

Phenanthrene 의 goethite 촉매에 의한 Fenton 산화에 있어서 음이온/비이온 계면활성제의 영향

Relationship Between Mass Transfer and Degradation of Sorbed Phenanthrene in Goethite Catalyzed Fenton-like Oxidation Using Non-ionic/anionic Surfactant

김정환* · 최원호** · 김정환*** · 박주양****

Kim, Jeong-Hwan · Choi, Won-Ho · Kim, Jung-Hwan · Park, Joo-Yang

Abstract

Surfactants were used as representative anionic and non ionic surfactants to investigate the effect of mass transfer on the mineral-catalyzed Fenton-like oxidation of sorbed phenanthrene. Mass transfer of phenanthrene on the oxide surface or interlayer between aqueous and solid phases was generated by surfactant addition. Apparent solubility of phenanthrene was increased as surfactant concentration increases. In tests using Tween 80, oxidation of phenanthrene decreased as apparent solubility increased. High apparent solubility was not responsible for oxidation of sorbed phenanthrene in the sand due to the surfactant acted as a scavenger of degradation. In tests with SDS, H₂O₂ decomposition rate in Fenton-like oxidation was decreased by complexation between goethite and SDS. However, in tests using 32 mM of SDS, efficiency of phenanthrene treatment increased compared to the test without SDS addition. Therefore, suitable amount of SDS addition could provide optimum condition for phenanthrene oxidation on the oxide surface or interlayer between aqueous and solid phase, and decrease H₂O₂ decomposition, and as a result, phenanthrene removal efficiency can be improved.

Keywords : phenanthrene, Fenton oxidation, SDS, Tween 80, surfactant, micelle

요 지

광물촉매에 의한 Fenton 산화에서 모래에 흡착된 phenanthrene을 대표적인 계면활성제인 SDS와 Tween 80을 사용하여 물질이동 영향을 조사하였다. 계면활성제 주입에 따라 액상과 고체상 사이 또는 산화물 표면으로 phenanthrene이 물질이동 하였으며, 계면활성제 농도가 증가할수록 phenanthrene의 apparent solubility는 증가하는 경향을 나타내었다. Tween 80은 apparent solubility가 증가 하더라도, 계면활성제가 분해에 scavenger 작용을 하여 모래에 흡착된 phenanthrene 산화에는 영향을 주지 않았다. SDS를 주입하였을 때, Fenton-like 반응에서 SDS와 goethite가 착물을 형성하여 과산화수소 소모량을 지연시켰으며, 계면활성제를 주입 하지 않았을 때 보다 SDS 32 mM를 주입하였을 때 phenanthrene 처리효율이 증가하였다. 그러므로 최적농도의 SDS 주입은 액상과 고체상 사이 또는 산화물 표면에 phenanthrene 산화를 위한 적당한 조건을 제공 해주며, 과산화수소 소모량을 줄이고, phenanthrene 처리효율을 개선시킬 것이다.

핵심용어 : phenanthrene, 펜톤산화, SDS, Tween 80, 계면활성제, 미셀

1. 서 론

유기화합물로 인한 오염 및 유류저장소의 유출 등으로 인해 토양을 오염시키는 유해유기물질의 한 종류인 polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs)는 지표수 및 지하수의 오염에 직접적인 영향을 미치며, 인간과 생물에게 암을 유발시키는 강한 독성을 갖는 물질로 알려져 있다(Cerniglia, 1992).

현재까지는 광물촉매에 의한 Fenton-like 산화 기법을 이용하여 토양에 오염된 석유계 유기화합물질 정화 복원에 적

용하고 있으며(Kwan and Voelker, 2003), in-situ 화학적 산화의 전통적인 분해 방법에 대안으로 광물촉매 Fenton-like 산화는 철산화물과 이온을 촉매로 사용하여 토양 내 오염물질을 빠르게 처리하는 효과적인 오염물질 처리방법 중의 하나이다(Quan and Watts, 2003). 광물촉매 Fenton-like 산화 작용에 미치는 반응을 아래에 간단한 반응식으로 나타내었으며, I는 중간 생성물(e.g. OH• or O₂•)을 나타낸다(Miller and Valentine, 1995). (식 (1),(2))

*한양대학교 토목공학과 석사 (E-mail : kjh3370@hanmail.net)

**정회원 · 한양대학교 토목공학과 박사과정 (E-mail : wonhochoi@hanyang.ac.kr)

***정회원 · 한양대학교 토목공학과 연구원 (E-mail : genkjh@hanyang.ac.kr)

****정회원 · 교신저자 · 한양대학교 토목공학과 교수 (E-mail : jooypark@hanyang.ac.kr)



I + Contaminant → Products

그러나 토양에 오염된 PAHs는 분자량이 크고 물에 대한 용해도가 낮으며, 토양에 대한 강한 흡착력이 높기 때문에 처리가 쉽지 않다.

