

오존, UV, 오존/UV 혼합 공정을 이용한 Diethyl Phthalate(DEP)의 제거특성 연구

정연정 · 오병수 · 강준원[†]

연세대학교 환경공학과

(2005년 12월 26일 접수, 2006년 1월 29일 채택)

Characterization of Diethyl Phthalate(DEP) Removal using Ozone, UV, and Ozone/UV Combined Processes

Yeon Jung Jung · Byung Soo Oh · Joon-Wun Kang[†]

Department of Environmental Engineering, Yonsei University, YIEST

ABSTRACT : Three candidate processes(ozone alone, UV alone and ozone/UV combined processes) were evaluated for the removal of diethyl phthalate(DEP). Of the candidates, the ozone/UV process showed the highest removal efficiency of DEP. To elucidate a major oxidant for DEP oxidation in the ozone/UV process, the effects of pH and hydroxyl radical(OH[•]) scavenger were investigated. As a result, it was found that OH[•] plays a important role for DEP elimination. Meanwhile, the direct reaction between ozone and DEP was negligible. Observing the pseudo first-order rate of DEP removal in ozone alone and ozone/UV processes, the different pattern was obtained from two processes. The ozone/UV process was well plotted following the pseudo first-order, but in the ozone alone process the rate was divided into fast and slow phases. DEP degradation characteristics in ozone alone and ozone/UV was also investigated by observing the HPLC spectrum. We detected unknown compounds that were guessed to DEP byproducts and observed the formation and disappearance of the unknown compounds according to reaction time. Observing of high removal of TOC in ozone/UV combined process, it was found that DEP and DEP byproducts are completely oxidized by ozone/UV combined process.

Key Words : Diethyl Phthalate(DEP), Ozone/UV, OH Radical

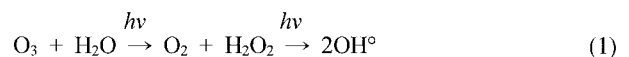
요약 : 본 연구는 오존 단독, UV 단독 및 오존/UV 혼합 공정을 이용하여 DEP의 제거 특성을 알아보고자 수행되었다. 실험 결과로서, 오존/UV 공정에서 가장 높은 제거 효율을 나타냈다. 오존 및 오존/UV 공정에서 DEP의 분해 경로를 파악하기 위해서 pH 변화 및 OH 라디칼(OH[•]) scavenger 첨가 유무에 따른 제거 정도를 비교하였다. 그 결과, DEP 분해 시 OH[•]과의 반응이 주된 반응이며, 오존에 의한 직접 산화 반응 및 UV에 의한 광분해 반응은 무시할 정도로 작았다. 오존 및 오존/UV 공정에서 DEP의 의사일차속도상수를 비교하였을 때, 오존/UV 공정은 일차속도에 잘 일치한 반면 오존 단독 공정에서는 일차속도로 제거되는 경향이 초기에 빠르고 일정한 반응시간 이후에 느려지는 두 영역으로 나뉘어 나타났다. 오존 및 오존/UV 공정에 의해 생성되는 DEP 산화 부산물을 간접적으로 확인하기 위해 HPLC 스펙트럼을 조사한 결과 미지의 물질이 검출되었으며, 반응시간에 따라 이 물질이 생성되다가 감소하는 일정한 경향을 보였다. 또한, 오존/UV 혼합공정에서 높은 TOC 제거율을 나타내 DEP 및 DEP 산화부산물까지 완전 산화됨을 확인하였다.

주제어 : Diethyl phthalate (DEP), 오존/UV, OH 라디칼 (OH[•])

1. 서론

일반적으로 오존은 강한 산화제(전위차: 2.07 V)로, 맛 냄새 및 트리할로메탄 전구물질을 효과적으로 제거할 수 있는 장점이 있어 정수처리에 크게 각광을 받고 있다.¹⁾ 그러나 오존은 단일결합으로 이루어진 화합물이나 -COOH 및 -NO₂와 같은 기로 이루어진 방향족 화합물에는 반응성이 매우 낮기 때문에 오존의 직접반응은 유기물 산화에 비교적 선택적인 특징이 있다.²⁾ 반면, OH 라디칼(OH[•], hydroxyl radical)은 오존 보다 높은 산화전위 (2.80 V)를 가지며 비 선택적으로 유

기물과 반응하기 때문에 화학적 산화 처리에 효과적으로 적용될 수 있다.³⁾ 따라서 OH[•]을 이용하여 유기물질을 제거하는 방법인 고급산화처리공정(AOPs: advanced oxidation processes)에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.⁴⁾ 본 연구에서 사용한 오존/UV 혼합 공정은 오존 단독 공정에서 일어나는 반응과 UV 조사가 동시에 일어나도록 구성된 공정으로 OH[•]의 생성을 극대화시켜 오존 단독 공정의 한계를 극복할 수 있는 고급산화처리 공정 중 하나이다. 다음 식 (1)~(3)에서는 오존/UV 공정에서의 OH[•]의 생성경로를 나타내었다.



