

# Fenton Reaction을 이용한 Phenanthrene 오염 토양 처리에서 Acetate의 영향

성요셉 · 박주양<sup>†</sup>

한양대학교 토목공학과

(2008년 12월 24일 접수, 2009년 5월 28일 채택)

## Influence of Acetate on the Removal of Phenanthrene from Contaminated Soil using Fenton Reaction

Joseph Seong · Joo-Yang Park<sup>†</sup>

Department of Civil Engineering, Hanyang University

**ABSTRACT :** Due to rapid consumption of hydrogen peroxide, large amount of hydrogen peroxide is required when Fenton reaction is applied to the contaminated soil. In this study, acetate was employed as a ligand of  $Fe^{2+}$  to enhance the efficiency of removal of phenanthrene by securing the stability of hydrogen peroxide. 0.5~3 times of acetate (2~12mM) was added to compare with molar concentration of  $Fe^{2+}$ . Low initial concentration of hydrogen peroxide was 0.7% to eliminate side effect of removal efficiency. The results showed that hydrogen peroxide lifetime was lasted up to 72 hours, or more than 50 times of normal lifetime. Phenanthrene removal efficiency was improved up to 70% due to stabilized hydrogen peroxide. Ferrous ion was oxidized to ferric ion and oxidation-reduction was repeated during the reaction. Finally ferric ion was reduced to ferrous by  $HO_2$ . It was confirmed that, due to the influence of hydrogen peroxide, pH was acid region and it remained at the range of 4~5 when 8 mM or more of acetate was added. Acetate which was used as the ligand of Fe was also decomposed by Fenton reaction. The decomposition time of acetate was slower than phenanthrene. Therefore, it was able to come to the conclusion that phenanthrene was superior to acetate at the competition for decomposition. Through the results of this study, it was able to identify the possibilities to improve the efficiency of Fenton reaction in the contaminated soil and its economic feasibility, and to move to more realistic technique through research expanded to neutral pH region.

**Key Words :** Fenton Reaction, PAHs, Acetate, Ligand, Stabilized Hydrogen Peroxide

**요약 :** 오염토양에 펜톤 반응을 적용함에 있어서 과산화수소의 빠른 소모로 과량의 과산화수소가 요구되어지는 것이 단점으로 지적되고 있다. 이에 본 연구에서는 대표적인 PAHs물질인 phenanthrene으로 오염된 토양 처리를 위해 철의 리간드로 acetate를 사용하여 과산화수소의 안정성 확보를 통하여 공정의 효율을 높이고자 하였다. Acetate는 철의 물농도에 대비하여 0.5배에서 3배 (2~12 mM)까지 주입하였고, 과산화수소는 분해 효율에 미치는 영향을 배제하기 위해 낮은 농도인 0.7%를 주입하였다. Acetate가 주입되어 과산화수소의 잔류시간은 최대 50배 이상 증가하였으며, 과산화수소의 안정성이 확보됨에 따라 phenanthrene의 제거율도 70%까지 향상되었다. 반응 중에 철은 2가와 3가로 산화환원을 반복하였고 과산화수소가 모두 분해되는 시점부터  $HO_2$ 에 의해 2가철로 환원이 이루어졌다. 과산화수소의 영향으로 반응중의 pH는 산성영역을 나타냈으며, acetate가 8 mM 이상 주입되었을 때 4~5범위 내에 머무르는 것을 확인하였다. Fenton reaction에 의해 철의 리간드로 사용된 acetate 역시 분해가 이루어지는 것을 확인할 수 있었으며, phenanthrene의 비해 분해되는 시점이 느린 것으로 나타나 분해되어지는 경쟁관계에서 phenanthrene이 우세한 것으로 판단된다. 이상의 연구결과를 통해 오염 토양처리에 기존 Fenton reaction의 효율성과 경제성을 향상시킬 수 있는 가능성을 확인할 수 있었으며, 중성영역의 pH로 확장된 연구 등을 통해 좀 더 현실적인 공법으로 발전할 수 있으리라 판단된다.