최근에는 오염된 토양을 복원하는데 계면활성제를 이용하는 연구가 많이 수행되고 있다(Boopathy 2002; Madsen and Kristensen 1997; Rahman *et al.*, 2002). 계면활성제를 사용하여 토양에서의 PAH계 물질 제거 효율을 높일 수 있다(Liu *et al.*, 1991; Edwards *et al.*, 1992 Luthy *et al.*, 1994). 이전 연구에 의하면 음이온/비이온성 계면활성제는 침전과 흡착 손실을 감소시키고, 오염된 토양 세척 능력을 강화시킨다(Sabatini *et al.*, 1995; Xia and Xu, 1997). Zhao *et al.*(2005)는 계면활성제는 PAHs 분해와 용해도를 증가시키는 반면에, 계면활성제가 오염물질 분해를 감소시킨다고 나타내었다. Cort(2002), Laha(1992), Luthy(1991)에 따르면 계면활성제 임계 미셀 농도(critical micelle concentration (CMC))를 초과할 때 분해에 방해가 된다고 나타내었다. 여기서 CMC농도는 계면활성제가 미셀을 형성하기 시작하는 농도를 말한다. 광물족매 Fenton 산화 작용에 있어 계면활성제가 미치는 효율은 여러 연구결과에 의해 보고되어 있지만, PAHs의 산화와 계면활성제가 미치는 영향에 대해서는 이해가 아직 부족하다(Piskonen and Itävaara 2004; Flotron *et al.*, 2003).

따라서, 본 연구에서는 기존 Fenton 공정에서 사용되는 철이온 대신 자연 토양내에 존재하는 철광물을 사용하는 Fenton-like 공정을 통하여 비용 절감을 기대하고, 또한 Fenton 공정에서 문제점으로 지적되던 과산화수소 안정성에 대해서는 계면활성제(음이온/비이온 계면활성제)를 주입하는 시스템을 이용하여 장시간 처리과정에서 과산화수소의 안정적 유지 여부를 알아보고자 하였다. 본 실험에서 1) phenanthrene 물질이동, 2) 계면활성제에 의한 과산화수소 안정제 역할과 3) 산화 관계에 대한 처리효율을 조사하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 실험재료

Phenanthrene(98%, Aldrich)과 음이온 계면활성제인 sodium dodecyl sulfate(99%, Aldrich), 모래(white quartz. -50+70 mesh, Aldrich), 비이온 계면활성제 Tween 80(99%, SHOWA), H₂O₂(35% SHOWA), sodium sulfate anhydrous(99%, DaeJung)를 사용하였으며, 사용한 철광물 goethite는 Bayerferrox사에서 생산하는 안료로 goethite를 98% 이상 함유하고 있으며 비표면적은 7.6 m²·g⁻¹이다. 추출 용매로는 hexane(99.9% HPLC grade, Fisher Scientific), acetone(99.9% HPLC grade, Fisher Scientific)를 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 계면활성제에 의한 phenanthrene 의 가용화

40 mL 부피의 borosilicate glass 재질의 vial에 모래 20 g을 넣고 헥산 안에 용해된 500 ppm phenanthrene 용액 5

mL를 주입하여 모래를 오염 시킨 후, 하루 동안 방치하여 헥산을 증발시킨다. phenanthrene이 vial 벽면에 묻지 않도록 주의 하였으며 이때의 phenanthrene 초기 농도는 125 mg/kg이다. control 실험으로 모래에 붙어 있는 phenanthrene 회수율을 측정된 결과 약 90%의 회수율을 보였다. 여기에 촉매인 goethite 0.1 g을 넣고 각각 음이온 계면활성제 SDS, 비이온 계면활성제 Tween 80을 10 mL 주입한 다음 tumbling 시킨 후 측정하였으며 정확성을 기하기 위하여 한 시료당 3번의 샘플링을 통하여 평균 값을 도출하였다. 또한 error bar는 standard deviation을 나타낸다.

