

광화학적 산화처리에 의한 Atrazine 분해 특성

최현진 · 박종일 · 이태진[†]

서울산업대학교 환경공학과

(2005년 6월 17일 접수, 2005년 8월 10일 채택)

The Characteristics of Atrazine Decomposition by Photo-chemical Oxidation Process

Hyunjin Choi · Jongil Park · Taejin Lee[†]

Department of Environmental Engineering, Seoul National University of Technology

ABSTRACT : In this study, the characteristics of atrazine decompositon with photo-chemical oxidation process was investigated by the oxidation products analysis. The main products of the process were OIET(2-hydroxy-4-ethylamino-6-isopropylamino s-triazine), OIAT(2-hydroxy-4-amino-6-isopropylamino s-triazine) and OAAT(2-hydroxy-4,6-diamino-s-triazine), resulting in dechlorination or hydroxylation as the main mechanism of the photo-chemical oxidation process. Through the material balance analysis of TOC and chloride ion in the aqueous solution, it was concluded that mineralization of the atrazine was not occurred but the dechlorination of atrazine had been completed.

Key Words : Atrazine, Photo-Chemical Oxidation, Decomposition Product

요약 : 본 연구에서는 광화학적 산화처리에 의한 아트라진의 분해특성을 분해산물의 분석을 통하여 살펴보았다. 본 실험에서 나타난 주요 분해산물로는 OIET, OIAT, OAAT가 있었고, 이를 통하여 광산화 반응에 의한 아트라진의 주분해반응은 dechlorination과 hydroxylation임을 확인할 수 있었다. TOC의 분석 결과 광산화에 의한 아트라진의 무기화는 기대하기 어려운 것으로 판명되었으며, 염소 이온의 물질수지 분석을 통해 본 광산화 반응에 의해 아트라진의 염소기의 완전한 탈염소가 진행되었음을 알 수 있었다.

주제어 : 아트라진, 광분해, 분해산물

1. 서 론

아트라진(Atrazine)은 Triazin계 농약의 일종으로서 오늘날 지상에서 가장 많이 사용되고 있는 제초제이다. 주로 콩 및 옥수수 농장에서 잡초를 제거하기 위해 매년 2,700만톤이 미국 전역에 살포되고 있으며, 미국의 최소한 18개 주의 물에서 아트라진과 분해산물이 검출되어 오염의 심각성이 부각되고 있다. 아직 국내에서는 사용량의 정확한 집계는 확인 되지 않았지만 국내 전역에서 사용되는 제초제의 총 사용량은 5,000톤이 넘는다는 보고가 있었으며 그 사용량은 점차 증가하는 추세에 있다.¹⁾

또한 아트라진은 EPA(Environmental Protection Agency)와 WWF(World Wild Fund)에서 내분비계 장애물질로 지정하여 관리하고 있으며 잔류 허용농도는 WHO(World Health Organization)에서 0.002 ppm이하로 규정하고 있으며 국내에서는 1999년 서울특별시 수질감시 추가 10개 항목 중 1개로 지정되어 0.002 ppm이하로 관리하고 있다.

난분해성 유기화합물질인 아트라진의 오염 처리 기술은 일반적으로 Ozone/H₂O₂,^{2,3)} TiO₂/UV,⁴⁾ Fe³⁺/H₂O₂⁵⁾ 등을 포

함한 AOP(Advanced Oxidation Processes)로 연구가 이루어져 왔으나, 실제로 오염된 아트라진 처리 시 적용되는 처리 방법에 따라 분해 기작이 다르고, 이 때의 분해산물 특성과 악이 부족하다는 과제가 남아 있어 이에 대한 폭넓은 연구의 필요성이 제기되어 왔다.

따라서 본 연구에서는 자외선과 과산화수소를 이용하여 강력한 산화제인 OH 라디칼을 발생시키는 광화학적 유도 산화(Photolytic induced oxidation)^{6~9)}와 자외선의 광 에너지를 이용하는 직접 광분해(Direct photolysis)를 시킴으로써 나타나는 두 가지 산화반응의 분해 특성을 살펴보고 기존의 연구와 비교하여 아트라진의 분해 기작을 규명해 보고자 한다.

2. 실험장치 및 실험방법

2.1. 실험장치

본 연구에서 이용한 광산화 반응기는 Fig. 1과 같다. 반응기는 가로 50 cm × 세로 40 cm × 높이 30 cm 규격인 직사각형의 구조물로 제작을 하였다. 반응장치 상단부에 UV 램프를 설치하였으며 램프의 빛열로 인한 내부의 온도상승을 방지하기 위해 좌우로는 환기장치를 장착하였다. 반응기에 사용된 램프는 UV파장에 따른 광량의 세기(8.00×10^{-5}

