

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

감 상 규* · 김 지 용* · 주 창 식 · 이 민 규
부경대학교 화학공학부, 제주대학교 토목환경공학전공
(2003년 2월 7일 접수; 2003년 7월 16일 채택)

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

Sang-Kyu Kam*, Ji-Yong Kim*, Chang-Sik Ju and Min-Gyu Lee

Division of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

*Division of Civil and Environmental Engineering, Cheju National University, Jeju 690-756, Korea

(Manuscript received 7 February, 2003; accepted 16 July, 2003)

The photodegradations of pyrene, chrysene and benzo[a]pyrene that were similar in structure among polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were investigated with a low-pressure mercury lamp (the wavelength of 253.7 nm and UV output of 1.35×10^{-3} J/s). The optimum concentrations of TiO_2 and H_2O_2 on the photodegradation of pyrene, chrysene and benzo[a]pyrene 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 higher concentrations than the optimum, their rates decreased with increasing those concentrations because the white turbidity phenomena occurs in case of TiO_2 and H_2O_2 acts as an OH radical inhibitor. The photodegradation rates among the photodegradation processes such as UV, UV/ TiO_2 , UV/ H_2O_2 , and UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ decreased in the following sequences: UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ > UV/ H_2O_2 > UV/ TiO_2 > UV.

Keywords : Photodegradation, Pyrene, Chrysene, Benzo[a]pyrene, PAHs

1. 서 론

화학산업의 발전으로 화학물질의 종류(약 400만 종) 및 사용량이 크게 증가하고, 이 중 약 6만여종이 일상생활 환경에서 사용되고 있다. 이들 화학물질 및 산업장에서 배출된 유독성 화학물질이 환경 중 유입되면서 식수원인 하천, 호소 등이 크게 오염되고 있다¹⁾. 한편으로는 경제와 생활수준의 향상으로 인하여 건강의 기본요소인 음용수에 대한 관심이 대단히 높아짐에 따라 최근 선진 각 국에서는 음용수 중 유독성 유기오염물질의 측정과 인체영향에 대한 안전성 평가에 관한 연구에 큰 관심을 기울이고 있다.

미국 환경보호청(U.S EPA)에서는 인간의 건강을

보호하기 위해 수중에서 검출되는 미량 유기 오염 물질에 대한 위해성 평가를 통해 음용수 수질기준을 설정하고 있다. 다환 방향족 탄화수소(PAHs)는 벤젠고리 형태가 최소한 2개 이상 결합된 화합물을 말하며, 실온에서 고체상태이며 비점과 용점이 높으나 증기압이 낮고, 분자량 증가에 따라 물에 대한 용해도가 극히 낮은 친유성의 성질을 지니고 있다²⁾. 또한 이러한 화합물은 환경 중에서 Parent AHs (Aromatic Hydrocarbons)에 비해 화학적, 생물학적으로 분해하기 어렵고 영구적인 성질을 지니고 있다³⁾.

특히 음용수 중에 검출되는 PAHs는 높은 급성독성, 발암성 및 변이원성을 유발하기 때문에 이에 대한 관심이 급증하고 있다^{4,5)}. 그러나 수중의 PAHs를 기존의 수처리 기술인 응집침전, 여과 등 물리화학적 처리, 생물학적 처리, 활성탄 처리 등으로 처리하는 처리효율이 낮거나 비용이 높다는 단점이 지적되고 있어, 최근에는 자외선(UV) 또는 오존(O_3)을

Corresponding Author : Min-Gyu Lee, Division of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

Phone : +82-51-620-1468

E-mail : mglee@pknu.ac.kr

이용한 고급산화처리기술(Advanced Oxidation Process, AOP)이 주목을 받고 있다⁶⁻¹¹⁾.

AOP를 이용한 PAHs 제거에 관한 연구는 Rivas 등¹²⁾에 의한 수용액에서의 UV, O₃ 및 H₂O₂의 조합에 따른 acenaphthylene의 제거속도 비교 및 중간생성물에 대한 연구, Yao 등^{13,14)}의 오존산화 처리에 의한 PAHs 제거시 생성되는 중간생성물과 분해경로에 대한 연구, Ireland¹⁵⁾과 Sabaté 등¹⁶⁾의 UV 및 광촉매를 조합한 PAHs 제거에 관한 연구 등과 같은 많은 연구가 수행되고 있다.

