

수중의 Pyrene, Chrysene 및 Benzo[a]pyrene의 광분해(I)

김지용·허철구·이민규·감상규
제주대학교 환경공학과·부경대학교 화학공학부
(2003년 1월 23일 접수; 2003년 3월 22일 채택)

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

Ji-Yong Kim, Chul-Goo Hu, Min-Gyu Lee* and Sang-Kyu Kam
Department of Environmental Engineering, Cheju National University, Jeju 690-756, Korea
*Division of Chemical Engineering, Pkyong National University, Busan 608-739, Korea
(Manuscript received 23 January, 2003; accepted 22 March, 2003)

The photodegradation of pyrene, chrysene and benzo[a]pyrene, that were similar in structure among polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), were investigated in water irradiated with a low-pressure mercury lamp (wavelength of 253.7 nm and UV output of 1.35×10^{-3} J/s). The effects of several factors (t-BuOH, HCO_3^- and pH) on photodegradation of above three PAHs were also examined. The photodegradation rates of PAHs decreased with increasing the concentration of t-BuOH, but decreased little with increasing the concentration of HCO_3^- under the concentrations used in this study. The photodegradation rates of PAHs 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. The photodegradation rates of PAHs fitted a first-order kinetic model and their photodegradation rates decreased in the following sequences: pyrene>chrysene>benzo[a]pyrene among the PAHs used.

Key words : Photodegradation, Pyrene, Chrysene, Benzo[a]pyrene, PAHs

1. 서론

세계 보건기구(WHO)의 보고에 의하면 음용수 중에는 약 750여종의 물질이 존재하고 있으며, 이중 600여종 이상이 유기오염물질이다.¹⁾ WHO는 그 중 다환방향족 탄화수소류(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs), 페놀류, 농약, 염화벤젠류, 염화페놀류 등과 상수처리과정 중에 오염 또는 발생되는 사염화탄소, 아크릴아미드, 트리할로메탄(THMs) 등을 인간건강과 관련된 주요 감시대상 유기오염물질로 설정하였으며,²⁾ 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^{3,4)} 이에 대한 관심이 급증하고 있다.

국내에서도 정수장에서의 PAHs 오염도를 조사한 결과 상당수의 정수장에서 비록 WHO의 권고기준 이하이긴 하지만 benzo[a]pyrene, chrysene, perylene, anthracene, fluoranthene, indeno(1,2,3-cd)pyrene 등이 검출되었다고 보고하였다.⁵⁻⁸⁾ 또한, 정수⁵⁾은 음용수 중 benzo[a]pyrene의 오염도를 기초로 단위 위해도 값을 환산해본 결과 70 kg의 성인이 일생동안 마실 경우 천만명당 6~32명이 암으로 인해 사망할 확률이 있다고 하였다.

수중 PAHs는 기존의 수처리기술인 응집침전, 여과 등 물리화학적 처리, 생물학적 처리, 활성탄처리 등으로는 처리효율이 매우 낮거나 고비용이 필요하므로 적절하지 않다고 보고하고 있다.⁹⁻¹¹⁾ 따라서 기존의 수처리 기술을 개선 또는 대체할 수 있는

Corresponding Author : Sang-Kyu Kam, Department of Environmental Engineering, Cheju National University, Jeju 690-756, Korea
Phone : +82-64-754-3444
E-mail : sakyukam@cheju.ac.kr

새로운 수처리 기술의 필요성이 대두되었는데 여러 처리기술 중, 상온·상압하에서 OH 라디칼을 중간 물질로 생성하여 유해물질을 산화 처리하는 보다 진보된 수처리 기술인 고급산화처리기술(advanced oxidation process, AOP)이 많은 주목을 받고 있다.¹²⁻¹⁴⁾

