

수질-2 감마선 조사에 의한 TCE, PCE 제거에 미치는 과산화수소의 효과

윤정효*, 정흥호, 정진호, 유대현, 이면주
한국원자력연구소

1. 서 론

지표수나 지하수 등의 수질오염은 물 부족을 심화시킨다. 수질오염의 여러 원인 물질 중에서도 TCE와 PCE는 발암물질로 알려져 이로 인해 오염된 지하수를 음용수로 활용하고자 할 경우 이들의 제거는 필수적이다.

TCE와 PCE에 오염된 지하수정화방법에는 원위치정화법과 비원위치정화법이 있다. 비원위치정화법 중에는 양수하여 지상에서 처리하는 방법이 있으며, 적용 가능한 기술로써 최근 감마선을 활용하는 방법과 UV를 활용하는 방법들이 연구되어지고 있다. 두 처리방법의 공통점은 이들로부터 발생하는 에너지를 물에 조사할 경우 생성되는 $\cdot\text{OH}$ 를 이용하는 데 있다. 그러나 일반적으로 UV에 의한 수처리 공정에서는 $\cdot\text{OH}$ 의 생성량이 적어 많은 양의 $\cdot\text{OH}$ 을 얻기 위해서 과산화수소를 별도로 첨가하기도 한다. 감마선은 UV의 보다 큰 에너지에 의한 수화반응으로 UV 공정에서 보다 많은 $\cdot\text{OH}$ 을 생성한다. 감마선 조사공정에서 보다 더 많은 $\cdot\text{OH}$ 를 생성시키고, TCE와 PCE의 분해를 증가시키기 위해 과산화수소를 첨가하고 이에 대한 영향을 규명해 보았다. 이를 위하여 $\cdot\text{OH}$ 의 변화를 EPR/spin-trapping 방법을 활용하였다.

2. 재료 및 실험방법

TCE, PCE와 과산화수소는 Aldrich사 제품으로 순도 99.5%, 98.0%와 35%로 각각 사용하여 용액을 제조하였다. 방사선(감마선)원으로는 Cobalt-60(방사능 : 270 Ci)을 이용하였다. 시료병은 바이알이며, 투명유리로 되어있고, 부피는 45ml이었다. DMPO(5,5-dimethyl-pyrroline-N-oxide:Aldrich) 용액은 100mM으로 제조하였다.

TCE와 PCE의 농도분석은 GC(Younglin-M600D, ECD, 한국)를 이용하여 분석하였다. GC 칼럼은 길이 30m, 외경 0.542mm, 내경 30 μm 인 모델 DB-624를 사용하였다. 분석조건은 오븐온도:90 $^{\circ}\text{C}$, 주입구 온도:250 $^{\circ}\text{C}$, 검출기 온도:280 $^{\circ}\text{C}$, 캐리어 가스:고순도 질소(99.999%, 4.9ml/min), split ratio:10:1, 시료주입 부피:1 μl 이었다.

감마선 조사에 의해 생성된 $\cdot\text{OH}$ 를 측정하기 위한 DMPO 용액은 DMPO 시약을 인산염 완충액(0.1M, pH7.4)에 주입하여 만들었다. $\cdot\text{OH}$ 는 DMPO 용액을 감마선 조사시킨 후 즉시 약 25 μl 를 모세관에 옮긴 후, EPR(Electron Paramagnetic Resonance :Bruker EMX spectrometer)/spin-trapping의 방법으로 측정하였다. 분석조건은 마이크로파 주파수 9.74GHz, 마이크로파 전력 5.00 mW, 변조 주파수 100 kHz, 변조 진폭 3.00G이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. TCE와 PCE의 제거에 미치는 과산화수소의 영향

Fig.1은 dose의 변화에 의한 TCE(10 mg/ℓ)의 제거를 나타내었다. 과산화수소를 첨가하지 않고 감마선 조사를 실시한 TCE는 500Gy에서 86%의 제거를 보이고 있다. 과산화수소(0.58mM)를 첨가하고 감마선 조사를 실시한 TCE는 500Gy에서 82%의 제거를 보였으며, 또한 다른 농도(0.23, 0.38mM)의 과산화수소를 첨가하여도 TCE의 제거에는 변화함이 없었다.

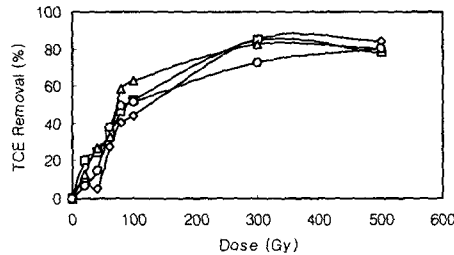


Fig. 1. Removal of TCE for variation of dose(Gy); ◇:hydrogen peroxide 0.0 mM, □: hydrogen peroxide 0.23 mM, △: hydrogen peroxide 0.38mM, ○:hydrogen peroxide 0.53mM.

Fig. 2는 dose의 변화에 의한 PCE의 제거를 나타내었다. PCE는 100Gy에서 과산화수소 농도 0mM, 0.18mM, 0.30mM, 0.42mM에서 각각 80.0, 63.9, 43.9, 21.0%의 제거를 보였었다. TCE의 경우와는 달리 과산화수소의 농도증가에 따라 오히려 PCE의 제거는 잘 되지 않는 것으로 나타났다.