그러나 이들 연구들의 대부분은 EPA에서 우선적으로 선정한 16개 항목물질¹⁷⁾에 대한 단일 화합물을 선택한 연구가 주를 이루고 있을 뿐만 아니라, 이들 몇 가지 PAHs 화합물을 동시에 광분해시키는 연구의 경우에도 구조적으로 유사성이 없는 화합물들에 대한 연구들이 대부분이다. 따라서 구조적으로 유사성을 가진 PAHs 화합물들에 대한 광분해 특성을 알아보기 위하여 전보¹⁸⁾에서는 U.S EPA에서 선정한 16개 PAHs 물질 중에서 국내 정수장에서 검출되고 있고, 또한 구조적으로 유사한 3가지 다환방향족화합물(PAHs)인 pyrene, chrysene과 benzo[a]pyrene을 선택하여 이들 상호간의 광분해를 검토하였다. 아울러 광분해에 미치는 여러 첨가제(H₂O₂, TiO₂, t-BuOH, HCO₃⁻ 등)의 첨가와 용액의 초기 pH의 변화에 따른 영향을 검토하였다.

본 연구에서는 구조적으로 유사한 이들 3가지 PAHs를 UV, UV/H₂O₂, UV/TiO₂ 및 UV/TiO₂/H₂O₂ 등의 여러 가지 공정으로 처리시 각 화합물의 광분해 특성과 각 공정별 광분해 특성을 살펴보았다.

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 선택하였으며, 이들 화합물을 에탄올에 녹여 100 mg/l로 제조한 후 초순수 증류수로 200 µg/l로 희석하여 사용하였다. 이들 화합물의 분자구조 및 물리·화학적 성질은 전보¹⁸⁾에 나타내었다.

광촉매로 사용된 TiO₂ 분말은 anatase형(Degussa P-25)으로서 이 입자의 평균직경은 3.3 µm, BET 표면적은 47 m²/g이었다. 기타의 모든 시약은 특급으로 정제 없이 사용하였다. UV램프는 국내 H사에서 판매되고 있는 6W의 저압수은램프를 구입하여 사용하였으며, 파장이 253.7 nm, UV 출력에너지는

1.35×10³ J/s이었다.

2.2. 실험장치 및 방법

본 연구에 사용한 반응장치는 전보¹⁸⁾에서와 같이 glass 재질의 회분식 반응기로서 반응액 용량은 2000 ml로 하고, UV램프의 오염을 차단하면서 동시에 자외선 파장을 적절히 투과시키고자 석영관에 램프를 넣어 반응기 중앙부에 장착하였다.

PAHs의 농도측정은 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 행하였다. 분석 시료는 일정시간 간격으로 반응기의 중층부에서 채취하였으며, 전처리를 거친 시료는 자동주입기가 부착된 GC/MSD를 사용하여 분석하였으며, GC는 Hewlett Packard, Model HP 5890 series II이고, MS는 Quadrupole type으로 HP5972 MSD이다. 이때 컬럼은 DB-5 (0.25 µm, 30 m × 0.25 mm, fused silica tubing 5% Phenyl, 95% methyl poly siloxane film thickness), 운반기체는 헬륨을 사용하였다. 또 시료 주입구의 온도 300°C, 검출기 온도 300°C이며, EPC(electronic pressure control) 기능을 이용하여 유속을 일정하게 유지시켜 최적의 분석조건을 설정하였다. 또한 MSD는 PAHs의 분자 이온 또는 특성 이온을 선택하여 SIM(selected ion monitoring) 방법으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. UV에 의한 PAHs의 광분해

UV 광만을 조사하는 경우에 pyrene, chrysene 및 benzo[a]pyrene의 광분해 특성을 살펴보기 위하여 각 물질의 농도가 200 µg/l인 수용액에 시간에 따른 각 화합물의 농도를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서와 같이 pyrene, chrysene 및 benzo[a]pyrene에

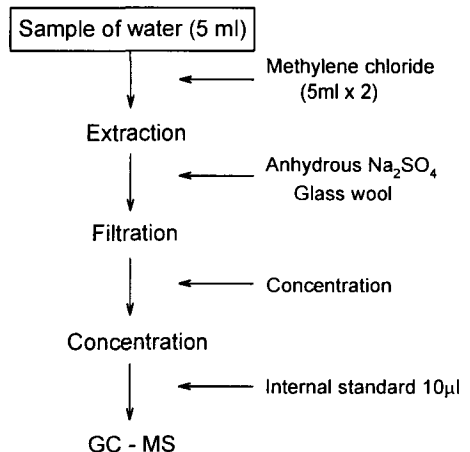


Fig. 1. Experimental procedure for the analysis of PAHs in water.

