



Photo-Fenton 공정과 UV/H₂O₂ 공정을 이용한 Lindane의 분해특성 비교 연구

A Study on the degradation of Lindane in water by a Photo-Fenton process and a UV/H₂O₂ process

이주현 · 최혜민 · 김일규*

Ju-hyun Lee · Hye-min Choi · Il-kyu Kim*

부경대학교 환경공학과

(2010년 1월22일 접수, 2010년 2월10일 수정, 2010년 2월12일 채택)

Abstract

In the present study, the degradation characteristics of Lindane by Advanced Oxidation Processes(UV/H₂O₂, Photo-Fenton process) were studied. The degradation efficiency of Lindane in aqueous solution was investigated at various initial pH values, Fenton's reagent concentrations and initial concentrations of Lindane. GC-ECD was used to analyze lindane. Lindane has not been degraded without application of AOPs over two hours. But, approximately 5% of lindane was degraded with UV or H₂O₂ alone. Lindane with UV/H₂O₂ process showed approximately 7% higher removal efficiency than H₂O₂ process. In the UV/H₂O₂ process, the pH values did not affect the removal efficiency. The optimal mole ratio of H₂O₂/Fe²⁺ for lindane degradation is about 1.0 in Photo-Fenton process. Also, the experimental results showed that lindane removal efficiency increased with the decrease of initial concentration of lindane. Under the same conditions, the order lindane of removal efficiency is as following : Photo-Fenton process > UV/H₂O₂ process > H₂O₂ process. In addition, intermediate products were identified by GC-MS techniques. Than PCCH(Pentachlorocyclohexene) was identified as a reaction intermediate of the Photo-Fenton process.

Key words : Lindane, Photo-Fenton, UV/H₂O₂, AOP, GC-ECD

주제어 : 린덴, 광펜톤반응, UV/H₂O₂, 고도산화처리공정, GC-ECD

1. Introduction

최근 잔류성 유기오염물질(Persistent Organic Pollutants, 이하 POPs)에 대한 국제사회의 관심이 증가하고 있다. POPs는 독성이 강하고 분해가 느려 환경 중에 오랫동안 잔류하면서 문제를 야기하여 국제사회차원에서 대응할 필요가 있어, 2001년 스웨덴 스톡홀름에서 개최된 외교회의를 통해 "스톡홀름 협약(Stockholm Convention

on Persistent Organic Pollutants)"을 체결하였다(안, 2001). 이 협약을 통해 PCBs, DDT, Dioxin, Lindane 등 현재까지 21가지의 물질이 관리 대상 물질로 선정되었다. 환경부에서는 스톡홀름 협약 대상물질에 대해 위해성 평가 및 실태조사 등을 진행 중이며, 향후 추가 등재된 물질들에 대한 국내 사용실태 조사, 위해성관련 배출목록(Inventory) 작성 및 규제내용을 반영한 법령개정 등 후속 대책을 추진하고 있다(안, 2001).

* Corresponding author Tel:+82-51-629-6528, Fax:+82-51-629-6523, E-mail: ikkim@pknu.ac.kr(Kim, I.)

그 중 Lindane은 농작물의 살충제, 제초제로 사용되어 왔으며, 환경 중에서 매우 안정한 화합물로 잔류성 및 생체 내 만성중독의 우려로 인해 우리나라에서는 1979년 이후 사용 및 생산이 금지되었다(정 등, 2000). 최근 스톡홀름 협약 규제 대상 물질로 추가되었으며, EPA의 Priority Pollutants list(우선관리대상화학물질)에도 포함되어 있다(<http://www.epa.gov/>). 그러나 의약품 용도로는 머릿니, 사면발이, 음 치료제 등으로 현재까지 사용 중에 있다. 식품 의약품안전청은 2006년부터 전문의약품으로 분류하여 의사 처방에 의해 사용되도록 관리하고 있으며, 스톡홀름 협약을 통해 머릿니 제거 등의 의약품 용도로는 특정면제로 분류되어 사용이 가능하다.

Lindane은 농약 용도로 사용이 금지된 지 오래되었는데도 불구하고 아직까지 국내 자연환경에서 검출되고 있다. 수질(해양수산부, 2003, 홍 등, 2006, 이, 1995), 대기(천, 2002), 퇴적물(김 등, 2006, 유, 2002), 어패류 등 생물체(위, 2008), 하폐수 슬러지(주 등, 2007) 등에서 수 ppt에서 ppb level로 검출되었다는 많은 연구 결과가 이를 뒷받침한다. 그리고 의약품 용도에 한하여 계속 사용이 가능하므로 자연환경으로 더 많은 양의 Lindane이 유입될 수 있다. 또한 다른 유기염소계 농약에 비해 용존성 및 휘발성이 상대적으로 높아 수중 용존상에 높게 분배되고, 대기를 통해 전지구적으로 이동하는 대표적인 물질로 수질, 대기, 토양으로 이동하며 자연환경을 오염시킬 개연성이 있다(해양수산부, 2003).

그럼에도 불구하고 국내에는 아직 Lindane에 대한 명확한 규제 기준이 없으며, 자체적으로 검사할 경우 미국과 WHO의 기준(수질기준 EPA 0.2 μ g/L, WHO 2 μ g/L)을 참고하고 있다. 또한, 국외에서는 물리, 화학, 생물학적으로 Lindane을 제어하는 방법에 대한 연구가 활발하나, 국내에서는 비교적 연구가 미미한 편이다.

