

유사-펜톤 반응과 계면활성제에 의한 해양퇴적물의 PCBs 정화 Reduction of PCBs in Contaminated Marine Sediments by Using Fenton-like Reaction with Surfactants

최진영 · 김경련[†]

Jin Young Choi · Kyoungrean Kim[†]

한국해양과학기술원

Korea Institute of Ocean Science and Technology

(Received May 22, 2015; Revised June 18, 2015; Accepted June 24, 2015)

Abstract : Removal efficiency of PCBs in contaminated marine sediments treated by Fenton-like oxidation combined with surfactant was investigated in this research in order to achieve remediation of PCBs. A washing treatment using various concentrations of hydrogen peroxide (1% and 15%) and surfactants (Triton X-100, Tween 60 and Tween 80) was evaluated at various conditions in laboratory scale experiments. The mean removal efficiencies of tPCBs varied from 24.1 to 46.7% in the sediments for 1 hour duration of the treatments. The concentration of tPCBs in contaminated marine sediments after the simultaneous treatment with hydrogen peroxide and surfactant satisfied the domestic environmental standards for the beneficial use of sediments. When suitable surfactant was used for Fenton-like oxidation, the removal efficiency of tPCBs at low concentration of hydrogen peroxide was similar to that at high hydrogen peroxide concentration. Thus the efficient removal of PCBs in contaminated marine sediments could be achieved through treatment with Fenton-like oxidation combined with surfactant washing.

Key Words : Fenton-like Reaction, Non-Ionic Surfactants, Polychlorinated Bipenyls, Marine Sediments, Remediation

요약 : 본 연구에서는 해양퇴적물 내에 자연적으로 존재하는 철 성분과 과산화수소수를 이용한 유사-펜톤 공정에서 퇴적물의 입자크기 별 분율 내의 PCBs 제거 효율을 파악하고 여러 가지 계면활성제(Triton X-100, Tween 60, Tween 80)의 동시 사용에 따른 효율을 실험하였다. 퇴적물 시료를 1%와 15%의 과산화수소수와 Triton X-100, Tween 60, Tween 80을 이용하여 1시간 동안 처리 시 tPCBs 제거 효율은 24.1~46.7%로 나타났다. 퇴적물의 입자 크기, 오염형태에 따라 제거 효율의 차이는 있었으나, 과산화수소수와 계면활성제를 동시에 사용하여 처리한 퇴적물의 tPCBs 농도는 수저준설토사 유효활용 기준을 충족하였다. 또한 적절한 계면활성제를 유사-펜톤 반응에 첨가제로 사용시 낮은 산화제 농도 조건에서도 보다 높은 산화제 농도 조건에서의 제거 효율과 유사하게 나타났다. 그러므로 유사-펜톤 반응과 계면활성제에 의한 처리에서 해양오염퇴적물의 미세입자에 함유된 PCBs를 효율적으로 정화하는 것이 가능한 것으로 확인되었다.

주제어 : 유사-펜톤 반응, 계면활성제, 폴리클로로비페닐, 해양퇴적물, 정화

1. 서론

해양퇴적물에 함유된 오염물질은 환경의 변화에 따라 수층으로 재 용출되기도 하고 해양생물에게 섭취되기도 하며 사람을 포함 해양생태계에 저해 현상을 유발할 수 있다. 해양퇴적물의 주요 오염물질 중 하나인 폴리염화비페닐(poly-chlorinated biphenyl, PCBs)은 불연성, 전기 절연성 등의 물리 화학적 안정성이 뛰어나 1970년대 이전까지 살충제, 소화제, 도료, 변압기의 냉각제나 단열제 등의 광범위한 범위에 전세계에서 널리 사용되었다.¹⁾ PCBs는 환경에 배출된 후에 분해되지 않는 지속성 유기오염물질(persistent organic pollutants, POPs)이며 생물체의 내분비계 장애를 일으키는 등의 잔류성 및 환경독성이 인식되면서 1970년대부터 선진국을 중심으로 전세계적으로 사용이 금지되거나 제한되고 있다. 그러나 과거에 사용되었거나 일부에서 불법적으로 사용되어 환경에 유입된 PCBs는 분해되지 않고 생물에 전이되어 축적되거나, 멀리 이동하여 해양환경에서 빈번하게

발견되고 있다. PCBs같은 POPs는 강한 소수성으로 퇴적물에 쉽게 흡착되어 해저에 쉽게 퇴적 되는데²⁾ 이렇게 오염된 퇴적물은 저서생물에게 POPs의 2차 공급원이 되어,³⁾ 저서생물의 지방조직에 축적된 후⁴⁾ 먹이그물의 통해 상위단계로 이전되어⁵⁾ 인간에게까지 노출될 위험이 있다고 볼 수 있다.⁶⁾ 그러므로 선진국들에서는 PCB로 오염된 퇴적물에 대한 퇴적물의 정화·복원을 중요한 문제 중 하나로 인식하고 있으며, 미국의 허드슨강의 사례처럼 수저퇴적물의 PCBs 제거를 위한 대규모 정화사업도 수행되고 있다.

현재 우리나라에는 해양오염퇴적물에 대한 정화 및 복원이 필수적임에도 불구하고 아직 이에 대한 적합한 기술이나 방법이 매우 부족한 실정이다. 한편 해양오염퇴적물 정화사업 현장에는 오염물질의 제거 기작(mechanism)이 유사한 오염토양 정화기술을 일부 수정, 보완하여 적용을 시도하고 있지만, 현재까지 검증 또는 실증된 처리기술 역시 매우 제한적이다. 토양의 세척시스템에서는 ASTM 기준에 따라 토양을 2 mm 이상의 oversized fraction(큰 입자), 63 μm 이상 2

[†] Corresponding author E-mail: kyoungrean@kiost.ac Tel: 031-400-6185 Fax: 031-408-4493

mm 이하의 sand fraction(모래), 63 μm 이하의 fine fraction(미세입자)으로 토양을 분류하고 있는데, 미세입자부분이 30% 이상을 초과하는 경우 토양 정화처리에 많은 처리비용이 소요되어 타 정화기술에 비해 경제성이 떨어지며,⁷⁾ 원칙적으로 토양세척 시스템은 volume reduction 개념으로 오염물질을 미세입자에 농축시켜 배출함으로써 세척공정에서 최종적으로 발생하는 미세입자는 다량의 오염물질을 포함한 폐기물에 속하며 특정폐기물로 간주하여 폐기처분 되고 있다.⁸⁾ 해양오염퇴적물 조사, 정화복원 체계 구축을 위하여 한국해양연구원(현 한국해양과학기술원)에서 국내 14개 오염해역의 표층 퇴적물 237개를 조사 한 결과에 따르면 전체 입도분포 중 silt와 clay (63 μm 이하, 4 Φ 이상)의 미세입자 부분이 평균 80% (32~97%)로 대부분을 차지한다.^{9,10)} 그러므로 해양오염퇴적물의 정화처리에 오염토양 처리기술을 적용하는 것은 미세입자 처리 등 매우 제한적이므로 기존 상용 기술을 기초로 해양오염퇴적물에 적용 가능한 새로운 처리기술을 개발하는 것이 매우 중요하다.

