J. of Korean Oil Chemists' Soc.,
Vol. 25, No. 1. March, 2008. 32~40

AOP에 의한 1,4-다이옥산의 처리 특성에 관한 연구

이 수† · 강학수 · 최재혁

창원대학교 화공시스템공학과
(2007년 12월 7일 접수 ; 2008년 2월 27일 채택)

Treatment Characteristics of 1,4-Dioxane by Advanced Oxidation Process System

Soo Lee† · Hak-Su Kang · Jae-Hyuk Choi

Department of Chemical Engineering, Changwon National University.
Sarimdong, Changwon, 641-773, Korea
(Received December 7, 2007 ; Accepted February 27, 2008)

Abstract: 1,4-Dioxane is an EPA priority pollutant often found in contaminated ground waters and industrial effluents. Conventional water treatment techniques are limited to decompose this compound effectively. Therefore, an advanced oxidation process system (AOP) was used for the degradation of 1,4-dioxane. This research investigates the effect of adding oxidants, such as ozone, air, and H_2O_2 during the UV irradiation of 1,4-dioxane solution. In order to analyze 1,4-dioxane, a modified 8270 method, which is an improved method of U.S EPA 8720, was used. Degradation efficiencies of 1,4-dioxane by only UV irradiation at various temperatures were not significant. However, The addition of oxidants and air bubbling in the UV irradiation system for 1,4-dioxane decomposition showed the higher 1,4-dioxane degradation rate. And, during AOP treatment the tendency of TOC changes was similar to that of 1,4-dioxane decomposition rate.

Keywords: 1,4-dioxane, AOP, oxidation, modified EPA 8270, TOC, ozone

1. 서 론

산업기술의 발달과 함께 수많은 유독성 물질이 생겨나고 이로 말미암아 새로운 사회, 문화적 문제가 심화되고 있으나 이를 해결하기 위한 노력이 뒤따르지 못하는 것이 우리나라의 현실이다. 특히 최근 낙동강수계에서 문제시 되었던 미량 독성물질인 1,4-다이옥산은 1,4-다이옥산은 자연계로부터의 산물이 아니고 용제, 세정제 안정제로 사용되는 유기합성화합물로서 polyoxyethylene계 비이온계면활성제 및 황산에스테르 등의 제조공정에서 부생하는 것으로 알려져 있다. 1,4-다이옥산은 화학물질의 합성, 용매, 그리고 유기용매의 안정제 등으로 널리 사용되고 있는 물질로서 인간에 대한 발암 가능성 때문에 미국 EPA에서 hazardous 및 priority pollutant로 분류하고 수질권고치를 30 ㎍/L로 정하고 있고, WHO 산하 국제암연구기관(International Agency for Research on

†주저자 (E-mail: slee@changwon.ac.kr)

Cancer, IARC)에서는 쥐의 비강암과 간암, 기니 돼지의 담낭암의 증가사례에 기초하여 인간에 대한 발암가능성이 있는 물질인 Group 2B로 분류하고 있다. 1,4-다이옥산은 급성 독성은 낮지만 인간과 동물에게 있어서 눈의 염증과 코, 목 등의 호흡기 질환을 유발하고, 단기간 고농도로 노출 시 신장과 간에 심각한 손상을 입히는 것으로 알려져 있으며, 많은 사람들이 고농도의 1,4-다이옥산에 증기흡입이나 피부접촉 등에 의해 직업적으로 노출되어 재난을 당했으며 이는 대부분 신장손상으로 보고되었다.

두 개의 에테르기가 상호대칭을 이루고 있는 안정한 유기화합물인 1,4-다이옥산은 물에 대한 용해도가 높아서 기존의 재래적인 처리방법인 활성탄흡착이나 공기탈기법 등으로는 효과적으로 제거되지 않는다. 그리고 생물학적 처리법은 생분해 저항력이 높아서 장시간 분해에 따른 처리 공간의 확보 문제가 있다. 그러므로 1,4-다이옥산의 처리를 위한 흡착이나 생물학적 처리의 전처리 또는 대체 방법으로 AOP(Advanced Oxidation Process System) 등이 부각되고 있다. 이 공법은 수중에서 중간생성체인 OH 라디칼을 이용하여 대상오염물이나 유기오염물을 파괴하는 산화공법으로 폭넓게 정의된다[1]. 이들 고급산화공정으로는 UV/O_3, UV/H_2O_2, UV/TiO_2 공정 등이 있는데 특히 UV/H_2O_2에 의한 수 처리 공법은 비용의 처리수 1 L당 1.3달러의 처리비가 드는 기술이며, 자외선이 과산화물 반응의 촉매로 사용될 때, 물의 빛을 투과시키는 능력이 중요한 변수가 된다[2]. 이 system은 매우 강력한 산화물질인 OH 라디칼을 생산하며, 이렇게 생성된 유기 라디칼은 반응성이 매우 높아 산화가 더욱 진행된다[3,4]. 자외선 파장이 400 nm보다 짧은 빛은 H_2O_2분자를 2개의 OH 라디칼로 광분해하고, 이러한 라디칼이 발생하게 되면 수소원자의 추출에 의해 빠르게 반응한다[5]. 결과적으로 유기 라디칼은 산소와 반응을 시작으로 최종산물인 CO_2와 H_2O로 분해된다[3,6].

