

액상 PAHs의 자외선에너지와 초음파를 이용한 분해

권 성 현 · 김 종 향* · 조 대 철

*경상대학교 해양환경공학과, **경남보건환경연구원, 순천향대학교 에너지환경공학과
(2006년 4월 14일 접수; 2006년 6월 27일 채택)

Degradation of PAHs in Aqueous Solution by UV Energy and Ultrasonic Irradiation

Sung-Hyun Kwon^{*}, Jong-Hyang Kim^{**} and Dae-Chul Cho

^{*}Department of Marine Environmental Engineering, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

^{**}Public Health & Environmental Research Institute at Gyeongnam, Soil Chemistry Division, Changwon 641-702, Korea

Department of Energy & Environmental Engineering, Soonchunhyang University, Asan 336-745, Korea

(Manuscript received 14 April, 2006; accepted 27 June, 2006)

PAHs are major pollutants that are widely distributed in soil and groundwater environment, so that may be regarded as carcinogens. We investigated the degradation kinetics of PAH in aqueous solution when low pressure UV energy and ultrasonic irradiation were applied. Phenanthrene and pyrene were used as model compounds. The degrees of degradation of these compounds with time were analyzed with a GC/MSD (SIM-mode). UV photolysis experiments showed that phenanthrene was reduced by 90~67% at initial concentrations of 1 ppm to 8ppm whilst it decreased to 50% at 10 ppm. Under the same conditions pyrene was degraded up to about 75% at lower initial concentrations but the reduction efficiency dropped to a level of 34 to 29% at the higher concentrations above 8 ppm. The reaction orders for phenanthrene and pyrene were found to be zero-th and ca. -0.4th order, respectively, thus implying that the reported assumption of pseudo 1st order reaction for some PAHs would be no longer valid. PAH degradation was roughly proportional to the intensity of UV (number of lamps), exhibiting maximum 92.5% of the degradation efficiency. The solution pH was lowered to 4.4 from 6.4 during the experiments partially because the carbons decomposed by the energy reacted with oxygen radicals to produce carbon dioxides. Ultrasonic irradiation on phenanthrene solutions gave relatively poor results which matched to 50 to 70% of degradation efficiency even at 2 ppm of initial concentration. Phenanthrene was found to be degraded more efficiently than pyrene for the two energy sources. Ultrasound also followed the same reaction kinetics as UV energy on PAH degradation.

Key Words : UV energy, PAHs, Ultrasonic irradiation, GC/MSD

1. 서 론

PAHs는 화석연료나 유기물질이 불완전 연소할 때 발생하는 것으로 알려져 있으며, 특히 화력발전소, 소각장, 코크스오븐, 자동차(디젤연료 사용시) 등이 주된 발생원이며, 자연적으로는 화산이나 숲의 화재에 의해서도 발생된다고 한다. 이 물질은 발암

성 및 변이원성을 포함하고 있어서 경제와 생활수준의 향상으로 인하여 건강의 기본요소인 먹는물에 대한 관심이 대단히 높아짐에 따라 최근 선진 각국에서는 먹는 물 중 유독성 유기오염물질의 측정과 인체영향에 대한 안전성 평가에 관한 연구에 큰 관심을 기울이고 있다.

다환 방향족화합물(Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)이란 벤젠고리 형태가 2개 이상 결합된 화합물을 말하며, 실온에서 고체상태이며 비점과 융점이 높으나 증기압이 낮고 분자량증가에 따

Corresponding Author : Dae-Chul Cho, Department of Energy & Environmental Engineering, Soonchunhyang University, Asan 336-745, Korea
Phone: +82-41-530-1341
E-mail: daechul@sch.ac.kr

라 물에 대한 용해도가 극히 낮은 친유성의 성질을 지니고 있다¹⁾.

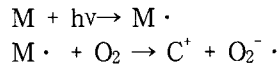
미국 환경보호청에서는 인간의 건강을 보호하기 위해 수중에서 검출되는 미량 유기오염물질에 대한 위해성 평가를 통해 먹는물 수질기준을 설정하고 있다²⁾. 특히 먹는 물 중에 검출되는 PAHs는 높은 급성독성, 발암성 및 변이원성을 유발하기 때문에^{3,4)} 이에 대한 처리기술에 관한 연구가 기존의 처리방식인 응집침전, 여과 등 물리화학적처리, 생물학적처리, 활성탄처리 등으로 처리를 하였으나, 처리효율이 낮은 것으로 보고되고 있다^{5,6)}. 따라서 기존의 수처리 기술을 개선 또는 대체할 수 있는 새로운 수처리 기술의 필요성이 대두되었는데 고급산화기술(Advanced oxidation process, AOP)을 이용하여 처리방법을 개선하는 연구가 최근에 많이 보고되고 있다⁷⁻⁹⁾.