펜톤 산화반응은 과산화수소를 이용하여 형성된 hydroxyl radical (OH·)의 촉매반응을 통하여 오염물질을 처리하는데 주로 사용되는 반응으로, 철분 등의 요소들이 촉매작용을 하게 된다.¹¹⁾ 한편 토양이나 퇴적물에는 철분요소들이 다량 포함되어 있기 때문에, 처리공정에서 과산화수소를 주입할 경우 철분을 따로 주입하지 않아도 펜톤반응과 유사한 반응이 일어날 수 있다.^{12,13)} 일반적으로 PCBs같은 난분해성 할로겐 준 휘발성 유기화합물(halogenated SVOCs)을 정화하기에는 용제 추출법이 적당하나 해양오염퇴적물 같이 함수율이 높을 경우 공정을 적용하기 어렵고, 사용된 추출 용매가 퇴적물에 잔류할 경우 2차 오염물질로서 작용할 수 있다는 위험이 있다.¹⁴⁾ 유기오염물질 오염 정화를 위하여 개발된 기술 중에는 고온 및 고압처리를 이용한 처리방식이 있는데,^{15,16)} 이러한 고온 처리기술 등은 에너지와 경제적 비용 소모가 많다는 단점이 있다. 이에 비해 펜톤 반응은 화학적으로 PCB를 포함한 유기화합물을 비교적 빠르게 분해 할 수 있다고 보고되고 있다.¹⁷⁾

한편 과산화수소는 강력한 산화제이므로 산화제처리에 의한 토양환경의 물리화학적 변화와 토착생물(토양 소 동물 및 미생물 등)의 사멸로 인하여 토양의 비옥도가 감소되고 토양고유의 정화능력이 저감될 가능성이 높아,¹⁸⁾ 추가적인 다른 공정이나 화학물질 처리를 융합하여 정화효과를 상승시켜 저 농도 산화제 사용이나 단시간 처리 등을 가능하게 하는 것이 정화처리가 미칠 수 있는 2차적인 환경위험을 저감시킬 수 있는 방법이다. 이러한 관점에서 수용액상의 소수성 물질의 용해도를 향상시키고, 입자에 흡착된 오염물질의 탈착을 용이하게 해주어 매질로부터의 소수성 오염물질의 회수율을 향상시켜주는 계면활성제는 PCB나 유류 오염 같은 유기오염물질에 오염된 퇴적물을 정화처리 하는데 병행사용 되기에 적합한 첨가제이다.

그러므로 본 연구에서는 해양오염퇴적물을 수거(준설)하는 현장 또는 주변 해역에서 적용할 수 있는 처리기술을 개

발하기 위하여, 계면활성제와 해양퇴적물 중 미세입자(silt + clay)에 존재하는 iron mineral을 이용한 유사-펜톤 반응에 의해 해양오염퇴적물을 산화시키고 세척하여 처리하는 과정에서 해양오염퇴적물의 미세입자에 존재하는 PCBs의 정화효율을 평가하고, 그 결과를 상용 정화기술 개발을 위한 기초 자료로 제시하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시료채취 및 이동

본 연구를 위하여 국내 오염해역 중 미세입자의 함량이 높은 한 해역을 선별하여 grab sampler를 이용하여 약 40 kg의 퇴적물 시료를 채취하였다. 채취된 퇴적물은 미리 세척된 대형 폴리프로필렌 컨테이너에 봉인하여 실험실로 이동 후 실험 전까지 0-4℃로 냉장보관 하였다. 채취된 퇴적물을 균질하게 혼합한 다음 약 5 kg 정도를 채취하여 동결건조 하였다. 동결건조 된 퇴적물은 세척된 5 L 유리병에 담아 Ball Mill (Lab24, Korea)을 이용하여 72시간 동안 150 rpm으로 회전시켜 균질화하였다.

2.2. 세척 및 화학적 처리를 이용한 정화 실험 방법

퇴적물 내의 PCBs의 제거를 위한 산화제 및 계면활성제의 처리효율 비교를 위하여 H₂O₂, Triton X-100, KMnO₄를 각각 10%, 0.5%, 1 M의 조건으로 제조하여 500 mL PP wide neck bottle (Nalgene, USA)에 담고 준비된 퇴적물 시료 30 g dw를 천천히 넣은 후 magnetic stirrer를 이용하여 교반하여 반응시켰다.

다양한 농도의 산화제와 여러 종류의 계면활성제의 병행하여 사용 시 처리효율 비교를 위하여 Triton X-100, Tween® 60 (이하 Tween 60), Tween® 80(이하 Tween 80), H₂O₂를 여러 가지 농도로 혼합한 처리제를 제조하여(Table 1) 500 mL PP wide neck bottle (Nalgene, USA)에 미리 담아놓았다. 처리제로 사용된 시약은 모두 Sigma-Aldrich사에서 구입하였다. 준비된 퇴적물 시료 30 g dw를 처리제가 담긴 bottle에 천천히 넣은 후 magnetic stirrer로 교반하여 반응시켰다. 원위

Table 1. The conditions of treatments for marine sediments with H₂O₂, KMnO₄, Triton X-100, Tween 60 and Tween 80

Conditions of treatments	
	0.5% Triton X-100
	15% H ₂ O ₂
	1 M KMnO ₄
Concentrations in Milli-Q	1% H ₂ O ₂ + 0.5% Triton X-100
	1% H ₂ O ₂ + 0.5% Tween 60
	1% H ₂ O ₂ + 0.5% Tween 80
	15% H ₂ O ₂ + 0.5% Triton X-100
	15% H ₂ O ₂ + 0.5% Tween 60
	15% H ₂ O ₂ + 0.5% Tween 80

치 현장처리 적용 가능성을 평가하기 위하여 모든 반응의 처리시간은 1시간으로 하였다.

각 처리방법에 따른 실험 후 원심분리기를 이용하여 상등액을 분리하여 털어낸 후 증류수로 2번 세척하고 다시 원심분리 하여 퇴적물만 남기고 동결건조 하였다. 그 다음 처리 후 퇴적물 시료를 입도별 표준체(Fritsch, Germany)와 자동 체질기(Fritsch, Analysette3, Germany)를 이용하여 >1 mm, >500 μm, >250 μm, >125μm, >63 μm, >32 μm, <32 μm의 입경별로 분리하였다.

2.3. 분석방법

채취된 퇴적물 시료와 정화실험 후의 퇴적물 시료는 입도 분포(grain-size distribution)와 각 입경 별 퇴적물의 특성(water contents (WC), total organic carbon (TOC), total nitrogen (TN), iron (Fe)) 및 오염도(chemical oxygen demand (COD), ignition loss (IL), acid volatile sulfide (AVS), polychlorinated biphenyls (PCBs))를 분석하였다. 세척 및 화학적처리를 거친 퇴적물은 원심분리를 이용하여 3회 증류수 세척 후 동결건조 하여 퇴적물 특성 및 오염도의 변화를 다시 분석하였다.

퇴적물의 입도분석은 먼저 퇴적물에 과산화수소(H₂O₂)와 염산(HCl)을 넣어 유기물과 탄산염을 제거한 후 습식체질(wet sieving)하여 4 Φ 이하와 그 이상으로 퇴적물을 분류하였다. 이 중 4 Φ 이하 조립질 퇴적물은 sieve shaker로 체질한 후 1 Φ 간격으로 무게 백분율을 구하였고 4 Φ 이상의 세립질 퇴적물은 약 2 g 정도 취한다음 자동입도분석기(Sedigraph 5100)로 분석하였다. 퇴적물의 입도특성을 나타내는 평균입도(Mz), 분급도(sorting), 왜도(skewness) 및 첨도(kurtosis)는 컴퓨터를 이용하여 통계 처리하였으며, 퇴적물의 분류는 Folk의 방법¹⁹⁾을 따랐다.