따라서 본 연구에서는 OH 라디칼 농도를 증가시키기 위한 방안으로 UV 조사 시에 온도, 공기주입 유무, 각종 산화제에 의한 분해 효과와 복합적인 처리 조건을 통하여 1,4-다이옥산 분해 및 제거 효율을 알아보고 pH 및 TOC 측정을 통한 1,4-다이옥산의 중간생성물로의 분해와 무기화의 유무를 조사하였다.

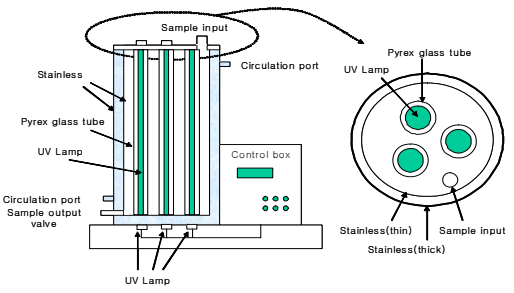
2. 실 험

2.1. 시약 및 기기

실험에 사용된 표준용액은 Aldrich사의 1,4-다이옥산(99%)을 사용하였으며 1,4-다이옥산을 추출하기 위한 용매로 Duksan Chemical에서 제조된 MC(methylene chloride)와 내부표준물질로는 Aldrich사의 2-bromo-1-chloropropane (95%)을 사용하였다. 추출시 염석효과 (Salting out)를 위해 Duksan Chemical의 sodium chloride을 사용하였고, 수분을 흡수하기 위해 동양화학의 sodium carbonate, anhydrous를 사용하였다. UV에 의한 1,4-다이옥산의 분해율을 높이기 위해 사용한 산화제는 Junsei사의 hydrogen peroxide(30%)를 사용하였다.

2.2. 반응기기 및 분석 장치

UV 광산화를 위해 UV photooxidation reactor를 3중관으로 설계 제작하여 Fig. 1에 나타내었다. Bubbling을 위해 대광전자의 DK-200(2.5 W, 60 Hz)을 사용하였고, 산화제 생성을 위해 오존발생장치인 Okano사의 Ozonizer와 UV 반응기 내의 교반을 위해 Cole-parmer사의 Master-flex pump를 사용하였다. 그리고 UV 반응기의 온도변화를 위해 Jeio Tech의 bath circulator를 사용하였고 1,4-다이옥산의 분해 후 완전히 무기화 되었는지의 유무를 알아보기 위해 일본 Shimadzu사의



UV Reactor		UV Lamp	
Reactor capacity	4 L	Wattage	40 w, 80 w, 120 w
Height	500 mm	Length	436 mm
Diameter	120 mm	Wavelength	235 nm
Line volume	200 mL	Quantity	3

Fig. 1. The design and condition of UV photooxidation reactor.

TOC-V CSN를 이용하여 total organic carbon(TOC)을 측정하였다. 그리고 분해된 1,4-다이옥산을 분석하기 위해서 사용된 GC는 HP 6890 series로서 column은 Ultra2를 사용하였고 detector는 flame ionization detector(FID)를 사용하였다.

2.3. 분석방법

2.3.1. 추출법

1,4-다이옥산 추출은 조건별로 처리된 1,4-다이옥산 용액으로부터 5 mL를 분취하여 100 mL 분액여두에 넣고 염석효과(salting out effect)를 위해 염화나트륨을 0.5 g을 넣은 후 100 ppm의 내부표준물질을 주입한 MC 10 mL를 사용하여 추출하여 Fig. 2에 나타내었다.