AOP를 이용한 PAHs 제거에 관한 연구는 국외에서 1980년대 초부터 많이 수행되어왔다. Rivas 등¹⁰⁾은 수용액에서 UV, O₃, H₂O₂의 조합에 따른 acenaphthylene의 제거속도 비교 및 중간생성물에 대해, Sigman 등¹¹⁾은 수용액 및 계면활성제 용액에서 pyrene의 분해메카니즘에 대한 연구를 하였으며, 국내에서는 배 등¹²⁾이 생물학적 슬러리 반응조를 이용한 PAHs 오염퇴적오염의 처리성에 대한 연구를 수행하였고, 임 등¹³⁾은 PAHs 오염토양 복원을 위해 오존을 이용하는 등 국내에서도 처리기법에 관한 관심이 대두되기 시작하였다.

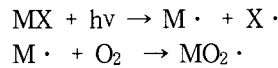
지금까지의 PAH kinetics에 대한 연구가 자외선과 초음파를 비교한 경우가 없으며 상대적으로 매우 작은 반응기(수백 mL 정도)를 사용하여 실제 유용한 자료가 생산되지 못했음을 감안하여 본 연구는 PAHs 물질중에서 링의 수가 각각 3, 4개인 대표적 PAH 즉, phenanthrene과 pyrene (Fig. 1)을 대상으로 자외선에너지와 초음파를 이용한 농도별 분해과정 및 분해속도 등을 서로 비교분석하여 반응차수와 반응속도상수를 결정하고자 하였다.

자외선에너지를 이용한 수처리에서 살균, 소독, 유기물질 제거 등의 용도로 널리 이용되고 있는데 자

외선과장에 따른 특성 및 제거원리는, 유기물질이 광입자와 충돌하여 제거되는 광산화(photooxidation) 공정은 다음의 경로로 제거되는 것으로 알려지고 있다¹⁴⁾. 먼저 용질의 광에너지를 흡수하여 들뜬 상태로 전환되며 용존산소와 반응하여 라디칼 이온 등의 생성경로를 거쳐 제거된다.



그리고 용질 M이 homolysis로 분해되어 라디칼을 생성한 다음 라디칼이 산소와 결합반응하는 경로이다.



광산화 반응에서 유기물이 직접 광분해되는 속도는 유기물이 조사된 자외선과장에 대해 에너지를 흡수하는 흡수능과 양자수율에 의존한다.

광산화에 사용될 수 있는 파장범위는 VUV($\lambda < 190\text{nm}$), UV-C($200\text{nm} < \lambda < 280\text{nm}$), UV-B($280 < \lambda < 320\text{nm}$), UV-A($320 < \lambda < 380\text{nm}$)인데 파장이 짧을수록 높은 에너지를 방출한다. 광산화에서 가장 효과가 있는 자외선에너지는 254nm의 113.5 Kcal/mol이며, 4,000 Å의 자외선에서도 72 Kcal/mol의 에너지를 가지므로 많은 화합물의 주요 흡수파장영역을 생각할 때 광산화 반응에 유효한 자외선과장은 2,000~4,000Å의 범위라고 할 수 있다.

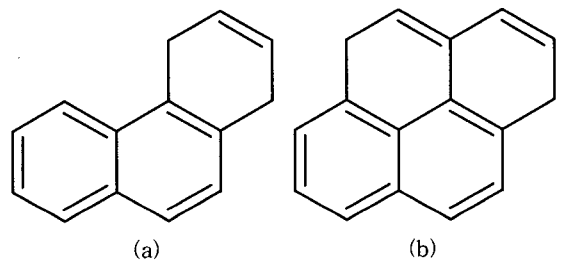


Fig. 1. Molecular structure of phenanthrene(a) and pyrene(b).

Table 1. Physicochemical characteristics of phenanthrene and pyrene

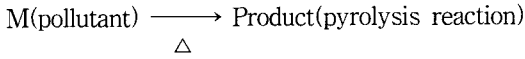
PAHs	Mol.wt	Solubility at 25°C ($\mu\text{g}/\ell$)	Vapor pressure at 25°C (mmHg)	Log K _{ow} ^(a)	Carcinogenicity
Phenanthrene	178.2	1290	0.016	4.6	NC ^(b)
Pyrene	202.1	135	0.0069	5.18	NC

(a) K_{ow} : octanol/water partition coefficient

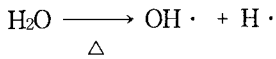
(b) NC : non-carcinogenic

초음파를 수용액상에 조사할 경우 발생하는 기포의 cavitation이 초음파화학(sonochemistry)작용을 일으키게 되는 주원동력이 된다. 초음파를 수용액 매질에 조사하게 되면 수용액 매질의 분자가 음파가 전달되는 방향으로 진동에너지를 전달되어 압력 변화가 초래된다. 음파에 의해 생성되는 음압의 변화로 인해 cavitation이 되는데 이는 액상에서 기포가 생성되어 붕괴되기까지를 말한다. 이 때 기포 안은 액상에 용존 되어 있는 증기 혹은 가스로 충전된다. 수용액상에서 cavitation이 생성될 수 있는 방법은 수리역학(hydrodynamic), 열 혹은 음원(acoustic origin)에 의한 매질의 압력변화로 인한 장력의 생성으로 초래될 수 있는데, 여기서는 특히 음파에 의한 cavitation이 해당된다.

