

碩士學位論文

수중의 Pyrene, Chrysene 및
Benzo[a]pyrene의 광분해에 관한 연구



濟州大學校 大學院

環境工學科

金 志 勇

2002 年 12 月

수중의 Pyrene, Chrysene 및
Benzo[a]pyrene의 광분해에 관한 연구

指導教授 甘 相 奎

金 志 勇

이 論文을 工學碩士學位 論文으로 提出함



2002 年 12 月

金志勇의 工學碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 許 喆 九 印

委 員 李 起 浩 印

委 員 甘 相 奎 印

濟州大學校 大學院

2002 年 12 月

Photodegradation of Pyrene, Chrysene and Benzo[a]pyrene in Water

Ji-Yong Kim

(Supervised by Professor Sang-Kyu Kam)

A thesis submitted in partial fulfillment of the
requirement for the degree of Master of Engineering

2002 . 12 .

This thesis has been examined and approved.

Thesis director, Chul-Goo Hu, Prof. of Environmental engineering

Thesis director, Ki-Ho Lee, Prof. of Environmental engineering

Thesis director, Sang-Kyu Kam, Prof. of Environmental engineering

December. 2002

Department of Environmental Engineering
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

I. 서론	1
II. 이론적 배경	4
1. 다환 방향족 탄화수소(PAHs)의 구조, 특성 및 발생원	4
2. 광분해반응	6
2.1 UV에 의한 광분해	7
2.2 UV/H ₂ O ₂ 에 의한 광분해	9
2.3 UV/TiO ₂ 에 의한 광분해	10
2.4 UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂ 에 의한 광분해	13
2.5. 유기물의 광분해 속도	14
III. 재료 및 방법	16
1. 실험재료	16
2. 실험 장치 및 방법	17
2.1 실험장치	17
2.2 실험방법	18
2.3 GC/MSD 분석조건	21
IV. 결과 및 고찰	23
1. UV에 의한 광분해	23
1.1 UV에 의한 PAHs의 광분해	23
1.2 PAHs의 광분해에 미치는 라디칼 억제제의 영향	25
1.3 PAHs의 광분해에 미치는 pH의 영향	29
1.4 PAHs사이의 광분해 속도 비교	32
2. UV/H ₂ O ₂ 에 의한 광분해	34



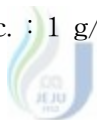
2.1 PAHs의 광분해에 미치는 H ₂ O ₂ 의 영향	34
2.2. UV/H ₂ O ₂ 에 의한 PAHs 광분해	36
3. UV/TiO ₂ 에 의한 광분해	37
3.1 PAHs의 광분해에 미치는 TiO ₂ 의 영향	37
3.2. UV/TiO ₂ 에 의한 PAHs 광분해	37
4. UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂ 에 의한 광분해	38
5. UV공정에 의한 PAHs사이의 광분해 속도 비교	42
V. 결론	44
VI. 참고문헌	45



List of Figures

Fig. 1. UV Spectrum	7
Fig. 2. Molecular structure of pyrene, chrysene and benzo[a]pyrene	16
Fig. 3. Schematic diagram of UV system	18
Fig. 4. Flow chart of experimental procedure for the analysis of PAHs in water	20
Fig. 5. Photodegradation of pyrene, chrysene and benzo[a]pyrene with time under UV(Co : 200 $\mu\text{g}/\ell$, pH : 6.9, temp. : 17°C)	24
Fig. 6. Effect of radical scavenger(t-BuOH) concentration on the photodegradation of pyrene after 6 hour reaction (Co : 200 $\mu\text{g}/\ell$, pH : 6.9, Temp. : 17±1°C)	26
Fig. 7. Effect of HCO_3^- concentration on the photodegradation of pyrene after 6 hour reaction(Co : 200 $\mu\text{g}/\ell$, pH : 6.9, Temp. : 17±1°C)	27
Fig. 8. Comparison of photodegradation efficiency of pyrene, chrysene and benzo[a]pyrene after 6 hour reaction in the different condition(Co : 200 $\mu\text{g}/\ell$, pH : 6.9, Temp.: 17±1°C, HCO_3^- : $5 \times 10^{-3}\text{M}$, t-BuOH : 0.1M)	28
Fig. 9. Effect of pH on the photodegradation of pyrene (a), chrysene (b) and benzo[a]pyrene (c) (Co : 200 $\mu\text{g}/\ell$, Temp. : 17±1°C)	30
Fig. 10. Comparison of photodegradation efficiency of pyrene, chrysene and benzo[a]pyrene after 6 hour reaction at different pH (Co : 200 $\mu\text{g}/\ell$, temp. : 17±1°C)	31
Fig. 11. First-order kinetic plot of the photodegradation of pyrene, chrysene and benzo[a]pyrene(Co : 200 $\mu\text{g}/\ell$, pH : 6.9, temp. : 17°C)	32
Fig. 12. Effect of H_2O_2 Concentration on the photodegradation of pyrene (Co : 200 $\mu\text{g}/\ell$, pH : 6.9, Temp. : 17±1°C)	35
Fig. 13. Photodegradation of pyrene, chrysene and benzo[a]pyrene with time	

	under UV/H ₂ O ₂ (Co : 200 μg/ℓ , pH : 6.9, H ₂ O ₂ Conc. : 1.5×10 ⁻³ M, Temp. : 17±1℃)	35
Fig. 14.	Effect of TiO ₂ Concentration on the photodegradation of pyrene (Co : 200 μg/ℓ , pH : 6.9, Temp. : 17±1℃)	37
Fig. 15.	Photodegradation of pyrene, chrysene and benzo[a]pyrene with time under UV/TiO ₂ (Co : 200 μg/ℓ , pH : 6.9, TiO ₂ Conc. : 1g/ℓ , Temp. : 17±1℃)	39
Fig. 16.	Photodegradation of pyrene, chrysene and benzo[a]pyrene with time under UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂ (Co : 200 μg/ℓ , pH : 6.9, H ₂ O ₂ Conc. : 1.5×10 ⁻³ M, TiO ₂ Conc. : 1 g/ℓ , Temp. : 17±1℃)	40
Fig. 17.	Comparison of photodegradation efficiency of pyrene, chrysene and benzo[a]pyrene after 6 hour reaction at different conditions (Co : 200 μg/ℓ , pH : 6.9, temp. : 17±1℃, H ₂ O ₂ Conc. : 1.5×10 ⁻³ M, TiO ₂ Conc. : 1 g/ℓ)	41



List of Tables

Table 1. Physico · chemical characteristics of pyrene, chrysene, benzo[a]pyrene ···	16
Table 2. Summary of experimental conditions ···········	19
Table 3. GC/MSD conditions for PAHs analysis ···········	22
Table 4. Effects of several additives on the degradation of PAHs(200 : $\mu\text{g}/\ell$) used in this study without light ···········	24
Table 5. Photodegradation rate constants and determination coefficients(r^2) calculated by first order kinetics in different conditions(C_o : 200 $\mu\text{g}/\ell$, pH : 6.9, Temp. : $17\pm 1^\circ\text{C}$) ···········	33
Table 6. Photodegradation rate constants and determination coefficients(r^2) calculated by first order kinetics in different pH(C_o : 200 $\mu\text{g}/\ell$, Temp. : $17\pm 1^\circ\text{C}$) ···········	34
Table 7. Photodegradation rate constants and determination coefficients(r^2) calculated by first order kinetics in different conditions(C_o : 200 $\mu\text{g}/\ell$, pH : 6.9, Temp. : $17\pm 1^\circ\text{C}$) ···········	42

Summary

The photodegradation of pyrene, chrysene and benzo[a]pyrene that were detected in domestic water treatment plants and were similar in structure among polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were investigated in water irradiated with a low-pressure mercury lamp, emitting the wavelength of 253.7 nm and UV output of 1.35×10^{-3} J/s. The effects of several factors (t-BuOH, HCO_3^- , pH, TiO_2 , H_2O_2) on photodegradation of above three PAHs were also examined. In addition, the photodegradation were compared among PAHs used and photodegradation processes (UV, UV/ TiO_2 , UV/ H_2O_2 , and UV/ H_2O_2 / TiO_2) at the optimum conditions of above factors. The results obtained were summarized as follows:

1. In the effects of t-BuOH and HCO_3^- , on the photodegradation of PAHs, their rates decreased with increasing the concentration of the former, but decreased little with increasing the concentration of the latter under the conditions of concentrations used in this study.

2. In the effect of pH on the photodegradation of PAHs, their rates decreased with increasing pH, but their change were greater in case of pH increase from acid to neutral and were little in case of pH increase from neutral to base.

3. The optimum concentrations of TiO_2 , and H_2O_2 on the photodegradation of PAHs were 1 g/L and 1.5×10^{-3} M, respectively. By these optimum concentrations, their rates increased with increasing the concentration of TiO_2 , and H_2O_2 because the amounts of OH radical formed increased, but for the concentrations higher than the optimum, their rates decreased with increasing those concentrations because the white turbidity phenomena occurs in case of

TiO₂ and H₂O₂ acts as an OH radical inhibitor.

4. The photodegradation rates of PAHs fitted a first-order kinetic model and their rate constants obtained in this study for pyrene, chrysene and benzo[a]pyrene were 0.0043 min⁻¹, 0.0032 min⁻¹ and 0.0025 min⁻¹ in case of UV, 0.0062 min⁻¹, 0.0047 min⁻¹ and 0.0037 min⁻¹ in case of UV/TiO₂, 0.0082 min⁻¹, 0.0059 min⁻¹, 0.0044 min⁻¹ in case of UV/H₂O₂, and 0.0102 min⁻¹, 0.0068 min⁻¹ and 0.0050 min⁻¹ in case of UV/H₂O₂/TiO₂, respectively. Therefore, it can be known that their photodegradation rates decreased in the following sequences: pyrene > chrysene > benzo[a]pyrene among the PAHs used; UV/H₂O₂/TiO₂ > UV/H₂O₂ > UV/TiO₂ > UV among the photodegradation processes.

The kinetics of photodegradation of PAHs should be carried out in more diverse conditions, together with their mechanisms and identification of intermediate in order to investigate their characteristics of PAHs which were similar in structure.

I. 서론

화학산업의 발전으로 화학물질의 종류(약 400만종) 및 사용량이 크게 증가하였고, 이 중 약 6만여종이 일상생활 환경에서 사용되고 있다. 이들 화학물질 및 산업장에서 배출된 유독성 화학물질이 환경 중 유입되면서 식수원인 하천, 호소 등이 크게 오염되고 있다(Smeet, 1982). 그리고 경제와 생활수준의 향상으로 인하여 건강의 기본요소인 음용수에 대한 관심이 대단히 높아졌다. 그 결과 최근 선진 각국에서는 음용수 중 유독성 유기오염물질의 측정과 인체영향에 대한 안전성 평가에 관한 연구에 큰 관심을 기울이고 있다.

세계 보건기구(WHO)의 보고에 의하면 음용수중에는 약 750여종의 물질이 존재하고 있으며, 이 중 600여종 이상이 유기오염물질이다(WHO, 1984a). WHO는 그 중 다환방향족탄화수소류(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs), 페놀류, 농약, 염화벤젠류, 염화페놀류 등과 상수처리과정 중에 오염 또는 발생하는 사염화탄소, 아크릴아미드, 트리할로메탄(THMs) 등을 인간건강과 관련된 주요 감시대상 유기오염물질로 설정하였으며(WHO, 1984b), 미국 환경보호청(U.S EPA)에서는 인간의 건강을 보호하기 위해 수중에서 검출되는 미량 유기 오염물질에 대한 위해성 평가를 통해 음용수 수질기준을 설정하고 있다. 특히 음용수 중에 검출되는 PAHs는 높은 급성독성, 발암성 및 변이원성을 유발하기 때문에(McElroy 등, 1989; Stein 등, 1990) 이에 대한 관심이 급증하고 있다.

국내 정수장에서 PAHs의 오염도를 조사한 결과 상당수의 정수장에서 비록 WHO의 권고기준 이하이긴 하지만 benzo[a]pyrene, chrysene, perylene, anthracene, fluoranthene, indeno(1,2,3-cd)pyrene 등이 검출되었으며(정, 1989, 1993; 김, 1991; 박, 1994), 음용수 중 benzo[a]pyrene의 오염도를 기초로 단위 위해도치를 환산해본 결과 70kg의 성인이 일생동안 마실 경우 천만명당 6~32명이 암으로 인해 사망할 확률이 있다고 보고하였다(정, 1993). 따라서 수중의 PAHs 화합물에 대한 처리기술에 대한 연구가 시급한 실정이다.

수중 PAHs는 기존의 수처리기술인 응집침전, 여과 등 물리화학적 처리, 생물학적

처리, 활성탄처리 등으로는 처리효율이 매우 낮거나 고비용이 필요하므로 적절하지 않다고 보고하고 있다(Malaney 등 1968; Borneff, 1969; Il'nitskii, 1969).

따라서 기존의 수처리 기술을 개선 또는 대체할 수 있는 새로운 수처리 기술의 필요성이 대두되었는데 여러 처리기술 중, 상온·상압하에서 OH 라디칼을 중간물질로 생성하여 유해물질을 산화 처리하는 보다 진보된 수처리 기술(이, 1998)인 고급산화처리기술(Advanced Oxidation Process, AOP)이 많은 주목을 받고 있다. AOP 중 자외선(UV) 또는 오존(O₃)을 이용한 연구가 활발하게 수행되고 있으며, 이는 크게 UV, UV/H₂O₂ 또는 UV/H₂O₂/O₃ 등과 같은 균일계 반응과 TiO₂, WO₃, CdS, ZnO처럼 금속산화물을 광촉매로 사용하는 불균일계 반응으로 구분할 수 있다(다케우찌 등, 2000). 이 중 특히 TiO₂ 광촉매 산화환원시스템은 따로 첨가물질이 필요하지 않고 온도, pH, 오염물질의 농도 등의 영향도 다른 수처리 방법에 비해 제약을 덜 받는다.

또한 난분해성 유기 또는 무기물 및 기타 공정에서 생성된 유기물의 분해도 가능할 뿐만 아니라 2차 오염물질의 생성 없이 최종산물로서 CO₂와 H₂O같은 무기물질로 완전 분해가 가능하므로(Matthews 등, 1986; 최, 1997), 수질과 대기 내에 함유된 유기화합물의 효율적인 제거방법으로서 최근 주목을 받고 있다(다케우찌 등, 2000).

AOP를 이용한 PAHs 제거에 관해, 국외에서는 1980년대 초부터 많은 연구가 수행되어져 왔다. Sabaté 등(2001)은 에탄올 수용액에서 중압 수은램프를 이용한 fluorene의 광분해시 동력학에 미치는 첨가제(H₂O₂, TiO₂) 및 치환기의 영향을 조사하였고, Mallakin 등(2000)은 수용액상에서 모의 태양빛에 의한 anthracene의 광분해시 생성되는 부산물 및 반응경로에 대해 연구하였다. Rivas 등(2000)은 수용액에서 UV, O₃, H₂O₂의 조합에 따른 acenaphthylene의 제거속도 비교 및 중간생성물에 대해 검토하였으며, Yao 등(1998a; 1998b)은 오존산화 처리에 의한 PAHs 제거시 생성되는 중간생성물과 분해경로에 대해 연구하였다. Sigman 등(1998)은 수용액 및 계면활성제 용액에서 pyrene의 분해 메커니즘을 조사하였으며, Ireland(1995)과 Sabaté 등(2001)은 UV 및 광촉매를 조합한 PAHs 제거 등 다양한 연구를 수행하였다.

