

OF2) PCP의 광분해 경로 추정에 관한 연구

이병대*

위덕대학교 보건학부

1. 서 론

Persistent Organic Pollutants(POPs)의 국제적인 사용규제와 적절한 관리 및 폐기 등을 내용으로 하는 Stockholm 조약이 1998년에 채택된 후, 우리나라에서도 POPs의 적절한 처리에 대해 많은 연구가 진행되고 있다.(환경부, 2005) 이러한 POPs 이외에도 생물 농축이 쉽고 내분비 장애 등 인간에 유해한 영향을 미치는 유기 염소계 농약이 있다. 예를 들면 chloronitrophen과 pentachlorophenol(PCP) 등이 여기에 해당한다. 현재 POPs 관련 농약도 포함하여 이러한 유기 염소계 농약의 stock files 및 폐기물 처리가 진행되고 있다. Stock files의 처리법으로서 mechanochemical과 GeoMelt^M 등에 관한 시험이 진행되고 있다. Hosomi, 2002) 또한 낮은 농도를 대상으로 한 방법으로써 미생물을 이용하는 방법(Shim과 Kawamoto, 2002)과 자외선(UV)을 이용하는 방법(Hong 등, 2000) 등이 검토되고 있다. PCP 수용액에 자외선 처리를 행한 기존의 연구에서는 PCP 분해 및 분해생성물의 정성만이 논의 되었을 뿐 분해생성물의 생성량 등 분해도중에 발생하는 중간생성물의 mass balance(물질수지)를 명확히 한 예는 없고, 분해경로에 관한 정량적인 정보는 아직 얻어지지 않고 있다.

따라서 본 연구에서는 수용액 중의 PCP 광분해시 PCP와 PCP의 분해생성물의 정성 및 정량을 근거로 하여 PCP 광분해 경로를 추정하고자 한다.

2. 재료 및 실험 방법

PCP는 Waco Co.에서 구입한 PCP 표준품(순도 99.9%)을 사용하였다. PCP는 초순수를 이용해서 초기농도 40mmol/l(10mg/l)로 조정하여 용량이 약 4cm³인 석영 셀에 주입한 후, 5.3W의 저압수은 램프를 사용하여 자외선을 조사하였다. 조사개시 후 일정 시간간격으로 셀 내의 수용액을 채취하여 PCP 및 분해생성물을 분석하였다. PCP 분해 생성물의 정성에는 GC-MS를 이용하였다. 우선 분해도중에 채취한 수용액에 대해서는 헥산에 의해 액-액 추출을 실시하였다. 그리고 N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide를 첨가하여 80℃에서 30분간 반응시켜 trimethylsilyl유도체를 만들어 GC-MS로 분석하였다. 한편, PCP 및 PCP 분해생성물은 HPLC-UV를 사용하여 정량하였다. PCP로부터 탈리된 염소이온은 IC로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PCP 광분해

초기 농도 40mmol/l의 PCP 수용액에 UV를 조사한 결과, PCP 농도는 점차 감소하여 24

시간 후에는 정량 범위 하한 농도까지 감소하였다. 또한 기존의 연구(Hong 등, 2000)와 같이 PCP 분해 중간생성물로서 25D2CP, 2346T4CP, 2356T4CP를 확인하였다. Fig. 1에 PCP 및 중간생성물의 농도변화를 나타내었다. 확인된 중간생성물 중에 가장 농도가 높았던 것은 25D2CP 이었고 분해 시작 30분 후에 23mmol/l가 검출되었다. 이때 PCP의 초기농도는 40mmol/l에서 13mmol/l까지 감소하였고, 감소한 PCP의 약 85%는 25D2CP가 되었다. 따라서 PCP는 주로 phenol 골격을 가진 채 탈염소화 되어가는 것으로 판단된다. 다만 T4CPs는 미량 검출되었고 T3CPs는 검출되지 않았다. 이러한 이유로는 T3CPs 및 T4CPs의 분해가 25D2CP와 비교하여 빠르고, 겐보기 생성량이 미량이라고 생각되어진다. 또한 PCP는 불순물로서 미량의 2346T4CP를 포함하고 있지만 PCP의 분해와 동반하여 2346T4CP의 겐보기 농도는 증가 혹은 감소했다. 따라서 2346T4CP는 PCP의 분해생성물 중 하나인 것으로 판단되었다. 그 밖에 분해개시 후 30분까지 미지피크가 GC-MS에 의해 검출되었다. Fragment pattern 분석에 의해 이 피크는 $m/z=390$ 과 392 인 것으로 조사되었고, 이러한 피크는 T4CC와 T4CHQ, T4CR과 같은 tetrachlorobenzenediol류 인 것으로 추정된다. 여기서 T4CC, T4CHQ의 표준물질을 이용하여 spike test를 실행한 결과, T4CC는 26.7분에, T4CHQ는 27.2분에 검출되었고, 미지 피크의 retention time이 27.6분으로 T4CC와 T4CHQ의 체류 시간과 달랐다. 그러므로 이 피크는 T4CC, T4CHQ가 아니고 T4CR인 것으로 생각되지만 T4CR의 표준시약이 시판되지 않기 때문에 확인(정성)할 수는 없었다. PCP의 CI는 최종적으로 전부 무기화되어 염소이온으로써 회수되었다. 또한 CI의 물질수지에 있어서 분해개시 후 30-60분까지는 80% 정도밖에 파악되지 않았지만 광분해시간이 경과하면서 탈염소화가 진행되면서 100%까지 파악되었다. 조사 30분 후 PCP 다음으로 높은 농도는 25D2CP이고 23%를 점유하였다. 한편 GC-MS분석에 의해 T4CR의 존재 가능성을 나타내는 결과가 얻어졌고 미확인 중간생성물은 T4CR를 경유하는 것으로 추정된다. 또한 30분 이후에서는 생성된 T4CR이 다시 탈염소화 되고 분해되었다. 그러므로 PCP의 광분해에 있어서 CI의 거동을 이해하기 위해서는 이러한 물질의 정량이 필요하다.

