

## Chlorobenzene 및 Chlorinated Phenol류의 분해에 미치는 초음파의 응용

유영억 · 황규탁  
대구대학교 환경교육과

### Application of Ultrasounds for the Removal of Chlorobenzene and Chlorinated Phenols in Water

Young Eok Yoo · Kyu Tak Howang  
*Dept. of Environmental Education, Taegu University*

#### Abstract

Aqueous solutions of chlorobenzene and chlorinated phenols were exposed to 200kHz ultrasound with a power of  $6.0W/cm^2$  per unit volume in sonochemical reactor under ambient temperature and pressure conditions. The concentration of chlorobenzene and chlorinated phenols decreased with ultrasound, indicating first-order kinetics. Degradation rate constants are calculated from the slope of plots. The order of the rate constants is as follows: 2-chlorophenol(2-CP) < penta-chlorophenol(PCP)  $\leq$  4-chlorophenol(4-CP) < 3-chlorophenol(3-CP) < chlorobenzene(CB). The rate constants were in the range  $5.63\sim 9.96(\times 10^{-2})min^{-1}$  under argon. The degradation was suppressed by the addition of *t*-BuOH and the suppressed yield was agreed with their reactivity for hydroxy radical. The main products of these systems were formic acid, acetic acid, small amounts of methane and inorganic carbon forms as carbon dioxide, carbon monoxide in sonolysis of chlorinated phenols, and also these results agreed with change of TOC.

#### I. 서 론

현재, 유기염소화합물 등 다수의 유기화학물질에 의한 대기, 수질 및 토양오염은 생산시설의 증대 및 자원·에너지의 대량소비로 이어지는 산업규모가 확대됨에 따라 그 심각성은 날로 더해지고 있으며, 이들 오염물질들에 의한 피해 또한 위험수위를 넘어 그 해결책이 인류 공통의 긴급 문제로 대두되어지고 있는 실정이다. 그 한 예로 1994년 1월에 발생한 낙동강 상수원 페놀오염사건은 경상

남·북도를 포함한 넓은 지역에 피해를 초래하였고 그 여파가 수년이 지난 현시점에서도 거론되어지고 있는 실정이다.

목재 처리과정의 펄프표백폐수 등에 다량 존재하는 Chlorophenol류는 농약, 제초제, 살충제, 염료의 중간체로서 널리 이용되어지고 있으며, 여러 경로 및 형태로 하천·호수 등의 환경수계에 방출되어지고 있다. 이들 Chlorophenol류는 대단히 낮은 취각역치(odor threshold)를 가지며 피부·점막의 자극, 중추신경계 마비 등의 신체적 영향을 초래하

는 것으로 알려져 있으며 어패류 등의 수중 생물에 독성을 나타내는 것으로 이미 미국 일본 등의 선진 OECD국에서는 환경오염 물질로 지정되어 그 배출이 엄격하게 규제되어지고 있다<sup>12)</sup>.

한편, 이러한 환경오염물질류의 처리법으로 오존, 자외선에 의한 산화법<sup>3, 5)</sup>, 활성탄, 제올라이트 등에 의한 흡착법<sup>6-8)</sup>, 직접연소법 등의 화학적 처리법 및 미생물, 활성 오니 등에 의한 생물학적 처리법<sup>9, 10)</sup>이 일반적으로 알려져 있고 최근 국내의 경우, 부레 옥잠, 생이 가래 등의 수생·습지식물을 이용한 자연처리법(Natural treatment system)<sup>11, 12)</sup>이 진행되고 있지만, 활성탄, 제올라이트 등에 의한 흡착처리법의 경우에는 흡착제에 흡착되어진 물질의 재처리에 문제가 있고 생물학적 및 자연처리법의 경우에는 이들이 가지는 독성으로 인해 오니의 활성 회복에 많은 시간이 소요되고 고농도의 경우에는 비효율적이며 장시간 동안 노출·폭기시켜야 하는 문제점 등이 거론되어지며, 직접연소법의 경우에는 그 연소 과정에서 다이옥신류, 유사 환경호르몬물질 등의 제2차 환경 오염물질의 생성이 우려되어지고 있는 시점에서 환경 친화적인 새로운 처리법의 개발이 시급한 실정이다.

최근 이러한 환경오염 물질, Aliphatic Aldehydes, CFCs, 저급유기산, THMs 등의 초음파 분해에 관한 연구는 보고<sup>13-17)</sup>된바 있지만 Chlorobenzene 및 Chlorophenol류의 분해에 관한 연구는 아직 미비한 단계이다. 이와 같은 배경하에서 본 연구는 초음파의 여러 가지 화학작용에 착안하여 수용액 중에 있어서 난분해성 유기염소화합물의 일종인 Chlorobenzene 및 Chlorophenol류의 초음파처리에 따른 그 분해 가능성에 관해 조사했다.