대해 UV 광조사시 광분해율은 pyrene > chrysene > benzo[a]pyrene의 순으로 감소하였다. 이와 같이 구조적으로 유사한 3물질들에서 벤젠고리 4개가 서로 다르게 배열되어 있는 pyrene 및 chrysene, 그리고 pyrene에 벤젠고리 1개가 더 결합되어 있는 benzo[a]pyrene의 광분해 정도에 차이를 보이는 것은 벤젠고리의 배열형태에 따라 광의 흡수도에 차이를 유발하며, 전자의 전이 및 여기된 상태의 불안정도가 달라지기 때문인 것으로 사료된다¹⁸⁾.

3.2. UV/H₂O₂에 의한 PAHs의 광분해

UV로 수중 유기물을 광분해시킬 경우에 H₂O₂가 존재하면 유기물의 광분해가 증가하나 일정량 이상 존재하면 오히려 광분해가 감소하는 것으로 보고되고 있다^{12,16,19)}. 이는 UV/H₂O₂에 의한 광분해에서 H₂O₂가 OH 라디칼 개시제 및 억제제의 역할을 동시에 수행하기 때문으로 알려져 있다. 따라서 UV공정에서 H₂O₂ 첨가에 따른 pyrene의 광분해 특성을 살펴보기 위해 200 µg/ℓ의 pyrene 수용액(pH 6.9)에 H₂O₂ 농도를 5.9×10⁻⁵ M, 5.9×10⁻⁴ M, 1.5×10⁻³ M 및 5.9×10⁻³ M으로 달리 주입하여 반응시간에 따른 광분해율을 Fig. 3에 나타내었다.

H₂O₂가 존재하는 경우 PAH의 광분해 반응은 빛에 의해 PAH가 직접 광분해 되는 경우뿐만 아니라, OH 라디칼과의 반응을 통해 PAH가 분해되는 경우도 고려해야 한다. Beltran 등¹⁹⁾에 의하면 OH 라디칼이 포함된 라디칼 메커니즘은 과산화수소가 직접 광분해 되어 OH 라디칼이 생성되어 PAH와 반응하여 PAH를 분해시키고, 또한 과산화수소는 OH 라디칼과 반응하여 제거효율을 감소시킬 수도 있는

것으로 보고되었다. 따라서 저농도의 과산화수소가 존재하는 경우에는, 과산화수소가 빛에 의해 분해되어 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. 본 연구에서도 Fig. 3에서와 같이 H₂O₂의 농도가 1.5×10⁻³M까지는 H₂O₂가 직접 광분해 되어 OH 라디칼이 생성되어 광분해율이 증가하지만, 이 보다 높은 농도에서는 H₂O₂가 OH 라디칼과 반응함으로써 과산화수소는 오히려 OH 라디칼에 대한 scavenger로 작용하여 광분해율이 감소한 것으로 사료된다.

H₂O₂ 농도를 1.5×10⁻³M 첨가한 경우에 pyrene, chrysene 및 benzo[a]pyrene의 광분해시 시간에 따른 각 화합물의 농도변화를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서와 같이 UV/H₂O₂에서 6시간 광조사 후 pyrene, chrysene, benzo[a]pyrene의 광분해율은 각각 95, 89 및 82%로 나타났다.

3.3. UV/TiO₂에 의한 PAHs의 광분해

TiO₂는 광에너지를 흡수하여 광활성을 나타내는 광촉매성 물질로서 UV광을 조사하면 표면에 화학흡착된 수산화기 및 물분자가 광생성된 정공에 전자를 채우고 산화됨으로써 OH 라디칼이 생성된다²⁰⁾. 생성된 OH 라디칼과 유기물과의 반응은 자유라디칼 반응과 유사한 일련의 반응을 거쳐 CO₂로의 완전산화에 이르게 되는데^{11,21)}, UV 공정에서 첨가되는 TiO₂의 농도에 따라 유기물의 광분해에 차이를 보이는 것으로 알려져 있다^{16,22)}. 따라서 TiO₂의 첨

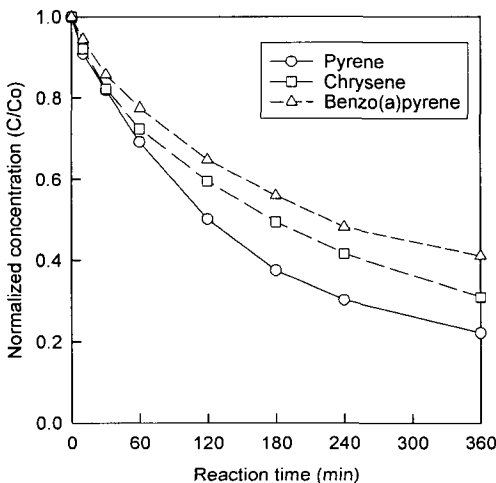


Fig. 2. Photodegradation of pyrene, chrysene and benzo[a]pyrene with time under UV(Co : 200 µg/ℓ, pH : 6.9, Temperature : 17°C).