AOP를 이용한 PAHs 제거에 관한 연구가 국외에서는 1980년대 초부터 많은 연구가 수행되어져 왔다. Sabaté 등¹⁵⁾은 에탄올 수용액에서 중압 수은 램프를 이용한 fluorene의 광분해시 동력학에 미치는 첨가제 및 치환기의 영향에 대한 연구를, Mal-lakin 등¹⁶⁾은 수용액상에서 모의 태양빛에 의한 anthracene의 광분해시 생성되는 부산물 및 반응경로에 대해 연구하였다. Rivas 등¹⁷⁾은 수용액에서 UV, O₃, H₂O₂의 조합에 따른 acenaphthylene의 제거속도 비교 및 중간생성물에 대해, Yao 등^{18,19)}은 오존산화 처리에 의한 PAHs 제거시 생성되는 중간생성물과 분해경로에 대해 연구하였다. Sigman 등²⁰⁾은 수용액 및 계면활성제 용액에서 pyrene의 분해 메커니즘에 대한 연구를 검토하였으며, Ireland²¹⁾과 Sabaté 등¹⁵⁾은 UV 및 광촉매를 조합한 PAHs 제거 등 다양한 연구를 수행하였다. 그러나 국내에서 이에 대한 연구로는 최근에 수행되고 있으며, 배²²⁾의 생물학적 슬러리 반응조를 이용한 PAHs 오염 퇴적오나의 처리성에 대한 연구, 임 등²³⁾의 O₃에 의한 PAHs 오염토양 복원에 관한 연구 등으로 PAHs의 제거에 관한 연구 결과는 매우 미미한 실정이다. 뿐만 아니라 AOP를 이용한 PAHs 제거에 관한 국내외 연구의 대부분이 U.S EPA에서 선정한 16개 항목 중 단일 화합물에 대한 연구가 주를 이루고 있으며, PAHs 화합물을 동시에 광분해를 연구하는 경우에도 구조적으로 유사성이 없는 화합물들에 대한 연구가 수행되었다.

따라서 본 연구에서는 U.S EPA에서 선정한 16개 PAHs 물질중에서 국내 정수장에서 검출되고 있고, 또한 구조적으로 유사한 3가지 화합물인 pyrene, chrysene 및 benzo[a]pyrene을 선택하여 이들 상호간의 광분해를 검토하였다. 또한 광분해에 미

치는 여러 첨가제(t-BuOH, HCO₃⁻ 등)의 영향과 용액의 초기 pH의 변화에 따른 화합물 상호간의 광분해를 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 연구의 광분해 대상물질로서 U.S EPA가 우선적으로 선정한 16개의 PAHs중 구조적으로 유사한 pyrene (Aldrich, 97%), chrysene (Fluka, 95%)과 benzo[a]pyrene (Fluka, 98%) 3가지 물질을 선택하였다. 이들 화합물을 에탄올에 녹여 100 mg/l로 제조한 후 초순수 증류수로 200 µg/l로 희석하여 사용하였다. 이들 화합물의 분자구조 및 물리·화학적 성질을 Fig. 1 및 Table 1에 나타냈다. UV 램프는 국내 H사에서 판매되고 있는 6 W의 저압수은램프를 구입하여 사용하였다(파장: 253.7 nm, UV 출력에너지: 1.35×10⁻³ J/s).

2.2. 실험장치 및 방법

본 연구에 사용한 반응장치를 Fig. 2에 나타내었다. 반응기는 원형 glass 재질의 회분식 반응기이며, 외부의 빛이 반응기 내부로 유입되는 것을 방지하기 위하여 은박지로 둘러싸고, UV램프에 의한 과열을 방지하고자 반응기 외부에 water-jacket를 설치해 일정한 온도(17±1 °C)를 유지하였다. UV램프의 오염을 차단하면서 동시에 자외선 파장을 적절히 투과시키고자 석영관에 램프를 넣어 반응기 중앙부에 장착하였다. 또한 전압을 일정하게 유지시키기 위해 정압기를 이용하였다. 실험은 회분식으로 수행하였으며 반응액 용량은 2000 ml, 원수의

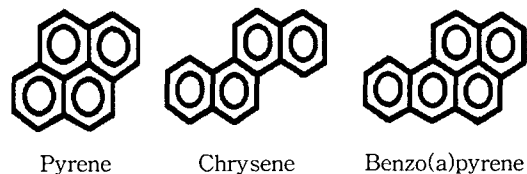


Fig. 1. Molecular structure of pyrene, chrysene and benzo[a]pyrene.