COD, AVS, IL, WC는 해양환경공정시험기준(해양수산부 고시 제2013-230호, 2013.10.8)의 해양퇴적물 분석법에 의거하여 분석하였다. TOC의 분석은 Hedges and Stem²⁰⁾의 방법에 따라 미세하게 분쇄된 퇴적물 시료에 10% (v/v) HCl을 첨가하여 무기탄소를 제거하고 건조 후 Carlo Erba CNS elemental analyzer 1106 (Thermo, USA)을 사용하여 측정하였다. 분석결과의 신뢰성 확보를 위해 캐나다 국립연구소(NRC)의 표준물질(standard reference material, SRM) MESS-3과 미국 국립표준기술원(NIST)의 표준물질 1941b를 같은 방법으로 측정한 후 비교하였다.

퇴적물로부터의 PCBs추출과 분석은 Laurestein²¹⁾의 방법을 일부 수정하여 이용하였으며 자세한 방법은 Choi³⁾의 방법을 참고하였다. 건조된 시료에 n-hexane (CHROMASOV®, Sigma-Aldrich)과 아세톤(CHROMASOV®, Sigma-Aldrich) 1:1 (v:v) 혼합용액 150 mL를 첨가하여 20시간 동안 soxhlet으로 추출하였다. 추출액을 회전농축기를 이용하여 2 mL로 농축한 후 농축된 시료를 3% inactivated silica gel (100~200 mesh, Sigma-Aldrich) 5 g-3% inactivated Florisil® (60~100 mesh, Fisher Chemical) 5 g-activated copper (<75 micron,

Table 2. Method detection limit of PCB congeners

Congener number	Method detection limit a (ng/g)
8	0.028
18	0.061
28	0.037
44	0.047
52	0.043
60	0.042
101	0.049
105	0.041
118	0.052
128	0.036
138	0.045
153	0.042
170	0.019
180	0.031
187	0.036
195	0.036
206	0.036
209	0.031

Sigma-Aldrich) 2 g-anhydrous sodium sulfate (Sigma-Aldrich) 6 g이 충전된 glass column을 컬럼을 이용하여 n-hexane 100 mL로 용출하였다. 용출된 시료는 고순도 질소기체(99.999%)를 이용하여 1 mL까지 농축시키고 내부표준물질 TCMX (2,3,4,6-Tetrachlorometaxylene, Chemservice, USA) 100 ng을 주입 후 다음 GC-ECD (6890N, Agilent, USA)를 사용하여 분석하였다.

본 연구에서는 PCB 8, 18, 15, 28, 44, 52, 60, 101, 105, 118, 128, 138, 153, 157, 170, 180, 195, 206, 209를 분석하였으며, 이들의 농도합계의 두 배를 tPCBs (total PCBs)로 표시하였다.²²⁾ 검출한계는 0.019~0.061 ng/g이었다. 검 · 교정을 위하여 NIST의 해양퇴적물 표준물질 1941b를 같은 방법으로 동시에 분석하였으며 NIST에서 제시된 PCBs 농도 대비 실제 측정된 농도는 81~136%였다. 각 항목의 검출한계는 Table 2에 나타내었다.

퇴적물 내 PCBs와 TOC 농도의 상관관계를 보기 위하여 Pearson's correlation analysis를 시행하였으며 분석은 PASW 18 패키지를 이용하였다.

퇴적물 내의 무기물 성분은 건조 및 균질화된 시료를 한 국기초과학지원연구원의 분석연구부에 X-Ray Diffractometer (XRD)분석을 의뢰하여 분석하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 대상 해양오염퇴적물의 특성

3.1.1. 입도와 유기탄소 분포

퇴적물 시료의 입도분포와 화학적 특성을 Fig. 1과 Table 3

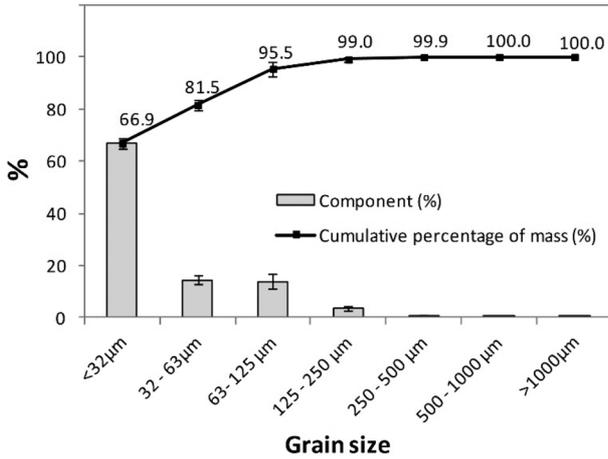


Fig. 1. Grain size distribution (wt%).

Table 3. Physio-chemical characteristics of collected sediments

Grain size fraction (μm)	tPCBs ^{a)} (ng/g)	COD (mg/g)	IL (%)	AVS (mg/g)	TOC (%)	TN (%)	WC (%)	Fe (%)
>1,000	-	-	-	-	-	-	-	-
500-1,000	-	-	-	-	-	-	-	-
250-500	-	47	35	-	9.4	0.25	-	1.9
125-250	-	25	10	-	2.3	0.11	-	3.3
63-125	18.4	41	12	-	2.4	0.15	-	3.4
32-63	21.3	36	12	-	2.3	0.18	-	3.3
<32	28.9	40	16	-	3.1	0.29	-	3.9
Bulk	29.0	39	15	5.0	2.8	0.24	51	3.5

"-": Not analyzed

^{a)} tPCBs: The sum of 18 congeners (PCB 8, 18, 15, 28, 44, 52, 60, 101, 105, 118, 128, 138, 153, 157, 170, 180, 195, 206 and 209) multiplied by a standard factor of two²²⁾

에 나타내었다. 대상 퇴적물의 입자크기 분포는 32 μm 미만인 66.9%로 가장 높았으며 32-63 μm가 14.6%, 63-125 μm가 14.0%로 미세입자에 속하는(63 μm 미만 입자) 분율이 퇴적물 전체의 81.5%를 차지하는 것으로 나타났다.

미세입자인 단위 무게(g)당 COD, TOC, IL로 본 유기물의 오염도는 250-500 μm 입자 크기의 분율에서 가장 높았으나, 250-500 μm 입자 크기의 분율의 양이 1,000 μm 미만의

전체 퇴적물(bulk 퇴적물) 양의 1% 이하이므로 대상 퇴적물의 오염에 미미한 영향을 미칠 것으로 나타났다. 전체 퇴적물 분율 중 32 μm 이하 분율의 총 유기탄소의 양이 3.1%로 그 다음으로 높게 나타났으며 나머지 부분인 125-250, 63-125 μm는 2.3, 2.4%로 비슷한 수준이었다.