고도산화처리공정(이하 AOPs)은 강력한 산화력을 가지는 OH radical을 이용하여 처리대상 물질을 산화시켜 최종적으로 CO₂나 H₂O 등의 형태로 무기화(Mineralization)시키는 것으로 OH radical을 생성시키는 방법에 따라서 여러 가지로 나뉜다(Park, 2003). 대부분의 난분해성 유기화합물은 전통적인 생물학적 방법, 화학적 방법 등 기존 처리 방법으로는 한계가 있어 그 대안으로 AOPs가 연구되어 왔으며, AOPs 종류로는 UV/H₂O₂, UV/TiO₂, UV/O₃, Fenton, Photo-Fenton, 광촉매, 전자빔, 초음파 등이 있다(Safarzadeh-Amiri 등, 2003). 이들 공정은 기존의 화학적, 생물학적, 물리적 흡착, 촉매이용방법 등이 다량의 산화제에 따른 부담감, 미생물의 적용여부, 흡착에 의한 2차 처리, 고가의 귀금속촉매 사용에 따른 경제성 등의 문제점이

지적되어 왔으나, 경제적이고 환경 친화적인 방법이라는 장점을 가지고 있다(Park, 2003).

따라서 본 연구에서는 고도산화처리공정 중 UV/H₂O₂ 공정과 Photo-Fenton 공정을 이용하여 수중에서 Lindane의 분해 특성을 파악하여 가장 효과적인 처리 방법을 찾고자 하였다. 본 연구에서는 기존의 수질에 잔류하는 Lindane의 농도, 토양으로부터 용출되거나 대기로부터 유입될 가능성, 의약품 용도로 제조 또는 사용된 후 수중에 유입될 가능성을 고려하여 초기 농도를 50ppb로 설정하였다. 본 연구에서 영향 인자로는 pH, 대상물질의 초기농도, H₂O₂의 주입농도, Fe²⁺의 주입농도 등이 고려되었다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 시약

본 연구에 사용된 Lindane은 Aldrich사의 시약(순도 97%)을 사용하였으며, pH 조절을 위해 Junsei사의 HNO₃(순도 60~61%)와 Yakuri Pure사의 NaOH(순도 96%)를 사용하였다. 또한 Photo-Fenton 공정에 사용한 시약으로 Junsei사의 H₂O₂(순도 30%)와 Sigma-Aldrich사(순도 99%)의 FeSO₄·7H₂O를 이용하였다. 또한 Lindane을 추출하기 위해 Fisher Scientific사(순도 99.8%, HPLC grade)의 Hexane을 이용하였으며, 이온강도(Ion Strength) 조절을 위해서 Junsei사의 NaClO₄·H₂O(순도 98%)를 사용하였다.

2.2 실험장치

본 연구에 사용된 반응기의 구조를 Fig. 1에 나타내었다. UV 램프에서 발생하는 열이 반응 용액에 영향을 미치지 않게 하기 위해 UV 램프 가동시 냉각수를 순환시켰다. 본 실험에 사용한 실험 장치는 반응기, 자외선램프, 교반기 등으로 구성되어 있다. 반응기는 용량이 650mL인 자외선이 투과 가능한 pyrex glass로 제조하였으며, 중앙 튜브에 UV 램프(출력강도 2.6W, Sankyo Denki Com. Blacklight Blue lamp, F15T8BLB, 파장 : 315~400nm)를 장착하였다. 광원이 외부로 방출되는 것을 차단하고 반응기 전 영역에 UV가 균일하게 조사되도록 하기 위하여 반응기 외벽에 거울을 부착하였다. 자외선 램프에서 발생하는 열에 의한 영향을 최소화 하기위해 중앙 tube 외부에 냉각관을 설치해 냉각수를 순환시켜 반응 용액의 온도 상승을 방지하였다. 반응기와 용액 저장조 하단에는 교반기를 설치하여 반응 용액이 균질한 상태를 유지하도록 하였다. 반응기의 상부는 Teflon tape을 이용하여 외부와 차단하였다. 이온강도 조절을 위하여 NaClO₄·H₂O의 농도를 0.05M로 하였다.

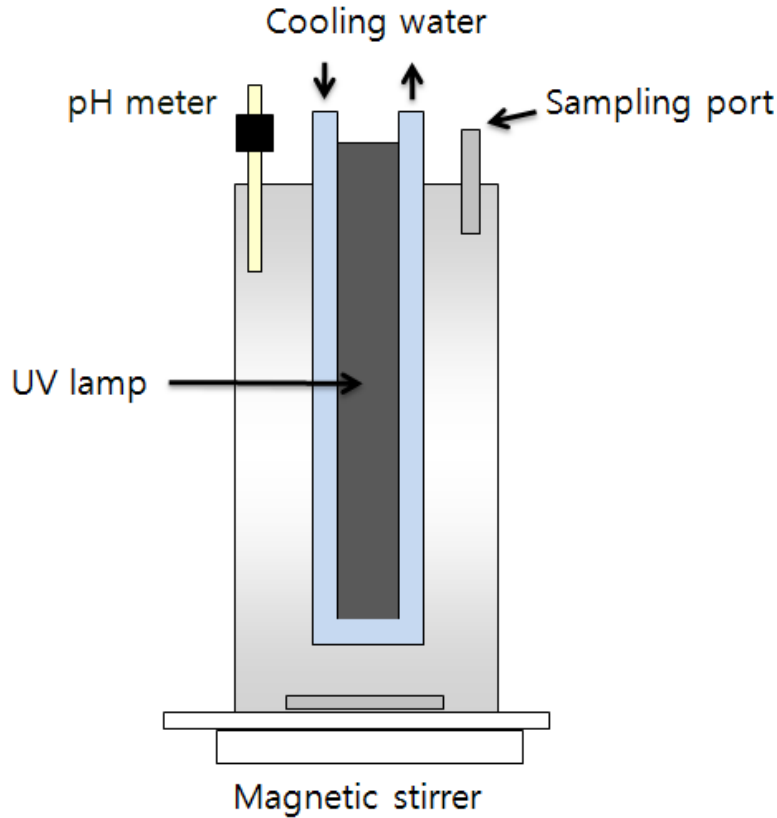


Fig. 1. Schematic diagram of reactor for AOPs.