[†] Corresponding author
E-mail: jwk@yonsei.ac.kr
Tel: 033-760-2494

Fax: 033-763-5224



Phthalate는 플라스틱이 부서지지 않고 유연성을 주기 위해서 첨가하는 가소제의 일종으로 플라스틱의 사용이 증가함에 따라 가소제의 사용량 또한 늘어나고 있다. 주로 사용하는 가소제 화합물로서 di(2-ethylhexyl) phthalate(DEHP), dibutyl phthalate(DBP), butyl benzyl phthalate(BBP), diethyl phthalate (DEP) 등이 있는데 최근 이들 물질이 내분비계 장애 의심 물질로 알려지면서 생태계 및 인체에 미치는 영향에 대한 논란이 계속 되고 있다.⁵⁾ 또한 이전의 연구 결과, 대다수 서울시민의 상수원수인 팔당호에서 이러한 물질들이 낮은 농도이지만 시기에 관계없이 지속적으로 검출되고 있음을 확인하였다.⁶⁾ Phthalate 물질 중 가장 사용량이 많고 하천 및 호수에서 빈번히 검출되고 있는 DEHP의 경우, 먹이 사슬에 의한 생물 농축 실험 결과 어류 체내에 축적되는 경도가 대부분 물에 의한 것이며 생태계 구성 환경에 따라 생물체의 축적량 변화 가능성이 제시되었다.⁷⁾ 이러한 phthalate 및 내분비계 장애 의심 물질은 수중에 적은 농도로 존재하지만 장기간 노출 시 인체 및 생태계에서 나타나는 변화에 대한 우려가 높아지고 있어, 정수처리장 등에서 효과적으로 제거할 수 있는 방법에 대한 연구가 요구된다. Phthalate는 300 nm 이상의 파장에서 UV 흡광도가 낮아 자연수 중에서 광분해에 의한 반감기가 수개월에서 길게는 수년에 이르며,⁸⁾ UV 단파장 영역에서조차 완전산화 되기 어렵다.⁹⁾ 또한 phthalate 물질을 제거하기 위해서 생물학적 수 처리 방법이 연구되었으나,¹⁰⁾ 미생물에 대한 phthalate의 독성 영향과 같은 결점이 제기되었다.^{11,12)} 한편 산화적인 방법으로 Milhot 등은 photo-Fenton 공정을 이용하여 하수 방류수에 존재하는 DEP의 제거를 평가하였으며, 이 공정에서 생성되는 OH[•]이 DEP 제거에 효과적이라는 결과를 발표하였다.¹³⁾ 따라서 본 연구에서는 phthalate 물질 중 DEP를 대상 물질로 하여 고급 산화 공정 중 하나인 오존/UV 혼합 공정에 의한 제거 효율 및 경향을 파악하고 오존 및 UV 단독 공정들과 비교하였다. 또한 pH 4 및 7조건과 OH[•] scavenger 첨가 유무에 따른 실험을 통해 DEP의 분해

경로를 파악하였으며, 각 공정에서 DEP의 완전 산화 정도를 평가하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 대상 실험수 제조

DEP는 Supelco(99%)社에서 구입하였으며, 다른 종류의 phthalate에 의한 오염을 최소화하기 위해 정제수(Duksan pure chemical)에 5, 10, 30, 50, 100 μM을 조제하여 충분히 용해 되도록 상온에서 6시간 이상 교반한 후 본 실험에 사용하였다. 또한, 0.1 M phosphate buffer(pH 7)로 시료의 pH를 일정하게 조절하였다.

2.2. 실험 방법

고도산화처리 공법으로 오존 단독, UV 단독 및 오존/UV 혼합 공정을 적용하여 DEP의 제거 경향을 관찰하였다. 실험에 사용된 반응기는 500 mL 용량의 pyrex 재질로 된 반회분식으로, 반응기 내부에 석영관을 설치하여 오존/UV 공정이 한 반응기 내에서 이루어질 수 있도록 구성하였다. Fig. 1에 제거 실험에 사용된 공정 모식도를 나타내었다. 오존기체는 오존 발생기(OZONIA, 방전식)를 통해 발생시켜 0.5 L/min의 일정한 유량으로 반응기에 주입되도록 하였고, 주입 오존 농도를 5.0 mg/L-min으로 하여 30분 동안 반응시켰다. 대상 실험수와 반응 후 배출되는 오존 가스를 2% KI solution으로 포집하여 반응하지 않고 배출되는 오존 농도를 측정하였으며, 잔류 오존 농도는 FIA(Flow injection analysis)법으로 구성된 연속측정 장치를 통하여 indigo method로 분석하였다. UV 조사는 254 nm 파장의 Lamp(WEDECO, Intensity 0.4 W/L)를 이용하여 반응기 내부 석영관을 통해 조사되도록 하였다. 또한, 시료에 OH[•]의 probe compound로 일반적으로 알려져 있는 *p*-chlorobenzoic acid(*p*CBA) 2 μM과 OH[•] inhibitor 중 하나인 *t*-butyl alcohol(*t*-BuOH) 20 mM을 주입하여 오존 및 오존/UV 혼합 공정 시 발생하는 OH[•]이 DEP 분해에 미치는 영향을 간접적으로 평가하였다.^{14,15)}