† Corresponding author

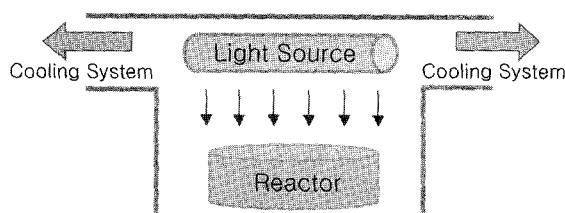
E-mail: leetj@snut.ac.kr

Tel: 02-970-6614

Fax: 02-971-5776

Table 1. Possible degradation products by UV or UV/H₂O₂ process

Common name	Chemical name	Abbreviation	CAS number	company
atrazine	2-chloride-4-ethylamino-6-isopropylamino s-triazine	CIET (C ₈ H ₁₄ ClN ₅)	1912-24-9	Dr Ehrenstorfer
hydroxyatrazine	2-hydroxy-4-ethylamino-6-isopropylamino s-triazine	OIET (C ₈ H ₁₅ N ₅ O)	2163-68-0	SUPELCO
deisopropylatrazine	2-hydroxy-4-amino-6-iso-propylamino s-triazine	OIAT (C ₆ H ₁₁ N ₅ O)	19988-24-0	Sigma-Aldrich
ammeline	2-hydroxy-4,6-diamino-s-triazine	OAAT (C ₅ H ₅ N ₅ O)	645-92-1	Sigma-Aldrich
deethyldeisopropyl atrazine	2-chloride-4,6-diamino-s-triazine	CAAT (C ₅ H ₄ N ₅ Cl)	3397-62-4	Sigma-Aldrich

**Fig. 1.** Schematic diagram of photo-oxidation reactor.

Einstein/sec, L)에 관한 연구^{1,8,9)}에서 확인되었던 254 nm C bend 램프를 본 연구의 광산화를 위한 램프로 선정하였다. ((주) 한성자외선-TUV 15W) 시료내부의 균일한 농도를 유지하기 위하여 교반장치를 이용하였고, 일정 간격의 시간을 두고 채취하였다.

2.2. 재료 및 방법

2.2.1. 시료의 성상 및 시약

본 실험에서 사용한 모든 시약은 특급을 사용하였으며, 본 실험에서 나타난 아트라진의 광산화 분해산물을 Table 1에 나타내었다.

2.2.2. 실험방법

본 실험은 UV 및 UV/H₂O₂ 광분해 실험으로 나누어 진행되었으며, 시간에 따른 아트라진의 분해산물을 분석함으로써 광산화의 분해특성을 살펴보았다. 본 실험에서 사용한 H₂O₂ 최적 주입량 및 UV 램프의 파장은 UV파장에 따른 광량의 세기(8.00×10^5 Einstein/sec, L)에 관한 연구¹⁾를 참고하였다.

2.3. 분석방법

아트라진의 잔류 농도 및 분해물질의 생성을 확인하기 위하여 HPLC(High Performance Liquid Chromatography) 및 LC/MS(Liquid Chromatography/Mass Spectrophotometer)를 이용하여 분석하였고, 분석조건은 Table 2에 나타난 바와 같다.

또한 아트라진으로부터 분리되는 염소이온을 측정하기 위해 Ion Chromatography(Methrohm)를 이용하였으며, 총유기 탄소량을 측정하기 위하여 Total Organic Carbon(SKALAR : CA-10 TOC Analyzer)을 이용하였다.

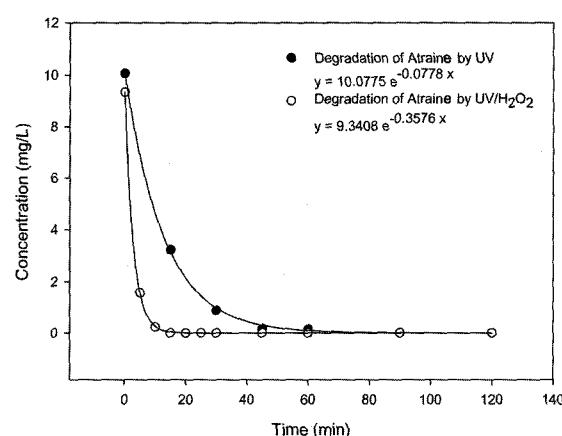
Table 2. Analytical condition of HPLC and LC/MS

Item	Condition	Item	Condition
Column	Waters Xterra™ 183.5 μm 3.0 ×150 mm	Capillary	3.8 KVolts
Mobile Phase	Acetonitrile 20%	Cone	30 Volts
Flow rate	0.3 mL/min	Entrance	50 Volts
Injection volume	20 μL	Exit	50 Volts
UV detector	222 nm	Source Block Temp.	70 °C
Ionization	ESI(Electrospray ionization) mode	Desolvation	200 °C

3. 실험결과

3.1. UV 및 UV/H₂O₂에 의한 아트라진 광분해 특성

UV 및 UV/H₂O₂에 의한 아트라진의 분해특성을 알아보기 위하여 아트라진을 254 nm 파장에서 UV에 의한 직접적 광분해와 100 mg/L H₂O₂를 첨가하였을 때 광분해를 비교하여 살펴보았다. Fig. 2는 아트라진의 광산화 분해반응을 일차반응으로 도식한 것으로 광산화 분해반응이 일차반

**Fig. 2.** Decomposition of atrazine by UV radiation only and UV/H₂O₂. [Atrazine]₀ = 9.6 mg/L, UV wavelength = 254 nm, [H₂O₂]₀ = 100 mg/L.