2.3 실험방법

2.3.1 UV/H₂O₂ 공정

UV 램프를 작동시키기 전에 Lindane용액의 초기 pH를 조절하였으며, pH 측정은 Istek사의 125PD model을 이용하였다. 이 후 H₂O₂가 첨가되는 시간을 반응 시작 시간으로 설정하고, H₂O₂가 첨가됨과 동시에 UV 램프를 작동시켰다. 반응 시작 후 일정 시간 간격으로 sample을 채취한 후 Hexane을 이용하여 Lindane을 추출하였다. UV/H₂O₂ 공정은 총 반응시간을 120분으로 설정하였다.

2.3.2 Photo-Fenton 공정

Photo-Fenton 공정은 Fenton 시약이 첨가됨과 동시에 UV 램프를 작동시켰으며 그 순간을 반응 시작시간으로 설정하였다. 반응 시작 후 일정 시간 간격으로 sample을 채취한 후 Hexane을 이용하여 Lindane을 추출(liquid-liquid extraction method)하였다. Photo-Fenton 공정은 반응 시작 후 초반에 빠르게 반응이 시작되고 10분 경과 이후부터는 반응속도가 급격히 감소하는 경향을 보여 총 반응시간을 60분으로 설정하였다.

2.4 Lindane 및 중간생성물 분석방법

2.4.1 Lindane의 분석방법

Lindane과 Hexane을 각각 2mL씩 취하여 1분간 격렬히 혼합하여 Lindane을 추출하였다. 추출 후 수층과 Hexane 층의 완전한 분리를 위하여 원심분리기에서 3000rpm의 속도로 1분간 원심분리를 실시하였다. 분리 후 Hexane층만 따로 취하였으며, 그 중 2μL를 GC 주입용 실린지를 이용하여 GC-ECD에 직접 주입하였다. Lindane을 분석하기 위해서 HP-5 capillary column(J&W Scientific사, 0.32mm x 30m x 0.25μm)과 전자포획검출기(Electron Capture Detector(ECD))가 장착된 Agilent Technologies사 4890D GC를 사용하여 분석하였다. 이 방법으로 추출하였을 경우 Lindane의 회수율은 84~92%로 나타났으며 GC-ECD에서 Lindane의 검출한계는 0.1ppb이하로 확인되었다.

2.4.2 중간생성물 분석방법

Lindane이 분해되는 반응경로 파악을 위한 중간생성물을 분석하기 위해 초기농도를 5ppm으로 설정하였으며,

Fenton 시약의 주입농도는 H₂O₂와 FeSO₄·7H₂O의 농도를 각각 5mM로 하였다. 또한 Fenton 시약의 주입과 동시에 UV를 가동시켜 Photo-Fenton 공정으로 반응기를 가동하였다. 반응 시작 후 일정 시간 간격으로 12mL씩 sample을 채취한 후 HNO₃ 용액을 이용하여 pH를 2이하로 조절한 뒤, 헥산 2.5mL를 이용하여 3분간 격렬히 혼합하여 추출 (liquid-liquid extraction method)하였다. 추출 후 원심분리를 실시하여 Hexane층만 따로 취해 GC-MSD를 이용하여 중간생성물을 분석하였다. 중간생성물을 분석하기 위해 Agilent Technologies사의 HP-5 capillary column (0.25mm x 30m x 0.25μm)과 질량분석기(Mass Spectrometry Detector(MSD))가 장착된 Agilent Technologies사 6890D GC를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Blank Test

상온, 상압 상태에서 Lindane이 수용액으로부터 휘발을 통해 제거되는지의 여부를 파악하기 위해 Lindane의 초기 농도를 50ppb로 하고, pH를 3, 7, 9로 맞춰서 120분 동안 magnetic stirrer를 이용하여 교반만 시켜주었다. 그 결과 분해율은 2% 이내로 나타났으며, 교반만을 통해서는 Lindane의 제거가 거의 일어나지 않음을 알 수 있었다. 또한 UV만 조사하였을 경우나 H₂O₂ 0.1mM, FeSO₄·7H₂O을

0.1mM 농도로 주입하여 120동안 교반시킨 경우에도 분해율은 각각 약 5%, 3%, 5%로 나타나, UV나 H₂O₂ Fe²⁺만으로는 Lindane의 분해에 큰 효과가 없는 것으로 판단된다. 실험 결과는 Fig. 2에 나타내었다.

3.2 UV/H₂O₂ 공정

UV/H₂O₂ 공정은 주입되는 UV의 촉매 작용으로 산화제 H₂O₂로부터 발생하는 여러 자유 radical(HO₂, OH· 등)의 강력한 산화력으로 미생물을 비롯한 여러 유기물질, 금속염 등 폐수 속의 오염물질을 최종적으로 CO₂와 H₂O, mineral acids 등의 무해한 화합물로 산화시키거나 생물학적 분해 가능한 물질로 전환시키는 공정이다(김, 1998).

H₂O₂는 주로 파장 300nm 미만의 UV에 의하여 식(1)과 같이 OH radical로 직접적으로 광분해 된다(Baxendale 등, 1957). 생성된 매우 강력한 산화물질인 OH radical은 유기 화합물(RH)을 산화시켜 유기 radical(R·)을 생산하며, 이렇게 생산된 유기 radical은 반응성이 높아 산화가 더욱 진행된다(Legrini 등, 1993, Venkatandri 등, 1993).

