

엔도설파류의 광 및 초음파분해

권성현* · 김종향** · 조대철†

순천향대학교 에너지환경공학과
336-745 충남 아산시 신창면 읍내리 646
*경상대학교 해양과학대학 해양환경공학과(해양산업연구소)
660-701 경남 진주시 가좌동 900
**경상남도보건환경연구원
641-825 경남 창원시 사림동 14
(2007년 6월 7일 접수, 2007년 6월 29일 채택)

Photo- and Sonic Degradation of Endosulfans(α , β , and sulfate) in Aqueous Solution

Sung Hyun Kwon*, Jong Hyang Kim** and Daechul Cho†

Department of Energy & Environmental Engineering, Soonchunhyang University, 646, Eupnae-ri, Shinchang-myun, Asan-si, Chungnam 336-745, Korea
*Department of Marine Environmental Engineering, Inst. of Marine Industry, Gyeongsang National University, 900 Gajwa-dong, Jinju 660-701, Korea
**Public Health & Environmental Research Institute at Gyeongnam, 14, Sarim-dong, Changwon-si, Gyeongnam 641-845, Korea
(Received 7 June 2007; accepted 29 June 2007)

요 약

엔도설파류(α , β , sulfate)를 UV 및 초음파에너지를 조사하여 분해하였다. 물질의 분해과정은 가스크로마토그래프(GC)와 총유기탄소(TOC)를 분석하여 검토되었다. UV 원으로서 low pressure mercury multilamp(8Wx2)와 초음파발생기를 이용하였으며, 초기농도는 10 mg/L로 하였다. 단일성분에서의 실험결과 엔도설파류(α , β , sulfate)의 UV 광분해도는 순서대로 48.2%, 50.0%, 76.5%였으며, 초음파를 이용한 분해에서는 각각 66.9%, 55.8%, 72.7%였다. 3성분 혼합용액에서는 단일성분용액의 분해효율과 달리 엔도설파-sulfate의 분해속도가 급감하여 가장 낮았고 엔도설파- α , β 들은 두드러진 차이를 보이지 않았다. 혼합용액에서 엔도설파-sulfate의 분해속도 감소로부터 엔도설파- α , - β 와 엔도설파-sulfate 사이의 낮은 평형상수값을 갖는 가역적 반응을 가정할 수 있었다. TOC 분석자료는 엔도설파류의 무기질화가 약 20%~40% 수준으로 진행되었음을 보여주며, 동시에 두 고도처리법이 라디칼분해반응을 유도하면서 상당한 분율의 중간산물을 생성함을 추정할 수 있었다. 또한 엔도설파류의 분해는 유기물 및 TOC 분석자료에 의거하면 모두 겉보기 1차 속도식과 잘 부합되었다.

Abstract – Endosulfan- α , endosulfan- β , and endosulfan-sulfate, which are classified as pesticides, were degraded by use of UV energy and ultrasonic irradiation. The degradation residuals were analysed by gas chromatography with an electron capture detector and TOC (total organic carbon) analysis. The reactions were conducted in a quartz annular reactor equipped with a low pressure mercury multilamp (8Wx2) and a sonic generator. All the aqueous solutions were concentrated as 10 mg/L initially. Endosulfans were degraded each to result in 48.2% (α), 50.0% (β) and 76.5% (sulfate) of removal efficiency by UV energy, and 66.9% (α), 55.8% (β) and 72.7% (sulfate) by ultrasonic irradiation, respectively. In contrast to the results of the single-component solutions, degradation of the endosulfan-sulfate was greatly suppressed to result in the lowest degradation rate and removal efficiency in the three-component solutions. This finding suggests that there should be a reversible reaction with a substantially low equilibrium constant between endosulfan- α or - β , and -sulfate in the coexistence of the three endosulfans. TOC data showed the endosulfans were decomposed by 20%~40% toward complete mineralization, producing a quantity of intermediates induced by the radical reactions. We found that all the decay reactions considered in this study nicely fell into pseudo first-order rate.

Key words: Endosulfans (α , β , and sulfate), UV Energy, Ultrasonic Irradiation, TOC, Degradation Rate Constant

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: daechul@sch.ac.kr

1. 서 론

농약사용의 목적은 병해충이나 잡초의 방제이므로 사용된 농약은 방제대상인 유해생물에만 부착, 작용한 후 무독화되는 것이 이상적이다. 그러나 사용한 농약의 일부만이 유해생물에 도달할 뿐 사용된 농약의 일부는 비표적 생물이나 주위환경에 잔류분포하는 것으로 알려져 있다[1].

