

중성 pH조건에서 철(Fe⁰)을 이용한 Atrazine의 탈염소화

김건하[†] · 정우혁 · 최승희*

한남대학교 공과대학 토목환경공학과 · *고려대학교 환경정책연구소

(2005년 12월 28일 접수, 2006년 2월 2일 채택)

Dechlorination of Atrazine using Zero Valent Iron(Fe⁰) under Neutral pH Condition

Geonha Kim[†] · Woohyeok Jeong · Seunghee Choe*

Department of Civil and Environmental Engineering, Hannam University

*Research Institute for Environmental Technology and Sustainable Development, Korea University

ABSTRACT : Pesticides from diffuse pollution sources adsorbed in suspended particles flow into surface water and threats to the public health. In this research, dechlorination constants of Atrazine by zero valent iron were measured with addition of buffer solution for simulating buffer capacity of sediment. When initial concentration of Atrazine was 10, 30, and 50 mg/L, their dechlorination was explained using the pseudo-first order reaction. Dechlorination constants K_{obs} were 3.21×10^{-2} /d in average.

Key Words : Atrazine, Zero Valent Iron, Dechlorination, Sediment, Buffer

요약 : 비점오염원에서 배출되는 농약은 부유물질과 흡착하여 퇴적되며 수체로 유출되어 공공 보건에 위해를 미친다. 본 연구에서는 0가 철이 퇴적물에 포함된 농약의 일종인 아트라진을 분해하는 속도를 구하고자 하였으며 이때 퇴적물의 완충능력을 모사하기 위하여 완충액을 첨가하여 pH를 중성으로 하였다. 아트라진의 초기농도를 10, 30, 50 mg/L로 할 때 아트라진의 감소는 1차 반응을 따랐으며 반응속도상수 K_{obs} 는 평균 3.21×10^{-2} /d를 나타내었다.

주제어 : 아트라진, 0가 철, 탈염소화, 퇴적물, 완충

1. 서론

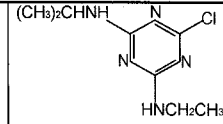
점원, 비점오염원으로부터 지표수로 유출되는 농약을 포함한 독성화합물은 상수원과 하천을 오염시키고 있다. 이러한 오염물질 중 일부는 농도가 미량일지라도 인체에 매우 유해하고 처리방법이 까다롭다.¹⁾ 비점오염원에서의 농약의 배출은 부유물질과 결합된 형태로 발생되며 유속이 작은 경우 침적하여 퇴적물이 형성된다. 이러한 퇴적물은 오염물질의 농도가 높아서 수체에 악영향을 미치므로 적절한 처리가 필요하다. 지표수, 지하수, 토양 및 퇴적물 등은 유기적으로 연결되어 있으므로 오염원에 대한 대처가 지체될수록 오염이 확대될 가능성이 높다.

아트라진(Atrazine, 2-chloro-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazine)은 세계적으로 사용되고 있는 주요 트리아진계 제초제이다.¹⁹⁾ 아트라진은 부유물질과의 흡착을 통해 수체에서 이동하며 침투와 확산을 통하여 지표수와 퇴적물을 오염시켜 생태계와 인간에게 위험을 초래하며,¹³⁾ 인체에 흡수될 경우 내분비계장해를 유발하며 발암물질로 알려져 있어 수질관리 분야에서 점점 그 관심이 증대되고 있다.³⁾ Sara(2004)의 연구 결과에 의하면 농경지역을 흐르고 있는 하천에서 약

0.007 ug/L에서 0.463 ug/L까지 검출되었다.