2.2.2 산화실험

산화실험에서 phenanthrene의 모래오염 방법은 위의 실험 방법과 동일하다. 여기에 촉매인 goethite(0.5%) 0.01 g을 넣고 각각 음이온 계면활성제 SDS, 비이온 계면활성제 Tween 80, H₂O₂ 3.5%, 초순수를 주입하여 총 액상부피를 1 mL로 만든다. 산화실험시 샘플링은 2.2의 가용화 실험과 동일하게 진행하였다.

2.3 분석방법

2.3.1 Apparent solubility

현탁액 상태로 유지하기 위하여 tumber에서 하나씩 시료를 취한 후, 즉시 모래가 올라오지 않는 가는 실린지로 상등액 2 mL 용액을 취해서 40 mL vial에 0.22 μm 필터로 여과시켜 주입하였다. 뽑아낸 2 mL에 acetone(99.9%, Fisher Scientific) 20 mL를 주입한 후 하루 동안 텀블링 시킨 다음, anhydrous sodium sulfate을 첨가하여 수분을 제거하였다. 이때 용액에 있던 phenanthrene은 acetone에 의해 추출된다. Phenanthrene은 HPLC(Younglin)을 이용하여 분석하였다. HPLC 유동액 acetone: 물 85% : 15%를 사용 하였다.

Apparent solubility의 phenanthrene(Lee *et al.*, 2004)는 액상과 계면활성제의 monomer상과 미셀의 phenanthrene 농도이다(식 (3)).

$$S_w^*/S_w = 1 + X_{mn}K_{mn} + X_{mc}K_{mc} \quad (3)$$

S_w는 물속의 유기용매 용해도, S_w^{*}는 계면활성제 용액속의 apparent solubility, X_{mn}는 물속의 계면활성제 monomer 농도(mass/mass, dimensionless)(X_{mn} = X, if X = CMC; X_{mn} = CMC, if X > CMC), X_{mc}는 물속의 계면활성제 미셀의 농도 (dimensionless); (X_{mc} = X - CMC), K_{mn}는 용매인 계면활성제 monomer와 물 사이의 분배계수이다(dimensionless). 그리고 K_{mc}는 물과 액상 미셀의 분배계수이다.

2.3.2 콜로이드 현탁액 안의 입자상 추출된 phenanthrene 농도

현탁액 상태로 유지하기 위하여 원통형 교반기에서 하나씩 시료를 취한 후 즉시 모래가 올라오지 않는 가는 실린지로 상등액을 2 mL 취한 다음 40 mL vial에 필터링을 하지 않고 주입하였고 여기에 acetone(99.9%, Fisher Scientific) 20 mL를 주입하였다. 이때 상등액에 있던 phenanthrene은 acetone에 의해 추출된다. Phenanthrene은 HPLC(Younglin)을 이용하여 분석하였다.

2.3.3 총 phenanthrene 농도

각각의 샘플시료 1 mL에 아세톤 20 mL를 주입하고 1시간 동안 sonication 시킨 다음, anhydrous sodium sulfate을 첨가하여 수분을 제거한 후 HPLC를 사용하여 phenanthrene의 총 농도를 분석하였다. 이 방법은 80%이상 phenanthrene 농도가 추출된다.

2.3.4 과산화수소 분석

Peroxytitanic acid colorimetric 방법으로 과산화수소를 측정하였다(G.M. Eisenberg, 1943). 샘플 1 mL에 초순수 9 mL를 주입한 후 상등액을 취하여 0.22 μm 필터로 여과 한 후 희석농도를 고려한 여과된 용액을 빈 vial에 9 mL와 TiSO_4 시약을 1 mL 주입한 후 2분 동안 방치한다. 혼합한 H_2O_2 - TiSO_4 를 spectrophotometer(405 nm) 사용하여 흡광도를 측정하였다. 샘플의 농도가 측정 범위를 넘어서면 초순수를 사용하여 희석한 후 측정하였다.

2.3.5 계면활성제 농도 분석

계면활성제의 물질이동을 측정하기 위하여 모래(20 g), goethite(0.1 g)를 혼합하고 phenanthrene을 주입하지 않은 상태에서 초순수를 사용하여 세척한 후 계면활성제 용액 10 mL를 주입한 후 하루 동안 tumbling 시킨다. 그리고 원심 분리 하여 상등액을 측정하였다. TOC 분석기(TOC-5000, Shimadzu)를 사용하여 측정하였다. TOC 분석 결과 계면활성제를 주입하지 않았을 때에는 유기탄소가 측정되지 않았다. Apparent solubility의 phenanthrene 농도를 측정하기 위해, 실린지로 상등액 2 mL를 취하여 0.22 μm 필터를 사용하여 여과시켰다. 여과된 용액을 초순수를 사용하여 희석시켜 TOC 분석기로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 계면활성제에 의한 phenanthrene의 용액상으로 물질 이동