농약에 의한 토양오염은 지표수 및 지하수의 수질에도 악영향을 미치게 되는 등 주변 환경에 2차 오염을 유발하게 된다. 살포된 농약이 수계로 유입되면 농약의 대부분은 부유입자에 흡착되어 침강한 후 저질층의 유기물에 흡착되므로 수중에 잔존하는 농약성분은 매우 적다. 수중에 오염된 농약은 분해, 소실되는 농약의 종류에 따라 안정도가 다르며 비교적 잔류성이 긴 것으로 알려진 유기 염소계 농약은 우리나라를 비롯하여 전 세계적으로 널리 사용되고 있다. 이들 유기 염소계 농약은 주로 밭, 과수원 등에서 살충제의 용도로 다량 사용되고 있으며, 대다수가 매우 독성이 커 생태계와 인간에 큰 위협을 주고 있다. 이러한 농약류의 분해는 화학적 또는 생물학적 분해에 의해 가능하지만, 처리에 긴 시간이 필요하며, 수중에 함유된 미량유기물을 처리하는 방법으로는 활성탄과 미생물을 조합한 처리장치가 널리 알려져 있으나[2], 2차 오염의 발생 문제점을 가지고 있기 때문에 1990년 초부터는 잔류성이 비교적 긴 유해 유기화합물을 2차 오염 없이 처리가 가능한 것으로 알려진 고급 산화법을 이용하여 처리하는 기술들이 도입되고 있다[3-8].

Bunce 등[9]은 고급산화법 중에서 polychlorinated dibenzo-p-dioxins(PCDDs)를 자외선에너지를 이용하여 분해하는 연구를 하였고, Addison 등[10]은 같은 방법으로 4-thiomethyl-N-methyl phenylcarbamate를 처리하였으며, 휘발성유기물[11] 및 폐놀 제거[12]에 이용한 연구도 있었다. Little 등[13]은 초음파를 이용하여 페난스렌을, Kwon 등[14]은 PAHs 분해에 자외선에너지와 초음파를 이용하였으며, Kim 등[15]은 소독부산물인 Haloacetonitriles의 광분해 및 제거 등에 UV 에너지를 이용하였다.

본 연구에서는 잔류성 유기오염 물질[16](POPs: persistent organic pollutants)로 분류되어있는 대표적 유기염소계농약인 엔드린과 유사한 것으로 알려져 있고 저농도에서도 효과적이며, 우리나라에서 밭과 과수원 등에 많이 쓰이는 엔도설파류를 분해 대상으로 하였다.

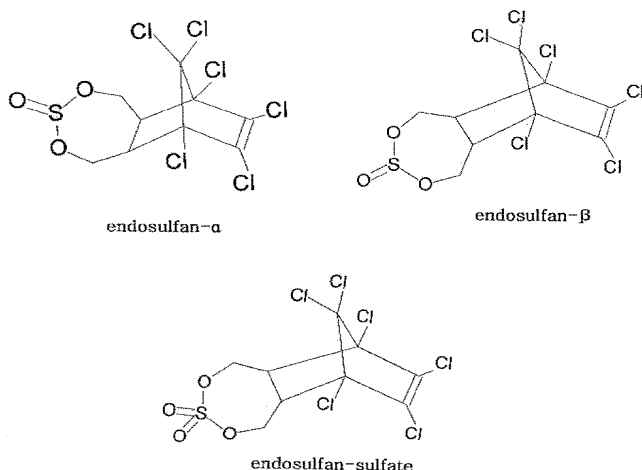


Fig. 1. Molecular structure of Endosulfan- α , - β and -sulfate.

Table 1. Some physical properties of Endosulfans

| | |
|----------------------|--|
| Solubility | 1.47×10^{-3} ml/m ³ |
| Melting point | 70~100 °C(α -isomer), 208~210 °C(β -isomer) |
| Specific gravity | 1.75 |
| Vapor pressure (Pa) | 4.37×10^{-3} |
| Henry's law constant | 2.98 |
| Remark | 20~25 °C based |

엔도설파류는 1950년대에 개발된 cyclodiene 계열인 6, 7, 8, 9, 10, 10-hexachloro-1, 5, 5a, 6, 9, 9a-hexahydro-6, 9-methano-2, 4, 3benzo(e)-dioxathiepin-3-oxide로서 엔도설파- α , β , sulfate의 3종류의 이성체를 가지고 있다(Fig. 1). 살충제로 보통 시판되는 엔도설파는 이들 이성질체의 혼합물이다. α -엔도설파는 녹는점 108~110 °C, 엔도설파- β 는 208~210 °C이며 대부분의 유기용매에 잘 녹는다. 알칼리성에 쉽게 가수분해되나 물에는 불용성이다(기타 물리적 성질은 Table 1참조). 이 물질들에 대하여 단일성분과 혼합성분의 분해를 시도하여 분해 반응속도 및 분해율을 비교하였다.

