

## PAHs로 오염된 침전물의 초음파 처리시 입자크기가 미치는 영향

나승민\* · 김지형<sup>1)</sup> · 최명찬<sup>1)</sup> · 안윤경<sup>2)</sup> · Linda K Weavers

Department of Civil and Environmental and Geodetic Science, Ohio State University,

<sup>1)</sup>고려대학교 건축사회환경공학과,

<sup>2)</sup>한국기초과학지원연구원, 서울센터 분석연구부

(2010년 2월 4일 접수; 2010년 3월 2일 수정; 2010년 3월 23일 채택)

## The Effect of Different Particle Size from PAHs Contaminated Sediment by Ultrasonic Irradiation

Seungmin Na\*, Jeehyeong Khim<sup>1)</sup>, Mingcan Cui<sup>1)</sup>, Yungyong Ahn<sup>2)</sup>, Linda K Weavers

Department of Civil and Environmental and Geodetic Science, Ohio State University, USA

<sup>1)</sup>Department of Civil Environmental and Architecture, Korea University, Seoul 136-701, Korea

<sup>2)</sup>Korea Basic Science Institute, Seoul 136-701, Korea

(Manuscript received 4 February, 2010; revised 2 March, 2010; accepted 23 March, 2010)

### Abstract

Sediments of Little Scioto (LS) River in Ohio was contaminated by poor disposal of creosote from Baker Wood Creosoting Facility. Among the primary compounds of creosote, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) are the most common ingredient. PAHs are known for toxic, carcinogenic and mutagenic compounds. There are many difficulties to remove the PAHs in nature environment because their characteristics are having a less water-solubility, volatile and low mobility properties as increasing the molecular weight. The generation of hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}$ ) and hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) forms as well as high temperature (5000 K) and pressure (1000 atm) by a physico-chemical effects of ultrasound during a cavitation collapse can promote the degradation and desorption of PAHs in sediment And it can also produces shock wave and microjets which are able to change the size and surface of particle in solid-liquid system as one of physical effects. Therefore, we explored to understand the role of particle size, the effect of elimination for PAHs concentration by ultrasound and optimize the conditions for ultrasonic treatment. The condition of various size of particles ( $> 150\mu\text{m}$ ,  $< 150\mu\text{m}$ ) and solid-liquid ratio (12.5g/L, 25g/L) for the treatment was considered and ultrasonic power (430 W/L) with liquid - hexane extraction and microwave extraction method were applied after ultrasound treatment.

**Key Words :** Ultrasound, PAHs, Sediment, Particle size, Liquid-hexane extraction, Microwave extraction

### 1. 서론

다환 방향족 탄화수소 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)는 탄소와 수소를 함유한 유기화합물 질의 열분해 또는 불완전 연소에 의해서 발생하는, 두 개 또는 그 이상의 벤젠고리 형태가 융합된 유기화합

\*Corresponding Author : Seungmin Na, Department of Civil and Environmental and Geodetic Science, Ohio State University, USA

Phone: +82-10-8645-9000

E-mail: seungmin76@gmail.com

물을 말한다 (권, 2006; Wang, 2007). PAHs는 실온에서 고체 상태로, 비점이 높고, 증기압이 낮으며 분자량 증가에 따라 물에 대한 용해도가 낮은 소수성 성질을 가진다 (권, 2006; Haapea 와 Tuhkanen, 2006; Hwang and Cutright, 2002). PAHs의 이러한 특성 때문에 토양 및 침전물에 쉽게 흡착되어 장시간동안 쉽게 분해되지 않으며, 다양한 수계 (하천, 호소수, 지하수)로 이동하여 광범위한 오염을 유발할 수 있어 오염 현황 조사 및 처리가 필요하다.

세계보건기구(WHO, 1984)는 음용수에 존재하는 600여종 이상의 유기오염물질 가운데 PAHs, 페놀류, 농약, 염화벤젠류, 염화페놀류 등 그리고 상수처리과정 중에 오염 또는 발생하는 사염화탄소, 아크릴아미드, 트리할로메탄 (trihalomethanes-THMs)등을 인간 건강과 관련된 주요 감시대상 유기오염물질로 선정하였다. 또한, 미국 환경보호청 (U.S EPA)은 PAHs 가운데 발암성, 높은 급성독성 및 돌연변이원성을 유발하는 주요 16 가지 PAHs 종류를 선정하여 음용수 수질 기준에 적용하고 있으며, 실제 침전물 등급 수치 (Sediment Quality Values, SQV) 결정을 위한 여러 수계의 PAHs 농도 조사 (U.S EPA, 1993 b)를 실시하기도 하였다. 하지만 우리나라의 경우, 토양오염공정 시험기준 및 기타 공정시험법에 아직 PAHs에 대한 규제농도 및 표준시험법에 대한 기준이 없는 실정이다.