## II. 실험방법

### 1. 시약 및 기기

본 실험에 이용된 Chlorobenzene, 2-Chlorophenol, 3-Chlorophenol, 4-Chlorophenol는 Wako제의 특급 및 일급시약, Pentachlorophenol는 Wako제의 잔류농약시험용, 2-Methyl-2-propanol (*t*-BuOH)는 Wako제의 특급시약을 정제하지 않고 그대로 사용했다. 정제수는 일본 동양제작소의

Toyo Advantec GS-200 이온 교환수를 1차 증류시킨 후 MilliPore제 Milli-Q Labo증류기로 재차 정제한 초순수(18.2M $\Omega$ cm)를 사용했다.

초음파발생장치는 일본 해상전기의 다주파발생장치 Model TA-4021형(주발진전력증폭방식, 출력 200kHz, 6W/cm<sup>2</sup>)으로 티탄산바륨(Barium titanate)의 초음파발진자를 사용했다. 또한 분석장치로서는 HPLC(Shimadzu/UV-3100S), GC-TCD (HP-5890A), 이온크로마토그래피(Yokohama/IC-100, IC-7000), 전유기탄소분석기(Shimadzu/TOC-5000)를 사용했다.

## 2. 실험순서

### 2.1 시료수용액의 제조

바다에 평평한 Pyrex용기(Volume 150cm<sup>3</sup>,  $\phi$  50.0mm)내에 순수 60.0g를 넣어 아르곤으로 20분간 Bubbling(15.0ml/min)시킨 후 밀폐시켜 시료 채취구의 Septum를 통해 CB, 2-, 3-, 4-CP, PCP를 소정의 농도가 되도록 Micro Syringe로 주입시킨 후 교반시켜 초음파분해에 사용했고 그 분해장치는 이미 전보에 보고한 바 있다<sup>13)</sup>. 공기분위기에서 사용될 시료수용액의 제조는 소정의 농도보다 100배 정도의 고농도 시료수용액을 만든 후 그것을 수단계로 희석하여 사용했고 물에 대한 용해도가 낮은 난용성 PCP는 수산화나트륨 수용액(pH 9.0) 상태로 용해시켜 시료수용액을 제조 사용했다.

### 2.2 초음파조사 및 정량

시료수용액을 반응용기에 넣은 후 직경이 65.0mm인 발진자 상부 3.8mm( $\lambda/2$ )의 위치에 고정시켜 초음파를 조사했다. 이때 일정 시간간격(5~10분)을 주기로 Glass Syringe를 이용하여 시료 채취구의 Septum 부위를 통해 2.0ml의 시료수용액을 Sampling하여 초음파 조사시간에 따른 농도의 변화를 조사했다. CB의 경우에는 일정시간 조사시킨 조사용기내의 시료수용액에 *n*-Hexane 6.0ml를 첨가하여 시료수용액중의 CB류를 *n*-Hexane층으로 유출시킨 후 Separatory funnel를 이용하여 *n*-Hexane층을 분리한 후 Table 1-1의 GC-TCD 조건하에서, 2-, 3-, 4-CP 및 PCP의 경우는 Table 1-2 및

Table 1-3의 HPLC 조건하에서 각각 정량 했다. 또한 분해 생성물 중 염화물이온 및 유기산의 정량은 Table 1-4 및 Table 1-5의 Ion Chromatography 조건하에서 그리고 총 유기탄소 (Total Organic Carbon)량은 TOC-5000를 이용하여 각각 정량했다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. CB의 초음파분해

초음파 조사시간에 따른 CB농도의 경시변화와 탈 염소량의 변화는 Fig. 1-1 및 Fig. 1-2에 나타

내었다. CB의 분해속도는 아르곤 및 공기 분위기 하에서 각각  $9.95 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$ ,  $4.03 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$ 로 아르곤 분위기에서 보다 빠르게 나타났고 조사시간 20분 경과 후 초기농도의 80%이상 분해되었음 알 수 있다. 한편, 前田, 中川 등은 유기오염물질의 초음파 분해<sup>18)</sup>에서 물의 초음파 분해시 생성되는 ·OH Radical 생성량에 관해 보고한 바 있다. 이들의 보고에 따르면 아르곤 및 공기 분위기에서 ·OH Radical 생성량은 각각  $19.8 \mu\text{Mmin}^{-1}$ ,  $14.7 \mu\text{Mmin}^{-1}$ 로 아르곤의 경우 비열비( $\gamma = C_p/C_v$ )가 크고 열전도도가 작기 때문에 Cavitation bubble내의

