

# 아질산성 질소의 현장 분석 방법 개발에 관한 기초 연구

정용준<sup>+</sup>

부산가톨릭대학교 환경공학과

## Feasibility Study of On-site Analysis on Nitrite

Yong-Jun Jung<sup>+</sup>

Department of Environmental engineering, Catholic University of Pusan

### 요약

본 연구는 아질산성 질소의 간이분석을 위한 기초 연구로 수행되었다. 수중 질소는 부영양화를 유발하는 암모니아, 아질산 및 질산으로 주로 구성되어 있다. 질소화합물을 제거하기 위한 많은 연구들이 진행되었고, 이에 따른 분석기술도 발달했다. 현장 모니터링을 위한 간이 분석방법의 개발은 수질관리를 위해 필요하므로, 본 연구는 아질산성 질소의 현장 분석법 개발을 위해 진행되었다. BCDMA와 바이페닐로 코팅된 PVC 흡착 칼럼을 이용한 아질산성 질소 분석의 기초 연구를 수행하였다. 흡착칼럼내의 흡착제는 4~20 mgNO<sub>2</sub>-N/L 범위내에서 발색길이를 나타내었고, 흡광도는 pH의 영향을 받는 것으로 나타났다.

핵심용어 : 흡착칼럼, 아조염, 아질산, 현장 분석

### Abstract

Nitrogen in water is mainly composed of ammonium, nitrite and nitrate, and which can cause eutrophication. A lot of efforts were made to remove them and the accompanying efforts have been made for the development of analytical methods. Rapid and on site detection methods are required for the analysis of pollutants in water system. Thus, we focused on the development of analytical method for nitrite, and the feasibility study on the nitrite analysis by PVC adsorbent columns coated with BCDMA, Biphenyl and methanol. The adsorbents could effectively adsorb mixed reagent in the range of 4 to 20 mgNO<sub>2</sub>-N/L for nitrite detection and show linear relationship with color band length. The adsorbance was influenced by pH.

Keywords : Adsorbent column, Azo dye, Nitrite, Rapid analysis

## 1. 서 론

수중의 아질산성 질소는 주로 분뇨 등의 수계 유입에 의한 암모니아성 질소의 산화등에 의하여 발생하기 때문에 수질오염을 판단할 수 있는 지표가 되지만, 시간 경과에 따른 변화가 심한 화합물이므로(Kazemzadeh and Ensafi 2001), 미생물에 의하여 생물화학적 또는 화학적으로 산화 또는 환원된다.

아질산성질소는 methemoglobin혈증(청색증)과 관계있는 것으로 보고되며, 아질산성염은 사람의 위장에서 nitroso 화합물과 반응하여 빨암성이 있는 nitrosoamine을 생성할 가능성이 있을 만큼 환경에 피해를 주는 성분이다(Ha 1997).

생물학적 고도처리공정을 도입하고 있는 처리장에서는 질소와 인의 제거효율을 극대화시키기 위해 단위 공정별 질소류와 인의 거동을 신속히 파악할 필요가 있으

며, 특히 고농도의 질소를 제거하는 anammox 공정에서는 질산화된 NO<sub>3</sub>-N을 NO<sub>2</sub>-N의 상태에서 탈질함에 따라 NO<sub>2</sub>-N의 모니터링이 전체 처리공정의 효율에 영향을 미칠 수 있다(Chen et al., 2012, Jaroszynski and Oleszkiewicz 2011).

수질오염공정시험기준(Choi et al., 2011)에서 아질산성 질소(Nitrite)의 분석은 이온크로마토그래프를 이용한 기기분석법과 아질산 이온을 설파닐아마이드와 반응시켜 다이아조화하고 α-나프틸 에틸렌다이아민이 염산염과 반응시켜 생성된 아조화합물의 흥색 흡광도를 측정하는 흡광광도법(다이아조화법)이 있다. 아질산성 질소는 아질산염, 아질산이온 등으로 표시하지만, 질소량으로 표시 가능하므로 아질산성 질소로 나타낸다. 하지만, 호기적 환경에서는 안정한 질산화 질소가 혐기적 환경에서는 쉽게 아질산성 질소로 성상이 변함에 따라 가능한 한 현장 분석이 이뤄져야 한다(Lee et al., 2002).

+ To whom correspondence should be addressed.  
yjjung@cup.ac.kr cu

습식분석법과 이온크로마토그래피법은 시료채취에서 분석까지 전처리과정이 복잡하고, 분석비용이 많이 소요되며, 측정 시간이 많이 소요된다는 단점이 있다(Lee et al., 2004). 이런 분석실험을 수행하기 위해서는 전문 교육을 받은 사람만이 가능하므로, 분석비용을 절감하기 위해서 현장측정용 기기들이 연구되고 있다(Kim et al., 1997).