그러나 국내에서 이에 대한 연구로는 최근에 수행되고 있으며, 배(2001)의 생물학적 슬러리 반응조를 이용한 PAHs 오염 퇴적오니의 처리성에 대한 연구, 임 등(2000)의 O₃에 의한 PAHs 오염토양 복원에 관한 연구 등으로 PAHs의 제거에 관한 연구 결과는 매우 미미한 실정이다.

이와 같이 AOP를 이용한 PAHs 제거에 관한 국내외 연구는 U.S EPA에서 우선적으로 선정한 16개 항목 중 단일 화합물에 대한 연구가 주를 이루고 있을 뿐만 아니라, PAHs 화합물을 동시에 광분해를 연구하는 경우에도 구조적으로 유사성이 없는 화합물들을 선택하여 연구를 수행하였다.

따라서 본 연구에서는 U.S EPA에서 선정한 16개 PAHs 물질중에서 국내 정수장에서 검출되고 있고, 또한 구조적으로 유사한 3가지 화합물인 pyrene, chrysene과 benzo[a]pyrene을 선택하여 이들 상호간의 광분해를 검토하였다. 또한 광분해에 미치는 여러 첨가제(H_2O_2 , TiO_2 , t-BuOH, HCO_3^- 등)의 첨가와 용액의 초기 pH의 변화에 따른 화합물 상호간의 광분해를 검토하였다.



II. 이론적 배경

1. 다환 방향족 탄화수소(PAHs)의 구조, 특성 및 발생원

탄화수소는 탄소와 수소가 주류를 이루고 있는 물질로 화석계 연료에 있어서 상당량을 차지하고 있으며, 탄소의 개수와 그 결합구조에 따라 물리·화학적 특성이 다르게 나타난다.

탄화수소의 일반적인 특징을 보면 탄소와 탄소의 결합 또는 탄소와 수소의 결합을 가지며 이들 둘 다 비극성이다. 저분자의 탄화수소들은 실온에서 가스 상태이며 질량이 아주 작고, 어떤 상태에서도 서로간의 전기적인 친화성이 없는 것이 특징이다. 거의 모든 탄화수소들은 물보다 밀도가 작으며 물에서 잘 분해 되지 않는 난분해성의 성질을 가지고 있다. 일반적으로 분자량이 증가할수록 수중에서 자연적인 분해속도는 감소하는 경향이 나타나고 있으며, 고분자량 탄화수소화합물들은 그 분해속도가 매우 느리다.

탄화수소는 지방족 탄화수소와 방향족 탄화수소로 크게 나눌 수 있으며, 지방족 탄화수소에는 알칸계열, 시클로알칸계열, 그리고 알켄, 알킨 계열이 이에 속하며 벤젠고리를 갖지 않는 화합물이다. 지방족 탄화수소의 일반적인 특징은 불활성이며, 대기의 광화학반응에 작용하지 않는 것이 특징이다. 방향족 탄화수소는 유류 등에 포함되어 있는 미량 성분으로 전 세계적으로 수중에 널리 산재해 있는 성분이다. 생화학적 및 생물화학적인 활성을 가지고 있는 방향족탄화수소는 벤젠고리 즉, 단일 결합과 이중 결합을 교대로 가지고 있는 탄소 원자로 이루어진 6각형의 고리를 가지고 있다. 방향족 탄화수소의 일반적인 특징은 첫 번째로 방향성 물질로 상당히 높은 불포화도에도 불구하고 부가 반응에 대하여 상당히 안정적인 다시 말해서 난분해성의 특징을 가지고 있고, 생물체내에 흡수된 경우 생물체내에 축적된다. 체내 농축이 갖는 가장 큰 문제점은 방향족 탄화수소 중 일부 성분들이 갖고 있는 발암성분 때문이다. 방향족 탄화수소의 발생 요인을 보면 화석계 연료의 불완전 연소로 인하여 발생하는 것이

대부분이며, 이들은 대기나 강을 통하여 음용수중으로 유입된다(최, 2000).

PAHs는 벤젠고리 형태가 최소한 2개 이상 결합된 화합물을 말한다(Eisler, 1987). 이러한 PAHs는 다양한 형태의 유류에서 가장 중요한 화합물이며, 첨가적으로 유류에는 탄화수소 그룹들 중 하나인 nitrogen, sulfur와 oxygen 등에 의한 다양한 heterocyclic-AHs (Aromatic Hydrocarbons)을 포함하고 있다(유, 2000). PAHs는 실온에서 고체상태이며, 비점과 융점이 높으나 증기압이 낮고, 분자량 증가에 따라 물에 대한 용해도가 극히 낮은 친유성의 성질을 지니고 있다. 또한 이러한 화합물은 환경중에서 Parent AHs에 비해 화학적, 생물학적으로 분해하기 어렵고 영구적인 성질을 지니고 있다(Hoodftman, 1981).

이들의 성질과 분자량에 기인하여 2~3개의 고리를 가진 저분자 PAHs와 4~6개의 고리를 가진 고분자 PAHs로 구분되며, 저분자 PAHs는 높은 급성독성을, 고분자 PAHs는 발암성 및 돌연변이성을 유발하는 것으로 알려져 있다(McElroy 등, 1989; Stein 등, 1990).

PAHs는 PVC 가소제(Naphthalene), 색소(Acenaphthene, Pyrene), 염료(Anthracene Fluoranthene) 및 농약의 합성 중간체로서 사용되고 있다.

또한, PAHs의 발생원은 자연적인 발생요인(natural source)과 인공적인 발생요인(anthropogenic)으로 분류할 수 있다. 자연적인 발생은 생물의 유기물 분해 과정이나 식물, 유전 천연가스 등에서 생성되며, 특히 나무 등 식물체의 연소시에도 발생하는 것으로 알려져 있다. 인공적인 발생은 우리들 주변에서 흔히 볼 수 있는 화석연료(석탄, 석유)의 연소시에 발생되며 대기로 방출되고 대기를 통해 직접 유출되거나 하천을 통해 음용수중으로 유입 된다

PAHs는 산업도시폐기물 등에서 하천을 통해 음용수중으로 유입되며, 자동차의 배기가스, 공장의 매연, 기타 화석연료의 여러 연소과정에 의해서도 간접적으로 유입된다(최, 2000).

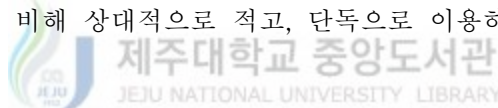
US EPA에서는 PAHs 중 naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, chrysene, benz[a]anthracene, benzo[a]pyrene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, dibenzo[a,h]anthracene, benzo[ghi]perylene, indeno[1,2,3-cd]pyrene 등 16가지 화합물을 우선적인 오염물질로 선정하여(Keith와 Telliard, 1979) 이에 대해 환경 중 모니터링 및 제거기술 개발에

관해 연구를 수행하고 있다.

2. 광분해반응

최근 활발한 연구가 진행되고 있는 고급산화처리기술(AOP)은 상온·상압하에서 OH 라디칼을 중간물질로 생성하여 유해물질을 산화 처리하는 보다 진보된 수처리 기술을 지칭하는 공법으로(Huang, 1970; 伊藤, 1998; 細見, 1999), 여기에는 UV, UV/H₂O₂, UV/TiO₂, UV/TiO₂/H₂O₂, UV/O₃, O₃/H₂O₂, Fenton 산화, 전자빔조사 등이 있으며(전, 1996), 주로 UV를 매개로 한 광산화반응을 이용하여 수중의 유기물을 제거하는데 이용되고 있다.

UV의 광에너지는 극히 높지만 인공적인 광원으로서 얻어지는 UV광량은 대상물질인 오염물질농도에 비해 상대적으로 적고, 단독으로 이용하려면 에너지 효과가 떨어진다.



광에너지(E)는 식(1)로 표현된다.

여기에서, h : 플랑크 상수(3.9883×10^{-13} mol/kJ·s)

$$c : \text{광속} (2.9979 \times 10^8 \text{ m/s}) \quad (1)$$

λ : 파장(nm)

식 (1)로부터 광에너지는 파장이 짧을수록 강한 것을 알 수 있다.

UV의 파장 영역에 대해서는 국제조명위원회(CIE) 및 국제전기표준회의(IEC)에 의해 규정되어 있으며, 이에 따르면 UV의 파장 범위는 100~400 nm이다(山西, 1996).

Fig. 1은 UV를 포함한 스펙트럼을 도시한 것이다. 그림에서 보여 지는 바와 같이 UV는 파장이 280 nm 이하인 경우 UV-C, 315 nm 이상이면 UV-A라 하고 그 중간부분을 UV-B라 한다(현, 1996; 김, 1997). 대표적인 수은램프에서 방출되는 UV는 365 nm, 253 nm, 184.9 nm이고, 각각 파장의 에너지는 3.4 eV(327.7 mol/kJ), 4.9

eV(471.5 mol/kJ), 6.7 eV(647 mol/kJ)이다(山西, 1996).

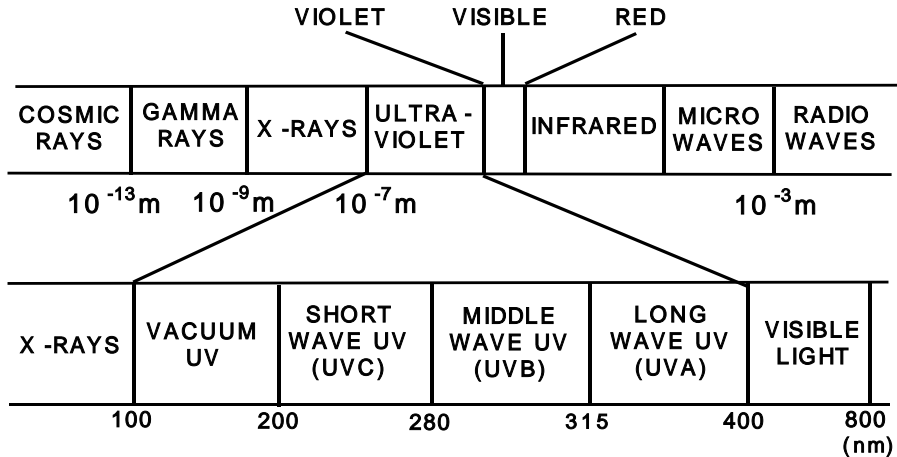


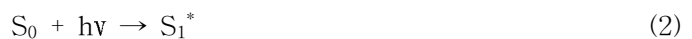
Fig. 1. UV Spectrum.



2.1 UV에 의한 광분해

수중의 오염물질 제거를 위해 UV광을 이용한 직접적인 광산화반응이 제시되었지만(Bulla와 Edgerly, 1968; Petersen 등, 1988), 이는 수처리 적용상에 여러 문제점을 가지고 있다. 즉, 대상 제거물질은 수중에 존재하고 있는 다른 광흡수체와 경쟁하여 충분한 양의 빛을 흡수해야하기 때문에 고농도의 폐수에 적용하기에는 문제점을 유발한다. 그리고 수중 유기물은 다양한 광반응을 수행하여 이의 분해보다 더 복잡한 생성물을 형성하고, 유기물이 광을 흡수하여 여기된 상태가 에너지를 방출하여 원래의 바닥상태로 되돌아 갈 수 있기 때문에 유기물의 분해능이 낮을 수 있다.

일반적으로 UV광에 의한 유기물의 광산화는 다음과 같은 순으로 진행된다(Carey, 1992):





유기물은 광을 흡수하기 전 전자는 쌍을 이루고 있는 단일항 기저상태(ground siglet state, S_0)로 존재하고, 이는 광을 흡수하여 전자가 쌍을 이루는 단일항 상태로 여기(excited singlet state, S_1^*)되고(식 2), 이로부터 반응이 진행되어 생성물을 형성하거나(식 3) 시스템간 교차반응에 의해 해당되는 전자가 평형을 이루는 삼중항 상태(T_1^*)로 된다(식 4). T_1^* 는 에너지를 방출하여 원래의 상태로 돌아가거나(식 5) 반응이 진행되어 생성물을 형성한다(식 6). 이 때 반응 생성물은 유기물의 성질과 여기상태에서의 전자분포상태에 의존한다. 유기물이 여기 되었을 때 가장 잘 일어나는 전자 전이는 $S_1^*(\pi, \pi^*)$, $T_1^*(\pi, \pi^*)$, $S_1^*(n, \pi^*)$, $T_1^*(n, \pi^*)$ 이며, $S_1^*(\pi, \pi^*)$ 는 재배열, 고리에 첨가, 고리이탈경로에 의해 반응이 일어나고, $T_1^*(\pi, \pi^*)$ 은 균일토막내기, 짝지움, 재배열, 수소제거 경로로 반응이 일어나며, $S_1^*(n, \pi^*)$ 및 $T_1^*(n, \pi^*)$ 은 개열, 수소제거 및 첨가반응에 의해 반응이 진행된다. 일반적으로 생성물이 원래의 물질보다 더 복잡할 수 있으므로 재배열, 짝지움, 첨가, 고리이탈반응은 폐수처리에 별로 이용되지 않는다. 만약 토막내기반응 및 수소제거반응에 의해 생성된 라디칼이 재결합되지 않으면 산소와 반응할 수 있어 유기물 파괴에 유용한 연쇄산화반응을 개시할 수 있다.

광산화반응에 의해 일어날 수 있는 하나의 경로는 광산소화반응(photooxygenation)이고, 이는 2가지 형태로 분리된다(Gollnick, 1968). Type I 광산소화반응은 여기된 상태의 유기분자가 산소와 직접 반응하여 식 (7)과 같이 과산화물 같은 산소화된 생성물을 형성한다.



일부 형태의 분자는 산소와 반응하여 산소화된 생성물을 형성하지만 일반적으로 여기된 상태의 유기분자는 소광(quenching)으로 알려진 과정에서 산소와 반응하고, 이것이 Type II 광산소화반응의 기본반응이다. Type II 광산소화반응에서는 여기된 유기분자의 에너지가 용액중에서 산소분자로 전이되어 보통 단일항 상태의 여기된 산소분자를 형성하고(식 8), 이는 유기분자와 반응하여 산화반응을 나타낸다(식 9).



단일항 상태의 여기된 산소분자의 유기분자에 대한 반응성은 Kearns(1971)에 의해 검토되었다. 이는 OH 라디칼보다 유기분자에 대해 더 선택성을 가지고 있는 산화제이지만 olefins, dienes 및 방향족 탄화수소와 같은 다양한 유기분자와 'ene' 형태의 반응을 통해 보통 과산화유기물을 생성한다. 이중원자를 가진 유기분자에서는 이중원자가 보통 산화반응의 부위를 제공한다. 단일항 상태의 여기된 산소분자는 유기물의 형태와 관련하여 선택성을 나타내는 단점을 가지고 있지만 태양광을 포함한 가시선 영역에서도 효율적으로 생성되고 초기반응에서 생성된 과산화물이 불안정하여 라디칼 연쇄반응이 일어날 수 있을 것이다.

이와 같은 UV에 의한 광산화는 유기물의 농도, pH, 온도, 라디칼 억제제 등에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있다(Beltrán 등, 1995; Miller와 Olejnik, 2001).