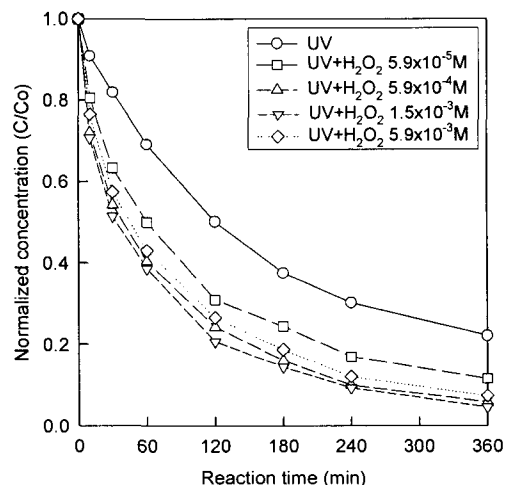


Fig. 3. Effect of H₂O₂ concentration on the photodegradation of pyrene (Co : 200 µg/ℓ, pH : 6.9, Temperature : 17°C).

가농도에 따른 pyrene의 광분해 특성을 살펴보기 위해 pyrene의 농도가 200 $\mu\text{g}/\ell$ 인 수용액에 TiO_2 의 첨가 농도를 0, 0.25, 0.5, 1 및 2 g/ℓ 로 달리 주입하여 시간에 따른 pyrene의 농도변화를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 TiO_2 의 농도가 0에서 1 g/ℓ 로 증가함에 따라 광분해율이 증가하다가 1 g/ℓ 이상의 농도에서는 오히려 광분해율이 감소하였다.

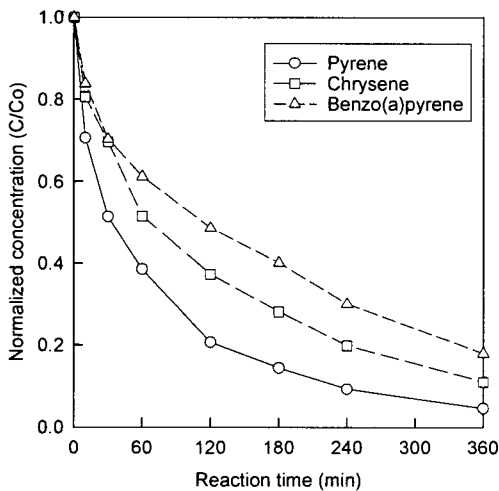


Fig. 4. Photodegradation of pyrene, chrysene and benzo[a]pyrene with time under UV/ H_2O_2 (C_0 : 200 $\mu\text{g}/\ell$, pH : 6.9, H_2O_2 : 1.5×10^{-3} M, Temperature : 17 $^\circ\text{C}$).

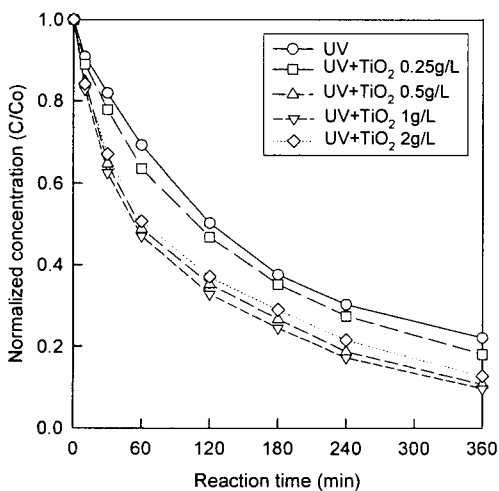


Fig. 5. Effect of TiO_2 Concentration on the photodegradation of pyrene (C_0 : 200 $\mu\text{g}/\ell$, pH : 6.9, Temperature : 17 $^\circ\text{C}$).

이러한 결과는 강 등²³⁾, 손 등²⁴⁾ 및 전²⁵⁾의 결과에서와 같이 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 1 g/ℓ 이상 첨가하게 되면 수중으로 투과되는 광에너지를 차단하므로 결국 광촉매 표면에서의 광촉매 반응을 방해하게 되어 분해율이 감소하는 것으로 설명된다.

화합물 사이의 광분해에 미치는 TiO_2 영향을 살펴보기 위해 TiO_2 를 1 g/ℓ 의 농도로 첨가한 후 UV 조사하여 pyrene, chrysene 및 benzo[a]pyrene의 각 화합물의 농도가 200 $\mu\text{g}/\ell$ 인 수용액에 UV 광을 조사시 시간에 따른 화합물의 광분해율을 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 6시간 광조사 후 pyrene, chrysene, benzo[a]pyrene의 광분해율은 각각 90, 83, 75%로 나타났다.