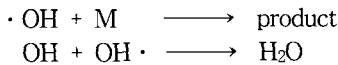
초음파 조사에서는 cavitation으로 인한 기포내에 고온, 고압조건이 형성되어 초음파화학 반응이 수반된다^{15,16)}. 초음파 화학반응에서는 크게 두 가지로 구별되는데 첫째, 기포 붕괴 시 초래되는 고온에 의한 열분해(pyrolysis)반응과 열분해과정에서 생성되는 OH라디칼이 관여하는 화학반응으로 대별할 수 있다.



OH라디칼은 물분자가 cavitation 기포 붕괴 시 발생하는 고온조건에서 수소라디칼과 OH라디칼로 쪼개진다.



생성된 OH 라디칼은 유기물과 반응하며, 또한 라디칼끼리 재결합하기도 한다.



기포의 기-액 접촉 외각에는 20kHz의 초음파주파수를 조사하였을 경우 약 800 K 정도의 온도에도달하는데 이 때 여기에서 일어나는 화학반응속도 상수는 온도증가에 따라 훨씬 상승되는 좋은 조건에서 반응이 진행된다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료 및 분석방법

본 연구의 광분해 대상물질로서 Supelco사의 phenanthrene과 pyrene (시약급; 순도 99.5%)을 사용하였고, 이들을 메탄올에 녹여 필요한 농도로 조제하여 실험하였다. 시료는 일정시간 간격으로 반응기에서 일정량을 채취하여 n-헥산으로 추출한 후, GC/MSD(SIM mode)를 사용하여 분석하였다. GC는 HP 5890 series II이고, MS는 HP 5972 MSD

(Quadrupole Type)이다. Oven용 컬럼은 DB-5(30 m x 0.25 μm x 0.25mm)를 사용하였고, 운반가스로는 헬륨을 사용하였다. 분석조건은 주입구온도 250℃, 컬럼온도 100℃(3min), oven의 온도 programming은 10℃/min의 상승과 300℃의 평형온도로, 검출기 온도는 280℃로 하였다.

농도계산시 분석하고자 하는 물질의 특성이온을 선택하는 SIM-mode방법을 이용하여 정량이온의 높이값과, 내부표준물질로 사용한 phenanthrene-d10의 높이값을 이용하여 정량하였다.

2.2. UV 실험장치 및 방법

실험장치는 Fig. 2에 나타내었다. 반응기(부피: 2L)는 pyrex 재질로 주문제작 하였으며, 8W(Philips)의 low pressure Hg arc의 광에너지원인 UV램프를 사용하였고, 램프는 상단부분에 1~4개를 부착시켜서 실험을 행하였으며, 광분해시 반응기의 온도를 일정하게 유지시켜주기 위하여 냉각수를 공급해 주었다.

2.3. 초음파조사

유효용량 50mL의 pyrex 재질의 반응기를 사용하였고 반응기 중앙에 초음파가 발생하는 진동자를 수직으로 설치하였다. 이 때 발생하는 주파수는 20kHz, 출력은 최대 120W까지 조절할 수 있는 초음파발생기 (VC130PB Sonic & Materials Inc. U.S.A)를 사용하였다. 초음파발생 중 생성되는 열을 제어하기 위해 반응기 외부에 냉각수조를 설치하여 일정한 온도(상온)를 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. UV에 의한 PAH분해 kinetics

Table 2는 자외선에너지 이용하여 phenanthrene, pyrene을 분해시킬 경우 시간에 의한 농도변화를 유사 1차반응속도식(pseudo 1st-order reaction kinetics)에 적용한 결과를 나타낸 것이다.

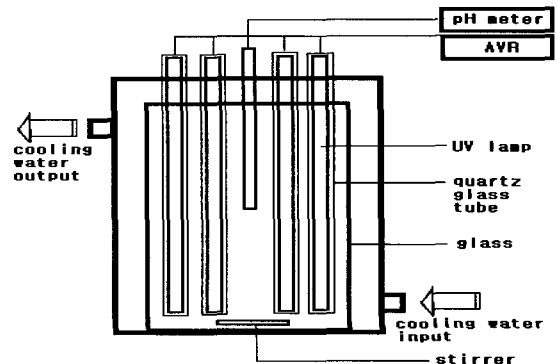


Fig. 2. Schematic diagram of UV system for photolysis.