Fig. 1은 각각의 음이온/비이온 계면활성제를 농도별로 주입하였을 때 apparent solubility와 현탁액 입자상 추출된 phenanthrene 농도를 나타낸다. Tween 80를 CMC 농도인 0.02 mM 보다 작게 사용하였을 때는 apparent solubility의 phenanthrene 농도가 매우 낮게 나타났으며, Tween 80를 CMC 농도 0.02 mM 이상으로 농도를 증가시켰을 때 apparent solubility의 phenanthrene 농도가 증가하였다.

SDS는 8 mM 이상의 농도부터 apparent solubility 농도가 증가 하였다. 낮은 농도의 계면활성제를 주입하였을 때는 현탁액 안의 부유하는 입자상에서 추출된 phenanthrene 농도는 높게 측정되었으며, 계면활성제 농도가 증가 할수록 현탁액 안의 부유하는 입자상에서 추출된 phenanthrene 농도는 감소하는 반면에 apparent solubility의 phenanthrene 농도는 증가 하였다. 이는 현탁액 안의 계면활성제 농도가 CMC 이상이 되면서, 미셀이 형성되어 현탁액 안의 부유하는 산화물 입자상에 의한 물질 이동보다 Van Der Waals Force에 의해 소수성 기가 형성되어 있는 미셀의 내부로 phenanthrene이 가용화되는 것으로 사료된다. 따라서 모래에

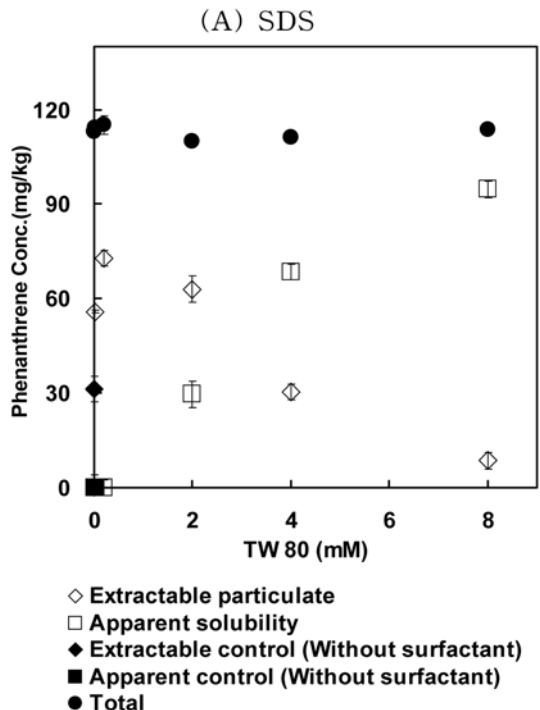
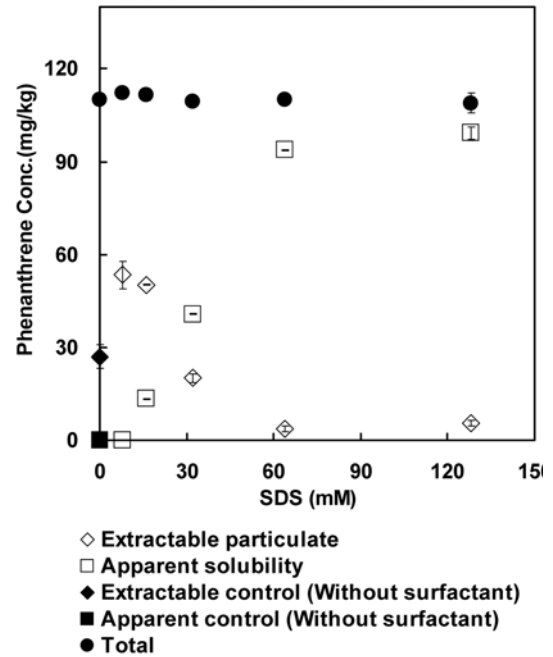


Fig. 1 Apparent solubility and extractable particulate concentration of phenanthrene in the colloid suspension. The error bars are ranges of measured phenanthrene concentrations. Some error bars are smaller than the symbols

오염된 phenanthrene이 계면활성제 주입으로 인하여 현탁액 안의 부유하는 입자상과 용액상으로 phenanthrene이 이동하는 것을 알 수 있다.