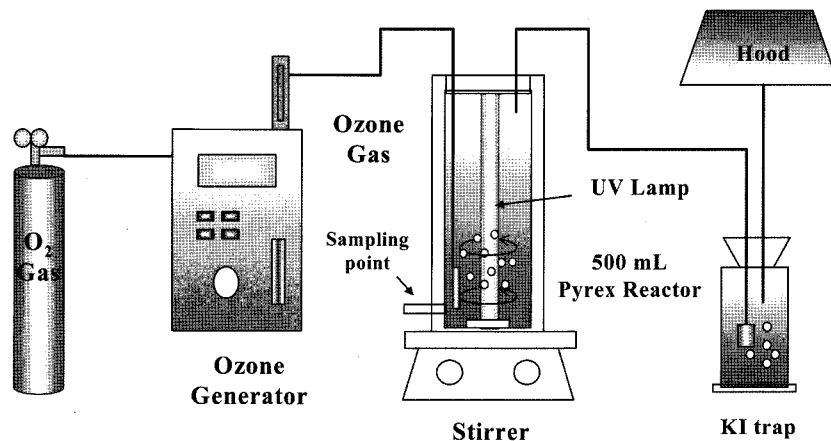


Fig. 1. Schematic diagram of semi-batch reactor for ozone/UV process.

Table 1. Analytical condition of DEP and pCBA with high performance liquid chromatography

DEP	pCBA
Column: Waters 5 μ m ODS2 4.6 \times 250 mm column	Column: Waters 5 μ m ODS2 4.6 \times 250 mm column
Eluent: Acetonitrile/DW(40/60, v/v)	Eluent: 5 mM phosphoric acid/ MeOH(40/60, v/v)
Flow rate: 1 mL/min	Flow rate: 1 mL/min
Sample Volume: 500 μ L	Sample Volume: 500 μ L
Detection: UV-VIS. λ =275 nm	Detection: UV-VIS λ = 235 nm

2.3. 시료 분석

일정 시간 간격으로 시료를 취하여 HPLC(Gilson)로 DEP와 pCBA의 농도를 분석하였다. DEP 및 pCBA의 분석 조건을 Table 1에 나타내었다. 또한, DEP의 완전 산화 인자로써 TOC Analyser(Tekmar Dohrmann, Phoenix 8000)로 TOC 농도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 오존, UV, 오존/UV 공정에 의한 DEP의 제거

고도 산화 처리 공정의 일종인 오존 단독, UV 단독, 오존/UV 혼합 공정에서의 공정별 DEP의 제거 경향을 파악하기 위해서 오존 주입량을 5.0 mg/L-min 으로 하여 30분 동안 반응하였다. Fig. 2에 각 공정 별 제거 효율을 나타내었다. UV 단독 공정에서는 30분 조사 시 약 25%로 낮은 제거 효율을 보인 반면, 오존 단독 및 오존/UV 혼합 공정의 경우, 최종 30분 반응 시 각각 75%, 99%로 높은 제거 효율을 나타내었다.

오존 단독 및 오존/UV 혼합 공정에서 DEP 제거 경로를 자세히 살펴보기 위해 다양한 pH 조건 및 t-BuOH을 첨가하여 실험을 수행하였다. Fig. 3에 pH 4와 7 조건에서의 DEP

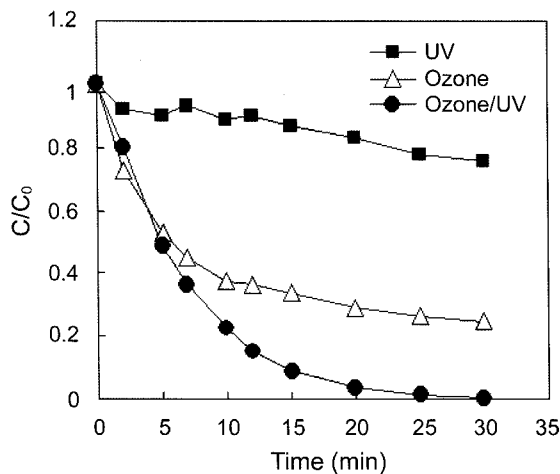


Fig. 2. DEP removal by ozone, UV and ozone/UV processes ; [DEP]₀ = 100 μ M, applied ozone dose rate = 5.0 mg/L-min, UV intensity = 0.4 W/L, pH = 7.

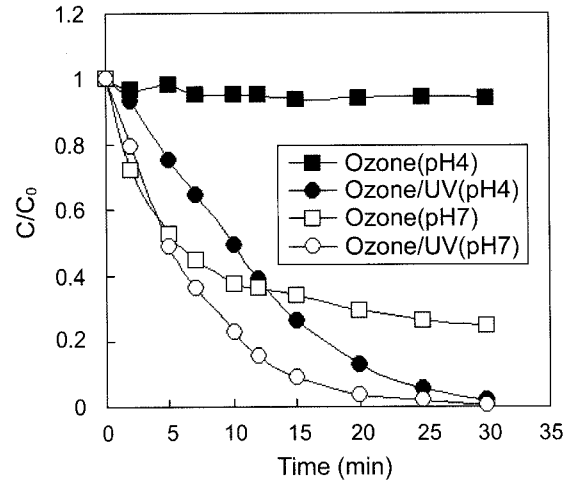


Fig. 3. DEP removal by ozone and ozone/UV processes at variable pH condition. [DEP]₀ = 100 μ M, ozone dose rate = 5.0 mg/L-min, UV intensity = 0.4 W/L, pH = 4 and 7.