Table 1. Physicochemical characteristics of pyrene, chrysene and benzo[a]pyrene

PAHs	Mol. Wt.(g)	Solubility at 25°C(µg/l)	Vapor Pressure at 25°C(mmHg)	Log K _{ow} ^a	Carcinogenicity
Pyrene	202.1	133	6.9×10 ⁻⁷	4.88	NC ^b
Chrysene	228.3	11	1.1×10 ⁻⁷	5.63	WC ^c
Benzo[a]pyrene	252.3	2.4	5.5×10 ⁻⁹	6.06	SC ^d

^aKow=octanol/water partition coefficient, adapted from McElroy et al.³⁾

^bNC=non-carcinogenic, ^cWC=weakly carcinogenic, ^dSC=strongly carcinogenic

pH는 6.9 정도이고, DO는 6.5~6.8 mg/l 정도이다.

시료의 원수는 초순수 증류수를 이용하였으며, 반응시간은 6시간으로 하였다. 분석 시료는 일정시간 간격으로 반응기의 중충부에서 매회 5 ml씩 채취하였으며, t-BuOH 및 HCO₃⁻ 농도, pH 등의 조건변화를 주면서 제거효율의 변화를 확인하였다. pH는 0.1 M HNO₃과 0.1 M NaOH로 pH 5.0, 6.9, 9.0로 조절하였다. pH는 pH Meter (Model Orion 290A)를 이용해 측정하였고, DO는 DO Meter (CONSTORT C534)를 이용하여 측정하였다.

일정시간 마다 반응기에서 뽑아낸 5 ml의 수용액을 methylene chloride로 2회 진탕 추출하였다. 그 후 추출액을 무수 Na₂SO₄로 수분을 제거하고, 유리 섬유 여지로 여과하였다. 이 여액을 풍건식 증발기 (Zymark, Model Turbovap 500)를 사용하여 1 ml로 농축하였다. 농축액에 내부표준물질(hexamethylbenzene, Fluka) 10 µl를 첨가하여 GC/MSD 분석용 시료로 이용하여 PAHs를 분석하였다. 전처리를 거친 시료는 자동주입기가 부착된 GC/MSD를 사용하여 분석하였다. GC는 Hewlett Packard, Model HP 5890 series II, MS는 Quadrupole type으로 HP 5972 MSD이다.

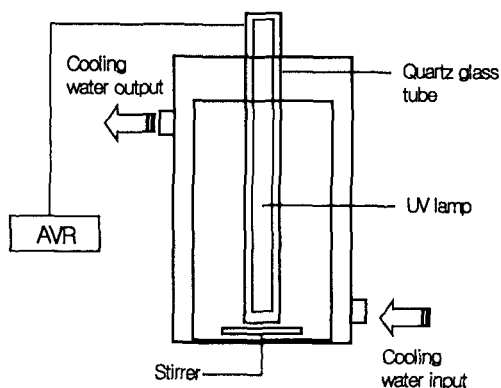


Fig. 2. Schematic diagram of UV system for photodegradation of pyrene, chrysene and benzo[a]pyrene.

Table 2. 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
t-BuOH(2.1×10 ⁻² M)	0.6~0.8	1.0~1.3	1.4~1.6
HCO ₃ ⁻ (5×10 ⁻³ M)	0.7~0.9	1.0~1.3	1.5~1.8

3. 결과 및 고찰

3.1. UV에 의한 PAHs의 광분해

먼저 본 연구의 여러 조건에서 사용된 첨가제에 의해 화합물들이 분해되는지를 검토하기 위해 공시험을 수행하였다. 이를 위해 알루미늄 호일로 광을 차단하여 3시간, 6시간, 12시간 하에서 수행한 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에 나타난 바와 같이 광을 차단한 상태에서 화합물의 분해율은 1.8% 이하로 미미하였다.

UV를 첨가제 없이 조사하여 pyrene, chrysene 및 benzo[a]pyrene의 광분해를 살펴보았다. 200 µg/l의 수용액을 6시간동안 광조사하여 시간에 따른 화합물의 광분해를 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 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. 여기서, 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 유발하며, 전자의 전이 및 여기된 상태의 불안정도가 달라지기 때문인 것으로 사료된다. 이러한 결과는 Sabaté 등¹⁵⁾이 유사한 조건의 PAHs의 광분해 연구에서 phenanthrene의 광분해