Table 1은 아트라진의 화학적 특성을 나타내고 있다. Table 1에 나타난 바와 같이 아트라진은 분자량이 크고 비교적 안정한 물질이며, 휘발성이 상당히 낮고 물에서의 용해도 또한 낮은 편이다. 그리고 가수분해가 이루어질 경우 반감기는 244일로 알려져 있다. $\log K_{ow}$ 는 물과 옥탄올의 분배계수로서 주로 소수성을 표현하기 위한 지표로 사용된다. 분배계

Table 1. Physical properties and fate characteristics of Atrazine

Structure ^{a,b}	
Molecular weight (g/mol) ^{a,b}	215.70
Specific gravity (g/mol) ^b	1.187
Melting point (°C) ^b	175~177
Vapor pressure (mm Hg) ^b	3×10^{-7}
Water solubility (mg/l) ^a	33
$\log K_{ow}$ ^a	2.69
Hydrolysis ($t_{1/2}$) (days) ^c	244
LD50, fat (mg/kg) ^d	672
LC50, 96h (mg/L) ^d	16

^a Sawyer, 2003, ^b Sigma-Aldrich Co, 2005, ^c Li, 1972, ^d 국립환경연구원, 2003

[†] Corresponding author

E-mail: kimgh@hanmam.ac.kr

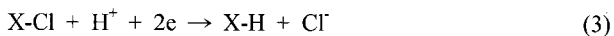
Tel: 042-629-7534

Fax: 042-629-8366

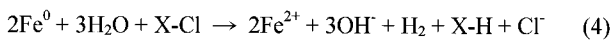
수상 아트라진의 소수성은 톨루엔이나 TCE와 비슷하다. 아트라진은 쥐가 섭취시 절반이상 치사하게 되는 지표인 경구급성독성(LD50, rat)이 672 mg/kg이며, 어류인 Bluegill의 절반이상 치사하게 되는 농도의 지표인 환경생태독성(LC50, 96h)은 16 mg/L이다. 또한 발암성, 피부과민성, 자극성 물질로 알려져 있다.²⁾ 이와 같이 아트라진의 위해성이 높으므로 이에 대한 처리 방안이 필요하다.

다양한 염소계 유기화합물을 분해하기 위하여 많은 기술이 개발되고 있는데 최근 0가 금속(Fe, Zn, Sn)의 환원력을 이용한 탈염소화 기술이 각광을 받고 있다. 특히 이들 금속중에서도 환원력이 있으면서 구하기 쉽고 경제적이며 물질자체가 비교적 안전하다는 점에서 0가 철이 가장 많이 오염물질 처리에 적용되고 있다. 0가 철의 경우 지하수에서 염소계 유기화합물인 TCE, PCE의 분해에 효과가 있는 것으로 많은 문헌에서 보고되고 있다.^{4,7,8,10,17)} 0가 철을 활용한 환원공법은 기술이 비교적 단순하며, 기술의 적용 후 추가적인 에너지 소모가 적다는 것이다.

다음 식 (1)~식 (3)은 0가 철의 표면에서 염소와 결합되어 있는 유기물이 탈염소화 되는 일반적인 반응이다.¹²⁾



식 (1)~식 (3)을 결합하면 다음과 같다.



식 (1)은 0가 철이 전자를 내놓는 화학반응을 나타내고 있다. 식 (2)는 물이 전자를 획득하게 될 경우 수소가스를 방출하고 OH⁻를 형성함으로써 수중의 pH가 상승하게 되는 현상을 나타낸다. 자연계에서는 위의 반응이 아주 느리게 일어나지만 낮은 pH조건에서는 상당히 빠른 반응이 발생함으로써 물과 염소계 화합물이 경쟁을 일으키게 된다. 식 (4)는 Fe⁰가 전자를 잃는 산화반응을 일으킴에 따라 제공되는 전자가 염소계 화합물에 전달되어 탈염소화 되는 과정을 나타내고 있다. 식 (4)에 따르면 철 2몰과 염소계 화합물 1몰이 반응할 경우 OH⁻가 3몰이 생성되는 것을 추정할 수 있다. 그리고 높은 pH에서 생성된 산화물과 수산화물은 0가 철의 표면에서 일어나는 탈염소화 반응을 방해하게 된다.⁵⁾ 이와 같이 pH는 탈염소화 반응에 상당히 중요한 변수가 된다. 0가 철을 이용한 탈염소화는 그 효율이 탁월하지만 산성일 경우에 효율적이라는 제한점이 있으며, pH가 높아질 경우 탈염소화 효율이 떨어지게 된다.