일반적으로 유기물의 초기농도가 증가하면 유기물의 광분해속도는 감소하지만 더 많은 광을 흡수하기 때문에 유기물의 단위시간 당 광분해 되는 농도는 증가한다.

용액의 pH에 따라 유기물의 전자전이 정도(즉 흡광계수)가 달라져 여기 되는 유기물의 불안정도에 차이를 유발하고 이에 따라 유기물의 분해속도가 달라질 수 있다.

유기물은 위에서 언급한 바와 같이 광을 흡수하고 여기 되어 라디칼로 분해 될 수 있고 이는 지속적인 연쇄반응을 통해 유기물을 파괴할 수 있다. 따라서 라디칼 억제제의 존재는 이 반응을 지체시킬 수 있을 것이나 화합물의 종류에 따라 다르다고 알려져 있다(Beltrán 등, 1995; Miller와 Olejnik, 2001). 그리고 반응온도는 유기물의 광분해속도를 증가시키는 것으로 알려져 있다(Miller와 Olejnik, 2001).

2.2 UV/H₂O₂에 의한 광분해

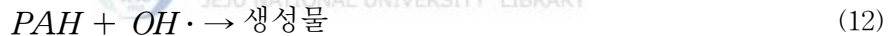
과산화수소는 화학적 산화에 이용되는 산화제로서 물에 쉽게 용해되기 때문에 직접 무기 또는 유기오염물 처리에 널리 이용된다. 그러나 과산화수소에 의한 산화는 이상적인 과산화수소의 농도에서 아주 낮은 속도로 반응하기 때문에 UV에 의한 과산화수소의 광분해로부터 강산화제인 OH 라디칼을 발생시키는 광화학적 유도산화가 많이 연구되어 실제 폐수처리에 적용되고 있다(손 등, 2000).

UV/H₂O₂에 의한 PAH의 광분해 반응은 빛에 의해 PAH가 직접 광분해 되는 경우 뿐만 아니라, OH 라디칼과의 반응을 통해 PAH가 분해 되는 경우도 고려해야 한다.

OH 라디칼이 포함된 라디칼 메커니즘은 과산화수소가 직접 광분해 되어 OH 라디칼이 생성되어 PAH와 반응하여 PAH를 분해 시킨다. 또한 과산화수소는 OH 라디칼과 반응하여 제거효율을 감소시킬 수도 있다. 그러므로 저농도의 과산화수소가 존재하는 경우에는, 과산화수소가 빛에 의해 분해 되어 OH radical이 생성되고, 이때 생성된 OH radical이 PAH에 의해 소비되므로 제거효율이 증가하지만, 고농도의 과산화수소가 존재하는 경우에는 과산화수소가 PAH보다 OH radical과 더 쉽게 반응하므로 PAH 제거효율이 감소한다(Beltrán 등, 1996).

따라서 UV/H₂O₂에서 과산화수소의 농도가 증가할수록 보다 높은 반응 효율을 얻을 수 있지만, 일정량 이상의 과산화수소는 오히려 OH 라디칼에 대한 scavenger로 작용하게 되므로 적절한 과산화수소의 투입농도를 결정하는 것이 중요하다(김, 2001).

이를 아래의 식으로 나타내었다.



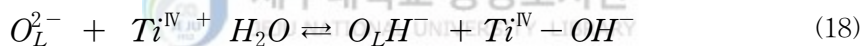
2.3 UV/TiO₂에 의한 광분해

UV/TiO₂ 방법에 사용되는 반도체성 물질인 TiO₂는 광에너지를 흡수하여 광활성을 나타내는 광촉매성 물질이다(Ollis 와 Turche, 1989).

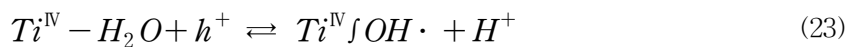
반도체가 가지고 있는 밴드갭(band gap) 이상의 에너지에 해당하는 파장의 빛으로 반도체를 여기시키면 반도체 내부에 전자와 정공이 생성된다. 이 전자와 정공이 표면으로 이동하면 흡착물질과 반응하여 산화환원반응이 일어나게 되며, 이것을 광촉매 반응이라 일컫는다(Bahnemann 등, 1991). 산화티타늄의 밴드갭은 약 3eV로써 파장으로는 약 400nm가 되며, 이에 따라 400nm 이하 영역의 자외선을 쬐이면 반응이 진행된다.

기존의 연구결과를 토대로 보편적으로 제시되고 있는 광촉매 표면에서의 반응은 크게 광자의 흡수에 의한 전자-정공 쌍의 생성 반응(여기, excitation), 전자 수용체와 전자 공여체 및 유기물의 흡착반응, 흡착된 분자에 의한 전자와 정공의 trapping, 전자-정공 쌍의 재결합 및 광생성된 OH 라디칼에 의한 유기물의 산화반응으로 구분할 수 있으며, 이러한 반응과정을 아래에 나타내었다(정, 1996; 다케우찌 등, 2000).

1) 여기(Excitation)



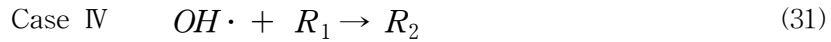
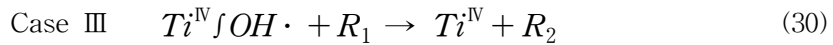
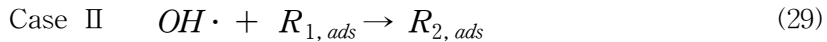
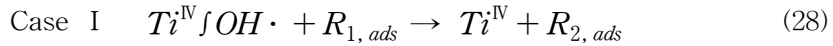
3) Trapping



4) 재결합(Recombination)



5) Hydroxyl attack



TiO₂ 상에서 OH 라디칼은 표면에 화학 흡착된 수산화기 및 물분자가 광생성된 정공에 전자를 채우고 산화됨으로써 생성된다. 그리고, OH 라디칼에 의한 유기물의 산화반응은 다음과 같은 네 가지 경로에 의해 일어난다.

- 1) 표면에 흡착된 유기물과 흡착된 OH 라디칼간의 반응. 식 (28)
- 2) 수용액 상으로 확산된 OH 라디칼과 흡착된 유기물간의 반응. 식 (29)
- 3) 표면에 흡착된 OH 라디칼과 수용액으로부터 표면의 충돌하는 유기물간의 반응. 식 (30)
- 4) 유기물과 OH 라디칼이 모두 수용액 상으로 확산되어 반응. 식 (31)

결국 유기물과 OH 라디칼의 반응은 자유라디칼 반응과 유사한 일련의 반응을 거쳐 CO₂로의 완전산화에 이르게 된다(정, 1996; 다케우찌 등, 2000).

그리고, TiO₂는 입자 구조에 따라 anatase, rutil, brookite로 구분 되며, 이 중 현재 상용화되어 가장 일반적으로 사용되고 있는 것은 anatase와 rutil 형태의 TiO₂이다. 두가지 형태의 TiO₂중에서 광촉매 반응에 주로 이용되는 구조는 anatase 형태의 TiO₂로서 이는 rutil 형태의 TiO₂보다 비표면적이 넓은 장점이 있다. 현재까지의 연구에 의하면 TiO₂의 광촉매 반응은 주로 TiO₂표면에서 일어나는 것으로 알려져 있다. 따라서 비표면적이 넓은 경우가 광촉매 반응을 촉진시킬 수 있는 것으로 알려져 있

다.

TiO₂의 광촉매 반응에서 중요한 인자로 작용하는 것은 TiO₂의 표면적 및 pore size이다. TiO₂는 일반적으로 분말 형태나 지지체에 TiO₂를 coating한 박막(thin film) 형태로 사용된다. 분말 형태의 TiO₂의 경우에는 박막 형태보다 표면적이 넓은 장점이 있고, UV조사가 용이하기 때문에 유기물질에 효과적이다. TiO₂를 분말형태로 사용할 경우에는 TiO₂의 주입량이 증가함에 따라 흡착 site가 증가하기 때문에 유기물질의 산화효율이 증가한다. 그러나 과량으로 주입될 경우에는 UV투과를 방해하기 때문에 유기물의 제거효율을 감소시킨다.

이러한 이유로 현재 TiO₂ 광촉매 반응에 관한 연구에서는 분말 TiO₂를 가장 많이 사용하고 있다. 그러나 이 경우에는 TiO₂를 회수하는 별도의 공정이 필요할 뿐만 아니라 이를 회수하는데 어려움이 있다.

그러므로 광촉매로 사용되는 TiO₂의 형태 및 사용량은 제거하고자 하는 유기물질의 형태 및 제거량을 고려하여 선정되어야 할 것이다(경, 2001).

2.4 UV/TiO₂/H₂O₂에 의한 광분해



UV공정에서 TiO₂와 H₂O₂를 첨가한 경우에 광분해율이 증가하다고 보고 되고 있다.

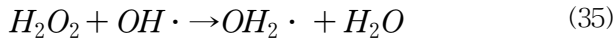
Ollis와 Pelizzetti (1991)는 H₂O₂와 TiO₂의 첨가에 따른 광촉매 산화율의 증가에 대한 여러 해석들을 다음과 같이 요약하였다.

첫째, H₂O₂는 더 나은 전자수용체이다. 그러므로 정공이용 효율을 촉진시키기 때문에 광촉매 산화율을 증가시킬 수 있다.

둘째, OH 라디칼은 광분해에 의해 H₂O₂로부터 직접적으로 생길 수 있다. OH 라디칼은 광촉매 산화의 진행에 필요하기 때문에 결국 이 반응은 광촉매 산화율을 증가시킬 수 있다.

셋째, H₂O₂는 광분해 될 수 있다. 그것은 물로 환원되거나 O₂로 산화될 수 있다. H₂O₂ 첨가는 O₂가 electron scavenger로 작용될 수 있기 때문에 O₂를 공급함으로써 광촉매율을 증가시킨다. 또한 산소와 전자의 반응은 광촉매 효율을 저해하는 전자-정공 재결합을 최소화시킨다.

수중에서 과산화수소는 350nm 이하의 UV 에너지에 의해 분해되어 OH 라디칼을 생성하거나, TiO₂ 표면에서 conduction band로 전이된 전자와 반응하여 OH 라디칼을 생성하기도 하고, 이미 생성되어 있는 superoxide 라디칼과 반응하여 OH 라디칼을 생성하기도 한다.



따라서 유기물질을 광분해 하는 경우 TiO₂와 H₂O₂를 이용하는 경우 보다 높은 반응 효율을 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다(김, 2001).

2.5. 유기물의 광분해 속도



일반적으로 반응속도 상수는 power-law식에 의해 계산된다.

$$r = -\frac{dC}{dt} = kC^n \quad (36)$$

(k: 반응속도상수, C: 오염물질 농도)

모든 PAH의 광분해는 식 (36)의 n값이 1이 되는 1차 반응 속도식을 따른다고 보고 되고 있다(Trapido 등, 1995). 이는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$r = -\frac{dC}{dt} = kC \quad (37)$$

식(37)에서 t=0 일 때 C=C₀로 된다면 식(38)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt \quad (38)$$

(C₀: 오염물질 초기농도)

여기서 k값은 실험에 의해 측정된 반응속도상수를 나타내며, 반응조건에 따라 달라

질 수 있고, 또한 이 값이 커질수록 반응성이 커진다는 것을 의미한다(류, 1999).



III. 재료 및 방법

1. 실험재료

본 연구의 광분해 대상물질로서 U.S EPA가 우선적으로 선정된 16개의 PAHs중 구조적으로 유사한 pyrene(Aldrich, 97%), chrysene(Fluka, 95%)과 benzo[a]pyrene(Fluka, 98%) 3가지 물질을 선택하였다. 이들 화합물을 에탄올에 녹여 100mg/ℓ로 제조한 후 초순수 증류수로 200μg/ℓ로 희석하여 사용하였다.

이들 화합물의 분자구조 및 물리·화학적 성질을 Table. 1.과 Fig. 2.에 나타냈다.

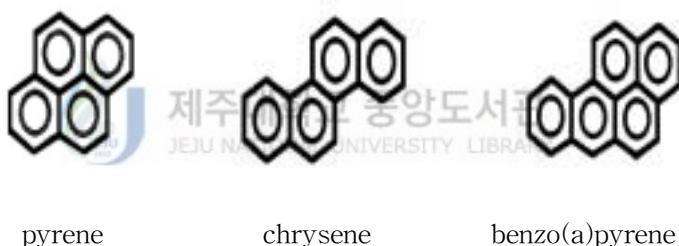


Fig. 2. Molecular structure of pyrene, chrysene and benzo[a]pyrene.

Table 1. Physico·chemical characteristics of pyrene, chrysene, benzo[a]pyrene

PAHs	Mol. Wt. (g)	Solubility at 25°C (μg/ℓ)	Vapor Pressure at 25°C (mmHg)	Log K _{ow}	Carcinog enicity
pyrene	202.1	133	6.9×10 ⁻⁷	4.88	NC
chrysene	228.3	11	1.1×10 ⁻⁷	5.63	WC
benzo(a)pyrene	252.3	2.4	5.5×10 ⁻⁹	6.06	SC

*NC=non-carcinogenic; WC=weakly carcinogenic; SC=strongly carcinogenic;

Kow=octanol/water partition coefficient, Adapted from McElroy et al(1989).

광촉매인 TiO₂ 분말은 anatase형(Degussa P-25)으로서 이 입자의 평균직경은 3.3 μm , BET 표면적은 47m²/g이다. 기타의 모든 시약은 특급으로 정제 없이 사용하였다.

UV램프는 국내 H사에서 판매되고 있는 6W의 저압수은램프를 구입하여 사용하였다(파장 : 253.7 nm, UV 출력에너지 : 1.35×10^{-3} J/s).

2. 실험 장치 및 방법

2.1 실험장치

본 연구에 사용한 반응장치를 Fig. 3에 나타내었다. 반응기는 원형 glass 재질의 회분식 반응기이며, 외부의 빛이 반응기 내부로 유입되는 것을 방지하기 위하여 은박지로 둘러싸고, UV램프에 의한 과열을 방지하고자 반응기 외부에 Water-jacket을 설치해 일정한 온도(17±1)를 유지하였다. 실험은 회분식으로 수행하였으며 반응액 용량은 2000ml로 하고, UV램프의 오염을 차단하면서 동시에 자외선 파장을 적절히 투과시키고자 석영관에 램프를 넣어 반응기 중앙부에 장착하였다. 또한 전압을 일정하게 유지시키기 위해 정압기를 이용하였다. 원수의 pH는 6.9 정도이고, DO는 6.5~6.8mg/L정도이다.