**주제어 :** 펜톤 반응, PAHs, Acetate, 리간드, 과산화수소의 안정

### 1. 서론

유해유기물질로 오염된 토양은 만연된 환경문제이며, 오염토양내의 소수성 유기화합물의 처리는 중요한 문제로 대두되고 있다. 이러한 소수성 유해유기물질 중 대표적인 환경오염 물질로 알려진 다환방향족탄화수소(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, 이하 PAHs)는 유기물의 불완전한

연소과정에서 발생되며 특히 디젤과 같은 오염물질에서 비교적 분자량이 작은 PAHs가 많이 발견된다.<sup>1)</sup> PAHs는 대기 부유분진에 흡착하거나 가스상의 형태로 지표면으로 유입 된다. 또한 강우 등에 의해 지표면으로 유입되어 작물 표면에 침착하여 잔류하게 되거나 토양에 유입되어 토양 및 수질 오염 등과 같은 환경오염을 유발<sup>2)</sup>하게 되며, 작물섭취, 호흡, 피부접촉을 통하여 인체에 유입되어 암, 돌연변이, 혈관출혈, 백내장, 시각장애 및 호흡곤란 등 악영향을 미치게 된다.<sup>3)</sup> 수용액상에서 PAHs는 분자량이 늘어감에 동시에 독성이 증가하며 환경으로부터 흡수되는

<sup>†</sup> Corresponding author

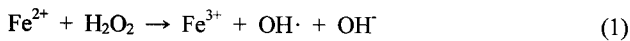
E-mail: jooyoungpark@hanyang.ac.kr

Tel: 02-2220-0411

Fax: 02-2220-4322

속도는 종류에 따라 다르지만 생물 농축은 빠른 경향을 나타낸다.<sup>4)</sup> 16종의 PAHs가 EPA가 지정한 129종의 특별 관리 오염물(priority pollutant) 중에 포함되어 있으며 그 중 5종은 Superfund site에서 인간에 심각한 해를 끼칠 우려가 있는 25종의 유해물질에 포함되어 있다.<sup>5)</sup>

토양 오염물질 처리를 위한 in-situ 오염토양 정화기술로서 soil flushing, bioremediation 그리고 soil vapor extraction과 같은 기술들이 사용된다.<sup>6)</sup> 그러나 투수계수가 낮고 압밀된 오염지반과 비휘발성, 비수용성, 난분해성 오염물질에 위와 같은 in-situ 기술을 적용하기에는 한계가 있으므로 보다 효율적인 처리기술이 요구되어 지며, in-situ 오염토양 정화기술로 생물학적 처리방법에 비해 쉽고 오염물질을 빠르게 분해시킬 수 있는 장점을 지닌 화학적인 산화기법이 널리 적용되어지고 있다. 그 중 100여 년 전 Fenton에 의해 발견된 Fenton reaction<sup>7)</sup>은 오늘날 환경기술분야에서 응용가능성이 높아 큰 주목을 받고 있으며, 1930년대에 Haber와 Weiss에 의해 Fenton reaction의 주산화제로 제시된 hydroxyl radical(OH·)은 기본적으로 다음과 같은 식에서 발생되어진다.



Hydroxyl radical은 매우 강력한 산화제 중에 하나이며, 유기 화합물이 같이 존재할 때 OH·은 수소원자 제거 반응(H abstraction reaction) 혹은 전자 친화적 첨가 반응(electrophilic addition reaction)을 진행시킬 수 있다.<sup>9)</sup>

그러나 오염된 토양 정화에 사용되는 과산화수소는 처리 대상이 수조에 저류된 하·폐수와는 달리 지속적인 교반이나 순환을 통하여 전체적으로 균일한 반응을 유도할 수 없으므로 일반적으로 높은 농도의 과산화수소의 주입이 필요한 것으로 보고되고 있다.<sup>10-13)</sup> 뿐만 아니라 토양에 강하게 흡착된 오염물을 처리하기 위하여 고농도의 과산화수소를 투입할 경우 고열이 발생하여 현장 작업의 효율 및 안전을 확보할 수 없는 문제점이 발생하므로 공정의 효율성과 경제성 그리고 안전을 위해 과산화수소의 안정성을 확보할 필요성이 있다.

오염토양에 Fenton reaction을 보다 효율적으로 적용하기 위한 방법으로 철과 화합물을 형성하는 ligand를 사용하게 되면 착화합물을 형성하여 철 이온은 안정된 상태로 존재하게 된다. 이에 따라 과산화수소와의 반응성은 현저하게 저하되어 결과적으로 과산화수소의 안정성 확보를 통해 처리 공정에서 오염물 분해 기간을 안정적으로 확보하여 전체 공정의 효율 증대를 기대할 수 있을 것이다. 따라서 본 연구에서는 대표적인 PAHs 물질인 phenanthrene 오염 토양에 Fenton reaction을 적용함에 있어서 과산화수소의 안정성 확보를 위해 철과 화합물을 형성하는 ligand로 미생물의 기질로 이용되는 등 토양환경에 무해한 acetate를 선정하여 그 효율성을 평가해 보고자 하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 실험재료