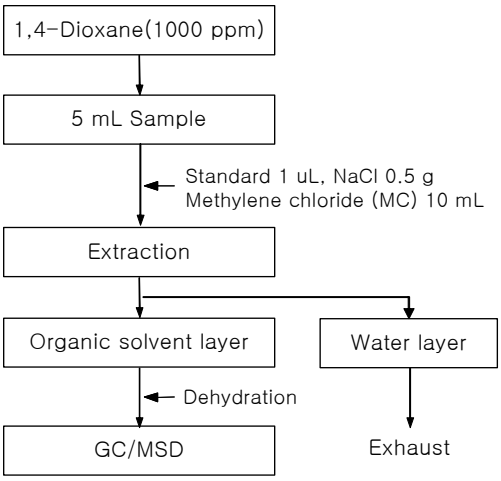


Fig. 2. Sample preparation of 1,4-dioxane.

2.3.2. 분석 조건

미국 EPA 8270을 개선하고 향상시킨 방법인 modified 8270 방법에 준하였다[7]. 이는 MC(methylene chloride)를 이용하여 액액 추출법을 통한 물속의 1,4-다이옥산을 추출하는 것으로서 저렴한 비용으로 미량의 1,4-다이옥산의 추출이 가능하다.

분해 처리된 1,4-다이옥산을 분석하기 위해서 사용된 GC는 HP 6890 series로서 분석조건은 Table 1에 나타내었다.

2.4. 실험 방법

실험에는 1차 증류수에 1,4-다이옥산 고농도 액(5000 mg/L)을 넣어 1000 mg/L 1,4-다이옥산 용액 4 L를 조제하여 사용하였다. 전체 반응시간은 120분으로 하였으며 10분 간격으로 시료를 채취하여 1,4-다이옥산의 농도를 측정하였다. Table 2는 공정별 운전조건에서 볼 수 있듯이 다양한 공정을 변화시키면서 실험을 실시하였다. 재현성을 알아보기 위해서 동일 시료를 3회 투여하였고 오차는 0.71%를 보였다. 그리고 1000, 500, 100 ppm 용액을 만들어 농도별 감소를 확인한 결과 1000 ppm과 100 ppm은 0.001%, 1000 ppm과 500 ppm은 0.38% 오차를 가지고 있었다. 실험 시에는 기본 표준 용액을 매번 GC로 확인하고 이를 100으로 기준하여 감소율을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. UV 광원의 강도에 따른 1,4-다이옥산의 변화

UV lamp는 광분해 반응에 필수 조건으로 lamp의 파장에 따라 제거 효율의 차이가 발생한다고 보고된다. Fig. 3은 외부의 다른 조건 없이 반응기에서 UV light만을 이용하여 1,4-다이옥산의 분해 시 효율을 나타낸 것이다.

Table 1. GC/MS operation conditions for 1,4-dioxane

Column	Ultra2(25 m × 0.2 m I.D × 0.33 ㎛ Film Thickness)				
Carrier gas flow	He (1 mL/min)				
Injection Mode	Splitless				
Inject port temp.	200℃				
Transfer line temp	280℃				
Oven temp. program	initial temp.(℃)	hold time (min)	rate (℃/min)	final temp. (℃)	final time (min)
	35	7	20	200	24

Table 2. 고도처리공정별 운전조건

공정	UV 강도 (W)	온도 (℃)	오존 (mL/min)	공기주입 (L/min)	과산화수소 (mM)
UV	40, 80, 120	25			
UV/온도변화	120	25, 40, 60, 80			
UV/bubbling	120	80		1, 2	
UV/O_3	120	80	100, 200		
UV/O_3/bubbling	120	80	200	1	
UV/H_2O_2	120	80			4.41, 8.82, 17.64, 26.46
UV/H_2O_2 /bubbling	120	80		1	17.64
UV/O_3/H_2O_2	120	80	200		17.64

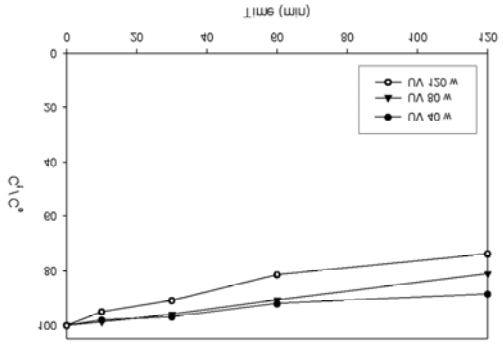


Fig. 3. Degradation of 1,4-dioxane at only UV irradiation.