Table 1-1. GC analysis condition for CB

Column	J&W Scientific Megabore DB-17 30m×0.53mm i.d., 0.5 $\mu$ m
Carrier	Helium 5.0ml/min
Oven	80°C for 3min 200°C at 30°C/min 200°C for 2min
Injector	Splitless, 200°C
Detector	TCD, 250°C

Table 1-2. HPLC analysis condition for CPs

Column	YMC-Pack ODS-A 150×4.6mm i.d., 5 $\mu$ m
Mobile Phase	5.0mM Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , 5.0mM KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 40%(v/v)CH <sub>3</sub> OH, pH 3.0
Flow Rate	1.0mL/min
Temp.	Ambient
Detector	UV, 2-, 3-CP: 274nm, 4-CP: 280nm

Table 1-3. HPLC analysis condition for PCP

Column	YMC-Pack ODS-A 15cm×4.6mm i.d., 5 $\mu$ m
Mobile Phase	5.0mM Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , 5.0mM KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 75%(v/v)CH <sub>3</sub> OH, pH 8.8
Flow Rate	1.0mL/min
Temp.	Ambient
Detector	UV, 249nm

Table 1-4. Anion(IC) analysis condition for Cl

Column	Yokogawa SAX1-251(250×4.6mm i.d.)
Eluent	15mM Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> , pH 9.1 flow rate: 2.0mL/min
Scavenger	50mM n-dodecylbenzenesulfonic acid flow rate: 2.0mL/min
Temp.	Ambient
Detector	Electroconductivity detector

Table 1-5. Anion(IC) analysis condition for organic acid

Column	Excellpak CHA-E11(300×7.8mm i.d.)
Eluent	1.0mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , flow rate: 0.8mL/min
Scavenger	25mM, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , flow rate: 1.0mL/min
Temp.	40°C
Detector	Electroconductivity detector

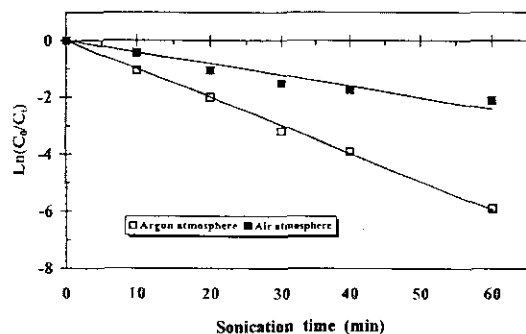


Fig. 1-1. Time-profiles of CB degradation during sonication under argon atmosphere and air atmosphere.

온도가 높아져 물의 분해가 촉진되어 ·OH Radical 생성량이 증가하는 것으로 보고한 바 있는데 본 연구결과 또한 이들의 연구결과와 잘 일치하고 있음을 알 수 있었다. 또한 분해반응에 있어서 ·OH Radical의 기여도를 검토하기 위해 CB수용액 중에 ·OH Radical 보속제(Scavenger)로 널리 알려진 *t*-BuOH를 첨가하여 조사시간에 따른 농도의 변화를 Fig. 1-3에 나타내었다. Fig. 1-3에서 보여주는 바와 같이 초과량의 *t*-BuOH 첨가에 의해서도 분해 반응을 완전하게 억제시키지 못했음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 Bulk용액과 Cavitation bubble의 경계면 부근에 존재하는 ·OH Radical은 *t*-BuOH과의 반응보다도 소수성이 큰 CB와의 반응에 의해 소모되었을 가능성이 큰 것으로 추측되며, 소수성이

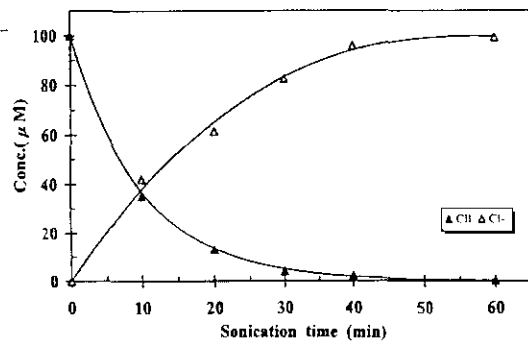


Fig. 1-2. Time-profiles of CB degradation and Cl<sup>-</sup> formation during sonication of aqueous solution.