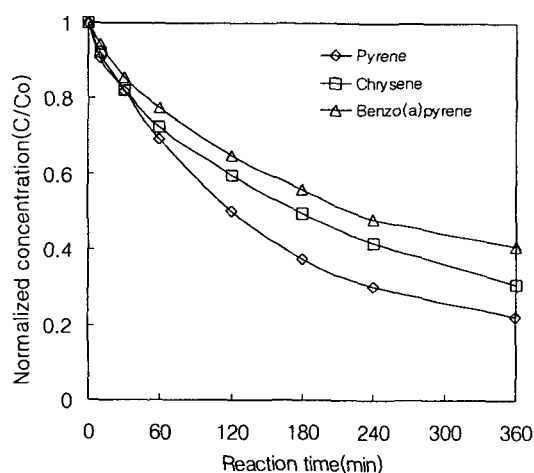


Fig. 3. Photodegradation of pyrene, chrysene and benzo[a]pyrene with time under UV (Co: 200 µg/l, pH: 6.9, Temp.: 17°C).

속도가 phenanthrene에 1개의 벤젠고리가 더 결합되어 있는 pyrene보다 4.49배 높았다는 연구결과와는 유사하지만, Miller와 Olejnik²⁴⁾는 저압수은램프를 사용한 경우 benzo[a]pyrene의 광분해율이 chrysene의 광분해율 보다 높다는 반대되는 결과를 보였다. 이는 본 연구에서 보다 10⁻³배 낮은 농도를 사용하였고, 반응기에 공기를 주입하는 등 본 연구 조건과 다르기 때문인 것으로 추정된다.

3.2. PAHs의 광분해에 미치는 라디칼 억제제의 영향

유기물이 광을 흡수하면 전자의 전이에 의해 여기 상태로 되어 자유 라디칼로 분해되고, 생성되는 자유 라디칼은 산화반응을 통해 유기물을 분해할 수 있다. 따라서, PAHs의 광분해에 미치는 라디칼 억제제의 영향을 살펴보기 위하여 OH 라디칼을 포

함한 라디칼 억제제로 잘 알려져 있는 t-BuOH 및 HCO₃⁻의 농도변화에 따른 영향을 검토하였다.

실험 결과 중에서 pyrene의 광분해에 미치는 t-BuOH의 영향을 Fig. 4에, HCO₃⁻의 영향을 Fig. 5에 나타내었다. 결과는 200 µg/l의 pyrene 수용액 (pH 6.9)에 t-BuOH의 농도를 0, 1×10⁻⁴ M, 1×10⁻³ M, 1×10⁻² M 및 0.1 M로 변화시키고, HCO₃⁻의 농도를 0, 5×10⁻⁵ M, 5×10⁻⁴ M 및 5×10⁻³ M로 변화시켜 6시간동안 조사 후 pyrene의 광분해율을 나타낸 것이다. Fig. 4에서 보는바와 같이 t-BuOH의 농도가 증가함에 따라 광분해율은 감소하였으며, 0.1 M t-BuOH 존재하에서 광분해율은 t-BuOH이 존재하지 않을 때 보다 약 10% 감소하였다. 따라서 UV만을 조사하여 pyrene을 광분해 하는 경우에도 OH 라디칼이 생성되어 광분해에 영향을 미치는 것으로 사료된다.

Fig. 5에서 보는 바와 같이 HCO₃⁻의 농도가 5×10⁻⁴ M까지는 pyrene의 제거효율에 거의 영향을 주지 않았으나 5×10⁻³ M에서 약간 감소하였는데, 이는 Beltrán 등²⁵⁾이 fluorene, phenanthrene 및 acenaphthene의 광분해시에 HCO₃⁻을 10⁻² M까지 첨가하였으나 영향이 없으므로 해서 이들 화합물에 대해서는 라디칼 광산화 반응이 일어나지 않는다고 보고한 결과와는 다소 차이를 보인다. 이러한 차이는 이들 화합물의 농도, 반응기의 조건 등의 차이 때문으로 사료된다.

Fig. 6은 라디칼 억제제를 첨가하여 6시간 동안

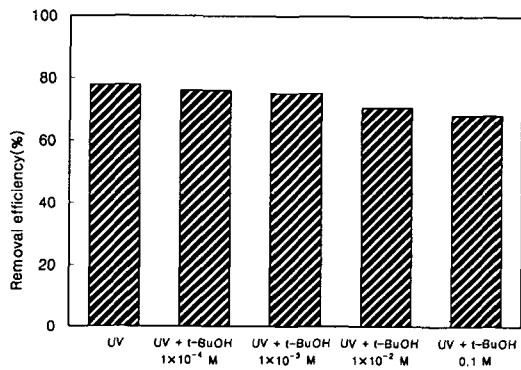


Fig. 4. Effect of radical scavenger (t-BuOH) concentration on the photodegradation of pyrene after 6 hour reaction (Co: 200 µg/l, pH: 6.9, Temp.: 17±1°C).

