

## 자외선에너지(UV-C)를 이용한 유기인계 화합물의 분해

김 종 향 · 민 병 철\*

경남보건환경연구원, \*창원기능대학 환경관리기술학과  
(1997년 7월 30일 접수, 1997년 11월 26일 채택)

### Decomposition of Organophosphorous Compounds with Ultraviolet Energy(UV-C)

Jong-Hyang Kim and Byoung-Chul Min\*

Institute of Health & Environment Kyoungnam, Kyoungnam 641-241, Korea

\*Dept. of Environmental Management & Technology, Changwon Polytechnic College, Kyoungnam 641-772, Korea

(Received July 30, 1997, Accepted November 26, 1997)

요 약 : 두 종류의 유기인계 살충제인 디클로로보스와 클로로피리포스를 UV조사, UV조사와 TiO<sub>2</sub> 분말 그리고 UV조사와 sea sand를 저압수은 램프를 이용하여 분해실험을 하였다. 이 화합물의 확인은 가스크로마토그래프, 총유기탄소 그리고 이온크로마토그래프를 사용하였다. 두 물질 모두, UV조사와 sea sand가 UV 조사와 UV조사와 TiO<sub>2</sub>분말보다 분해가 더 잘 되었다. 반응 최종생성물은 디클로로보스에서는 Cl<sup>-</sup>, 클로로피리포스에서는 Cl<sup>-</sup> SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 등이 생성되었다.

**Abstract** : Two organophosphorous insecticides, Dichlorvos and Chlorpyrifos were degraded in the presence of UV irradiation, UV irradiation with TiO<sub>2</sub> powder and UV irradiation with sea sand using low pressure mercury lamp. The identification of these compounds was carried out by gas chromatograph with a nitrogen-phosphorous detector, Total Organic Carbon and Ion Chromatograph, respectively. Both dichlorvos and chlorpyrifos, UV irradiation with sea sand were more degradable than UV irradiation and UV irradiation with TiO<sub>2</sub> powder. The final products were Cl<sup>-</sup> in Dichlorvos, Cl<sup>-</sup> SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in Chlorpyrifos, respectively.

### 1. 서 론

농약은 작물에 발생하는 병충해 및 잡초를 방제하여 생산물의 품질 향상과 보존을 위해 사용되는 필수제품으로서 농산물의 안정적인 생산과 수량 증대에 크게 공헌하였다. 대부분의 농약은 유기합성 화학물질이므로 유익성 못지 않게 정도의 차이는 있으나 독성등의 유해성도 아울러 지니고 있다.

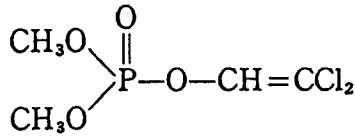
흔히 농약의 종류나 살포량, 시기, 병해충의 종류 등을 가리지 않고 사용하는 경우가 있어서 사용자에게 급성 또는 만성 독성을 불러 일으키고, 대기중으로의 살포 또는 하천으로의 유입에 의하여 동물, 식물 및 환경등에 영향을 미친다. 특히 살포된 농약의 작물체내 잔류는 인체의 농약흡수와 직접적인 관계가 깊다는 점에서 매우 중요한 의미를 갖고 있으므로 세계 각국에서는 식품중에 잔류하는 농약의 피해를 최소화하기 위하여 농약의 잔류허용기준을 설정하여 관리하고 있으며, 그 대상 농약수도 점차 증가하고 있는 추세이다[1].

유기염소계 농약은 환경내에서 안정하므로 잔류성에 문제가 되어 사용이 금지되었으며, 현재 사용되고 있는 농약의 대부분

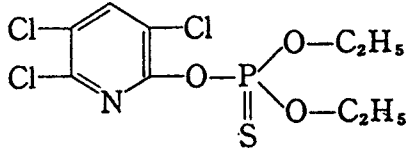
을 차지하는 유기인계 및 카바메이트계는 환경내에서 쉽게 분해되므로 잔류성 문제는 크지 않을 것으로 생각된다. 그렇지만 이러한 특징에도 불구하고 농약의 다량 살포시 지하수 또는 하천수 오염으로 인하여 잔류하는 농도에 대한 환경오염은 아직까지도 논란이 되고 있다. 이러한 유기오염물질들은 그 양이 미량이라 할 지라도 인체에 유해할 가능성이 매우 높은 것으로 알려지고 있어 기존의 재래식 처리방법으로는 제거하기 어려워 보다 획기적인 처리방법으로의 전환과 개발이 시급하다.