본 연구에 사용된 오염물은 PAHs 계열인 phenanthrene (Aldrich, 98%)을 hexane (J. T. Baker, 95%)에 용해시켜 사용하였으며, 오염토양을 모사하기 위해 silica sand (Sigma-Aldrich, white, -50+70 mesh)를 사용하였다. 실험에 사용된 모든 물은 초순수 제조장치(Younglin Korea, aquaMAX™-Ultra)를 통해 생산된 초순수를 사용하였다. 철은 FeCl<sub>2</sub> (Aldrich, 98%)를 수용액 상태로 주입하였으며, 철의 리간드인 아세테이트는 sodium acetate (Duksan, 98%)를 사용하였다. 과산화수소는 Showa사의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35%)를 사용하였으며, phenanthrene의 추출을 위해 acetonitrile (Fisher, HPLC Grade)을 사용하였다. 과산화수소의 정량을 위한 시약으로 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Sigma-Aldrich, 95~98%)와 titanium(IV) sulfate hydrate (Junsei, 76~83%)를 사용하였다. 철의 정량을 위한 시약을 제조하기 위해 Acros사의 ferozine ion reagent와 ammonium acetate (Showa, 97%) 그리고 HNO<sub>3</sub> (Duksan, 66%)와 HCl (Sigma-Aldrich, 37%)를 사용하였다.

### 2.2. 실험방법

모든 시약은 각각 0.1 mL씩 주입한 후 초순수로 총 용액의 부피를 1 mL로 하였으며, 정도를 확보하기 위해 모든 시험체는 triplicate하여 실험하였다.

실험은 40 mL pyrex vial 안에 sand 2 g을 균등하게 오염시키기 위해 hexane에 용해시킨 phenanthrene을 주입 후 24시간 방치하여 hexane을 자연건조 시켜 phenanthrene 125 mg/kg 농도로 오염된 토양을 모사하였다. 여기에 총 용액의 부피 1 mL 내에서 희석되는 양을 고려하여 FeCl<sub>2</sub> 4 mM을 주입하고 철의 리간드로 작용할 아세테이트의 농도에 따른 영향을 살펴보기 위해 주입한 철의 몰농도 대비 0.5, 1, 2, 3배로 아세테이트를 주입하였으며, 과산화수소는 0.7% 농도로 주입하였다.

### 2.3. 분석방법

Phenanthrene의 분석은 19 mL acetonitrile을 sample에 주입하여 15분간 sonication시켜 추출 후에 0.2 μm PVDF syringe filter로 여과하여 HPLC (High Performance Liquid Chromatography, Younglin Korea)로 분석하였다. 유동상은 acetonitrile과 초순수를 85:15의 부피비로 혼합하여 30분간 sonication시켜 충분히 탈기한 뒤에 유량 1 mL/min, 오

Table 1. Experimental condition

Phenanthrene (mg/kg)	FeCl <sub>2</sub> (mM)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	Acetate (mM)
			2
			4
125	4	0.7	8
			12

본온도 30℃, 파장 254 nm에서 Waters 사의 XTerra RP18 컬럼(4.6 × 150 mm)을 사용하여 측정하였다. 시료 중에 과산화수소는 UV-TiSO<sub>4</sub> method<sup>14)</sup>로 발색된 시료를 UV-VIS Spectrophotometer (Simadzu mini) 405 nm에서 측정하였다. 시간에 따른 2가철 농도의 변화는 ferrozine method로 발색된 시료를 UV-VIS Spectrophotometer (Shimadzu mini) 562 nm에서 측정하였다. pH Electrode (Orion 685, 9157BN)을 사용하여 pH를 측정하였으며, acetate의 분석은 0.2 μm PVDF syringe filter로 여과하여 HPLC (High Performance Liquid Chromatography, Younglin Korea)로 분석하였다. 유동상은 0.1% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 용액을 30분간 sonication시켜 충분히 탈기한 뒤에 유량 1 mL/min, 오븐온도 30℃, 파장 210 nm에서 Waters 사의 Atlantis C18 컬럼 (4.6 × 250 mm)을 사용하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 과산화수소의 분해 특성

기존 Fenton reaction을 토양에 적용할 경우 과산화수소의 소모량에 따른 상대적인 오염물 제거량은 수용액에서의 Fenton reaction에 비해 적다는 것이 가장 큰 단점으로 지적되고 있다. 따라서 본 연구에서는 고농도의 과산화수소가 주입되었을 때 제거율에 미치는 영향을 배제하기 위하여 반응이 진행되는데 필요한 최소한의 과산화수소로 0.7%의 저농도를 설정하여 주입하였다. 일정 시간에 따른 과산화수소의 분해 특성을 통해 acetate가 철의 리간드로 작용하여 과산화수소 안정성 확보에 미치는 영향을 Fig. 1에서와 같이 확인할 수 있었다.