FIA(Flow Injection Analysis)를 제작하여 수질시료 중 저농도 아질산성 질소 분석을 수행한 연구 결과도 보고되었다(Lee et al., 2001). 최근에는 비색법을 이용한 키트가 제작되어 다양한 수질시료의 분석에 사용되고 있지만, 비색법의 특성상 실험자의 관측에 따른 결과이므로 개인적인 오차 발생 요인을 포함하고 있다(Lee et al., 2000, Jung et al., 2008).

수질관리의 효율성을 향상시키기 위해서는 수질측정망 확립과 함께 현장 측정을 통한 신속한 수질자료 확보 및 운영방법의 정립이 필요함에 따라 현장측정기법을 개발할 필요가 있다(Lee et al., 2004). 특히 수계 수질관리를 어렵게 하는 비점오염물질의 경우 대부분이 농업분야의 유출수이며, 농촌지역의 천충 지하수를 조사한 결과에서도 질산성 질소에 의한 음용수기준 초과 사례가 보고(Oa, 2011)되고 있다. 이에 따라 질소화합물의 관리를 체계적으로 수행하기 위해서는 질산화의 진행 과정인 아질산성 질소 성분부터 현장 모니터링을 할 필요가 있다.

본 연구에서는 흡착제를 충진한 칼럼에 아질산성 질소 발색시약을 주입하여 나타내는 발색대의 길이를 측정함으로서 아질산성 질소의 농도를 측정할 수 있는 현장 측정법 개발의 기초 실험을 수행하였다.

## 2. 연구방법

### 2.1 흡착제

입경이 0.1mm인 PVC(Poly Vinyl Chloride)에 BCDMA(Benzyl Cetyl Dimethyl Ammonium)와 Biphenyl 메탄을 용액을 첨가하여 24시간 교반시키면서 충분히 혼합되도록 하고, 회전증발기에서 용매를 제거한 다음, 65°C에서 건조시킨 것을 흡착제로 사용하였다. PVC에 대한 BCDMA와 Biphenyl의 혼합율은 약 0.2%가 되도록 조제하였다.

### 2.2 표준 용액

아질산성 질소 표준용액은 1000 mg-N/L의 아질산나트륨(NaNO<sub>2</sub>) 표준시약을 사용하여 4~20 mg/L의 표준용액이 되도록 제조한 후 흡착 칼럼 실험에 사용하였고, 흡광도 및 pH 영향등을 평가하는데 사용된 용액은 표준용액을 실험 목적에 적합하도록 적절히 희석하여 사용하

였다.

### 2.3 발색시약

간이 분석용 발색시약의 종류에 따른 영향을 평가하기 위하여 흡착 칼럼내에서의 아질산성 질소에 대한 발색 길이를 측정하였다. 발색시약으로는 살파닐산과 1-나프톨을 중심으로 한 뒤, 이 혼합시약에 타르타르산과 글루코스를 적절히 주입하면서 제조한 뒤, 어둔운 곳에 냉장보관하면서 실험때마다 사용하였다.

### 2.4 실험 방법

#### 2.4.1 흡착제 충진 칼럼

흡착 칼럼내의 발색길이를 측정하기 위한 실험을 실시하였다. 내경 5mm, 길이 110mm의 Polyacrylate 칼럼에 흡착제를 105mm의 높이(충진중량: 평균 약 0.8g)로 충진하였다. Table 1에 충진된 흡착제의 양을 정리하였다.

Table 1. Adsorbent used in this work

Adsorbent(%)	Relationship(%)
Max.(g)	0.7849
Min.(g)	0.7369
Average(g)	0.7688
STD(%)	1.41
RSTD(%)	1.84

흡착제가 충진된 칼럼을 시험관에 수직으로 세우고 약 5mL의 아질산성 질소 표준용액을 모세관 현상에 의하여 흡수되도록 하였다. 아질산성 질소 용액의 농도는 4.0~20.0 mgNO<sub>2</sub>-N/L의 범위로 하였고, 전량이 여과된 후 아질산성 질소로 착색된 흡착제의 발색 길이를 측정하였다. 발색길이는 발색 범위의 최장 및 최단 거리의 평균값으로 하였다(Jung, Lee 2008).