3.4. UV/ TiO_2 / H_2O_2 에 의한 광분해

유기물의 광분해는 UV 공정에서 H_2O_2 와 TiO_2 를 동시에 첨가하였을 경우가 UV, UV/ H_2O_2 및 UV/ TiO_2 공정의 경우보다 유기물의 광분해가 향상되는 것으로 알려져 있다²⁶⁻²⁸⁾. 손 등²⁹⁾은 오염물질을 광분해시에 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 광분해 속도나 광분해율이 증가한다고 하였다. 따라서 본 연구에서는 UV/ TiO_2 / H_2O_2 공정에 의한 pyrene, chrysene 및 benzo[a]pyrene의 광분해 특성

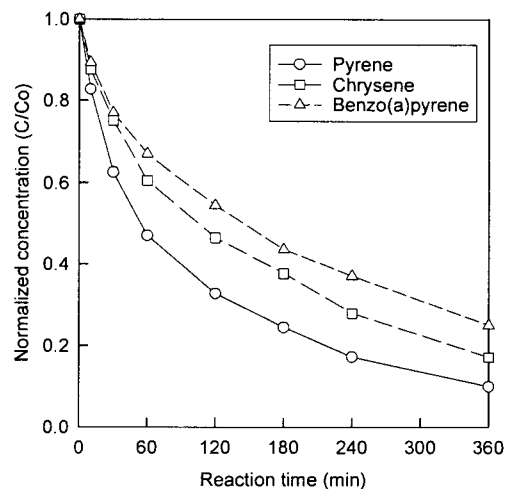


Fig. 6. Photodegradation of pyrene, chrysene and benzo[a]pyrene with time under UV/ TiO_2 (C_0 : 200 $\mu\text{g}/\ell$, pH : 6.9, TiO_2 : 1 g/ℓ , Temperature : 17 $^\circ\text{C}$).

을 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. 7에 나타내었다. 또한 앞 절에서 검토한 UV 공정(Fig. 2), UV/ H_2O_2 공정(Fig. 4) 및 UV/ TiO_2 공정(Fig. 6)과 Fig. 7의 UV/ TiO_2/H_2O_2 공정에서 6시간 후의 pyrene, chrysene 및 benzo[a]pyrene의 광분해율을 Fig. 8에

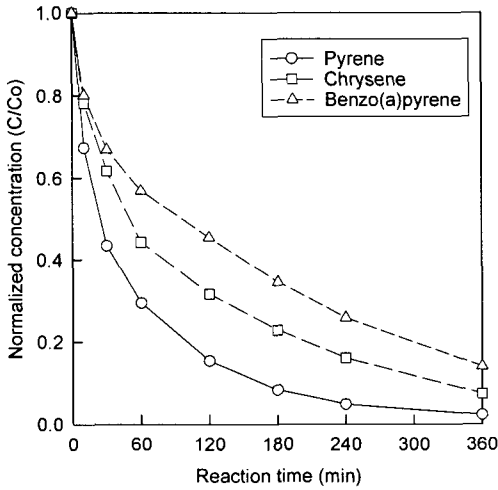


Fig. 7. Photodegradation of pyrene, chrysene and benzo[a]pyrene with time under UV/ TiO_2/H_2O_2 ($Co : 200 \mu\text{g/l}$, pH : 6.9, $H_2O_2 : 1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $TiO_2 : 1 \text{ g/l}$, Temperature : 17°C).

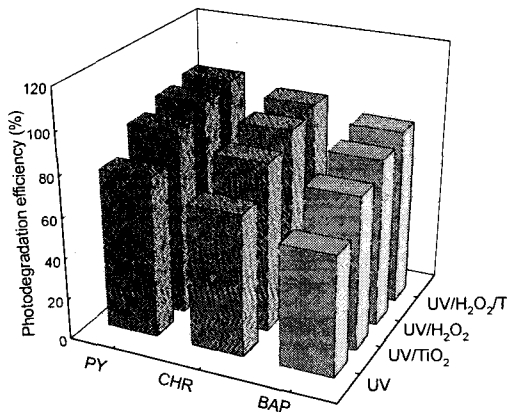


Fig. 8. Comparison of photodegradation efficiencies of pyrene, chrysene and benzo[a]pyrene after 6 hour reaction at different conditions ($Co : 200 \mu\text{g/l}$, pH : 6.9, Temperature : 17°C , $H_2O_2 : 1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $TiO_2 : 1 \text{ g/l}$). PY, CHR and BAP indicate pyrene, chrysene and benzo[a]pyrene, respectively.