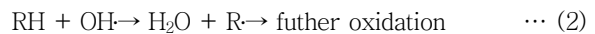


Fig. 3에 나타낸 바와 같이 Lindane의 초기농도 50ppb, pH 3인 조건에서 H₂O₂ 주입량을 0.1mM, 1mM, 10mM로

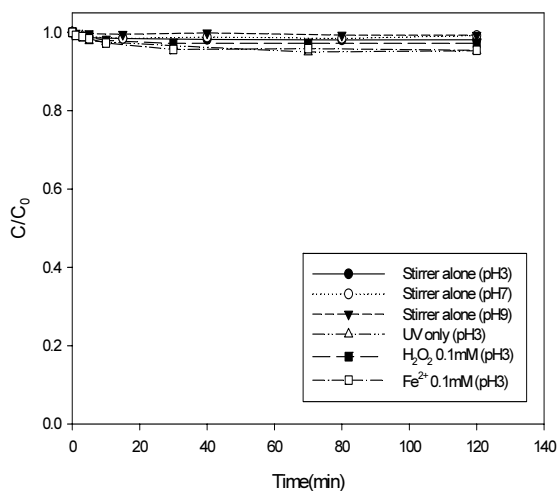


Fig. 2. Blank tests and experiments with reagents for degradation of Lindane (Experimental conditions : C₀=50ppb, NaClO₄=0.05M)

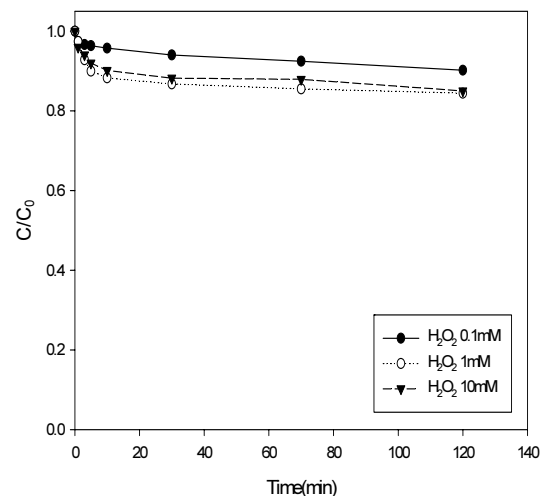


Fig. 3. Degradation of Lindane by UV irradiation in the presence of H₂O₂ (Experimental conditions : C₀=50ppb, pH=3.0, NaClO₄=0.05M).

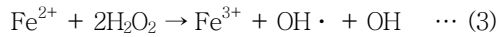
변화시킨 결과, 최종적으로 각각 약 9.8%, 15.5%, 15.0%가 분해되어 제거되었다. H₂O₂농도가 증가 할수록 분해율도 증가하였으나, H₂O₂농도가 1mM이상이 되었을 경우, 더 이상 분해율이 증가하지 않았는데, 이는 적정량을 초과하여 H₂O₂를 주입할 경우 H₂O₂가 분해되어 O₂와 H₂O로 변환하여 효율이 감소되기 때문으로 판단된다. H₂O₂만 단독으로 주입하였을 때보다 UV/H₂O₂공정이 분해율이 더 증가하긴 하였으나, 본 연구조건에서는 UV/H₂O₂ 공정만으로는 큰 분해효율이 나타나지 않았다. 또한 Fig.4와 같이 pH의 변화는 공정 효율에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

3.3 Photo-Fenton 공정

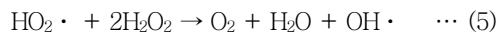
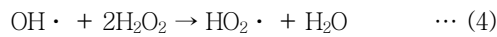
3.3.1 H₂O₂ 주입량 변화에 따른 Photo-Fenton 공정 효율의 변화

Photo-Fenton 반응은 Fenton 반응과 UV/H₂O₂ 공정이 결합되어 산화제로서 유기물질들과 비선택적으로 반응하는 OH radical을 생성한다. Haber와 Weiss(1934)는 Fenton 산화 반응의 mechanism을 아래와 같은 연쇄 반응(chain reaction)으로 제안하였다.

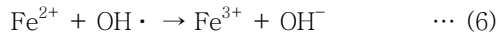
(가) 개시: radical 생성



(나) 전파: 개시 단계에서 생성된 radical로부터 새로운 radical이 생성



(다) 종결: radical이 소멸



식 (3)의 Fenton 반응에서 생긴 Ferric hydroxy complexes, 예를 들면 Fe³⁺, Fe(OH)²⁺들은 UV에 의하여 광분해 되어 Fe²⁺와 OH radical을 생성한다(Bauer 등, 1999, Engwall 등, 1999). Faust와 Hoigen(1990)의 보고에 의하면 Fe(OH)²⁺의 흡수스펙트럼이 420nm의 파장까지 나타내며, 대기에서 태양광선에 의하여 Fe³⁺의 광반응이 OH radical의 발생원으로 작용한다. 따라서 Photo-Fenton 반응은 기존의 Fenton 반응에 UV를 조사하여 Fe²⁺와 H₂O₂와의 반응에 의해 생성된 Fe³⁺를 바로 응집공정에 이용하기 전에 다시 Fe²⁺로 재환원 시켜 더 많은 OH radical을 생성토록 함으로써, Fenton 반응에 비해 Photo-Fenton 반응이 뛰어난 산화특성을 가지고 있다(조 등, 2000). 일반적으로 Photo-Fenton 공정에서 최적의 pH는 3~3.5로 알려져 있다(홍, 2007).