Fig. 2는 각각의 음이온/비이온 계면활성제를 농도별로 주입하였을 때 현탁액 안의 계면활성제 농도를 나타내었다. 각각의 계면활성제는 CMC 부근 이상에서 미셀이 형성되어 수용액상의 미셀 농도가 급격히 증가하는 것을 알 수 있다.

3.2 과산화수소 농도

Fig. 3은 각각의 음이온/비이온 계면활성제를 농도별로 주

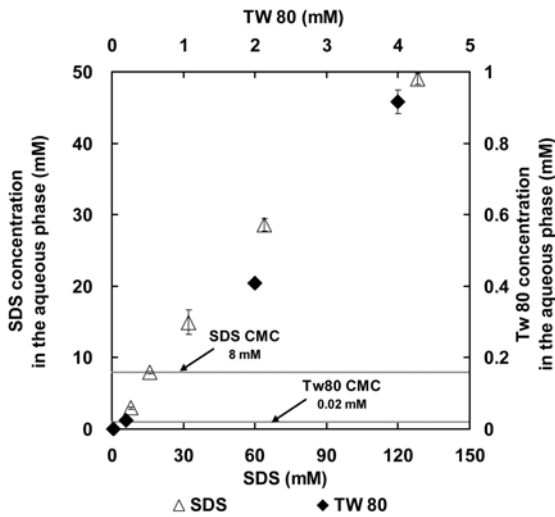


Fig. 2 Dissolved surfactant concentration in aqueous phase varied concentration. Test period : a day. The error bars are ranges of measured phenanthrene concentrations

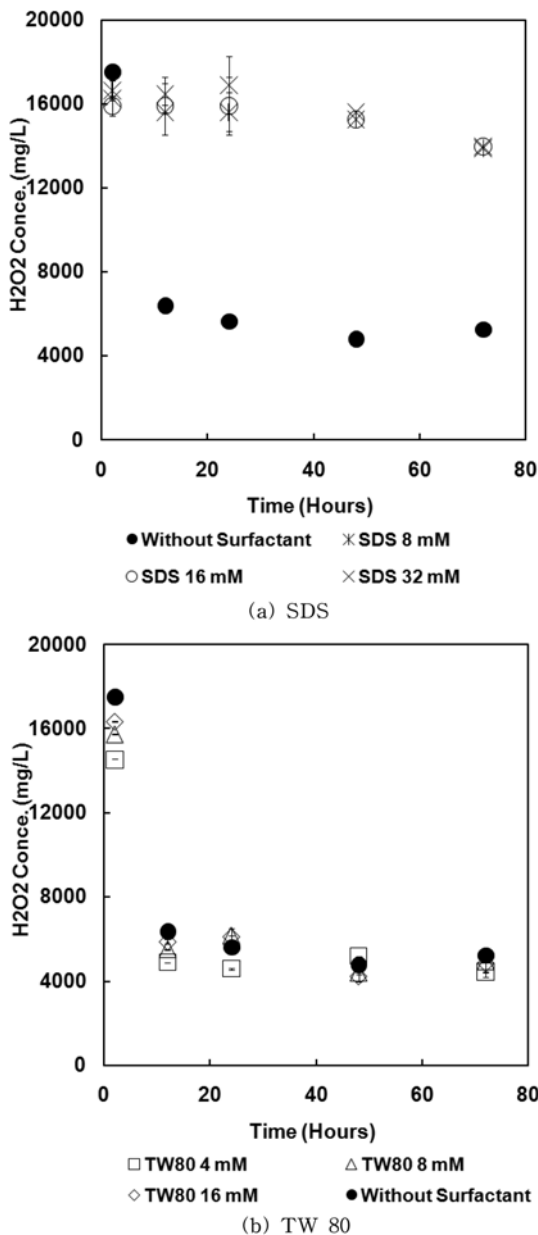


Fig. 3 H₂O₂ residual concentration of Fenton-like reaction by surfactants. The error bars are ranges of measured phenanthrene concentrations. Some error bars are smaller than the symbols

