1995). 또한 발암성, 피부과민성, 자극성 등 인간에 대한 위해성이 높으므로 이에 대한 처리 방안이 필요하다(국립환경연구원, 2003).

Table 1은 아트라진의 물리화학적 특성을 요약한 것이다. 아트라진은 분자량이 크고 휘발성이 낮으며 물에서의 용해도 또한 33 mg/L($=1.4 \times 10^{-4}$ mol/L)로 낮은 편이다. 가수분해에 의한 반감기는 244일로 알려져 있다. 분배계수(log K_{ow})로 본 아트라진의 소수성은 툴루엔이나 TCE와 비슷하다. 쥐가 섭취할 때 절반이상 치사하게 되는 지표인 경구급성독성(LD50, rat)이 672 mg/kg이며, 어류인 Bluegill의 절반이상 치사하는 농도 지표인 환경생태독성(LC50, 96h)은 16 mg/L이다(국립환경연구원, 2003).

아트라진과 같은 염소계 유기화합물은 0가금속(Fe^0 , Zn^0 , Sn^0)의 환원을 이용하여 탈염소화 분해가 가능하다. 0가금속을 활용한 환원공법의 장점은 기술이 비교적 단순하며, 기술 적용 후 추가적인 에너지 소모가 적다는 것이다. 0가 금속 중에서도 0가철은 구하기 쉽고 경제적이며 물질자체가 상대적으로 안전하여 가장 많이 적용되고 있다(Choe et al., 2004; Gillham and O'Hannesin, 1994). 0가철의 경우 지하수의 염소계 유기화합물을 효율적으로 분해하였음이 보고 된 바 있다(Korte, 2000; Lampron, 2001; Lien, 2001; Chen, 2001; Slater, 2002).

Eq. (1)~Eq. (3)은 염소와 결합되어 있는 유기물이 0가철 표면에서 탈염소화 되는 반응을 나타내고 있다(Monson, 1998).

Table 1. Physicochemical properties and fate characteristics of Atrazine

Properties	values
Molecular weight (g/mol) ^{a, b}	215.70
Specific gravity (g/mol) ^b	1.187
Melting point (°C)	175~177
Vapor pressure (mm Hg) ^b	3×10^{-7}
Water solubility (mg/L) ^a	33
log K_{ow} ^a	2.69
Hydrolysis ($t_{1/2}$) (days) ^c	244
LD50, fat (mg/kg) ^d	672
LC50, 96h (mg/L) ^d	16

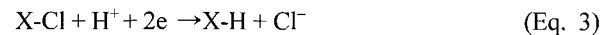
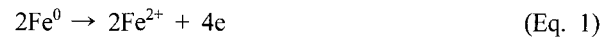
Structure^{a, b}

^a Sawyer (2003)

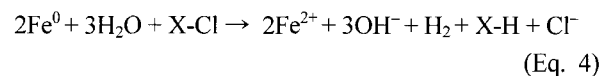
^b Sigma-Aldrich Co (2005)

^c Li (1972)

^d National Research Institute of Environment in Korea (2003)



Eq. (1)은 0가철이 전자를 방출하는 반응이다. Eq. (2)는 물이 hydrolysis에 의해 수소기스와 OH^- 로 분해되는 반응이다. 자연계에서는 위의 반응이 아주 느리게 일어나지만 낮은 pH조건에서는 반응속도가 상당히 빠르므로 물과 염소계 화합물간 경쟁이 생긴다. Eq. (1)~Eq. (3)식을 결합하면 다음과 같다.



Eq. (4)는 Fe^0 가 전자를 잃는 산화반응을 일으킴에 따라 제공되는 전자가 염소계 화합물에 전달되어 탈염소화되는 과정을 나타내고 있다. Eq. 4에 따르면 철 2몰과 염소계 화합물 1몰이 반응할 경우 OH^- 3몰이 생성되는 것을 알 수 있다. 높은 pH에서 생성된 산화물과 수산화물은 0가철의 표면에서 일어나는 탈염소화 반응을 방해하게 된다(Dombek, 2001). 이와 같이 pH는 탈염소화 반응에 상당히 중요한 변수가 된다. 0가철을 이용한 탈염소화는 그 효율이 탁월하지만 산성일 경우에 효율적이라는 제한점이 있으며, pH가 높아질 경우 탈염소화 효율이 감소한다.

퇴적물에는 유기물질이나 이온물질이 풍부하게 존재하므로 산/염기 완충능(buffer capacity)이 있을 것으로 예상할 수 있고, 따라서 산성조건을 유지하기 위하여 산을 첨가하더라도 산성조건이 되지 않으며 반대로 염기성 상태도 쉽게 되지 않을 가능성이 높다. 따라서 본 연구에서는 하천 퇴적물의 산/염기 완충능력을 확인하고 이 완충능이 0가철에 의한 아트라진의 탈염소화 반응에 미치는 영향을 실험적으로 관찰하고자 한다.