Photo-Fenton 공정에서 Fe²⁺농도를 0.1mM로 고정하였을 때, H₂O₂ 주입 농도를 변화시킨결과, 반응시작 60분을 경과하였을 때 H₂O₂ 농도가 0.01mM, 0.04mM인 경우

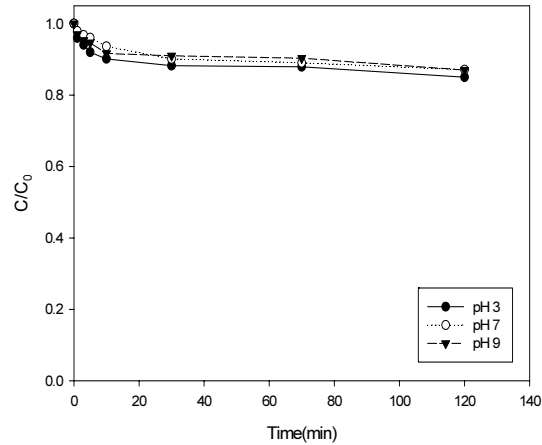


Fig. 4. Degradation of Lindane at various pH by UV/H₂O₂ process (Experimental conditions : C₀=50ppb, H₂O₂=10mM, NaClO₄=0.05M).

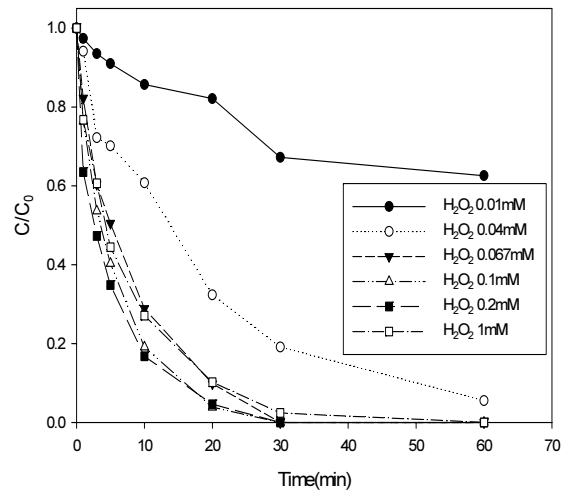


Fig. 5. Effect of the H₂O₂ concentration on degradation of Lindane in the Photo-Fenton process(Experimental conditions: C₀=50ppb, Fe²⁺=0.1mM, pH=3.0, NaClO₄=0.05M).

Lindane이 각각 약 37.4%, 94.5%가 분해되었다. 또한 H₂O₂농도가 0.067mM, 0.1mM, 0.2mM인 경우 반응시작 30분을 경과하였을 때 99.9% 이상 분해되었으며, 1mM인 경우에는 반응시작 60분을 경과하였을 때 99.9% 이상 분해되었다. H₂O₂주입량이 0.1mM일 때와 0.2mM일 때 분해효율이 큰 차이가 없었으며, H₂O₂가 적게 들어갈수록 효율적이므로 H₂O₂ 주입농도 0.1mM이 적정량으로 판단된다. 따라서 Photo-Fenton에서 최적의 mole ratio는 H₂O₂/Fe²⁺이 약 1.0로 판단된다. 결과는 Fig. 5에 나타내었다.

3.3.2 FeSO₄ · 7H₂O 주입량에 따른 Photo-Fenton 공정 효율 변화

Photo-Fenton 공정에서 많은 양의 철염을 주입하게 되면 갈색의 탁도를 유발하게 되고, 이것은 광분해에 필요한 UV의 흡수를 방해하게 되며, OH radical의 재결합을 유도하여 OH radical의 소모에 기여하게 된다(Walling, 1975).

H₂O₂ 농도를 0.01mM로 고정시키고 Fe²⁺주입농도를 0.005mM, 0.01mM, 0.02mM로 변화시킨 결과, 반응시작 60분을 경과하였을 때 Lindane은 각각 약 51.2%, 58.9%, 58.0%가 분해되었다. Fe²⁺ 주입농도가 증가할 수록 최종 분해율도 증가하지만, 적정 비율(mole ratio가 H₂O₂/Fe²⁺이 약 1.0일 때)을 넘어가면 Fe²⁺를 고농도로 주입하더라도 최종 분해율이 더 이상 증가하지 않았다. 이는 모든 H₂O₂가 소모되어 더 이상의 분해효과가 발생하지 않기 때문으로 판단되며, 결과는 Fig. 6에 나타내었다.

3.3.3 초기 농도 변화에 따른 Photo-Fenton 공정 효율 변화

Lindane의 초기 농도가 50ppb, 25ppb, 5ppb 일 때, 60분간 반응한 결과 각각 약 58.8%, 68.6%, 87.5%가 분해되었다. Photo-Fenton 공정에서 Lindane 초기 농도가 증가할수록 분해효율이 감소하는 것을 확인하였으며, 결과는 Fig. 7에 나타내었다.

3.3.4 Fenton 시약 주입량의 변화에 따른 효율 비교

앞서 구했던 Photo-Fenton 반응에서의 최적비율(mole ratio가 H₂O₂/Fe²⁺이 약 1.0)로 주입시약의 농도 변화에

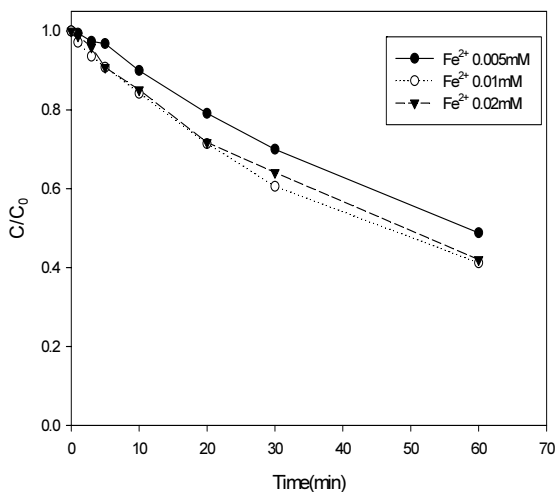


Fig. 6. Effect of the Fe²⁺ concentration on degradation of Lindane in the Photo-Fenton process (Experimental conditions: C₀=50ppb, H₂O₂=0.01mM, pH=3.0, NaClO₄ =0.05M).