2. 재료 및 방법

2-1. 재료

분해대상 유기염소계 화합물인 엔도설파- α 와 엔도설파- β (Accustandard, purity:100%), 엔도설파-sulfate(Accustandard, purity: 99.3%)를 각각 사용하였다. 8 W(Philips)의 low pressure Hg arc의 광에너지원인 UV램프를 사용하였고, 모든 실험에 Milli-Q (Millipore Corp, Belford, USA) 순수를 사용하였다. 순수의 용존산소량은 약 8.5 mg/L, pH 범위는 6.3~6.5이며, TOC 값은 약 0.2~0.5 mg/L 이었다. 초음파발생기는 주파수가 20 kHz, 출력이 최대 120 W인 미국 Sonic & Materials Inc.의 VC130PB를 사용하였다.

2-2. 분석방법

엔도설파- α , β , sulfate(각각 초기농도 10 mg/L)를 각각 회분식반응기(2 L)에 넣고 일정시간 조사 후 반응시간별로 시료를 각각 2 mL씩 채취하여 n-헥산 1 mL로 추출한 후, 1 μ L를 가스크로마토그래피(Hewlett packward HP 5890, ECD)에 주입하여 정량 분석하였으며, 이때의 분석조건을 Table 2에 나타내었다. 또한 유기물의 광물화도(mineralization)를 측정하기 위해서 30 mL를 채취하여 TOC를 분석하였다.

2-3. UV 실험장치 및 방법

UV 조사 실험장치는 Fig. 2에 나타내었다. 반응기(부피: 2 L)는 pyrex 재질로 주문제작 하였으며, 8 W(Philips)의 low pressure Hg arc의 광에너지원인 UV 램프를 반응기 상단부에 2개를 부착시켜 실험을 행하였다. 광분해시 반응기의 온도는 냉각수를 공급하여 25 \pm 2 °C로 일정하게 유지하였다.

Table 2. Operating parameters for GC

| | |
|-------------------------------|--|
| Column used | DB-5(L,30 m; OD, 0.25 mm; ID,0.25 μ m) |
| Oven temp | 200 °C |
| Injection temp | 250 °C |
| Detector temp, retention time | 280 °C, 20 min |
| Carrier gas | N ₂ (99.999%) |

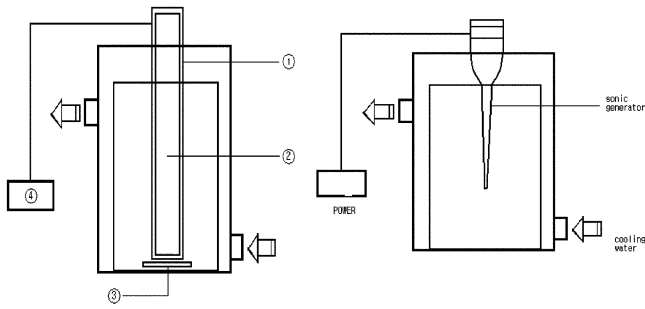


Fig. 2. Schematic diagram of a UV system for photolysis (left) and an ultrasound generation system (right).

- 1. Quartz glass tube
- 2. UV lamp
- 3. Magnetic stirrer
- 4. Stabilizer

2-4. 초음파조사

초음파 조사는 유효용량 50 mL의 파이렉스재질의 반응기를 사용하였고 반응기 중앙에 초음파가 발생하는 진동자를 수직으로 설치하였다(Fig. 2참조). 이때 발생하는 주파수는 20 kHz로 하고 출력은 120 W, amplitude 60~70에서 실험하였다. 초음파발생 중 생성되는 열을 제어하기 위해 반응기 외부에 냉각수조를 설치하여 일정한 온도(25±2 °C)를 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

OH 라디칼을 생성시키는 고급산화법인 UV 에너지 및 cavitation에 의한 열분해반응 또는 라디칼 화학반응을 동반하는 초음파를 이용한 Kang 등[17]에 제시되어 있는 방법을 응용하여 실험을 수행하였다.

3-1. 단성분 엔도설파린류 분해 kinetics

Table 3은 자외선에너지와 초음파를 이용하여 단일성분의 엔도설파린(α , β , sulfate)을 분해시킬 경우 시간에 의한 농도변화를 유사 1차반응 속도식(pseudo 1st-order reaction kinetics)에 적용한 결과를 나타낸 것이다.

자외선에너지를 이용한 분해속도상수를 서로 비교해 보면 엔도설파린-sulfate가 엔도설파린- α 및 β 보다 2배 이상 빠르게 제거되며, 초음파에서는 1.3배 정도 빠르게 제거되는 결과를 얻을 수 있었다.