Acetate의 주입 유무와 농도에 따라 과산화수소의 분해 경향은 큰 차이를 보였다. Acetate를 주입하지 않은 기존

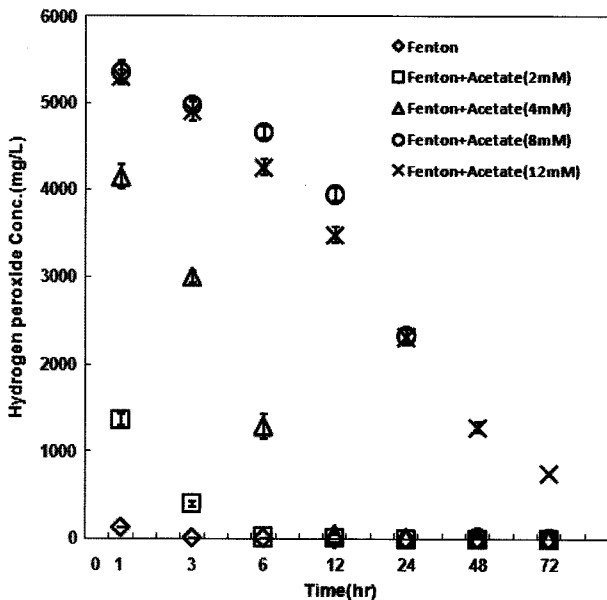


Fig. 1. Effect of various acetate concentration on the decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Fenton reaction에서의 과산화수소는 불과 1시간 만에 분해가 되었으며, acetate가 철의 몰농도 대비 0.5배에서 3배까지 농도별로 주입됨에 따라서 과산화수소의 분해속도는 현저히 감소되었다. 철의 몰농도 대비 0.5배와 동일한 농도의 acetate를 주입한 경우 기존 Fenton reaction에 서보다 과산화수소의 잔류시간이 최대 6배 이상 증가했으며, 철과 같은 몰농도로 주입한 경우 과산화수소가 모두 분해되는 시간은 0.5배 주입했을 경우 대비 약 2배정도 차이를 보이는 것을 확인할 수 있었다. 철의 2배 이상 acetate를 주입한 경우 과산화수소의 잔류시간은 50배 이상 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

과산화수소의 분해 특성을 알아보기 위한 본 실험을 통해 acetate가 철의 몰농도 대비 0.5~2배까지 주입됨에 따라 acetate가 철의 리간드로 작용하여 과산화수소와의 반응성을 감소시켜 결과적으로 과산화수소의 잔류농도와 시간을 향상시키는 것을 확인하였다. 과산화수소의 잔류성이 향상을 통해 기존 Fenton reaction을 토양오염에 적용 시에 가장 큰 문제로 지적되었던 과산화수소의 빠른 소모를 감소시켜 경제성과 동시에 phenanthrene 분해에 긍정적인 영향을 끼치는 것을 간접적으로 예상할 수 있었다.

#### 3.2. Phenanthrene의 분해 특성

일정 시간에 따른 과산화수소의 거동을 파악함으로써 acetate가 과산화수소의 안정성 확보에 긍정적인 영향을 미치는 것이 확인되었으며 이에 따라 phenanthrene의 분해효율 향상을 기대할 수 있었다.

본 시스템에서 sand 혹은 acetate가 phenanthrene의 추출에 미치는 영향을 알아보기 위해 sand와 acetate 4 mM의 control을 추가하였다.

