

광산화에 의한 chlorothalonil분해에 관한 연구

이태진, 최종덕, 박진희*, 김영식*

“국립서울산업대학교 환경공학과, *삼성에버랜드 환경개발사업부”

e-mail : jongduck7942@yahoo.co.kr

요약문

UV/과산화수소법을 적용하여 유기염소계 농약인 chlorothalonil을 분해하는 공정에 있어서 광화학 반응의 효율을 증대시키는 방안으로 과산화수소와 옥살산염의 최적 주입농도를 선정하여 그 제거효율을 비교하였다. 그 결과 UV조사시 과산화수소의 농도가 100ppm일 때 일차반응속도 상수(k)가 0.0869로 가장 높게 나타났으며 옥살산염에서는 1mM일 때 0.1782로 높게 나타남으로써 과산화수소와 옥살산염의 최적 농도를 산출할 수가 있었다. 최적 과산화수소와 옥살산염을 조합하여 UV조사시 반응속도 상수값(k)이 0.1893으로 UV/옥살산염보다도 분해속도가 빠르게 나타났다.

주제어: chlorothalonil, 반응속도 상수, UV/과산화수소, 옥살산염

1. 서론

농약은 일종의 난분해성 유기물질로 농작물을 병해충의 피해로부터 사전에 예방 및 저장중에서 입는 손실을 막기 위함을 목적으로 하고 있으나 대량 사용함으로써 농토나 물에 잔류하여 식물체내에 흡수되어 인체에도 영향을 주고있으며 지하수 및 토양을 황폐화시키고 있는 실정이다¹⁾. 농약의 종류에는 대표적으로 카바메이트계, 유기염소계와 유기인계로 나눌 수가 있다. 유기염소계 농약(DDT, BHC)중 chlorothalonil은 EPA에서 지정한 내분비계 장애물질로 알려져 있으며 식물에 잔류성이 길고 유기인계 농약은(파라티온, 말라티온 등)은 비교적 짧다. 잔류농약은 재래식처리 방법보다는 효과적인 처리기술로 인식되는 고도산화법(Advanced Oxidation Processes, AOPs)을 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다²⁾.

고도산화법은 기존의 산화제보다 월등한 산화력을 가지는 OH radical을 중간물질로 생성시켜 농약 등에 함유된 난분해성유기물을 산화시키는 공법으로 종류로는 오존/UV, 오존/과산화수소, 과산화수소/UV, Fenton산화, Electron beam irradiation 그리고 TiO₂/UV등이 있으며 미국과 일본, 캐나다에서는 이미 실용화되어 미국 EPA로부터 인증을 받고 있다. 공정에서 사용되는 여러 산화제중 과산화수소는 화학적 산화에 이용되는 산화제로 오존과 달리 손쉽게 취급할 수 있으며 물에 대한 용해도가 높으며 강한 산화력과 색도 제거 효과가 탁월하여 유·무기 오염물 처리에 널리 이용되고 있다. 그러나 과산화수소는 낮은 속도로 반응하기 때문에 방향족 염소화합물 또는 긴고리를 가진 유기화합물을 산화시키기는 비효율적이므로 UV와의 광반응으로 강산화제인 OH radical을 발생시키는 광화학적 유도산화(photolytic induced oxidation)가 많이 연구되어 장차 산업폐수처리에서의 적용이 더욱 증가될 전망이다. 옥살산염은 Fenton 산화법에서 반응을 활성화시키는 촉진제로 빛의 quantum yield를 증가시킴으로써 광산화 능력을 증대시키는 역할을 한다³⁾. 본 연구에서는 사용빈도가 높은 유기염소계인 chlorothalonil을 선정하여 UV조사시 산화제와 촉진제의 존재 유·무에 따른 분해 정도를 비교 검토하고자 하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1 실험 장치 및 재료

본 실험에서 사용된 광분해 실험 장치는 Fig. 1과 같은 50×40×30cm 규격인 직사각형으로 제작하였다. 반응장치 상단부에 UV Lamp를 설치하고 좌우로 환기장치(Fan)를 장착하여 Lamp의 발열로 인한 내부온도 상승을 방지하여 상온이 유지될 수 있도록 하였다. UV Lamp는 적합한 광량을 찾기 위해 A bend(주파장 350nm), B bend(주파장 305nm), C band(주파장 254nm)를 각각 이용하였으며, Lamp의 출력은 15W((주)한성자외선-TLD15W/05, G15T8E, TUV15W)사용하였다.