3.1.2. 오염도

전체 퇴적물 시료 (bulk) 중PCBs의 분포를 살펴보면, PCB 28이 3.03 ng/g으로 가장 농도가 높았다. 농도 중 염소수가 같은 동족체(homologue group)의 분포패턴은 tri-CB (PCB 18, 28) > tetra-CB (PCB 44, 52, 60) > hexa-CB (PCB 118, 128, 138, 153) > octa-CB (PCB 195, 206, 209) > penta-CB (PCB 101, 105) > di-CB > hepta-CB (PCB 170, 180, 187) 순이었으며, tri-CB, tetra-CB, octa-CB의 조성비율이 각각 29.6, 21.4, 25.4%로 가장 높았다. 125 μm 이하의 퇴적물 입자 중 각 입도 분율 별(<32, 32-63, 63-125 μm) PCBs농도 분포는 Bulk에서와 같은 동족체 분포 패턴을 보였다. 그리고 각 분율의 단위무게 당 PCBs농도는 32 μm 이하가 가장 높았고, 32-63, 63-125 μm순으로 오염도가 감소하였다.

본 시료의 오염 정도와 정화·복원 필요성을 판단하기 위하여 여러 가지 환경 기준에 대한 오염도를 살펴보았다. 현재 해양수산부에서는 해양오염퇴적물 조사 및 정화복원 범위 등에 관한 규정²³⁾에 따라 해양퇴적물 정화·복원 필요성 및 범위 선정을 위하여 부영양화 관련 항목(유기물질 5종) 및 유해화학물질 관련 항목(중금속 등 13종)에 대한 부영양화 정화지수(Cleanup Index for Eutrophication, CI_{ET}) 및 유해화학물질 정화지수 (Cleanup Index for Harmful chemical, CI_{HC})를 산출하여 평가하는 방법을 제시하고 있다.

IL, COD 및 AVS의 농도로 산출된 시료의 CI_{ET}는 14였다 (2 이상, 정화복원 대상). 그리고 시료의 tPCBs의 농도는 29.0 ng/g으로 미국 대기해양청(National oceanic and atmospheric administration, USA; NOAA)에서 제공하는 해양생태에 부정적인 생태영향이 발현될 가능성이 있는 기준농도인 ERL (effects range low, 22.7 ng/g), TEL (threshold effect level, 21.55 ng/g)을 초과하였으며, 유해화학물질정화지수 기준농도 CI_{HC} 중 기준 1 (21.6 ng/g) 농도와 기준 2 (189 ng/g)농

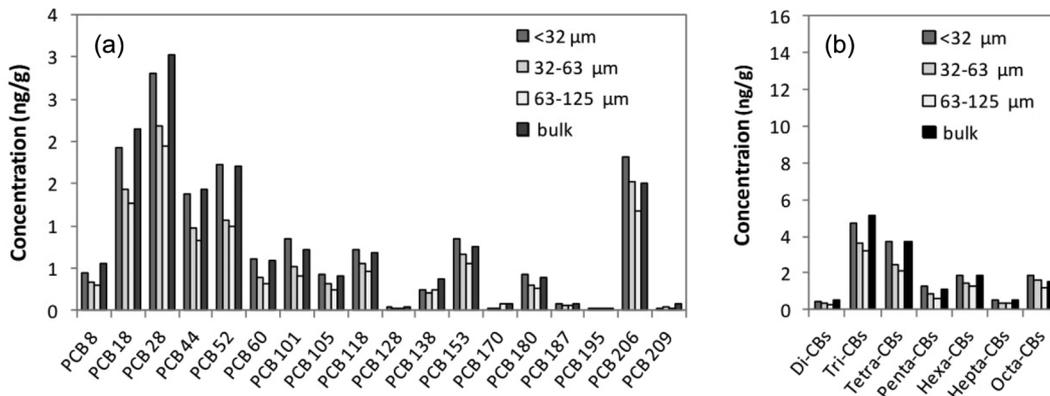


Fig. 2. The mean concentrations of Individual PCBs and PCB homologue groups in different grain size fractions.

Table 4. Standard level for the beneficial use of sediments in Korea

Contents	Standard level
TN	1,500 mg/kg
Σ7PCBs ^{a)}	23 ng/g

^{a)} Σ7PCB: Sum of PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180

도의 사이로 나타났다. 따라서 대상 퇴적물은 부영양화 오염 정도와 PCBs오염의 정도로 판단할 때 정화복원이 필요한 퇴적물인 것으로 나타났다.

과거에는 해양오염퇴적물 정화나 항만건설 등을 위하여 준설된 해저준설토사는 오염도와 무관하게 해양폐기물로 분류되어 유효활용자체가 불가능 하였으나, 2013년 ‘수서준설토사 유효활용기준 등 규정’을 고시²⁴⁾함으로써 기준에 적합한 수저준설토사는 해수욕장의 양빈, 습지 등 해안복원, 인공 섬 조성, 어장개선사업, 항만시설 또는 어항시설의 개발 시 공사용 재료 등으로 쓰일 수 있게 되었다. 수저준설토사 유효활용기준 중 TN, PCBs에 해당하는 기준농도를 Table 4에 나타내었다.²⁴⁾ 본 연구의 대상퇴적물의 PCBs농도는 수저준설토사 유효활용기준에 부적합하여 활용을 위해서도 정화처리가 필요한 것으로 판단되었다.

3.1.3. 무기물 양에 따른 유사-펜톤반응 적용의 가능성

Kong 등²⁵⁾은 자연토양에 존재하는 철 성분이 0.5~5%로 오염토양에 H₂O₂와 퇴적물에 존재하는 철 성분, goethite, magnetite를 이용한 유사-펜톤반응을 통해 오염토양의 복원이 가능하다고 보고하였다. 시료의 철 성분을 분석할 결과 Fe 원소의 함량은 bulk에서 3.5%, 125 μm 미만의 퇴적물에서는 3.3~3.9%로 나타났으며, 철광물의 형태는 Fe₂O₃ 성분을 주로 (34.4% 정도) 함유한 인산염 광물이 주로 존재하는 것으로 나타났다. 이 결과를 보면 대상 퇴적물의 유사-펜톤 반응 시 별도로 철 이온을 첨가하지 아니하여도 유사-펜톤반응이 충분히 가능할 것으로 판단되었다.

3.2. 유사-펜톤 반응에 따른 PCBs제거 효율

3.2.1. 과산화수소와 계면활성제 단독사용 시 PCBs정화 효율비교

실제 유사-펜톤반응은 pH 2~4가 최적의 조건이라고 보고되고 있으나,²⁶⁾ pH를 2~3으로 조정할 경우, 후단의 생물학적 처리 및 발생 폐액 처리가 매우 곤란하며, 퇴적물 입자에 안정화 된 상태로 존재하는 금속 이온을 용출시킬 수 있어 퇴적물을 재 이용하거나, 공정 이용수의 처리에 부정적인 영향을 줄 수 있다. 그러므로 본 실험에서는 대상 오염퇴적물에 포함된 철을 이용하고, 별도의 pH 조절 없이 과산화수소와 계면활성제만 첨가하여 유사-펜톤 반응을 적용하였을 때 대상 오염퇴적물에 존재하는 PCBs의 분해 효율을 평가하였다. H₂O₂를 이용한 오염퇴적물의 유사-펜톤 반응 효율을 육상의 현장처리용 산화기술에 주로 사용되는 과망간산칼륨(potassium permanganate, KMnO₄)의 효율과 유기물

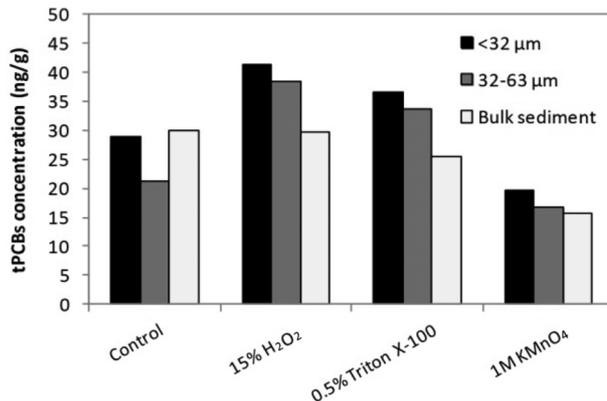


Fig. 3. The concentration of PCBs in various grain size fraction (<32, 32-63 μm and bulk) of pre-treatment sediments (control) and post-treatment sediments.