요약하여 나타내었다. Fig. 8에서 보여지는 바와 같이 화합물사이의 광분해는 각 공정 모두에 대해 pyrene > chrysene > benzo[a]pyrene의 순이었으며, PAHs의 공정별 광분해능은 UV/ TiO_2/H_2O_2 > UV/ H_2O_2 > UV/ TiO_2 > UV의 순으로 나타났다.

이러한 결과는 김²⁸⁾의 결과에서와 같이 TiO_2 와 과산화수소를 동시에 첨가한 경우 TiO_2 에 생성되는 정공과 과산화수소가 반응하여 OH 라디칼을 생성하고, 또한 과산화수소의 직접 광분해에 의해 OH 라디칼이 생성되어, OH 라디칼과 오염물질과 반응하여 광분해가 촉진되기 때문으로 설명되었다.

3.5. UV공정에 의한 PAHs사이의 광분해 속도 비교

Matthews⁹⁾과 Al-Ekabi 등³⁰⁾에 의하면 일반적으로 광분해 반응에서 TiO_2 표면의 모든 반응성 촉매 site가 분해물질의 입자에 점유되기 때문에 광분해 효율은 반응성 촉매 sites에 의하여 제한됨으로 인하여 반응 속도식은 다음과 같은 1차 반응 속도식을 따른다고 보고하였다.

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt \quad (1)$$

여기서 k는 반응속도 상수(min^{-1}), t는 반응시간 (min)이고, C_0 는 반응물의 초기농도(M), C는 반응물의 농도(M)이다. 식 (1)에서 시간 t의 함수로 $\ln(C/C_0)$ 를 그리면 기울기 -k를 가지는 직선이 된다.

UV, UV/ H_2O_2 , UV/ TiO_2 및 UV/ TiO_2/H_2O_2 의 각 공정에 의해 PAHs 화합물을 광분해시킬 경우에 있어서 시간에 따른 농도변화 결과 중에서 Fig. 2-7를 식 (1)의 1차 반응 속도식에 적용한 결과 중에서 pyrene의 대한 결과를 Fig. 9-11에 나타내었다. 그

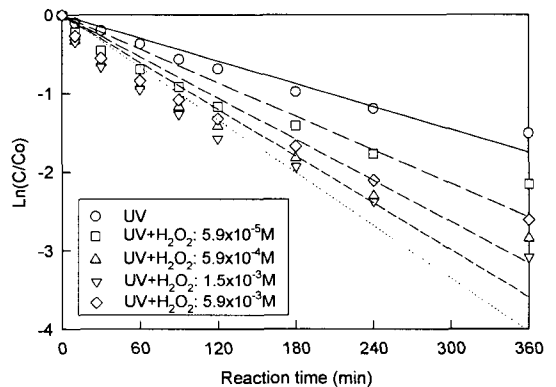


Fig. 9. First-order plots of pyrene in various H_2O_2 concentration on the photodegradation.

림에서 보여지는 바와 같이 PAHs 화합물의 광분해는 1차 반응 속도식을 잘 따름을 알 수 있었으며, 이로부터 구한 속도상수를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보여지는 바와 같이 UV/H₂O₂에서 광분해 속도는 benzo[a]pyrene에 비해 pyrene 및 chrysene은 각각 1.86배, 1.34배 증가하였다. 또한, UV공정에 비해 UV/H₂O₂공정에서는 광분해 속도가 1.76~1.91배 정도 증가하였다. 따라서 PAHs 광분해에 있어서 H₂O₂를 첨가한 경우의 영향은 화합물에 관계없이 거의 비슷한 비율로 증가하였으며, UV/TiO₂에서의 광분해 속도도 1.44~1.47배 정도로 화합물에 관계없이 거의 같은 비율로 증가함을 알 수 있었다. UV/TiO₂/H₂O₂ 공정에서 물질 사이의 광분해 속도상수를 비교해 보면 benzo[a]pyrene에 비해 pyrene은 2배, chrysene은 1.36배 높았다.

각 공정에 따른 pyrene, chrysene 및 benzo[a]pyrene의 광분해 속도를 비교해보면 UV/TiO₂/H₂O₂에서의 광분해 속도는 pyrene, chrysene 및 benzo[a]pyrene에 대해 UV에서 보다 각각 2.33배, 2.12배 및 2배 빠르며, UV/TiO₂에 비해서는 각각 1.61배, 1.44배 및 1.35배 빠르고, UV/H₂O₂에서 보다 각각 1.22배, 1.15배 및 1.14배 빨랐다.