Table 2. Kinetic rates (min^{-1}) and determination coefficients(r^2) in parenthesis when pseudo first order kinetics is assumed in UV photolysis with a single lamp

concentration (ppm)	UV	
	Phenanthrene	Pyrene
1	0.2716(0.9376)	0.1001(0.9487)
2	0.1240(0.9565)	0.1079(0.9834)
4	0.1253(0.9445)	0.1045(0.9669)
6	0.1150(0.9689)	0.1190(0.9653)
8	0.0950(0.9135)	0.0370(0.9533)
10	0.0508(0.9768)	0.0250(0.9658)

Table 2에서의 phenanthrene의 광분해속도를 분석하면, 초기농도가 1ppm에서의 광분해속도는 다른 초기농도보다 빠르며, 농도가 2~8ppm 범위에서의 광분해속도는 서로 비슷하였으며, 초기농도가 10ppm인 경우에는 다른 초기농도에 비하여 속도가 2배로 낮았다. pyrene의 경우, 초기농도 1~6ppm 사이에서의 광분해속도는 거의 비슷하였으나, 8ppm과 10ppm에서는 광분해속도가 현저히 낮아짐을 알 수 있었다. 김등¹⁷⁾은 자외선 에너지 6W (파장 : 253.7 nm, UV 출력에너지 : $1.35 \times 10^3 \text{ J/S}$), 초기농도 200ppb, 온도 17°C에서 pyrene의 속도상수는 0.0043 min^{-1} 값을 나타내었다고 보고한 바 있다. 상기 실험의 결과에서 속도 상수 값은 실험에 사용한 조건(자외선에너지, 초기농도 등)에 따라 다양한 값을 나타내고 있음을 알 수가 있다.

자외선램프 1개를 사용한 경우, phenanthrene과 pyrene의 시간에 따른 광분해특성을 Fig. 3과 4에 각각 나타내었다. Phenanthrene의 분해율(Fig. 3)은 초기농도가 1, 2, 4, 6 그리고 8ppm에서는 거의 90~67%, 10ppm은 50% 정도이며, pyrene은 Fig. 4에서와 같이 분해율이 1~6ppm에서는 약 75%, 8ppm에서는 34%, 10ppm에서는 30%정도 분해되었다. 이 실험의 결과에 의하면 phenanthrene은 초기농도가 8ppm이하, pyrene은 6ppm 이하로 함유되어 있는 시료에 대하여는 자외선램프 1개를 사용하여 처리하여도 무방하다는 것을 알 수 있다.

한편, PAH분해에 대한 UV 에너지의 kinetics를 종합적으로 검토하기 위하여 초기농도 분석법을 사용하여 총반응차수 및 반응속도상수를 결정해 보았다.

6개의 서로 다른 초기농도와 각 분해곡선의 반감 시간 ($t_{1/2}$)을 고려하여 kinetic분석을 수행하면 다음의 식이 얻어진다. 즉,

$$\frac{dc}{dt} = -kc^n \quad (1)$$

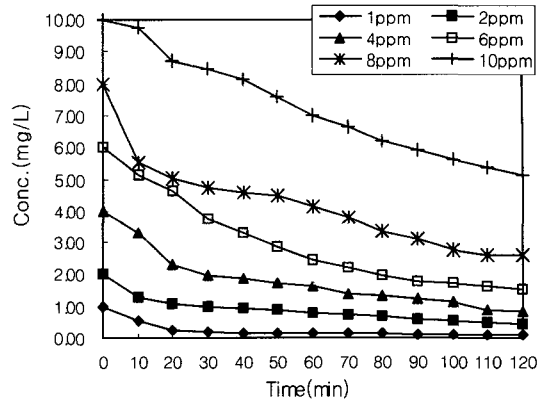


Fig. 3. Photolysis of phenanthrene in aqueous solution with a single lamp. (reaction volume : 2.0L, reaction time : 120min)

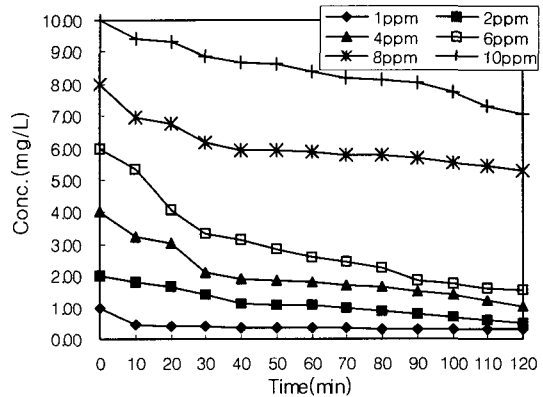


Fig. 4. Photolysis of pyrene in aqueous solution with a single lamp. (reaction volume : 2.0L, reaction time : 120min)

$t \rightarrow t_{1/2}$ 일 때 $c \rightarrow c/2$ 이므로 그 구간을 적분하여

$$\frac{1}{1-n} [c_{0,i}^{1-n} - \frac{c}{2}^{1-n}] = k \cdot t_{1/2,i} \quad (2)$$

를 얻는다.

log를 취하여 정리하면 식 (2)는 간단히 다음과 같이 된다.

$$\ln c_{0,i} = \frac{1}{1-n} \ln t_{1/2,i} + constant \quad (3)$$

이 식을 plot한 결과는 Fig. 5와 6에 나타내었으며, phenanthrene은 $n=0.0$, $k=0.056$ 을, pyrene의 경우 $n=-0.38$, $k=0.049$ 을 얻었다. 이와 같은 분석으로 추론하면, 종합적인 PAH의 UV에 의한 분해 kinetics는 이제까지의 단순한 1차반응으로 해석할 것이 아