의 세척에 많이 사용되는 계면활성제의 효율과 비교 평가하였다. 이를 위하여, 오염퇴적물에 H₂O₂, 계면활성제인 Triton X-100 그리고 KMnO₄를 각각 따로 처리한 후 퇴적물의 tPCBs 잔류량을 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

처리 후 bulk 퇴적물의 tPCBs농도는 처리 전 퇴적물인control에 비하여 15% H₂O₂ > 0.5% Triton X-100 > 1 M KMnO₄순으로 각각 0.4, 14.8, 44.7% 감소했다. H₂O₂을 단독사용 한 처리는 퇴적물내의 PCBs 제거에 큰 효과가 없는 것으로 나타났다. 계면활성제가 물에 임계미셀농도(critical micelle concentration, CMC) 이상 존재할 때 수용액상에서 미셀(micelle)을 형성하는데, 미셀이 물에서 형성될 때, 소수성 물질은 미셀의 안쪽 부분에 위치하게 되어 안정화 되고 물에 용해된다. Triton X-100의 경우, 본 실험에서 CMC (0.0155%, w/v) 이상의 농도로 사용되었으며, 단독사용 시에도 bulk에 존재하는 PCBs를 용해시키는데 효과가 있는 것으로 나타났다. 그러나 63 μm 이하의 실트질 입자에서는 15% H₂O₂와 0.5% Triton X-100 로 처리 후 오히려 tPCBs잔류량이 증가하였다. 반면 KMnO₄를 이용한 산화처리는 bulk와 63 μm 이하의 퇴적물 미세입자에서 모두 tPCBs감소 효과를 보였다.

KMnO₄의 경우 phenol, chlorinated alkenes, aromatic hydrocarbon 등 유기오염 물질의 분해에 효과적인 것으로 알려져 있으며,^{27,28)} 최근 연구결과들에 따르면 methyl tertiary butyl ether (MTBE)의 분해에도 매우 효과적인 것으로 보고되고 있다.^{29,30)} 그러나 KMnO₄는 정화 반응 후 침전물이나 독성이 있는 2차 부산물이 발생할 수 있고, 칼륨광석으로부터 제조되기 때문에 자연적으로 비소 크롬 납 등의 금속을 포함하고 있을 수 있어 현장 처리에 적용 시 2차 오염을 발생시킬 수 있는 위험이 있다.¹⁴⁾

H₂O₂나 Triton X-100의 처리의 경우, 조립질에서 탈착 혹은 용출된 PCBs가 미세한 점토질 퇴적물에 다시 흡착될 수 있으므로 미세입자 크기로의 오염물질 농축 현상이 일어난 것으로 판단할 수 있다. 그러므로 15% H₂O₂나 Triton X-100을 단독으로 이용한 세척처리는 해양오염퇴적물 중 미세토의 PCBs정화에 적합하지 않은 것으로 나타났으며 KMnO₄을 이용한 처리의 정화효율에 미치지 못하는 것으로 나타났다.

3.2.2. 과산화수소수, 계면활성제의 병행사용 시 정확도 비교

1) 총 유기탄소(TOC) 제거효율

해양퇴적물에 함유된 PCBs 등 지속성유기오염물질은 환경에 노출되어 잔류 시 주변환경과 퇴적물의 유기탄소(organic carbon) 사이에 분배 평형을 이루며 퇴적물의 총 유기탄소(total organic carbon, TOC)의 함량이 높을수록 퇴적물에 흡착되는 양이 많아지게 되고, 인위적인 유기오염물질이 존재량에 따라 TOC함량이 달라지게 된다. 그러므로 오염퇴적물의 화학처리 후 TOC의 감소량은 유기오염물질의 감소 혹은 유기오염물질의 퇴적물에 대한 흡착율이 감소할 것으로 판단할 수 있다. 본 연구의 대상퇴적물을 여러 가지 농도의 H₂O₂와 계면활성제로 처리하였으며 처리 후 대상 퇴적물의 미세입자 분율 별 TOC의 감소결과를 Fig. 4에 나타내었다.

대상 해양오염퇴적물을 1% H₂O₂와 15% H₂O₂로 처리했을 때의 TOC제거효율을 비교하면 H₂O₂의 농도가 높을수록 TOC가 제거되는 비율이 높았다. 그리고 모든 실험 군 중에서는 15% H₂O₂와 Tween 80을 동시에 사용한 경우가 해양오염퇴적물 미세입자의 TOC제거효율이 가장 높은 것으로 나타났다. 같은 H₂O₂ 농도에서 H₂O₂와 세 가지 계면활성제 Triton X-100, Tween 60, Tween 80을 각각 병행 사용하여 처리한 결과를 비교하면 TOC의 125 μm 이하의 입자 크기분율에서 평균제거율은 Tween 80 > Tween 60 > Triton X-100순으로 높았다. 15% H₂O₂와 세가지 계면활성제를 병행 사용한 실험 군에서 입자크기 별로 <32, 32-63, 63-125 μm의 분율에서 TOC제거 효율을 비교하면 Triton X-100과 Tween 80은 상대적으로 더 미세한 입자인 32 μm 이하에서, Tween 60은 상대적으로 큰 입자인 퇴적물에서의 TOC제거 효율이 높게 나타났다.

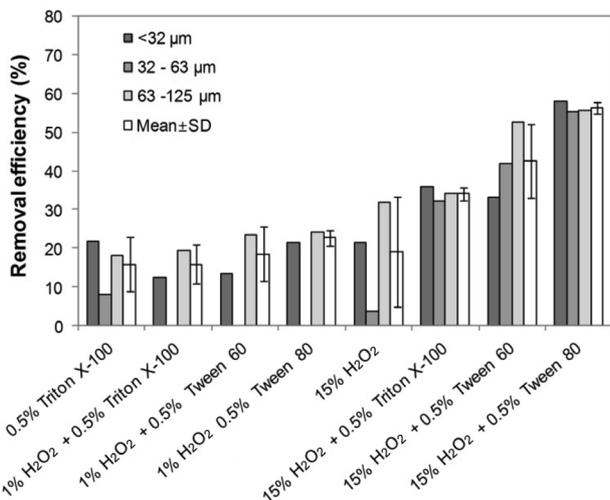


Fig. 4. Removal efficiency of total organic carbon (TOC) in different grain size fractions of sediment using various complexation reagents. An aliquot of 30 g of sediment was used in each batch of experiment and the reaction time is 1 h.