광분해 및 초음파조사를 이용한 실험의 상세결과는 Fig. 3과 4에 각각 나타내었다. Fig. 3에서 엔도설파린- α , β , sulfate의 광분해정도는 2시간 UV 조사 후 각각 48.2%, 50.0% 그리고 76.5%로 나타났다. Fig. 4의 초음파를 이용한 엔도설파린의 분해도는 각각 66.9%, 55.8% 그리고 72.7%를 보여 모든 경우에 엔도설파린- α , β 의 분해율보다 sulfate의 분해율이 높게 나타났다. 그 이유로서는 이 물질들의 화학적 구조상 차이에 있다고 보여진다(Fig. 1). 즉, 엔도설파린- α 는 cyclic head 부의 (O₂)S=O의 산소위치가 축방향이고, 엔도

Table 3. Kinetic rate constants (min⁻¹) for single-component solutions when pseudo first order kinetics is assumed in UV photolysis and Ultrasonic irradiation

| Type of energy | Endosulfan- α | Endosulfan- β | Endosulfan-sulfate |
|----------------|----------------------|---------------------|--------------------|
| UV | 0.0482 | 0.0570 | 0.1137 |
| Sonication | 0.0858 | 0.0794 | 0.1118 |

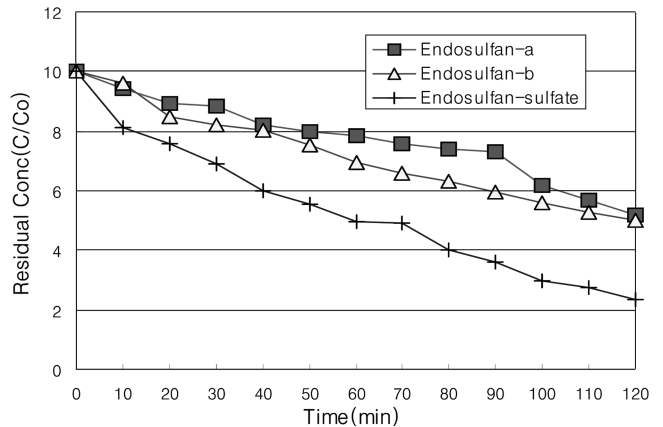


Fig. 3. Endosulfans decomposed by photolysis (reaction volume: 2.0 L).

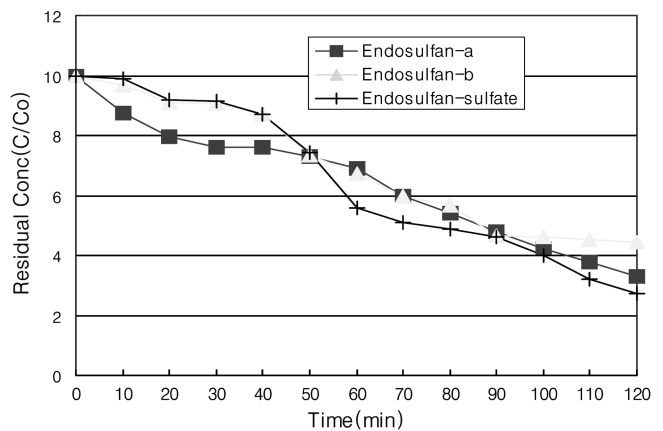


Fig. 4. Endosulfans decomposed by ultrasonic irradiation (reaction volume: 50 mL).

설파린- β 는 산소 위치가 수평방향으로 되어있는 이성질체이며, 이와 달리 엔도설파린-sulfate는 (O₂)S(=O)₂로서 추가적으로 S=O 이중결합을 갖고 있어 전기음성도가 상대적으로 크며 이에 따라 외부에너지, 즉 열이나 OH 라디칼에 상대적으로 쉽게 노출되어 결합이 끊어지기 용이한 때문으로 생각된다. 다시 말하면, 광산화에너지에 의한 분해반응으로서 자외선조사에서 254 nm에서 발생하는 에너지는 113.5 kcal/mol 정도이다. HO-H의 결합에너지는 120 kcal/mol로서 물은 자외선에서 해리가 되지 않으며, 엔도설파린의 C-Cl(58 kcal/mol), HO-OH(52 kcal/mol), CCl₃-Cl(68 kcal/mol) 결합은 조사된 UV에 의해 상당히 쉽게 해리가 된다고 보여진다. 한편 초음파조사는 많은 에너지가 발생하고 열로 전환되는 특성 때문에 OH 라디칼에 의한 화학적 반응보다 열분해(pyrolysis)가 더 중요한 분해기작이 될 수 있다고 보여지나[17-18], UV 에너지와 실험조건이 다르므로 직접적 비교는 할 수 없었다. 결과는 α , β 이성체의 분해도에 있어 UV보다 약간 높게 나타났다.