2. 재료 및 방법

퇴적물의 아트라진을 영가철을 이용하여 탈염소화하는 반응의 속도를 측정하기 위하여 회분식 실험을 실시하였다. 퇴적물은 금강 하구 33 km 지점에 있는 강경 지역의 여러곳에서 채취한 후 혼합하여 사용하였다. 아트라진은 Supelco의 제품(순도 98%)을 사용하였고 0가철은 Junsei의 250 mesh 크기 시약급을 사용하였다.

반응기는 테플론 재질 내부 캡이 있는 125 mL 용량 투명한 유리병을 사용하였다. 각 반응기에 합수비 48%의 퇴적물 100 mL 넣었는데 이때 공극수의 질량은 68.99 g, 건조 퇴적물의 질량은 74.73 g이었다. 여기에 0가철을 20 g 첨가하였는데 건조퇴적물에 대한 0가철의 상대적 농도는 0.75 mol/g sediment이다. 아트라진을 에탄올에 녹여 10, 30, 50 mg Atrazine/L of sediment volume의 세 농도로 퇴적물을 인공적으로 오염시켰으며 건조퇴적물에 대한 상대적 농도는 각각 6.21×10^{-7} , 1.86×10^{-6} , 3.09×10^{-6} mol atrazine/g sediment이다. 아트라진의 농도가 50 mg/L일 때의 반응기는 대조실험을 위하여 0가철을 넣지 않은 실험구를 추가 구성하였다. 반응기는 정해진 시간에 1병을 1회 분석용으로 사용하였으며 아트라진 농도별로 14개씩, 0가 철이 첨가되지 않은 것 14개 등 총 56개의 반응기를 사용하였다.

반응기 내부에서 아트라진과 0가 철이 충분히 혼합되도록 회전식 혼합기(rotary shaker)를 사용하여 25°C에서 혼합하였다. 혼합기는 연직과 70°의 축을 중심으로 설치되어 있는 반경 15 cm의 원판에 고정하여 회전하며 반응기 내부의 0가철이 아트라진과 효율적으로 혼합될 수 있도록 하였다. 혼합기의 회전속도는 모든 농도의 시료를 30 rpm으로 회전속도로 실험하였다. 미리 정한 시간에 반응기를 꺼내 ORP, pH, 아트라진 농도를 분석하였으며 시료를 채취한 반응기는 폐기하였다.

아트라진의 총 농도를 분석하기 위하여 습시료에서 메탄올로 아트라진을 용출한 후 GC(gas chromatography)로

분석하였다. 퇴적물에 흡착되어 있는 아트라진의 양을 측정하기 위하여, 간극수를 해양환경공정시험법에 따라 원심분리법을 이용하여 추출한 후 간극수에 있는 아트라진의 양을 측정하였다. 아울러 간극수가 제거된 퇴적물에 흡착되어 있는 상태의 아트라진을 에탄올로 용출한 후 그 농도를 측정하였다.

퇴적물의 특성을 확인하기 위하여 입도분포, 함수비, 유기물 함량, pH, pH 완충능(buffer capacity)을 측정하였다. 입도분포는 입경분석기(Mastersizer, Malvern, USA)와 체기를 실험법(한국표준협회, 1995)을 혼용하여 측정하였고, 유기물함량은 550°C의 전기로에 시료를 2시간 동안 가열하여 측정하였다(해양수산부, 2002). 완충능은 토양현탁액에 산/염기를 첨가함에 따른 pH변화를 나타내는 적정곡선의 기울기로 나타낼 수 있다(김건하, 2000). 점토의 반응은 산/염기 반응과 같이 빠르지 않으므로 회분식 실험을 실시하였다. 증류수와 점토의 질량비를 1:10으로 하여 산과 염기에 해당하는 0.1 N HNO₃와 0.1 N NaOH를 각각 0~100 cmol H⁺·kg soil⁻¹, 0~100 cmol OH⁻·kg soil⁻¹에 해당하는 양으로 첨가하여 플라스틱 용기에 넣어 대기와 접촉하지 않도록 밀봉하였으며, 진탕배양기에서 25°C를 유지하면서 24시간 진탕하였다. 진탕이 끝난 시료는 multi ionmeter(710A⁺, Orion)를 이용하여 pH를 측정하였다. 토양의 완충능은 대체적으로 β로 나타내는데, 단위 pH를 변화시키는데 필요한 강산이나 강염기의 농도로 정의되며 이는 Eq. (5)와 같다.

$$\beta = \frac{dC_b}{dph} = \frac{dC_a}{dph} \quad (\text{Eq. 5})$$

C_b = quantity of base added per unit mass of dry sediment (mol/kg)

C_a = quantity of acid added per unit mass of dry sediment (mol/kg).