제거 경향을 나타내었다. 오존은 수중의 수산화기(OH⁻)에 의해 자가 분해가 일어나 중간물질로 하이드로퍼록실 라디칼(HO₂[•], hydroperoxyl radical)과 슈퍼옥사이드 라디칼(O₂^{•-}, superoxide anion radical)을 형성하며, 이들은 다시 오존 분자와 반응하여 오존나이드 라디칼(O₃⁻) 중간 경로를 거쳐 OH[•]생성과 OH[•] chain cycle을 형성한다. 그러나 pH 4 이하 산성 조건에서는 이와 같은 OH[•] chain cycle이 형성되지 않으며, 오존은 비교적 안정한 상태로 존재한다.³⁾ 또한, 오존은 자외선에 의해 광분해 되어 중간물질로 H₂O₂를 생성하며, 같은 경로로 OH[•] chain cycle을 생성한다. 따라서 pH 4 조건의 경우, 오존 단독 공정에서는 오존에 의한 직접 산화 반응이 주된 반응이며, 오존/UV 혼합 공정의 경우, 오존 및 UV와 H₂O₂ 반응에 의해 생성되는 OH[•]과의 반응을 생각할 수 있다. 실험 결과, pH 4 조건에서 DEP는 오존/UV 혼합 공정에서는 빠르게 분해되었으나, 오존 단독공정에서는 분해되지 않았으며, 이러한 결과로부터 DEP의 오존과의 직접반응속도가 매우 작음을 확인할 수 있었다.

또한, DEP와 OH[•]과의 반응 정도를 확인하기 위해 t-BuOH을 첨가하여 DEP의 제거율을 평가하였다. Fig. 4에서 보이는 바와 같이, 20 mM t-BuOH을 첨가하였을 때, 오존 단독 공정에서는 DEP를 전혀 제거하지 못하였으며, 오존/UV 혼합 공정에서는 DEP 제거율이 80% 이상 감소되어 약 15%의 낮은 제거율을 나타냈다. Fig. 2의 결과와 비교할 때 오존/UV 혼합공정에서 나타난 15%의 제거율은 DEP의 광분해에 기인함을 알 수 있었다. 이와 같이 t-BuOH 존재 시 DEP 제거 효율이 급격히 낮아진 이유는 t-BuOH이 OH[•] inhibitor로 작용하여 DEP와 OH[•]의 반응을 방해하기 때문으로 설명할 수 있다. 따라서 이러한 결과들을 고려할 때 오존 단독 및 오존/UV 혼합 공정 시 DEP의 제거에 있어 OH[•]과의 반응이 주된 반응이며, 오존에 의한 직접 산화 및 UV의 직접 광분해 영향은 무시할 정도로 작은 것으로 판단된다.

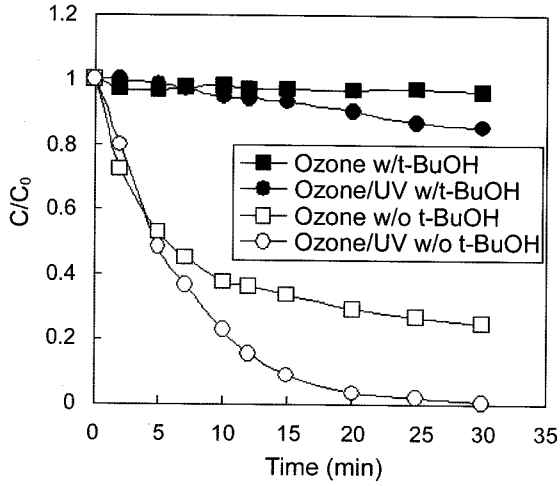


Fig. 4. DEP removal by ozone and ozone/UV processes with and without t-BuOH; [DEP]₀ = 100 μM, [t-BuOH]₀ = 20 mM ozone dose rate = 5.0 mg/L-min, UV intensity = 0.4 W/L, pH = 7.

3.2. 농도별 DEP 제거 경향

이번 실험에서는 다양한 DEP의 농도 조건(5, 10, 30, 50, 100 μM)에서 오존 단독 및 오존/UV 혼합 공정에 의한 DEP 제거 경향을 조사하고자 하였다. 오존 단독 공정과 오존/UV 혼합 공정에서의 의사 일차 반응 속도를 각각 Fig. 5에 나타내었다. 오존 단독 공정의 경우, 모든 농도에서 DEP가 약 60% 감소할 때까지는 비교적 빠르게 제거 되었으나, 이 후 현저히 속도가 감소하는 두 가지 제거 경향을 나타냈다. 이는 DEP가 OH°에 의해 분해되어 O₂°을 생성시키기 때문으로 판단된다(식 (4)). 식 (5)와 같이 O₂°은 OH° chain cycle을 형성하는 중간물질로서 DEP 자체가 OH°의 생성을 가속화하는 promoter로서 작용한 결과로 해석된다. 그러나, 반응이 진행됨에 따라 DEP의 농도가 감소하고 O₂°의 생성이 줄어들고 OH°의 생성 또한 감소하여 DEP 분해 속도가 느려지는 것으로 판단된다. 반면, 오존/UV 혼합 공정의 경우 반응 초기부터 비교적 빠른 속도로 일정하게 제거되었다. 이러한 결과는 오존/UV 혼합 공정에서 오존의 광분해 메커니즘에 의해 OH°의 생성이 높게 유지되므로 DEP가 지속적으로 빠르게 제거되기 때문으로 해석할 수 있다.