3-2. 혼합성분 엔도설파린류 분해 kinetics

Table 4는 자외선에너지와 초음파를 이용하여 혼합성분의 엔도설파린(α , β , sulfate)을 분해시킬 경우 시간에 따른 농도변화를 유사 1차반응 속도식(pseudo 1st-order reaction kinetics)에 적용한 결과이다. 엔도설파린류의 혼합용액은 초기농도 각각 10 ppm으로 하였다. 자외선에너지를 이용한 실험결과는 단일성분의 엔도설파린과 판이

Table 4. Kinetic rates (min^{-1}) for a multi-component solution when pseudo first order kinetics is assumed in UV photolysis and Ultrasonic irradiation

| Type of energy | Endosulfan- α | Endosulfan- β | Endosulfan-sulfate |
|----------------|----------------------|---------------------|--------------------|
| UV | 0.0605 | 0.0679 | 0.0450 |
| Sonication | 0.0773 | 0.0608 | 0.0677 |

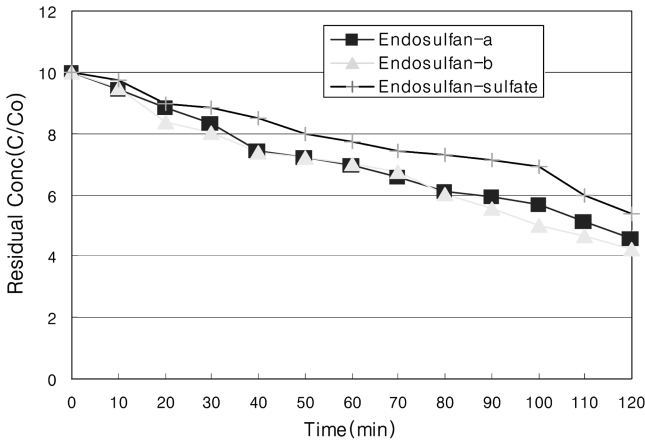


Fig. 5. Endosulfans in mixture decomposed by photolysis (reaction volume: 2.0 L).

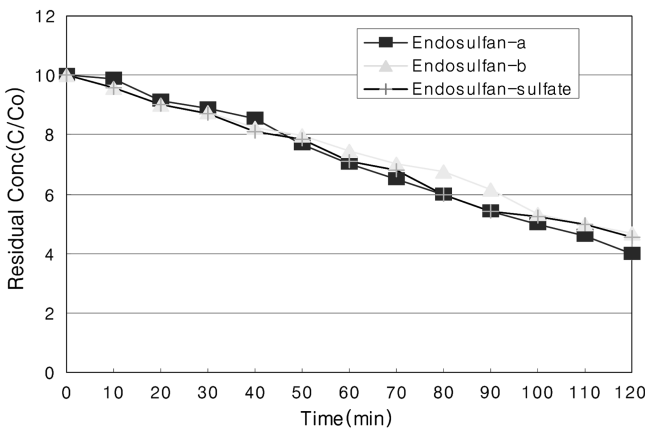


Fig. 6. Endosulfans in mixture decomposed by ultrasonic irradiation (reaction volume : 50 mL).

하게 다르게 나타났는데(Fig. 5), 엔도설파- α , β 그리고 sulfate의 분해정도는 각각 54.4%, 57.9% 그리고 46.0%였다. 즉 엔도설파-sulfate의 분해속도는 단일성분에서의 1/2 수준으로 분해속도가 감소하는 반면, 엔도설파- α , β 들은 10~30%정도 증가하였다. 초음파분해에서도 단일성분과는 대비되는 결과로서 세 종류의 물질 모두 분해속도는 감소하였다. Fig. 6에 초음파조사에 의한 혼합성분의 분해과정을 나타내었는데 그 분해율은 각각 60%, 53.3% 그리고 54.4%였다.

이러한 실험결과는 단일성분에 있어서의 sulfate의 상대적 이분해성과 배치되는 결과로 다음과 같은 가정을 추론케 한다. 세 성분이 공존할 경우, α , β type 물질은 sulfate type과 라디칼 반응에 의해 상호 가역적으로 존재할 수 있다. 비록 이 가역반응이 예컨대 C-Cl 결합이 깨어지는 화학반응보다 상대적으로 일어나기 어렵지만 상당시간 자외선에너지에 노출되어 있는 희석용액에서 가능할 수 있는 반응으로 생각된다. 즉 sulfate의 S(=O)₂ 이중결합은 깨어져 α , β type의 단일 S=O 이중결합으로 전환될 수 있으며 또한 그

역반응이 일어날 수 있다(평형상수 $K \ll 1$). K가 작음에도 불구하고 α , β type 분자가 용액중 다량 존재함으로써 라디칼에 원리에 의해 역방향 반응이 무시하지 못할 수준으로 진행할 수 있다. 그리고 단일성분 용액에서 보다 3배나 높은 엔도설파 분자가 존재하므로 전체적 반응속도는 단일성분일 때에 비해 감소하는 경향을 띠게 된다. 결론적으로 세 엔도설파 물질이 공존할 때는 자외선에너지가 감당할 수 있는, 앞에서 언급한 주요 분자내 결합해리 반응 이외에 (S=O)₂를 포함한 cyclic head부의 변환반응이 분해도에 영향을 줄 수 있다고 예측된다.