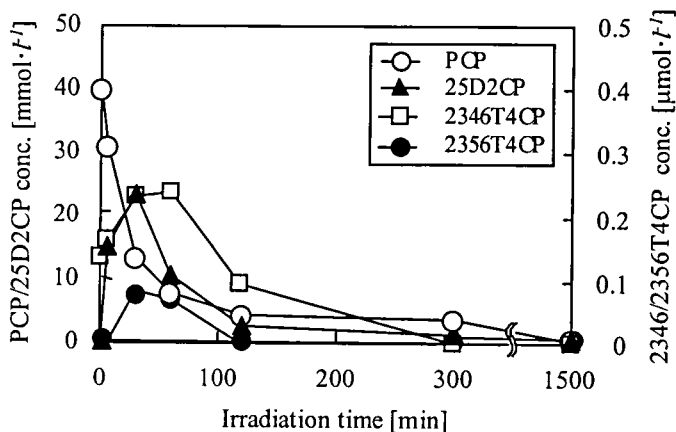


Fig. 1. Time course of the PCP and intermediate concentrations under UV irradiation.

이상의 결과로부터 PCP의 분해경로를 추정하고 이것을 Fig. 2에 나타내었다. PCP는 주로 phenol 골격을 유지한 채 탈염소화 되어 2346T4CP 및 2356T4CP가 생성된다. 이것은 다시 탈염소화 되어 T3CPs를 경유하여 25D2CP를 생성하고 다시 분해된다. 최종적으로는 염소이온, phenol, acetic acid, formic acid가 생성된다. 이외에 T4CR를 경유하여 분해하는 경로도 존재하는 것으로 추정된다.

4. 요약

수용액 중 PCP에 UV를 조사하여 광분해한 결과, 중간생성물로서 2346T4CP, 2356T4CP, 25D2CP가 검출되었다. PCP로부터 유래된 Cl는 최종적으로 전부 무기화되어 염소이온으로써 회수되었다. 또한 PCP의 광분해에 있어서 Cl 수지는 적어도 80%, 분해 종료시에는 100% 파악되었다. 미확인 Cl 수지를 명확하게 하기위해, 중간생성물로 가능성이 있는 T4CR의 정성 및 정량과 분해거동의 파악이 반드시 필요하리라 생각된다. 또한 이러한 결과에 근거하여 PCP의 광분해 경로를 제안하였다.

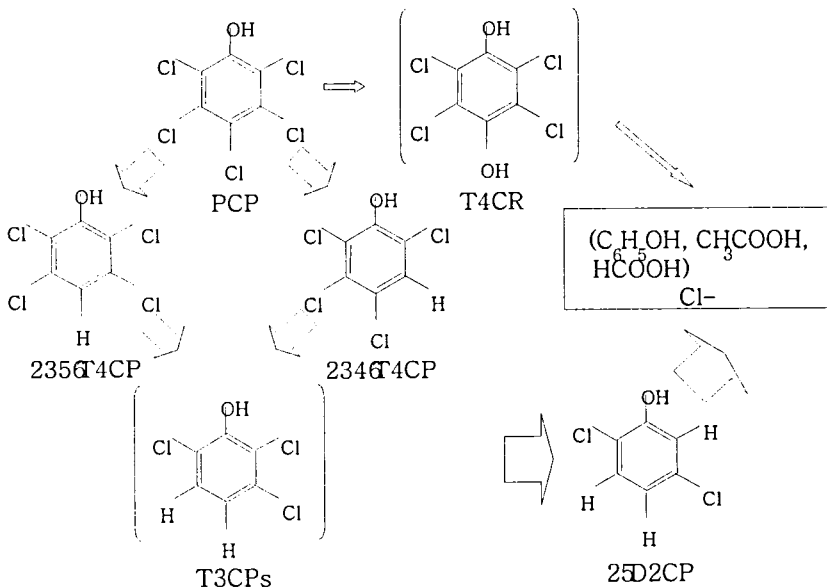


Fig. 2 Proposed PCP-degradation pathway under the UV irradiation.

참고 문헌

환경부, 2005, <http://www.me.go.kr/>.

細見正明, 2002, POPs條約(ストックホルム條約)の成立と今後の課題, 用水と廢水, 44, pp. 219-225.

Shim S. S. and Kawamoto K. (2002) Enzyme production activity of Phanerochaete

chrysochlorium and degradation of pentachlorophenol in a bioreactor., *Water Res.*, 36, pp. 4445-4454.

Hong, J., Kim, D.-G., Cheong, C., Jung, S.-Y., Yoo, M.-R., Kim, K.-J., Kim, T.-K., and Park, Y.-C. (2000) Identification of Photolytical Transformation Products of Pentachlorophenol in Water., *Analytical Sciences*, 16, pp. 621-626.