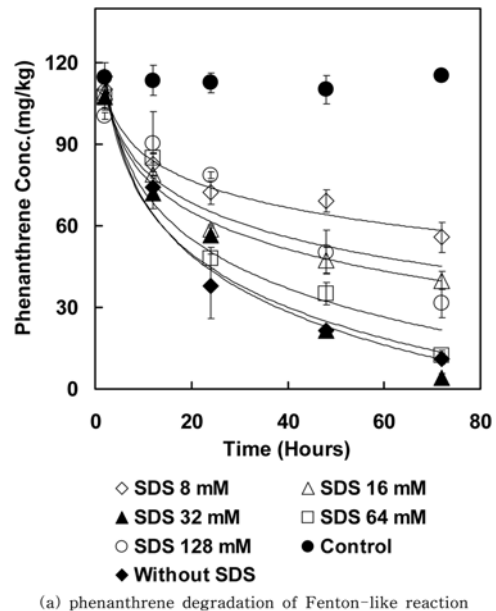
입하였을 때와 계면활성제를 주입하지 않았을 때 시간 경과에 따른 과산화수소 농도를 나타내었다. 음이온 계면활성제를 주입하였을 때 8 mM, 16 mM, 32 mM을 주입한 경우 72시간이 지나도 약 16000 ppm을 유지하며 과산화수소의 소모량이 낮게 나타났다. 실험 시 pH는 반응 시작 후 72시간까지 pH2~3.5 사이를 나타내었는데 이는 과산화수소가 goethite 표면과 반응하면서 2가철이 일부 생성되며 양전하를 띄기 때문에 수용액상의 미셀과 착물을 형성하여 과산화수소의 안정에 중요한 역할을 하며, 또한 용해된 철 이온의 반대 이온의 역할로서, goethite를 촉매로 하는 Fenton-like 반응에서 과산화수소의 소모율을 지연시키게 한다.

3.3 Phenanthrene의 분해

Fig. 4는 음이온 계면활성제 SDS를 농도별로 주입하였을 때와 계면활성제를 주입하지 않았을 때 goethite를 촉매로 하는 Fenton-like 반응에서 시간에 따른 잔류 phenanthrene 농도와 그에 반응속도상수 $k(\text{day}^{-1})$ 값을 나타내었다. k 값은 1차 반응속도로 아래 식을 통하여 도출 하였다.

$$\frac{dC}{dt} = -K \times [C]^1 \Rightarrow \ln \frac{C_t}{C_o} = -K \times t$$

음이온 계면활성제 SDS 32 mM을 주입하였을 경우 3일 후 농도가 4.05 mg/kg, 계면활성제를 주입하지 않았을 경우 2일 후 농도가 11.19 mg/kg으로 phenanthrene에 대한 분해효과를 향상시키는 것을 볼 수 있었다. 하지만 32 mM 이외 다른 농도의 경우 SDS를 주입하지 않은 경우보다 낮은 제거효율을 보이는데 이는 수용액상의 미셀이 OH radical과 반응하여 오히려 분해를 방해하였기 때문으로 판단



	SDS Control	SDS 8 mM	SDS 16 mM	SDS 32 mM	SDS 64 mM	SDS 128 mM
$k(\text{day}^{-1})$	0.033	0.009	0.014	0.044	0.029	0.017
R^2	0.924	0.932	0.900	0.950	0.914	0.920

(b) $k(\text{day}^{-1})$ constant (SDS)

Fig. 4 Phenanthrene degradation of Fenton-like by surfactants and $k(\text{day}^{-1})$ constant (a) phenanthrene concentration, (b) $k(\text{day}^{-1})$ constant