실제로 0가 철이 적용되어질 농약이 존재하는 퇴적물에는 유기물질과 점토성분이 많아서 pH 완충능력이 있으므로 산성조건을 유지하기 힘들고, 따라서 중성 pH 조건을 유지하고 있다. 그러므로 자연계상에서 만족시켜줄 수 있는 중성 조건

에서 탈염소화 속도에 대한 연구가 필요하다고 볼 수 있다.

본 연구의 목표는 중성의 pH 범위에서 수중에 존재하는 아트라진을 탈염소화하기 위하여 중성 pH의 상태에서 0가 철을 투입하였을 경우 아트라진이 탈염소화되는 것을 확인하고, 탈염소화 속도를 측정하는 것이다.

2. 재료 및 방법

본 연구에서는 0가 철에 의해 아트라진이 감소되는 것을 확인하기 위하여 회분식 실험을 실시하였다. 실험에 사용한 아트라진은 Supelco의 제품(순도 98%)을 사용하였고 0가 철은 Junsei의 250 mesh 크기 시약급을 사용하였다. pH 완충용액으로 Sigma사의 MOPS(4-Morpholinepropane-sulfonic acid) 0.1 M을 사용하였다.

반응기로는 테플론 재질의 내부 캡이 있는 125 mL 용량 투명한 유리병을 사용하였다. 아트라진을 10 mg/L, 30 mg/L, 50 mg/L의 세 농도로 준비하였다. 각 반응기에 아트라진 용액 100 mL, 0가 철 20 g, MOPS 0.1 M 용액 7 mL를 넣었다. 그리고 아트라진 30 mg/L의 반응기는 대조실험을 위하여 MOPS 용액을 넣지 않은 반응기를 추가로 구성하였다. 반응기는 정해진 시간에 1병을 1회 분석용으로 사용하였으며 아트라진 농도별로 10개, MOPS 용액이 첨가되지 않은 것 10개 등 총 40개의 반응기를 사용하였다.

반응기 내부에서 아트라진과 0가 철이 충분히 혼합되도록 회전식 혼합기(rotary shaker)를 사용하여 25°C에서 혼합하였다. 혼합기는 연직과 70°C의 축을 중심으로 설치되어 있는 반경 15 cm의 원판에 반응기를 고정하여 회전함으로써 반응기 내부의 0가 철이 아트라진과 효율적으로 혼합될 수 있도록 하였다. 혼합기의 회전속도는 모든 농도의 시료를 60 rpm의 회전속도로 실험하였다. 시료 채취시 반응기를 분해하여 ORP, pH, 아트라진 농도를 분석하였으며 시료를 채취한 반응기는 폐기하였다.

온도와 pH, ORP는 Orion의 710A⁺를 이용하였다. 아트라진은 GC(Donam DS6200)를 사용하여 FID로 분석하였고, 칼럼은 DB-624를 사용하였다. 전극을 이용한 ORP와 pH측정의 경우, 측정 중에 지속적으로 수치가 변하여 데이터 획득에 오차를 발생할 우려가 있다. 따라서 본 연구에서는 데이터 획득에 일관성을 부여하기 위하여 반응기를 개방한 이후 가장 먼저 ORP 전극을 거치하고 반응기 입구를 밀폐하기 위하여 ORP 전극과 반응기 입구를 밀봉하였다. 전극을 30분간 거치한 이후 측정기의 가장 낮은 유효숫자가 30초 이상 변하지 않고 일정하게 유지될 경우 해당 수치를 획득하여 사용하였다. 그 다음 pH를 측정하였으며 ORP와 같은 방법으로 데이터를 획득 하였다. 아트라진 농도 분석은 시료에서 디클로로메탄으로 아트라진을 용출하여 GC로 분석 하였다. GC의 시료 주입부와 디텍터는 250°C로 설정하였고 오븐의 초기 온도는 40°C에서 3분간 유지하고, 10°C/min의 변화율로 230°C까지 승온한 다음 3분간 유지하였다. 모든 시료는 4회 이상 반복 분석하여 평균값을 사용함으로써 분석결과의 정밀도와 정확도를 확보하였다.

