PCBs의 광화학적 연구: NaOH 및 휴믹산(Humic acid, HA)에 의한 분해특성

신혜승 · 김재현*

서울의약연구소

*동덕여자대학교 보건관리학과

Effects of NaOH and Humic Acid on the UV Photolysis of PCBs

Hae Seung Shin and Jae Hyoun Kim**†

Seoul Pharma Laboratories, Seoul, Korea

*Department of Health Science, Dongduk Women's University, Korea

ABSTRACT

Objectives: This study was carried out to examine whether the apparent photolysis with or without sensitizers [NaOH and humic acid(HA)] was prompted photodegradation of polychlorinated biphenyl(PCB) in aqueous solution.

Methods: PCBs photodegradation occurred using fluorescence black lamps at $\lambda_{\text{max}} = 300$ nm. PCB congeners were exposed in 10 ppm HA or 0.05N NaOH solutions, to investigate the decreasing profile of PCB concentration with time. The PCBs were then analyzed by gas chromatography/mass spectrometry(GC-MS). Reductive degradation profile of PCB congeners in the presence of both sensitizers under oxygen-saturated protic conditions was described using the wind-rose diagrams.

Results: Use of HA or NaOH decreased PCB concentration with time in the dark and on irradiation, indicating that photolysis underwent through reductive dechlorination through energy transfer and possibly with reactive oxygens. The dechlorination was marked by a chromatographic shift, observed in the GC-MS plots. Therefore it is logical to assume that increasing the dose of sensitizers would increase the photodegradation rates of PCBs. The half-lives of pentachloro-PCB(penta-3) in 0.05N NaOH and 10 ppm HA were estimated at about 47 hours and 39 hours, respectively, under the same experimental conditions of photolysis. It was found that the rate of photolysis of pentachloro-PCB in aqueous solution followed apparent first-order kinetics compared to other congeners.

Conclusion: Photochemical degradation(using 328 nm UV light) of penta- and hexa-PCBs in HA or alkaline solution is a viable method for pretreatment method. The results are helpful for the further comprehension of the reaction mechanism for photolytic dechlorination of PCBs in aquatic system.

Keywords: Humic acid, NaOH, Photosensitizer, Polychlorinated biphenyl, UV photodegradation

I. 서 론

Polychlorinated biphenyls(PCBs)는 전기 절연성이 좋고 열에 매우 안정한 물리 화학적 특성을 가지고

있어 변압기 및 콘덴서 등의 절연유로 사용되어 왔다. 뿐만 아니라 냉각성이나 화학 안정성 및 침투성이 크고 물에 잘 녹지 않아 화학, 기계, 플라스틱 공업 및 도료공업 등에 열매체, 윤활유, 가소제 및 도

†Corresponding author: Department of Health Science, Dongduk Women's University, 23-1, Wolgog-dong, Sungbuk-gu, Seoul, Korea. Tel: +82-2-940-4484, Fax: +82-2-940-4480, E-mail: kjhyon@dongduk.ac.kr

Received: 24 February 2014, Revised: 24 March 2014, Accepted: 17 April 2014

Fig. 1. Typical chemical structure of PCBs.

료의 첨가제 등으로 사용되었다.¹⁾

1960년대 후반부터 PCBs의 독성 및 생체 잔류성이 알려지면서 1970년대부터 전세계적으로 사용이 금지되었다. 그러나 PCBs의 물리화학적 성질들이 다이옥신과 비슷하여 환경 잔류성이 높고 지용성이어서 아직까지 식품 및 환경매체에서 높은 농도로 검출되고 있다.²⁾ 지금까지 많은 해외 연구자들에 의하여 수질, 대기 및 토양에서 검출된 사례들이 다수 보고되었으며 특히 토양 및 퇴적물에 흡수될 경우 쉽게 분해되지 않고 장기간 잔류하는 것으로 알려져 있다.^{3,4)}

PCBs는 잔류성유기오염물질(Persistent Organic Pollutants, POPs) 중의 하나로써, 잔류성 유기오염물질 관리법, 폐기물관리법 및 도로법 등 관계 법령에 정해져 있는 기준 등을 준수하여 PCBs함유 폐기물을 안전하게 처리할 수 있도록 기술적 방법과 유의 사항을 구체적으로 제시하여 다루고 있는 물질이다.