Table 5. The removal efficiencies of tPCBs in the grain size fractions and the mean concentrations of tPCBs in sediments treated with H₂O₂ and surfactants

Conditions of treatments	Removal efficiencies of tPCBs in the grain size fractions (%)				Mean concentrations of tPCBs (ng/g)
	< 32 μm	32-63 μm	63-125 μm	Mean±SD	
Control	100	100	100	100±0	29.9
15% H ₂ O ₂	-43.5	-80.1	-	-61.8	39.9
0.5% triton x 100	-26.2	-57.6	-	-41.9	35.5
1% H ₂ O ₂ + 0.5% Triton X-100	29.2	43.3	47.4	40.0±7.8	14.2±3.2
1% H ₂ O ₂ + 0.5% Tween 60	43.6	64.7	<0	36.1±27.0	14.9±9.1
1% H ₂ O ₂ + 0.5% Tween 80	4.8	65.9	59.7	43.5±27.5	13.6±4.6
15% H ₂ O ₂ + 0.5% Triton X-100	<0	48.8	23.4	24.1±19.9	12.3±6.8
15% H ₂ O ₂ + 0.5% Tween 60	53.5	67.9	18.7	46.7±20.7	7.7±8.3
15% H ₂ O ₂ + 0.5% Tween 80	<0	48.5	39.6	29.4±21.1	12.2±2.7

"-": Not measured

2) 총 PCB제거 효율

H₂O₂와 계면활성제를 단독 및 동시에 이용하여 처리한 실험군의 미세입자 퇴적물내의 tPCBs제거효율과 잔류 tPCBs 농도를 Table 5에 나타내어 비교하였다. H₂O₂와 계면활성제를 동시에 처리한 결과 대부분 125 μm 이하의 입자에서 계면활성제가 유사 펜톤산화 반응에 의한 PCBs 제거 효율을 촉진시키는 것으로 확인되었다. 전체 입도 내에서 여러 H₂O₂의 농도와 계면활성제의 종류에 따른 처리결과 평균 tPCBs의 제거 효율은 1% H₂O₂, 15% H₂O₂의 경우 모두 Tween 60을 첨가한 처리조건에서 각각 43 ± 27.5, 46.7 ± 20.7%로 가장 높았다. 각 입자크기 분율 별 제거효율은 < 32 μm와 32-63 μm에서 15% H₂O₂ + 0.5% Tween 60 조건에서 가장 효율이 높게 나타났으며, 63-125 μm에서 1% H₂O₂ + 0.5% Tween 80 조건에서 효율이 가장 높게 나타났다. 그러므로 비교적 고농도의 H₂O₂ (15%) 단독사용에 비해 낮은 농도(1%)의 H₂O₂를 계면활성제와 함께 적용 시 85.9-108.5%의 tPCBs 제거효율의 상승효과가 있는 것으로 나타났다.

처리한 퇴적물의 tPCBs 농도는 평균 7.7 ± 8.3~14.9 ± 9.1 ng/g으로 수저준설토사 유효활용 기준²⁴⁾에 위배되지 아니하였으며, 유해화학물질 정화지수(CI_{HC}) 기준 1 농도²³⁾ 이하로 나타났다.

3) PCBs 저감과 TOC의 상호관계

H₂O₂와 계면활성제를 동시에 처리 하였을 때 퇴적물 내 PCBs와 TOC 농도의 상관관계를 보기 위하여 Pearson's correlation analysis를 시행하였으며 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 분석결과 PCBs와 TOC의 농도는 유의한 상관관계를 (Pearson's correlation coefficient = 63, p < 0.05) 보여 H₂O₂

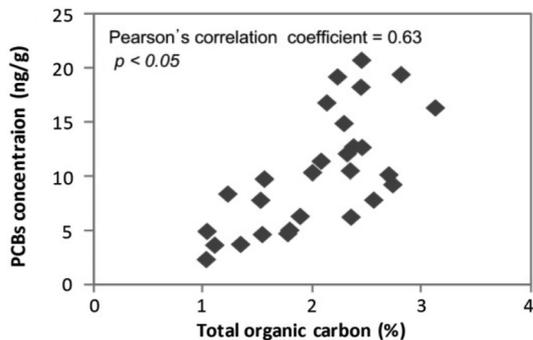


Fig. 5. Result of Pearson's correlation analysis between PCBs concentrations and TOC in treated marine sediments.

와 계면활성제 처리 시 퇴적물 내의 유기물 제거와 PCBs의 제거에 상관관계가 있음을 알 수 있다. 즉, 상기 조건에서 유기물 분해 즉, 결합구조의 파괴 과정에서 비교적 강한 탄소 2중 사슬구조로 구성된 PCBs 중 일부도 동시에 파괴될 수 있는 것으로 판단된다. 그러므로 유사-펜톤 및 계면활성제를 이용한 방법으로 오염된 해양오염퇴적물내의 유기물과 PCBs의 동시 처리가 가능함이 확인되었다.

H₂O₂와 계면활성제를 함께 적용하였을 때 퇴적물내의 PCBs 중 염소수가 같은 동족체(homologue group)별 제거효율을 Fig. 6에 나타내었다. 원 시료의 PCBs 동족체 분포패턴은 tri-CB, octa-CB, tetra-CB의 조성비율이 각각 29.6, 25.4, 21.4%