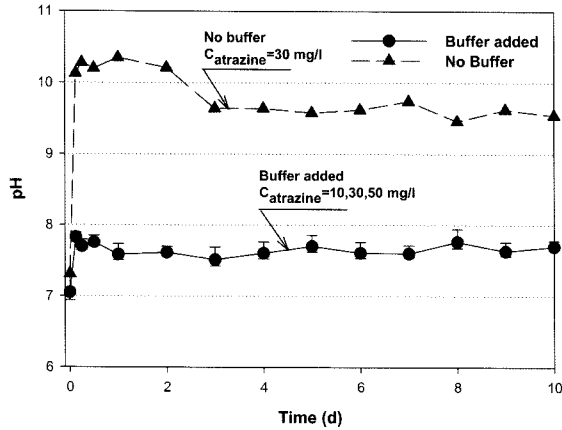


Fig. 1. Batch test results of pH change of degradation of Atrazine by zero valent iron as functions of time and buffer solution.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 실험결과 나타난 pH 그래프이다. 회분식 반응기에 0가 철이 투입된 경우, 10, 30, 50 mg/L의 아트라진 초기 농도에서 나타내는 pH 범위와 추세는 거의 일치하고 있어서 1개의 그래프와 범위로 표현하였다. 비교를 위하여 아트라진 30 mg/L에 MOPS를 첨가하지 않고 0가 철 20 g만을 첨가한 회분식 반응기의 pH도 같이 나타내었다. 완충액을 첨가하지 않은 경우 pH가 급격하게 증가함에 따라 0가 철의 지속적인 탈염소화 반응을 기대하기 힘든 것을 알 수 있다. 또한 MOPS를 첨가한 경우의 결과는 중성에 가까운 pH를 지속적으로 유지하고 있고, 본 실험에서 선택한 MOPS 주입량이 충분하였음을 확인하였다.

일반적으로 0가 철이 물에 투입되는 경우 철에 의해 물 분자도 환원되면서 H⁺와 OH⁻가 발생하는 것으로 알려져 있으나, 중성 pH에서는 이 반응이 아주 느리다. 그러므로 이 실험에서 pH를 제어하지 않은 경우 pH 증가의 주원인은 아트라진의 환원에 의한 반응이 주요 반응인 것으로 사료된다. 철의 환원력으로 인하여 발생하는 탈염소화 반응은 pH와 밀접한 관련이 있으며, pH가 높을 경우 탈염소화 반응을 기대하기 어렵게 되므로 pH 증가범위 및 추세관찰은 반드시 이루어져야 한다.

Fig. 2는 아트라진을 0가 철로 분해할 때 완충액을 첨가하는 경우와 첨가하지 않은 경우의 ORP를 측정한 결과이다. 아트라진 초기농도를 10, 30, 50 mg/L로 하여 완충액과 0가 철을 첨가하였는데 ORP 범위와 추세가 비슷하였으므로 1개의 그래프와 범위로 표현하였다. 비교를 위하여 30 mg/L의 아트라진 초기농도에 MOPS를 첨가하지 않고 0가 철만 첨가한 회분식 실험을 실시하였다. 완충액을 첨가하지 않은 경우 초기 ORP가 급격하게 감소하여 약 -30 mV에서 일정한 수준을 유지하고 있다. 이는 초기 탈염소화반응이 진행되다가 pH 증가로 인해 반응이 멈추었음을 짐작할 수 있다. 이에 비하여 완충액을 투입한 경우 실험 시작 이후 약 -300 mV 미만의 낮은 ORP를 유지하고 있는 것으로 나타난다. 이 결