#### 2.4.2 pH 영향

발색 전후의 pH 변화가 발색에 미치는 영향을 흡광도로 평가하였는데, 이때 사용된 아질산성 질소의 농도는 0.25 mgNO<sub>2</sub>-N/L였다. 모든 실험은 20°C의 항온조에서 수행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 NO<sub>2</sub> 정색 반응 원리

아질산의 분석에는 다이아조반응을 이용한 비색법이

많이 이용되고 있으며, 본 연구에서도 디아조화와 커플링제 반응을 이용하여 Fig. 1과 같이 정색반응을 관찰하였다. 수질오염공정시험기준에 따른 아질산성 질소의 측정은 설퍼닐아마이드용액을 넣어 섞고 5분간 방치한 다음,  $\alpha$ -나프틸에틸렌디아민이염산염용액을 넣어 혼합한 후 10~30분간 방치하는 것으로 되어 있지만, 정색도에 영향을 미치는 디아조화 시간을 최대 3분까지 단축시키고 있다 (Ministry of Environment, 2008).

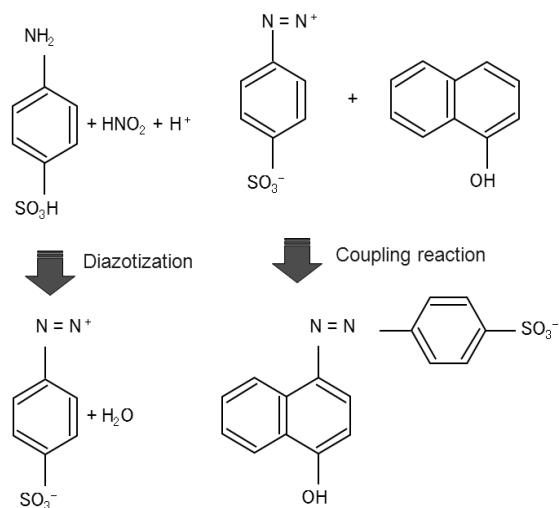
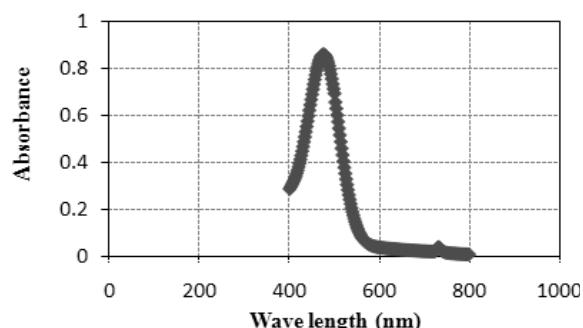


Fig. 1. Azofication and coupling reaction.

## 3.2 스펙트럼

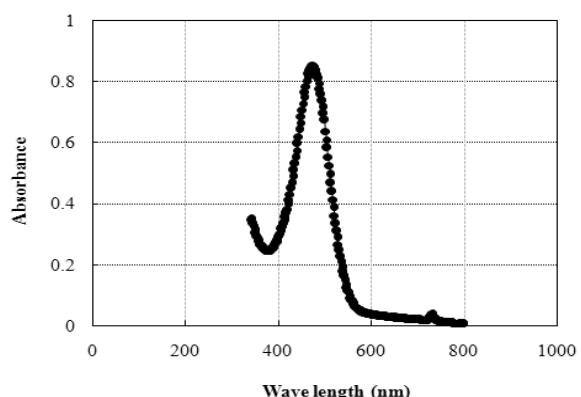
### 3.2.1 NO<sub>2</sub> 스펙트럼

아질산성 질소 표준용액의 분석을 위한 흡광도 스펙트럼을 Fig. 2에 표시하였다. 수질오염공정시험기준에서는 디아조화합물의 붉은색의 흡광도를 540 nm에서 측정하였지만, 본 연구에서는 Fig. 2에 표시한 바와 같이 480 nm 부근의 파장대에서 최대 흡광도가 관찰되었기 때문에 이후의 모든 분석에 사용된 파장은 480 nm로 설정하였다.

Fig. 2. NO<sub>2</sub> Spectrum vs. Wave length.

### 3.2.2 표준 스펙트럼

0.5 mgNO<sub>2</sub>-N/L용액으로 480 nm의 파장에서 측정한 흡광도 스펙트럼을 Fig. 3에 표시하였다. Fig. 3에 표시한 바와 같이 파장이 480 nm 부근에서 최대 흡광도인 0.84를 나타냈다.

Fig. 3. NO<sub>2</sub> Spectrum vs. Wave length.

## 3.3 발색 시약 영향

Fig. 4에 발색시약의 종류에 따른 흡광도 변화를 표시하였다. 발색시약으로 타르타르산을 사용한 경우 흡광도는 0.4정도로 낮았지만, 10분대 정도에서 안정화에 도달하였다. 발색시약으로 글루코스를 사용한 경우 흡광도는 0.7정도로 높았지만, 안정화에 도달하는 시간이 50분대로 늦게 나타났다. 발색시약의 종류에 따라서도 흡광도에 차이가 발생하므로, 향후 연구에서는 발색시약으로 타르타르산을 사용하여 제조하였다.