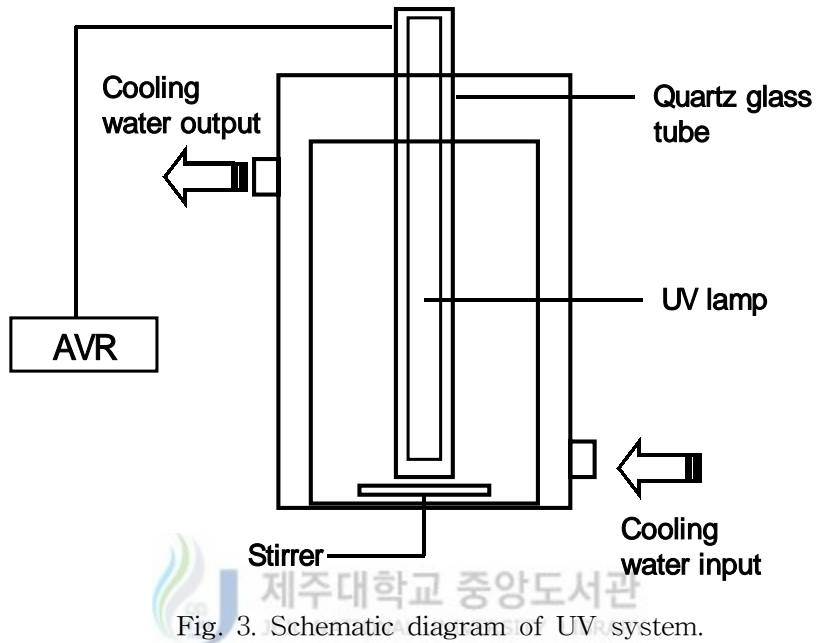


Fig. 3. Schematic diagram of UV_R system.

2.2 실험방법

시료의 원수는 초순수 증류수를 이용하였으며, 반응시간은 6시간으로 하였다. 분석 시료는 일정시간 간격으로 반응기의 중층부에서 매회 5ml씩 채취하였으며, TiO₂, H₂O₂, t-BuOH, HCO₃⁻ 및 pH 등의 조건변화를 주면서 제거효율의 변화를 확인하였다. pH는 0.1M HNO₃과 0.1M NaOH로 pH 5, 6.9, 9로 조절하였다. pH는 pH meter (model Orion 290A)를 이용해 측정하였고, DO는 DO meter(CONSTORT C534)를 이용하여 측정하였다.

본 연구의 실험조건을 요약하면 Table 2와 같다.

Table 2. Summary of experimental conditions

Items	conditions
Main condition	
compound	pyrene
t-BuOH	0.1M
HCO ₃ ⁻	5×10 ⁻³ M
TiO ₂ concentration	1g/ℓ
H ₂ O ₂ oncentration	1.5×10 ⁻³ M
Initial pH	6.9
Comparative condition	
compound	chrysene, benzo[a]pyrene
t-BuOH	1×10 ⁻⁴ M, 1×10 ⁻³ M, 1×10 ⁻² M
HCO ₃ ⁻	5×10 ⁻⁵ M, 5×10 ⁻⁴ M
TiO ₂ concentration	0.25 g/ℓ, 0.5 g/ℓ, 2 g/ℓ
H ₂ O ₂ oncentration	5.9×10 ⁻⁵ M, 5.9×10 ⁻⁴ M, 5.9×10 ⁻³ M
Initial pH	5, 9

PAHs의 농도측정은 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 행하였다. 일정시간 마다 반응기에 서 뽑아낸 5ml의 수용액을 methylene chloride(Fisher, HPLC grade)로 2회 진탕 추출 하였다. 그 후 추출액을 무수 Na₂SO₄로 수분을 제거하고, 유리섬유 여지로 여과하였다. 이 여액을 풍건식 증발기(Zymark, Model Turbovap 500)를 사용하여 1ml로 농축 하였다. 농축액에 내부표준물질(Hexamethylbenzene, Fluka) 10μl를 첨가하여 GC/MSD 분석용 시료로 이용하여 분석하였다.

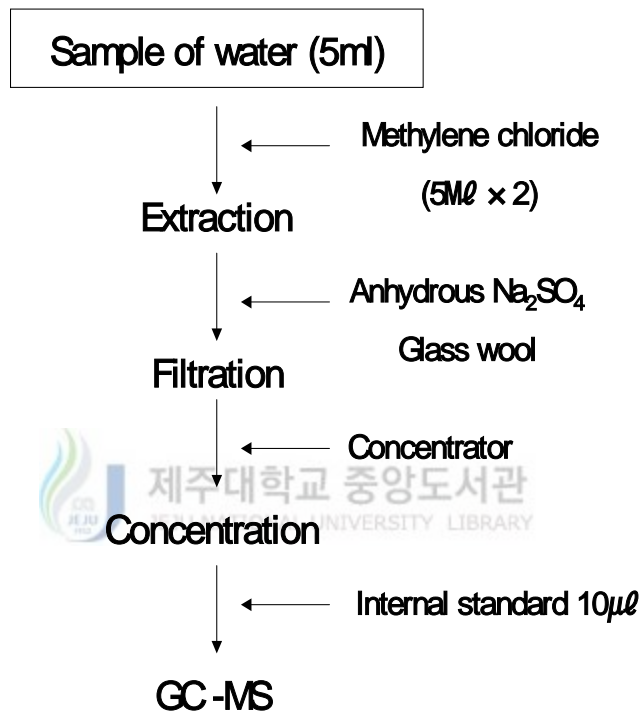


Fig. 4. Flow chart of experimental procedure for the analysis of PAHs in water.

2.3 GC/MSD 분석조건

전처리를 거친 시료는 자동주입기가 부착된 GC/MSD를 사용하여 분석하였으며, GC는 Hewlett Packard, Model HP 5890 series II 이고, MS는 Quadrupole type으로 HP5972 MSD이다. 이때 컬럼은 DB-5 (0.25 μ m, 30m \times 0.25mm, fused silica tubing 5% Phenyl, 95% methyl poly siloxane film thickness), 운반기체는 헬륨을 사용하였다. 또 시료주입구의 온도 300 $^{\circ}$ C, 검출기 온도 300 $^{\circ}$ C이며, EPC(electronic pressure control) 기능을 이용하여 유속을 일정하게 유지시켜 최적의 분석조건을 설정하였다. 또한 MSD는 PAHs(Aldrich, 97%)를 methylene chloride에 녹인 후 희석하여 만든 용액 3 μ l를 GC/MSD에 주입하여 PAHs의 분자 이온 또는 특성 이온을 선택하여 SIM(selected Ion Monitoring) 방법으로 분석하였다. 이를 Table 3에 나타냈었다.

또한 PAHs 화합물에 대한 정량분석은 PAHs를 methylene chloride에 녹인 후 희석한 표준용액과 hexamethylbenzene(Fluka) 내부표준물질을 사용하여 내부표준법으로 수행하였고, PAHs 화합물과 내부표준물질과의 면적비로 검량선을 작성하였다.

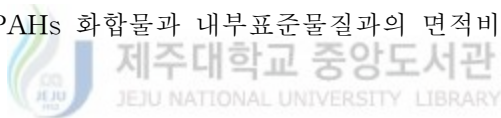


Table 3. GC/MSD conditions for PAHs analysis

Instruments	Conditions
GC/MSD	Hewlett Packard 5890 series II/HP 5972 MSD
Column	DB-5 (0.25 μ m, 30m \times 0.25mm, fused silica tubing 5% Phenyl, 95% methyl poly siloxane film thickness)
Injector temps.	300 $^{\circ}$ C
Detector temps.	300 $^{\circ}$ C
Injection volume	3 μ l
Oven temperature	60 $^{\circ}$ C (2min) $\xrightarrow{10^{\circ}/\text{min}}$ 300 $^{\circ}$ C (6min)
Column head pressure	15.2psi
carrier gas flow	1.7ml/min(He)
run time	31min
Injection	splitless mode
Monitoring mode	Selected ion monitoring(SIM) mode

IV. 결과 및 고찰

다환방향족화합물(PAHs)인 pyrene, chrysene, benzo[a]pyrene 등의 3가지 화합물에 대해 UV, UV/H₂O₂, UV/TiO₂, UV/TiO₂/H₂O₂에서 화합물 사이의 광분해를 비교하고, 광분해에 미치는 라디칼 억제제(HCO₃⁻, t-BuOH) 및 pH의 영향을 검토하였다.

1. UV에 의한 광분해

1.1 UV에 의한 PAHs의 광분해

먼저 본 연구의 여러 조건에서 사용된 첨가제에 의해 화합물들이 분해 되는지를 검토하기 위해 공시험을 수행하였다. 이를 위해 알루미늄 호일로 광을 차단하여 3시간, 6시간, 12시간 하에서 수행한 결과를 Table 4에 나타내었다. Table 4에 나타난 바와 같이 광을 차단한 상태에서 화합물의 분해율은 2.3% 이하로 미미함을 알 수 있었다.

그러므로 본 연구에서 PAHs 농도의 감소는 모두 광분해에 의한 것이라고 판단된다.

Table 4. Effects of several additives on the degradation of PAHs (200 µg/ℓ) used in this study without light

Additives(Conc.)	Degradation(%)		
	3hr	6hr	12hr
No addition	0.3~0.5	0.6~0.8	1.1~1.4
TiO ₂ (2 g/ℓ)	0.7~0.9	1.1~1.9	1.8~2.0
H ₂ O ₂ (5.9×10 ⁻³ M)	0.8~1.1	1.3~1.5	2.0~2.3
t-BuOH(2.1×10 ⁻² M)	0.6~0.8	1~1.3	1.4~1.6
HCO ₃ ⁻ (5×10 ⁻³ M)	0.7~0.9	1.0~1.3	1.5~1.8

UV를 첨가제 없이 조사하여 pyrene, chrysene 및 benzo[a]pyrene의 광분해를 살펴 보았다. 200 $\mu\text{g}/\ell$ 의 수용액을 6시간동안 광조사하여 III. 2.2의 실험방법에 따라 수행 하여 시간에 따른 화합물의 광분해를 Fig. 5에 나타내었다.

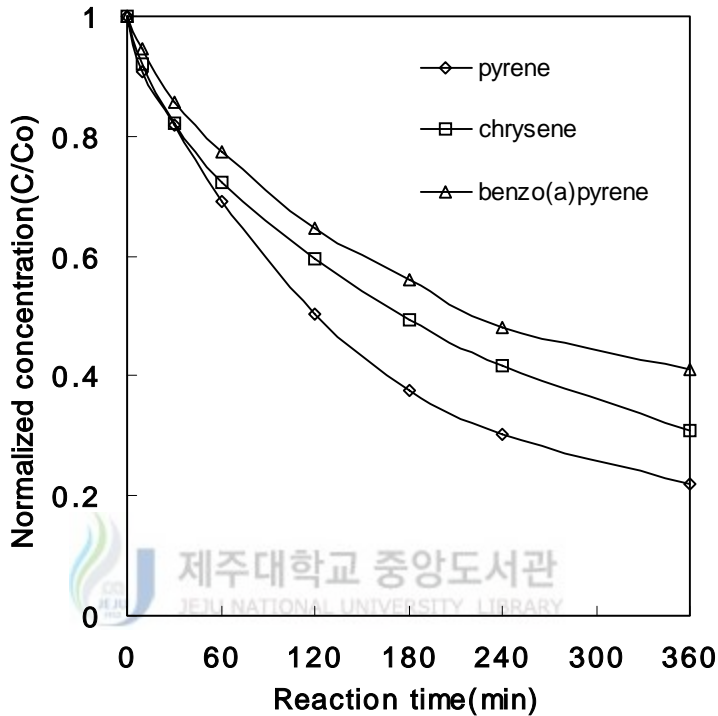


Fig. 5. Photodegradation of pyrene, chrysene and benzo[a]pyrene with time under UV($\text{Co} : 200 \mu\text{g}/\ell$, pH : 6.9, Temp. : 17°C).

Fig. 5에서 보여 지는 바와 같이 pyrene, chrysene 및 benzo[a]pyrene에 대해 6시간 광조사시 광분해율은 각각 78%, 69%, 59%로 나타났다. 즉, 6시간 UV 조사시 benzo[a]pyrene에 비해 pyrene 및 chrysene의 광분해율은 1.32배, 1.17배 빠르게 광분해 됨을 알 수 있었다. 그 결과 화합물 사이의 광분해율은 pyrene > chrysene > benzo[a]pyrene의 순으로 감소함을 알 수 있었다.

벤젠고리 4개가 서로 다르게 배열되어 있는 pyrene, chrysene과 pyrene에 벤젠고리 1개가 더 결합되어 있는 benzo[a]pyrene의 광분해에 차이를 보이는 것에 대한 명확한 설명은 현재 불가능하나 벤젠고리의 배열형태에 따라 광의 흡수도에 차이를 유발하

며, 전자의 전이 및 여기된 상태의 불안정도가 달라지기 때문인 것으로 사료된다.

본 연구결과는 Sabaté 등(2001)이 유사한 조건의 PAHs의 광분해 연구에서 phenanthrene의 광분해속도가 phenanthrene에 1개의 벤젠고리가 더 결합되어 있는 pyrene보다 4.49배 높았다는 연구결과와 유사하였다. 그러나 Miller와 Olejnik(2001)는 저압수은램프를 사용한 경우 benzo[a]pyrene의 광분해율이 chrysene의 광분해율 보다 높다는 반대되는 결과를 보였다. 이는 본 연구에서 보다 10^{-3} 배 낮은 농도를 사용하였고, 반응기에 공기를 주입하는 등 본 연구조건과 다르기 때문인 것으로 추정된다.

1.2 PAHs의 광분해에 미치는 라디칼 억제제의 영향

유기물이 광을 흡수하면 전자의 전이에 의해 여기 상태로 되어 자유 라디칼로 분해 될 수 있다. 또한 자유 라디칼은 산화반응을 통해 유기물을 분해 할 수 있다. 본 연구에서는 OH 라디칼을 포함한 라디칼 억제제로 잘 알려져 있는 t-BuOH 및 HCO_3^- 의 농도에 따른 영향을 검토하였다.

Pyrene의 광분해에 미치는 t-BuOH의 영향을 살펴보기 위해 $200 \mu\text{g}/\ell$ 의 pyrene 수용액(pH 6.9)에 t-BuOH의 농도를 $1 \times 10^{-4}\text{M}$, $1 \times 10^{-3}\text{M}$, $1 \times 10^{-2}\text{M}$, 0.1M으로 변화시켜 6시간동안 조사 후 pyrene의 광분해율을 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6에서 알 수 있는 바와 같이 t-BuOH의 농도가 증가함에 따라 광분해율은 감소함을 알 수 있었다. 0.1M t-BuOH 존재하에서 광분해율은 t-BuOH이 존재하지 않을 때 보다 약 10% 감소하였다. 그러므로 UV만을 조사하여 pyrene을 광분해 하는 경우에도 OH 라디칼이 생성되어 광분해에 영향을 미치는 것으로 사료된다.

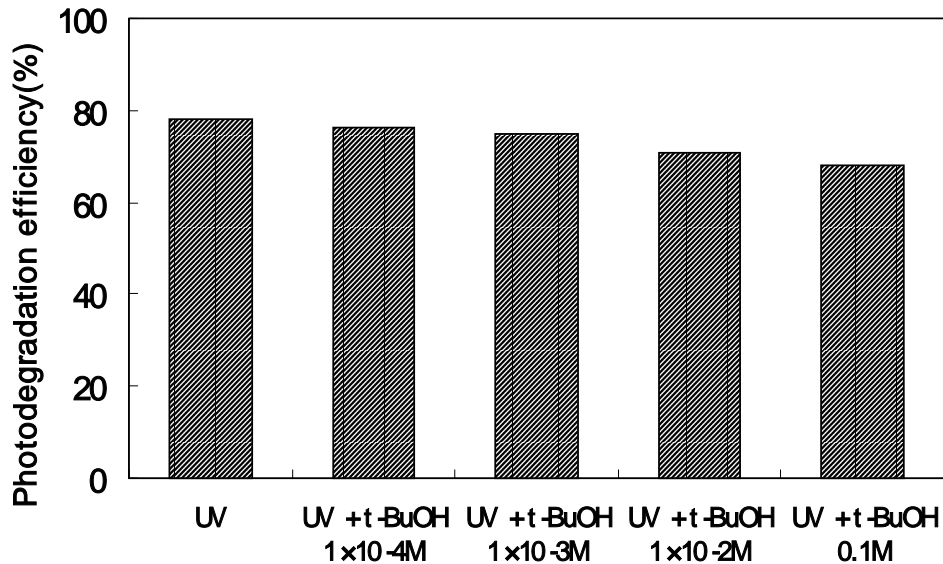


Fig. 6. Effect of radical scavenger(t-BuOH) concentration on the photodegradation of pyrene after 6 hour reaction(Co : 200 $\mu\text{g}/\ell$, pH : 6.9, Temp. : 17 \pm 1 $^{\circ}\text{C}$).