Sand와 acetate의 control 분석결과 100%에 가까운 recovery

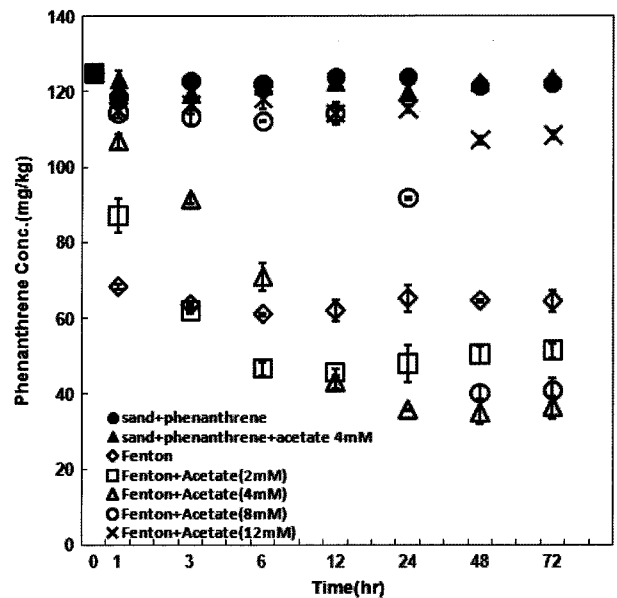


Fig. 2. Decomposition of phenanthrene in soil under various acetate concentration.

수준을 나타내어 phenanthrene 추출에 있어서 영향을 끼치지 않음을 확인하였다. 시간에 따른 phenanthrene의 분해 경향은 Fig. 2에서와 같이 acetate 4 mM에서 70% 이상의 제거율로 가장 좋은 효율을 보였다. 한편 acetate가 8 mM 주입된 경우 12시간 이후로 분해가 이루어지는 것을 확인할 수 있는데 과산화수소 또한 acetate 8 mM에서 급격히 분해되는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 통해 phenanthrene의 분해는 12시간 이후의 급격한 과산화수소의 분해경향과 상관관계를 가지고 있으며 12시간을 기점으로 acetate의 분해 또한 이루어짐을 간접적으로 판단할 수 있었다. 그러나 acetate 12 mM이 주입된 경우 과산화수소가 90% 이상 분해되었음에도 불구하고 phenanthrene의 제거율은 10% 정도에 그쳤다. 이는 본 시스템에서 주입되는 acetate의 농도의 증가와 처리대상인 phenanthrene의 분해 효율은 상관관계가 없음을 단적으로 보여주고 있으며, acetate가 과량으로 주입된 경우 과산화수소로부터 비롯된 비선택적 산화제인 OH 라디칼의 활동에도 영향을 미치는 것으로 판단된다.

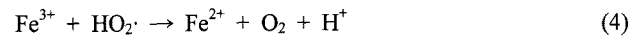
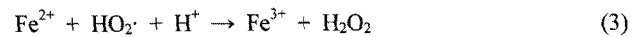
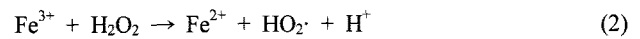
Phenanthrene의 시간에 따른 농도변화 확인을 통해 기존 Fenton reaction에 acetate를 철의 몰농도와 동일한 농도로 주입하였을 경우 가장 좋은 제거율을 보였으며, 그 이상의 acetate가 주입될 경우 scavenger로 작용하여 본 연구에서 처리대상물질인 phenanthrene분해에 방해요인으로 작용하여 제거율이 감소한 것으로 판단된다.

### 3.3. Fe<sup>2+</sup>의 거동

반응이 진행되는 동안에 2가 철의 농도를 측정하여 acetate의 유무와 주입된 농도에 따라 철의 거동에 끼치는 영향에 대해 확인하였다. 3가철의 농도는 총 주입된 철의 농도에서 측정된 2가철의 농도를 제외한 농도로 간주하였다. 그 결과 Haber와 Weiss가 Fenton reaction에 대해

해석한 식 (1)과 같이 반응이 시작됨과 동시에 3가철로 산화되고 이후 3가철로부터 시작되는 Fenton-like reaction<sup>15,16)</sup>이 천천히 진행됨에 따라 2가철로 환원<sup>17)</sup>되는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 3에서와 같이 반응이 시작되면서 3가철로 산화되었던 철은 반응이 진행되면서 2가철로 환원되었다가 다시 3가철로 산화되기를 반복하며 농도변화를 보이지 않았다. 2가철로 환원되어지는 양은 과산화수소가 모두 분해되는 시점 즉, Fenton reaction이 모두 종결되는 시점부터 증가하였다. 이는 식 (2)~(4)에서와 같이 과산화수소와 OH 라디칼이 모두 소모되고 perhydroxyl 라디칼에 의해 2가철로 환원되는 것과 일치한다. 이는 Fenton reaction의 최종반응으로 2가의 철이온과 3가의 철이온이 perhydroxyl 라디칼과 경쟁적으로 반응하여 최종적인 경로를 결정하는 것으로 판단된다.



철의 거동 파악을 통해 Acetate의 유무와 농도에 따라 Fenton reaction의 진행속도가 달라져 acetate의 농도가 높을수록 환원되어지는 2가철의 양이 상대적으로 낮은 것을 확인할 수 있었다.