이에 대한 간접적인 증거로서 오존 단독 공정에서 DEP 용액과 유기물이 존재하지 않는 순수한 증류수에 동일한 오존 주입 조건에서 오존 포화농도를 측정하였다(Fig. 6). pH에 의한 영향을 배제하기 위해서 0.1 M phosphate buffer로 증류수의 pH를 DEP 용액과 같은 조건인 pH 7로 조정하였다. 증류수의 경우 잔류 오존 농도가 약 5분에 1.5 mg/L로 포화되어 일정하게 유지되는데 반해, DEP 용액에서는 DEP

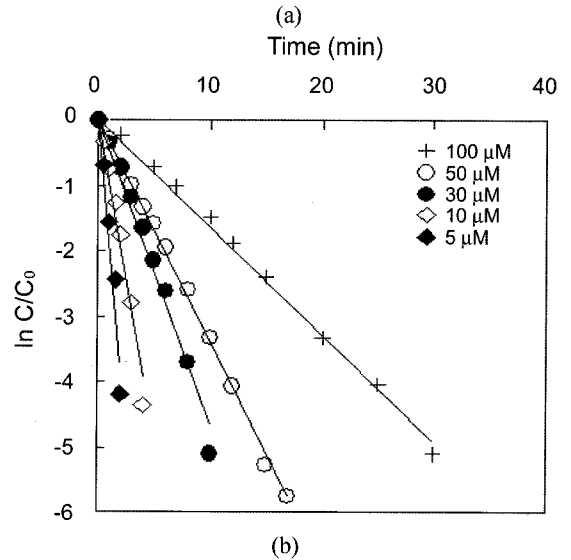
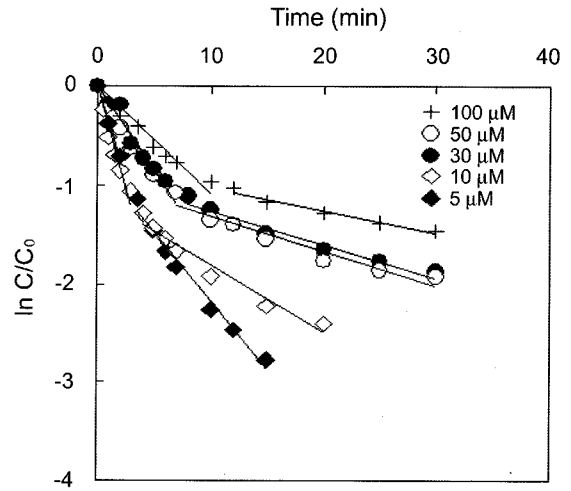
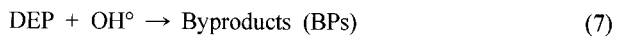
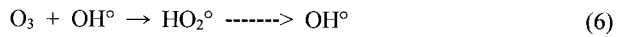


Fig. 5. Pseudo-first order rate of DEP with diverse concentration by ozone, ozone/UV processes ; (a) = ozone alone, (b) = ozone/UV, applied ozone dose rate = 5.0 mg/L-min, UV intensity = 0.4 W/L, pH = 7.

분해에 따른 OH°의 생성으로 OH° chain cycle이 형성되어 잔류 오존 농도가 증류수 보다 낮았으나, 이 후 DEP의 농도가 감소하면서 증류수 보다 높게 증가하였다. 증류수 보다 높게 증가하는 이유는 증류수 용액에서는 연속적으로 주입되는 오존과 중간물질로 생성된 OH°의 반응으로 오존이 분해되어 일정한 잔류 오존 농도를 유지하는 반면, DEP 용액의 경우 DEP의 농도가 감소함에 따라 DEP 산화부산물의 생성이 증가되고 이렇게 생성된 DEP 산화부산물이 OH°을 소모시킴으로써 상대적으로 오존과 OH°의 반응이 억제되는 것으로 설명할 수 있다(식 (6)~(8)).



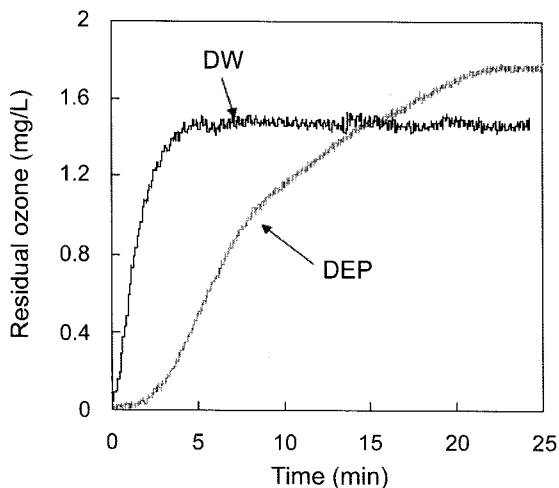


Fig. 6. Comparison of saturated ozone concentration in DEP solution and DW by ozone alone process; [DEP]₀ = 100 μM applied ozone dose rate = 5.0 mg/L-min, UV intensity = 0.4 W/L, pH = 7.

또한, 오존 단독 및 오존/UV 혼합 공정에서 DEP 용액에 2 μM pCBA(para-chlorobenzoic acid)를 주입하여 제거 경향을 살펴본 결과, DEP와 유사하게 오존 단독 공정에서 두 가지 다른 제거 경향을 보였다(Fig. 7). pCBA가 OH 라디칼과 빠르게 반응하는 물질인 점을¹⁴⁾ 고려해 볼 때, 앞에서 설명한 바와 같이 DEP 분해에 따른 OH 라디칼 농도의 변화로 설명할 수 있다.