Miller와 Olejnik(2001)는 t-BuOH의 농도를 0, 0.01M, 0.02M로 변화시켰을 때, chrysene의 광분해율은 농도가 증가함에 따라 크게 감소하였고, benzo[a]pyrene의 경우도 이와 같은 경향을 보였다. 그러나 fluorene의 경우 t-BuOH의 농도 변화에 따른 영향은 나타나지 않았다고 보고하였다. 이러한 차이는 이들 화합물의 농도, 반응기의 조건 등의 차이인 것으로 사료된다.

또한 본 연구에 사용된 PAHs의 광분해에 미치는 HCO_3^- 의 영향을 검토하였다. HCO_3^- 의 농도를 0, $5 \times 10^{-5}\text{M}$, $5 \times 10^{-4}\text{M}$, $5 \times 10^{-3}\text{M}$ 로 변화시켰을 때, pyrene의 광분해에 미치는 영향을 Fig.7에 나타내었다.

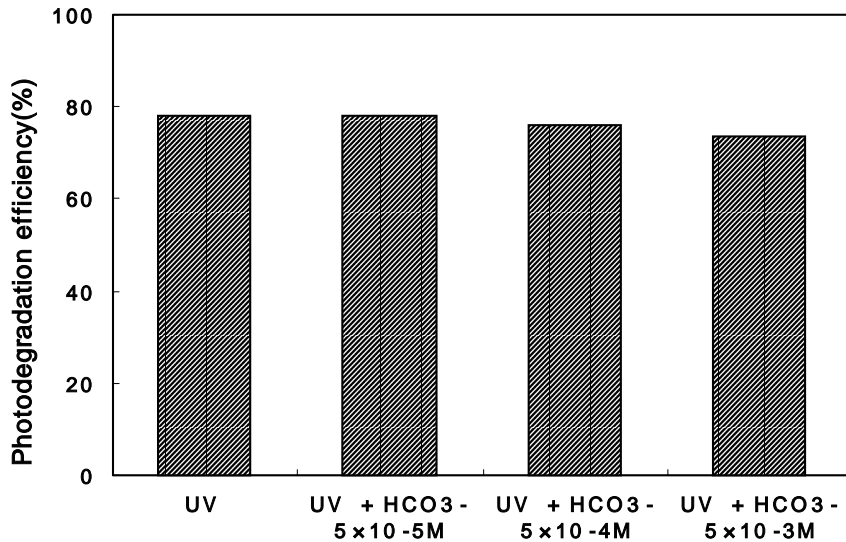


Fig. 7. Effect of HCO₃⁻ concentration on the photodegradation of pyrene after 6 hour reaction (Co : 200 μg/ℓ, pH : 6.9, Temp. : 17±1°C).



Fig. 7에 나타난 바와 같이 HCO₃⁻의 농도가 5×10⁻⁴M까지는 영향이 거의 없었으며, 5×10⁻³M에서 약간 감소함을 알 수 있었다.

Beltrán 등(1996)은 fluorene, phenanthrene 및 acenaphthene의 광분해에 미치는 HCO₃⁻의 영향을 검토하기 위해 10⁻²M까지 첨가하였으나, 이에 대해 영향이 없었다고 보고하였다. 따라서 Beltrán 등(1996)은 이들 화합물에 대해서는 라디칼 광산화 반응이 일어나지 않는다고 보고하였다.

또한 라디칼 억제제를 첨가하여 6시간 동안 광조사 했을 때, pyrene, chrysene 및 benzo[a]pyrene의 광분해율을 Fig. 8에 나타내었다.

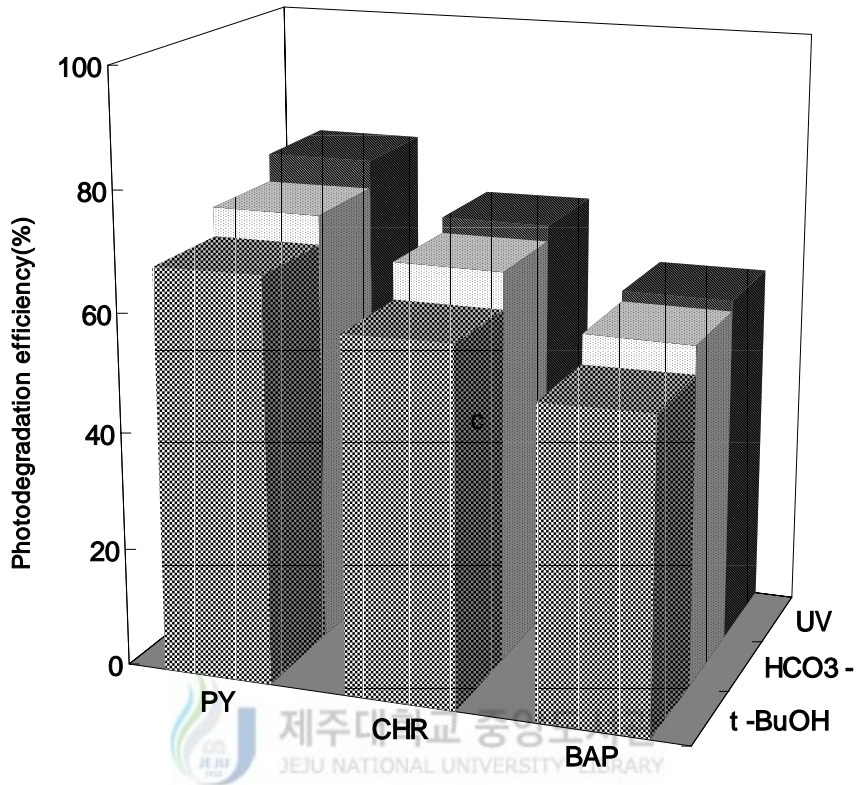


Fig. 8. Comparison of photodegradation efficiency of pyrene, chrysene and benzo[a]pyrene after 6 hour reaction in the different condition (Co : 200 $\mu\text{g}/\ell$, pH : 6.9, Temp. : 17 \pm 1 $^{\circ}\text{C}$, HCO_3^- : 5 \times 10⁻³M, t-BuOH : 0.1M). PY, CHR and BAP indicate pyrene, chrysene, benzo[a]pyrene, respectively.

Fig. 8에 나타난 바와 같이 광분해는 pyrene > chrysene > benzo[a]pyrene의 순으로 감소함을 알 수 있었다. 또한 0.1M t-BuOH 존재하에서 광분해율의 차이는 t-BuOH이 존재하지 않는 경우보다 7~10%정도로 화합물의 종류에 따른 차이는 미미하였다. 그리고 HCO_3^- 을 5 \times 10⁻³M 첨가한 경우에는 그 영향이 거의 나타나지 않았다.

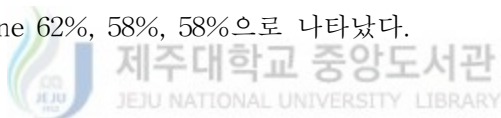
1.3 PAHs의 광분해에 미치는 pH의 영향

반응용액의 산도와 알카리도의 변화는 여기된 전자가 분자에 분포되는 정도의 차이를 유발하여 반응용액의 pH가 광분해 속도에 영향을 일으키는 것으로 보고되고 있다(Miller와 Olejnik, 2001).

Pyrene, chrysene 및 benzo[a]pyrene의 광분해에 미치는 pH 영향을 살펴보기 위해 초기 반응용액의 pH를 5.0, 6.9, 9.0으로 변화시켜 시간에 따른 광분해를 검토하였다. 각각의 화합물을 pH 변화시켜 시간에 따른 광분해율을 Fig. 9에 나타내었고, pH를 변화시켜 6시간동안 광조사 한 경우, 각 화합물의 광분해율은 Fig. 10에 나타내었다.

PAHs가 광분해 되는 동안 용액의 pH는 거의 변하지 않았는데, 이는 광분해 되는 동안 산성물질의 생성이 매우 낮기 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 10의 6시간 광조사시 pyrene, chrysene 및 benzo[a]pyrene의 제거율을 살펴보면 pH 5, 6.9, 9에서 pyrene의 경우 83%, 78%, 76%, chrysene의 경우 75%, 69%, 66%, benzo[a]pyrene 62%, 58%, 58%으로 나타났다.



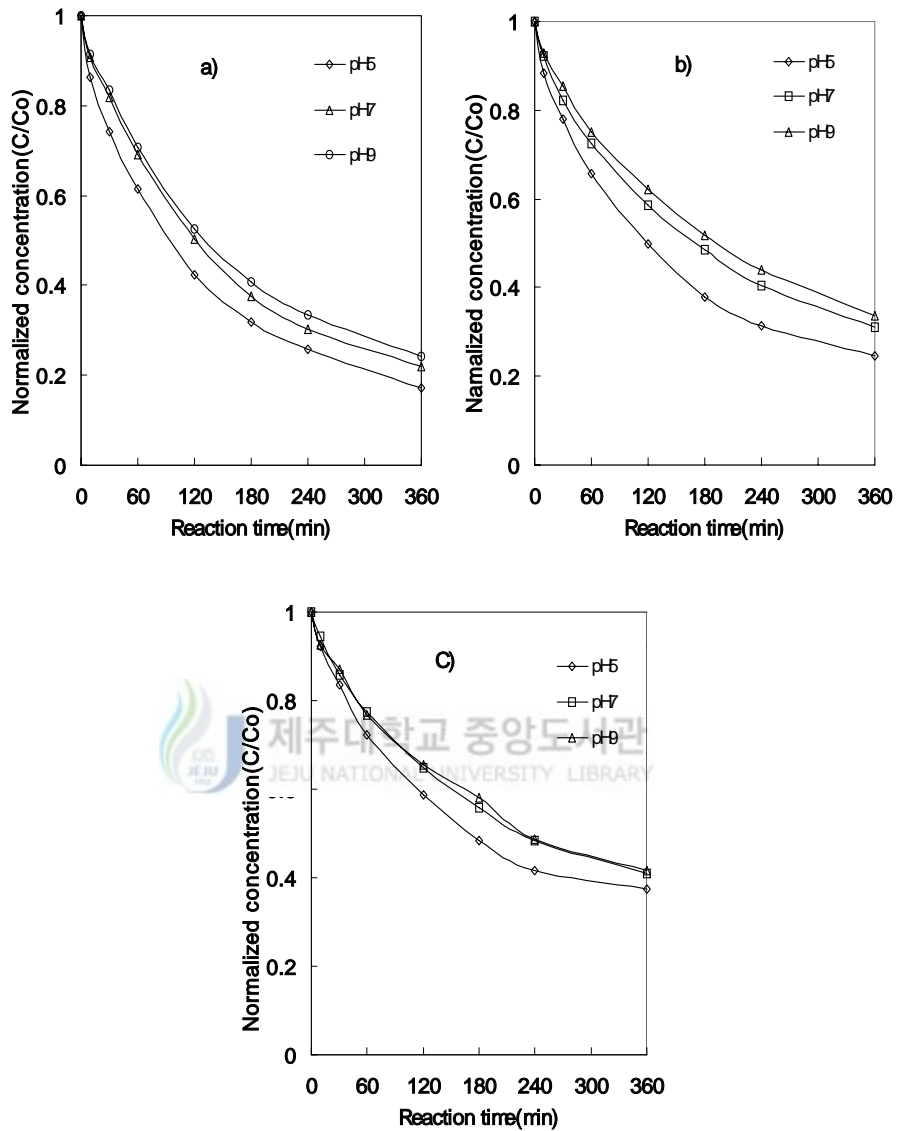


Fig. 9. Effect of pH on the photodegradation of pyrene (a), chrysene (b) and benzo[a]pyrene (c) ($C_0 : 200 \mu\text{g}/\ell$, Temp. : $17 \pm 1^\circ\text{C}$).

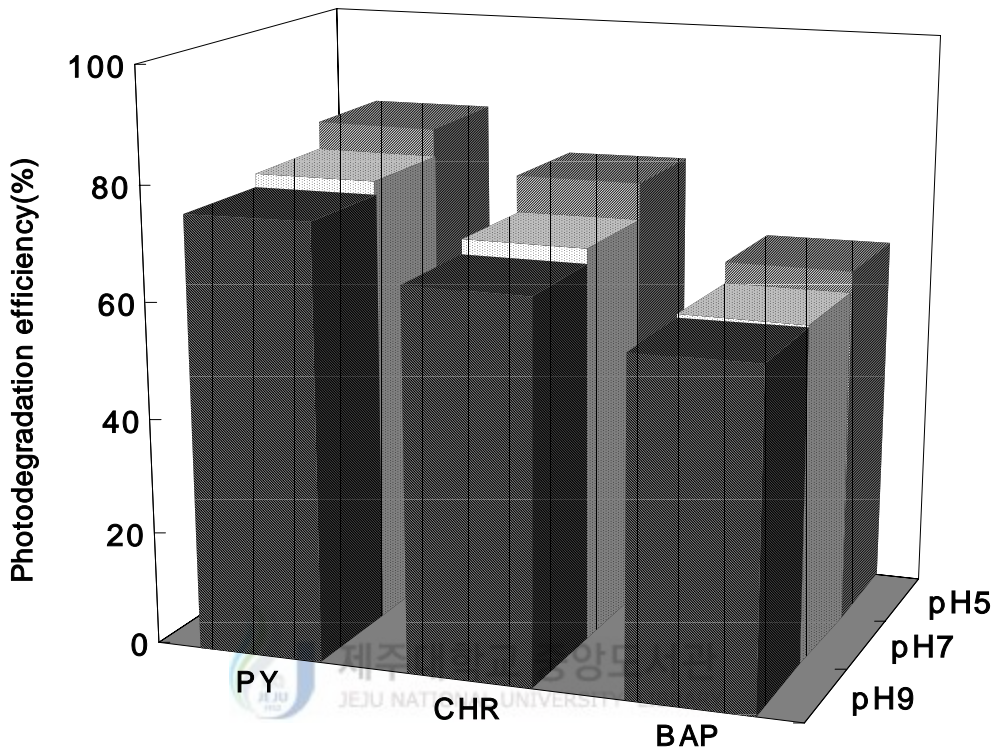


Fig. 10. Comparison of photodegradation efficiency of pyrene, chrysene and benzo[a]pyrene after 6 hour reaction at different pH (Co: 200 $\mu\text{g}/\ell$, Temp.: $17\pm 1^\circ\text{C}$). PY, CHR and BAP indicate pyrene, chrysene, benzo[a]pyrene, respectively.