응으로 잘 묘사될 수 있음을 보여준다. 아트라진의 초기 농도가 약 10 mg/L에서 직접적 UV 광산화반응에서 반응상수(k)값은 0.0778/min로 나타났으며, H_2O_2 가 첨가된 경우 반응속도상수(k)값은 0.3663/min으로 도출되었다. 이로서 아트라진은 직접적인 광분해 보다 H_2O_2 가 첨가된 광분해 반응에서 4.7배 정도 빠른 분해가 진행됨을 알 수 있었다. 이는 H_2O_2 가 첨가된 광분해 반응 시 자외선에 의한 반응뿐만 아니라 H_2O_2 로부터 생성된 OH 라디칼이 분해반응을 촉진하기 때문인 것으로 사료된다.^{10~15)}

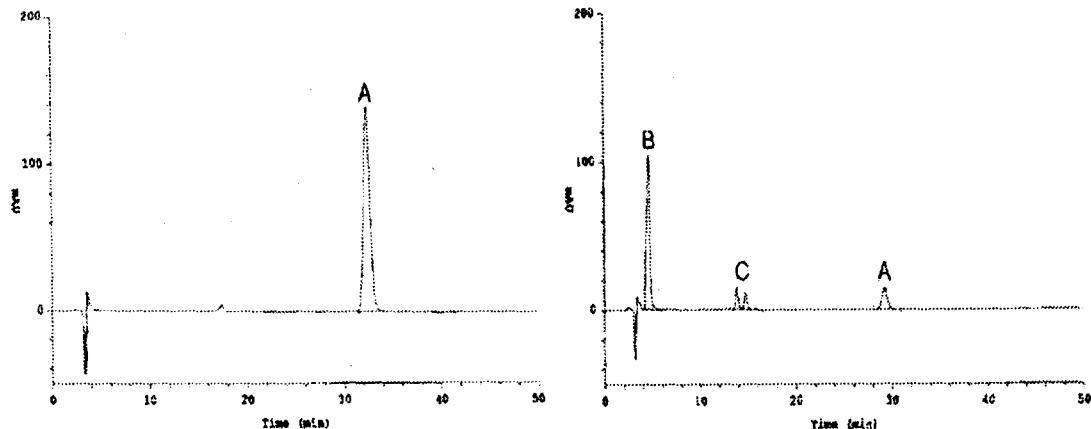


Fig. 3. HPLC chromatogram with degradation of atrazine by UV. $[Atrazine]_0 = 9.6 \text{ mg/L}$, UV wavelength = 254 nm.

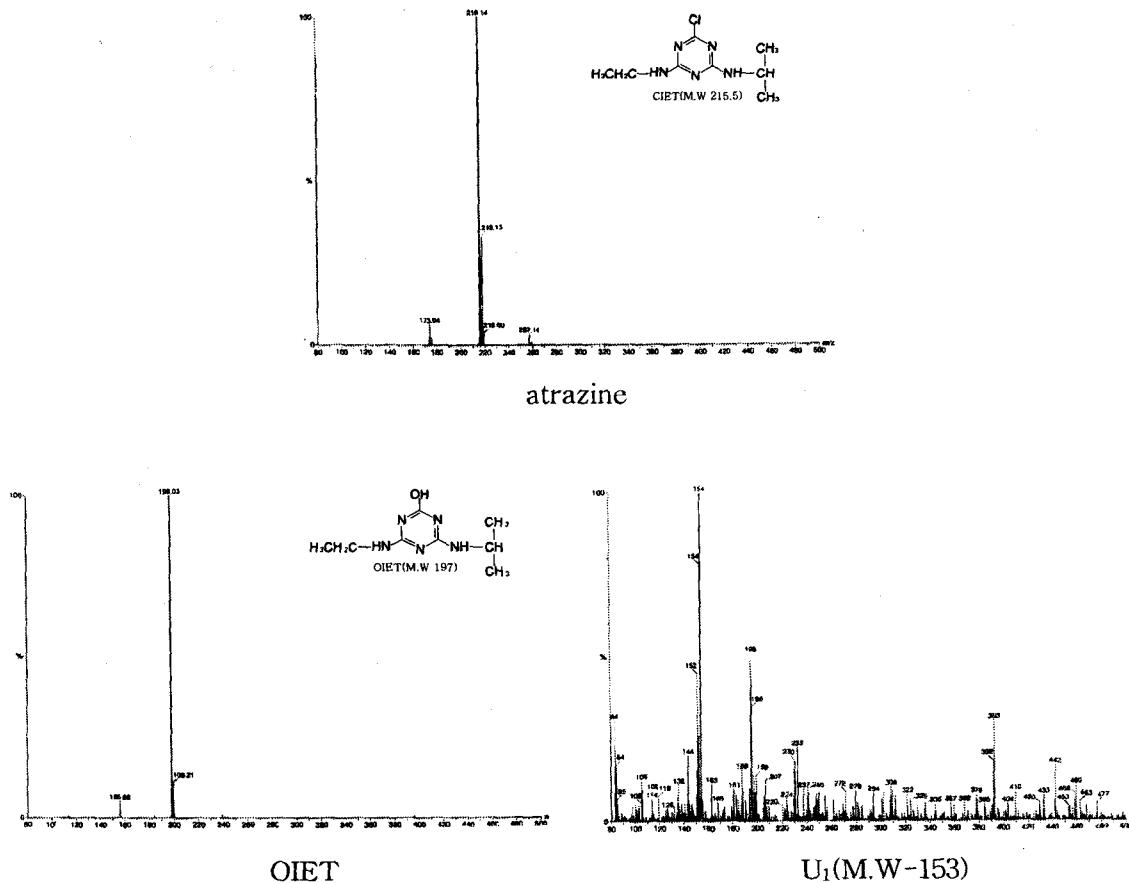


Fig. 4. Mass spectrum of atrazine and by-product by UV radiation only.