### 3.4. pH

과산화수소가 주입됨에 따라 pH는 산성영역을 나타냈으며, acetate를 철의 몰농도 대비 2배(8 mM) 이상을 주입했을 경우 acetate의 영향으로 pH는 4~5범위 내에서 머무

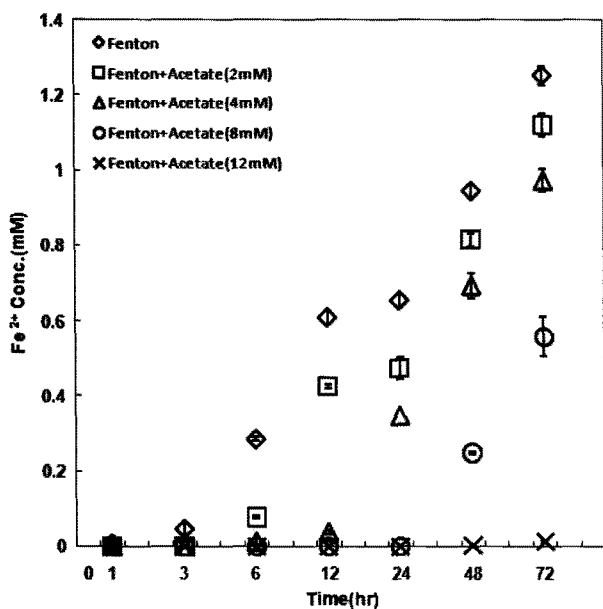


Fig. 3. Concentration of Fe<sup>2+</sup> in various acetate concentration.

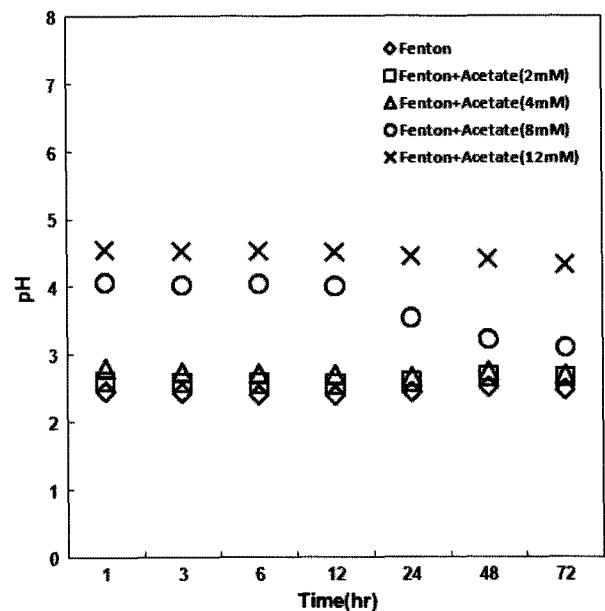


Fig. 4. pH in various acetate concentration.

르는 것을 Fig. 4에서와 같이 확인할 수 있다.

pH의 경향에서 phenanthrene의 분해경향과 연관지어 acetate 8 mM 첨가한 경우를 주목할 필요가 있다. Acetate 8 mM을 첨가한 경우 12시간이 지나면서 phenanthrene의 농도와 pH가 동시에 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 acetate가 더 이상 pH에 영향을 주지 못하는 것을 확인할 수 있었으며, 따라서 acetate의 분해도 함께 이루어진다는 것을 간접적으로 판단해 볼 수 있었다. 또한 본 시스템은 ligand를 통해 철착제를 형성하여 철이온을 안정시키므로 중성영역에서 철수화물 형성으로 인한 Fenton reaction의 저해 요인이 없으므로 완충능력이 높은 토양에서 적용하기에 적합할 것으로 판단된다.

### 3.5. Acetate의 분해 특성

철의 몰농도 대비 2배(8 mM)의 acetate가 주입되었을 경우 시간에 따른 pH의 변화를 통해 간접적으로 acetate의 분해를 예상할 수 있었으며, 이에 따른 실제 acetate의 분해 특성을 Fig. 5에 나타내었다.