3.3. DEP와 OH 라디칼 반응 속도 계산

2 μM pCBA를 참조 화합물로 하여 오존 단독 및 오존/UV 혼합 공정에서 DEP와 OH[•]의 2차 반응 속도 상수(*k_{OH,DEP}*)를 구하고자 하였다. Table 2에 각 공정별 DEP 및 pCBA의 분해에 대한 의사 일차 반응 속도 상수(*k_{o,M}*)를 정리하였다.

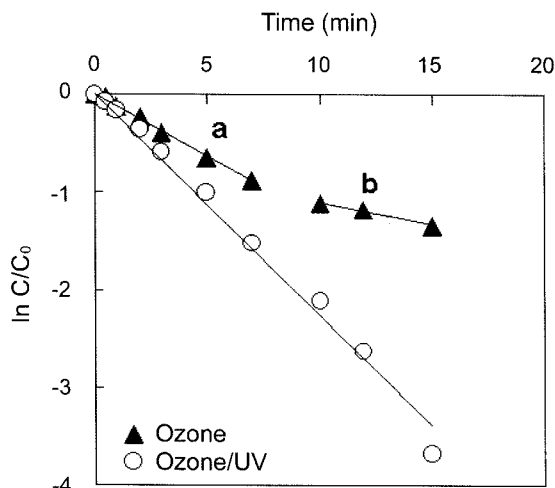


Fig. 7. Pseudo-first order rate of pCBA in DEP solution by ozone, ozone/UV processes; a=1st phase, b=2nd phase [pCBA]₀ = 2 μM, [DEP]₀ = 100 μM, ozone dose rate = 5.0 mg/L-min, UV intensity = 0.4 W/L, pH = 7.

Table 2. Pseudo-first order rate constants of DEP and pCBA removal by ozone, UV, ozone/UV processes

process	K _{o,pCBA} (min ⁻¹)	K _{o,DEP} (min ⁻¹)		
	pH 7	pH 7	pH 4	pH 7 w/ t-BuOH
UV	-	0.0099	-	-
ozone	0.1255 ^a , 0.0455 ^b	0.1191 ^a , 0.0246 ^b	< 0.001	< 0.001
ozone/UV	0.2129	0.1641	0.1312	0.0052

a = 1st phase by 7 min, b = 2nd phase by 30 min, [pCBA] = 2 μM, [DEP]₀ = 100 μM, [t-BuOH] = 20 mM

DEP와 OH[•]과의 반응이 주된 반응이고, 오존 및 광분해에 의한 영향이 무시된다고 가정하면, 다음과 같은 식을 통해 2차 반응 속도 상수를 구할 수 있다.

$$-d[DEP]/dt = k_{OH,DEP}[DEP][^{\bullet}OH] = k_{o,DEP}[DEP] \quad (9)$$

$$-d[pCBA]/dt = k_{OH,pCBA}[pCBA][^{\bullet}OH] = k_{o,pCBA}[pCBA] \quad (10)$$

[[•]OH]의 농도가 같기 때문에 식 (9), (10)로부터 다음과 같은 식 (11)을 유도할 수 있다.

$$k_{OH,DEP}/k_{OH,pCBA} = k_{o,DEP}/k_{o,pCBA} \quad (11)$$

여기서, *k_{OH,DEP}*와 *k_{OH,pCBA}*(= 5 × 10⁹ M⁻¹ · s⁻¹)¹⁴⁾는 2차 반응 속도상수이며, *k_{o,DEP}*와 *k_{o,pCBA}*는 의사 일차반응 속도상수이다. 따라서 식 (11)로부터 오존 단독 및 오존/UV 혼합 공정에서의 *k_{OH,DEP}*값을 계산한 결과, 각각 4.8 × 10⁹, 3.9 × 10⁹ M⁻¹ · s⁻¹으로 Mailhot 등이 제시한 값인 4.3 × 10⁹ M⁻¹ · s⁻¹과 유사하였다.¹³⁾

3.4. DEP의 부산물 생성 및 무기물화

Mailhot 등은 DEP 분해 시 256 nm에서 최대 흡수 파장을 갖는 [HO[•]-DEP] adduct가 생성된다고 보고하였다.¹³⁾ 따라서 본 연구에서는 DEP 검출 조건인 275 nm 파장을 256 nm로 변경하여 오존 및 오존/UV 공정에 의해 생성되는 DEP 부산물을 간접적으로 확인하고자 하였다. Fig. 8(a)는 오존 단독 공정으로 10분간 처리된 시료를 분석한 chromatogram이다. DEP peak의 약 6.4 분(BP 1) 및 9 분(BP 2)에 미지의 peak가 검출되었다. 검출된 미지 peak의 area값을 정리해 본 결과, Fig. 8(b)와 같이 BP 1의 경우, 증가하다가 다시 감소하는 경향을 보였으며, BP 2는 증가하다가 일정한 값을 나타냈다. Balabanovich 등은 DEP가 광분해 되어 3-ethoxy phthalides와 같은 산화 부산물을 생성한다고 보고한 바 있으며,¹⁶⁾ B. Legube 등은 DEP가 오존에 의해 분해되어 formic acid가 생성된다고 하였다.¹⁷⁾ 그러나, 본 연구에서 사용한 HPLC로는 미지의 peak를 정성하는데 한계가 있어 추후 GC/MS 등 정성·정량이 가능한 분석기기를 이용하여 DEP 부산물을 규명하는 연구가 요구된다.