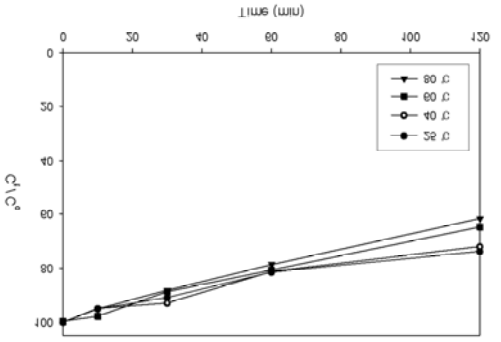


Fig. 4. Degradation of 1,4-dioxane at various temp with UV irradiation.

UV light만을 조사하였을 경우 약간의 1,4-다이옥산을 분해할 수 있었지만 미미한 정도였으며 분해에 큰 영향을 주지는 않았다. 이것은 UV light만으로는 1,4-다이옥산은 아주 미미하게 분해되지만 촉매 없이 UV light만으로는 광산화 반응이 거의 일어나지 않는다는 것을 알 수 있다.

3.2. 온도 변화에 따른 1,4-다이옥산의 변화

Fig. 4와 같이 온도 변화에 따른 1,4-다이옥산의 분해율은 UV 조사 시에 최종 120 분의 반응시간에서 상온은 27%, 80℃는 39%의 분해율을 보였다. 온도에 따른 분해율의 차이는 12%로서 큰 효율은 보이지 않았으나 1,4-다이옥산의 분해율을 증가시키는데 있어서 필요한 온도인 것으로 생각된다.

기존 발표 문헌에서는 표준램프는 램프의 표면온도가 40℃이기 때문에 물의 온도가 18~20℃에서 가장 효율이 좋고 그 밖에는 처리 용량의 변화가 심하다고 하였다[7]. 그러나 이번 실험결과는 기존 발표 문헌과는 다른 결과가 도출되었으며, 오히려 온도가 증가할수록 유기물의 분해 시에 UV 조사에 의한 분해율을 높일 수 있을 것으로 보인다.

3.3. 공기 주입에 따른 1,4-다이옥산의 변화

1,4-다이옥산은 물에 대한 용해도가 높아서 기존의 재래적인 처리방법인 활성탄흡착이나 공기탈기법 등으로는 효과적으로 제거되지 않는다고 알려져 있다. 그러나 산화제나 다른 촉매에 의해 발생하는 2차적인 오염문제나 공정상의 도입 시에 폐수처리 단가가 올라가는 문제점을 고려하였을 때 상당히 매력적인 처리

방법으로 생각된다. 그래서 AOP 공정을 이용한 1,4-다이옥산의 분해 시에 공기 주입에 따른 분해효율을 알아보고자 한다.

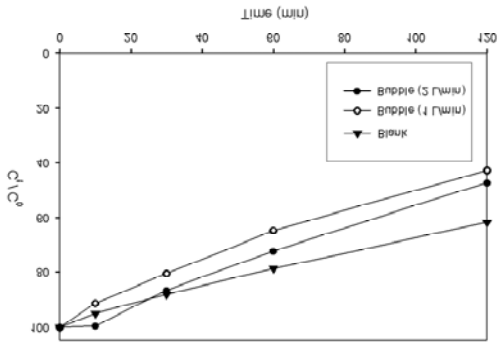


Fig. 5. Degradation of 1,4-dioxane at bubbling with UV irradiation.

Fig. 5를 살펴보면 Blank인 120 W의 UV 조사 강도와 80℃의 온도만으로 분해된 결과보다 공기주입(1 L/min)에 의해 20% 정도 1,4-다이옥산의 분해율이 증가된 것을 알 수 있다. 그러나 공기주입량을 두 배로 늘렸을 경우 오히려 분해율이 떨어지는 것을 알 수 있다. 이는 적정 공기량 이상을 주입할 시에 과량의 공기방울로 인해 UV의 조사강도가 낮아지는 것으로 생각된다.

3.4. 오존 주입에 따른 1,4-다이옥산의 변화

1,4-다이옥산은 산소원자 2개를 포함한 고리구조를 지닌 지방족 화합물로서 오존과의 반응속도는 pH 2의 산성조건하에서 0.32 $M^{-1}s^{-1}$로 방향족 화합물이나 올레핀계 화합물에 비해 상대적으로 낮은 것으로 보고 되고 있다. 그래서 Taube와 Payton, Glaze 등에 의해 연구된 UV를 이용한 오존의 광분해 공정을 통하여 1,4-다이옥산에 대한 오존처리효과를 평가하였다[8-10].