3-3. 엔도설파에 대한 TOC의 변화

3종류의 이성체 각각에 자외선에너지 및 초음파조사를 시행하여 각 10분마다 TOC를 측정하였다. TOC-5000A analyzer(Shimadzu Co., Japan)로 분석한 결과를 Fig. 7 및 8에 나타내었다.

Fig. 7의 결과에서 각각의 제거율에 대하여 살펴보면 엔도설파- α 는 반응시간 2시간 후 약 25%, β 는 27%, sulfate 29%의 제거율을 나타내었다. Fig. 3에서의 각 물질들의 유기물의 분해율과 비교해보면 각각 13.2%, 13%, 25.5%의 차이를 나타내었다. Fig. 8은 초음파조사에 의한 유기물의 제거율을 나타낸 것으로 그 유기물제거율은 22%, 25% 그리고 30%로서 Fig. 4의 초음파조사에 의한 분해율과의 차이가 역시 두드러졌다. 이러한 차이는 광분해 또는 초음파조사 후에 설파류가 분해되는 과정에서 생성된 여러 반응중간물질 또는 반응부산물인 TOC의 형태로 여전히 용액중에 존

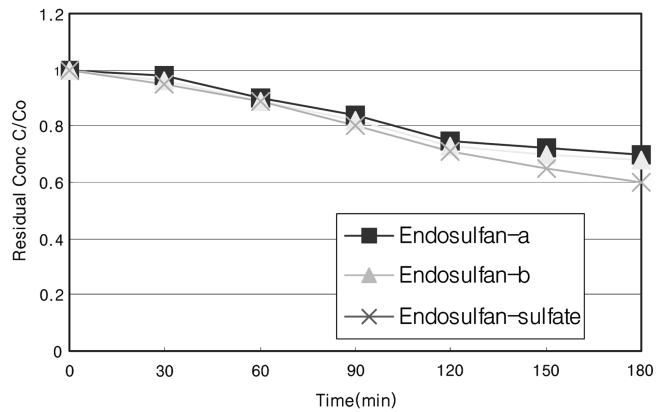


Fig. 7. Mineralization of endosulfan (α , β , sulfate) by photolysis.

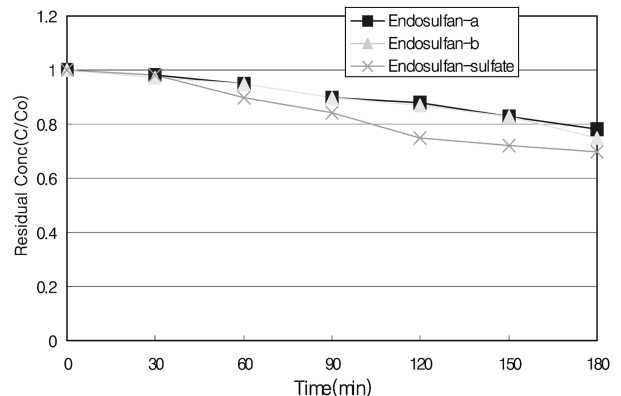


Fig. 8. Mineralization of endosulfan(α , β , sulfate) by ultrasonic irradiation.

재함을 의미하는데, Al-Ekabi 등[19]은 2,4-DCP를 대상으로 TOC 기준으로 40% 정도의 낮은 제거율을 얻었으며 제거율 향상을 위해서 KBrO₃와 같은 산화제 첨가를 제시하기도 하였다. 즉, 설판류의 단순분해가 아닌 무기질화(mineralization)를 위해서는 추가적 분해 요소가 필요할 수 있으나 본 연구의 범주를 벗어나는 것이므로 추후 연구계획에서 고려할 수 있겠다.

3-4. TOC 결과로부터 유도한 분해 Kinetics

액체상의 회분식반응기를 이용하여 얻은 TOC 자료로부터 kinetics 식을 유도하고 속도상수를 결정하고자 한다. 대부분의 액상반응에 대해서는 반응의 부피 및 밀도변화가 적고 그 변화량을 무시할 수 있으므로 다음과 같이 식을 정의할 수 있다.

$$1/V(dN_A/dt) = r_A \tag{1}$$

윗 식에서 부피변화가 없을 때(V=V₀), 농도의 향으로 다시 표현하면 다음과 같다.

$$(dC_A/dt) = r_A \tag{2}$$

만약, 본 실험의 광분해반응 및 초음파분해가 비가역적 1차반응이라 가정하면, 그 속도식은 -r_A=kC_A이 되고, 여기서 k는 엔도설판(α, β, sulfate)의 각 물질의 속도상수이고 C_A는 엔도설판의 농도이다. 속도식과 결합하여

$$-(dC_A/dt) = kC_A = -r_A \tag{3}$$

를 얻고, t=0에서 C_A=C_{A0}라 하면 시간에 대한 적분 후

$$-\ln(C_{A0}/C_A) = kt \tag{4}$$

를 얻는다. 따라서 시간 t의 함수로 -ln(C_{A0}/C_A)을 그리면 기울기 k를 가지는 직선이 된다.