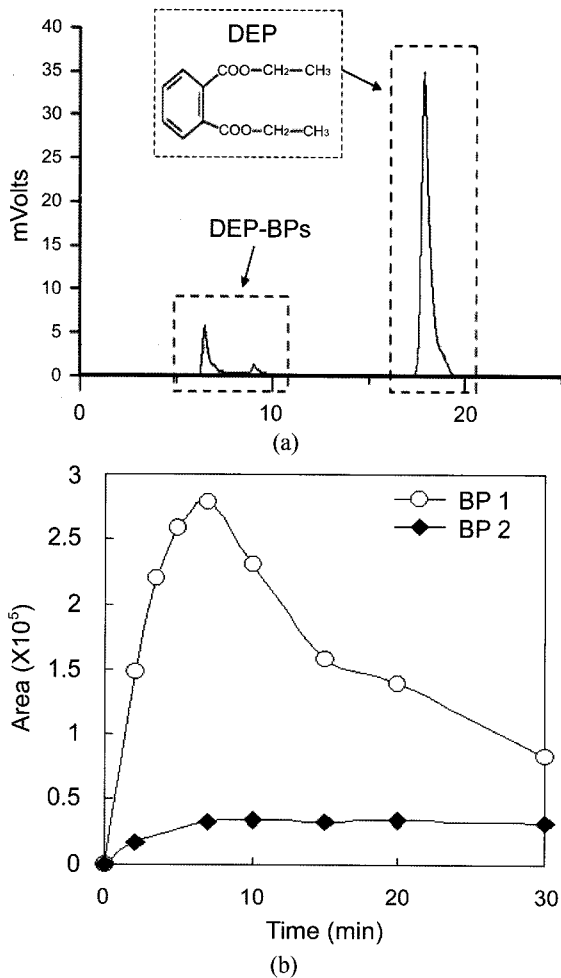


Fig. 8. (a) Chromatogram of DEP and DEP-BPs (reaction time : 10 min) (b) Formation and disappearance of DEP-BP; $[DEP]_0 = 100 \mu M$, detection time: BP 1 = 6.4 min, BP 2 = 9.1 min, ozone dose rate = 5.0 mg/L-min, $\lambda = 256$ nm, process = ozone alone.

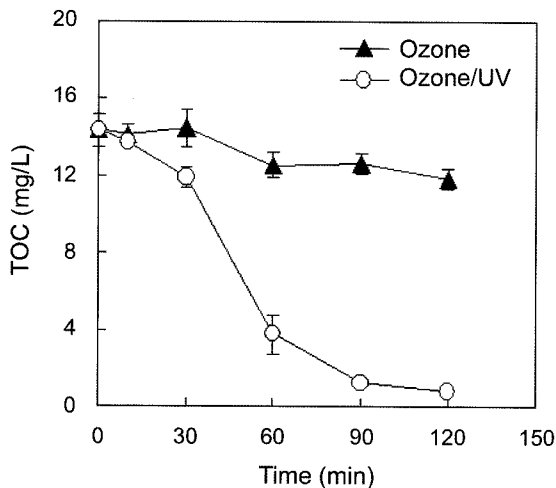


Fig. 9. Disappearance of TOC during DEP removal by ozone and ozone/UV processes; $[DEP]_0 = 100 \mu M$, TOC = 14.3 mg/L, ozone dose rate = 21.0 mg/L-min, UV intensity = 0.4 W/L.

또한, 오존 단독 및 오존/UV 혼합 공정에 의한 DEP 및 DEP 부산물의 제거를 평가하기 위해서 주입 오존 농도를 21.0 mg/L-min으로 증가시켜 TOC를 측정하였다. Fig. 9에 공정별 TOC 농도 변화를 나타내었다. 오존 단독 공정의 경우 DEP는 완전히 제거되었으나, 여전히 유기물이 80% 이상 존재한 반면, 오존/UV 혼합공정에서는 TOC가 빠르게 감소하여 120분 반응 시 95% 이상 완전 산화되었다.

4. 결론

본 연구에서는 오존, UV 및 오존/UV 혼합 공정을 이용하여 DEP 제거 특성을 관찰하였으며, 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 오존, UV, 오존/UV 혼합 공정에 의한 DEP의 제거 경향을 살펴본 결과, UV 단독의 경우 제거율이 현저히 낮았으나 오존 단독 및 오존/UV 공정에서 75, 99%로 높게 나타났다. 오존 단독 및 오존/UV 혼합 공정에서 DEP의 제거 경로를 자세히 파악하기 위해 pH 4 및 7 조건과 t-BuOH 첨가 여부에 따른 DEP의 제거 경향을 관찰하였다. pH 4 조건에서 오존/UV 혼합 공정에 비해 오존 단독 공정의 경우, DEP 제거율이 매우 낮았으며, 과량의 t-BuOH을 첨가하여 OH^\bullet 생성을 억제시킨 결과 두 공정 모두 매우 낮은 제거율을 나타냈다. 이는 DEP의 분해 시 OH^\bullet 과의 반응이 주된 반응이며, 오존에 의한 직접 산화 반응은 무시할 정도로 매우 작다는 사실을 설명한다.