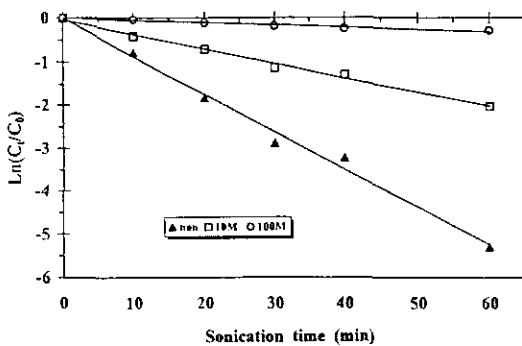


Fig. 1-3. Effect of *t*-BuOH addition on degradation of CB during sonication under argon atmosphere.

강하고 휘발성이 큰 CB의 분해는 Cavitation bubble 내부에서의 열분해 혹은 연소반응, Cavity 계면에서의 열분해 혹은 ·OH Radical에 의한 라디칼 반응, Bulk용액 중의 ·OH Radical과의 라디칼 반응에 의해 진행됨을 알 수 있었다.

## 2. 2-, 3-, 4-CP의 초음파분해

2-, 3-, 4-CP의 아르곤 분위기 하에서의 초음파 조사에 의한 시간에 따른 농도의 경시변화와 탈염소화률을 Fig. 2-1, Fig. 2-2에 나타내었고, 이에 따른 흡수스펙트럼의 변화는 Fig. 2-3에 나타내었다. 이들의 분해속도 및 탈염소화률에서 볼 때 Benzene 환 주위에 치환된 염소의 위치에 따른 안정화 에너지와 일치하리라 예측되었지만 염소의 치환위치에 따른 분해속도는 각각  $5.63 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ,

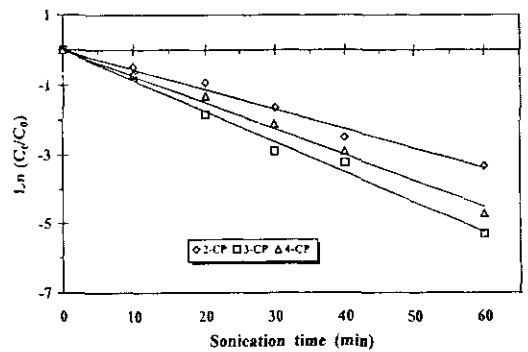


Fig. 2-1. Time-profiles of 2-, 3-, 4-CP degradation during sonication under argon atmosphere.

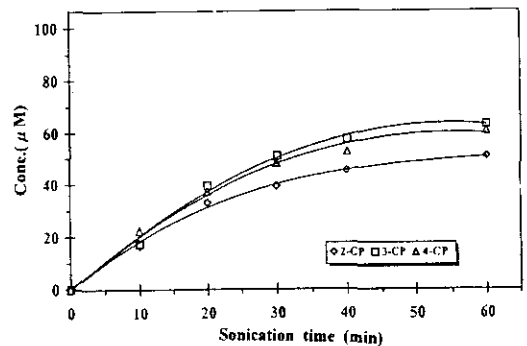


Fig. 2-2. Cl<sup>-</sup> formation during sonication of 2-, 3-, 4-CP aqueous solution.

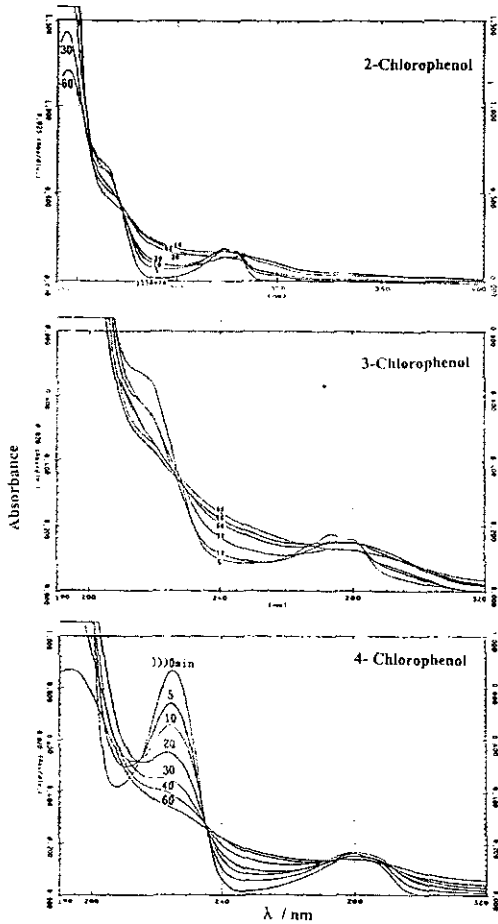


Fig. 2-3. Change in UV spectra of 2-, 3-, 4-CP during sonication of aqueous solution under argon atmosphere.