PAHs 사이의 광분해 속도는 pyrene > chrysene > benzo[a]pyrene의 순으로 나타났으며, 광분해 공정 사이의 PAHs의 광분해 속도는 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.

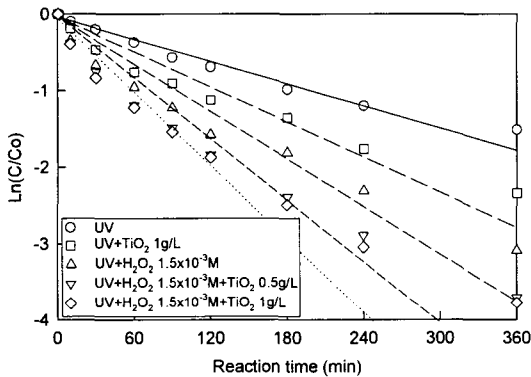


Fig. 10. First-order plots of pyrene in various TiO₂ concentration on the photodegradation.

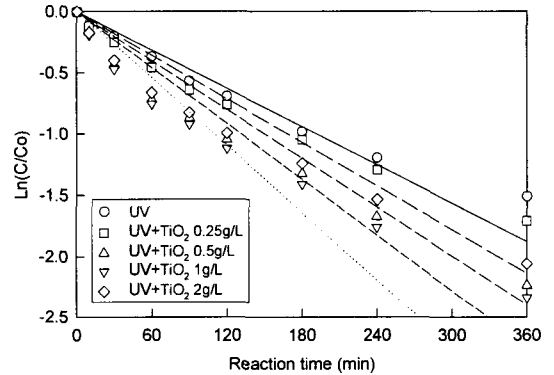


Fig. 11. First-order plots of pyrene in various TiO₂ concentration on the photodegradation.

Table 1. 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, Temperature : 17°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	-	-	-	-
	(0.5 g/ℓ)	0.0059	-	-	-	-
	(1 g/ℓ)	0.0062	0.0047	0.98	0.0037	0.97
	(2 g/ℓ)	0.0054	-	-	-	-
UV/H ₂ O ₂	(5.9×10 ⁻⁵ M)	0.0059	-	-	-	-
	(5.9×10 ⁻⁴ M)	0.0076	-	-	-	-
	(1.5×10 ⁻³ M)	0.0082	0.0059	0.98	0.0044	0.98
	(5.9×10 ⁻³ M)	0.0070	-	-	-	-
UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	1.5×10 ⁻³ M +1 g/ℓ	0.0102	0.0068	0.97	0.005	0.98

4. 결 론

다환방향족화합물(PAHs)인 pyrene, chrysene 및 benzo[a]pyrene의 구조적으로 유사한 3가지 화합물에 대해 253.7 nm의 파장을 방출하는 UV램프를 사용하여 여러 공정조건에서(UV, UV/TiO₂, UV/H₂O₂, UV/TiO₂/H₂O₂)의 광분해 특성을 검토하였다. 본 연구조건에서 광분해에 미치는 TiO₂ 및 H₂O₂의 최적농도는 각각 1.0 g/l, 1.5×10⁻³ M으로 나타났고, 최적농도까지는 TiO₂ 및 H₂O₂의 농도가 증가할수록 OH 라디칼의 생성량이 많이 지므로 광분해 속도는 증가하였다. 그러나 최적농도 보다 높은 농도를 첨가할 경우에는 TiO₂에서는 백탁 현상이 일어나고, H₂O₂의 경우에는 H₂O₂가 라디칼 억제제로 작용하여 광분해 속도가 오히려 감소하였다. PAHs의 광분해 속도는 1차 반응식에 잘 따랐으며, 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/TiO₂의 경우 각각 0.0062 min⁻¹, 0.0047 min⁻¹, 0.0037 min⁻¹, UV/H₂O₂의 경우 각각 0.0082 min⁻¹, 0.0059 min⁻¹, 0.0044 min⁻¹, UV/TiO₂/H₂O₂의 경우 각각 0.0102 min⁻¹, 0.0068 min⁻¹, 0.0050 min⁻¹으로 나타났다. 화합물 사이에서의 광분해 속도는 pyrene > chrysene > benzo(a)pyrene 순으로 감소하였고, 광분해 공정간의 광분해 속도는 UV/H₂O₂/TiO₂ > UV/H₂O₂ > UV/TiO₂ > UV의 순으로 감소하였다.