Acetate의 분해 시점은 철의 몰농도와 대비하여 0.5배에서 3배까지 주입된 초기 농도에 따라 차이를 보였으나, 전반적으로 phenanthrene의 분해 시점보다 늦게 이루어진 것을 확인하였다. Acetate가 철과 동일한 몰비(4 mM)로 주입된 경우 반응이 시작됨과 동시에 phenanthrene의 분해가 이루어지는 반면에 acetate의 경우 6시간 이후에 분해가 시작되어 phenanthrene의 분해속도가 감소한 이후에도 분해는 계속 이루어졌다. Acetate가 철의 2배(8 mM)로 주입된 경우 phenanthrene의 분해와 비슷한 시점에 시작되었으나, 그 분해 속도는 phenanthrene에 비해 느렸으며, 4 mM이 주입된 경우와 마찬가지로 phenanthrene의 분해 감소한 이후에도 acetate의 분해가 이루어지는 것을 확인해

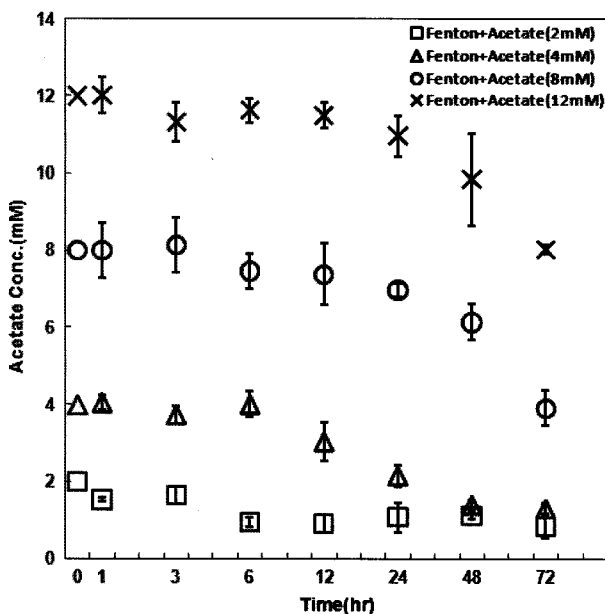


Fig. 5. Decomposition of acetate in the system.

볼 수 있었다. 그러나 철의 몰비의 0.5배(2 mM)의 acetate가 주입된 경우 과산화수소의 빠른 소모로 phenanthrene의 분해는 이루어지는 반면 acetate의 분해는 크지 않았다. 이를 통해 phenanthrene의 분해가 acetate의 분해보다 우월하다는 것으로 판단되었다. Acetate가 철의 몰비의 3배(12 mM)로 주입된 경우 과량의 acetate가 철의 ligand로 작용하게 되고 수용액상에서 철의 안정도를 높여 결과적으로 Fenton reaction을 저해하게 되어 phenanthrene과 acetate의 분해는 미미하게 나타난 것으로 판단된다.

Acetate의 분해 특성 확인을 통해 철의 리간드로써 주입된 acetate는 처리대상과 같은 유기물질로 Fenton reaction에 의해 phenanthrene과 같이 분해가 되며, 분해되어지는 시점이 phenanthrene에 비해 느린 것으로 비추어 볼 때 OH라디칼과의 경쟁반응에서 phenanthrene이 우세한 것으로 판단된다.

## 4. 결론

기존의 Fenton reaction을 오염토양에 적용시 과량의 과산화수소가 요구되어지는 문제를 보완하고자 철의 리간드로 acetate를 철의 몰농도 대비 0.5배에서 3배까지 주입하여 과산화수소의 안정성 확보를 기대하였다.

과산화수소의 분해 특성은 acetate의 농도에 따라 큰 차이를 보였다. 철과의 몰농도 대비 2배 이상 주입된 경우 과산화수소의 잔류시간은 최대 50배 이상 증가하였다. 과산화수소의 안정성이 확보됨에 따라 phenanthrene 분해 효율 또한 향상되어 철과 동일한 몰농도의 acetate를 주입했을 때 70% 이상 제거되었다. 그러나 그 이상의 acetate가 주입되었을 경우 제거율은 향상되지 않았으며, 이는 acetate 또한 유기물로 본 시스템에서 scavenger로 작용하기 때문이라고 판단된다. 반응이 진행되는 동안의 2가철의 거동은 반응이 시작됨과 동시에 3가철로 산화되어 Fenton-like reaction이 천천히 진행됨에 따라 perhydroxyl 라디칼에 의해 2가철로 환원되는 것을 확인하였다. 본 시스템에서 pH는 과산화수소의 영향으로 3이하의 산성영역을 나타냈으며, acetate가 철의 몰농도 대비 2배 이상 주입된 경우 4~5범위를 나타냈다. Acetate가 철 대비 2배의 농도가 주입된 경우 12시간 이후로 pH가 감소하는 것을 확인하였고, 이를 통해 acetate가 분해되었음을 간접적으로 판단해 볼 수 있었으며, 이에 따른 acetate의 실제 분해특성을 확인해 보았다. Acetate의 분해는 phenanthrene의 분해와 경쟁반응으로 이루어지며 분해되는 시점이 phenanthrene에 비해 느린 것으로 나타나 phenanthrene의 분해가 우월하다고 판단되었다.