미량오염물질을 제거하는 방법[2]으로는 활성탄처리, 막분리를 이용하는 방법, 그리고 자외선에너지를 이용하는 방법등이 있다. 지금까지는 활성탄처리가 가장 보편적인 처리법으로 알려져 있으나, 활성탄 처리 후 활성탄자체가 2차오염물질이 되며, 막분리의 경우 분리막 자체가 고가이므로 경제성이 낮은 문제점이 있다. 자외선에너지를 이용하면 처리용량의 한계는 있지만 2차 오염없이 유해물질을 무해한 물질로 전환시킬 수 있는 장점등이 있어, 최근 들어 이 방법을 이용한 예들이 점차 늘어나고 있는 실정이다[3, 4, 5].

따라서 본 연구에서는 유기인계(Organophosphorous Compounds)



<2,2-dichlorovinyl dimethyl phosphate>



<O,O-diethyl O-3,5,6-trichloro-2-pyridyl phosphorothioate>

Fig. 1. Structures of organophosphorous compounds.

농약으로서 염소 작용기를 포함하고 있는 디클로르보스(2,2-dichloro vinyl dimethyl phosphate : DDVP)와 클로로피리포스(O,O-diethyl-3,5,6-trichloro-2 pyridyl phosphorothioate : Chlopho)의 2종류를 연구대상으로 하였으며, 이 화합물들의 구조를 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1에 나타낸 유기인계 농약을 자외선(UV-C)영역의 저압 램프(8W×6, 254 nm, Philips)를 이용하여 UV조사, UV조사와 TiO<sub>2</sub> 분말 및 UV조사와 sea sand를 사용하여 분해특성을 연구하였다.

## 2. 실험재료 및 분석방법

### 2.1. 재료

분해대상 유기인계 화합물인 디클로르보스(Supelco, neat), 클로로피리포스(Supelco, neat), 광촉매로 사용한 이산화티타늄 분말(Wako, -5 μm, 99.9%, anatase), sea sand (Junsei, 10~15 mesh)를 각각 사용하였고, 그의 나머지 시약들은 정제없이 특급시약들을 사용하였다. UV램프는 8 W를 사용하였다. 사용한 증류수는 Milli-Q(Millipore Corp., Belford, MA) 순수제조 장치를 통과한 물을 사용하였다. 실험에 사용된 물의 용존산소는 약 8.5 mg/L이었고, 초기 pH값들은 6.3~6.8이며, total organic carbon(TOC)는 약 0.2~0.4 mg/L인 것을 사용하였다.

### 2.2. 광분해실험

본 실험에 사용한 광분해 실험장치를 Fig. 2에 나타내었다. 직경 90 mm, 높이 295 mm의 반응기(부피 : 1,200 mL)는 알루미늄을 재질로 하여 직접 만들었으며, UV램프는 석영으로 된 관으로 보호하여 반응용액(용액량 : 1,000 mL)에 잠수시켰으며, 광분해시 반응기의 온도를 일정하게 유지시켜주기 위하여 냉각수를 공급해주었으며, 하루로부터 공기를 불어넣어 광촉매를 반응용액중에 강제순환되도록 하였다.

분해실험은 두 물질 모두 초기농도를 10 ppm으로 하여 UV 조사, 소정량의 TiO<sub>2</sub> 분말촉매와 UV조사, 그리고 sea sand와 UV조사의 3가지 조건하에서 일정 시간 조사(Irradiation)한 후 시료를 채취하였다.

시료분석은 5 mL중의 잔류 유기인계 화합물을 추출용매인 헥산(잔류농약용 300)을 이용하여 유기물을 추출한 후 분석하

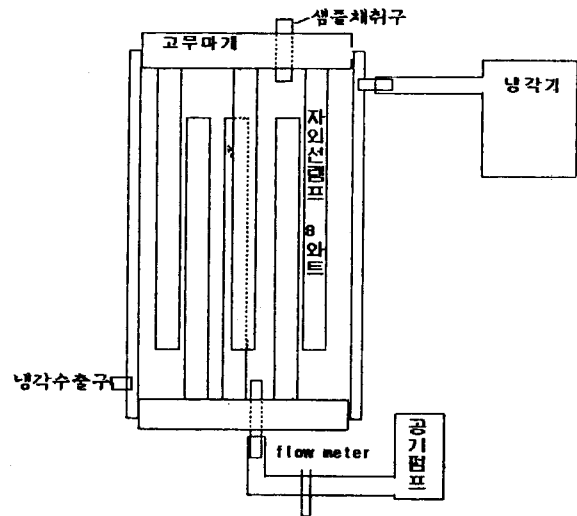


Fig. 2. Schematic diagram of the photoreactor with the immersion type of UV lamp(8W×6).