$7.04 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ,  $8.75 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 로 큰 변화는 보이지 않았다. 그 반면에 분해속도와 탈 염소화율은 잘 일치하고 있음을 알 수 있었다. 초음파조사 분위기에 따른 분해속도 및 탈염소화의 형태는 아르곤 분위기 하에서 빠르게 나타났음을 알 수 있다. 이는 CB의 경우와 같이 Bubbling기체에 대한 Cavitation 효율이 공기분위기보다 높게 나타났기 때문이라 여겨지며, 3-CP의 경우 HPLC (UV) 흡수스펙트럼(Fig. 2-3참조)에서와 같이 공기 분위기에서 파장 250~260nm 부근에 작은 흡수대가 발견되어 새로운 형태의 화합물 형성이 관측되었으나 그 동정은 불가능했다. 또한 열분해 혹은 연소반응의 생

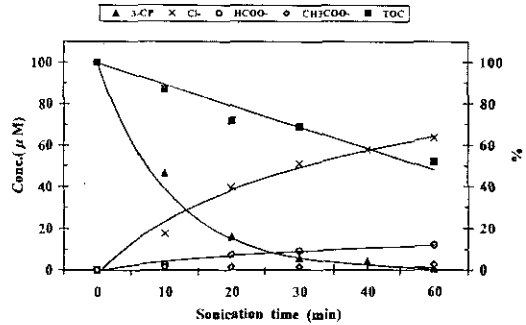


Fig. 2-4. Time-profiles of 3-CP degradation and formation of products during sonication under argon atmosphere.

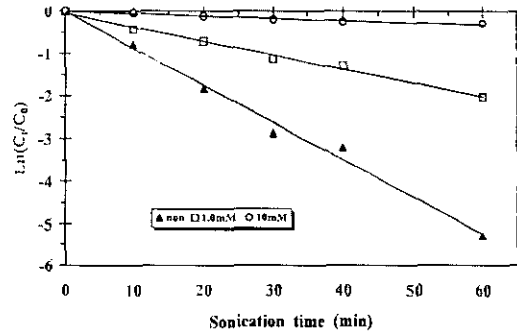
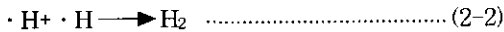
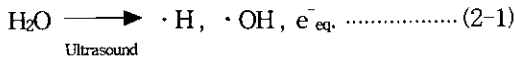


Fig. 2-5. Effect of t-BuOH addition on degradation of 3-CP during sonication under argon atmosphere.

성물로 Dioxin류와 Biphenyl류 등의 유사 환경호르몬류의 생성이 우려되었지만 파장 220~230nm 부근의 Benzene환의 흡수대가 소실된 점으로 미루어 볼 때 Dioxin류 및 Biphenyl류 등의 유사 환경호르몬류는 생성되지 않았음을 제시하였다. 이러한 사실들은 CP류의 분해 생성물로는 염소화합물 형태가 아닌 탈염소화 되어진 새로운 형태의 분해생성물의 생성 가능성을 예상할 수 있었다.

분해속도가 가장 빠른 3-CP에 있어서 그 분해 생성물을 조사했다. Fig. 2-4에서처럼 3-CP의 생성물로는 염화물이온,  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  등 짧은 탄소고리 형태의 유기산 그리고 미량의  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  등도 검출되었으며 지금까지 보고된 초음파분해 생성물의 연구결과와 유사한 분해생성물의 패턴을 얻을 수 있었다.

1985년 Henglein, Kormann 등은 물의 초음파분해에서 *t*-BuOH의 첨가에 따른 ·OH Radical Scavenging 효과에 관해 언급한 바 있다<sup>19)</sup>. 본 연구에서도 분해기구를 검토하기 위해 3-CP 수용액 중에 ·OH Radical Scavenger로 널리 알려진 *t*-BuOH를 용질 mol양의 10배(1.0mM), 100배(10.0 mM)를 첨가했을 때의 조사시간에 따른 농도의 변화를 Fig. 2-5에 나타내었다. Fig. 2-5에서 나타낸 바와 같이 100배의 *t*-BuOH 첨가했을 때 그 분해는 크게 억제되어 조사시간에 따른 농도의 변화가 거의 일어나지 않았음을 알 수 있었다. 또한 Fig. 2-6에서와 같이 농도에 따른 분해속도의 변화에서는 저농도계에서 보다 고농도계에서 빨라짐을 나타내었다. 이러한 결과는 용질의 농도가 극히 희박한 경우는 물의 분해에서 생성된 ·OH Radical가 재결합할 비율이 높은 반면에 고농도의 경우에는 용질 농도의 증가함에 따라 ·OH Radical과 용질이 반응할 수 있는 확률이 증가하여 그 분해속도가 빨라졌다는 것을 암시했다.