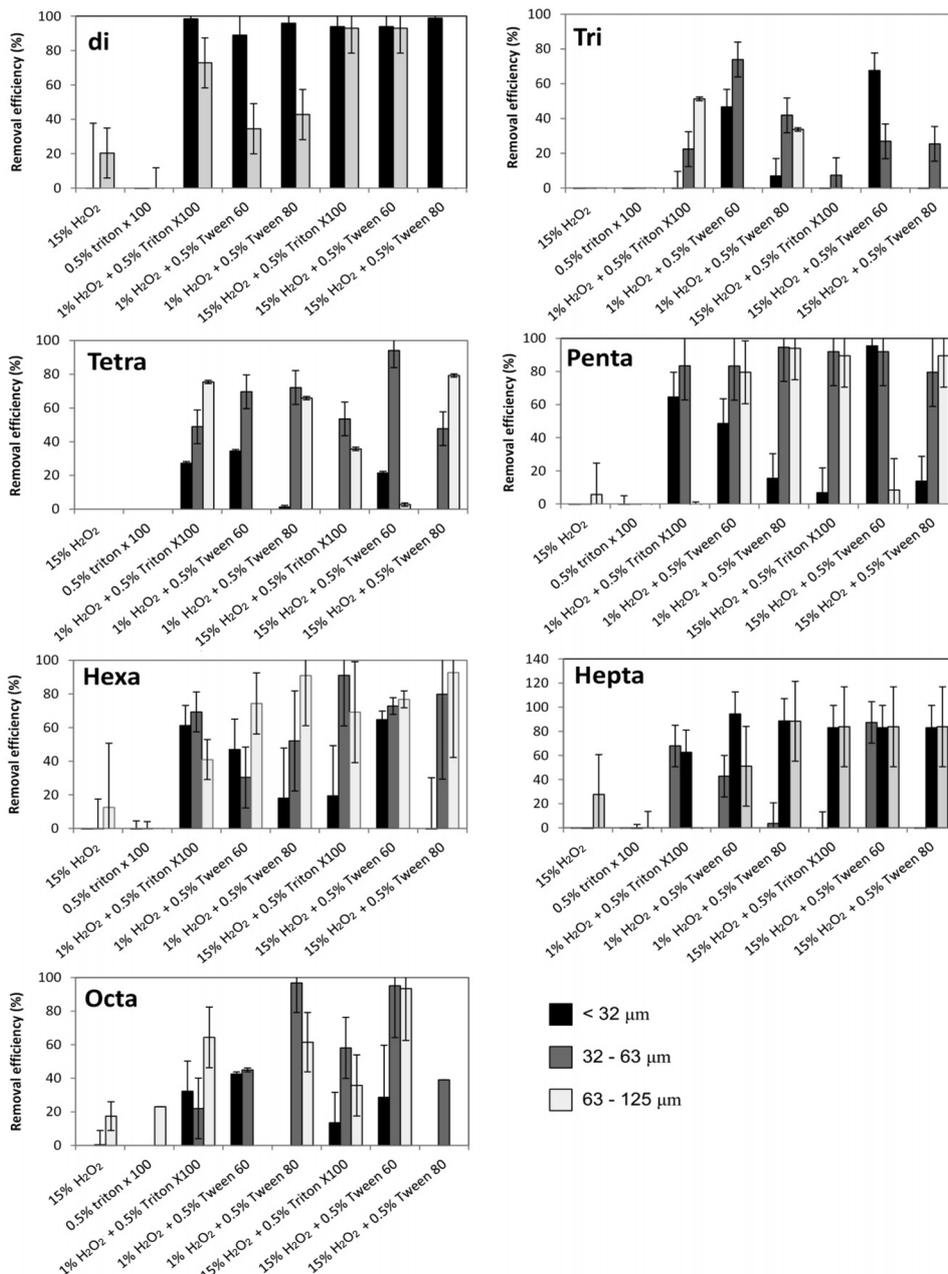


Fig. 6. Removal efficiency of each homologue groups including di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-CB in different grain size fractions of sediment using various complexation reagents. An aliquot of 30 g of sediment was used in each batch of experiment and the reaction time is 1 h.

로 가장 높게 나타났기 때문에 우선적으로 처리해야 할 것으로 확인되었다. 처리 시험 군 중 tri-CB는 32 μm 이하의 분율, 32-63 μm의 분율에서는 각각 15% H₂O₂ + Tween 60, 1% H₂O₂ + Tween 60의 제거효율이 가장 높은 것으로 나타났다. tetra-CB의 경우는 32 μm 이하의 분율, 32-63 μm의 분율에서 각각 1% H₂O₂ + Tween 60, 15% H₂O₂ + Tween 60의 제거효율이 가장 높은 것으로 나타났다. Octa-CB의 경우는 32 μm 이하의 분율에서 1% H₂O₂ + Tween 60, 32-63 μm의 분율에서 15% H₂O₂ + Tween 60과 1% H₂O₂ + Tween 80의 제거효율이 높은 것으로 나타났다. 전체 동족체중 H₂O₂와 계면활성제의 동시 사용에 의한 제거효율은 32 μm 이하의 분율에서 di-CB가, 32-, 32-63 μm의 분율에서 penta-CB가, 63-125 μm의 분율에서 hexa-CB가 가장 높은 것으로 나타났다.

모든 염소수의 PCBs 동족체의 경우 H₂O₂나 계면활성제를 단독으로 사용하는 경우에는 PCBs는 제거되지 아니하거나 제거 효율이 낮았으며, 계면활성제를 H₂O₂에 첨가하여 처리한 경우 PCBs 제거 효율이 현저히 증가함이 확인되었다. PCBs의 동족체에서 치환된 염소의 숫자가 증가할수록 결합이 강해지므로 제거 정도는 조건 변화에 관계없이 감소되는 것으로 나타났다. Rosas 등의 보고³¹⁾에 의하면 Tween 80의 경우 펜톤반응을 이용한 토양 오염물질 제거 시 펜톤반응의 효율을 증가시킬 수 있다. 과산화수소는 소량 사용되었을 경우 토양 내 미생물의 산소공급원으로 이용될 수 있지만 일정 농도 이상 과산화수소가 토양에 존재 시 미생물의 성장 저해를 일으켜 토양 생태에 영향을 미치기 쉽다.³²⁾ 그러나 본 연구결과 적절한 계면활성제 사용시 H₂O₂ 1% 정도의 낮은 산화제 농도에서도 15%의 산화제 농도에 필적할 만한 PCBs 제거가 가능한 것으로 나타났다. 이는 앞으로 해양오염퇴적물 정화한 다음 현장에서 재배치 하거나, 매립재 등으로 유효활용을 염두에 두었을 때 본 처리방법이 퇴적물의 비옥도 저하를 최소화 할 수 있는 비교적 경제적이고 친환경적인 정화조건임을 보여주는 결과이다. 또한 입도에 따른 오염의 정도가 상이하므로, 세척 기반 처리공정의 흐름 속에 적절한 입자분리 공정의 추가를 상정, 각 입경별 오염도에 가장 적합한 첨가제를 선정하여 처리한다면 보다 더 효과적으로 퇴적물 내의 PCBs를 제거할 수 있을 것으로 보인다.

최근에는 기존의 펜톤 산화 반응에 합성 계면활성제가 아닌 식물성 오일 등을 첨가하여 효율을 증대시키려는 연구도 일부 진행되고 있다.³³⁾ 그러므로 저자들은 산화제와 합성 계면활성제를 최소한으로 사용하여 친환경적인 해양오염퇴적물 정화방법의 구현을 위해 지속적으로 연구하고 그 결과를 보고할 예정이다.

4. 결론

본 연구에서는 실험실 규모를 통하여, 유사-펜톤 반응 및

계면활성제를 이용한 해양오염퇴적물 중 미세입자에 포함된 유기물 및 PCBs 정화가능성을 연구하였다. 본 연구결과 유사-펜톤 반응 및 계면활성제를 이용하였을 때 유기물 및 PCBs 동시 처리가 가능함을 확인할 수 있었다. 계면활성제의 종류에 따라 퇴적물의 유사-펜톤 정화처리의 첨가제로 사용시, 첨가하지 않았을 때 보다 유기물 및 PCBs의 제거효율이 증가하는데 PCBs의 경우 오염퇴적물의 입자의 크기, 오염의 형태에 따라 각기 다른 효율을 보였다. 또한, 적절한 계면활성제를 유사-펜톤 반응에 첨가제로 사용시 낮은 산화제 농도에서도 높은 산화제 농도처리만큼의 PCBs 제거가 가능한 것으로 나타났다. 그러므로 본 연구를 통하여 유기물 및 유기오염물질로 오염된 복합오염퇴적물을 입자분리와 계면활성제를 첨가한 유사-펜톤 처리기술로 각 분율에 맞는 최적화 산화 및 세척처리를 거쳐 경제적이고 친환경적으로 정화할 수 있음을 확인하였다.

Acknowledgement

본 연구는 2011~2014년 해양수산부의 재원으로 한국해양과학기술진흥원의 지원을 받아 수행 되었으며(지속가능 해양오염퇴적물 정화기술개발: 피복 및 현장처리기술, PM 56620, PM 57180, PM 57750, PM 58230), 본 연구와 관련하여 X-Ray Diffractometer (XRD)분석을 수행한 한국 기초과학 지원연구원(KBSI)의 분석연구부와 모든 관계자 여러분들께 감사사를 드립니다.