2) DEP 농도를 달리하여 제거 경향을 살펴본 결과, 오존 단독에서는 반응 초기에 빠르게 제거되다가 제거 속도가 느려지는 두 가지 경향을 보였으며, 오존/UV 혼합 공정의 경우 반응 초기부터 일정한 속도로 빠르게 제거되었다. 이는 DEP 감소에 따른 O_2^\bullet 생성이 감소하기 때문으로 판단된다. 이에 대한 간접적인 증거로써 반응 초기에는 DEP 분해에 의한 오존 소모로 인해 잔류 오존이 증류수 보다 작았으나, DEP가 감소하면서 증류수에서 보다 DEP 용액에서 잔류오존 농도가 증가함을 확인하였다.

3) OH^\bullet probe compound인 pCBA의 제거 속도를 이용하여 DEP의 2차 반응 속도를 구하였다. 오존 단독 및 오존/UV 혼합 공정에서 각각 4.8×10^9 , $3.9 \times 10^9 M^{-1}S^{-1}$ 로 계산되었다.

4) 256 nm 파장에서 DEP 부산물을 검출해 본 결과, 약 6.4분(BP 1) 및 9.1분(BP 2)에서 미지의 물질이 검출되었다. 또한, 이 물질의 area값을 정리해 본 결과, BP 1은 증가하다가 감소하는 경향이, BP 2는 증가하여 일정해지는 경향이 나타났다. 오존 단독 및 오존/UV 혼합 공정에서 DEP 및 부산물의 제거를 평가하기 위해 주입 오존 농도를 21 mg/L-min으로 높여서 TOC의 감소를 측정한 결과, 오존 단독 공정에서는 DEP가 완전히 제거됨에도 불구하고 여전히 TOC가 80% 이상 존재하였으나 오존/UV 혼합 공정에서 대부분의 TOC가 제거되어 완전 산화되었다. 이러한 결과로부터 오존/UV 공정은 DEP와 같은 난분해성 물질의 완전산화에

유용한 공정으로 판단되었다.

사 사

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구(R01-2002-000-00313-0)지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. Singer, P. C., Formation and control of disinfection by-products in drinking water, 1st ed., *Am. Water Works Assoc.*, Denver, pp. 170~180(1999).
2. Bruno, L., David, A. R., and Deborah, R. B., *Ozone in Water Treatment, The United States of America: Lewis Publishers, Colorado*, pp. 12(1991).
3. 강준원, "고도산화기술(AOT: Advanced oxidation technology)의 수 처리 응용," *화학세계, 대한화학회지*, **39**(6), 35~42(1999).
4. Glaze, W. H., Kang, J. W., and Chapin, D. H., "The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide, and ultraviolet radiation," *Ozone Sci. Eng.*, **9**(4), 335~352(1987).
5. Amdur, Casarett, and Doull, *Toxicology, The science of poisons*, pp. 499(1991).
6. 김경숙, 오병수, 강준원, 한상국, 정봉철, 안규홍, "팔당 상수원 내 미량 유해물질의 조사 및 관리 방안," *한국물 환경학회지*, **19**(2), 183~191(2003).
7. 김은주, "Di-2-ethylhexyl phthalate의 수서 생태계 먹이 사슬을 통한 생물 축적 및 거동 예측," *한국환경보건학회지*, **30**(3), 264~271(2004).
8. Staples, C. A., Peterson, R. D., Parkerton, T. F., and Adams, W. J., "The environmental fate of phthalate esters: a literature review," *Chemosphere*, **35**(4), 667~749(1997).
9. Kawaguchi, H., "Photodecomposition of bis-2-ethylhexyl phthalate," *Chemosphere*, **28**(8), 1489~1493(1994).
10. Jianlong, W., Ping, L., and Yi, Q., "Biodegradation of phthalic acid esters by acclimated activated sludge," *Environ. Int.*, **22**(6), 737~741(1996).
11. Madsen, P., Thyme, J., Henriksen, K., Moldrup, P., and Roslev, P., "Kinetics of di-(2-ethylhexyl) phthalate mineralization in sludge amended soil," *Environ. Sci. Technol.*, **33**(15), 2601~2606(1999).
12. O'Conner, O., Rivera, M., and Young, L., "Toxicity and biodegradation of phthalic acid esters under methanogenic conditions," *Environ. Toxicol. Chem.*, **8**(7), 567~576 (1989).
13. Mailhot, G., Sarakha, M., Lavedrine, B., Caceres, J., and Malato, S., "Fe(III)-solar light induced degradation of diethyl phthalate(DEP) in aqueous solutions," *Chemosphere*, **49**(7), 525~532(2002).
14. Yao, C. C. D. and Haag, W. R., "Rate constants for direct reactions of ozone with several drinking water contaminants," *Water Res.*, **25**(7), 761~773(1991).
15. Staehelin, J. and Hoigne, J., "Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions," *Environ. Sci. Technol.*, **19**(12), 1206~1213(1985).
16. Balabanovich, A. I. and Schnabel, W., "On the photolysis of phthalic acid dimethyl and diethyl ester: a product analysis study," *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **113**(11), 145~153(1998).
17. Legube, B., Guyon, S., Sugimitsu, H., and Dore, M., "Ozonation of some aromatic compounds in aqueous solution: styrene, benzaldehyde, naphthalene, diethyl phthalate, ethyl and chloro benzenes," *Ozone Sci. Eng.*, **5**, 151~170(1983).