이러한 결과는 Miller와 Olejnik(2001)이 chrysene 과 benzo[a]pyrene 수용액의 초기 pH의 변화에 따른 광분해는 산성영역으로 갈수록 크게 증가하였고, 중성에서 알칼리성으로 갈수록 광분해율의 차이는 적었다고 보고한 결과와 유사하였다. 그러나 Beltran 등(1995)은 fluorene, phenanthrene, acenaphthene 수용액의 초기 pH 변화에 따른 광분해는 거의 차이가 없었다고 보고한 결과와는 상이하였다.

Miller와 Olejnik(2001)는 PAHs 수용액의 초기 pH 변화에 따른 화합물간의 광분해에 차이를 보이는 이유는 초기 pH에 따라 화합물의 전자분포에 차이를 유발하여 광

조사시 여기 되는 전자전이 정도(즉, 몰흡광계수)가 달라진다고 보고하였다. 그러므로 각각의 pH에서 수용액의 몰흡광계수를 알면 각 pH에서의 광분해 정도를 예측할 수 있다고 보고하였다.

그리고 경(1999)은 초기 pH가 증가함에 따라 광분해율이 감소하였다고 보고하였는데, 이는 광분해에 의해 생성된 CO₂가 수중에 alkalinity(HCO₃⁻, CO₃²⁻) 형태로 존재하여 OH 라디칼 scavenger로 작용하기 때문이라고 보고하였다.

1.4 PAHs사이의 광분해 속도 비교

PAHs의 광분해 속도는 일반적으로 1차반응속도식(식 38)을 사용하여 계산된다.

Fig. 5에 나타난 pyrene, chrysene 및 benzo[a]pyrene의 광분해율을 식 38에 적용하여 Fig. 11에 나타내었다.

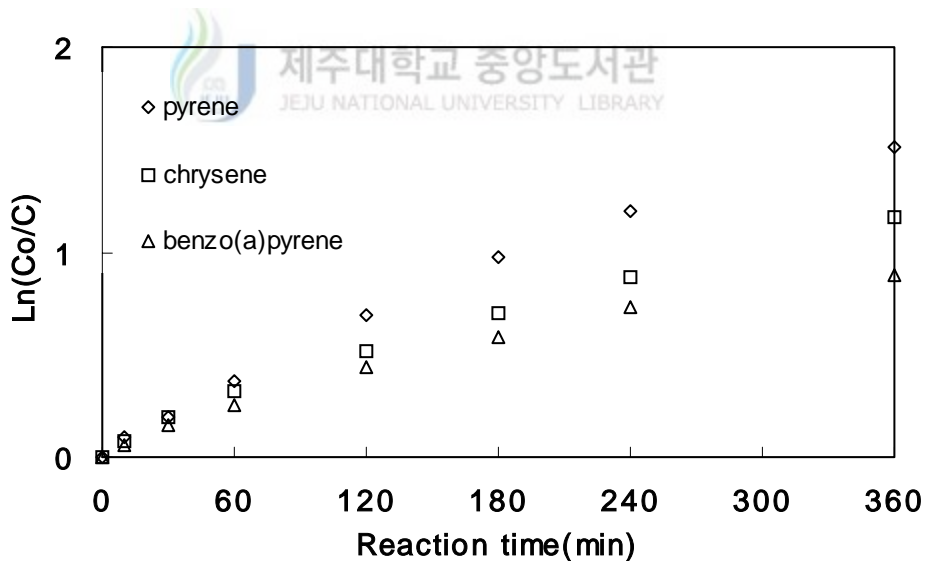


Fig. 11. First-order kinetic plot of the photodegradation of pyrene, chrysene and benzo[a]pyrene(Co : 200 $\mu\text{g}/\ell$, pH : 6.9, temp. : 17°C).

Fig. 11에 나타난 바와 같이 본 연구에 사용된 PAHs 화합물의 광분해는 1차반응

속도식을 잘 따름을 알 수 있었다.

PAHs수용액에 라디칼 억제제를 첨가하여 광분해 할 때, 속도상수를 Table 5에, 초기 pH를 변화시켜 광분해 할 때, 속도상수를 Table 6에 나타내었다.

Table 5. Photodegradation rate constants and determination coefficients(r^2) calculated by first order kinetics in different conditions(C_0 : 200 $\mu\text{g}/\ell$, pH : 6.9, Temp. : $17\pm 1^\circ\text{C}$)

Conditions	Pyrene		Chrysene		Benzo[a]pyrene	
	k(min^{-1})	r^2	k(min^{-1})	r^2	k(min^{-1})	r^2
UV	0.0043	0.97	0.0032	0.98	0.0025	0.96
UV/t-BuOH ($1\times 10^{-4}\text{M}$)	0.0040	0.97				
($1\times 10^{-3}\text{M}$)	0.0039	0.97				
($1\times 10^{-2}\text{M}$)	0.0035	0.98				
(0.1M)	0.0033	0.97	0.0025	0.99	0.0020	0.96
UV/ HCO_3^- ($5.9\times 10^{-5}\text{M}$)	0.0042	0.97				
($5.9\times 10^{-4}\text{M}$)	0.0040	0.98				
($5.9\times 10^{-3}\text{M}$)	0.0037	0.99	0.0030	0.99	0.0024	0.95

Table 5에서 보여 지는 바와 같이 pyrene, chrysene 및 benzo[a]pyrene의 광분해속도상수는 각각 0.0043min^{-1} , 0.0032min^{-1} , 0.0025min^{-1} 으로 나타났다. 그러므로 화합물 사이의 광분해속도는 pyrene > chrysene > benzo[a]pyrene의 순으로 감소함을 알 수 있었고, benzo[a]pyrene에 비해 pyrene 및 chrysene의 광분해속도는 각각 1.72배, 1.28배 빠르게 광분해 됨을 알 수 있었다.

또한 t-BuOH의 농도가 증가할수록 pyrene의 광분해 속도가 감소함을 알 수 있었고, t-BuOH를 첨가한 경우 광분해속도는 화합물의 종류에 관계없이 비슷한 비율로 감소함을 알 수 있었다.

게다가 HCO_3^- 을 첨가한 경우 광분해속도가 감소하지만 그 차이는 미미함을 알 수 있었다.

Table 6. Photodegradation rate constants and determination coefficients(r^2) calculated by first order kinetics in different pH(C_0 : 200 $\mu\text{g}/\ell$, Temp.: 17 \pm 1 $^\circ\text{C}$)

Conditions	Pyrene		Chrysene		Benzo[a]pyrene	
	k(min ⁻¹)	r ²	k(min ⁻¹)	r ²	k(min ⁻¹)	r ²
pH 5	0.0049	0.97	0.0039	0.95	0.0028	0.93
pH 7	0.0043	0.97	0.0032	0.97	0.0025	0.96
pH 9	0.0040	0.97	0.0030	0.98	0.0025	0.97

그리고, Table 6에 나타난 바와 같이 초기 pH 변화에 따른 광분해 속도상수를 비교한 결과, pH에 따라 약간의 차이는 있지만 benzo[a]pyrene에 비해 pyrene은 2.96~3.12, chrysene은 1.2~1.39배 정도 빠르게 광분해 됨을 알 수 있었다.



2. UV/H₂O₂에 의한 광분해

2.1 PAHs의 광분해에 미치는 H₂O₂의 영향

UV에 의한 수중 유기물의 광분해에 H₂O₂가 존재하면 유기물의 광분해가 증가하나 일정량 이상 존재하면 오히려 광분해가 감소하는 것으로 보고 되고 있다(Beltran 등, 1996; Rivas 등, 2000; sabaté 등, 2001). 이는 UV/H₂O₂에 의한 광분해에서 H₂O₂가 OH 라디칼 개시제 및 억제제의 역할을 동시에 수행하기 때문이라고 보고 되고 있다.

본 연구의 UV/H₂O₂에서 H₂O₂ 농도에 따른 광분해를 살펴보기 위해 200 $\mu\text{g}/\ell$ 의 pyrene 수용액(pH 6.9)에 H₂O₂ 농도를 5.9 \times 10⁻⁵M, 5.9 \times 10⁻⁴M, 1.5 \times 10⁻³M, 5.9 \times 10⁻³M으로 달리 주입하여 반응시간에 따른 광분해율을 검토하여 Fig. 12에 나타내었다.

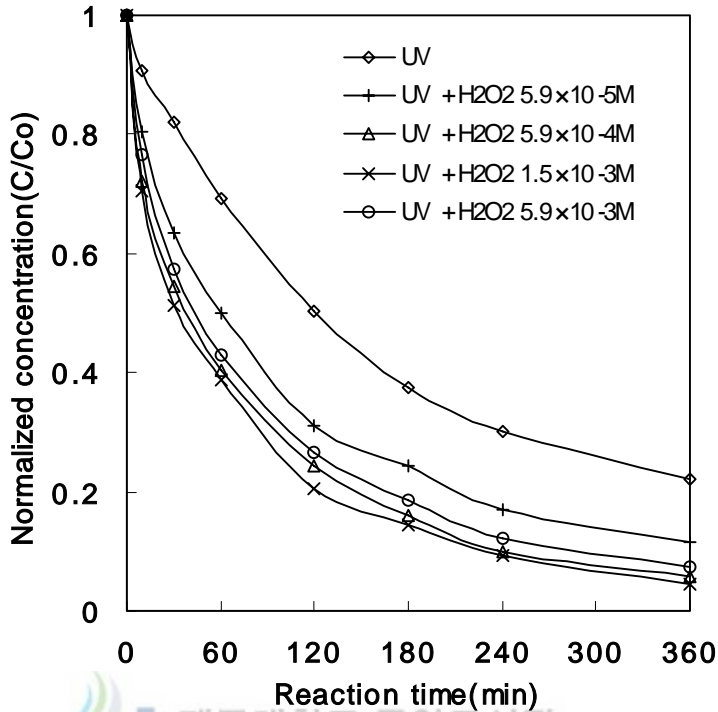


Fig. 12. Effect of H₂O₂ Concentration on the photodegradation of pyrene
(Co : 200 μg/ℓ , pH : 6.9, Temp. : 17±1°C).

H₂O₂가 존재하는 경우, PAH의 광분해 반응은 반응 (10)과 같이 빛에 의해 PAH가 직접 광분해 되는 경우와, OH 라디칼과 반응을 통해 PAH가 분해 되는 경우의 메커니즘이 제시되고 있다(Beltran 등, 1996). OH 라디칼이 반응에 참여하는 라디칼 메커니즘은 반응 (11)에서 보이는 것처럼 H₂O₂가 직접 광분해 되어 OH 라디칼이 생성되어 PAH와 반응하여 PAH를 분해 시킨다. 저농도의 H₂O₂가 존재하는 경우에는, 반응 (12)와 같이 OH radical이 PAH에 의해 소비되므로 광분해율이 증가하고, 고농도의 과산화수소가 존재하는 경우에는 반응(12)보다 반응(13)과 반응(14)가 더 쉽게 일어나므로 PAH 광분해율이 감소하였다고 보고하였다.

본 연구에서도 H₂O₂의 농도가 1.5×10⁻³M까지는 H₂O₂가 직접 광분해 되어 OH 라디칼이 생성되어 광분해율이 증가하지만, 이 보다 높은 농도에서는 H₂O₂가 OH 라디칼과 반응하여 오히려 광분해율이 감소한 것으로 사료된다.

2.2. UV/H₂O₂에 의한 PAHs 광분해

H₂O₂ 농도를 $1.5 \times 10^{-3} \text{M}$ 첨가한 후 광조사하여 pyrene, chrysene 및 benzo[a]pyrene의 광분해를 살펴보았다. $200 \mu\text{g}/\ell$ 의 수용액을 6시간동안 광조사하여 시간에 따른 화합물의 광분해를 Fig. 13에 나타내었다. Fig. 13에서 보여 지는 바와 같이 UV/H₂O₂에서 6시간 광조사 후 pyrene, chrysene, benzo[a]pyrene의 광분해율은 각각 95, 89, 82%로 나타났다.

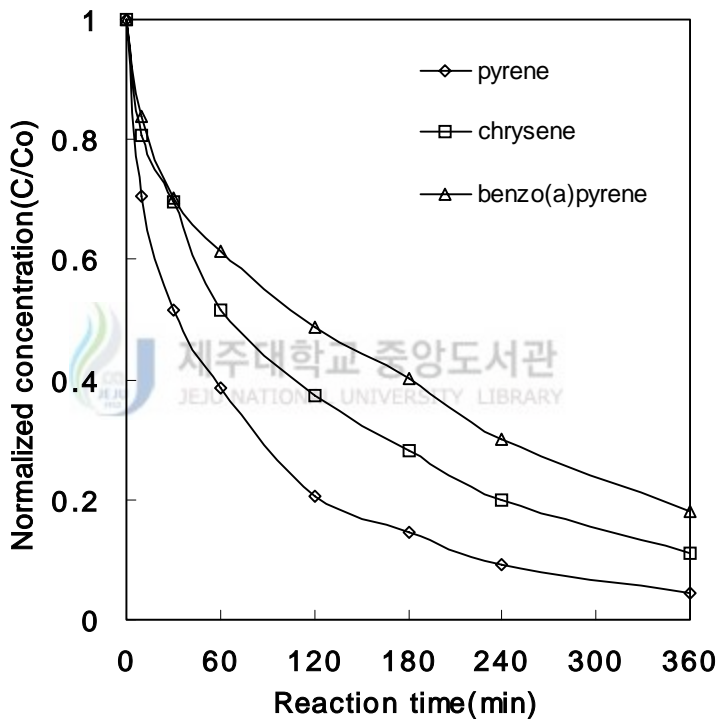


Fig. 13. Photodegradation of pyrene, chrysene and benzo[a]pyrene with time under UV/H₂O₂ (C₀ : $200 \mu\text{g}/\ell$, pH : 6.9, H₂O₂ Conc. : $1.5 \times 10^{-3} \text{M}$, Temp. : $17 \pm 1^\circ \text{C}$).

3. UV/TiO₂에 의한 광분해

3.1 PAHs의 광분해에 미치는 TiO₂의 영향

UV/TiO₂에 의해 유기물을 광분해 하는 경우 TiO₂의 농도에 따라 유기물의 광분해에 차이를 보인다고 알려져 있다(Das 등, 1994; sabaté 등, 2001).

본 연구의 UV/TiO₂에서 TiO₂ 농도에 따른 광분해를 살펴보기 위해 pyrene 200 $\mu\text{g}/\ell$ 의 수용액에 TiO₂ 농도를 0, 0.25, 0.5, 1, 2 g/ℓ 로 달리 주입하여 시간에 따른 광분해율을 Fig. 14에 나타내었다. Fig. 14에 나타난 바와 같이 TiO₂의 농도가 0에서 1 g/ℓ 로 증가함에 따라 광분해율이 증가하다가 1 g/ℓ 이상의 농도에서는 오히려 광분해율이 감소하였다.