반응기의 ORP는 multi ionmeter(710A⁺, Orion)를 이용하여 측정하였다. 아트라진은 Gas Chromatography(GC, Donam DS6200)를 사용하여 FID로 분석하였고, 칼럼은 DB-624를 사용하였다. GC의 시료 주입부와 디텍터는 250°C로 설정하고 오븐의 초기 온도는 40°C에서 3분간 유지하였으며, 10°C/min의 변화율로 230°C까지 승온한 다음 3분간 유지하였다. 전극을 이용한 ORP와 pH측정의 경우, 측정 중에 수치가 일정하지 않으므로 데이터 획득에 오차가 발생할 우려가 있다. 따라서 본 연구에서는 데이터 획득의 일관성을 위하여 반응기를 개방한 이후 먼저

Table 2. Physicochemical properties of sediment used in this research

Properties	Value
Dry unit weight (g/cm^3)	2.41
Water content (%)	48.0
Organic content (%)	3.6
pH	6.8

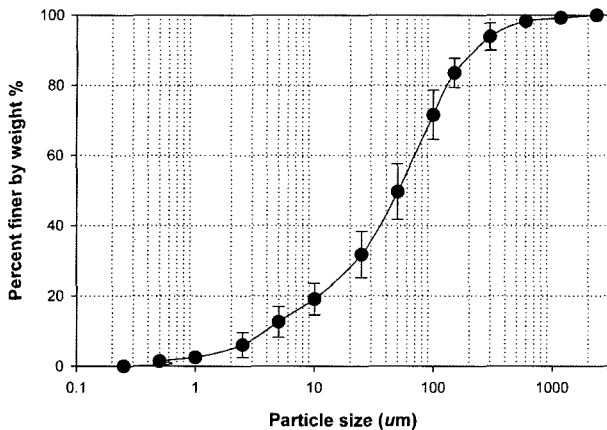


Fig. 1. Particle size distributions of sediment used in this research.

ORP 전극을 반응기에 직접 삽입하고 ORP 전극과 반응기 입구를 밀봉하였다. 전극을 30분간 거치한 이후 측정기의 가장 낮은 유효숫자가 30초 이상 변하지 않고 일정하게 유지될 경우 해당 수치를 기록하였다. 그 다음 같은 방법으로 pH를 측정하였다. 모든 시료는 4회 반복 분석하였고 측정값 간 편차가 큰 경우는 반복횟수를 늘려 평균값을 사용함으로써 분석결과의 정밀도와 정확도를 확보하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 2는 본 연구에 사용한 퇴적물의 물리 화학적 특성 분석결과이다. 퇴적물의 단위 중량은 $2.41 \text{ g}/\text{cm}^3$ 으로서 Kaolinite의 단위 중량 $2.60\sim 2.68 \text{ g}/\text{cm}^3$ (Mitchell, 1993) 보다는 낮고, Attapulgite $2.30 \text{ g}/\text{cm}^3$ (Lambe and Whitman, 1979) 보다는 높은 수치를 보여주고 있다. 함수비는 48.0%로 높은 함수비를 나타낸다. 유기물함량은 3.6%로 농경지의 토양에 가까운 다량의 유기물이 함유되어 있는 것으로 나타났다(조성인 등 2001). pH는 중성에 가까운 6.8의 수치를 보여주고 있다.

Fig. 1은 퇴적물의 입도분포곡선을 보여주고 있다. 유속이 느린 하천의 하류 구간에서 채취한 퇴적물이므로 점토

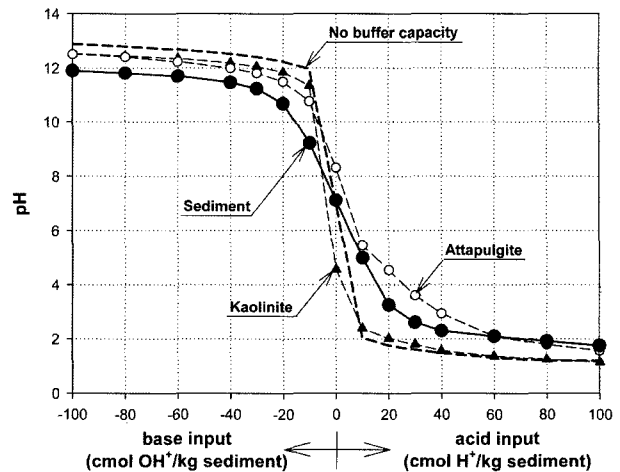


Fig. 2. Acid/base titration curves of sediment used in this research.

와 실트가 약 50% 이상 차지하고 있다. 이와 같이 퇴적물이 유기물과 수분 함량이 높고, 다양한 종류의 광물질로 구성된 경우 퇴적물에서 다양한 형태의 생물학적, 물리화학적 반응이 발생할 수 있다. Table 2와 Fig. 1에 나타난 퇴적물의 특성으로 보아 실험에 사용된 퇴적물은 본 연구에서 필요로 하는 pH 완충능을 기대 할 수 있을 것으로 나타났다.