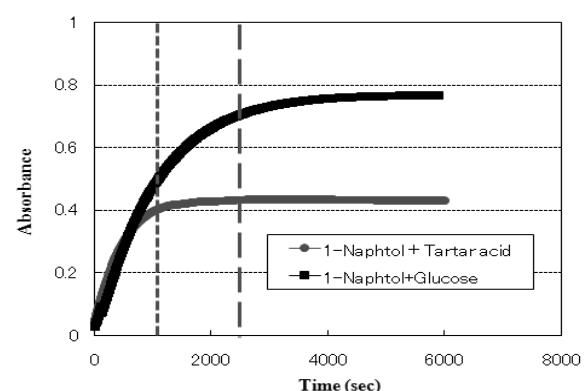


Fig. 4. Colored reagent vs. spectrum.

## 3.4 흡착제 충진 칼럼

본 연구에서는 아질산성 질소 농도를 발색대의 길이

로 결정하지만, 관찰자의 측정 위치에 따라 발색대의 선단에 경계 구분이 불명확한 부분도 관찰되었기 때문에 발색 길이의 최대값과 최소값의 평균값으로 평가하였다.

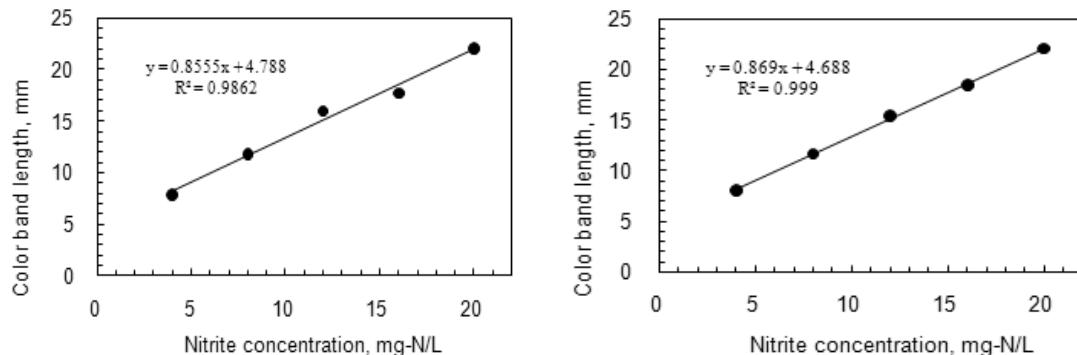


Fig. 5. Relationship between nitrite concentration and color band length.

### 3.5 pH 영향

Fig. 6은 발색반응 후 pH 변화별 흡광도 거동을 표시한 것이다. 발색반응 후 pH가 0.76일때의 흡광도는 완만하게 나타나면서, 안정화까지의 시간도 약 20분 정도 경과하였다. pH가 2.61일때는 초기 발색 상태는 양호하였지만, 변화상태를 명확히 판단할 수 없었다. 하지만, pH가 1.61일때 흡광도 변화가 명확하였고, 안정화 상태도

흡착칼럼에 의해 발색되는 흡착대의 길이와 아질산성 질소의 농도 관계는 Fig. 5와 같이 상관관계가 최소 98.6%에서 최대 99.9%의 높은 상관성을 나타냈다.

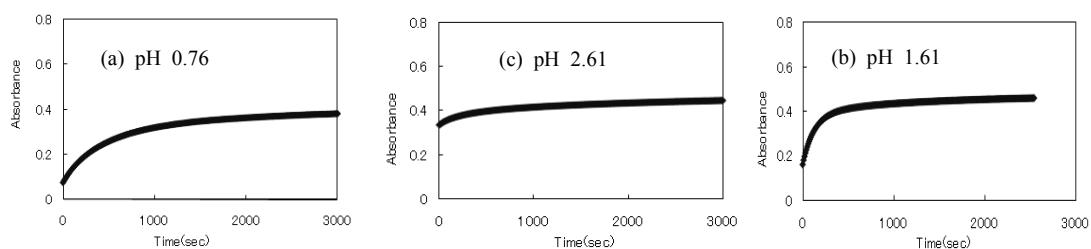


Fig. 6. Absorbance profiles with color development time.

## 4. 결 론

BCDMA와 Biphenyl을 PVC에 혼합시킨 흡착제를 충진한 칼럼을 이용하여 아질산성 질소 이온의 현장 측정 용 분석 방법 개발에 필요한 기초 실험을 수행한 결과는 다음과 같다.