였고, 각 물질에서 photomineralization를 측정하기 위해서 30 mL를 채취하여 TOC분석을 하였다.

### 2.3. 분석방법

유기물의 적당량을 내경 0.2 mm, 길이 25 m의 가스크로마토 그래피(Hewlett Packard HP 5890, NPD)로 정량 분석하였다. 디클로르보스와 클로로피리포스의 분석조건은 검출기온도와 주입부온도가 280℃와 260℃의 같은조건에서 분석하였으며, 오븐온도는 120℃와 220℃로 각각 달리하여 분석하였다. 또한 반응 전·후의 전 유기 탄소의 변화는 TOC분석기(Shimadzu TOC-5000A)를 이용하여 조사하였으며, 이온 크로마토그래피(Dionex DX-500)로부터 잔류 음이온의 변화를 분석하였고, 이때의 분석조건의 전개액은 1.8 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 1.7 mM NaHCO<sub>3</sub>로 하였으며, 유속은 1 mL/min.으로 분석하였다. 반응이 진행되는 동안 용액의 pH(Metrohm 716 Autotitrator)변화를 모니터링하여 UV조사에 의한 유기인계 화합물의 pH변화를 구하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 유기인계화합물의 광분해

Fig. 3는 반응시간 160분 동안 시간에 따른 10 ppm 디클로르보스의 분해 특성을 가스크로마토그래피에 의하여 분석한 결과이다. 디클로르보스는 UV만 조사하였을 때와 TiO<sub>2</sub>를 첨가하였을 때에는 분해 반응이 거의 90% 정도로 유사하게 진행된다, sea sand를 첨가하였을 경우에는 상대적으로 빠른 98%의 분해특성을 갖는 것으로 조사되었다.

Fig. 4은 디클로르보스용액과 동일한 조건하에서 30분 동안 10 ppm 클로로피리포스의 분해결과를 나타낸것이다. 디클로르보스와는 달리 sea sand를 첨가하였을 때가 UV 조사 및 UV 조사와 TiO<sub>2</sub>를 첨가한 경우보다 아주 빠른 분해 특성을 보이고 있으며, 30분만에 약 98%가 분해됨을 알 수가 있었다.

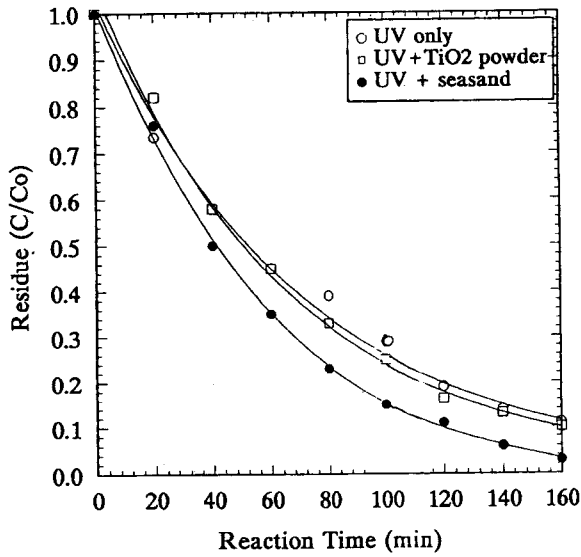


Fig. 3. Photodegradation of Dichlorvos in different photocatalytic system ([ $aq_{in}$ ] : 10mg/L, Volume : 1,000mL).

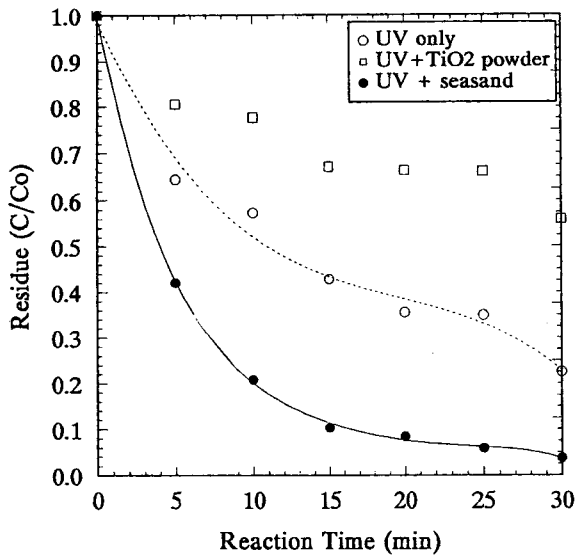


Fig. 4. Photodegradation of Chlorpyrifos in different photocatalytic system ([ $aq_{in}$ ] : 10 mg/L, Volume : 1,000 mL).

