

OE2 Degradation of Nitrogen Heterocyclic Compounds(NHCs) in Aqueous Solution by Ultrasonic Irradiation

유영억*, 황규탁
대구대학교 환경교육과

1. 서 론

70년대 이후의 고도경제성장의 결과로 산업화, 도시화 과정이 급속히 진행되었으며 농경사회에서 공업사회로의 재편과정에서 토지, 에너지, 수자원 등의 수요는 급증하였고 새로운 재료원으로서 합성유기물질의 사용량 증대로 심각한 환경오염문제에 직면하게 되었다. 농촌의 농·경작지로부터 비료나 제초제, 살충제 등의 농약이 하천이나 호수 등지의 수계로 유입되고 막대한 양의 도시하수와 각종 유독성 물질을 함유한 공장폐수가 상수원으로 흘러 들어가고 있는 실정이다.

최근 생산성 증대를 위한 제초제, 살충제 등 유기염소계, 유기인계 농약류의 사용량이 급증하고, 경제성장 결과 국민소득이 증대되어 여가선용을 위한 골프 등 스포츠레저산업의 활황(活況)이 산림의 난 개발로 이어져 산림 생태계를 손상시키는 골프장 건설이 무분별하게 이루어지고 있으며, 골프장 잔디의 성장촉진, 방충(防蟲) 및 방제(防除)를 위한 농약의 사용량 또한 증가하여 강우(降雨) 및 토지유실과 함께 막대한 양의 농약류가 하천, 호수 등지로 유입되어 상수원을 오염시키는 결과를 초래하고 있다.

한편, 최근에 지속적으로 사회문제가 되고 있는 아트라진(Atrazine), 프로파진(Propazine), 시마진(Simazine), 트리아진(s-Triazine) 등의 이환식(異環式)질소화합물(Nitro-gen Heterocyclic Compounds, NHCs) 농약류에 의한 수계오염의 현황, 측정 및 분해방법 등이 외국에 비해 국내에서는 상대적으로 소홀히 취급되어 시료의 전처리 방법이나 검출 및 분해처리법 등에 관한 기술이 낙후(落後)되어 있는 실정임으로 이들 항목들에 대한 자체 공정시험방법 및 분해처리법을 갖추기 위해서는 이 분야의 연구가 시급히 요구되는 실정이다.

이러한 이환식질소화합물(NHCs)의 처리법으로 Ozone/ultraviolet oxidation 공정^{1,2,3)}을 이용한 연구, Fenton's reagent 산화공정에 따른 처리법⁴⁾, 광 촉매를 이용한 광분해(Photolysis)⁵⁾, 생물학적 산화공정^{6,7)} 등을 이용한 생물학적 분해에 관한 연구는 보고된바 있지만 초음파를 이용한 이환식질소화합물(NHCs)에 관한 연구는 아직 미비한 초보단계이다. 이와 같은 배경 하에서 본 연구는 수용액중 초음파 조사에 따른 여러 가지 화학작용에 착안하여 이환식질소화합물(NHCs)의 일종인 아트라진(Atrazine), 프로파진(Propazine)의 초음파처리에 따른 분해 특성에 관해 조사했다.

2.1. 연구내용

1) 이환식질소계(NHCs) 농약류의 선정

현재 국내의 음용수에 대한 환경기준치 대상 유기물질을 분석하기 위한 전 처리방법

에 대해서는 일반적으로 잘 알려져 있고, 표준시험법도 나와 있지만 하지만 이들 외의 유기염소계 및 유기인계 농약류에 대한 환경기준치를 설정해야할 필요성이 인지되어지며, 특히 골프장 방류수 배출기준도 요구되어진다. 본 연구에 이용될 농약류는 비교적 사용량이 많고 독성이 강한 것으로 알려진 상대적으로 휘발성이 약하고 물에 대한 용해도가 큰 7종의 이환식 질소화합물을 선정하였다. 이들 화합물의 특성 및 화학구조는 Table 1 및 Fig. 1에 나타내었다.

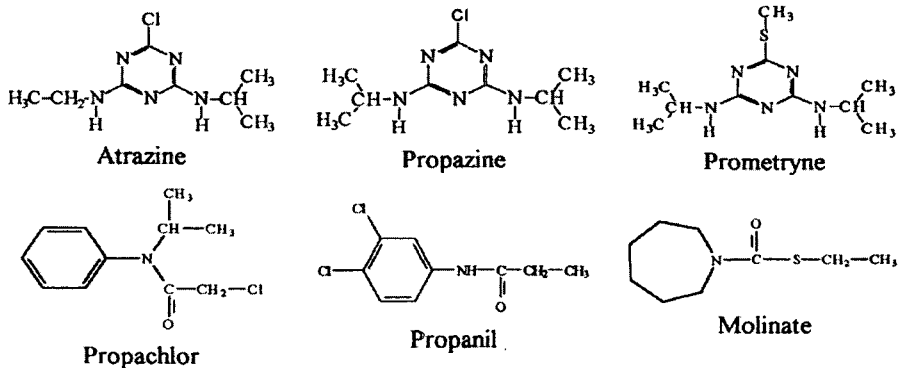


Fig. 1. Chemical structure of studied herbicides.