고도산화공정(advanced oxidation processes, AOPs) 가운데 하나인 초음파(ultrasound) 기술은 반응성이 강한 OH 라디칼과 공동화기포(cavitation bubble)에 의해 고온·고압 에너지를 방출하는 캐비테이션 효과(cavitation effects)로 고분자의 난분해성물질을 제거할 수 있다 (임, 2003; 김, 2004). 특히, 공동화기포 붕괴직전의 기포 내·외부 영역에서 오염물질의 분해는 처리하고자 하는 대상오염물질의 물리·화학적 성질에 따라 결정된다고 할 수 있다. 이외에도, 고형입자를 함유한 시스템에 초음파를 조사할 경우, 입자표면에 부딪친 초음파의 압력변화로 인하여 비대칭적(asymmetrical)인 공동화기포가 붕괴된다. 이때 microjet 또는 microstreaming과 같은 미세한 와류가 형성되어 shock wave를 더욱 활성화시킬 수 있고 (He 등, 2007; Suslick, 1989), 이러한 현상들은 고형 입자표면의 침

식(erosion) 및 움푹한 형태의 파힘 현상(pitting)을 일으킨다 (Prozorov 등, 2004). 따라서 오염된 토양 및 침전물을 초음파로 처리 할 경우 microjet 과 shock wave와 같은 물리적 효과에 의해 입자크기 및 형태가 변화되고 (Lu, 2002), 흡착되어 있는 오염물질(PAHs) 과 흡착물질 (침전물, 토양)사이의 결합력을 약하게 함으로서 탈착효율을 증진시킬 수 있다 (Feng, 2000). 그러나 일부 다른 연구 (Suslick, 1989; Prozorov, 2004)에서, microjet과 같은 물리적 효과를 발생하기 위해서는 고형물의 입자크기에 영향을 받는다고 보고하고 있어, 오염된 토양 및 침전물의 초음파 처리시 입자크기의 중요성을 예상할 수 있다. 하지만, 현재 대부분의 연구는 수중에 오염된 PAHs 분해 (Laughrey 등, 2001; Little 등, 2002)와 인위오염시킨 토양 및 침전물에 대상오염물질의 제거특성 및 초음파 영향 인자가 미치는 영향 (Collings 등, 2006)만을 살펴 보거나, 초음파 처리에 따른 입자크기변화 특성변화 (Lu 등, 2002)만을 목적으로 살펴본 것이 대부분이다.

따라서, 본 연구는 PAHs로 오염된 현장 침전물 (Little Scioto Liver, Ohio, US)의 입자크기에 따라 초음파로 처리 할 경우, 입자크기변화 및 흡착된 PAHs의 탈착이 어떻게 다른지 알아보하고자 한다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 오염된 침전물 및 시약

본 연구에서 사용된 시료(sediment)는 미국 오하이오 Little Scioto (LS) River의 PAHs로 오염된 침전물 일부를 채취하여 사용하였다. 채취한 침전물은 메탄올로 처리한 알루미늄호일에 담아 후드(hood) 안에 1주일 동안 건조하였다. 건조된 침전물은 체분석 실험을 통하여 150  $\mu\text{m}$  (100 mesh) 기준으로 입자를 분리하였다. 150  $\mu\text{m}$  이상의 입자시료는 큰 입자범위(Large Size Range, LSR)로, 150  $\mu\text{m}$  이하의 입자시료는 작은 입자범위 (Small Size Range, SSR)로 구분하여 실험하였다. 분리한 시료는 균일하게 섞은 후, 갈색 병에 담은 후 4°C에 보관하여 사용하였다. 침전물 내 PAHs 오염물질 종류와 농도범위를 확인하기 위하여, 시료 전처리 실시 후 기체크로마토그래피/질량분석기 (gas

chromatograph-mass spectrometer, scan mode)를 통하여 정성분석 하였다. 그 결과, naphthalene (NAP), acenaphthene (ACEN), fluorene (FLU), phenanthrene (PHEN), pyrene (PYR)등 검출되었으나, 이 가운데 가장 검출빈도와 농도가 높은 NAP, PHEN, PYR 을 대상처리물질로 선정하여 관찰하였다.