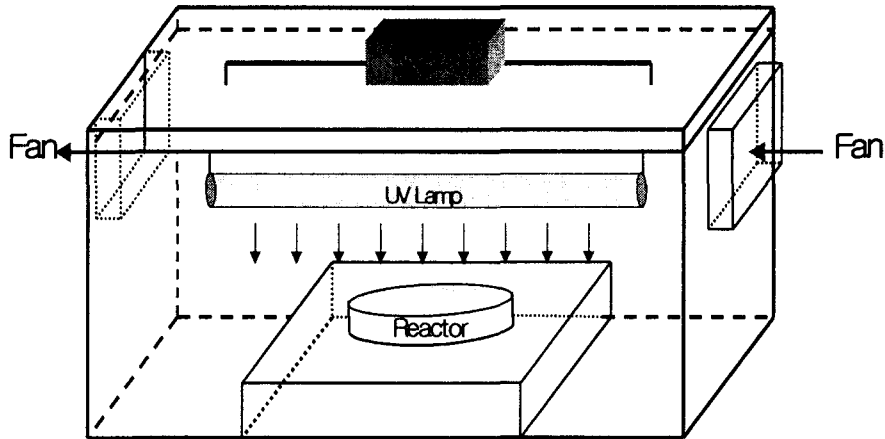


Fig. 1. Schematic diagram of photooxidation reactor.

실험 대상물질로는 Table. 1에 나타난 염소계 농약인 chlorothalonil((주)아벤티스크롭 사이언스 코리아, 75%)을 선정하여 연구를 수행하였으며 산화제 및 촉진제는 과산화수소(samchun chemical, extra pure 35%)와 옥살산염(junsei chemical, extra pure)1급 시약을 사용하였다.

Table. 1. The characteristics of target compound

일반 명	chlorothalonil
화학 명	Tetrachloroisophthalonitrilic
화학 식	C ₈ Cl ₄ N ₂
구조 식	

2.2 실험 방법

본 실험은 UV조사시 과산화수소나 옥살산염의 첨가의 유·무에 따른 chlorothalonil의 분해정도를 살펴보았으며 실험대상 물질인 chlorothalonil의 분석은 자외선 검출기가 장착된 HPLC(High Performance Liquid Chromatography)를 사용하였다. column은 Phenosphere 5 μ (250×4.6mm)인 것을 사용하였으며 시료는 5분 간격으로 magnetic bar로 교반하여 일정량 채취하여 분석을 하였으며, 이동상은 85:15 (methanol : water)의 비율로 조정하여 사용을 하였으며, 유량은 1.0ml/min으로 하여 운전하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

과산화수소와 옥살산염의 농도 변화시 적정 주입농도 산정에 대한 실험결과를 Fig. 2, Fig. 3에 나타내었다. Fig. 2에서는 과산화수소를 0.1-1000ppm으로 변화를 주었을 때 100ppm에서의 반응속도 상수(k)값이 0.0869로 가장 높은 것을 알 수가 있었으며, Fig. 3에서는 옥살산염의 농도를 0.1-5mM로 변화를 주었을 때 1mM까지 반응속도 상수(k)값이 0.1782로 가장 높게 증가하다가 이후부터는 효율증대가 거의 나타나지 않음을 알 수가 있었다.