따른 분해 효율을 살펴보았다. 주입농도를 H₂O₂ : Fe²⁺가 0.1mM : 0.1mM, 0.05mM : 0.05mM, 0.01mM : 0.01mM로 변화시켰다. 그 결과, 전체 주입농도가 증가할수록 그에 비례하여 분해 효율이 증가하였다. H₂O₂ : Fe²⁺가 0.1mM : 0.1mM일 경우, 반응 시작 후 30분 경과하였을 때 Lindane의 분해가 99.9% 이상 진행되었으며, 시약주입량을 절반으로 줄인 H₂O₂ : Fe²⁺ = 0.05mM : 0.05mM일 때도 반응 시작 후 1시간이 경과하였을 때 Lindane의 분해가 99.9% 이상 진행되었다. 미량의 Fenton 시약을 이용한 Photo-Fenton 공정에서 Lindane의 분해가 잘 일어남을 확인하였으며 결과는 Fig. 8에 나타내었다.

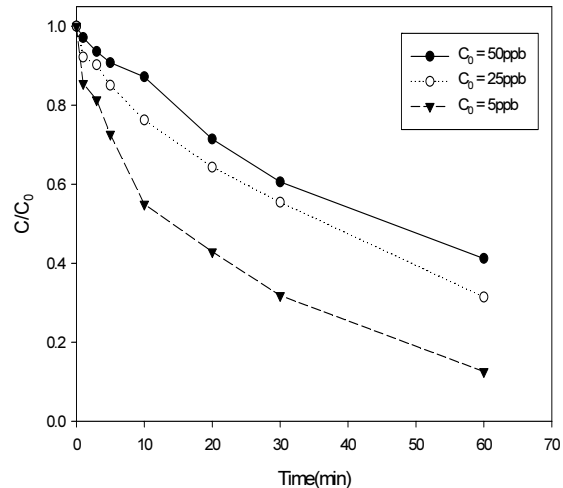


Fig. 7. Effect of the initial concentration on degradation of Lindane in the Photo-Fenton process (Experimental conditions: H₂O₂=0.01mM, Fe²⁺=0.01mM, pH=3.0, NaClO₄=0.05M).

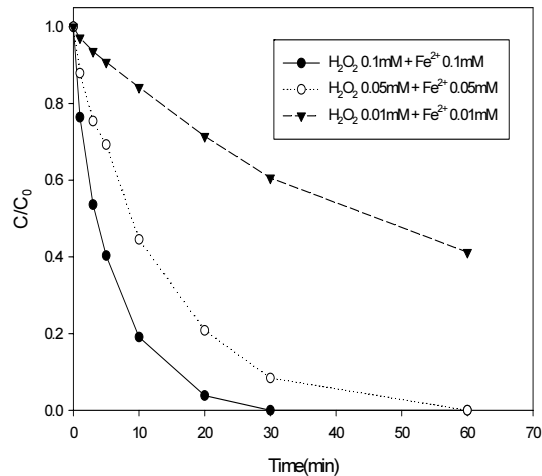


Fig. 8. Effect of the Fenton reagent concentration on degradation of Lindane in the Photo-Fenton process (Experimental conditions: C₀=50ppb, pH=3.0, NaClO₄=0.05M).

3.4 각 공정별 분해효율 비교

Fig. 9에 각 공정별로 분해효율을 비교하여 나타내었다. Lindane의 초기농도를 50ppb, pH 3, H₂O₂=0.1mM로 조건을 고정시킨 상태에서 여러가지 공정 별로 분해 효율을 비교하였다. 분해 효율을 높은 순으로 나열하면 Photo-Fenton 공정, UV/H₂O₂ 공정, H₂O₂만 주입한 경우 순으로 Photo-Fenton 공정이 가장 효율이 좋았다.

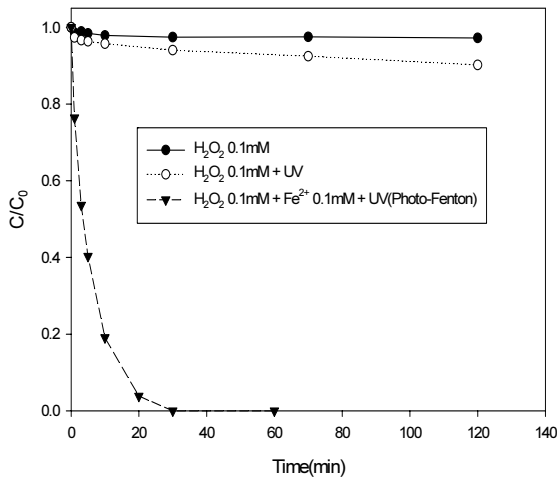


Fig. 9. The degradation of Lindane by various combination processes (Experimental conditions: C₀=50ppb, pH=3.0, NaClO₄=0.05M).