NAP, PHEN, PYR 분석시 전처리에 따른 회수율을 보정하기 위하여 내부표준물질 첨가분석법(internal standard addition)을 이용했으며, 내부표준물질인 naphthalene-d<sub>8</sub> (NAP-d<sub>8</sub>), phenanthrene-d<sub>10</sub> (PHEN-d<sub>10</sub>) 그리고 pyrene-d<sub>10</sub> (PYR-d<sub>10</sub>)은 UltraScientific (1 μg/mL, North Kingstown, RI, USA)에서 구입하여 사용하였다. 이외에도 naphthalene (NAP), phenanthrene (PHEN), pyrene (PYR) 등은 > 99% (HPLC 등급) 이상으로 sigma-aldrich사에서 구입하여 사용하였다. 기타, 용매로서 헥산(hexane), 아세톤(ethanol) 그리고 메탄올(methanol) 등은 Fisher-Scientific사 제품으로서 HPLC 등급의 Fisher-Scientific, > 99% 이상의 시료를 구입하였다.

## 2.2. 실험장치 및 방법

입자 크기별 나누어진 시료는 일정한 양 (12.5 g/L, 25 g/L)을 취하여 Figure 1(a) 에 제시한 회분식 반응기에 주입 후, 일정 처리 후 시간별 채취하여 고·액

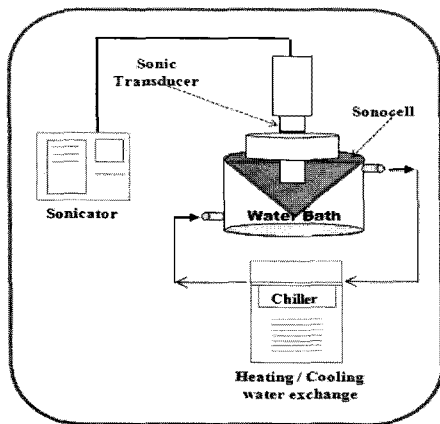
분리 후(Figure 1(b)) 분석 및 정량하였다.

회분식 반응기는 pyrex 재질(60 ml)로 외부에 water cooling jacket을 설치하여 초음파 처리동안 18-20 °C 의 온도로 일정하게 유지하였다. 사용된 초음파는 20 kHz horn 타입 (Fisher Scientific 550)으로, 팁(tip)의 면적이 1.2 cm<sup>2</sup> 이고, 반응기로 유입되는 에너지는 430 W/L 이었다. 초음파 처리 운전동안 광분해 (photo-degradation)를 방지하기 위해서 알루미늄호일로 반응기 외부를 포장하였다.

초음파로 처리한 시료(40 ml)는 50 ml 테프론 튜브에 옮긴 후, 원심분리기(Thermo Scientific, Waltham, MA)로 10000 rpm, 10 분(min)간 처리하여 고·액 분리(Figure 1(b)) 하였다.

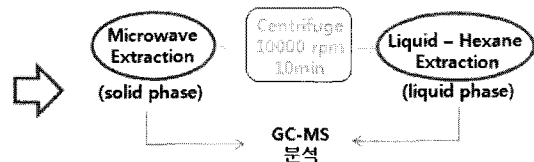
### 2.2.1. Soxhlet 추출법 (liquid-hexane 추출)

원심분리 후 상등액은 soxhlet 추출법을 이용하였고, 이때 사용된 추출용매(solvent)는 헥산(hexane)/아세톤(acetone) 2:1 비율로 시료에 주입 후 24 시간동안 추출하였다. 추출 전 내부표준 물질 (NAP-d<sub>8</sub>, PHEN-d<sub>10</sub>, PYR-d<sub>10</sub>)을 10 μl 주입하여 추출과정에서 발생할 수 있는 농도 오차를 최소화 하였다. 추출한 헥산 (6 ml) 은 N<sub>2</sub> 가스를 이용하여 0.5 ml로 농축 후 GC-MS 로 분석하였다.



(a)

Fig. 1. (a) Schematic of sonoreactor,



(b)

(b) Extraction methods of the solid-liquid sample .

### 2.2.2. Microwave 추출법

원심분리 후 침전된 고형물은 microwave 추출법을 이용하여 분석하였다. microwave 추출법은 적은용매, 짧은 추출시간, 적은 에너지 투입과 적은 폐액생성 등의 장점을 가지고 있고, 이와 더불어 추출의 효율성과 재연성이 뛰어나 불균질계 시스템 (heterogeneous system)에서 다양한 무·유기물을 추출하기 위해 많이 활용되고 있다.