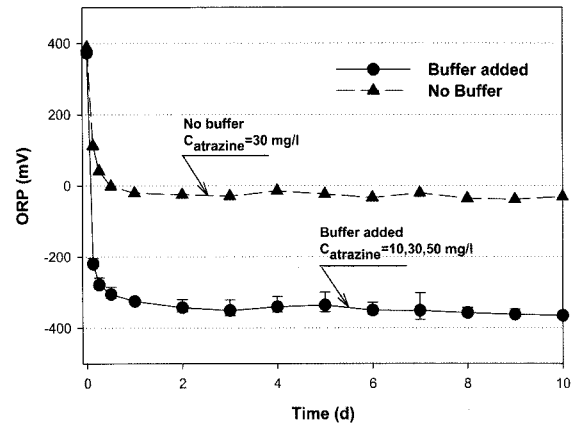


Fig. 2. Batch test results of Oxidation Reduction Potential (ORP) change of degradation of Atrazine by zero valent iron as functions of time and buffer solution.

과로부터 완충액은 좋은 환원조건을 제공함으로써 아트라진의 지속적인 탈염소화를 기대할 수 있었음을 간접적으로 짐작할 수 있다.

Fig. 3은 아트라진의 초기농도가 10, 30, 50 mg/L일 때 0가 철에 의하여 분해되어 시간에 따라 감소되는 것을 보여주고 있다. 초기농도가 50 mg/L인 경우, 아트라진의 용해도인 33 mg/L 이상의 구간에서는 측정 오차 범위가 크게 나타나고 있는데 이는 50 mg/L로 아트라진을 주입한 반응기에서 아트라진이 완전히 용해 되지 않고 부유 상태로 존재하는 것으로 추측할 수 있다. 10일간의 반응시간이 지난 후 아트라진 초기농도가 50 mg/L인 경우 10일 농도는 20.92 mg/L로 58.16%가 감소되었고, 초기농도 30 mg/L일 경우 54.90%, 초기농도 10 mg/L일 경우 54.00%가 감소되었다.

반응속도상수(k_{obs})를 구하기 위하여 0가 철에 의한 아트라진의 탈염소화반응이 가1차 반응(pseudo-first order)이라는 가정하에 결과를 분석하였다. 그 이유는 철의 함량은 과량으로 투입하여 변수에서 제외하였으며, 이외의 모든 조건이 동일하고 아트라진의 농도만이 변수이기 때문이다. 식 (5)~(6)은 아트라진의 농도변화와 시간 사이의 관계를 나타낸 식이다. Fig. 3의 결과를 선형회귀분석하여 Fig. 4에 나타내었다. 분석결과 상관관계 식은 다음과 같이 나타났고 각각의 농도에 대한 탈염소화속도상수와 결정계수값은 Table 2에 나타난 바와 같다.

$$\frac{d[C]}{dt} = -k_{obs}[C] \tag{5}$$

$$\log \frac{[C]}{[C]_0} = -k_{obs}t \tag{6}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_{obs}} \log 2 \tag{7}$$

[C] : 시간 t에서 아트라진의 농도 (mg/L)

[C]₀ : 초기 아트라진의 농도 (mg/L)

k_{obs} : 가1차 반응상수(pseudo-first order constant) (d⁻¹)

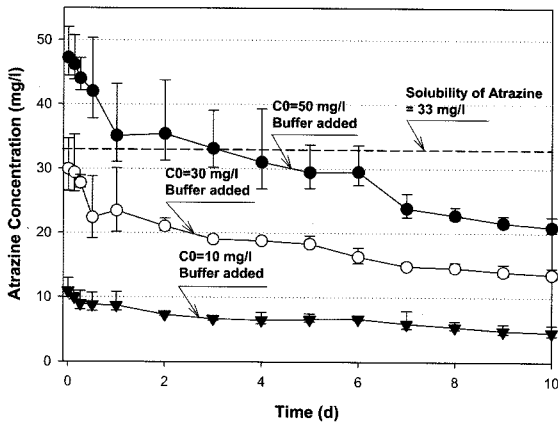


Fig. 3. Atrazine concentration change as a function of time when initial concentration of Atrazine are 10, 30, and 50 mg/L respectively.