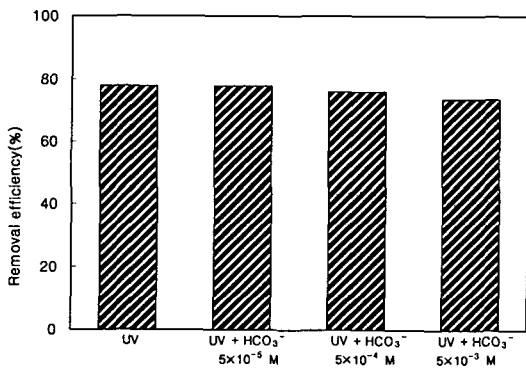


Fig. 5. Effect of HCO₃⁻ concentration on the photodegradation of pyrene after 6 hour reaction (Co : 200 µg/l, pH : 6.9, Temp. : 17±1°C).

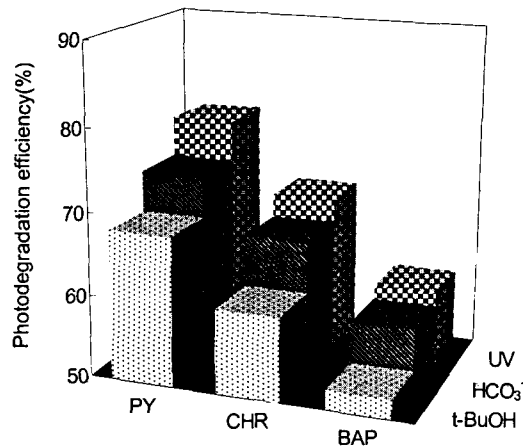


Fig. 6. Comparison of photodegradation efficiency of pyrene, chrysene and benzo[a]pyrene after 6 hour reaction in the presence of radical scavenger (Co: 200 µg/l, pH: 6.9, Temp.: 17±1°C, HCO₃⁻: 5×10⁻³ M, t-BuOH: 0.1M). PY, CHR and BAP indicate pyrene, chrysene and benzo[a]pyrene, respectively.

수중의 Pyrene, Chrysene 및 Benzo[a]pyrene의 광분해(I)

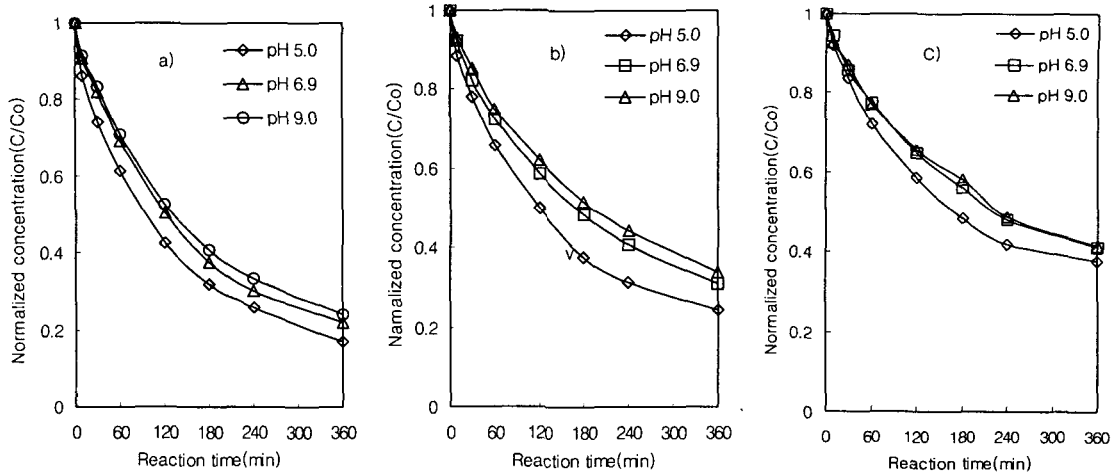


Fig. 7. Effect of pH on the photodegradation of pyrene (a), chrysene (b) and benzo[a]pyrene (c) (Co: 200 $\mu\text{g}/\ell$, Temp: 17 \pm 1 $^\circ\text{C}$).