Fig. 6을 살펴보면 Blank는 오존이 주입되지 않은 120 W의 UV 강도 하에 80℃의 온도에 의한 1,4-다이옥산의 분해율을 나타낸 것이다. 오존주입량을 100 mL/min에서 200 mL/min로 늘렸을 때 미미한 분해율 증가를 보인 것을 말고는 Blank와 오존처리에 의한 분해율을 비교하였을 때 오존이 1,4-다이옥산의 분해율을 높이는데 있어서 거의 영향을 미치지 못한다는 것을 알 수 있다. 이는 Adams[11]나 지금까지 알려져 왔던 오존이 1,4-다이옥산을 분해하는데 있어서 높은 효율을 얻을 수 있다는 것에 상반되는 연구결과로서 반응기 설계상의 문제로 인해 반응기 내의 UV와의 접촉시간을 충분히 주지 못하여 생긴 결과로 해석된다.

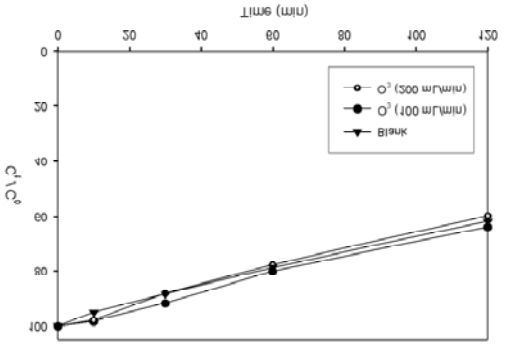


Fig. 6. Degradation of 1,4-dioxane at O_3 with UV irradiation.

3.5. 공기주입 + 오존주입에 따른 1,4-다이옥산의 변화

공기주입과 오존주입을 이용하여 1,4-다이옥산의 분해율을 평가하기 위해 각각의 최적조건을 복합하여 실시하였다.

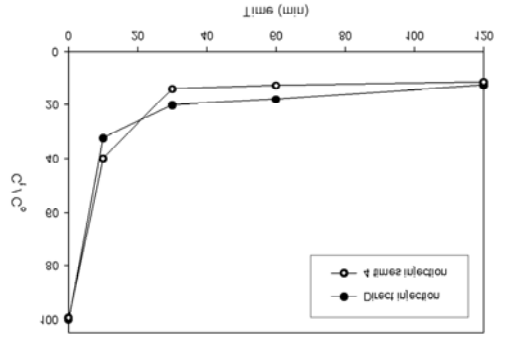


Fig. 7. Degradation of 1,4-dioxane at bubbling and O_3 with UV irradiation.

Fig. 7의 Blank 1은 120 W의 UV와 80℃의 온도에서 처리한 결과이고 Blank 2는 Blank 1에 Bubble (1 L/min)을 추가한 결과이다. Blank 2에 오존주입을 추가함으로서 분해율을 10% 증가시킬 수 있었다. Blank 1에 오존만을 주입한 것 보다 오존과 공기를 복합해서 주입

하는 조건이 미미하지만 더 좋은 분해효율을 보였다. 이는 공기주입에 의해 오존의 분산도와 접촉시간을 늘려 조금 더 나은 분해효율을 보인 것으로 판단된다.

3.6. 과산화수소 주입량에 따른 1,4-다이옥산의 변화

UV/H_2O_2는 1 M의 과산화수소가 1 M의 광자에너지에 의해 분해되어 1 M의 OH 라디칼을 생성시키는 방법으로서 다양한 AOP 중에 OH 라디칼 생성면에서 가장 간단한 방법으로 알려져 있다.

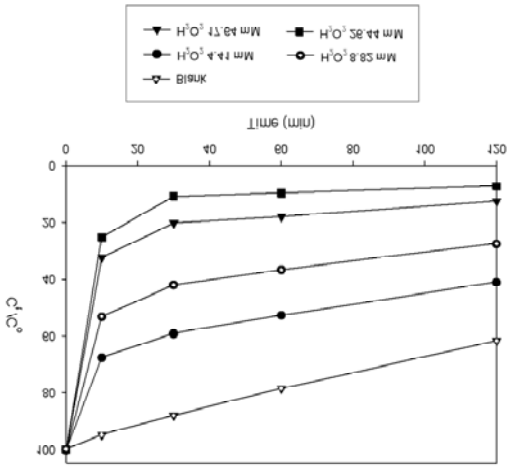


Fig. 8. Degradation of 1,4-dioxane at various H_2O_2 concentrations with UV irradiation.