Kinetics에 관한 자료를 Table 5(분해속도 상수값)에, 속도상수

Table 5. TOC based kinetic rates (min⁻¹) for single component solutions when pseudo first order kinetics is assumed in photolysis and ultrasonic irradiation

| Type of energy | Endosulfan-α | Endosulfan-β | Endosulfan-sulfate |
|----------------|--------------|--------------|--------------------|
| UV | 0.0667 | 0.0710 | 0.0899 |
| Sonication | 0.0412 | 0.0451 | 0.0677 |

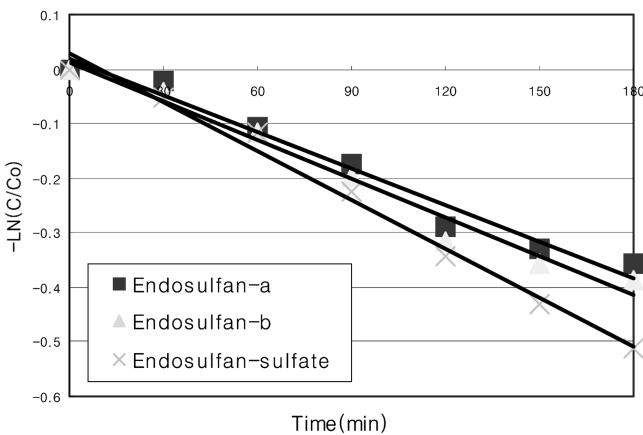


Fig. 9. Kinetic analysis of photolysis for endosulfan(α, β and sulfate) (linear regression: pseudo 1st order reaction).

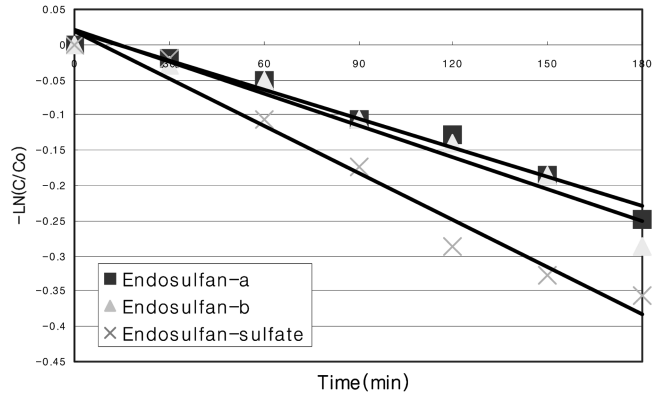


Fig. 10. Kinetic analysis of ultrasonic irradiation for endosulfan(α, β and sulfate)(linear regression: pseudo 1st order reaction).

결정을 위한 회귀분석을 Fig. 9와 10에 나타내었다. 광분해 또는 초음파분해에서 엔도설판(α, β, sulfate)은 겉보기 1차 속도식의 적용이 가능하다는 것을 알 수 있었다. 본 결과는 Yue 등[20]이 여러 유기화합물의 제거에 대한 TOC 분해속도에 관한 연구를 수행하여 TCE, phenol, 4-chlorophenol, catechol 등의 TOC 제거속도는 1차 속도식에 따른다고 보고한 것과 일치하였다.

Table 4에서 보여주듯이 엔도설판의 TOC 제거율은 유기물 분해 제거에서 볼 수 있듯이 초음파분해보다 자외선광분해가 효과적이며, 엔도설판 α, β보다 sulfate가 분해율도 높음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 유기염소계 농약으로서 3개의 이성체를 가지고 있는 엔도설판(α, β, sulfate)를 대상으로 자외선에너지 및 초음파를 이용하여 분해되는 과정을 유기물 및 TOC 분석과 동력학적 접근법으로 비교분석하였다.

본 연구를 통하여 1) 단일성분에서 엔도설판류의 분해속도는 자외선에너지 조사의 경우 엔도설판-sulfate가 엔도설판-α, β보다 2 배이상 빠르며, 초음파에서는 1.3배정도 빠른 것으로 나타났다. 120 분 간 분해효율은 48.2%~76.5% 범위였으며 양 조사법이 유사한 효율을 보였다. 2) 3성분 혼합용액에서는 단일성분용액의 분해효율과 상반된 결과를 보였다. 즉, 엔도설판-sulfate의 분해속도가 가장 낮았고, 엔도설판-α, β들은 소폭 증가하였으며, 초음파분해에서는 세 종류의 물질 모두 분해속도가 감소하였다. 분해효율은 60%~46% 범위였다. 혼합용액에서 엔도설판-sulfate의 분해속도의 격감은 엔도설판-α, -β와 엔도설판-sulfate 사이에 평형상수값이 상당히 작은(K≪1) 가역적 반응이 존재할 수도 있음을 보여준다. 3) TOC분석자료는 엔도설판류의 무기질화가 약 20%~40% 수준으로 진행되었음을 보여주며, 동시에 양 고도처리법이 라디칼분해반응을 유도하면서 상당한 분율의 중간산물을 생성함을 추정할 수 있었다. 또한 엔도설판류의 분해는 유기물 및 TOC 분석자료에 의거하면 모두 겉보기 1차속도식과 잘 부합되었다.