H_2O_2 가 첨가된 상태와 과산화수소가 없을 때 광산화 반응에 의한 아트라진의 분해특성을 살펴보기 위해 먼저 아트라진을 UV 254 nm 파장에서 단독조사 시켰을 때 시간에 따른 아트라진의 변화를 살펴보았다. UV 단독조사에 의한 아트라진의 분해산물을 LC/MS를 통해 살펴보았을 때 유의성이 있는 두 종류의 분해산물을 확인 할 수 있었으며(Fig. 3), 그 mass spectrum은 Fig. 4에 나타난 바와 같다. 그 중 하나는 아트라진의 염소기가 떨어지고 OH기가 붙은 상태의 OIET로 확인 되었다. 다른 하나는 매우 낮은 농도의 미지의 분

해산물 U_1 이었으며 물질수지를 통해 아트라진의 광산화 분해는 99%이상 OIET로 분해되며, 질량 153인 U_1 은 염소이온을 함유하지 않은 것으로 판단되었다. 따라서 UV의 단독 조사에 의한 아트라진의 분해는 주 반응기작으로 염소이온의 dechlorination과 hydroxylation인 것으로 나타났다.

Fig. 5와 Fig. 6은 H_2O_2 가 첨가된 상태에서 아트라진의 광분해 과정을 살펴보기 위해 반응과정 동안의 분해산물을 HPLC chromatogram 및 mass spectrum으로 도식한 것으로 아트라진의 직접적 광분해 보다 다양한 분해산물들이 나타났다.

물질 수지를 통해 Fig. 5에 나타난 분해산물 중 대부분은 OIET, OIAT 그리고 OAAT로 판명되었다. 각각 질량 187, 173, 187

그리고 230 amu [1 amu = 1/12 (^{12}C 의 질량)]를 가지는 미량의 분해산물 U_2 , U_3 , U_4 , 그리고 U_5 로 확인 할 수 있었으며, U_3 는 CEAT, U_5 는 230 amu [1 amu = 1/12 (^{12}C 의 질량)]를 가지는 CDDT와 CDIT로 추정 되었고, U_2 와 U_4 는 CIAT와 CDAT로 각각 추정되었다.

H_2O_2 가 첨가된 상태에서 광분해반응은 UV 단독조사 반응에서 주된 분해산물로 나타났던 OIET보다 OIAT가 주된 분해산물로 생성되고, OIET나 OIAT같은 물질들이 시간이 지남에 따라 감소하는 경향을 보이는데 반하여 OAAT는 광분해가 진행됨에 따라 그 생성량이 증가됨을 확인할 수 있었다.

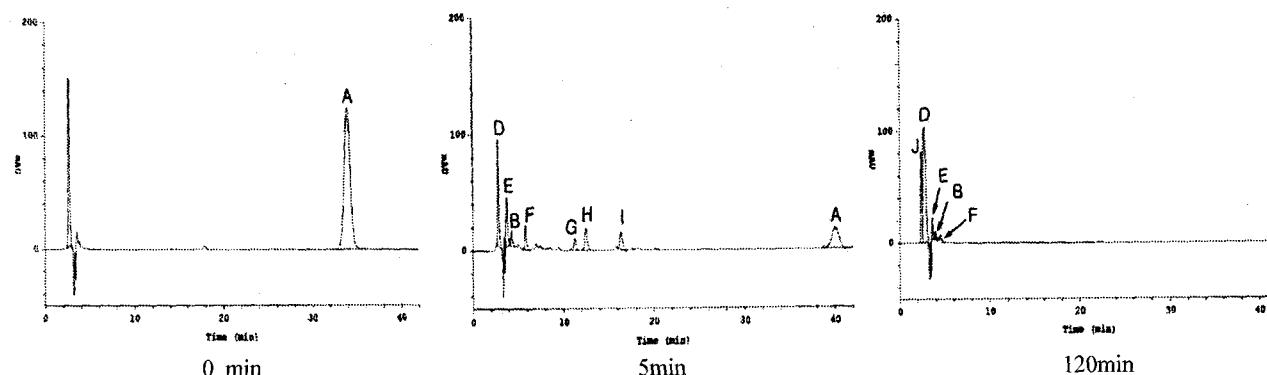


Fig. 5. HPLC chromatogram with decomposition of atrazine by UV/ H_2O_2 process. $[Atrazine]_0 = 9.7 \text{ mg/L}$, UV wavelength = 254 nm, $[H_2O_2]_0 = 100 \text{ mg/L}$.
(A: Atrazine, B: OIET, D: OIAT, E: CAAT, F: U2, G: U3, H: U4, I: U5, J: OAAT)