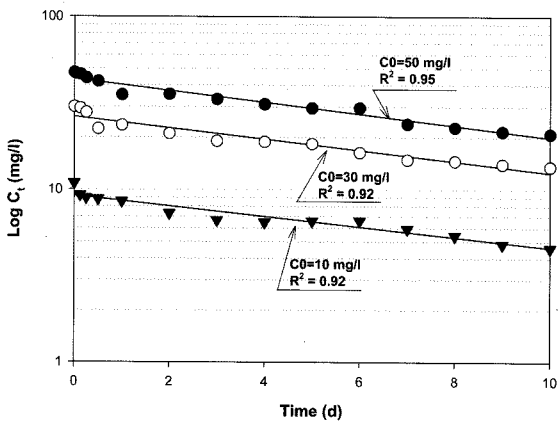


Fig. 4. Determination of kinetic constant for initial concentrations as the first order reaction.

Table 2. Observed dechlorination constant, half life of Atrazine, coefficient of determination

Initial Atrazine Concentration	K_{obs} (d^{-1})	$t_{1/2}$ (d)	R^2
10 mg/L	3.01×10^{-2}	10.00	0.92
30 mg/L	3.23×10^{-2}	9.32	0.92
50 mg/L	3.38×10^{-2}	8.91	0.95

각각의 농도에서 탈염소화 속도상수는 아트라진의 농도에 따라 다르게 나타났다. 10 mg/L에서 $3.01 \times 10^{-2}/d$, 30 mg/L에서 $3.23 \times 10^{-2}/d$, 50 mg/L에서 $3.38 \times 10^{-2}/d$ 였다. 이 수치는 Dombek이 pH 3.8에서 0가 철로 아트라진을 분해하였을 때 얻은 탈염소화속도상수인 4.36/d 보다 약 1/140 정도로 낮은 수치이다.⁵⁾ 그러나 자연계에서 pH 3.8의 조건을 기대하기 어렵기 때문에 본 연구에서는 자연계 퇴적물에서 존재 가능한 중성범위의 pH 조건에서 탈염소화속도상수를 측정하였다. 구해진 탈염소화 속도상수를 통하여 식 (7)에 적용해본 결과, 50%의 탈염소화가 이루어지는 반감기는 각각의 농도에 따라 10 mg/L에서 10.00 d, 30 mg/L에서 9.32 d, 50 mg/L에서 8.91 d로 나타났다. 본 연구에서는 중성 pH 조건

의 증류수에서 아트라진의 탈염소화 반응 속도를 측정 하였으나, 추후 연구로는 0가 철의 환원력을 퇴적물에 직접 적용하여 탈염소화 반응 및 pH 거동 등의 관찰이 진행될 것이다.

4. 결론

본 연구에서는 0가 철이 퇴적물에 포함된 농약의 일종인 아트라진을 분해하는 속도를 구하고자 하였으며 이때 퇴적물의 환원능력을 모사하기 위하여 완충액을 첨가하여 pH를 중성으로 하였다. 완충액을 사용함으로써 pH를 중성으로 유지함과 동시에 ORP가 -300 mV로 환원이 이루어지기 좋은 조건을 유지 할 수 있었다. 아트라진의 초기농도를 10, 30, 50 mg/L로 할 때 아트라진의 감소는 가1차 반응을 따랐으며 반응속도상수 K_{obs} 는 10 mg/L에서 $3.01 \times 10^{-2}/d$, 30 mg/L에서 $3.23 \times 10^{-2}/d$, 50 mg/L에서 $3.38 \times 10^{-2}/d$ 로 나타났다. 그리고 구해진 반응속도상수에 따른 아트라진의 반감기 $t_{1/2}$ 는 10 mg/L에서 8.91 d, 30 mg/L에서 9.32 d, 50 mg/L에서 10.00 d로 나타났다.