따라서 본 연구에서는 UV 조사를 이용하여 과산화수소의 주입량을 다양하게 변화시켜 1,4-다이옥산의 분해율을 평가하였다.

Fig. 8에서의 Blank는 120 W의 UV와 80℃의 온도에서 처리한 것으로 과산화수소의 농도에 따라 변화하는 1,4-다이옥산의 분해효율을 비교할 수 있게 나타내었다. 과산화수소를 주입한 결과 처리효율이 확연하게 증가하여 과산화수소 주입량이 4.4 mM 일 때 60%의 분해율을 보인 것을 알 수 있다. 이후 과산화수소의 주입양이 증가할수록 분해효율이 증가하였으나 26.44 mM 부터는 1,4-다이옥산의 분해속도가 둔화되는 것을 알 수 있다. 따라서 120 W의 UV와 80℃의 온도에서 1,4-다이옥산의 분해를 위한 적절한 과산화수소 주입량은 17.64 mM인 것으로 생각되며, 이때 30분 반응 시에 약 80%의 1,4-다이옥산이 분해될 수 있다.

과산화수소의 농도가 일정량 이상이면 효율이 감소하는데 이는 과산화수소가 산소와 물로 자동 분해되거나 OH 라디칼과 재결합하기 때문이다. 그 결과, OH 라디칼은 과산화수소와 반응을 하고, OH 라디칼 scavenging capacity (소모)에 기여를 하게 된다[12]. 그러므로 과산화수소는 반응에 요구되는 최적량이 주입되어야 최대 효율을 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

3.7. 공기주입과 과산화수소 주입에 따른 1,4-다이옥산의 변화

공기주입과 과산화수소를 이용하여 1,4-다이옥산의 분해율을 평가하기 위해 각각의 최적조건을 복합하여 실시하였다.

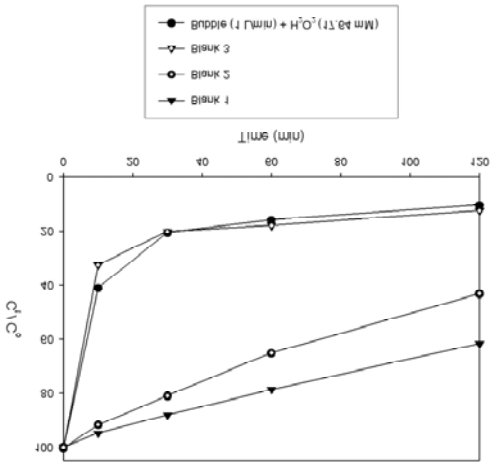


Fig. 9. Degradation of 1,4-dioxane at bubble and H_2O_2 with UV irradiation.

Fig. 9의 Blank 1은 120 W의 UV와 80℃의 온도에서 처리한 결과이고 Blank 2는 Blank 1에 공기주입(1 L/min)을 추가하여 처리한 결과이다. 그리고 Blank 3은 Blank 1에 17.64 mM의 과산화수소 주입을 처리한 결과이다. 공기주입과 과산화수소를 복합적으로 처리한 조건과 Blank 3을 비교해 보면 반응시간 10분까지 복합처리 조건이 과산화수소 단일처리보다 오히려 분해율이 떨어지다가 이후에 미미하지만 복합처리 조건이 더 좋은 분해효율을 보였다. 이는 공기주입에 의한 공기방울의 효과로 UV의

조사강도가 떨어지는 것으로 생각되며, 이후에 과산화수소의 완전 소모 후에 공기주입에 의한 분해효과로 풀이된다.

3.8. 최적 복합 조건에 따른 1,4-다이옥산의 변화

UV 조사 시에 오존주입과 과산화수소에 의한 1,4-다이옥산의 분해율을 평가하기 위하여 각각의 최적 주입량을 토대로 연구를 실시하였다.

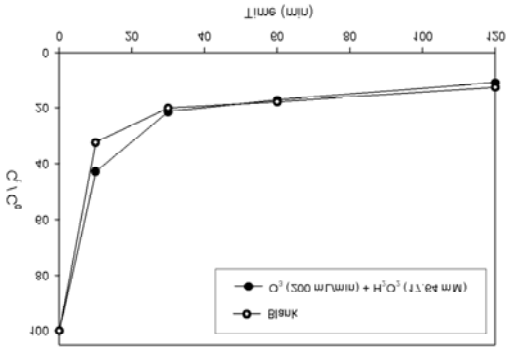


Fig. 10. Degradation of 1,4-dioxane at O_3 and H_2O_2 with UV irradiation.