광조사 했을 때, pyrene, chrysene 및 benzo[a]pyrene의 광분해율을 나타낸 것으로, 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 미미 하였으며, HCO_3^- 를 $5 \times 10^{-3}\text{M}$ 첨가한 경우에는 그 영향이 거의 나타나지 않았다.

3.3. PAHs의 광분해에 미치는 pH의 영향

반응용액의 산도와 알칼리도의 변화는 여기된 전자가 분자에 분포되는 정도의 차이를 유발하여 반응용액의 pH가 광분해 속도에 영향을 일으키는 것으로 알려져 있다.²⁴⁾

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. 7에 나타내었고, pH를 변화시켜 6시간동안 광조사 한 경우에 각 화합물의 광분해율은 Fig. 8에 나타내었다. PAHs가 광분해되는 동안 용액의 pH는 거의 변하지 않았는데, 이는 광분해 되는 동안 산성물질의 생성이 매우 낮기 때문인 것으로 사료된다. Fig. 8에서 pyrene, chrysene 및 benzo[a]pyrene의 제거율을 살펴보면 pH 5.0, 6.9 및 9.0에서 pyrene의 경우 각각 83%, 78% 및 76%이었고, chrysene의 경우 75%, 69% 및 66%이고, benzo[a]pyrene 62%, 58% 및 58%으로 나타났다.

이러한 결과는 chrysene과 benzo[a]pyrene 수용

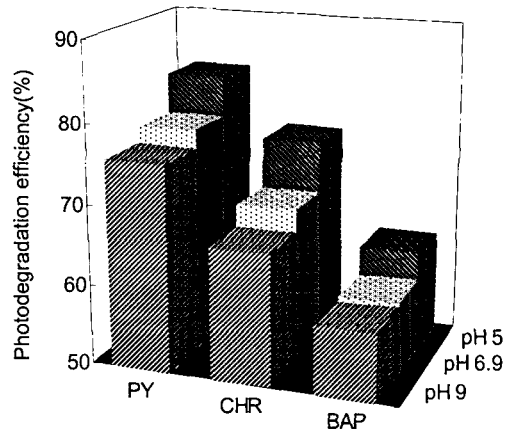


Fig. 8. Comparison of photodegradation efficiency of pyrene, chrysene and benzo[a]pyrene after 6 hour reaction at different pH solutions (Co: 200 $\mu\text{g}/\ell$, Temp: 17 \pm 1 $^\circ\text{C}$). PY, CHR and BAP indicate pyrene, chrysene and benzo[a]pyrene, respectively.

액의 초기 pH의 변화에 따른 광분해는 산성영역으로 갈수록 크게 증가하고, 중성에서 알칼리성으로 갈수록 광분해율의 차이는 작았다는 Miller와 Olejnik²⁴⁾의 결과와는 유사하지만, Beltran 등²⁶⁾이 fluorene, phenanthrene 및 acenaphthene 수용액의 초기 pH 변화에 따른 광분해는 거의 차이가 없었고 보고한 결과와는 상이하였다. PAHs 수용액의 초기 pH 변화에 따른 화합물간의 광분해에 차이를 보이는 이유는 Miller와 Olejnik²⁴⁾가 설명한 것처럼 초

기 pH에 따라 화합물의 전자분포에 차이를 유발하여 광조사시 여기 되는 전자전이 정도(즉, 흡광계수)가 달라지기 때문으로 생각되며, 초기 pH가 증가함에 따라 광분해율이 감소하는 것은 경²⁷⁾이 언급한 바와 같이 광분해에 의해 생성된 CO₂가 수중에 alkalinity(HCO₃⁻, CO₃²⁻) 형태로 존재하여 OH 라디칼 scavenger로 작용하기 때문으로 사료된다.