Fig. 2는 본 연구에 사용된 퇴적물의 pH 완충 능력을 확인하기 위하여 회분식 실험한 결과이다. 그래프는 산/염기의 주입량에 따라 나타내는 pH를 측정한 것으로서, 완충능력이 없는 경우인 점선의 그래프와 비교해 볼 수 있다. 그리고 문헌상의 자료로 점토광물인 kaolinite, attapulgite와 비교하였다(김건하, 2000). pH 완충 능력이 없는 경우 소량의 산/염기가 투입되어도 pH가 급격하게 변하지만, 퇴적물의 pH 완충 능력이 있는 경우, pH가 중성에 보다 가까운 농도를 유지하고 있는 것으로 나타났다. 0가철을 이용한 아트라진의 탈염화가 진행할 때 인위적으로 pH를 중성조건으로 제어하지 못하는 경우, 아트라진의 탈염화 반응이 활발히 일어나지 못하게 된다. 그러므로 pH 완충능력이 있는 퇴적물에서 0가철을 이용하여 아트라진을 탈염화 시키는 것은 인위적인 화학물질에 의한 제어가 아닌 자연상태의 화학적 특성을 활용한 방법이므로, 본 연구의 기술을 자연상태에 적용하기에 효율적이라고 볼 수 있다. 그리고 김건하 등(2006)의 연구에서, 중성인 조건에서 아트라진의 탈염소화가 가능하기 때문에 본 연구에서도 퇴적물의 pH 완충능이 있는 상태에서도 아트라진의 탈염소화가 가능할 것이다.

Fig. 3은 Fig. 2에서 보인 적정곡선을 이용하여 산/염기 주입량에 대한 완충능의 크기를 나타낸 것이다. 퇴적물과

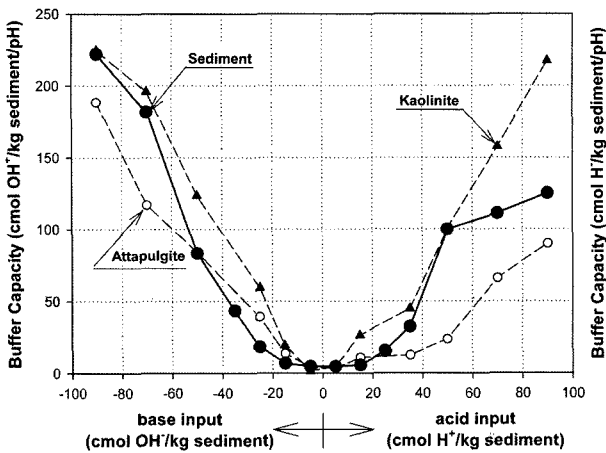


Fig. 3. pH buffer capacity curves of sediment used in this research as a function of acid/base input.

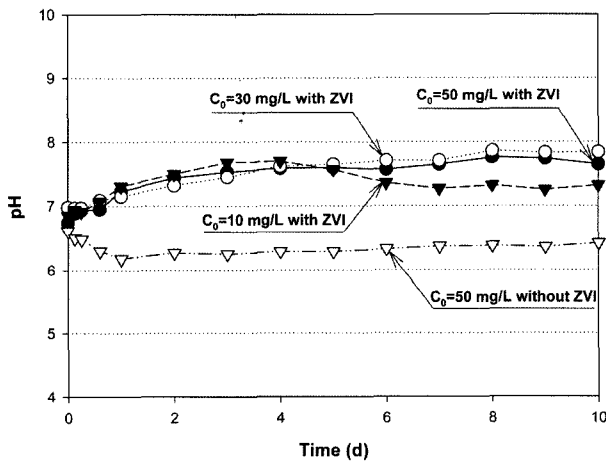


Fig. 4. Batch test results of pH change as atrazine concentration and ZVI added.

다양한 점토광물들은 지속적인 산/염기 주입의 경우 산/염기 완충능의 크기가 증가하는 추세를 보였다. 퇴적물에 염기를 주입하는 초기의 완충능은 4.76 cmol OH⁻/kg sediment/pH이었으나 염기의 주입에 따라 점점 증가하여 평균 20.9 cmol OH⁻/kg sediment/pH의 완충능을 보였다. 퇴적물의 완충능은 초기 pH가 6.8이고, 8.00 이상에서 0가철에 의한 탈염소화가 어렵다고 가정한다면 1.20 pH가 상승하는 범위 내에서 0가철을 넣는다면 탈염화 반응이 지속적으로 발생할 것이다. 완충능을 5.0×10⁻⁵ mol OH⁻/g sediment/pH로 가정하면 식 (4)에서 염소화합물 1 mol당 3 mol의 OH⁻이온이 발생하므로 50 mg atrazine/L (=3.09×10⁻⁶ mol/g sediment)에 의한 pH 변화를 완충할 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 4는 반응기의 pH를 측정된 그래프이다. 0가철을

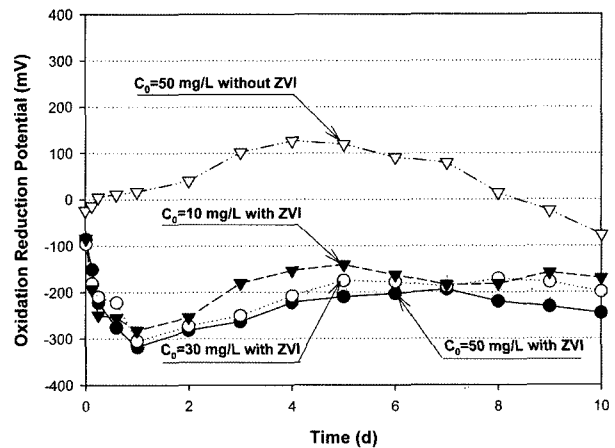


Fig. 5. Batch test results of Oxidation Reduction Potential (ORP) change as Atrazine concentration and ZVI added or not.