본 연구에서 사용된 microwave (Milestone, Shelton, CT, USA)는 최대 1600 W 강도에서 고온(최대 250°C), 고압(최대 435 psig)의 5-100 % 범위로 조절하며 사용할 수 있는 제품이다. 원심분리 후 구해진 침전고형물은 hexan/아세톤 1:1 (12 ml : 12 ml)과 함께 테프론 재질의 microwave 관(vessel)에 함께 주입 후, 120 °C, 150 psig 조건에서 25분 동안 추출하였다. 이 방법 역시 Soxhlet 추출법과 마찬가지로 10 µl의 내부표준물질(NAP-d<sub>8</sub>, PHE-d<sub>10</sub>, PY-d<sub>10</sub>)을 주입하여 추출동안 발생할 수 있는 농도오차를 보정하였다. 또한 침전물내에 존재 할 수 있는 황화합물 (sulfate)의 간섭작용을 방지하기 위해 활성화된 구리(copper) 0.5 g을 주입하였다. microwave 추출 후, 고형물 위에 떠 있는 용매(solvent)를 수거하여 N<sub>2</sub> 가스로 시료를 0.5 ml로 농축 후 GC-MS 로 분석하였다.

### 2.2.3. 입자크기분포 분석 (particle size distribution)

초음파 처리에 따른 침전물의 입자표면 특성과 입자크기분포 변화는 입자크기 분석기(particle size analyzer, Malvern Mastersizer) 와 SEM (Scanning Electron Microscope)을 이용하여 분석하였다. 이외 침전물의 수분 함량과 유기물질함량은 토양오염공정시험기준과 EPA method (9060A) 이 제시한 방법에 따랐다.

### 2.3. 분석조건 및 방법




각 조건별 초음파로 처리한 시료는 위에서 제시한 전처리방법을 실시한 후 GC-MS (Thermo-Finnigan Polaris GCQ) 선택이온검색법(selected ion monitoring, SIM mode)으로 정량하였다. PAHs를 분리하기 위한 컬럼으로는 CP-5 fused silica capillary column (30m × 250µm × 0.25µm)을 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. LS 입자크기와 처리오염물질 물리·화학적 특성

Table 1은 체분석을 통한 입자크기별 (LSR/SSR) 기본적인 물성특성과 침전물에 오염된 PAHs (NAP, PHEN, PYR)의 물리·화학적 특성 나타낸다. Table 1은 150 µm 이상 입자크기 (LSR)를 가진 침전물의 비

Table 1. Physicochemical properties of the particle size and three type of PAHs

Sediment Property	Particle Size Range		Contaminant Property	PAHs in LS sediment			
	Large Size Range (LSR) ( > 150 µm)	Small Size Range (SSR) ( < 150µm)		NAP (  )	PHEN (  )	PYR (  )	
Dry Weight (%)	94.9	97.8	Conc. (nmol/g)	LSR	109.2	405.8	209.6
				SSR	80.5	311.5	173.3
pH	7.5	7.5	Solubility (µmol/L) @20°C	246.9	6.74	0.688	
Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	0.199	0.273	Log K <sub>ow</sub>	3.34	4.25	5.08	
Organic Carbon Content (%)	7.3	5.7	Hemy's Constant K <sub>H</sub> (KPa·m <sup>3</sup> /mol)	0.043	0.00324	0.00092	
Loss on-Ignition (LOI)	16.8	13.3	Diffusion Coeff.in water D <sub>w</sub> , 10 <sup>-6</sup>	8.69	7.24	6.97	

표면적이  $150 \mu\text{m}$  이하 크기의 침전물(SSR)보다 작으며, 유기물 함량 및 감열감량을 통하여 구한 유기물의 함량은 LSR에서 더 높게 나타났다. 이는 SSR의 비표면적이 LSR보다 약 30% 정도 더 넓지만, 실제 흡착되어 있는 유기물량은 LSR이 더 높게 나타나며, 이는 입자크기별 초기 흡착되어있는 PAHs 농도를 통해서도 확인할 수 있다.

PAHs의 물질 특성을 보면, NAP은 PHEN와 PYR에 비하여 상대적으로 물에 대한 용해도가 높지만, 헨리상수( $K_H$ ) 값이 10-100 배 이상의 차이를 나타내 휘발성이 더 높은 물질이기도 하다. 하지만, 물질의 소수성(hydrophobic)을 성질 특성을 결정짓는 옥탄올-물분배계수( $\text{Log } K_{ow}$ )는 PYR, PHEN 그리고 NAP 순으로 나타났다.

### 3.2. 초음파 처리에 따른 침전물 입자크기변화

Fig. 2는 입자크기(LSR, SSR)와 일정처리시간 별 초음파 처리 후에 입자크기 분석기 (particle size analyser)를 이용하여 입자크기분포 (particle size distribution) 변화를 나타낸 것이다.