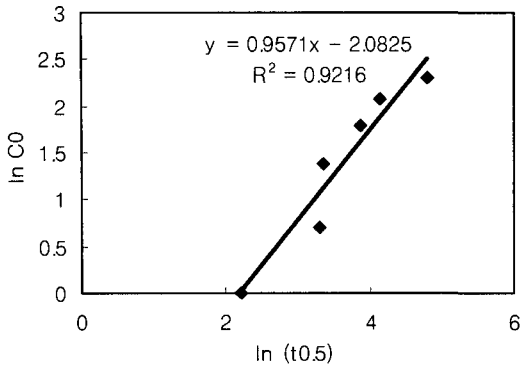


Fig. 5. Overall kinetic analysis on degradation of phenanthrene. (refer to Fig. 3)

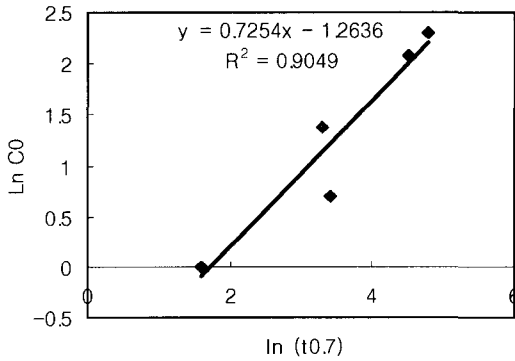


Fig. 6. Overall kinetic analysis on degradation of pyrene. (refer to Fig. 4)

니라 phenanthrene은 0차반응으로 해석하고, pyrene도 -0.38차의 특이한 반응차수를 가지므로 조정이 필요한 것으로 판단된다. 이것은 방향성 고리가 4개인 pyrene이 분해속도에서 phenanthrene에 뒤떨어짐을 나타내며 또한 고리 3개인 phenanthrene의 분해경로와 기본적으로 동질적이 아닐 수 있음을 시사한다고 할 수 있다.

3.2. UV lamp 수에 따른 PAH분해도

초기농도 10ppm을 자외선 램프 한 개를 사용하여 광분해시 두 물질 모두 분해율은 각각 50%, 30%정도였다. 따라서 초기농도를 10 mg/L의 수용액에 대하여 램프수를 증가시키면서 phenanthrene과 pyrene의 분해율을 살펴보았다(Fig. 7와 8). phenanthrene은 램프를 2개 이상 사용하여 광분해시키면 분해가 80% 이상, pyrene은 자외선램프를 4개를 이용할 경우에는 70%, 2~3개에서는 40%, 1개를 사용한 경우에는 30% 정도 제거됨을 알 수 있었다.

10ppm농도를 기준으로 UV램프수를 증가시켜 광분해를 가속하였을 경우 광분해속도를 Table 3에 나타내었다.

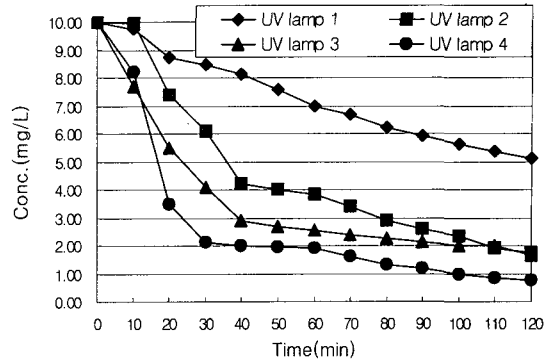


Fig. 7. Photolysis of phenanthrene with multiple UV lamps. (reaction volume : 50mL, reaction time : 120min)

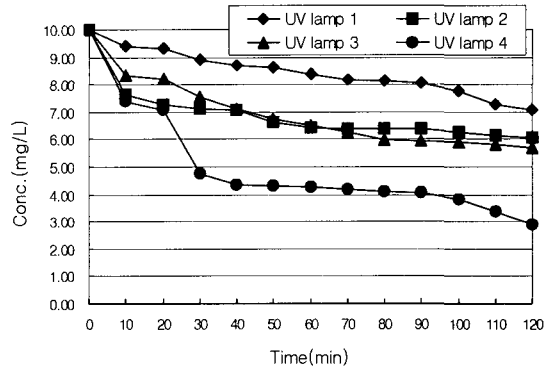


Fig. 8. Photolysis of pyrene with multiple UV lamps. (reaction volume : 50mL, reaction time : 120min)

Phenanthrene과 pyrene에 대한 광분해속도는 4개의 lamp를 사용했을 때, 1개를 사용한 광분해속도보다 4배 이상 향상됨을 알 수 있었으며, 램프 수에 대체로 비례하였다. 또한 반응속도면에서 phenanthrene이 pyrene보다 2배 정도 높았다. Fig. 9는 유사1차 반응을 가정했을 때의, UV광원 수에 따른 광분해 kinetics 분석그래프이다.