첨가하지 않은 경우 pH는 초기보다 다소 감소하여 변화가 없는 것으로 나타나고 있으며, 0가철을 첨가한 경우 10, 30, 50 mg/L 모두의 농도에서 pH가 초기보다 증가하여 7.00 이상의 수치를 보여주고 있다. 10 mg/L의 pH는 4일 이후 다소 감소하여 약 7.29의 일정한 수치를 보여주고 있다. 30 mg/L는 지속적으로 조금씩 증가하여 약 7.84, 50 mg/L는 약 7.72로 중성 조건보다 약간 높은 수준을 보여주고 있다. 이 결과로부터 지속적인 탈염소화반응이 진행되고 있음에도 불구하고 완충용액의 주입없이 pH가 일정하게 유지되는 것을 보아 퇴적물의 완충력을 간접적으로 확인하는 근거가 되었다.

Fig. 5는 반응기의 ORP를 측정된 그래프이다. 모든 그래프에서 혐기성 범위에 해당하는 ORP 수치를 보여주고 있으며, 0가철을 넣지 않은 반응기에서 ORP는 초기 -24 mV에서 4일까지 지속적으로 증가한 이후 계속해서 감소하고 있는 것으로 나타난다. 하지만 0가철이 첨가된 반응기의 그래프들은 초기 -84, -96, -86 mV에서 1일까지 급격히 감소하고 이후 조금씩 상승하여 시험 중반부에는 10 mg/L에서 -170 mV, 30 mg/L에서 -199 mV, 50 mg/L에서 -245 mV로 나타났다. 이 ORP 범위는 좋은 환원 상태로서 0가철의 탈염화 반응을 기대할 수 있음을 보여주고 있다.

Fig. 6은 습시료의 아트라진을 메탄올로 추출한 총 아트라진의 농도를 보이고 있다. 4가지 경우에 대하여 아트라진 최종농도는 초기 농도보다 낮은 값을 보여주고 있다. 아트라진 농도는 50 mg/L이고 0가철이 투여되지 않은 반응기에서 최종농도는 초기농도 보다 10.68 mg/L, 23.97% 감소하였고, 0가철이 투여된 10 mg/L의 반응기에서는 5.60 mg/L, 80.22% 감소하였고, 30 mg/L에서는

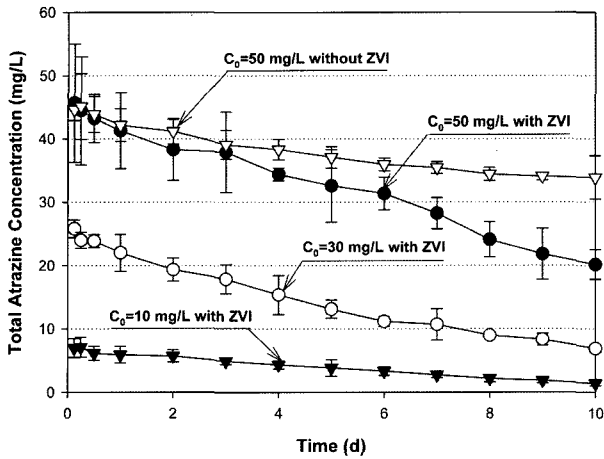


Fig. 6. Total Atrazine concentration change as a function of time when ZVI was added and not added for initial concentrations of Atrazine, C_0 are 10, 30, and 50 mg/L.

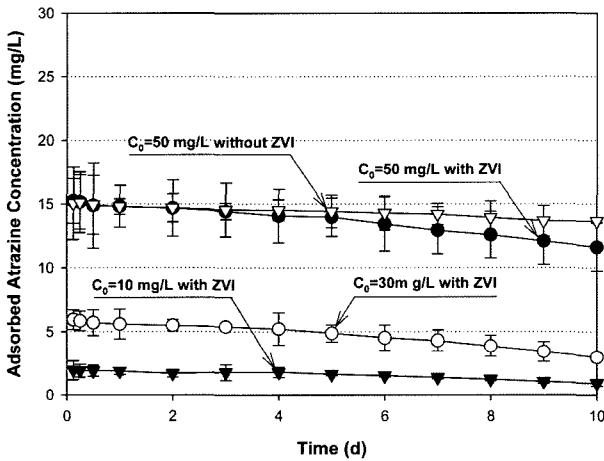


Fig. 7. Adsorbed atrazine concentration change as a function of time when zero valent iron (ZVI) was added and not added when initial concentrations of Atrazine, C_0 are 10, 30, and 50 mg/L.

18.95 mg/L, 73.37%, 50 mg/L에서는 25.51 mg/L, 55.87%가 감소하였다. 50 mg/L에서 0가철이 있는 경우와 없는 경우를 비교하여 보면 0가철이 투여된 경우 31.90%의 제거율이 증가하였고, 10, 30, 50 mg/L의 각기 다른 농도와 비교하면 농도가 낮을수록 제거율이 높은 것으로 나타났다.