이러한 추측 다시 말해 저농도의 경우 ·OH Radical의 자기결합반응을 검토하기 위해 Fe<sup>2+</sup>의 첨가에 따른 반응의 촉진효과를 살펴보았다. 희박 용액 가운데 분해속도가 가장 빠른 3-CP의 경우

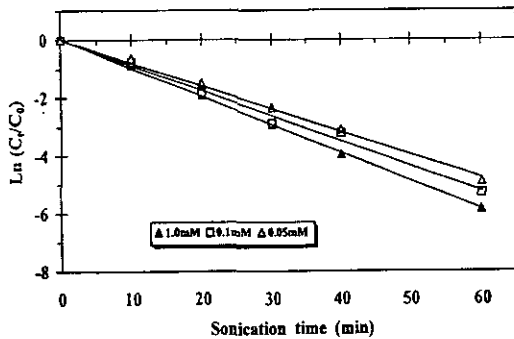
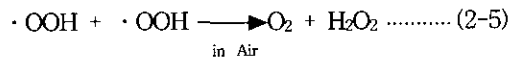
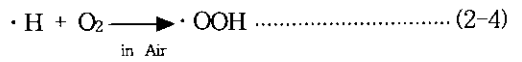
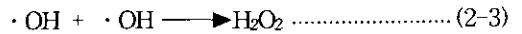
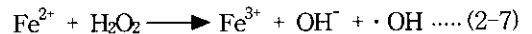


Fig. 2-6. Time-profiles 3-CP degradation by ultrasonic irradiation under argon atmosphere.

에 있어서도 ·OH Radical 생성속도는 34%에 지나지 않으므로 이는 미 반응 ·OH Radical에는 자기결합 반응식(2-3)에 의해 과산화수소가 생성되는 것으로 생각할 수 있다.



Arnold, Harris 등은 Atrazine의 분해<sup>20)</sup>에서 Radical원으로 널리 알려진 Fenton's Reagent를 사용한바 있으며 이들의 보고에 따르면 식(2-7)과 같이 Fe<sup>2+</sup>의 첨가에 의해 새로운 ·OH Radical를 생성을 예측한바 있다.



여기서 식(2-3)에서 생성된 과산화수소를 Fe<sup>2+</sup>가 식(2-7)에 의해 환원되어 ·OH Radical을 생성시킨다면 식(2-6)에 의한 분해효율이 증대되는 것을 예상할 수 있다. 이러한 Fe<sup>2+</sup>의 첨가에 따른 분해촉진 결과를 Fig. 2-7에 나타내었다. 그림에서와 같이 3-CP수용액에 10배(1.0mM), 20배(2.0mM) mole양 Fe<sup>2+</sup>의 첨가에 의해 그 분해속도는 가속되어 각각 1.21배, 1.33배로 나타났고 1.0mM 첨가의 경우가

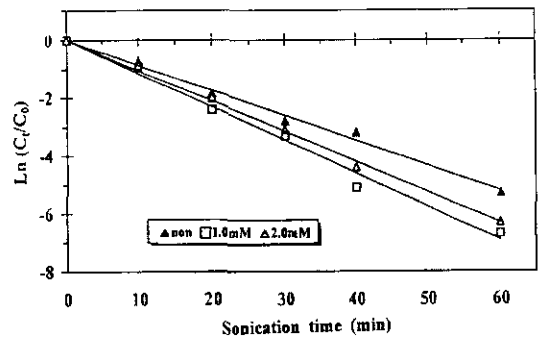
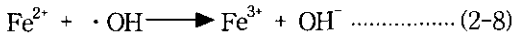


Fig. 2-7. Effect of Fe<sup>2+</sup> addition on degradation of 3-CP during sonication under argon atmosphere.

2.0mM 첨가했을 경우보다 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 사실은 다음과 같은 반응(식2-8)이 크게 작용하여 친수성이 크고 증기압이 낮은 계에서는 ·OH Radical과의 반응성이 미약하기 때문에 Bulk용액 중에서 분해되기 어려운 물질들도 Fe<sup>2+</sup>을 첨가하는 것으로 과산화수소를 ·OH Radical로 환원시킴으로 인해 어느 정도까지는 분해를 촉진시킬 가능성이 높을 것으로 시사되었다.



이상의 결과로부터 CB보다도 친수성이 크고 증기압이 낮은 CP류는 주로 Cavitation bubble 주변 혹은 Bulk용액 중에서 ·OH 라디칼과의 반응에 의해 분해되는 것으로 판단되었다.