Table 3. Kinetic rates (min^{-1}) and determination coefficients(r^2) in parenthesis when pseudo first order kinetics is assumed in UV photolysis with multiple lamps

No. Lamps	UV	
	Phenanthrene	Pyrene
1	0.0508(0.9768)	0.0249(0.9658)
2	0.1359(0.9632)	0.0486(0.9756)
3	0.1589(0.9562)	0.0518(0.9664)
4	0.2217(0.9433)	0.1021(0.9345)

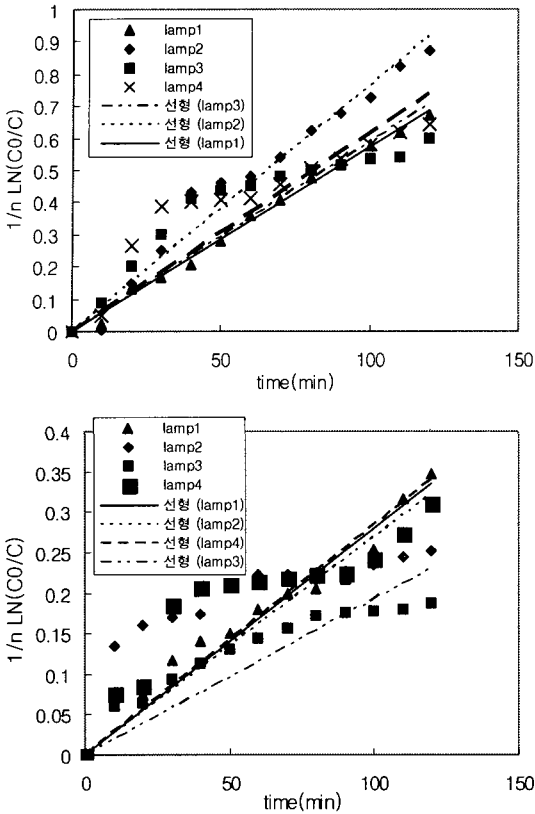


Fig. 9. Kinetic analysis of UV photolysis for phenanthrene (above) and for pyrene (bottom) with number of the lamps. (Pseudo 1st order reaction)

1차 유사반응을 가정하면

$$r = -\frac{dc}{dt} = nk_0c \quad (4)$$

여기서 r은 반응속도, n은 lamp의 수, c는 PAH 농도를 말한다. 식(4)를 정리하여 (1/n)Ln(c₀/c) vs. time을 도식화한 분석결과는 phenanthrene의 경우 비교적 추세선이 일치하는 경향을 보여 lamp수가 반응강도에 직접적으로 잘 비례하는 반면, pyrene은 1차반응과 잘 맞지 않는 추세를 나타냈다.

이상의 실험결과에서 보듯이 화학구조적으로 유사한 두 물질에서 벤젠고리가 3개와 4개에 따라 광분해 정도에 차이를 보이는 것은 감 등¹⁸⁾은 벤젠고리의 배열에 따라 전자전이 및 여기된 상태의 불안정등에 의하여 광의 흡수도가 차이가 나는 것으로 설명하였다. 실험이 진행 중의 pH 변화는 6.4에서 4.4으로 감소하였다. 그 이유는 유기물이 자외선에 에너지에 의해 광분해가 일어나면서 탄소와 탄소사이 가 해리되면서 물속에 함유되어있는 산소라디칼과

반응하여 이산화탄소와 물로 전환되기 때문에 사료된다.

3.3. 초음파조사(Ultrasonic irradiation)에 의한 PAH분해 kinetics

초음파를 이용하여 분해속도를 측정한 결과에서 phenanthrene의 경우에는 농도 1~2ppm에서는 분해속도는 0.0619, 0.0501(min⁻¹)였으며, 나머지 농도에서는 농도와 관계없이 분해속도는 거의 비슷하였다. Pyrene의 경우에는 농도 1ppm에서의 분해속도는 0.0483(min⁻¹)였으며, 나머지 농도에서는 phenanthrene과 마찬가지로 분해속도는 거의 비슷하였다. 위 표의 결과에서 전반적으로 phenanthrene과 pyrene의 두 물질의 반응속도는 자외선에너지를 이용한 분해속도보다 크게 낮음을 알 수 있다.

Phenanthrene과 pyrene을 각각의 농도별로 반응용기 50.0mL를 기준하여 초음파분해실험을 한 결과를 Fig. 10과 11에 나타내었다.

Fig. 10의 phenanthrene은 1ppm에서 분해정도는 70%, 2ppm에서는 50%, 4ppm이상에서는 40~30% 정도였다. 그리고 10ppm에서는 초기반응시간 30분 동안 일정농도의 분해가 이루어졌으나, 그 이후부터는 분해가 매우 느리게 일어났다. 즉, 초음파를 이용한 분해시 비교적 고농도에서는 분해가 지속되기 어려운 환경, 다시 말해서 쉽게 반응의 평형에 도달하기 때문이다.