KSEE

References

1. Ruthel, R. A., Liesel, M. S. and Julia, G. B., "PCB-containing wood floor finish is a likely source of elevated PCBs in resident's blood, household air and dust: a case study of exposure," *Environ. Health*, **7**, 2(2008).
2. Jones, K. C. and De Voogt, P., "Persistent organic pollutants (POPs): state of the science," *Environ. Pollut.*, **100**(1), 209~221(1999).
3. Choi, J. Y., Yang, D. B. and Hong, G. H., "Bioaccumulation of polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides in manila Clams (*Ruditapes philippinarum*) collected from the mid-western coast of Korea," *Ocean. Polar. Res.*, **32**(3), 237~245(2010).
4. Magnusson, K., Ekelund, R., Grabic, R. and Bergqvist, P. A., "Bioaccumulation of PCB congeners in marine benthic infauna," *Mar. Environ. Res.*, **61**, 379-395(2006).
5. Hutchinson, T. H., Field, M. D. R. and Manning, M. J., "Evaluation of non-specific immune functions in dab, *Limanda limanda* L., following short-term exposure to sediments contaminated with polyaromatic hydrocarbons and/or polychlorinated biphenyls," *Mar. Environ. Res.*, **55**(3), 193~202(2003).
6. Choi, J. Y., Yang, D. B., Hong, G. H., Kim, S. H., Chung,

- C. S., Kim, K. R. and Cho, K. D., "Potential human risk assessment of PCBs and OCPs in edible fish collected from the offshore of Busan," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **34** (12), 810~820(2012).
7. Chung, S. W., Ahn, Y. J. and Lee, B. J., *Soil Remediation Technology*, 2nd ed, Donghwa technology publishing, pp. 1~309(2009).
8. So, M. H., Ha, J. Y., Yu, J. B. and Kim, C. G., "Fenton-like reaction for treatment of petroleum-contaminated silty clay after soil washing process," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **31**(1), 1-8(2009).
9. Kim, S. H., Hong, G. H. and Lee, Y. K., Development of national framework on survey, cleanup and remediation of marine contaminated sediment (II), KIOST, p. 656(2005).
10. Kim, S. H., Hong, G. H. and Lee, Y. K., Development of national framework on survey, cleanup and remediation of marine contaminated sediment (III), KIOST, p.1128(2005).
11. Fenton, H. J. H., "Oxidation of tartaric acid in presence of iron," *J. Chem. Soc.*, **65**, 899~910(1984).
12. Watts, R. J., Kong, S. H., Dippre, M. and Barnes, W. T., "Oxidation of sorbed hexachlorobenzene in soils using catalyzed hydrogen peroxide," *J. Hazard. Mater.*, **39**, 33~47 (1994).
13. Haag, W. R. and Yao, C. D. D., "Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants," *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 1005~1013(1992).
14. Ministry of Environment, The guideline of remediation for contaminated soils, Soil and underground water dept., Shinsung publishing company, p. 215(2007).
15. Davydov, V. A., Rakhmanina, A. V., Agafonov, V., Narymbetov, B., Boudou, J. and Szwarc, H., "Conversion of polycyclic aromatic hydrocarbons to graphite and diamond at high pressure," *Carbon*, **42**, 261~269(2004).
16. Erickson, M. D., *Analytical Chemistry of PCBs*. 2nd ed, Lewis publishers, p. 667(1997).
17. Walling, C., "Fenton's reagent revisited," *Acc. Chem. Res.*, **8**(4), 125~131(1975).
18. Bae, J. S., Kim, J. H., Choi, J. H., Kalu, I. E., Kim, S. G. and Koh, S. C., "Efficient Remediation of Petroleum Hydrocarbon-Contaminated Soils through Sequential Fenton Oxidation and Biological Treatment Processes," *Korean J. Microbiol.*, **47**(4), 356~363(2011).
19. Folk, R. L., "The Distinction between Grain Size and Mineral Composition in Sedimentary-Rock Nomenclature," *J. Geol.*, **62**(4), 344~359(1954).
20. Hedges, J. I. and Stem, J. H., "Carbon and nitrogen determinations of carbonate-containing solids," *Limnol. Oceanogr.*, **29**(3), 657~663(1984).
21. Laurestein, G. G. and Cantillo, A. Y., "Sampling and analytical methods of the national status and trends program, national benthic surveillance and mussel watch projects 1984-1992," *NOAA Tech. Memorandum NOS ORCA*, **71**, 182 (1993).
22. Howell, N. L., Suarez, M. P., Rifai, H. S. and Koenig, L., "Concentrations of polychlorinated biphenyls (PCBs) in water, sediment, and aquatic biota in the Houston Ship Channel, Texas," *Chemosphere*, **70**, 593-606(2008).
23. Ministry of Maritime Affairs and Fisheries, Regulations on the investigation and the range for purification and restoration of the contaminated marine sediment Notification 2013-206 (Aug. 30, 2013).
24. Ministry of Maritime Affairs and Fisheries, Regulations on the effective utilization standards for dredged sediment Notification 2013-220(Sep. 10, 2013).
25. Kong, S. H., Watts, R. J. and Choi, J. H., "Treatment of petroleum-contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide," *Chemosphere*, **37**(8), 1473~1482(1998).
26. Miller, C. M., Valentine, R. L., Roehl, M. E. and Alvarez, P. J. J., "Chemical and microbiological assessment of pendimethalin-contaminated soil after treatment with fenton's reagent," *Water Res.*, **30**(11), 2579~2586(1996).
27. Vella, P. and Murder, J., *Uses of KMnO₄, H₂O₂ and ClO₂ in wastewater applications in the nineties*. ed: Eckenfelder, A. Bowers and J. Roth. Nashville, Ten. Pub., Technomic Pub., Lancaster PA., pp. 222~238(1993).
28. Yan, Y. E. and Schwartz, F. W., "Oxidative degradation and kinetics of chlorinated ethylenes by potassium permanganate," *J. Contam. Hydro.*, **37**, 343~365(1999).
29. Damm, J. H., Hardacre, C., Kalin, R. M. and Walsh, K. P., "Kinetics of the oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE) by potassium permanganate," *Water. Res.*, **36**, 3638~3646 (2002).
30. Clayton, W., Marvin, B. K., Pac, T. and Mott-Smith, E., A multisite field performance evaluation of in-situ chemical oxidation using permanganate, Wickramanayake, G. B., Gavaskar, A. R. and Chen, S. C. (Eds.). in *Proceedings Chemical oxidation and reactive barriers: remediation of chlorinated and recalcitrant compounds*. Second International Conference of J. H., pp. 101~108(2000).
31. Rosas, J. M., Vicente, F., Santos, A. and Romero, A., "Soil remediation using soil washing followed by Fenton oxidation," *Chem. Eng. J.*, **220**, 125~132(2013).
32. Choi, S. J., Choi, H. J., Park, J. H. and Lee, T. J., "Treatment of diesel-contaminated soil using fenton-like reaction and the influence of residual hydrogen peroxide on biological treatment," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **26**(3), 334~339 (2004).
33. Gong, A., Wilke, B. M., Alef, K., Li, P. and Zhou, Q., "Removal of polycyclic hydrocarbons from manufactured gas plant-contaminated soils using sunflower oil: laboratory column experiments," *Chemosphere*, **62**, 780~787(2006).