Fig. 10의 Blank는 UV 조사 시에 17.64 mM의 과산화수소를 주입한 결과로서 오존을 투여한 조건과 비교하기 위해 나타내었다.

Hart[12]와 Hoigne[13] 등은 과산화수소의 짝염기(conjugae base)인 HO_2^-가 오존을 분해할 수 있는 개시제(initiator)로 작용할 수 있으며, OH^-보다 훨씬 빠르게 오존을 분해하여 OH 라디칼을 생성함을 발견하였다. 그러나 이번 연구결과는 최종 120분까지 5%의 분해효율을 증가시키는데 그쳤다. 이는 반응기 내의 UV와의 오존의 접촉시간을 충분히 주지 못하여 생긴 결과로 생각되며, UV와 오존을 이용한 유기물의 분해에 있어서 오존의 접촉시간이 상당히 중요한 변수로서 작용할 것으로 판단된다.

3.9. pH 변화

1,4-다이옥산의 분해율과 pH 변화를 비교, 분석하기 위하여 과산화수소의 농도를 다르게 하여 실시한 조건을 pH meter를 이용하여 측정하였다.

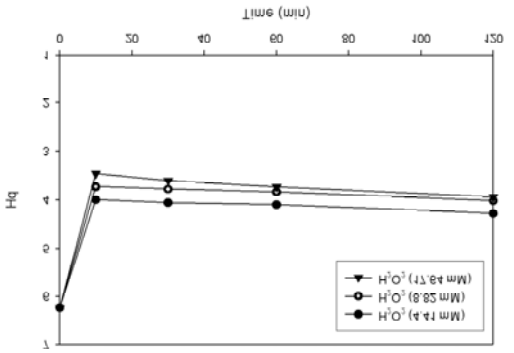


Fig. 11. Variation of pH at various H_2O_2 concentrations with UV irradiation.

앞선 Fig. 8을 보면 과산화수소의 농도에 따라 1,4-다이옥산의 분해율이 높아짐을 알 수 있다. 특히 10분 이내에 높은 분해율을 보이는 것을 알 수 있는데 Fig. 11의 pH 변화를 살펴보면 높은 1,4-다이옥산의 분해율을 보인 10분 정도에서 급격히 pH가 떨어진 것을 알 수 있다. 이는 1,4-다이옥산이 분해되면서 중간 생성물인 유기산의 형태로 변화하는 것으로 생각된다. 그리고 10분 이후에는 pH 변화가 미미하지만 조금씩 증가하는 것을 알 수 있는데 잔존하고 있는 유기산의 무기화가 서서히 진행되고 있기 때문이라고 생각된다.

3.10. AOP 처리 후의 total organic carbon의 변화

1,4-다이옥산의 분해시 무기화되는 효율을 파악하기 위하여 17.64 mM의 과산화수소를 주입한 조건을 TOC를 이용하여 측정하였다.

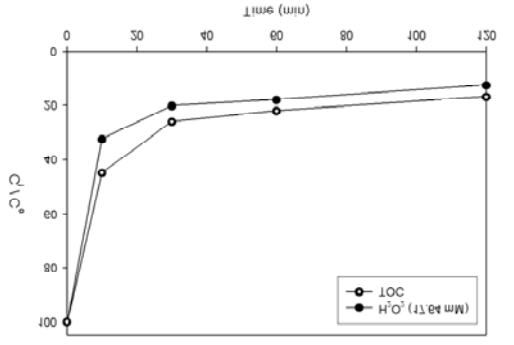


Fig. 12. TOC and 1,4-dioxane concentration after H_2O_2 with UV irradiation.

Fig. 12에서 보는바와 같이 전체적으로 1,4-다이옥산의 농도가 감소하는 경향과 유사하게 TOC가 감소함을 보였다. 이는 UV/H_2O_2 처리를 통한 1,4-다이옥산의 분해 잔물은 CO_2와 H_2O로 완전 분해됨을 나타내는 것이다. 그러나 1,4-다이옥산의 분해율과 비슷하게 TOC가 급속히 감소하다가 10분 이후에는 점점 감소가 둔화되는 것을 알 수 있다. 이는 UV 광산화의 산화제로 쓰이는 과산화수소가 모두 소모되어 과산화수소에 의한 더 이상의 OH 라디칼 생성이 되지 못하기 때문인 것으로 생각된다. 그리고 조금씩 감소하는 TOC와 1,4-다이옥산의 농도는 120 W 강도의 UV와 80℃에서 처리하는 조건에 의한 산화력 때문인 것으로 생각된다.