Fig. 7은 간극수에 용존상태로 존재하는 아트라진과 퇴적물에 흡착상태로 있는 아트라진을 모두 정량한 총아트라진 농도에서 간극수에 용존상태로 존재하는 아트라진을 뺀, 계산상으로 구한 흡착상태 아트라진 농도이다. 총아트라진의 경우, 반응기에 따라 23.97%, 80.22%, 73.37%, 55.87%가 감소하였다. 그러나 흡착된 아트라진의 농도는

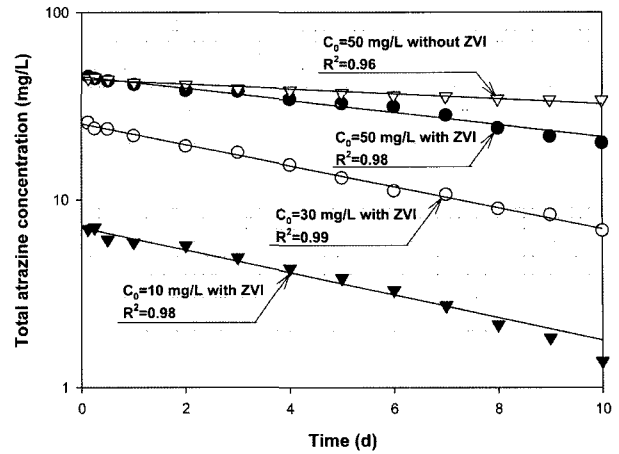


Fig. 8. Determination of kinetic constant for initial total atrazine concentrations as the pseudo-first order reaction.

0가 철이 첨가되지 않은 50 mg/L에서 9.39%, 10 mg/L에서 53.70%, 30 mg/L에서 50.11%, 50 mg/L에서 23.84%로 총아트라진 농도 감소율보다 낮은 수치를 나타내고 있다. 이것은 간극수에 용존상태로 존재하는 아트라진의 감소량이 총아트라진의 감소량중에서 상당량을 차지하고 있는 것을 나타내고, 퇴적물에 흡착되어있는 상태의 아트라진은 탈염화반응의 효율이 낮은 것을 반증한다.

Fig. 8은 Fig. 6의 총아트라진농도 좌표를 log 단위로 수정하고 회귀분석을 한 결과이다. 4개의 반응에서 결정계수는 초기 아트라진 농도가 10 mg/L일 때 0.98, 30 mg/L일 때 0.99, 50 mg/L일 때 0.98, 0가 철을 넣지 않은 50 mg/L일 때 0.96으로 나타났다. 다양한 생물학적, 화학적 작용에 의해 퇴적물 중 아트라진 분해속도가 달라지게 된다. 하지만 0가철이 과량으로 첨가된 실험조건이므로 아트라진 농도를 변수로 하여 가1차 반응식(Pseudo first order reaction)으로 탈염소화속도상수를 측정하였다. Eq. (6)~Eq. (8)은 아트라진의 농도변화와 시간 사이의 관계를 가1차 반응으로 나타낸 식이다.

$$\frac{d[C]}{dt} = -k_{obs}[C] \quad (Eq. 6)$$

$$\ln \frac{[C]}{[C]_0} = -k_{obs}t \quad (Eq. 7)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{obs}} \quad (Eq. 8)$$

[C]: 시간 t에서 아트라진의 농도(mg/l)

[C]₀: 초기 아트라진의 농도(mg/l)

k_{obs}: 가1차 반응상수(pseudo-first order constant) (d⁻¹)

Table 3. Observed coefficient of determination, dechlorination constant, half life of Atrazine

Initial Atrazine Concentration	Total Atrazine			Soluble Atrazine			Reference (김 등 2006)	
	R ²	K _{obs} (d ⁻¹)	t _{1/2} (d)	R ²	K _{obs} (d ⁻¹)	t _{1/2} (d)	K _{obs} (d ⁻¹)	t _{1/2} (d)
10 mg/L with ZVI	0.98	1.38×10 ⁻¹	5.03	0.97	1.85×10 ⁻¹	3.74	3.01×10 ⁻²	10.00
30 mg/L with ZVI	0.99	1.29×10 ⁻¹	5.38	0.99	1.66×10 ⁻¹	4.19	3.23×10 ⁻²	9.32
50 mg/L with ZVI	0.98	7.43×10 ⁻²	9.33	0.97	1.09×10 ⁻¹	6.35	3.38×10 ⁻²	8.91
50 mg/L without ZVI	0.96	3.05×10 ⁻²	22.73	0.95	4.35×10 ⁻²	15.93		

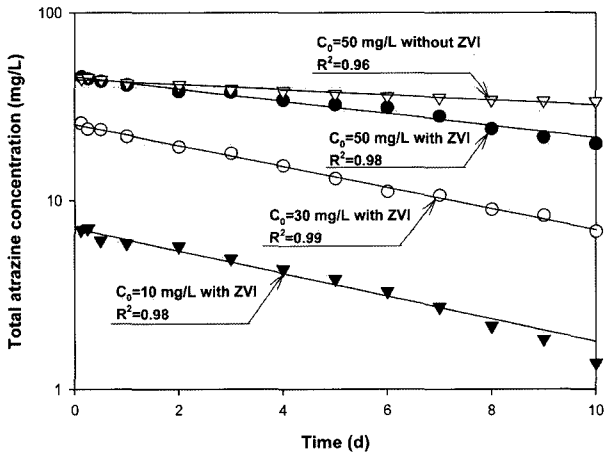


Fig. 9. Determination of kinetic constant for initial pore water atrazine concentrations as the pseudo-first order reaction.