3.4. PAHs사이의 광분해 속도 비교

PAHs의 광분해 속도는 일반적으로 1차 반응 속도식을 사용하여 계산된다. Fig. 3에 주어진 pyrene, chrysene 및 benzo[a]pyrene의 광분해율을 1차 반응 속도식에 적용하여 구한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 본 연구에 사용된 PAHs 화합물의 광분해는 1차 반응 속도식을 잘 따름을 알 수 있었다. 이로부터 구한 PAHs 수용액에 라디칼 억제제를 첨가하여 광분해를 행한 경우의 속도상수를 Table 3에, 초기 pH를 변화시켜 광분해를 행한 경우의 속도상수를 Table 4에 나타내었다.

Table 3에서 보여지는 바와 같이 pyrene, chrysene 및 benzo[a]pyrene의 광분해 속도상수는 각각 0.0043 min⁻¹, 0.0032 min⁻¹, 0.0025 min⁻¹로 구해졌다. 따라서 화합물 사이의 광분해 속도는 pyrene >

chrysene > benzo[a]pyrene의 순으로 감소하였으며, benzo[a]pyrene에 비해 pyrene 및 chrysene의 광분해 속도는 각각 1.72배, 1.28배 빠르게 광분해되었다. 또한 t-BuOH의 농도가 증가할수록 pyrene의 광분해 속도는 감소하였으며, t-BuOH를 첨가한 경우 광분해 속도는 화합물의 종류에 관계없이 비슷한 비율로 감소하였다. HCO₃⁻을 첨가한 경우도 광

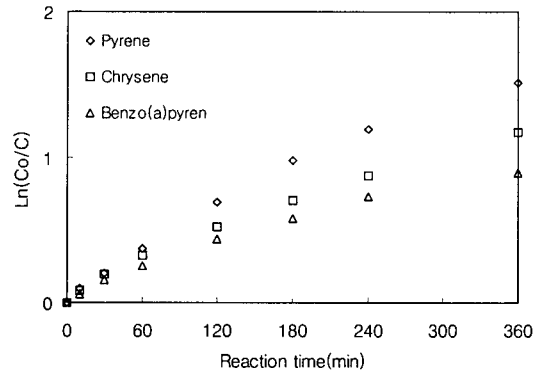


Fig. 9. First-order kinetic plot of the photodegradation of pyrene, chrysene and benzo[a]pyrene (C₀: 200 μg/l, pH: 6.9, Temp.: 17°C).

Table 3. Photodegradation rate constants and determination coefficients (r²) calculated by first order kinetics in the presence of different concentrations of radical scavenger (HCO₃⁻ and t-BuOH) (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/t-BuOH	(1×10 ⁻⁴ M)	0.0040	0.97			
	(1×10 ⁻³ M)	0.0039	0.97			
	(1×10 ⁻² M)	0.0035	0.98			
	(0.1M)	0.0033	0.97	0.0025	0.99	0.0020
UV/HCO ₃ ⁻	(5.9×10 ⁻³ M)	0.0042	0.97			
	(5.9×10 ⁻⁴ M)	0.0040	0.98			
	(5.9×10 ⁻⁵ M)	0.0037	0.99	0.0030	0.99	0.0024

Table 4. Photodegradation rate constants and determination coefficients (r²) calculated by first order kinetics in different pH solutions (C₀: 200 μg/l, 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
pH 5.0	0.0049	0.97	0.0039	0.95	0.0028	0.93
pH 6.9	0.0043	0.97	0.0032	0.97	0.0025	0.96
pH 9.0	0.0040	0.97	0.0030	0.98	0.0025	0.97

수중의 Pyrene, Chrysene 및 Benzo[a]pyrene의 광분해(I)

분해 속도가 감소하지만 그 차이는 미미하였다.

그리고, Table 4에 나타난 바와 같이 초기 pH 변화에 따른 광분해 속도상수를 비교한 결과, pH에 따라 약간의 차이는 있지만 benzo[a]pyrene에 비해 pyrene은 2.96~3.12배, chrysene은 1.2~1.39배 정도 빠르게 광분해 됨을 알 수 있었다.