Fenton reaction과 acetate의 조합으로 기존 Fenton reaction의 단점으로 지적되었던 과산화수소의 안정성이 확보되었다. 이에 따라 처리 대상인 phenanthrene 제거율도 향상되었으며 철과 동일한 몰농도(4 mM)의 acetate가 주입되었을 경우 본 시스템에서 가장 효율적인 제거율을 보였다.

그러나 본 연구에서 실시된 실험은 한정된 조건에서 진행되었으므로 실제 공정으로 연계가 되기 위해서는 토양의 완충능 고려하여 중성영역의 pH 범위와 투수계수 등의 실제 토양 특성이 반영된 연구 등을 통해 보다 현실적인 연구로 발전할 수 있을 것으로 판단된다.

이상의 연구를 통해 토양환경에 무해하며 경제성이 높은 acetate를 사용하여 과산화수소의 잔류성 향상을 통해 기존 Fenton reaction을 오염토양에 적용시에 가장 큰 문제로 지적되었던 과산화수소의 빠른 소모를 감소시켜 경제성과 동시에 오염물 분해에 긍정적인 영향을 간접적으로 확인할 수 있었다.

### 참고문헌

- Jacob, J., "The significance of polycyclic aromatic hydrocarbons as environmental carcinogens," *Pure & Appl. Chem.*, **68**, 301~308(1996).
- Keiichi, A., Takashi, S., Mashiro, Y., and Yasushi, K., "Polynuclear aromatic hydrocarbons concentration and mutagenic activity in soil sampled at roadsides," *J. Japan Soc. Air Pollut.*, **27**(4), 190~197(1962).
- Samanta, S. K., Singh, O. V., and Jain, R. K., "Polycyclic aromatic hydrocarbons: environmental pollution and bioremediation," *Trends Biotechnol.*, **20**(5), 243~248 (2002).
- U.S. Environmental Protection Agency Home Page, <http://www.epa.gov>, July(2006).
- Jin, D., Jiang, X., Jing, X., and Ou Z., "Effects of concentration, head group, and structure of surfactants on the degradation of phenanthrene," *J. Hazard. Mater.*, **144**, 215~221(2007).
- 이민효, 최상일, 이재영, 이강근, 박재우, "토양지하수환경," 동화기술, pp. 294~372(2006).
- Fenton, H. J. H., "Oxidation of tartatic acid in presence of iron," *J. Chem. Soc.*, **65**, 899~910(1894).
- Haber, F. and Weiss, J., "The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts," *Proc. Roy. Soc., London. Series A.*, **147**, 332~351(1934).
- 허정욱, 서승원, 김민경, 공성호, "Modified Fenton Reaction과 Fenton-like Reaction을 이용한 화약류 오염토양/지하수의 처리에 관한 연구," *Korean Chem. Eng. Res.*, **43**(1), 153~160(2005).
- Watts, R., Dilly, S., "Evaluation of iron catalysts for the Fenton-like remediation of diesel contaminated soils," *J. Hazard. Mater.*, **51**, 209~224 (1996).
- Lin, S. H. and Lo, C. C., "Fenton Process for Treatment of Desizing Wastewater," *Water Res.*, **31**(8), 2050~2056(1997).
- Watts, R. J., "Hydrogen Peroxide for Physicochemically degrading Petroleum contaminated Soils," *Remediation*, **2**, 413~425(1992).
- Tyre, B. W., Watts, R. J., Miller, G. C., "Treatment of four biorefractory contaminants in soils using catalyzed hydrogen peroxide," *J. Environ. Qual.*, **20**(4), 832~838 (1991).
- Eisenberg, G. K., "Colorimetric determination of hydrogen peroxide," *Industrial and Engineering Chemistry*, **15**(5), 327~328(1943).
- Walling, C., "Fenton's reagent revisited," *Acc. Chem. Res.*, **8**(4), 125~131(1975).
- Walling, C. and Goosen, A., "Mechanism of the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. Effect of organic substrates," *J. Am. Chem. Soc.*, **95**(9), 2987~2991(1973).
- 임학규, 남궁규철, 윤제용, "펜톤 화학 반응의 이론적 이해," *공업화학*, **16**(1), 9~14(2004).