Fig. 11은 pyrene을 농도별로 초음파조사를 하여 실험한 결과이다. 초기농도 1ppm에서는 분해율이 47%, 2ppm이상부터는 분해율이 40% 이하이며, 특히 10ppm에서는 30%정도였다. 분해되는 정도는 phenanthrene과 비슷하였다. phenanthrene과 pyrene의 분해율을 비교해보면 10ppm을 제외한 농도에서는 phenanthrene의 분해율이 pyrene보다 뛰어나지만 10ppm에서는 양 PAH가 거의 같은 수준으로 효율의 감소를 보였다. 이는 초음파에 의해 발생하는 자유라디칼이 저농도일 때보다 빠르게 평형농

Table 4. Kinetic rates (min⁻¹) and determination coefficients(r²) in parenthesis when pseudo first order kinetics is assumed

concentration (ppm)	Ultrasound	
	Phenanthrene	Pyrene
1	0.0619(0.9108)	0.0483(0.8485)
2	0.0501(0.8830)	0.0238(0.8787)
4	0.0383(0.9480)	0.0257(0.9338)
6	0.0355(0.9558)	0.0294(0.9286)
8	0.0258(0.8750)	0.0247(0.8676)
10	0.0251(0.9115)	0.0259(0.8360)

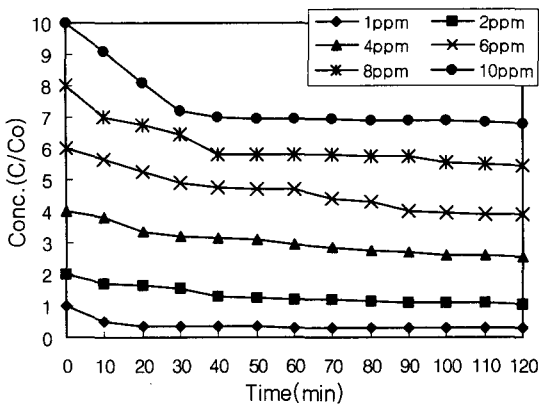


Fig. 10. Phenanthrene decomposed by ultrasonic irradiation. (reaction volume : 50mL, reaction time : 120min)

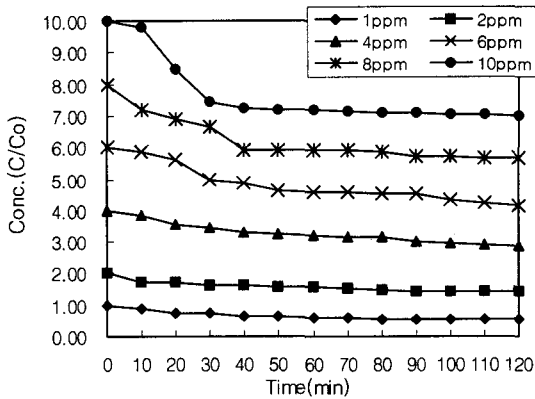


Fig. 11. Pyrene decomposed by ultrasonic irradiation. (reaction volume : 50mL, reaction time : 120min)

도에 도달하기 때문이며 이를 극복하려면 C-C 고리 해체반응을 연속적인 산화물 형태로 전환시켜줄 추가 산화제가 필요함을 암시한다.

또한, UV 실험에서처럼 전체농도 범위에서 총반응차수와 반응상수를 결정하였는데 그 값은 phenanthrene에 대하여 $n=0.0$, $k=0.61$, pyrene에 대하여는 $n=-0.46$, $k=0.047$ 이었다. 이 결과는 초음파 조사의 경우도 UV 광조사처럼 반응차수는 0차에 근접함을 말하며 두 AOP기술이 유사종류의 라디칼에 의한 분해라는 기전상의 동일성을 보여주고 있다고 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 PAHs 물질중에서 phenanthrene, pyrene 두 종류의 물질을 대상으로 자외선에너지 및 초음파를 이용하여 분해되는 과정을 동력학적으로

로 비교·분석하였다. 본 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 1) phenanthrene의 UV에 의한 광분해과정은 저농도일수록 빠르며, 10ppm 수준의 용액의 경우에는 다른 초기농도 광분해속도의 1/2 정도로 감소하였다. 한편 분해율은 10ppm 미만에서 90~67% 범위였으며, 각 농도에 대해서는 유사 1차 반응임을 확인할 수 있었다.
- 2) pyrene은 phenanthrene보다 광분해속도가 크게 낮았으며 분해율도 저농도시 최고 75% 정도였고 고농도에서 그 효율은 급격히 감소하였는데 반응속도론적으로는 1차 반응차수를 나타내었다.
- 3) 1차반응과 광의 강도를 연관시킨 분석 결과, phenanthrene은 대체로 반응의 초기단계에서 UV 램프수에 비례하여 반응속도가 증가하는 경향을 보였으나 후반부 반응에서는 광효과가 감소하였다. 반면, pyrene의 경우 광의 강도와 분해도는 비례적으로 증가하지 않았다.
- 4) 실험 전 범위에 걸친 총반응속도 분석을 보면, phenanthrene은 0차 반응이며, pyrene은 약 -0.4수준의 반응차수를 나타내었다. 총반응속도상수를 비교한 결과, phenanthrene이 pyrene에 비해 불과 12% 높았을 뿐이며 반응차수에 의해 광분해도의 차이가 결정되었음을 알 수 있었다.
- 5) 초음파에 의한 PAH분해속도는 UV에 비해 현저히 낮았으며 이는 Litte 등¹⁹⁾이 주장한 주파수 차이 및 실험조건적 비최적화 때문으로 사료된다. 반응 개시 후 30분 경과부터 분해속도는 급격히 하락하였으며 고농도에서 뚜렷한 반응의 평형에 이른 것을 확인할 수 있었다. 그러나 속도론 측면에서는 UV 광조사와 반응차수는 유사하게 산출되어 두가지 AOP기술이 기전상 라디칼 반응에 의존하고 있음을 간접적으로 확인할 수 있었다.