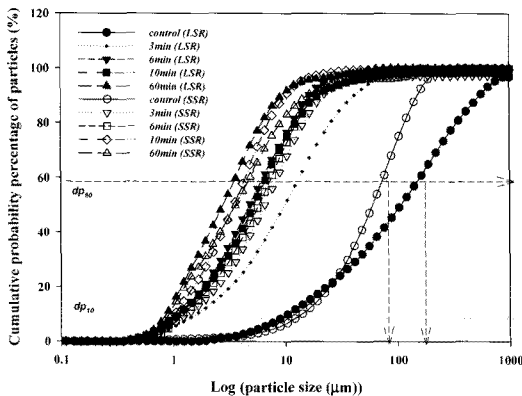


Fig. 2. Particle size distribution change with ultrasound treatment. (solid-liquid ratio = 12.5 g/L)

대부분의 입자는 초음파 처리 6분 (min) 이내에  $dp_{50}$  입자범위가  $< 10 \mu\text{m}$  이내로 감소하였고, 10분 (min) 이내에 100% 누적 입자크기가  $20 \mu\text{m}$  안 밖의 범위를 보이고 있다. 또한 입자가 큰 경우 (LSR) 그 변화율이 더욱 크게 나타났으며, 이는 각 입자별 균등계수 (uniformity coefficient =  $dp_{60}/dp_{10}$ ,  $U$ )를 통해서도

입자크기 변화 정도를 확인 할 수 있었다. LSR의 초음파 전·후 균등계수는 14.96에서 4.15로 낮아졌으며, SSR의 경우 5.30에서 5.28로 그 변화가 차이가 없었다. 이는 초기 초음파 처리에 의한 쪼개짐(Disruption) 현상이 입자가 큰 경우(LSR)에 높게 나타나며, 처리 이후 입자의 파괴 및 쪼개짐 정도가 낮아져 10이하의 균등계수를 나타낸다. 하지만 입자가 작은 경우 (SSR) 쪼개짐 효과가 낮아 초음파 처리 전·후 일정한 균등계수를 보이는 분포현상을 보인다. 이러한 입자크기별 쪼개짐 현상을 구체적으로 살펴보기 위해 LSR와 SSR 10분 (min) 이내 초음파 처리동안 입자크기 감소율을 Fig. 3 과 같이 나타내었다.

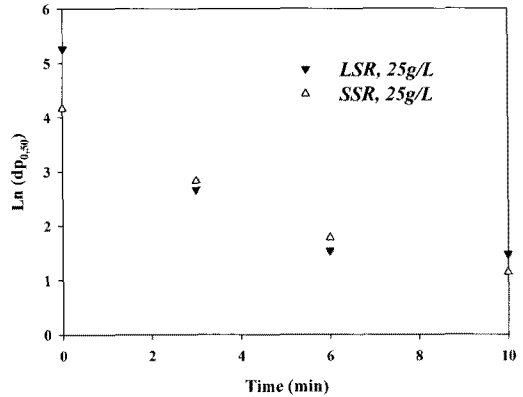


Fig. 3. particle disruption rate with different particle size range and solid-liquid ratio.

Fig. 3은 입자크기 (LSR/SSR) 변화에 따라 초음파 처리 시 입자크기 변화율을 보여준다. 그 결과 입자크기가 클수록 침전물 입자분해속도가 더 높게 나타나, LSR의 입자분해속도( $k_s$ )는 0.366 값을 가지는 반면, SSR ( $k_s$ )은 0.301을 나타낸다. 이는 He 등(2007)와 Lu(2002)가 제시한 바와 같이, 오염된 토양이나 침전물과 같은 불균일계 시스템에 초음파 적용 할 경우 입자크기가 다른 처리조건보다 우선함을 증명하는 결과이다. 또한 입자크기가 클수록 초음파 처리 시 생성되는 microjet 과 shock wave 현상은 작은 입자크기범위에서 보다 더욱 활성화 될 수 있음을 예상할 수 있는데, 이는 입자표면에서 공동기로 파괴 시 형성되는 microjet이 접촉 및 영향을 미치기 위해서는 고형물이

충분한 입자크기를 갖추어야 하기 때문이다.

이러한 입자크기별 초음파의 microjet과 shock wave와 같은 물리적 효과에 따른 입자표면변화를 확인하기 위해서 SEM을 이용하여 관찰한 결과를 Fig. 4에 제시하였다. 그 결과 앞서 언급한 바와 같이, 초음파 처리시 입자크기의 파괴·분쇄 등의 쪼개짐을 확인할 수 있고, 처리 후 입자크기별 표면적 변화는 Fig. 4 (after sonication, b, d)를 통하여 알 수 있었다. LSR의 경우(after sonication, b), 초음파 처리 후 microjet 효과로 인하여 표면적의 파힘과 거칠기가 두드러졌으나, SSR의 경우(after sonication, d) LSR 보다 표면이 매끄럽고 파힘에 따른 공극 형태를 관찰할 수 없었다.