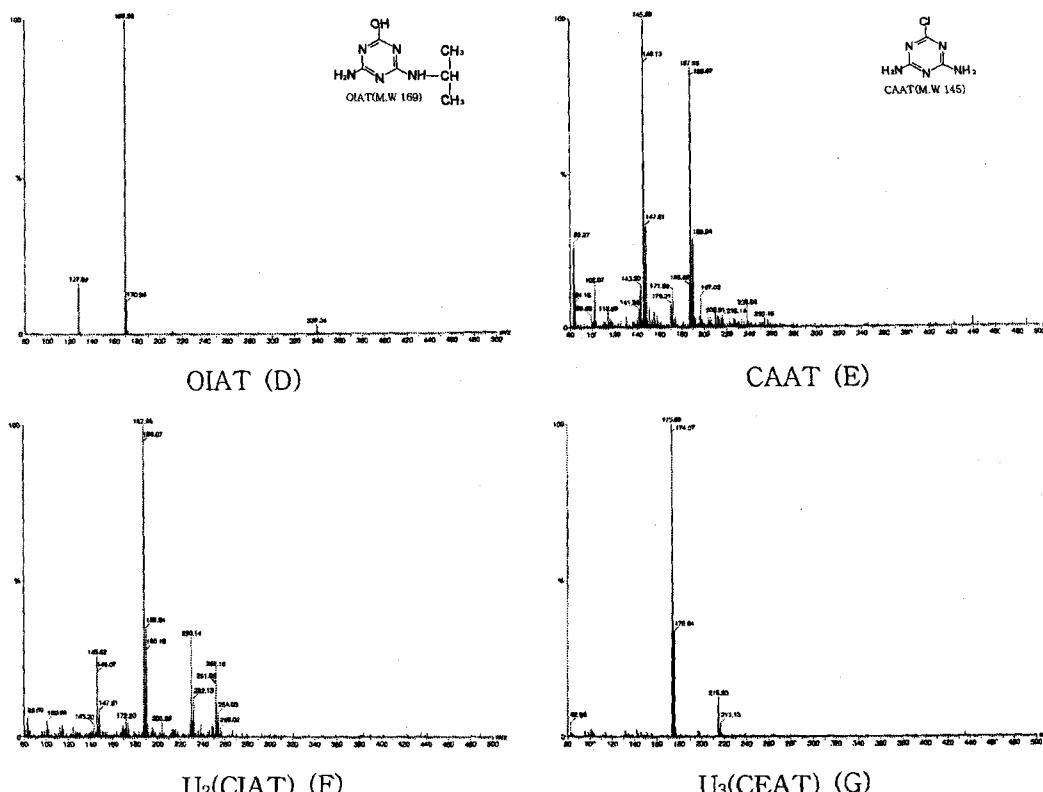


Fig. 6. Mass spectrum of intermediates of atrazine decomposition by UV/ H_2O_2 process.(continued)

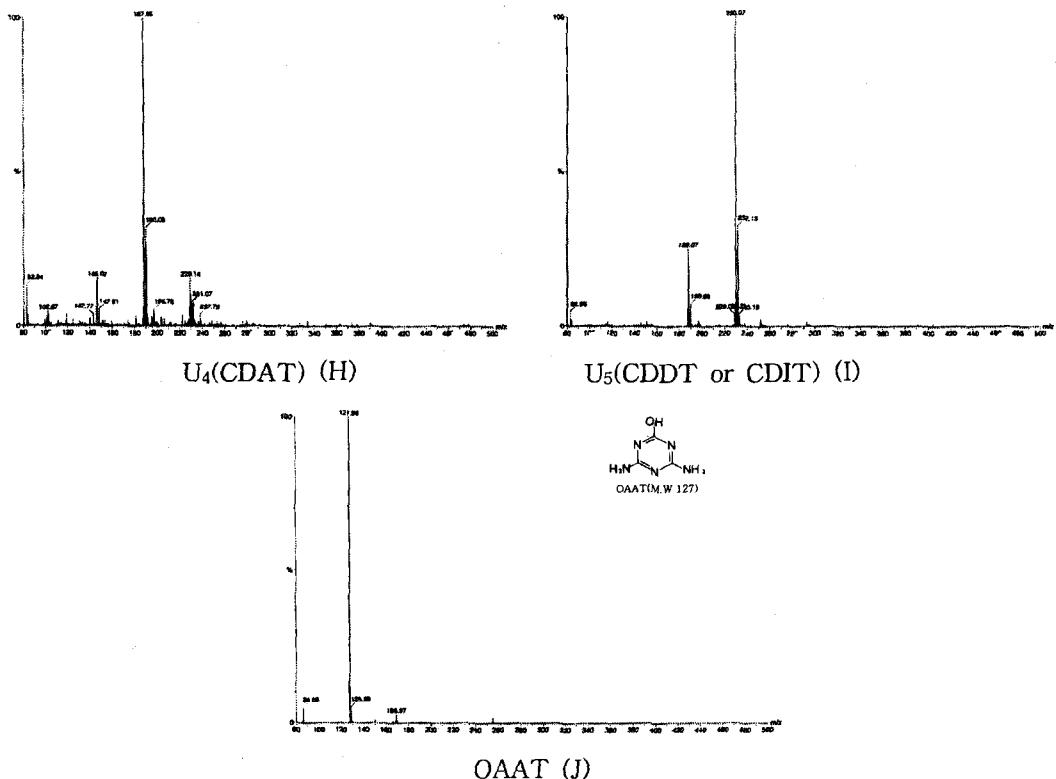


Fig. 6. Mass spectrum of intermediates of atrazine decomposition by UV/H₂O₂ process.

따라서 UV/H₂O₂ 광분해의 특징은 UV 단독 조사 시 생성되지 않았던 염소가 포함된 미량의 분해산물이 다양하게 생성되었음을 확인하였고 이러한 분해산물들은 반응이 진행됨에 따라 CAAT로 변환되었을 것으로 추정되며, 더 오랜시간의 광산화 반응이 진행됨에 따라(120분 후) OAAT가 주요 분해산물로 나타남을 알 수 있었다. 이로써 UV/H₂O₂ 광분해 반응 동안 나타나는 반응기작은 hydroxylation과 dechlorination만 아니라 dealkylation 반응이 동시에 진행됨을 알 수 있었다.