참고문헌

1. Jeon, M. H. and Choi, S. I., "Effect of *In-Situ* Flushing on the Bioremediation of Soil Contaminated with Endosulfan," *J.*

- KOSSGE*, **6**(2), 39-47(2001).
- Kim, J. H., "Removal and Decomposition of Organochlorine Compounds in Water Using UV Irradiation," *J. Kor. Ind. & Eng. Chem.*, **10**(1), 30-34(1998).
 - Kam, S. K., Kim, J. Y., Ju, C. S. and Lee, M. G., "Photodegradation of Pyrene, Chrysene and Benzo[a]pyrene in Water(II)," *J. Environ. Sci.*, **12**(7), 775-782(2003).
 - Miller, J. and Olejnik, D., "Photolysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water," *Wat. Res.*, **35**(1), 233-243(2001).
 - Psillakis, E., Goula, G., Kalogerakis, N. and Mantzavinos, D., "Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Aqueous Solution by Ultrasonic Irradiation," *J. Hazard. Mat.* **B108**(2), 95-102 (2004).
 - Harada, K., Hisanaga, T. and Tanaka, K., "Photocatalytic Degradation of Organophosphorous Insecticides in Aqueous Semiconductor Suspensions," *Wat. Res.*, **24**(11), 1415-1417(1990).
 - Legrini, O., Oliveros, E. and Braun, A. M., "Photochemical Processes for Water Treatment," *Chem. Rev.*, **93**(2), 671-698(1993).
 - Choy, W. K. and Chu, W., "The Modelling of Trichloroethene Photodegradation in Brij 35 Surfactant by Two-stage Reaction," *Chemosphere*, **44**(2), 211-215(2001).
 - Bunce, N. J., Diodato, G. D. and Safe, S. H., "Photolysis of Nitropolychlorodibenzo-p-dioxins with Base as Potential Methodology for the Destruction of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins," *Chemosphere*, **24**(4), 433-439(1992).
 - Addison, J. and Cote, K. A., "Structure Photodegradation of 4-Thiomethyl-N-Methylphenyl Carbamate," *Chemosphere*, **24**(2), 181-188(1992).
 - Min, B. C., Kim, J. H. and Kim, B. K., "Degradation of Aromatic Pollutants by UV Irradiation," *J. Kor. Ind. & Eng. Chem.*, **8**(3), 502-509(1997).
 - Kawaguchi, H., "Photooxidation of Phenol in Aqueous Solution in the Presence of Hydrogen Peroxide," *Chemosphere*, **24**(12), 1707-1712(1992).
 - Little, C., Hefher, M. J. and El-Sharif, M., "The Sono-degradation of Phenanthrene in an Aqueous Environment," *Ultrasonics*, **40**(8), 667-674(2002).
 - Kwon, S.-H., Kim, J. H. and Cho, D., "Degradation of PAHs in Aqueous Solution by UV Energy and Ultrasonic Irradiation," *J. Environ. Sci.*, **15**(7), 669-676(2006).
 - Kim, J. H. and Lee, M. H., "Removal and Photodecomposition of Haloacetonitriles of Disinfection by products," *J. KSSE*, **27**(2), 224-227(2005).
 - Hong, S. Y., Kim, S. C., Yoon, Y. S., Park, S. K., Kim, K. H. and Hwang, S. R., "The Analysis and Leaching Characteristics of Organic Compounds in Incineration Residues from Municipal Solid Waste Incinerators," *Anal. Sci. Technol.*, **19**(1), 86-95(2006).
 - Kang, J. W., Lee, K. H. and Lee, M. J., "Application of Radiation, Ultraviolet and Ultrasound Irradiation Process for Wastewater Treatment," *J. KSSE*, **19**(1), 111-120(1997).
 - Mason, T. J., "Sonochemistry: the use of Ultrasound in Chemistry," *Royal Soc. Chem.*, 1-8(1990).
 - Al-Ekabi, H., Butters, B. and Delany, D., *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, D.F. Ollis and H. Al-Ekabi(Ed.), Elsevier Science Publishers, B.V., 321(1993).
 - Yue, P. L. and Legrini, O., *AIChE Natl. Meeting*, San Francisco, 1989.