결과적으로 오염된 침전물의 초음파 처리시 고품질의 입자크기는 중요한 변수로 작용하고, 입자의 분쇄 및 파괴효과를 높이기 위해서는 입자 크기가 클수록 효과적임을 알 수 있다.

3.3. 초음파 처리시 침전물 입자크기별 PAHs 제거율 및 분해속도

3.2에서 제시한 초음파 처리에 따른 입자크기 변화

와 더불어 흡착되어 있는 PAHs의 제거효율에 입자크기가 미치는 영향을 알아보기 위해 Fig. 5에 오염물질별 초음파 처리시간에 따라 PAHs의 제거율 변화를 나타냈다. Fig. 5에 제시한 PAHs 농도 변화는 초음파 처리 시간별 수거한 액상과 고상 시료를 soxhlet과 microwave추출법을 이용하여 침전물에 남아있는 PAHs 농도 합을 나타낸 것이다. 그 결과, 초음파 처리 시간에 따라 PAHs는 일정하게 탈착 및 분해되었고, 이는 입자가 큰 LSR조건에서 높게 나타났다.

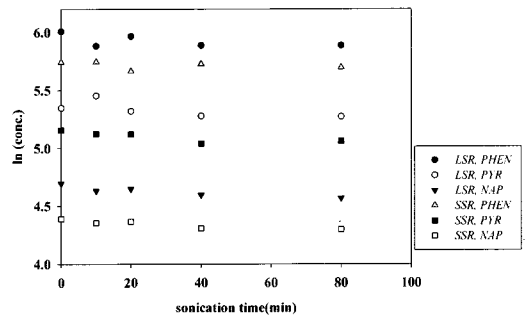


Fig. 5. PAHs degradation rate with sonication treatment. (solid-liquid ratio=25 g/L, sonication time = 80 min)

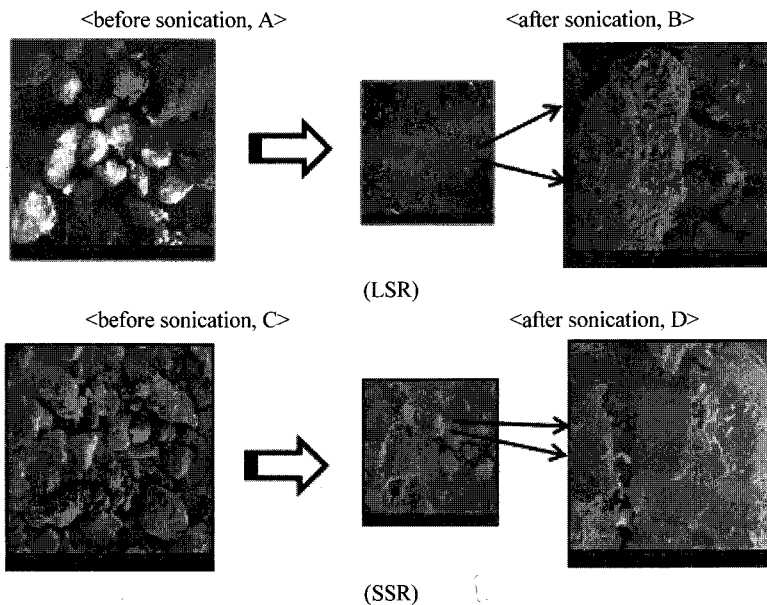


Fig. 4. SEM images of particle size change with and without sonication. (LSR/SSR) (solid-liquid ratio = 25 g/L, sonication time = 60 min)

이러한 입자크기별 PAHs 제거특성을 알아보기 위해 PAHs 제거속도를 Table 2에 제시하였다. 그 결과 LSR에서 PAHs의 분해속도가 SSR보다 약 30% 이상 높았으며, 그 제거속도는 PYR, NAP, PHEN 순으로 나타났다.

Table 2. PAHs degradation rate with different particle size

particle size \ PAHs (min <sup>-1</sup> )	NAP (k <sub>NAP</sub> )	PHEN (k <sub>PHEN</sub> )	PYR (k <sub>PYR</sub> )
LSR	0.0014	0.0011	0.0016
SSR	0.0001	0.0004	0.0013

이러한 결과는 입자분해속도와 일치하는 결과로, 즉 입자의 균열 및 쪼개짐 현상이 활발할수록 침전물에 흡착되어있는 PAHs의 초음파에 의한 탈착 및 분해속도가 더 빠르게 이루어짐을 의미한다. 이는 고형물 입자크기별 오염물질의 탈착속도를 확인한 Cornelissen 등 (1997)과 Pino 등 (2001)의 연구결과를 통해서도 확인할 수 있다. 따라서 오염된 토양 및 침전물을 초음파로 처리할 경우, 시스템의 효율적인 처리를 위해 입자크기를 결정하는 일은 중요한 변수임을 알 수 있다.