3.2. 아트라진의 광분해 반응 시 탈염소 작용과 유기탄수량의 변화

아트라진을 처리하는 기존의 연구에서 분해산물을 규명함에 있어서 탈염소 반응은 매우 중요하게 다루어지고 있다. 이는 아트라진의 분해산물의 독성이 아트라진 만큼 독성이 강하기 때문이다.^{4,5)} 따라서 본 연구에서는 아트라진의 광분해 반응 시 탈염소에 의한 염소이온의 증가량을 확인하기 위하여 수용액상의 염소이온의 농도를 살펴보았다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 초기 수용액에서 염소이온의 농도는 거의 검출되지 않았으나, 반응이 진행됨에 따라 해리된 염소이온의 농도는 증가하기 시작하였고, 반응이 종료되는 120분에는 UV 및 UV/H₂O₂ 광분해로 인한 수용액에서 염소이온의 농도가 약 1.7 ppm 정도로 나타났다. 이는 초기 투입된 아트라진에서 모든 염소가 염소이온으로 용출되어 나왔음을 나타내는 것으로, 이는 UV 또는 UV/H₂O₂ 광산화 반응 과정을 확인할 수 있었다.

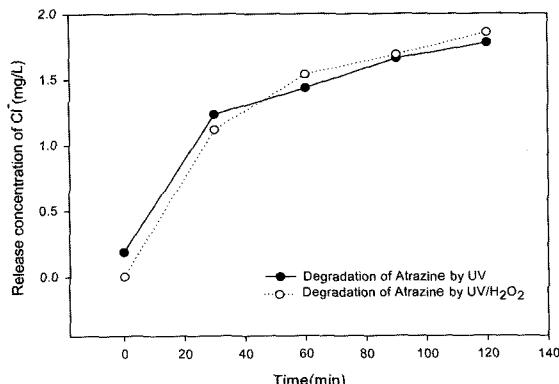


Fig. 7. Chloride Concentration in the aqueous solution with UV radiation only or UV/H₂O₂ process. [Atrazine]₀ = 9.7 mg/L, UV wavelength = 254 nm, [H₂O₂]₀ = 100 mg/L.

Fig. 8은 UV 및 UV/H₂O₂ 광화학적 산화처리에 의한 아트라진의 TOC농도 변화를 살펴본 그래프로서, TOC농도가 반응 종료 120분 까지 일정한 농도를 유지하고 있는 것으로 나타나 UV 단독조사 뿐 아니라 과산화수소가 첨가된 상태에서 광산화 반응 역시 아트라진의 무기화를 실행하지 못함을 알 수 있었다.

3.3. UV 및 UV/H₂O₂에 의한 아트라진 분해 산물의 추정

아트라진의 광산화 반응에 대한 분해경로를 파악하기 위해 이전 실험과정 동안 부분적으로 확인된 UV 및 UV/H_2O_2 의 분해산물들을 모체(mother compound)로 하여 분해물질을 확인하여 보았다.

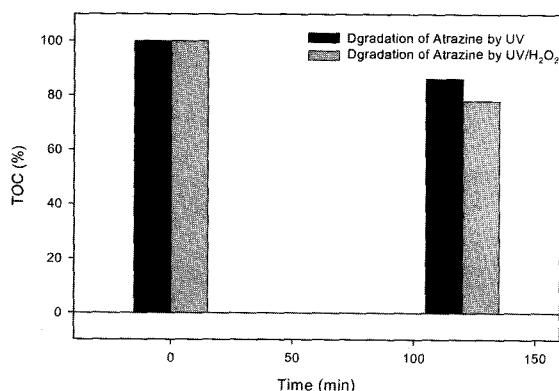


Fig. 8. TOC variations in the aqueous solution according to the radiation period of UV or UV/H₂O₂ process. [Atrazine]₀ = 9.7 mg/L, UV wavelength = 254 nm, [H₂O₂]₀ = 100 mg/L.

3.3.1. Hydroxy atrazine (OIET)

Fig. 9은 OIET를 UV 및 UV/H₂O₂의 광분해한 결과를 나타내는 것이다. OIET의 UV 단독 조사에서는 시간에 따른 분해가 거의 일어나지 않았다. 반면에 UV/H₂O₂의 실험에서 OIET는 반응 30분 안에 90% 이상이 분해되어 OIAT가 생성

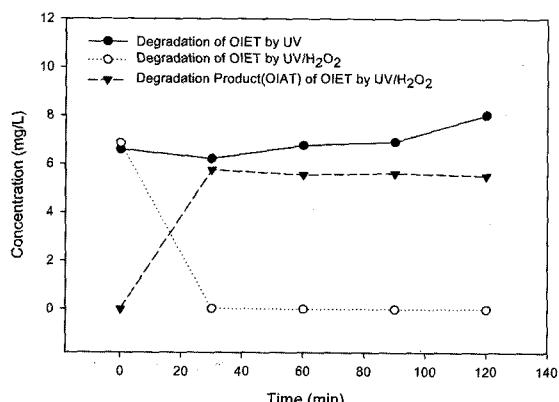


Fig. 9. Degradation of Hydroxy atrazine(OIET) by UV or UV/H₂O₂. [OIET]₀ = 6.74 mg/L, UV wavelength = 254 nm, [H₂O₂]₀ = 100 mg/L.

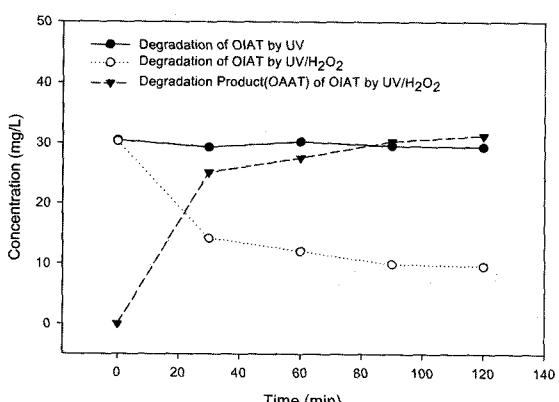


Fig. 10. Degradation of Hydroxydeethyl atrazine(OIAT) by UV or UV/H₂O₂. [OIAT]₀ = 30.43 mg/L, UV wavelength = 254 nm, [H₂O₂]₀ = 100 mg/L.