참고 문헌

- 1) Eisler, R., 1987, Polycyclic aromatic hydrocarbons hazard to fish, wildfish and invertebrates, US fish and Wild service, Washington D.C. Biol, 85.
- 2) Smeets, J., 1982, EEC directive on new chemicals, J. Water Pollut. Control Fed., 81(2), 241-244.
- 3) McElory, A. E., J. W. Farrington and J. M. Teal, 1989, Bioavailability of polycyclic ar-

- omatic hydrocarbons in the aquatic environment, In *Metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic environment*, CRC press Inc. Boca Raton, Florida, 2-33.
- 4) Stein, J. W and L. E. Reichert, 1990, Overview of studies on liver carcinogenesis in english sole from Puget sound; Evidence for a xenobiotic chemical etiology, II. *Biochemical studies*, *Sci. Total Environ.*, 94, 51-69.
 - 5) Malaney, G. W., P. A. Lutin, J. J. Cibulka and L. H. Hickerson, 1968, Resistance of carcinogenic organic compounds to oxidation by activated sludge, *J. Water Pollut. Control Fed.*, 39, 2020-2024.
 - 6) Borneff, J., 1969, Elimination of carcinogenic polycyclic aromatic compounds during water purification, *GWF, Gas-Wasserfach*, 110, 29-34.
 - 7) Matthew, R. W., 1986, Photo-oxidation of organic material in aqueous suspensions of titanium dioxide, *Wat. Res.*, 20, 2569-2578.
 - 8) Kim, J. H., K. J. Yoon and B. K. Kim, 1996, Photodegradation of organochlorine compounds with TiO₂ immobilized on sea sand, *J of KSSE*, 18(7), 879-888.
 - 9) Kim, J. H. and M. H. Lee, 2005, Removal and Photodecomposition of Haloacetonitriles of Disinfection byproducts, *J of KSSE*, 27(2), 224-227.
 - 10) Rivas, F. J., F. J. Beltran and B. Acedo, 2000, Chemical and photochemical degradation of acenaphthylene, intermediate identification, *J. Hazard. Mater.*, 75, 89-98.
 - 11) Sigman, M. E., P. F. Schuler, M. M. Ghosh and R. T. Dabestani, 1998, Mechanism of pyrene photochemical oxidation in aqueous and surfactant solutions, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 3980-3985.
 - 12) 배범한, 이성재, 박규홍, 조경숙, 정연규, 2001, 생물학적 슬러리 반응조를 이용한 PAHs로 오염된 퇴적오니의 처리성연구, *대한환경공학회지*, 23(8), 1315-1325.
 - 13) 임형남, 김지연, 최희철, 2000, 오존에 의한 PAHs 오염토양 복원연구(I): 토양슬러리상오존 산화, *대한환경공학회지*, 22(5), 869-877.
 - 14) Legrini, O., E. Oliveros and A. M. Braun, 1993, Photochemical processes for water treatment, *Chem. Rev.*, 93, 671-698.
 - 15) Mason, T. J., 1990, Sonochemistry: the use of ultrasound in chemistry, *Royal society of chemistry*, 1-8.
 - 16) Kang, J. W., K. H. Lee and M. J. Lee, 1997, Application of radiation, Ultra violet and Ultrasound irradiation process for wastewater treatment, *J of KSSE*, 19(1), 111-120.
 - 17) Kim, J. Y., C. G. Hu, M. G. Lee and S. K. Kam, 2003, Photodegradation of pyrene, chryrene and benzo[a]pyrene in water(II), *J. Environ. Sci.*, 12(3), 337-344.
 - 18) Kam, S. K., J. Y. Kim, C. S. Ju and M. G. Lee, 2003, Photodegradation of pyrene, chryrene and benzo[a]pyrene in water(II), *J. Environ. Sci.*, 12(7), 775-782.
 - 19) Litte, C., M. J. Hephher and M. Sharif, 2002, The sono-degradation of phenanthrene in an aqueous environment, *Ultrasonic*, 40, 667-674.