1. 아질산성 질소 분석을 위한 최대 흡광도는 480 nm 부근의 파장대에서 관찰되었다.
2. 발색시약에 따라 흡광도가 차이 났으며, 타르타르산을 사용할 경우 10분 정도의 시간에서 안정된 흡광도를 표시하였다.

3. PVC, BCDMA, Biphenyl 흡착제는 아질산성 질소의 간이 분석을 위한 발색 용액을 흡착하여 발색함으로서 아질산성 질소 농도와 발색대의 길이 사이에는 98.6~99.9%의 높은 상관관계를 표시하였다.
4. 아질산성 질소를 발색시켜 간이로 분석하기 위해서는 pH 조절이 필요하였다.

## 감사의 글

본 연구는 2011년도 부산가톨릭대학교 교내학술연구비 지원에 의하여 수행되었습니다.

## 참 고 문 헌

- Chen, C.J., Huang X.X., Lei C.X., Zhu W.J., Chen Y.X., Wu W.X. (2012). Improving anammox start-up with bamboo charcoal. *Chemosphere*. 89(10): pp. 1224-1229.
- Choi, G.C., Seong, I.H., Kim D.U., Kim, Y.H., Kim, T.Y., Rhu, B.R., Lee, S.S., Lee, J.Y., Lee, H.S. and Choi, N.Y. (2011). Sugiloyeon Gongjeongshiheomgijunjuhae, Donghwae., pp. 238-241. [Korean literature]
- Ha, K.S. (1997). Studies on removal of nitrate ion from underground water by ion exchange resin, *J.of KSEE*, 19(1), pp. 49-60. [Korean literature]
- Jaroszynski, L.W., Oleszkiewicz J.A. (2011). Autotrophic ammonium removal from reject water: partial nitrification and anammox in one-reactor versus two-reactor systems. *Environmental technology*. 32(3): pp. 289-294.
- Jung, Y.J., and Lee, T.G. (2008). Feasibility study on the phosphate analysis with adsorbent columns, *J.of KSWST*, 16(2), pp. 85-91. [Korean literature]
- Kang, C.G., Maniquiz, M.C., Son, Y.G., Kim, L.H. (2010). Analysis of water purification in the FWS wetland for agriculture area. *J.of Wetlands Research*, 12(3), pp. 39-47. [Korean literature]
- Kazemzadeh, A., Ensafi A.A. (2001). Sequential flow injection spectrophotometric determination of nitrite and nitrate in various samples. *Anal.Chim.Acta*. 442: pp. 319-326.
- Kim, S.T., Kim, J.I., and Kim, C.O. (1997). Development of Portable Electrophotometer and Estimation of Reliability, *Spring Proceedings on KSEE*. D-3. [Korean literature]
- Ministry of Environment. Environmental Standard for Water Qualtiy Analaysis (2008). pp. 175-176. [Korean literature]
- Oa. (2011). Nutrients transport pathway for watershed impact analysis of livestock wastes and its resources. *J.of Wetlands Research*, 13(3), pp. 465-470. [Korean literature]
- Rhee, J.S., Lee, W., Lee, H.J., and Jung, J.H. (2000). A study on the Determination of Nitrogen in the Han River by means of on site monitoring kit, *J.of KSEA*, 3(2), pp. 85-89. [Korean literature]
- Rhee, J.S., Lee, S.W., Min, K.H., and Jang, H.J. (2004). A study on the Development of On-Site Detection Method and the Investigation of Water Quality, *J.of KSEA*, 7(1), pp. 33-35. [Korean literature]
- Rhee, J.S., Choi, Y.S., Lee, W., and Kim, Y.J. (2002). A Study on the System Constitution of FIA for Measurement of the Low Level of Nitrite and Measurement of Kyungan-Cheon Field Water Samples, *J.of KSEE*, 24(8), pp. 1349-1354. [Korean literature]
- Rhee, J.S., Jang, H.J., and Lee, S.W. (2004). A Study on the on the Constitution and Application of FIA for Analyzing Phosphate, *J.of KSEA*, 7(3), pp. 161-165. [Korean literature]
- Rhee, J.S., Lee, W., Tung, N.V., and Kim, Y.J. (2001). System Constitution and Field Application of FIA for Measurement of the Low Level of Nitrite, *J.of KSEA*, 4(2), pp. 109-112. [Korean literature]

- 논문접수일 : 2013년 02월 19일
- 심사의뢰일 : 2013년 02월 25일
- 심사완료일 : 2013년 04월 03일