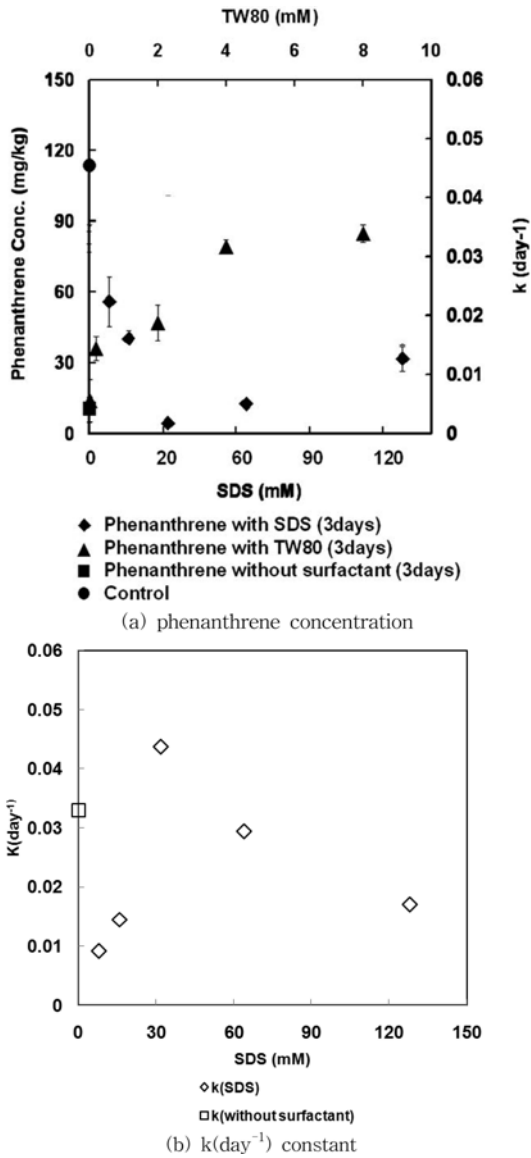


Fig. 5 Residual phenanthrene concentration and $k(\text{day}^{-1})$ constant of fenton-like by surfactants after 3 days

된다. Fig. 5는 각각의 음이온/비이온 계면활성제를 농도별 주입하였을 때와 계면활성제를 주입하지 않았을 때 goethite를 촉매로 하는 Fenton-like 반응에서 3일째 phenanthrene의 분해 대한 속도상수(k)값과 잔류농도를 나타내었다. 음이온 계면활성제 SDS 32 mM을 주입 하였을 때 phenanthrene의 분해 속도상수(k)값과 분해효율이 제일 높았으며, Tween 80을 사용하였을 때 Tween 80의 주입 농도가 4 mM까지 증가 할수록 phenanthrene 분해는 감소하였다. 이는 현탁액 안의 부유하는 입자상과 apparent solubility의 phenanthrene 농도가 증가 하더라도 phenanthrene 분해에는 오히려 방해하는 것을 알 수 있었다. 이는 CMC이상의 계면활성제를 주입하였을 때 apparent solubility의 phenanthrene을 증가 시키지만 비선택적 산화력의 특징을 가진 OH radical이 target compound인 phenanthrene 이외 계면활성제에 대한 공격성도 지니기 때문에 일정 농도 이상 주입시 target compound 분해를 방해하는 scavenger 작용을 하는 것을 볼 수 있다(Kanel *et al.*, 2003). 따라서 최적의 음이온 계면활성제의 농도 주입은 phenanthrene 분해에 있어서 효과를 증진시켰다.

4. 결 론

본 연구에서는 goethite를 촉매로 하는 Fenton-like 산화에 있어서 음이온/비이온 계면활성제를 주입했을 때 phenanthrene 물질이동, 계면활성제에 의한 과산화수소 안정제 역할과 산화 관계에 대한 처리효율에 계면활성제가 미치는 영향을 알아보았다.

1. 비이온 계면활성제를 주입 하였을 때 0.02~0.2 mM의 Tween 80에서는 apparent solubility의 phenanthrene 농도가 매우 낮게 나타났으며, 2~8 mM의 Tween 80 농도에서는 apparent solubility의 phenanthrene 농도가 증가 하였다. 음이온 계면활성제 SDS는 8 mM 이상의 농도부터 apparent solubility의 phenanthrene 농도가 증가 하였으며, 현탁액 안의 부유하는 입자상 추출된 phenanthrene 농도는 계면활성제 농도가 증가 할수록 감소하는 반면에 apparent solubility의 phenanthrene 농도는 증가 하였다. 이는 CMC 농도 부근 이상일 때 미셀이 형성하여 현탁액 입자상에 의한 물질이동 보다 미셀이 형성하여 당기는 힘의 영향이 더 크다고 사료 되며, 따라서 모래에 오염된 phenanthrene이 계면활성제 주입으로 인하여 현탁액 입자상과 apparent solubility로 물질 이동하였다.
2. Phenanthrene 분해에서는 음이온 계면활성제 32 mM을 제외한 비이온/음이온 계면활성제 농도별 주입 하였을 때는 계면활성제를 주입 하지 않았을 때 보다 오히려 분해가 감소하는 것을 볼 수 있다. 이를 통해 현탁액 입자상과 apparent solubility 증가가 phenanthrene 분해에 계면활성제가 긍정적인 영향을 미치지 않으며, 이는 계면활성제 농도에 따라 scavenger 작용을 한다고 볼 수 있다.
3. Phenanthrene 산화를 위한 음이온 계면활성제의 최적 농도 SDS 32 mM을 사용했을 때 음이온 계면활성제와 goethite가 착물을 형성하여 과산화수소의 소모율을 지연 시키게 하는 안정제 역할을 하고, 모래에 있던 phenanthrene이 현탁액 입자상과 apparent solubility로 물질이동을 시키고, 적당한 산화 site를 제공하는 긍정적인 효과를 나타낸다. 따라서 긴 반응 시간을 필요로 하는 광물촉매 Fenton-like 산화, in-situ 화학적 산화에 지하오염물질을 효과적인 처리를 위해 경제성, 효율성에서 긍정적인 영향을 가질 수 있을 것이다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구(R01-2006-000-10697-0)지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Boopathy, R. (2002) Effect of food-grade surfactant on bioremediation of explosive-contaminated soil, *J. Hazard. Mater.*, Vol. 2794, pp. 1-12.
- Cermiglia, C.E. (1992) Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Biodegradation*, Vol. 3, No. 2/3, pp. 351.
- Cort, T.L., Song, M.S., and Bielfeldt, A.R. (2002) Nonionic surfactant effects on pentachlorophenol biodegradation, *Water Res.*, Vol. 36, No. 5, pp. 1253-1261.