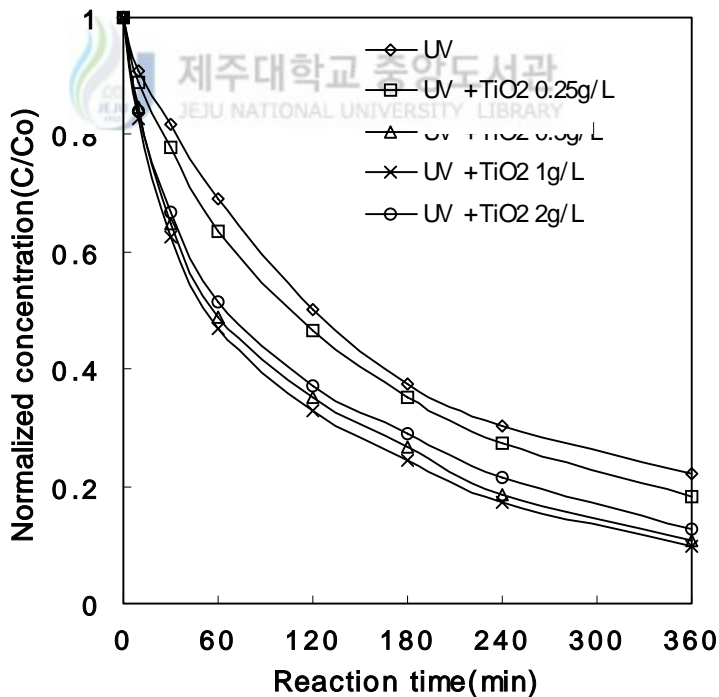


Fig. 14. Effect of TiO₂ Concentration on the photodegradation of pyrene (C₀ : 200 $\mu\text{g}/\ell$, pH : 6.9, Temp. : 17 \pm 1 $^{\circ}\text{C}$).

이러한 결과는 강 등(1995), 손 등(2000), 전(1997)의 결과와 유사하며, 이는 분말 TiO_2 의 첨가량이 많아질수록 TiO_2 와 오염물질과의 접촉 면적이 증가하게 되고 수중으로 조사되는 광에너지를 완전히 흡수하기 때문에 산화력은 증가되지만, TiO_2 의 농도가 어느 한계 이상에서는 백탁현상을 유발해 수중으로 투과되는 광에너지를 차단하므로 결국 광촉매 표면에서의 광촉매 반응을 방해하게 되어 최적 TiO_2 농도에서 보다 감소하는 것으로 보고 되어 있다.

그러므로, 본 연구에서도 TiO_2 농도가 증가함에 따라 TiO_2 와 오염물질과의 접촉면적이 증가하게 되어 광분해율이 증가되지만, TiO_2 를 1 g/l 이상 첨가하게 되면 수중으로 투과되는 광에너지를 차단하여 광분해율이 감소하는 것으로 사료된다.

3.2. UV/ TiO_2 에 의한 PAHs 광분해

화합물 사이의 광분해에 미치는 TiO_2 영향을 살펴보기 위해 TiO_2 1 g/l를 첨가한 후 UV 조사하여 pyrene, chrysene 및 benzo[a]pyrene의 광분해를 살펴보았다.

200 $\mu\text{g}/\ell$ 의 수용액을 6시간 광조사하여 시간에 따른 화합물의 광분해율을 Fig. 15에 나타내었다.

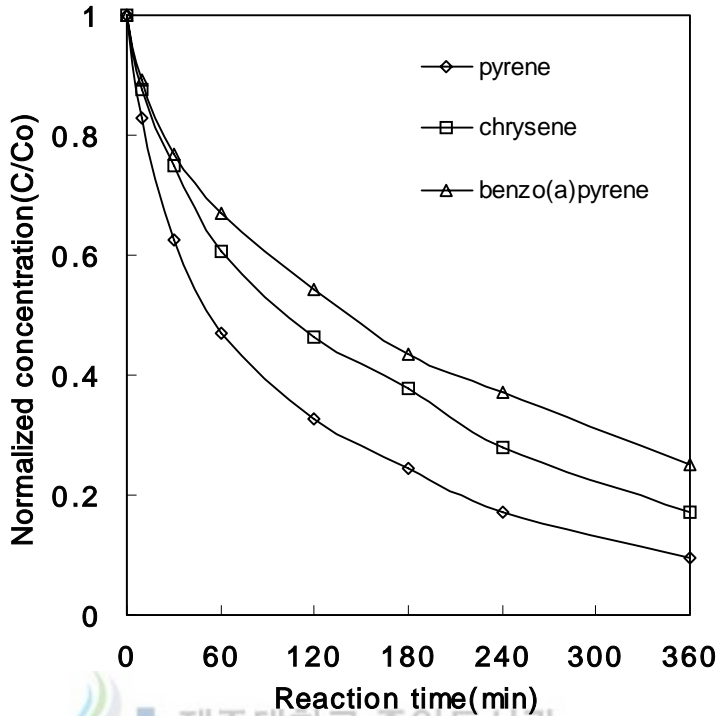


Fig. 15. Photodegradation of pyrene, chrysene and benzo[a]pyrene with time under UV/TiO₂(Co : 200 μg/ℓ , pH : 6.9, TiO₂ Conc. : 1 g/ℓ , Temp. : 17±1 °C).

Fig. 15에 나타난 바와 같이 6시간 광조사 후 pyrene, chrysene, benzo[a]pyrene의 광분해율은 각각 90, 83, 75%로 나타났다.

4. UV/TiO₂/H₂O₂에 의한 광분해

유기물의 광분해는 H₂O₂와 TiO₂를 동시에 첨가하였을 때, UV, UV/H₂O₂, UV/TiO₂에서 보다 유기물의 광분해가 향상되는 것으로 보고 되고 있다.(Tanaka 등, 1992; 류, 1999; 김, 2001).

오염물질을 광분해 시키는 경우, TiO_2 와 H_2O_2 를 동시에 첨가하면, H_2O_2 가 TiO_2 입자 표면에 광생성된 전자와 정공의 재결합을 방지하고, 보다 많은 양의 OH 라디칼을 생성하여 광분해속도나 광분해율이 증가한다고 설명하였다(손 등, 2000).

또한 김(2001)은 TiO_2 와 과산화수소를 동시에 첨가한 경우 TiO_2 에 생성되는 정공과 과산화수소가 반응하여 OH 라디칼을 생성하고, 또한 과산화수소의 직접 광분해에 의해 OH라디칼이 생성되어, OH 라디칼과 오염물질과 반응하여 광분해가 촉진되기 때문이라고 설명하였다.

본 연구에서는 pyrene, chrysene 및 benzo[a]pyrene에 대해 UV/ TiO_2 / H_2O_2 에 의한 광분해를 살펴보기 위해 이미 검토한 최적농도의 TiO_2 (1 g/l) 및 H_2O_2 ($1.5 \times 10^{-3}\text{M}$)를 첨가한 후 UV를 조사하여 시간에 따른 광분해를 검토하여 Fig. 16에 나타내었다.

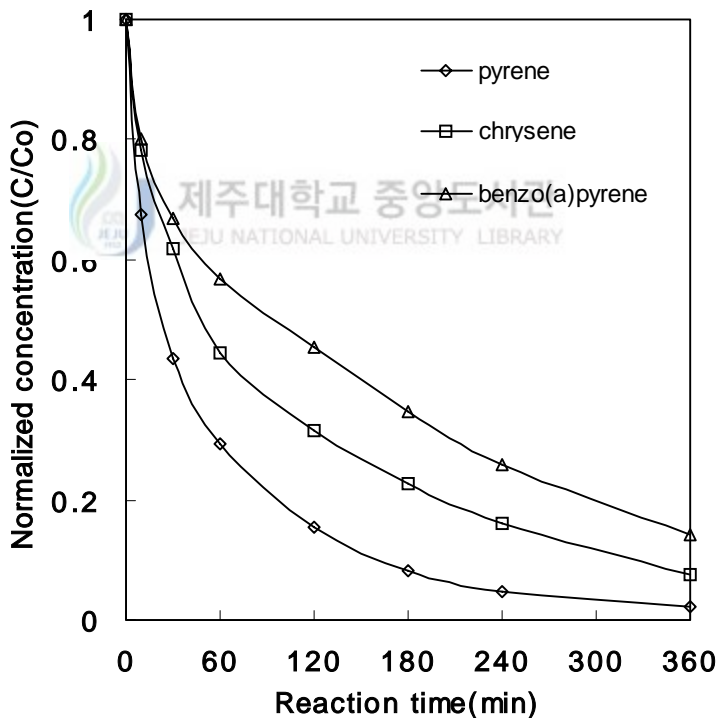


Fig. 16. Photodegradation of pyrene, chrysene and benzo[a]pyrene with time under UV/ TiO_2 / H_2O_2 ($\text{Co} : 200 \mu\text{g}/\ell$, pH : 6.9, H_2O_2 Conc. : $1.5 \times 10^{-3}\text{M}$, TiO_2 Conc. : 1 g/l, Temp. : $17 \pm 1^\circ\text{C}$).

또한 UV, UV/H₂O₂, UV/TiO₂, UV/TiO₂/H₂O₂에서의 6시간 후의 pyrene, chrysene 및 benzo[a]pyrene의 광분해율을 Fig. 17에 나타내었다.

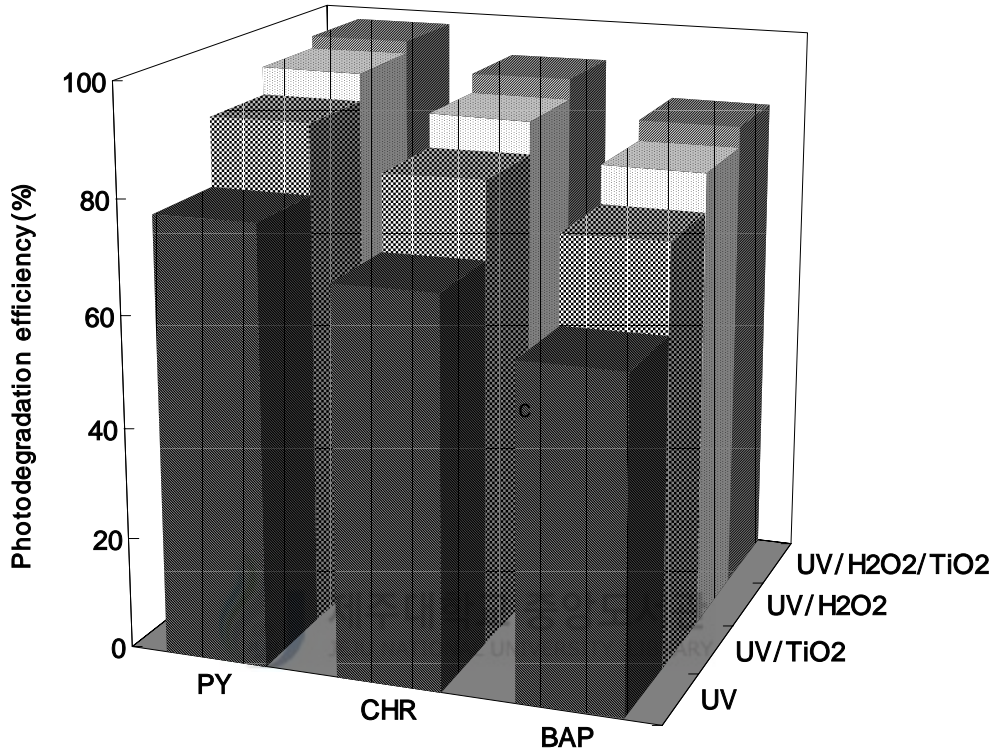


Fig. 17. Comparison of photodegradation efficiency of pyrene, chrysene and benzo[a]pyrene after 6 hour reaction at different conditions (C₀ : 200 μg/l, pH : 6.9, temp. : 17±1°C, H₂O₂ Conc. : 1.5×10⁻³M, TiO₂ Conc. : 1 g/l). PY, CHR and BAP indicate pyrene, chrysene, benzo[a]pyrene, respectively.

Figure 17에 나타난 바와 같이 화합물사이의 광분해는 UV, UV/H₂O₂, UV/TiO₂, UV/TiO₂/H₂O₂ 공정에서 모두 pyrene > chrysene > benzo[a]pyrene의 순으로 나타났고, PAHs의 공정별 광분해는 UV/TiO₂/H₂O₂ > UV/H₂O₂ > UV/TiO₂ > UV순으로 나타났다.

5. UV공정에 의한 PAHs사이의 광분해 속도 비교

UV, UV/H₂O₂, UV/TiO₂, UV/TiO₂/H₂O₂의 PAHs의 광분해 속도상수와 r² 값을 Table 7에 나타내었다.

Table 7. Photodegradation rate constants and determination coefficients(r²) calculated by first order kinetics in different conditions(C₀ : 200 µg/ℓ, pH : 6.9, Temp. : 17±1°C)

Conditions	Pyrene		Chrysene		Benzo[a]pyrene	
	k(min ⁻¹)	r ²	k(min ⁻¹)	r ²	k(min ⁻¹)	r ²
UV	0.0043	0.97	0.0032	0.98	0.0025	0.96
UV/TiO ₂ (0.25 g/ℓ)	0.0047	0.98	-	-	-	-
(0.5 g/ℓ)	0.0059	0.97	-	-	-	-
(1 g/ℓ)	0.0062	0.97	0.0047	0.98	0.0037	0.97
(2 g/ℓ)	0.0054	0.97	-	-	-	-
UV/H ₂ O ₂ (5.9×10 ⁻⁵ M)	0.0059	0.95	-	-	-	-
(5.9×10 ⁻⁴ M)	0.0076	0.96	-	-	-	-
(1.5×10 ⁻³ M)	0.0082	0.96	0.0059	0.98	0.0044	0.98
(5.9×10 ⁻³ M)	0.0070	0.96	-	-	-	-
UV/H ₂ O ₂ / TiO ₂ 1.5×10 ⁻³ M + 1 g/ℓ	0.0102	0.96	0.0068	0.97	0.005	0.98

Table 7에 나타난 바와 같이 UV/H₂O₂에서 광분해 속도는 benzo[a]pyrene에 비해 pyrene 및 chrysene은 각각 1.86배, 1.34배 증가하였다.

그리고 UV공정에 비해 UV/H₂O₂공정에서 광분해 속도가 1.76~1.91배 정도 증가하였다. 그러므로 PAHs 광분해에 있어서 H₂O₂를 첨가한 경우의 영향은 화합물에 관계없이 거의 비슷한 비율로 증가함을 알 수 있었다. 또한, UV/TiO₂에서의 광분해속도도 1.44~1.47배 정도로 화합물에 관계없이 거의 같은 비율로 증가함을 알 수 있었다.

그리고 UV/TiO₂/H₂O₂공정에서 물질 사이의 광분해 속도상수를 비교해 보면 benzo[a]pyrene에 비해 pyrene은 2배, chrysene은 1.36배 높았다.

UV/TiO₂/H₂O₂에서의 광분해 속도를 UV, UV/TiO₂, UV/H₂O₂의 광분해 속도와 비교해보면 pyrene, chrysene, benzo[a]pyrene에 대해 UV에서 보다 각각 2.33배, 2.12배, 2배, UV/TiO₂에서 보다 각각 1.61배, 1.44배, 1.35배, UV/H₂O₂에서 보다 각각 1.22배, 1.15배, 1.14배 빨랐다.

PAHs 사이의 광분해 속도는 pyrene > chrysene > benzo[a]pyrene의 순으로 광분해 공정 사이의 PAHs의 광분해는 UV/TiO₂/H₂O₂ > UV/H₂O₂ > UV/TiO₂ > UV순으로 나타났다.

이 결과로부터 PAHs 화합물을 광분해에 의해 제거하고자 할 때 가장 효율적인 방법은 H₂O₂와 TiO₂에 대해 최적농도를 구하고 이를 조합하여 운전하는 것임을 알 수 있었다.