3.5 중간생성물 연구

선행 연구들을 살펴보면 화학적, 생물학적으로 Lindane을 분해하는 연구에서 대부분 동일한 패턴의 Lindane 분해 경로가 제시되었다. Lindane이 분해가 진행될수록 탈염소화 반응에 의해 분해가 되는 경향을 나타내었다. Fu 등 (2005)은 α-Fe₂O₃를 이용한 Lindane의 광분해 특성 연구에서 중간생성물로 PCCH(Pentachlorocyclohexene), TCBs(Trichlorobenzenes), DCBs(Dichlorobenzenes)을 확인하였다. 또한 Phillips 등(2001)은 박테리아를 이용한 생물학적 분해에서 중간생성물로 DCP (Dichlorophenol)와 TCB를 확인하였다. Fig. 10에 나타낸 바와 같이 반응 시작 후 10분, 20분, 30분 경과하였을 때 채취한 sample에서 PCCH를 확인하였으며, 이는 앞서 언급한 연구자들에 의해 밝혀진 중간생성물과 일치한다. 이 중간생성물 분석 결과는 수용액 상의 Lindane이 어떤 과정으로 분해되어 가는지를 추정할 수 있게 한다. Lindane은 분해되기 시작하면 탈염소화 반응이 진행되며, PCCH, TCB, DCB, DCP, TCP (Tetrachlorophenol) 등으로 분해되다 최종적으로 CO₂와 H₂O로 분해될 것이라 추정된다.

4. 결론

본 연구에서는 여러가지 고도산화처리공정 중 UV/H₂O₂, Photo-Fenton 공정을 이용하여 수중에서 Lindane의 분해 특성을 파악하여 가장 효과적인 처리 방법을 찾고자 하였으며 그 결과는 다음과 같다.

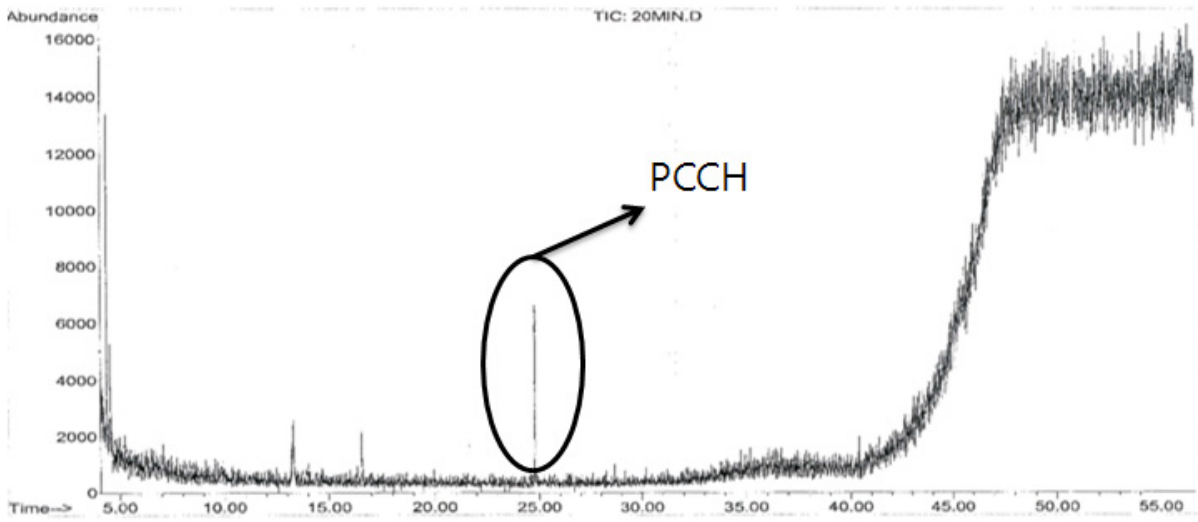


Fig. 10. Gas chromatogram from GC/MS analysis of the Lindane reaction products (Experimental conditions: C₀=5ppm, H₂O₂=5mM, Fe²⁺=5mM, pH=3.0, NaClO₄=0.05M).

- 1) Lindane은 자연 상태에서 거의 분해가 일어나지 않았으며, UV나 H₂O₂, Fe²⁺만 단독으로 주입하였을 경우에도 분해효율이 5%이하로 분해효과가 거의 없는 것으로 나타났다.
- 2) UV/H₂O₂ 공정은 같은 조건에서 H₂O₂만 주입한 경우보다 분해효율이 약 7% 증가하였으며, pH의 변화가 분해 효율에 미치는 영향은 거의 없었다.
- 3) Photo-Fenton 공정에서 최적 mole ratio는 H₂O₂/Fe²⁺이 약 1.0 나타났고, 최적 mole ratio 이상으로 한쪽 시약만 과량으로 주입하였을 경우에는 주입량과 분해효율이 비례하지 않았으며, 오히려 분해효율이 감소하였다.
- 4) Lindane의 초기농도가 증가할수록 분해 효율은 감소하였다.
- 5) 동일한 조건에서 각 공정별로 분해 효율을 비교해 본 결과, 효율을 높은 순으로 나열하면 Photo-Fenton 공정, UV/H₂O₂ 공정, H₂O₂만 주입한 경우 순으로 Photo-Fenton 공정이 가장 효율이 좋았다.
- 6) Lindane의 초기농도가 50ppb인 경우, Photo-Fenton 공정에서 H₂O₂ 0.1mM, Fe²⁺ 0.1mM 농도로 미량의 Fenton 시약을 이용한 Photo-Fenton 공정에서 EPA와 WHO의 수질기준을 만족하였으며(EPA 0.2µg/L, WHO 2µg/L), H₂O₂ 0.05mM, Fe²⁺ 0.05mM 농도로 주입하였을 때도 EPA와 WHO의 수질기준을 만족하여, 미량의 Fenton 시약을 이용한 Photo-Fenton 공정에서도 Lindane이 잘 분해됨을 알 수 있었다.
- 7) Lindane의 Photo-Fenton 반응에 의한 중간생성물을 분석한 결과, PCCH (Pentachlorocyclohexene)가 검출됨을 확인하였다.