3.2. 유기인계화합물의 TOC 변화

Fig. 3과 4에서 볼 수 있었던듯이 sea sand를 첨가한 실험에서 분해율이 뛰어났으므로 다음의 실험들은 UV조사와 sea sand만을 이용하여 분석한 실험결과들을 나타내었다.

Fig. 5는 sea sand를 포함한 10 ppm의 디클로로보스와 클로로피리포스의 UV조사 시간에 따른 총 유기 탄소(TOC)의 변화를 측정해 본 결과이다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 UV조사에 따른 유기인계 화합물의 분해는 TOC의 값들이 일정한 값을 보였다. 이것은 물질이 분해되었다기 보다는 단지, 각 분자 내에 결합되어 있는 화합물중에서 UV에너지(254 nm)가 C-Cl의 해리에너지보다 더 크기 때문에[6] 염소기의 분해 반응이 발생한

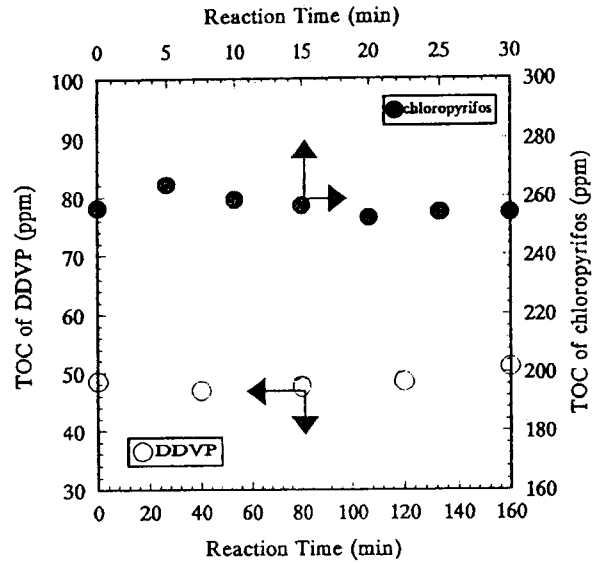


Fig. 5. Photomineralization of organophosphorous compounds by UV with sea sand ([ $aq_{in}$ ] : 10 mg/L, Volume : 1,000 mL).

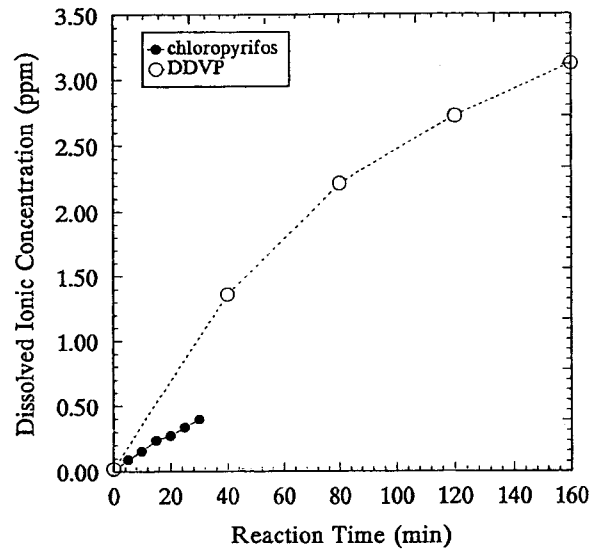


Fig. 6. The formation of  $Cl^-$  on photodegradation of organophosphorous compounds by UV with sea sand ([ $aq_{in}$ ] : 10 mg/L, Volume : 1,000 mL).

것으로 판단되었다.

이러한 사실은 Fig. 6에 나타난 것과 같이 반응 시간에 따라 염소 이온이 증가되는 것으로 확인하였다.