Table 1. Physico-chemical properties of herbicides used^a

Compounds	Molecular weight	Solubility in water(mg/l)	Log	pKa
Atrazine	215.7	35	2.48	1.68
Propazine	230.0	4.8	2.91	1.85
Prometryne	241.4	40	3.34	4.05
Propachlor	211.7	700	2.41	-
Propanil	218.1	500	2.80	-
Molinate	187.3	856	3.21	-

^aLog K_{ow} logarithm of compounds partition coefficient between octanol and water.

2) 표준물질의 제조

이환식질소화합물(NHCs)은 수질 측정용 1급 및 특급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하여, 초순수(18.2M Ω)상태의 물에 용해시켜 수용액상태의 고농도 Stock standard 용액을 제조한 후 Headspace 가 거의 없는 상태로 밀봉하여 냉암(冷暗)소에 보관하고 초음파처리 직전에 희석시켜 소정의 농도시료를 만들어 사용했다.

2.2. 연구방법

1) 초음파 조사(照射)

일본 해상전기(Kajo denki)사에서 특별히 제작한 바륨 티타네이트(Barium Titanate) 재질(材質)의 진동자(振動子)로 구성된 출력 200kHz, 6W/cm²의 주 발진전력증폭(發振電

力增幅)방식의 다(多)주파수(周波數)초음파(超音波)발생장치를 이용하여 일정 시간 간격으로 초음파를 조사(照射)한 후 Syringe를 이용하여 Sampling하여 초기농도에 따른 변화, 분위기 가스 및 진동자의 출력변화, pH 변화 등 제반 실험조건 변화에 따른 분해 경향(傾向)을 조사했다.

2) 정량 및 정성

처리에 따른 목적화합물의 농도변화는 HPLC(High Performance Liquid Chromatography)를 이용하여 정량하고 분해 생성물류는 HPLC, GC/MS를 이용하여 정성, 기체상의 생성물들은 GC/MS GC/TCD를 이용하여 정성(定性)했다. 또한, 전유기탄소(TOC; Total Organic Carbon)의 변화는 TOC Analyzer, 염소(Cl^-) 및 니트레이트(NO_3^-) 이온은 Ion chromatography를 사용하여 측정 및 분석했다.

3. 결과 및 고찰

3.1. NHCs 초음파 분해

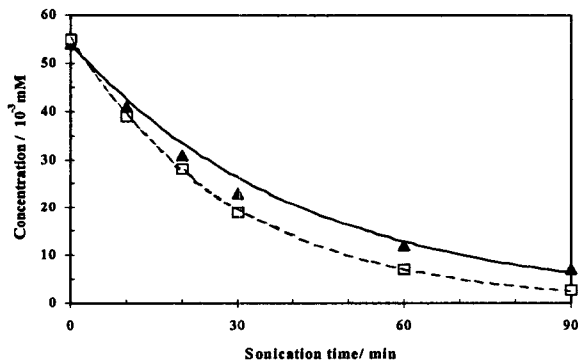


Fig. 2. Degradation of NHCs by ultrasonic irradiation under air.

▲:Atrazine, □: Propazine

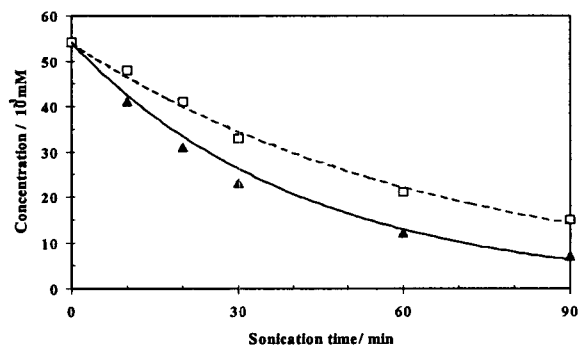


Fig. 3. Degradation of Atrazine by ultrasonic irradiation under air.

▲:200kHz, □: 25kHz

참 고 문 헌

- Oxidation of Simazine: Ozone, ultraviolet, and combined Ozone/ultraviolet oxidation, Water Environment Research, 1995, 67, 3, 340-346
- Advanced oxidation of atrazine in water - 1. Ozonation, Water Res., 1994, 28, 10, 2153-2164
- Advanced oxidation of atrazine in water - 2. Ozonation combined with ultraviolet radiation, Water Res., 1994, 28, 10, 2165-2174
- Degradation of atrazine by Fenton's reagent: Condition optimization and product quantification, Environ. Sci. Technol., 1995, 29, 2083-2089
- Photocatalytic degradation of atrazine and other s-triazine herbicides, Environ. Sci. Technol., 1990, 24, 1559-1565
- Biodegradation of ozonated atrazine as a wastewater disposal system, J. Agric. Food Chem., 1998, 36, 1301-1306
- Oxidation of simazine, biological oxidation of simazine and its chemical oxidation byproducts, Water Environment Research, 1995, 67, 3, 347-352