본 연구결과는 같은 분자식을 가진 HCH(Hexachloro-cyclohexane) 화합물의 여러 이성질체의 처리에도 적용이 가능할 것으로 판단되며, 향후 스톡홀름 협약 대상 물질의 제어 방법 연구 시 기초자료로 사용이 가능할 것이라 판단된다.

5. 사 사

본 연구는 기상지진기술개발사업단(과제번호 CATER 2007-4403)의 지원으로 수행되었습니다.

6. 참고문헌

김수명(1998) 난분해성 유기오염물의 화학적 산화를 위한 Photo-Fenton 반응의 기초 연구, *대한환경공학회지*, **20**(10), pp.1385-1394.

- 김중희, 조현서, 유준, 최윤석, 정창수(2006) 광양만 및 가막만의 유기염소계 화합물 분포에 관한 연구", *한국해양환경공학회 2006년도 추계학술대회 논문집*, pp.40-43.
- 안연순(2001) 잔류성유기오염물질(POPs)스톡홀름 컨벤션 결과 및 동향, *21C환경정책연구*, 제5호, pp.1-6.
- 위성용, 민병윤(2008) 한국 연한 어패류 내에 지속성유기오염물질의 잔류레벨 및 분포특성, *2008년도 한국해양과학기술협의회 공동학술대회논문집*, pp.3014-3021.
- 유준(2002) 황해 연안호나경의 유기염소계 화합물과 유기인계 농약의 분포에 관한 연구, 한양대학교 박사 학위논문
- 이명숙(1995) 대구지역 소하천에서의 농약 잔류 특성, 영남대학교 석사 학위논문
- 임학규, 남궁규철, 윤제용(2005) 펜톤 화학 반응의 이론적 이해, *한국공업화학지*, **16**(1), pp.9-14.
- 정용호, 김장익(2000) 최신농약학, 시그마프레스
- 조일형, 고영림, 이소진, 이홍근, 조경덕(2000) Fenton 및 Photo-Fenton 산화공정을 이용한 염색 폐수의 처리에 관한 연구, *한국환경위생학회지*, **26**(4), pp.29-37.
- 주준형, 이인석, 심원진, 오정은, 은희수, 김윤석(2007) 하·폐수 슬러지에서 발생하는 유기염소계 잔류성 유기오염물질 분석, *2007년 환경공동학술대회 논문집*, pp.1212-1214.
- 천만영(2002) 대기중 HCHs의 온도 의존성, *안성산업대학교논문집*, 제33집, pp.231-240.
- 해양수산부(2003) 새만금 해양환경보전대책을 위한 조사연구(1차년도)-수질모니터링 및 모델링 연구
- 홍상희, 심원준, 이동호, 임운혁, 오재룡, 김은수(2006) 새만금 해양환경에서의 잔류성 유기염소계 농약의 분포 및 특성, *Ocean and Polar Research*, **28**(3), pp.317-329.
- 홍성훈(2007) 다양한 고급산화공정을 이용한 2-chlorophenol의 분해특성 연구, 부경대학교 석사 학위논문
- EPA 홈페이지, <http://www.epa.gov/>
- Bauer, R., Waldner, G., Fallmann, H., Hager, S., Klare, M. and Krutzler, T.(1999) The Photo-Fenton reaction and the TiO₂/UV process for waste water treatment - novel developments, *Catal. Today*, **53**, pp.131-144.
- Baxendale, J.H. and Wilson, J.A.(1957) The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities, *Trans. Farad. Soc.*, **53**, pp.344-356.
- Engwall, M.A., Pignatello, J.J. and Domenico, G.(1999) Degradation and detoxification of the wood preservatives creosote and pentachlorophenol in water by the photo-Fenton reaction, *Water Research*, **33**(5), pp.1151-1158.
- Faust, B.C. and Hoigne, J.(1990) Photolysis of

- Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radical in clouds, fog and rain, *Atomes. Environ.*, **24A**(1), pp.79-87.
- Fu, H., Quan, X., Zhao, H.(2005) Photodegradation of γ -HCH by α -Fe₂O₃ and the influence of fulvic acid, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **173**, pp.143-149.
- Haber, F., and Weiss, J.(1934) The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salt, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A147**, pp.332-351.
- Legrini O, Oliveros E, Braun A.M.(1993) Photochemical processes for water treatment, *Chem Rev*, pp.671-698.
- Park, Y.S. and Ahn, K.H.(2003) Photocatalytic decolorization of Rhodamine B using immobilized TiO₂ onto GF/C and fluidized bed reactor, *J. of the Environ. Sci.*, **12**, pp.1277-1284.
- Safarzadeh-Amiri, A., Bolton, J.R. and Cater, S.R.(1997) Ferrioxalate-Mediated Photodegradation of organic pollutants in contaminated water, *Water Research*, **31**(4), pp.787-798.
- Theresa M., Phillips, Alan G., Seech, Hung Lee, Trevors, J.T.(2001) Colorimetric assay for Lindane dechlorination by bacteria, *Journal of Microbiological Methods* **47**, pp.181-188.
- Venkatandri R., Peters W.R.(1993) Chemical oxidation technologies: ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis, *Haz Waste Haz Mater.* **10**(2), pp.107-149.
- Walling C. (1975) Fenton's reagent revisited, *Acc. Chem. Res.*, **8**, pp.125-131.