되는 것으로 나타났다. 따라서 아트라진의 UV 단독 조사는 아트라진의 염소를 수산기로 치환하여 OIET로 변환하는 반응에서 더 이상 진행되지 않음을 알 수 있고 과산화수소가 첨가되었을 때, 즉 라디칼 반응에 의해 반응이 더 진행되면서 OIAT가 생성됨을 알 수 있다.

3.3.2. Hydroxydeethyl atrazine(OIAT)

다음 실험으로 OIAT를 모체로 하여 UV 및 UV/H₂O₂ 광분해 시 나타나는 분해특성을 살펴보았다. Fig. 10에 나타나듯이 UV 단독 조사는 OIAT를 분해하지 못하는 것으로 나타났으며, 과산화수소가 첨가되었을 때 OIAT가 분해되기 시작하였으며 반응시간이 경과함에 따른 주요 분해산물은 OAAT인 것으로 확인되었다.

3.3.3. Ammeline(OAAT)

OAAT(19.01 ppm)의 UV 및 UV/H₂O₂ 광분해는 Fig. 11에 나타났고, 반응 120분 동안에 거의 분해되지 않았으며 이로써 아트라진의 UV 및 UV/H₂O₂ 광분해반응에 의한 최종 분해산물은 OAAT로 확인되었다.

기존에 연구된 아트라진의 광산화 분해반응의 결과를^{2~5,10,11)} 참조하고, 본 실험을 통해 판명된 분해산물을 이용하여 UV 및 UV/H₂O₂ 광분해 반응을 통한 아트라진의 분해경로를 Fig. 12에 추정 하여 보았다. 전술한 바와 같이 UV 단독조사에 의한 아트라진의 분해는 OIET에서 반응이 더 진행되지 못하였으나, 과산화수소가 첨가되었을 경우 광산화 반응의 최종 분해산물이 OAAT로 확인되었다. 이는 과산화수소의 첨가에 의해 라디칼의 생성으로 인한 분해 반응의 촉진을 나타내는 것으로 사료되며, 결론적으로 라디칼 반응은 반응시간의 단축과 더불어 완벽한 분해를 가능하게 할 수 있음을 확인 할 수 있었다. 본 연구에서 나타난 분해산물은 TiO₂ 처리에서 제시된 OOAT(ammelide)나 OOOT(cyanuric acid) 같은 분해산물들도 검출되지 않았으며,⁴⁾ O₃/H₂O₂와 Fenton's 처리에 나타나는 chlorinated group의 분해산물과 다소 차이가 있다.^{2,3,5)}

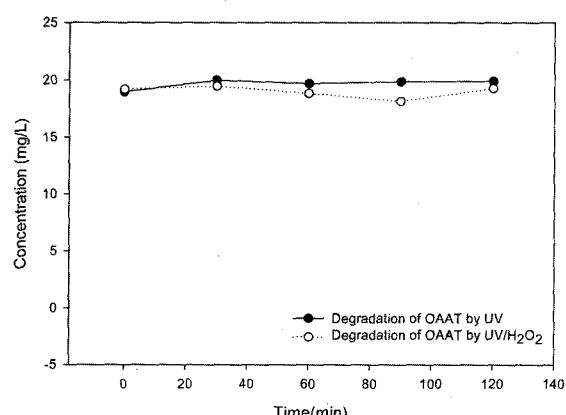


Fig. 11. Degradation of Ammeline(OAAT) by UV or UV/H₂O₂. [OAAT]₀ = 19.01 mg/L, UV wavelength = 254 nm, [H₂O₂]₀ = 100 mg/L.