3.2. EPR/spin-trapping 방법에 의한 ·OH의 측정

감마선 조사에 의한 TCE와 PCE의 분해는 일반적으로 감마선에 의한 물의 분해에서 생성된 e_{aq}^- , ·OH등에 의해 이루어진다.(Koster등,1972) 그러나 e_{aq}^- 는 용존된 O₂와 주로 반응하여(Anbar등, 1973) TCE와 PCE의 분해에 대부분 참여하지 못했다.(Yoon등) 따라서 ·OH에 의해 TCE와 PCE는 분해되므로 ·OH의 측정이 필요하게 되었다.

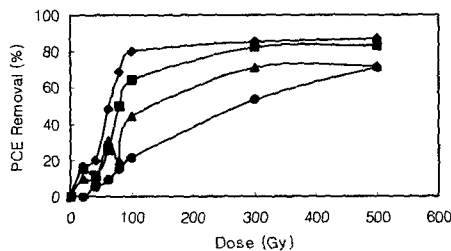


Fig. 2. Removal of PCE for variation of dose(Gy); ◆:hydrogen peroxide 0.0 mM, ■:hydrogen peroxide 0.18mM, ▲:hydrogen peroxide 0.30mM, ●:hydrogen peroxide 0.42mM.

·OH은 DMPO와 ·OH가 반응하여 형성된 DMPO-OH를 EPR에 의해 측정되었다.(Finkelstein등, 1980). Fig.3은 감마선 조사량(dose)의 변화에 의해 DMPO용액과 혼합액(과산화수소용액(0.089mM)+DMPO용액)에 형성된 DMPO-OH를 EPR의 신호강도로 나타내었다. DMPO용액의 EPR 신호강도와 혼합액의 신호강도는 감마선 조사량의 변화에 따라 거의 변화가 없었다. 이 결과로 보아, 과산화수소의 첨가에 의한 ·OH의 증가는 없었다.

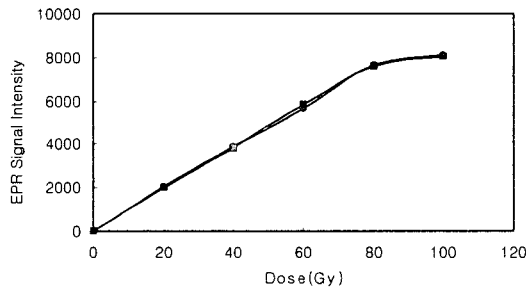


Fig. 3. Variation of the EPR signal intensity of the DMPO-OH spin adduct generated from gamma irradiation in the presence of DMPO(●) and/or the hydrogen peroxide(■).

Fig. 4는 100Gy에서 과산화수소의 농도변화에 따른 EPR 신호강도의 변화를 나타내었다. EPR의 신호강도는 과산화수소의 농도(0.1 ~ 0.5mM) 변화에도 불구하고 변화가 없었다. 따라서, 과산화수소의 농도증가는 ·OH의 형성에 영향이 없었다.

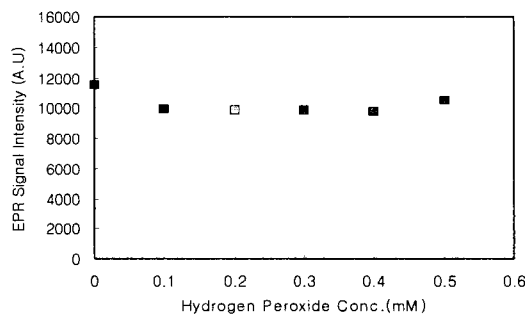


Fig. 4. Effect of Hydrogen peroxide on the EPR signal intensity of the DMPO-OH spin adduct generated from gamma irradiation in the presence of DMPO.

4. 요약

감마선 조사에 의한 TCE와 PCE의 분해에 있어서, TCE는 과산화수의 영향을 거의 받지 않았지만, PCE는 과산화수소의 농도증가에 따라 분해가 감소되었다. 이들의 원

인을 밝혀내기 위해 과산화수소의 첨가에 따른 $\cdot\text{OH}$ 의 생성량 변화를 EPR/spin-trapping의 방법에 의해 확인한 결과, EPR의 DMPO-OH의 신호강도 조사에서 과산화수소를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우 모두 차이가 거의 없었다. 따라서 감마선 조사에 과산화수소를 별도로 첨가해도 $\cdot\text{OH}$ 의 생성량 증가가 없는 것으로 보아, 방사선에 의한 TCE 분해에 있어 과산화수소의 첨가는 큰 영향을 주지 않는다는 것을 밝힐 수 있었다. 그러나 PCE의 경우는 향후 계속 연구될 예정이다.

참고문헌

- E.Finkelstein, G.M.Rosen, E.J.Rauckman, 1980, "Spin trapping: Kinetics of the reaction of superoxide and hydroxyl radicals with nitrones," *J. Am. Chem. Soc.*, 102, pp4994~4999
- M. Anbar, M. Bambeneck, A.B. Ross, 1973, Selective Specific Rates of Reaction of Transients of Water in Aqueous Solutions, U.S. National Bureau of Standards Report, NSRDS-NBS43, 1973.
- R.Koster and K.D.Asmus, 1972, "Pulse radiolysis studies of halogenated organic compound in aqueous solutions." In. proc.3rd Tihany Symp. on Radiation Chemistry(Eds Dobe J.and Hedvig p.), Vol. 2, pp. 1059. Akademiai Kido, Budapest
- J. H. Yoon, J. Jung, H.H. Chung and M. J. Lee, 2001, "EPR Characterization of Carbonate Ion Effect on TCE and PCE Decomposition by Gamma-rays" *J. Raioanal.Nucl. Chem.* (submitted)