Table 3의 Total Atrazine에는 각각의 농도에 따라 결정계수, 탈염소화속도상수, 반감기를 보여주고 있다. 각각의 반응에서 탈염소화 속도상수는 10 mg/L에서 1.38×10⁻¹/d, 30 mg/L에서 1.29×10⁻¹/d, 50 mg/L에서 7.43×10⁻²/d, 0가철이 첨가되지 않은 50 mg/L에서는 3.05×10⁻²/d였다. 회귀분석을 통하여 구한 각각의 탈염소화 속도상수를 Eq. (8)에 적용해본 결과, 50%의 탈염소화가 이루어지는 반감기는 각각의 농도에 따라 10 mg/L에서 5.03 d, 30 mg/L에서 5.38 d, 50 mg/L에서 9.33 d, 0가 철이 첨가되지 않은 50 mg/L는 22.73 d로 나타났다.

Fig. 9는 간극수의 아트라진 농도 좌표를 log 단위로 수정하고 회귀분석을 한 결과이다. 결정계수는 초기 아트라진 농도가 10 mg/L일 때 0.97, 30 mg/L일 때 0.99, 50 mg/L일 때 0.97, 0가 철을 넣지 않은 50 mg/L일 때 0.95이었다. 각각의 반응에서 탈염소화속도상수는 10 mg/L에서 1.85×10⁻¹/d, 30 mg/L에서 1.66×10⁻¹/d, 50 mg/L에서 1.09×10⁻¹/d, 0가 철이 첨가되지 않은 50 mg/L에서는 4.35×10⁻²/d이었다. 회귀분석을 통하여 구한 각각의 탈염소화 속도상수를 Eq. (7)에 적용한 결과, 50%의 탈염소화가 이루어지는 반감기는 각각의 농도에 따라 10 mg/L에서 3.74 d, 30 mg/L에서 4.19 d, 50 mg/L에서 6.35

d, 0가 철이 첨가 되지 않은 50 mg/L는 15.93 d로 나타났다. 각각의 결정계수, 탈염소화속도상수, 반감기는 Table 3의 Soluble Atrazine에 나타났다. 김건하(2006)는 완충용액을 사용하여 pH가 7.00~8.00 사이에서 아트라진의 탈염소화 속도상수를 측정하였으며, Table 3에 나타났다. 두 결과를 비교해보면 pH 완충용액을 사용한 탈염소화 반응보다 pH 완충능력이 있는 퇴적물에서 탈염소화속도가 빠른 것으로 나타났다. pH, Atrazine농도, 0가철에 대하여 같은 조건으로 실험하였음에도 퇴적물에서 탈염소화속도가 빠른 이유는 0가철에 의해 탈염소반응이 일어날 때 퇴적물에 포함되어 있는 다양한 물질들 중에서 특정 성분이 촉매 반응을 일으키거나, 생물학적인 분해 작용이 개입되었을 것으로 추측할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 0가철을 이용하여 퇴적물 중 아트라진의 탈염소 반응속도를 측정하였다. 하천 퇴적물의 산염기 완충능에 의하여 산성조건 유지를 위한 산의 주입 없이도 아트라진을 분해할 수 있었다. 퇴적물에 흡착 상태와 간극수에 용존상태로 존재하는 총아트라진이 탈염소화되는 속도 상수는 주입한 아트라진의 초기농도에 따라서 10 mg/L에서 1.38×10⁻¹/d, 30 mg/L에서 1.29×10⁻¹/d, 50 mg/L에서 7.43×10⁻²/d, 0가철을 첨가하지 않은 50 mg/L에서 3.05×10⁻²/d로 나타났다. 그리고 반감기는 10 mg/L에서 5.03 d, 30 mg/L에서 5.38 d, 50 mg/L에서 9.33 d, 영가철을 첨가하지 않은 50 mg/L에서 22.73 d로 나타났다. 반면 퇴적물에 흡착된 상태의 아트라진을 제외한 간극수에 존재하는 아트라진은 10 mg/L에서 1.85×10⁻¹/d, 30 mg/L에서 1.66×10⁻¹/d, 50 mg/L에서 1.09×10⁻¹/d, 영가철을 첨가하지 않은 50 mg/L에서 4.35×10⁻²/d로 나타났다. 그리고 반감기는 10 mg/L에서 3.74 d, 30 mg/L에서 4.19 d, 50 mg/L에서 6.35 d, 영가철을 첨가하지 않은 50 mg/L에서 15.93 d로 나타났다.

사 사

이 연구는 2003년도 중소기업청 산학협동연구의 지원을 받았습니다.