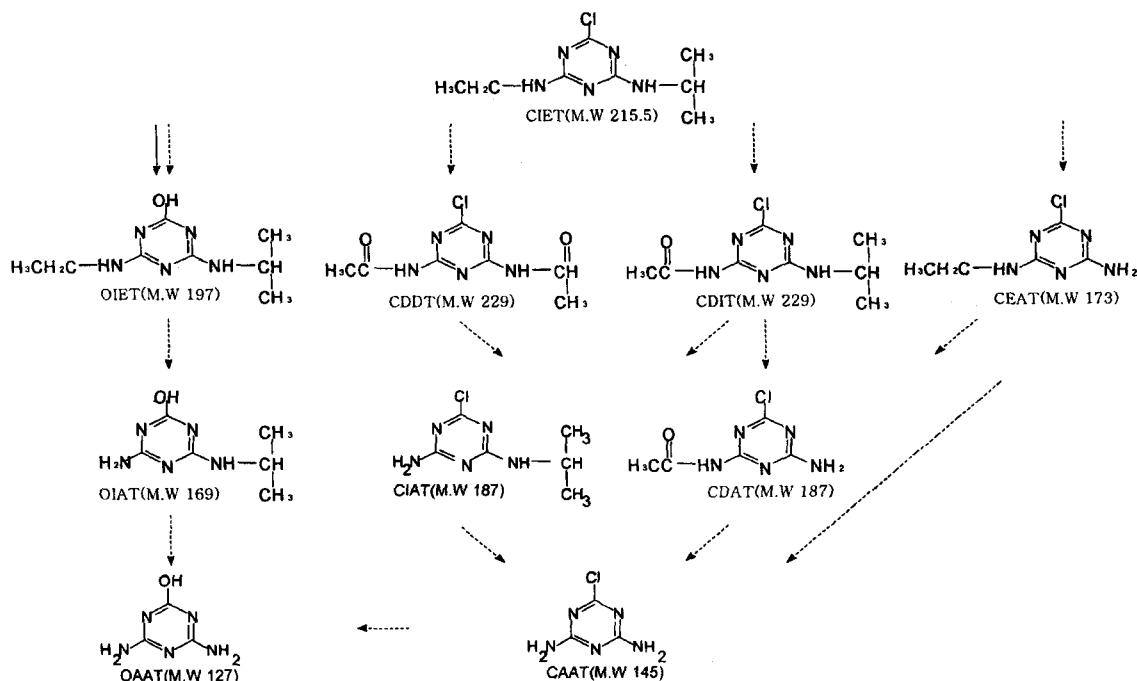


Fig. 12. Proposed pathways of atrazine decomposition by UV or UV/H₂O₂ process. Straight line : UV, Dotted line : UV/H₂O₂.

4. 결 론

UV 및 UV/H₂O₂ 광분해반응에 의한 아트라진의 분해 특성 및 mechanism을 규명하고자 한 본 실험의 결론은 다음과 같다.

1) 아트라진 UV 광분해는 일차반응으로 분해되는 양상을 보였으며 그 식은 $Y = 10.0775 e^{-0.0778x}$ ($R^2 = 0.9994$)로 나타났다. UV 단독조사에서는 염소기가 떨어져나간 OIET와 153의 분자량을 가진 미량의 물질이 분해산물로 검출 되었으며, 이로써 주된 반응 기작이 dechlorination 및 hydroxylation인 것으로 사료된다.

2) 아트라진은 UV/H₂O₂ 광분해에서도 역시 일차반응으로 분해되는 양상을 나타내었으며 그 식은 $Y = 9.3408 e^{-0.3576x}$ ($R^2 = 0.9991$)이고, 아트라진 광분해 보다 4.7배정도 빠른 분해 효율을 나타났다. 이는 UV/H₂O₂의 분해을 통해 생성된 OH radical에 의한 것이라고 사료된다.

3) UV/H₂O₂ 광분해에서는 dechlorination 및 hydroxylation 반응의 분해산물인 OIET, OIAT, OAAT와 dealkylation 반응의 분해산물인 chlorinated group의 분해산물로 크게 분류할 수 있다. 이로써 주된 반응 기작이 dechlorination 및 hydroxylation 이외에 dealkylation도 나타는 것으로 사료된다.

4) UV 및 UV/H₂O₂ 광분해 반응 공히 반응 전 후 TOC 농도가 일정 농도를 유지하고 있는 것으로 나타나 UV 및 UV/H₂O₂ 광화학적 처리에 의한 아트라진의 무기화는 관찰되어지지 않았다.

5) LC/MS로 확인한 아트라진 분해산물들을 UV 및 UV/H₂O₂ 광분해 시킴으로써 아트라진의 분해 mechanism을 규

명하고자 하였으며, 그 결과 UV 및 UV/H₂O₂ 광분해에 의한 아트라진분해 pathway를 도출하였다.

6) 이로써 본 실험의 최종 분해산물이 OAAT로 도출되었다.

참 고 문 헌

1. 최종덕, “광산화 유기라디칼 반응에 의한 농약 분해에 관한 연구,” 서울산업대학교 산업대학원 석사학위논문(2004).
2. Sylvie, N., Lucien, K., Jacques, E., “Degradation of Atrazine into Ammeline by Combined Ozone/Hydrogen Peroxide Treatment in Water,” *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 430~437(2000).
3. Adams, C. D., Randtke, S. J., “Removal of atrazine from drinking water by ozonation,” *Journal American water works Association*, **284**(9), 91~102(1992).
4. Pelizzetti, E., Maurino, V., Minero, C., Carlin, V., Parmauro, E., Zerbinati, O., Tosato, M. L., “Photocatalytic degradation of atrazine and other s-triazine herbicides,” *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 1559~1565(1990).
5. Scott, M., Arnold, William J. Hickey, Robin F. Harris, “Degradation of Atrazine by Fenton’s Reagent : Condition optimization and product quantification,” *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 2083~2089(1995).
6. 농학공업학회, 농학연보, 문선기획, pp. 12~16(1998).
7. 강준원, 최희철, 정승우, 최승일 “오존/pH 및 오존/과산화수소 고급산화처리공정의 평가(II),” *J. KSEE*, **15**(3), (1993).
8. 강준원, 이경혁, 전세진, “폐수처리를 위한 과산화수소/UV 공정의 Kinetic에 관한 연구,” 대한환경공학회지, **15**(2),

- 165~175(1997).
9. 최경애, 김영주, “사진현상 폐수의 UV-자유반사 반응조에서의 UV/과산화수소 고급산화처리,” 대한환경공학회지, **22**(4), 241~247(2000).
 10. Antonio, D. C., Carlo, C., Ettore, G., Roberto, S., “Ultra-trace degradation of atrazine and its six major degrada-
 - tion products in water by solid-phase extraction and LC-electrospray-MS,” *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 1658~1663 (1997).
 11. Alba, T., Brent, G. A., Susanna, B. W., Edward, J., Cathleen, J. H., “Atrazine photolysis,” *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 1476~1482(1997).