하지만 구조적으로 유사한 PAHs 화합물의 광분해 특성을 보다 명확하게 규명하기 위해서는 보다 다양한 조건에서 광분해 반응의 속도론을 검토해야 하고, 또한 광분해 메커니즘 및 중간체의 확인 등에 관한 연구도 동시에 이루어져야 한다.

참 고 문 헌

- 1) Smeets, J., 1982, EEC directive on new chemicals, J. Water Pollut. Control Fed., 81(2), 241-244.
- 2) Eisler, R., 1987, Polycyclic aromatic hydrocarbons hazard to fish, wildlife, and invertebrates, U.S. Fish and Wild Service, Washington D.C. Biol. Rept., 85pp.
- 3) Hoodftman, R.N., 1981, Inventory of data on environmental carcinogens, PAHs and N-Heterocycles. Report to the EC-JRC, The Netherlands, TNO CI, 88pp.
- 4) 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.
- 5) 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.
- 6) 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, 2020-2028.
- 7) Borneff, J., 1969, Elimination of carcinogenic polycyclic aromatic compounds during water purification, GWF, Gas-Wasserfach., 110, 29-34.
- 8) 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.
- 9) Matthews, R. W., 1986, Photo-oxidation of organic material in aqueous suspensions of titanium dioxide, Wat. Res., 20, 569-578.
- 10) 최중인, 1997, TiO₂를 현탁시킨 반응기에서 포름산의 광화학적 분해와 신경망을 이용한 전산모사, 연세대학교 석사학위논문. 63pp.
- 11) 김영도, 2000, 광촉매의 세계, 대영사. 62-108pp.
- 12) Rivas, F. J., F. J. Beltrán and B. Acedo, 2000, Chemical and photochemical degradation of acenaphthylene. intermediate identification, J. Hazardous material, 75, 89-98.
- 13) 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.
- 14) 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.
- 15) Ireland, J. C., B. Dávila and H. Moreno, 1995, Heterogeneous photocatalytic decomposition of polyaromatic hydrocarbons over titanium dioxide, Chemosphere, 30(5), 965-984.
- 16) Sabaté, J., J. M. Bayona and A. M. Solnas, 2001, Photolysis of PAHs in aqueous phase by UV irradiation, Chemosphere, 44, 119-124.
- 17) Keith, L. H. and W. A. Telliard, 1979, Priority pollutants 1-year perspective view, Environ.

- Sci. Technol., 13, 416-423.
- 18) Kim, J. Y., C. G. Hu, M. G. Lee and S. K. Kam, 2003, Photodegradation of pyrene, chrysene and benzo[a]pyrene in water (I), J. of Environ. Sci., 12(3), 337-344.
 - 19) 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.
 - 20) Ollis and Turche, 1989, Intermediates and mutual rate inhibition, J. Catalysis, 119, 483-496.
 - 21) 정연균, 1996, 광촉매 TiO₂를 이용한 페놀의 산화처리에 관한 연구, 연세대학교 박사학위논문, 138pp.
 - 22) 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.
 - 23) 강준원, 박훈수, 최광호, 1995, 이산화티타늄 광촉매에서의 광분해반응에 의한 유기물질 제거에 관한 연구, 대한환경공학회지, 17(3), 283-294.
 - 24) 손희중, 유명호, 최갑규, 김성윤, 이성식, 2000, UV/TiO₂/H₂O₂와 초음파를 이용한 시스템에서 Aniline 및 TOC의 산화능 향상에 관한 연구, 공업화학회지, 11(7), 737-742.
 - 25) 전승렬, 1996, 자외선 조사와 TiO₂ 반도체 촉매를 이용한 난분해성 오염물질의 산화반응 처리에 관한 연구, 연세대학교 박사학위논문, 114pp.
 - 26) Tanaka, K., K. Abe, C.Y. Sheng and T. Hisanaga, 1992, Photocatalytic wastewater treatment combined with ozone pretreatment, Environ. Sci. Technol., 26, 2534-2536.
 - 27) 류성필, 1999, TiO₂ 광촉매를 이용한 Diazinon의 광분해에 관한 연구, 제주대학교 석사학위논문, 54pp.
 - 28) 김효정, 2001, TiO₂ 광촉매를 이용한 LAS의 제거에 관한 연구, 제주대학교 석사학위논문, 35pp.
 - 29) 손희중, 유명호, 최갑규, 김성윤, 이성식, 2000, UV/TiO₂/H₂O₂와 초음파를 이용한 시스템에서 Aniline 및 TOC의 산화능 향상에 관한 연구, 공업화학회지, 11(7), 737-742.
 - 30) Al-Ekabi, H. and N. Serpone, E. Pelizzeti, C. Minero, M.N. Fox and R.B. Draper, 1989, Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis, Langmuir, 5, 250.