Fig. 6은 12.5 g/L, 25 g/L 고액비 조건에서 PHER과 PYR의 제거율을 나타낸다. Fig. 6에서 PHEN의 제거율이 PYR보다 40% 이상 높게 나타났으며, 특히 고·액비가 12.5 g/L로 낮은 경우 그 제거율에 차이가 크게 나타났다 (PHEN = 15%, PYR = 23%). 이것은 Table 2에서도 확인 했듯이 PYR의 분해속도 (0.0016 min<sup>-1</sup>)가 PHEN의 분해속도(0.0011 min<sup>-1</sup>)보다 높은 것을 통해서도 알 수 있다. 이처럼 PYR의 제거율이 PHEN보다 높은 이유는, 수계에서 물질의 이동성을 나타내는 옥탄올-물 분배계수인 K<sub>ow</sub> 지수가 PYR의 경우 PHEN보다 높아 (Table 1) 효율적인 초음파 처리효과를 얻을 수 있기 때문이다.

즉, 일부 연구(Weavers, 2001)에서 언급한 것처럼 K<sub>ow</sub> 변수는 그 물질의 소수성 성질 및 초음파 분해정도를 나타내는 지표로 이용할 수 있으며, 높은 K<sub>ow</sub>를

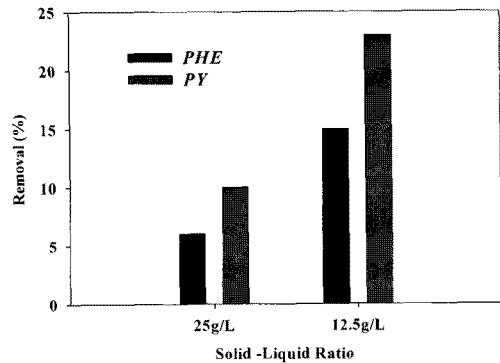


Fig. 6. PAHs removal at different solid-liquid ratio. (particle size range = LSR, sonication time = 80min)

가지는 물질일수록 양극성(polarity)을 띄어 초음파 처리시 공동기포 내·외부 영역에서 활발하게 분해될 수 있기 때문으로 판단된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 PAHs로 오염된 현장침전물 처리를 위해 초음파를 적용하였을 경우, 입자크기에 따라 입자크기변화와 PAHs 제거효율이 어떻게 달라지는지 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 침전 고형물은 초음파 처리에 따라 대부분 10분 (min) 안에 20 μm 내·외의 범위로 입자크기가 감소함을 확인하였고, 입자크기분포(particle size distribution) 및 입자분해속도( $k_L$ ,  $k_S$ )를 통하여 LSR이 SSR 보다 입자 균열 및 쪼개짐 현상이 더욱 활발하게 진행됨을 확인하였다. 이러한 이유는 입자크기가 클수록 비균일계에 초음파 처리시 형성되는 microjet 과 shock wave 현상이 더욱 활발하게 일어날 수 있는 절대입자 크기 조건을 갖추고 있기 때문이다.

2) 입자크기에 따른 PAHs의 제거속도 및 제거량은 입자분해속도와 마찬가지로 LSR 조건에서 높은 제거율을 보였으며, 이는 고형물의 파괴 및 분해가 높을수록 입자에 흡착되어 있는 PAHs의 탈착 및 분해가 활발하게 이루어질 수 있음을 의미한다.

3) 물리적 성상이 비슷한 PHEN와 PYR의 초음파 제거효율을 비교 하였을 때, PYR의 제거효율이 PHEN보다 높았으며, 이는 PYR의 옥탄올-물 분배계

수인  $K_{ow}$  가 PHEN 보다 높아 공동기포 형성 시 모든 영역에서 분해가 이루어지기 때문에 판단된다.

이외에도, 오염된 토양 및 침전물의 초음파 적용은  $O_3$ ,  $H_2O_2$ , Fenton 산화와 같은 다른 AOPs 공정에 비하여 환경 친화적이고 추가적인 2차 처리를 필요로 하지 않는다는 장점이 있다. 그러나 PAHs 와 같이 안정된 고분자 물질을 현장에서 초음파 단독 처리할 경우, 그 제거율이 15-25 % 내외로 낮다. 하지만 생물학적 전처리 공정과 같은 전처리 혹은 연계처리로 살펴볼 때 추가 PAHs의 탈착 가능성 (desorption capacity) 및 미생물 이용도 (bioavailability/bioaccessibility)를 고려해 볼 수 있으며, 현재 이 분야에 대한 연구도 진행 중에 있다.