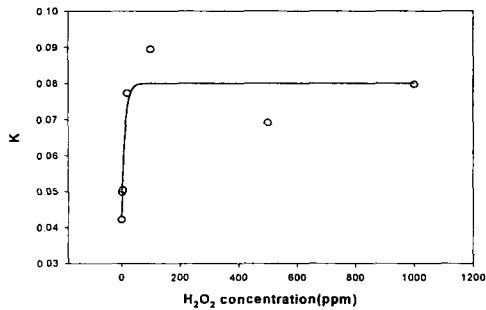


Fig 2. Variation of k values at variable H₂O₂ concentration

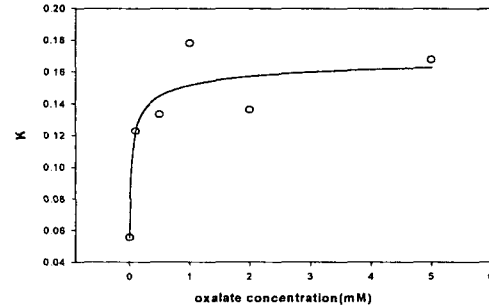


Fig. 3. Variation of reaction constant (k) values at variable oxalate concentration

Fig. 4에서는 조합한 광산화공정을 통한 chlorothalonil의 분해결과를 비교하여 나타내었다. 각각 과산화수소와 옥살산염의 최적농도에 UV조사하였을 때와 과산화수소와 옥살산염을 조합하였을 때 반응속도 상수(k) 0.1893로 UV/옥살산염의 반응속도 상수(k) 0.1782보다 증가하여 가장 높은 분해 효율을 나타냈으며, 아스키 이어더

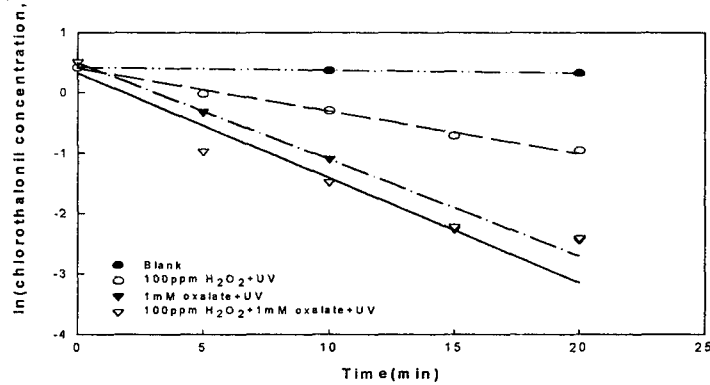


Fig. 4. Logarithmic graph for chlorothalonil degradation with various experimental conditions(Regression, SigmaPlot, SPSS Science, IL, USA).

4. 결론

본 연구는 염소계 잔류농약(chlorothalonil)을 광산화 반응을 이용하여 처리하는 공정에서 과산화수소와 옥살산염의 적용가능성을 알아보기 위한 실험으로 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 과산화수소와 옥살산염의 광산화 반응에 있어서 과산화수소의 농도가 100ppm이 존재할 때 chlorothalonil이 활발한 분해반응을 일으키는 것을 관찰할 수 있었으며 옥살산염 또한 1mM에서

최적의 분해효율을 보여줌으로써 반응을 촉진시키는 역할을 충분히 할 수 있는 물질이라는 것을 알 수가 있었다.

2. 광산화 반응시 UV와 과산화수소, 옥살산염 또는 과산화수소와 옥살산염의 혼합시 반응속도 상수(k)값이 각각 0.0869, 0.1782, 0.1893로 나타났으며 혼합하여 실험을 할 경우 좀더 높은 분해 효율을 얻을 수 있었다.

3. 광산화 반응을 이용한 chlorothalonil분해 실험시 과산화수소와 옥살산염을 혼합하여 사용할 경우 처리 시간단축으로 인한 경제적 이점도 높일 수 있을 것으로 사료된다.

5. 참고문헌

1)정영호 · 김장억 외 4인, “최신 농약학”, 시그마프레스, pp341-361(2000).

2)Kevin L Armbrust, "Chlorothalonil and chlorpyrifos degradation products in golf course leachate", Pest Manag Sci, 57: 797-802(2001).

3)Ail Safarzadeh-Amiri, James R. Bolton and Stephen R. Cater, "Ferrioxalate-mediated solar degradation of organic contaminants in water", solar Energy, 56(5), 439-443(1996).