이러한 결과들은 Guittonneau등[7]은 클로로벤젠( $7 \times 10^{-5}$  M), 1,2,4-트리클로로벤젠( $7 \times 10^{-5}$  M) 그리고 4-니트로페놀( $10^{-4}$  M)은 반응시간 1시간 후에 가스크로마토그래피의 결과에서는 90% 이상의 제거되었으나, TOC를 측정해 본결과에는 변화가 없음을 확인하였다. 이것은 유기염화물들이 염소이온으로 mineralization은 일어나지만, 이러한 물질들이 분해되면서 또다른 유기물들을 생성하기 때문이라고 하였다. 따라서 본 실험의 결

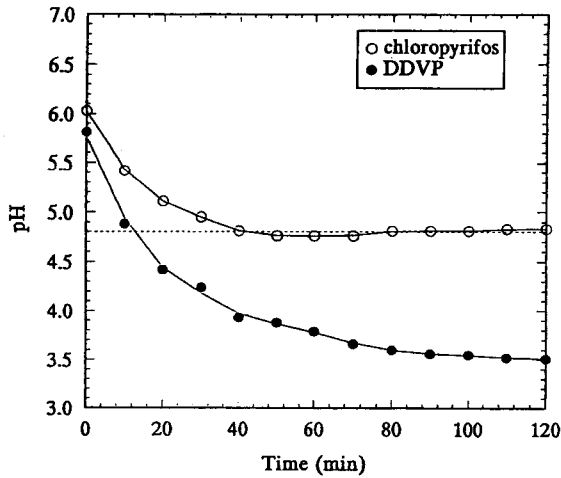


Fig. 7. The variety of pH on photodegradation of organophosphorous compounds by UV with sea sand ( $[aq]_{in}$  : 10 mg/L, Volume : 1,000 mL).

과에서도 위의 내용과 유사한 결과를 얻을 수 있었다.

### 3.3. 유기인계화합물의 pH 변화

Fig. 7은 sea sand가 포함된 10 ppm의 클로로피리포스와 디클로로보스의 UV 분해 반응시 용액의 pH변화를 약 120분간 연속 측정된 결과이며, 이것으로부터 UV 조사에 따라 pH의 변화는 클로로피리포스는 약 6.0~4.8, 디클로로보스는 5.8~3.5로 각각 변화되는 것을 알 수가 있었다. 이러한 현상은 UV 조사에 따라 각 물질들이 가지고 있는 분자 내의 염소이온이 해리하여 pH를 감소시킨 결과로 판단된다.

### 3.4. 최종 생성물

디클로로보스와 클로로피리포스가 광분해에 의해 분해될 때 생성되는 최종생성물을 Fig. 8, 9에 나타내었다.

디클로로보스에서는 구조상 생성될 수 있는  $PO_4^{3-}$ 는 생성되지 않았고,  $Cl^-$ 은 3.1 ppm 정도 생성되었다. 클로로피리포스의  $Cl^-$ 은 0.43 ppm,  $SO_4^{2-}$ 는 0.38 ppm이 각각 생성되었다. Harada 등[8]은 디클로로보스( $10^{-4}$  M)를 500 W 초고압수온램프를 이용하여 분해시키면  $Cl^-$ ,  $PO_4^{3-}$ 가 생성된다고 하였다. 그러나 본 실험에서는 두 물질 모두  $PO_4^{3-}$  생성되지 않았다. 이러한 이유는 초기농도가 낮은 경우 UV 조사시 C-Cl은 해리에너지가 적기 때문에  $PO_4^{3-}$ 보다  $Cl^-$ 은 쉽게 생성된다고 생각되며, 또한 Kerzhentsev 등[9]은 pH 3~6 정도의 수용액에서는  $PO_4^{3-}$ 는  $H_2PO_4^-$ 로 존재할 수 있기 때문에  $PO_4^{3-}$ 의 확인은 어렵다고 하였다. 따라서 본 실험에서는 Fig. 7에서 볼 수 있었던 두 물질 모두 분해되면서 pH가 산성분위기로 진행되면서  $PO_4^{3-}$ 가  $H_2PO_4^-$ 로 생성되었기 때문에 확인이 되지 않았다고 생각된다.