### 감사의 글

본 연구는 2008년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다. [KRF-2008-357-D00154]

본 연구는 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국과학재단의 지원을 받아 수행되었습니다. (No. R01-2007-20886-0)

### 참 고 문 헌

- 김승현, 임명희, 김지형, 2004, 초음파에 의한 염소계 화합물의 분해특성 연구, 한국폐기물학회지, 21(2), 162-172.
- 권성형, 김종향, 조대철, 2006, 액상 PAHs의 자외선 에너지와 초음파를 이용한 분해, 한국환경과학회지, 15(7), 669-676.
- 임봉빈, 김선태, 2002, 초음파분해반응에 있어서 회가스의 영향, 한국환경과학회지, 11(7), 749-755.
- Ayyildiz, O., Peters, R. W., Anderson, P. R., 2007, Sonolytic degradation of halogenated organic compounds in groundwater, mass transfer effects, *Ultra. Sonochem.*, 14, 163-172.
- Collings, A. F., Farmer, A. D., Gwan, P. B., Pintos, A. P., Leo, C. J., 2006, Processing contaminated soil and sediments by high power ultrasound, *Minerals Eng.*, 19, 450-453.
- Cornelissen, G., van Noort, P. C. M., Govers, H. A. J., 1997, Desorption kinetics of chlorobenzenes, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated bisphenyls: sediment extraction with Tenax and effects of contact time and solute hydrophobicity, *Env. Toxi. and Chem.*, 16(7), 1351-1357.
- Haapea, P., Tuhkanen, T., 2006, Integrated treatment of PAH contaminated soil by soil washing, ozonation and biological treatment, *J of Hazard. Mater.*, B136, 244-250.
- He, Z., Traina, S. J., Weavers, L. K., 2007, Sonolytic desorption of mercury from aluminum oxide: effects of pH, chloride and organic matter, *ES&T*, 41, 779-784.
- Hwang, S., Cutright, T. J., 2002, Biodegradability of aged pyrene and phenanthrene in a natural soil, *Chemosphere*, 47, 891-899.
- Laughrey, Z., Bear, E., Jones, R., Tarr, M. A., 2001, Aqueous sonolytic decomposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in the presence of additional dissolved species, *Ultra. Sonochem.*, 8, 353-357.
- Little, C., Hefner, M. J., El-Sharif, M., 2002, The sono-degradation of phenanthrene in an aqueous environment, *Ultrasonics*, 40, 667-674.
- Lu, Y., Weavers, L. K., 2002, Sonochemical desorption and destruction of 4-chlorobiphenyl from synthetic sediments, *ES&T*, 36, 232-237.
- Lu, Y., Riyanto, N., Weavers, L. K., 2002, Sonolysis of synthetic sediment particles: particle characteristics affecting particle dissolution and size reduction, *Ultra. Sonochem.*, 9, 181-188.
- Pino, V., Ayala, J. H., Afonso, A. M., González, V., 2001, Ultrasonic micellar extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from marine sediments, *Talanta*, 54, 15-23.
- Prozorov, T., Prozorov, R., Suslick, K. S., 2004, High velocity intraparticle collisions driven by ultrasound, *J of Am. Chem. Soc.*, 126, 13890-13891.
- Suslick, K. S., 1989, The chemical effects of ultrasound, *Sci. Am. Feb.*, 80-86.
- US EPA, 2005, Contaminated sediment remediation guidance for hazardous waste sites, U.S. Environmental Protection Agency.
- US EPA, 1993b, Sediment quality criteria for the protection of benthic organisms : Phenanthrene, EPA-822-R-93-014.



- US EPA, Test Methods for Evaluating Solid Wastes, Methods 9060A, total organic carbon 3rd ed.
- Wang, J. Z., Guan, Y. F., Ni, H. G., Luo, X. L., Zeng, E. Y., 2007, Aromatic hydrocarbons in riverine runoff of the pearl river delta(china) concentration, fluxes and fate, ES&T, 41, 5614-5619.
- Weavers, L. K., 2001, Advances in Sonochemistry, Elsevier Science : Amsterdam, 6.
- WHO, 1984, Guidelines for drinking -water quality, 2: Health criteria and other supporting information, WHO Geneva.
- Wu, Z. L., Ondruschka, B., 2005, Role of hydrophobicity and volatility of organic substrates on sonolytic kinetics in aqueous solutions, J.of Phy. Che. A., 109, 6521-6526.