### 3. PCP의 초음파분해

Fig. 3-1에서는 PCP의 초음파분해에 따른 농도의 경시변화 및 탈염소화율을 나타내었고 그에 따른 흡수스펙트럼의 변화는 Fig. 3-2에 제시했다. 조사시간의 증가와 함께 파장 292nm부근의 새로운 흡수대의 형성이 발견되었지만 생성물의 동정은 불가능했다. 아르곤 분위기 하에서 60분간 조사했을 경우 99%이상의 농도감소가 관측되었고 이때 PCP의 탈염소화율도 약 80%에 도달하였다. 또한 Fig. 3-3에서 보여주는 바와 같이 *t*-BuOH의 첨가에 따른 ·OH Radical Scavenging 효과는 큰 것으로 나타났다. 이러한 결과로부터 PCP의 분

해기구는 CP류와 비교해 볼 때 강한 소수성과 낮은 증기압을 가지고 있는 PCP는 Cavity 내부에서의 열분해 혹은 연소반응보다 주로 Bulk용액 중에서 ·OH Radical과의 라디칼 반응에 의해 분해가 진행되어진다는 것을 알 수 있었다.

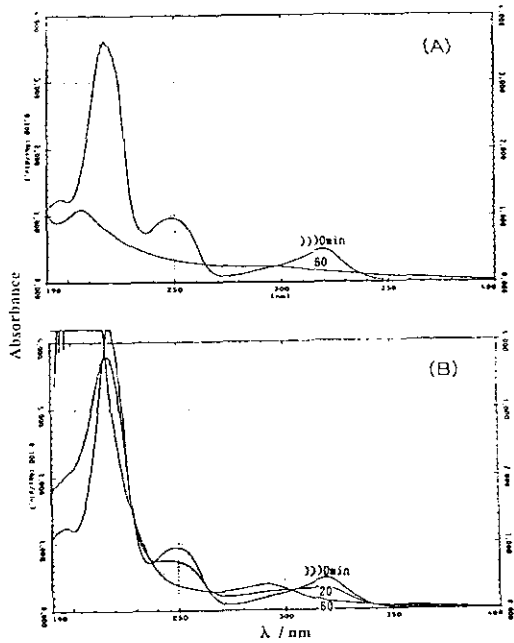


Fig. 3-2. Change in UV spectra of PCP during sonication of aqueous solution under argon atmosphere(A) and air atmosphere(B).

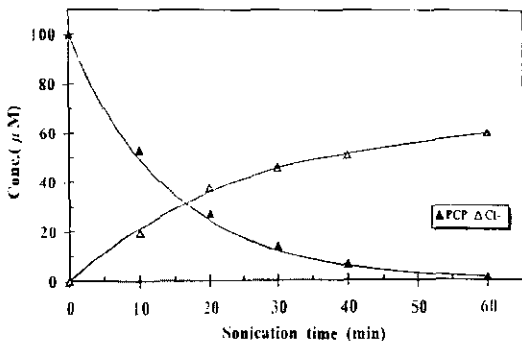


Fig. 3-1. Time-profiles of PCP degradation and Cl-formation during sonication of aqueous solution.

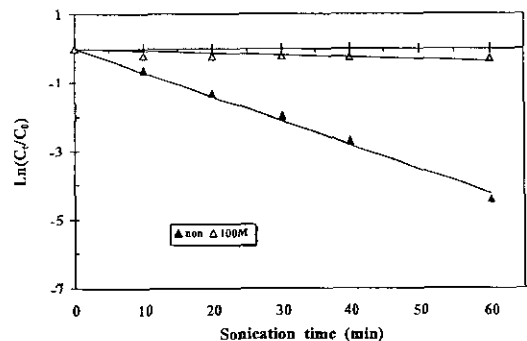


Fig. 3-3. Effect of *t*-BuOH addition on degradation of PCP during sonication under argon atmosphere.

## IV. 결 론

최근 상수원을 오염시켜 환경오염물질로 문제시되고 있는 Chlorobenzene 및 Chlorophenol류의 초음파분해에서 이들 목적화합물들에 대한 분해 반응성과 처리면에서 검토해 보았다. 그 결과 본 초음파조사에 의한 환경오염물질의 분해법은 그 처리시간과 처리의 간편성에서 볼 때 획기적이며 또한 그 분해 메카니즘에 관해서 아래와 같은 몇 가지 결론을 얻을 수 있었다.

첫째, 증기압이 높고 친수성을 가지는 Chlorobenzene은 ·OH Radical과의 반응성이 높기 때문에 Cavitation Bubble 혹은 Bulk 경계면에서의 열분해 및 직접연소반응 또한 Bulk주변과 Bulk용액중의 ·OH Radical과의 반응에 의해 분해됨을 알 수 있었다.