4. 결 론

(1) 산화제를 투여하지 않은 조건에서 UV 강도 및 온도 변화에 따른 1,4-다이옥산의 분해율은 비례하였으나 높은 분해 효과를 기대하기 어려웠다.

(2) 적정 공기주입량을 초과할 시에 과량의 공기방울로 인한 UV의 조사강도의 저하로 오히려 분해율이 떨어지는 것을 알 수 있다.

(3) 오존에 의한 1,4-다이옥산의 분해 효과를 증가시키기 위해서는 UV 조사와 오존의 접촉시간을 늘려 오존주입 농도를 맞추어야 할 것으로 생각된다.

(4) 과산화수소 주입량에 의해 1,4-다이옥산의 분해율은 비례하였으나 적정 농도를 벗어날 시에 분해속도가 둔화되는 것을 알 수 있다. 따라서 120 W의 UV와 80℃의 온도에서 1000 ppm의 1,4-다이옥산의 분해를 위한 적절한 과산화수소 주입량은 17.64 mM인 것으로 생각되며, 이때 30분 반응 시에 약 80%의 1,4-다이옥산이 분해되었다.

(5) 복합처리 방법에 의한 1,4-다이옥산의 분해율은 단일처리에 의한 분해효과 보다 미미하지만 비례하는 경향을 보였다.

(6) 1,4-다이옥산의 분해율이 증가함에 따라 pH가 떨어짐을 알 수 있다. 이는 1,4-다이옥산이 분해되면서 중간 생성물인 유기산의 형태로 변화하는 것으로 생각된다.

(7) Total organic carbon의 변화는 1,4-다이옥산의 농도가 감소하는 것과 유사하게 TOC가 감소함을 보였다. 이는 UV/H_2O_2 처리를 통한 1,4-다이옥산의 분해 잔물은 CO_2와 H_2O로 완전 분해됨을 나타내는 것이다.

감사의 글

본 연구는 국가 청정생산기술사업 연구 결과로 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. D. Ollis, Comparative of advanced oxidation process: Emerging technologies in waste management II, *ACS Symposium Series*, **518**, 18 (1993).
2. J. G. Burken and J. L. Schnoor, Predictive relationships for uptake of organic contaminants by hybrid poplar trees, *Environ. Sci. Tech.*, **32,** 81 (1998).
3. O. Legrini, E. Oliveros, and A. M. Braun, Photochemical processes for water treatment, *Chem. Rev.*, 671 (1993).
4. R. Venkatandri. and W. R Peters, Chemical oxidation technologies: Ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton′s reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis, *Haz. Waste Haz. Mater.*, **10**(2), 107 (1993).
5. G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, and A. B. Ross, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem.,* **17**, 513 (1988).
6. J. R. Bolton and S. R. Cater, "Homogeneous photodegradation of pollutants in contaminated water: An introduction", In surface and Aquatic photochemistry(Edited by G. Heltz, R. G. Zepp and D. Crosby), Lewis Publishers,

Boca Ration, FL. pp467-490, (1994).
7. US EPA Method 8260B, Volatile organics by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS), (1996).
8. W. H. Glaze and J. Kang, Advanced oxidation processes for treating ground water contaminated with TCE and PCE: Laboratory studies, *JAWWA (May),* 57 (1988).
9. H. Taube and W. C. Bray, Chain reactions in aqueous solutions containing ozone, hydrogen peroxide, and acid, *J. Am. Chem. Soc,,* **62**, 3557 (1940).
10. W. H. Glaze, G. R. Peyton, F. Y. Saleh, and F. Y. Huang, "Analysis of disinfection by-products in water and wastewater", *Inter. J. Environ. Anal. Chem.*, **7**, 143 (1979).
11. C. D. Adams, P. A. Scanlan, and N. D. Secrist, Oxidation and biodegradability enhancement of 1,4-dioxane using hydrogen peroxide and ozone, *Environ. Sci. Tech.*, **28**, 1812 (1994).
12. L. Forni, D. Bahnemann, and E. J. Hart, Mechanism of the hydroxide ion initiated decomposition of ozone in aqueous solution, *J. Phys. Chem,,* **86**, 255 (1982).
13. J. Staehelin and J. Hoigne, Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Tech.*, **16**, 676 (1982).