- Edwards, D.A., Liu, Z., and Luthy, R.G. (1992) Interactions between nonionic surfactant monomers, hydrophobic organic compounds, and soil, *Water Sci. Technol.*, Vol. 26, pp. 147-158.
- Eisenberg, G.M. (1943) Colorimetric determination of hydrogen peroxide, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 15, pp. 327-328.
- Flotron, V., Delteil, C., Bermond, A., and Camel, V. (2003) Remediation of matrices contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons: Use of Fenton's reagent, *Polycycl. Aromat. Comp.*, Vol. 23, pp. 353-376.
- Lee, J.-F. (2004) The effect of surfactants on the distribution of organic compounds in the soil solid/water system, *J. Hazard. Mater.*, Vol. 114, pp. 123-130.
- Kwan, W.P. and Voelker, B.M. (2003) Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 37, No. 6, pp. 1150-1158.
- Liu, Z., Laha, S., and Luthy, R.G. (1991) Surfactant solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbon compounds in soil-water suspensions, *Water Sci. Technol.*, Vol. 23, pp. 475-485.
- Luthy, R.G., Dzombak, D.A., Dzombak, Peters, C.A., Roy, S.B., Ramaswami, A., Nakles, D.V., and Nott, B.R. (1994) Remediating tar-contaminated soils at manufactured gas plant sites, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 28, pp. 266-276.
- Madsen, T. and Kristensen, P. (1997) Effects of bacterial inoculation and nonionic surfactants on degradation of polyaromatic hydrocarbons in soil, *Environ. Toxicol. Chem.*, Vol. 16, pp. 631-637.
- Miller, C.M. and Valentine, R.L. (1995) Hydrogen peroxide decomposition and quinoline degradation in the presence of aquifer material, *Water. Res.*, Vol. 10, pp. 2353-2359.
- Pecher, K., Haderlein, S.B., and Schwarzenbach, R.P. (2002) Reduction of polyhalogenated methanes by surface-bound Fe(II) in aqueous suspensions of iron oxides, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 36, pp. 1734-1741.
- Piskonen, R. and Itävaara, M. (2004) Evaluation of chemical pretreatment of contaminated soil for improved PAH bioremediation, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, Vol. 65, pp. 627-634.
- Quan, H.N., Teel, A.L., and Watts, R.J. (2003) Effect of contaminant hydrophobicity on H₂O₂ dosage requirements in the Fenton-like treatment of soils, *J. Hazard. Mater.*, Vol. 102, No. 2-3, pp. 277-289.
- Rahman, K.S.M., Banat, I.M., Thahira, J., Thayumanavan. T., and Lakshmanaperumalsamy. P. (2002) Bioremediation of gasoline contaminated soil by a bacterial consortium amended with poultrylitter, coir pith and rhamnolipid biosurfactant, *Biore-sour. Technol.*, Vol. 81, pp. 25-32.
- Sabatini, D.A., Knox, R.C. and Harwell, J.H. (1995) Surfactant enhanced surface remediation, *Emerging Technologies (ACS Symposium Series)*, American Chemical Society, Vol. 594, pp. 1-9.
- Xia, X. and Xu, J. (1997) An experimental study on the removal of petroleum contaminants from aeration zone using washing chemicals (in Chinese), *Environ. Chem.*, Vol. 16, pp. 37-42.
- Zhao, B., Zhu, L., Li, W., and Chen, B. (2005) Solubilization and biodegradation of phenanthrene in mixed anionic-nonionic surfactant solutions, *Chemosphere*, Vol. 58, pp. 33-40.

(접수일: 2007.12.28/심사일: 2008.3.31/심사완료일: 2008.12.26)