둘째, 증기압이 낮고 Chlorobenzene보다 친수성이 큰 Chlorophenol류의 분해는 ·OH Radical과의 반응성이 높은 관계로 Cavitation Bubble 계면이나 Bulk용액 중에서 ·OH Radical과의 반응에 의해 진행된다.

이상의 결론으로 수용액중의 초음파조사에 의한 분해처리법은 아직 몇 가지 해명되지 않은 부분이 남아있기는 하지만 다성분으로 이루어진 고농도의 복합폐수의 경우에도 일괄처리가 가능하며 그 분해생성물 측면에서 노력해 볼 때 제2차 오염물질의 생성을 초래하지 않는 환경 친화적인 처리법의 새로운 장을 여는 계기가 되리라 확신한다.

### 감사의 글

이 연구는 2000년도 대구대학교 학술연구비 지원에 의하여 수행되었음.

## 참 고 문 헌

1. Law on Prevention of Offensive Odor, the Control Concentration by the 72nd Notice of Environment Agency, Japan, 1993
2. Research Report on Odor and Deodorization, Public Works Research Institute, Ministry of Construction, Japan, 105, 1979, 45, 1980
3. Peyton, G. R., Glaze, W. H.: Destruction of Pollutants in Water with Ozone in Combination with Ultraviolet Radiation; 3. Photolysis of Aqueous Ozone, Environ. Sci. Technol., 22, 761-767, 1988
4. Kotronarou, A., Hoffmann, M. R.: Oxidation of Hydrogen Sulfide in Aqueous Solution by Ultrasonic Irradiation, Environ. Sci. Technol., 26, 2420-2428, 1992
5. Beltran, F. J., Acedo, B.: Oxidation of Atrazine in Water by Ultraviolet Radiation Combined with Hydrogen Peroxide, Wat. Res., 27, 1013-1021, 1993
6. Hallin, S., Pell, M.: Adaptation of Denitrifying Bacteria to Acetate and Methanol in Activated Sludge, Wat. Res., 30, 1445-1450, 1996
7. Imai, A., Sudo, R.: Biodegradation and Adsorption in Refractory Leachate Treatment by the Biological Activated Carbon Fluidized Bed Process, Wat. Res., 29, 687-694, 1995
8. Jonge, R. J., Andel, J.G.: Bioregeneration of Powdered Activated Carbon(PAC) Loaded with Aromatic Compounds, Wat. Res., 30, 875-882, 1996,
9. Williams, W. A., May, R. J.: Low-Temperature Microbial Aerobic Degradation of Polychlorinated Biphenyls in Sediment, Environ. Sci. Technol., 31, 3491-3496, 1997
10. Xheng, Y., Allen, D. G.: Biological Dechlorination of Model Organochlorine Compounds in Bleached Kraft Mill Effluents, Environ. Sci. Technol., 30, 1890-1895, 1996,
11. 안윤주, 공동수: 생이가래를 이용한 영양물질의 제거 방안 연구. 대한환경공학회 추계학술연구 논문초록집, 487-492, 1994
12. 이종식: 부레옥잠의 수질오염원 제거에 관한 연구, 석사학위논문, 충남대학교대학원, 1986
13. Yoo, Y. E., Howang, K. T. and Maeda Y.: Sonochemical Destruction of Aliphatic Aldehyde in an Aqueous Solution, Kor. J. Env. Hlth. Soc., 23, 4, 39-44, 1997



14. Cheung, H. M., Kurup, S. : Sonochemical Destruction of CFC11 and CFC113 in Dilute Aqueous Solution, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1619-1622, 1994
15. Yoo, Y. E., Takenaka, N., Bandow, H., Nagata, Y. and Maeda, Y. : Characteristics of Volatile Fatty Acid Degradation in Aqueous Solution by the Action of Ultrasound, *Wat. Res.*, 31, 6, 1532-1535, 1997
16. Nagata, Y., Hirai, K., Bandow, H. and Maeda, Y. : Decomposition of Hydroxybenzoic Acids in Water by Ultrasonic Irradiation, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 1133-1137, 1996
17. Hoffmann, M. R., Hochemer, I. H. R. : Application of Ultrasonic Irradiation for the Degradation of Chemical Contaminants in Water, *Ultrasonic Sonochemistry*, S163-S172, 1996
18. Henglein, A., Kormann, C. : Scavenging of OH radicals Produced in the Sonolysis of Water, *Int. J. Radiat. Biol.*, 48, 2, 251-258, 1985,
19. 中川美智代, 水中有機汚染物質の超音波分解, 碩士論文, 日本國大阪府立大學, 1995
20. Arnold, S. M., Harris, R. F. : Degradation of Atrazine by Fenton's Reagent : Condition Optimization and Product Quantification, *Environ. Sci. Technol.*, 129, 2083-2089, 1995