4. 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, HCO₃⁻ 및 pH 등)의 반응조건에 따른 광분해 실험을 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 라디칼 억제제로 알려진 t-BuOH의 농도가 증가함에 따라 PAHs의 광분해 속도가 감소하였고, HCO₃⁻을 첨가한 경우 광분해 속도가 다소 감소하지만 그 영향은 미미하였다.
- 2) pH가 감소할수록 PAHs의 광분해 속도는 증가하였고, pH가 산성영역에서 중성영역으로 변하는 경우 광분해속도가 크게 감소하지만, 중성영역에서 알칼리성영역으로 변하는 경우 광분해 속도의 차이는 미미하였다.
- 3) PAHs의 광분해 속도는 1차 반응식에 잘 따랐으며, 화합물 사이에서의 광분해 속도는 pyrene > chrysene > benzo[a]pyrene 순으로 감소하였다.

감사의 글

이 논문은 2002년도 제주대학교 두뇌한국 21사업에 의해 지원되었음.

참 고 문 헌

- 1) WHO, 1984, Guidelines for Drinking-Water Quality, 1: Recommendation, WHO Geneva, 44-47pp.
- 2) WHO, 1984, Guidelines for Drinking-Water Quality, 2: Health Criteria and Other Supporting Information, WHO Geneva, 63-246pp.
- 3) 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, 2-33pp.
- 4) 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.
- 5) 정상혁, 1993, 음용수중 다환방향족 탄화수소류(PAHs)의 오염도 조사연구, 연세대학교 석사학위논문, 50pp.
- 6) 정용, 1989, 음용수중 유독성 미량유기오염물질의 오염도와 그 위해성, J. KS WPRC. Sep., 57-69.
- 7) 김준환, 1991, The Report of National Institute of Health, 28(2), 391-403.
- 8) 박호순, 1994, 음용수중 다환방향족탄화수소류의 함유량에 관한 연구, 전북대학교 석사학위논문, 43pp.
- 9) 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.
- 10) Borneff, J., 1969, Elimination of carcinogenic polycyclic aromatic compounds during water purification, GWF, Gas-Wasserfach., 110, 29-34.
- 11) 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.
- 12) Matthews, R. W., 1986, Photo-Oxidation of organic material in aqueous suspensions of titanium dioxide, Wat. Res., 20, 569-578.
- 13) 이창훈, 1998, UV/TiO₂ 시스템을 이용한 수용성 질석유의 분해 특성에 관한 연구, 고려대학교 석사학위논문.
- 14) 다케우찌 고우지, 무라사와 사다오, 이부스키 다카시, 2000, 광촉매의 세계, 대영사.
- 15) Sabaté, J., J. M. Bayona and A. M. Solnas, 2001, Photolysis of PAHs in aqueous phase by UV irradiation, Chemosphere, 44, 119-124.
- 16) Mallakin, A., D. G. Dixon and B. M. Greenberg, 2000, Pathway of anthracene modification under simulated solar radiation, Chemosphere, 40, 1435-1441.
- 17) Rivas, F. J., F. J. Beltrán and B. Acedo, 2000, Chemical and photochemical degradation of acenaphthylene. intermediate identification, J. Hazardous Materials, 75, 89-98.
- 18) Yao, J. J., Z. H. Huang and S. J. Masten, 1998, The ozonation of pyrene: Pathway and

- product identification, *Wat. Res.*, 32(10), 3001-3012.
- 19) Yao, J. J., Z. H. Huang and S. J. Masten, 1998, The ozonation of benzo[A]anthracene: Pathway and product identification, *Wat. Res.*, 32(11), 3235-3244.
- 20) 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.
- 21) Ireland, J. C., B. Dávila and H. Moreno, 1995, Heterogeneous photocatalytic decomposition of polyaromatic hydrocarbons over titanium dioxide, *Chemosphere*, 30(5), 965-984.
- 22) 배범환, 이성재, 박규홍, 조경숙, 정연규, 2001, 생물학적 슬러리 반응조를 이용한 PAHs로 오염된 퇴적오니의 처리성 연구, *대한환경공학회지*, 23(8), 1315-1325.
- 23) 임형남, 김지연, 최희철, 2000, Ozone에 의한 PAHs 오염토양 복원 연구(I): 토양슬러리상 오존산화, *대한환경공학회지*, 22(5), 869-877.
- 24) Miller, J. S. and D. Olejnik, 2001, Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, *Wat. Res.* 35(1), 233-243.
- 25) 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.
- 26) 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.
- 27) 경규석, 2001, UV/TiO₂ 및 UV/H₂O₂에 의한 oxalic acid와 citric acid의 분해 특성, 아주대학교 석사학위논문, 78pp.