사 사

본 연구는 2003년도 중소기업청 산학연 콘소시엄 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. 김철규, “금속산화물 첨착 활성탄의 물성과 Atrazine의 흡착,” 수처리기술 한국수처리학회지, 5(4), 57~66(1997).
2. 국립환경연구원, 내분비계장애물질 조사연구 사업결과 보고서(2003).
3. Birardar, D. P., Rayburn, A. L., “Chromosomal damage induced by herbicide contamination at concentrations observed in public water supplies,” *J. Environ. Qual.*, 24, 1222~1225(1995).
4. Chen, J., Al-Abed, Souhail R., Ryan, James A., and Li, Z. “Effects of pH on dechlorination of trichloroethylene by zero-valent iron,” *J. Hazard. Mater.*, 83(3), 243~254 (2001).
5. Dombek, T., Dolan, E., Schultz, J., and Klarup, D., “Rapid reductive dechlorination of atrazine by zero-valent iron under acidic conditions,” *Environmental Pollution*, 111, 21~27(2001).
6. Johnson, T. L., Scherer, M. M., and Tratnyek, P. G., “Kinetics of halogenated organic compound degradation by iron metal,” *Environmental Science and Technology*, 30, 2634~2640(1996).
7. Korte, N. E., Zutman, J. L. Schlosser, R. M., Liang, L., Gu, B., and Fernando, Q., “Field application of palla-

- dized iron for the dechlorination of trichloroethene," *Waste Management*, **20**(8), 687~694(2000).
8. Lampron, K. J., Chiu, P. C., and Cha, D. K., "Reductive Dehalogenation of Chlorinated Ethenes with Elemental Iron: The Role of Microorganisms," *Water Res.*, **35**(13), 3077~3084(2001).
 9. Li, G. C. and Feldbeck, G. T., "Atrazine hydrolysis as catalyzed by humic acids," *Soil Sci.*, **114**, 201~209(1972).
 10. Lien, H., Zhang, W. "Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethenes," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **191**(1-2), 97~105(2001).
 11. Monson, S. J., Ma, L., Cassada, D. A., Spalding, R. F., "Confirmation and method development for dechlorinated atrazine from reductive dehalogenation of atrazine with Fe^0 ," *Analytica chimica acta*, **373**, 153~160(1998).
 12. Moore, M. T., Rodgers Jr., J. H., Cooper, C. M., Smith, Jr., S., "Constructed wetlands for mitigation of atrazine-associated agricultural runoff," *Environmental Pollution*, **110**(3), 393~399(2000).
 13. Hesketh, N., Jones, M. N., and Tipping, E., "The interaction of some pesticides and herbicides with humic substances," *Analytica Chimica Acta*, V **327**(3), 191~201(1996).
 14. Sara Rodriguez-Mozaz, Maria J. López de Alda and Damià Barceló, "Monitoring of estrogens, pesticides and bisphenol A in natural waters and drinking water treatment plants by solid-phase extraction-liquid chromatography-mass spectrometry," *Journal of Chromatography A*, **1045** (1-2), 85~92(2004).
 15. Sawyer, C. N., McCarty, P. L., and Parkin, G. F., *Chemistry for Environmental Engineering and Science 5th ed.*, McGraw-Hill, p. 283, 291(2003).
 16. Sigma-Aldrich Corporation, Chem Service Inc, PS-380 (2005).
 17. Slater, G. F., Sherwood Lollar, B., Allen King, R., O'Hannesin, S., "Isotopic fractionation during reductive dechlorination of trichloroethene by zero-valent iron: influence of surface treatment," *Chemosphere*, **49**(6), 587~596(2002).
 18. Su, C. and Puls, R. W., "Kinetics of trichloroethene reduction by zerovalent iron and tin: pretreatment effect, apparent activation energy, and intermediate products," *Environmental Science and Technology*, **33**, 163~168 (1999).
 19. Tao, Q., Tang, H., "Effect of dye compounds on the adsorption of atrazine by natural sediment," *Chemosphere*, **56**(1), 31~38(2004).