## 4. 결 론

48W(8W×6) UV회분식 반응기를 이용한 디클로로보스와 클로로피리포스의 광분해 실험결과로부터 다음과 같은 결론을

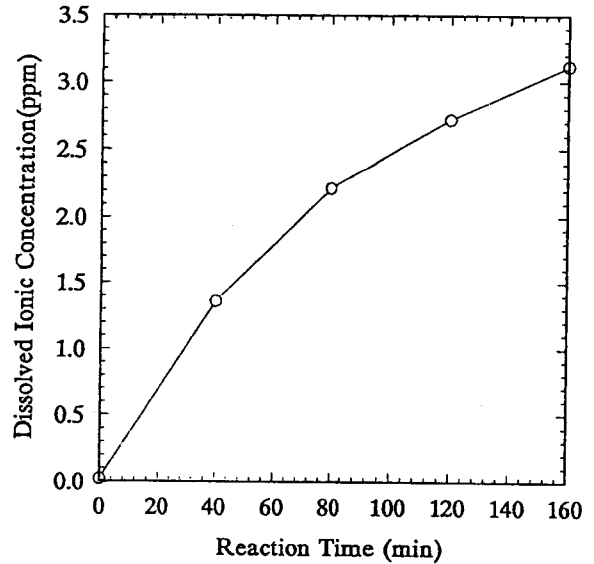


Fig. 8. The formation of  $Cl^-$  on photodegradation of Dichlorvos by UV with sea sand ( $[aq]_{in}$  : 10 mg/L, Volume : 1,000 mL).

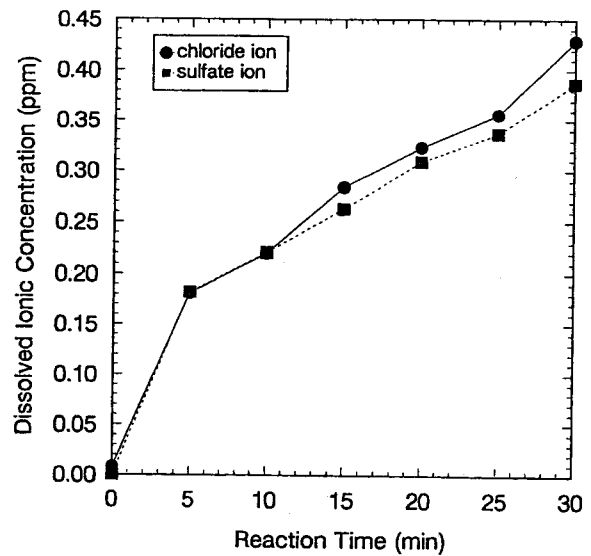


Fig. 9. The formation of  $Cl^-$  and  $SO_4^{2-}$  on photodegradation of Chloropyrifos by UV with sea sand ( $[aq]_{in}$  : 10 mg/L, Volume : 1,000 mL).

얻었다.

1) GC 분석 결과, UV조사에 seasand를 첨가한 실험이 UV 조사와  $TiO_2$  분말, 그리고 UV조사실험에서보다 빠른 분해특성을 보였다.

2) IC측정 결과 염소이온의 농도 증가, pH 감소현상, 그리고 TOC 변화가 없는 것으로부터 전체 분해 반응은 C-Cl의 해리 반응이 주 반응인 것으로 판단되었다.

3) 10 ppm을 초기농도하여 분해반응이 끝난 후, 디클로로보스에서는  $Cl^-$ 이 3.1 ppm 정도 생성되었으며, 클로로피리포스에

서는  $\text{Cl}^-$ 은 0.43 ppm,  $\text{SO}_4^{2-}$ 는 0.38 ppm이 각각 생성되었다.

### 참 고 문 헌

1. Song, B. H., *Kor. J. Food. Hygiene*, 7, S21-S32(1992).
2. Nurizzo, C., "Pesticide Risk in Ground Water", ed. Vighi, M and Funari, E., 3, 133, CRC Press, New York(1995).
3. Legrini, O., Oliveros, E., and Braun, A. M., *Chem. Rev.*, 93, 671-698(1993).
4. Weir, B. A., Sundstrom, D. W., and Klei, H. E., *Hazard. waste Hazard. mater.*, 4, 165-176(1987).
5. Kang, J. W., Lee, K. H., and Lee, M. J., *J. of Korean Society of Environment Engineers*, 19, 111-120(1997).
6. Minoru, O., *公害對策*, 16, 60-66(1985).
7. Guittonneau, S., de Latt, J., Dore, M., Duguet, J. P., Bonnel, C., *Environ. Technol. Lett.* 9, 1115-1128(1988).
8. Harada, K., Hisanaga, T., and Tanaka, K., *Wat. Res.*, 24, 1415-1417(1990).
9. Kerzhentsev, M., Guillard, C., Herrmann, J. M and Pichat, P., "Proceeding of the 1st International Conference on  $\text{TiO}_2$  Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air," London, Ontario, Canada, 8-13 Nov., 689-694(1992).