V. 결 론

다환방향족화합물(PAHs)인 pyrene, chrysene, benzo[a]pyrene 등 구조적으로 유사한 3가지 화합물에 대해 253.7 nm의 파장을 방출하는 UV램프를 사용하여 여러 인자(t-BuOH, HCO_3^- , pH, TiO_2 , H_2O_2 및 $\text{H}_2\text{O}_2+\text{TiO}_2$ 등)의 반응조건에 따른 광분해율과 각 인자의 최적조건에서(UV, UV/ TiO_2 , UV/ H_2O_2 , UV/ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$)의 광분해 속도상수를 구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 라디칼 억제제로 알려진 t-BuOH의 농도가 증가함에 따라 PAHs의 광분해속도가 감소하였고, HCO_3^- 을 첨가한 경우 광분해속도가 다소 감소 하지만 그 영향은 미미하였다.
2. pH가 감소할수록 PAHs의 광분해 속도는 증가하였고, pH가 산성영역에서 중성영역으로 변하는 경우 광분해속도가 크게 감소하지만, 중성영역에서 알칼리성영역으로 변하는 경우 광분해속도의 차이는 미미하였다.
3. 본 연구조건에서 광분해에 미치는 TiO_2 및 H_2O_2 의 최적 농도는 각각 1.0 g/l, $1.5 \times 10^{-3} \text{M}$ 으로 나타났고, 최적농도까지는 TiO_2 및 H_2O_2 의 농도가 증가할수록 OH 라디칼의 생성량이 많이 지므로 광분해 속도는 증가하지만, 최적농도 보다 높은 농도를 첨가하게 되면 TiO_2 의 경우에는 백탁현상이 일어나고, H_2O_2 의 경우에는 H_2O_2 가 라디칼 억제제로 작용하여 광분해 속도가 오히려 감소하였다.
4. PAHs의 광분해속도는 1차반응식에 잘 따름을 알 수 있었고, 광분해 속도상수는 pyrene, chrysene 및 benzo[a]pyrene에 대해 UV의 경우 각각 0.0043 min^{-1} , 0.0032 min^{-1} , 0.0025 min^{-1} , UV/ TiO_2 의 경우 각각 0.0062 min^{-1} , 0.0047 min^{-1} , 0.0037 min^{-1} , UV/ H_2O_2 의 경우 각각 0.0082 min^{-1} , 0.0059 min^{-1} , 0.0044 min^{-1} , UV/ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 의 경우 각각 0.0102 min^{-1} , 0.0068 min^{-1} , 0.0050 min^{-1} 으로 나타났

고, 그러므로 화합물 사이에서의 광분해속도는 pyrene > chrysene > benzo(a)pyrene 순으로 감소하였고, 광분해 공정 간의 광분해 속도는 UV/H₂O₂/TiO₂ > UV/H₂O₂ > UV/TiO₂ > UV의 순으로 감소함을 알 수 있었다.

구조적으로 유사한 PAHs 화합물의 광분해 특성을 보다 명확하게 규명하기 위해서는 보다 다양한 조건에서 광분해 동역학을 검토해야 하고, 또한 광분해 메커니즘 및 중간체의 확인 등에 관한 연구도 동시에 이루어져야 한다고 사료된다.



VI. 참고문헌

- 강준원, 박훈수, 최광호, 1995, 이산화티타늄 광촉매에서의 광분해반응에 의한 유기물질 제거에 관한 연구, 대한환경공학회지, 17(3), 283~294.
- 경규석, 2001, UV/TiO₂ 및 UV/H₂O₂에 의한 Oxalic Acid와 Citric Acid의 분해 특성, 아주대학교 석사학위논문, 78pp.
- 김주희, 1997, 광촉매 산화·환원반응을 이용한 유기오염물질과 중금속의 동시제거에 관한 연구, 연세대학교 석사학위논문.
- 김준환, 1991, The Report of National Institute of Health, 28(2), 391~403.
- 김효정, 2001, TiO₂ 광촉매를 이용한 LAS의 제거에 관한 연구, 제주대학교 석사학위논문, 35pp.
- 다케우찌 고우지, 무라사와 사다오, 이부스키 다카시 2000, 광촉매의 세계, 대영사.
- 류성필, 1999, TiO₂ 광촉매를 이용한 Diazinon의 광분해에 관한 연구, 제주대학교 석사학위 논문, 54pp.
- 박호순, 1994, 음용수중 다환방향족탄화수소류의 함유량에 관한 연구, 전북대학교 석사학위논문, 43pp.
- 배범한, 이성재, 박규홍, 조경숙, 정연규, 2001, 생물학적 슬러리 반응조를 이용한 PAHs로 오염된 퇴적오니의 처리성 연구, 대한환경공학회지, 23(8), 1315~1325.
- 山西 健之, 1996, 紫外線と酸化劑を用いた各種水處理の高度處理, 用水と廢水, 376~383.
- 손희중, 유명호, 최갑규, 김성윤, 이성식, 2000, UV/TiO₂/H₂O₂와 초음파를 이용한 시스템에서 Aniline 및 TOC의 산화능 향상에 관한 연구, 공업화학회지, 11(7), 737~742.
- 細見 正明, 1999, ダイオキシン類の光分解および化學的分解, 用水と廢水, 706~710.
- 유영석, 2000, 광양만 주변해역 퇴적물에서의 다환방향족탄화수소류의 오염에 관한 연구, 여수대학교 석사논문, 69pp.

- 伊藤 三郎, 1998, AOP法による浸出水中ダイオキシン類の分解除去, 用水と廢水, 590~594.
- 이창훈, 1988, UV/TiO₂ 시스템을 이용한 수용성 질삭유의 분해 특성에 관한 연구, 고려대학교 석사학위논문.
- 임형남, 김지연, 최희철, 2000, Ozone에 의한 PAHs 오염토양 복원 연구(I): 토양슬러리상 오존산화, 대한환경공학회지, 22(5), 869~877.
- 전승렬, 1996, 자외선 조사와 TiO₂ 반도체 촉매를 이용한 난분해성 오염물질의 산화반응 처리에 관한 연구, 연세대학교 박사학위논문, 114pp.
- 전희동, 1997, 광촉매반응과 그 응용, 대한화학회지, 41(12), 682~710.
- 정상혁, 1993, 음용수중 다환방향족 탄화수소류(PAHs)의 오염도 조사연구, 연세대학교 석사학위논문, 50pp.
- 정용, 1989, 음용수중 유독성 미량유기오염물질의 오염도와 그 위해성, J. KS WPRC. Sep., 57~69.
- 정연균, 1996, 광촉매 TiO₂를 이용한 페놀의 산화처리에 관한 연구, 연세대학교 박사학위논문. 138pp.
- 최종영, 2000, 서해안 조간대에 서식하는 해양생물 및 저질 내에 농축되어 있는 다환방향족 탄화수소의 분석, 한국해양대학교 석사학위논문, 76pp.
- 최종인, 1997, TiO₂를 현탁시킨 반응기에서 포름산의 광화학적 분해와 신경망을 이용한 전산모사, 연세대학교 석사학위 논문.
- 현경학, 1996, 광촉매 산화반응을 이용한 계면활성제 제거에 관한 연구, 연세대학교 석사학위 논문.
- Bahnemann 외 2인, 1991, Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous TiO₂ suspensions, Environ. Sci. Technol., 25, 494~500.
- Beltrán, F. J., G. Ovejero and J. Rivas, 1996, Oxidation of polyaromatic hydrocarbons in water, 3. Radiation combined hydrogen peroxide, Ind. Eng. Chem. Rec., 35, 883~890.
- Beltrán, F. J., G. Ovejero, J. F. García-Araya and J. Rivas, 1995, Oxidation of polyaromatic hydrocarbons in water, 2. UV radiation and ozonation in the presence of UV radiation, Ind. Eng. Chem. Rec., 34, 1607~1615.

- Borneff, J., 1969, Elimination of carcinogenic polycyclic aromatic compounds during water purification, GWF, Gas-Wasserfach., 110, 29~34.
- Bulla, C. D. and J. E. Edgerley, 1968, Photochemical degradation of refractory organic compounds, J. WPCF, 40, 546~556.
- Carey, J. H., 1992, An introduction to advanced oxidation processes(AOP) for destruction of organics in wastewater, Water Poll. Res. J. Canada, 27(1), 1~21.
- Das, S., M. Muneer and K. R. Gopidas, 1994, photocatalytic degradation of waste water pollutants. Titanium dioxide mediated oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons, J. Photochem. Photobiol., A: Chem., 77, 83~88.
- Eisler, R., 1987, polycyclic aromatic hydrocarbons hazard to fish, wildlife, and invertebrates, U.S. Fish and Wild Service, Washington D.C. Biol. Rept., 85pp.
- Gollnick, K., 1968, Type II photooxygenation reactions in solution, Adv. Photochem., 6, 1~122.
- Hoodftman, R. N., 1981, Inventory of data on environmental carcinogens, PAHs and N-Heterocycles. Report to the EC-JRC, The Netherlands, TNO CI, 88pp.
- Huang, C. P., 1970, Recent advances in advanced oxidation processes, Department of Civil & Environmental Engineering University of Delaware Newark.
- Il'nitskii, A. P., 1969, Experimental investigation of the elimination of carcinogenic hydrocarbons from water during its clarification and disinfection, Gig. Sanit., 34, 26~29.
- Ireland, J. C., B. Dávila and H. Moreno, 1995, Heterogeneous photocatalytic decomposition of polyaromatic hydrocarbons over titanium dioxide, Chemosphere, 30(5), 965~984.
- Keith, L. H. and W. A. Telliard, 1979, Priority pollutants 1-year perspective view, Environ. Sci. Technol., 13, 416~423.
- Kerans, D. R., 1971, Physical and chemical properties of singlet molecular oxygen, Chem. Rev., 71, 395~427.
- Mallakin, A., D. G. Dixon and B. M. Greenberg, 2000, Pathway of anthracene

- modification under simulated solar radiation, *Chemosphere*, 40, 1435~1441.
- 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.
- Matthews, R. W., 1986, Photo-Oxidation of organic material in aqueous suspensions of titanium Dioxide, *Wat. Res.*, 20, 569~578.
- McElroy, A.E., J.W. Farrington, and J.M. Teal, 1989, Bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment. In *Metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic environment*, CRC press Inc. Boca Raton, Florida, pp. 2~33.
- Miller, J. S. and D. Olejnik, 2001, Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, *Wat. Res.* 35(1), 233~243.
- Ollis and Turche, 1989, Intermediates and mutual rate inhibition, *J. Catalysis*, 119, 483~496.
- Ollis and Pelizzetti, 1991, Destruction of water contaminant, *Environ. Sci. Technol.* 25, pp.1523~1529.
- Petersen, D., D. Watson and W. Winterlin, 1988, The destruction of groundwater threatening pesticides using high intensity UV light, *J. Environ. Sci. Health, Part B*, B23, 587~603.
- Rivas, F. J., F. J. Beltrán and B. Acedo, 2000, Chemical and photochemical degradation of acenaphthylene. intermediate identification, *J. Hazardous material*, 75, 89~98.
- Sabaté, J., J. M. Bayona and A. M. Solnas, 2001, Photolysis of PAHs in aqueous phase by UV irradiation, *Chemosphere*, 44, 119~124.
- 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.
- Smeets, J., 1982, EEC directive on new chemicals, *J. Water Pollution Control*, 81 (2), 241~244.

- Stein, J., W., L. E., Reichert, et al., 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.
- Tanaka, K., K. Abe, C. Y. Sheng and T. Hisanaga, 1992, Photocatalytic wastewater treatment combined with ozone pretreatment, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 2534~2536.
- Trapido, M, Y. Veressinina and R. Munter, 1995, Ozonation and advanced oxidation process of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solution -A kinetic study, *Environ. Technol.*, 16, 729~740.
- WHO, 1984a, Guidelines for Drinking-Water Quality, Vol. 1: Recommendation, WHO Geneva, pp. 44~47.
- WHO, 1984b, Guidelines for Drinking-Water Quality, Vol. 2: Health Criteria and Other Supporting Information, WHO Geneva, pp. 63~246.
- Yao, J. J., Z. H. Huang and S. J. Masten, 1998a, The ozonation of benzo[A]anthracene: Pathway and product identification, *Wat. Res.*, 32(11), 3235~3244.
- Yao, J. J., Z. H. Huang and S. J. Masten, 1998b, The ozonation of pyrene: Pathway and product identification, *Wat. Res.*, 32(10), 3001~3012.

감사의 글

작년에 졸업 하는 선배님들이 감사의 글을 적는 것을 보면서 무척이나 많이 부러워했었는데 막상 내가 감사의 글을 적으려고 보니 지난날들이 무척이나 짧게만 느껴지고, 자꾸 부족했던 것들만 떠오릅니다.

우선 본 논문이 완성될 수 있도록 어려운 여건 속에서도 항상 부족한 저를 끊임없이 염려와 사랑으로 지도해 주신 감상규 교수님의 은혜에 깊은 감사드립니다. 그리고 학위 과정 동안 많은 도움과 아울러 심사를 위하여 면밀한 검토와 조언을 아끼지 않으신 허철구 교수님, 이기호 교수님께도 깊은 감사를 드립니다. 그리고 해외 장기 출장으로 타지에 계시지만 항상 저를 염려해 주시던 오윤근 교수님, 또한 항상 부족한 나를 격려해 주시고 조언을 아끼지 않으신 허목 교수님, 이용두 교수님, 조은일 교수님께도 감사드립니다. 그리고 멀리 부산에서 면밀한 검토와 조언을 아끼지 않으신 이민규 교수님, 분석에 있어서 많은 도움을 주신 강창희 교수님께도 감사의 마음을 전합니다.

또한 이 논문이 완성되기까지 많은 도움을 주신 류성필, 변경희, 김효정 선생님께도 진심으로 감사드립니다.

게다가, 바쁘시지만 항상 미소와 격려로 조언을 아끼지 않으셨던 김창영, 박용이, 한지용, 김병현, 고병철, 현성수, 강봉래, 강진영, 송희경, 김현희 문상희 선배님들에게도 감사드립니다. 대학원 생활을 하면서 즐겁고 힘겨웠던 모든 일들을 함께 나눴던 용식, 광진, 대경, 기봉, 희준이 형, 경미누나, 수미, 현정이 뿐만 아니라, 이제 한창 논문 쓸 준비를 하고 있는 성수, 대준, 태권, 기석, 경호형 수미, 경자, 정확 모두에게 감사의 마음을 전합니다. 그리고 우리 환경 계측학 실험실 하영이와 경진이, 환경화학 실험실 및 부경대 이민규 교수님 연구실의 후배님들에게도 고마움을 전합니다.

그리고 매일 아침에 와서 깨우고 분석이 끝날 때까지 집에도 못가고 기다려준 성혁이와 원빈이, 속상하고 힘들 때마다 힘과 용기가 되어준 상현, 상식, 성민, 마로, 정환이 너희들이 있어 이 논문을 무사히 마칠 수 있었다.

무엇보다도 항상 나의 길을 갈수 있도록 뒤에서 묵묵히 지켜봐 주신 나의 부모님과 군 복무중인 동생 지윤이에게도 고마움을 전합니다. 마지막으로 나에게 많은 도움을 주신 모든 분들이 매일매일 조금씩 나아지길 바라며 이 글을 마칠까 합니다.

2002년을 마감하며 잠 못 드는 12월 겨울날에.....