참 고 문 헌

- 국립환경연구원, 2003, 내분비계장애물질 조사연구 사업결과 보고서.
- 김건하, 김길홍, 2000, 점토의 산염기 완충능, 한국지반공학회 논문집, **16**(6), 97-103.
- 김건하, 정우혁, 최승희, 2006, 중성 pH조건에서 철(Fe^0)을 이용한 Atrazine의 탈염소화, 대한환경공학회지, **28**(2), 173-177
- 농림부, 2005, 농림통계연보, <http://ebook.maf.go.kr/stat2005>.
- 조성일, 최상현, 양희성, 배영민, 근적외선 반사도를 이용한 토양 유기물 함량 측정, 바이오시스템공학, **26**(5), 475-480.
- 한국표준협회, 1995, 한국산업규격.
- 해양수산부, 2002, 해양환경공정시험법.
- Abrams, M.M. and Jarrell, W.M., 1995, Soil phosphorus as a potential nonpoint source for elevated stream phosphorus levels, *J. Environ. Qual.*, **24**, 132-138.
- Balmer, M.E. and Sulzberger, B., 1999, Atrazine degradation in irradiated iron/oxalate systems: Effects of pH and oxal, *Environ. sci. technol.*, **33**, 2418-2424.
- Birardar, D.P. and Rayburn, A.L., 1995, Chromosomal damage induced by herbicide contamination at concentrations observed in public water supplies, *J. Environ. Qual.*, **24**, 1222-1225.
- Chen, J., Al-Abed, Souhail R., Ryan, James A., and Li, Z., 2001, Effects of pH on dechlorination of trichloroethylene by zero-valent iron, *Journal of Hazardous Materials*, **83**(3), 243-254.
- Dombek, T., Dolan, E., Schultz, J., and Klarup, D., 2001, Rapid reductive dechlorination of atrazine by zero-valent iron under acidic conditions", *Environmental Pollution*, **111**, 21-27.
- Gillham, R.W. and O'Hannesin, S.F., 1994. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron. *Ground Water*, **32**, 958-967.
- Hesketh, N. Jones, M.N., and Tipping, E., 1996, The interaction of some pesticides and herbicides with humic substances, *Analytica Chimica Acta*, **327**(3), 191-201.
- James K. Mitchell, 1993, *Fundamentals of soil behavior 2th ed.*, John Wiley & Sons, p. 38-39.
- Korte, N.E., Zutman, J.L. Schlosser, R.M., Liang, L., Gu, B., and Fernando, Q., 2000, Field application of palladized iron for the dechlorination of trichloroethene, *Waste Management*, **20**(8), 687-694.
- Lampron, K.J., Chiu, P.C., and Cha, D.K., 2001, Reductive Dehalogenation of Chlorinated Ethenes with Elemental Iron: The Role of Microorganisms, *Water Research*, **35**(13), 3077-3084.
- Lensyl, U.B., Brian, W.D., Dan, L.S., and Heather, S., 2005, Groundwater-surfacewater interactions at the transition of an aquifer from unconfined to confined, *Journal of Hydrology*, available online.
- Li, G.C. and Feldbeck, G.T., 1972, Atrazine hydrolysis as catalyzed by humic acids, *Soil Sci*, **114**, 201-209
- Lien, H., Zhang, W., 2001, Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethenes, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **191**(1-2), 97-105.
- Luo, B., Li, J.B., hung, G.H., and Li, H.L. 2005, A simulation-based interval two-stage stochastic, model for agricultural non-point source pollution control through land retirement, *Science of the Total Environment*, Available online.
- Monson, S.J., Ma, L., Cassada, D.A., and Spalding, R.F., 1998, Confirmation and method development for dechlorinated atrazine from reductive dehalogenation of atrazine with Fe^0 , *Analytica chimica acta*, **373**, 153-160.
- Moore, M.T., Rodgers Jr., J.H., Cooper, C.M., and Smith Jr., S., 2000, Constructed wetlands for mitigation of atrazine-associated agricultural runoff *Environmental Pollution*, **110**(3), 393-399.
- Sawyer, C.N., McCarty, P.L., and Parkin, G.F., 2003, *Chemistry for Environmental Engineering and Science 5th ed.*, McGraw-Hill, p. 283, 291.
- Choe, S.H., Liljestrand, H.M., and Khim, J.Y., 2004, Nitrate reduction by zero-valent iron under different pH regimes, *Applied Geochemistry*, **19**(3), 335-342
- Sigma-Aldrich Corporation, 2005, Chem Service Inc, PS-380.
- Slater, G.F., Sherwood Lollar, B., Allen King, R., and O'Hannesin, S., 2002, Isotopic fractionation during reductive dechlorination of trichloroethene by zero-valent iron: influence of surface treatment, *Chemosphere*, **49**(6), 587-596.
- Tao, Q. and Tang, H., 2004, Effect of dye compounds on the adsorption of atrazine by natural sediment, *Chemosphere*, **56**(1), 31-38.
- William, T. and Whitman, R.V. 1978, *Soil Mechanics, SI Version*, John Wiley & Sons, p. 30.