PCBs의 구조식(Fig. 1)에서 보는 바와 같이 PCB의 염소가 치환될 수 있는 위치는 2~6과 2'~6' 모두 10곳이며 이 중 ortho 및 meta가 각각 4곳이고 para는 2곳이다. 이 중 ortho 위치에 염소가 치환되면, 이들의 상호 반발 작용에 의해 입체적 구조의 평면성이 깨지게 되며 이로 인해 분자의 극성도가 증가하게 되어 체내 잔류성과 독성이 감소한다. 반면, ortho 위치에 치환되지 않고 meta 또는 para 위치에 치환된 염소의 수가 증가할수록 dioxin과 유사한 독성을 나타내므로 'dioxin-like toxicity'가 존재한다. 상품명인 Aroclor는 PCB congener의 복합적인 구성 물질을 말한다.

반감기가 짧은 많은 다른 화학물질과 달리 persistent organic pollutants(POPs)의 수계에서의 반감기는 약 8년에서 15년 정도이며 Aroclor 1254의 토양에서의 반감기는 940일 정도로 예측되고 있다.²²⁾ 우리나라

대기에는 1.01 pgTEQ/m^{3.5)} 그리고 저질토양에서는 0.124 - 79.2 ng/g dry weight의 농도⁶⁾가 검출되었다.

PCBs 화합물은 난분해성 특성과 지방농축성 특징에 기인하여 인체에 한번 노출시 체외로 배출되지 않고 생체 내에 축적되어 생식 및 발육저하등 각종 문제를 야기한다. 특히 건강의 위협성으로 면역체계의 억제⁷⁾ 및 유방암⁸⁾(Breast cancer)을 야기시키는 것으로 알려져 있다. 그 이유는 PCBs의 인체내의 반감기 약 10-15년으로 추정되고 있기 때문이다.⁹⁾

자연계에 존재하는 휴믹산(HA)은 물에는 거의 녹지 않지만, 가성칼륨(KOH), 가성소다(NaOH) 등과 같은 알칼리성에는 녹는 고분자화합물로서, 방향고리에는 질소, 산소, 수산기, 카르복시기 등이 다양하게 결합되어 있다. 휴믹산 유기구조에는 많은 부분이 자연 산화되어 음전하를 띠고 있다. 따라서 부서진 부분에는 쉽게 양이온성 미량원소가 결합되는 물리화학적 성질을 띠고 있다.^{10,11)}

수계에서의 산소와 휴믹산에 의한 메커니즘은 휴믹산으로부터 나오는 용해전자(e_{aq}⁻)와 산소 그리고 빛에 의한 삼중항 에너지(triplet state energy) 전달 과정이 관여하는 것으로 이미 잘 알려져 있다.¹²⁾

휴믹산에 의한 간접적인 탈염소화 반응은 휴믹산의 삼중항에너지가 57 kcal/mol로 염소계화합물로 에너지가 전달되면서 탈염소 반응을 한다.¹³⁾ NaOH는 DDT 화합물을 Na 이온의 작용으로 환원성 탈염소화 반응(reductive dechlorination)을 통하여 탈염소 반응을 유도하는 것으로 알려져 있다.¹⁴⁾

본 연구에서는 black fluorescence lamp 광원을 이용하여 2,2',3,4,4',5,6'-heptachloro PCB congener 및 Aroclor 1254에 대하여 광분해효과를 관찰하였다. 또한, 이들의 광분해효과에 humic acid와 NaOH의 첨가가 미치는 영향을 검토하였으며 반감기를 예측하였다.

II. 재료 및 방법

1. 기구 및 시약

본 실험에서는 순수제조장치 millipore milli-Q 장치(Waters Milford, MA, USA)로 정제된 물을 사용하였으며 단, 물, n-헥산 및 메탄올 공시료 분석에서는 표준물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 용매를 사용하였다. 실험에 사용된 HA 및 기타 화합물은 Sigma-Aldrich 제품을 사용하였으며 Aroclor 1254와 PCB #182는 Supelco 제품을 사용하였다. 표준시약은 n-헥산에 녹여 사용하거나 미리 희석하여 판매되는 표준원액을 사용하였다. Sensitizer의 농도는 10ppm HA 및 0.05N NaOH를 사용하며 PCB congener는 200 µM/l의 농도를, Aroclor의 경우에는 40 µg/l를 시초농도로 각각 사용하였다.

2. 광화학 분해 실험

본 연구에서 UV 조사를 위하여 제작한 원통형 merry-go-round photoreactor의 벽면에 black light fluorescent lamp(8개×10Watt, $\lambda_{\max}$ =328 nm, 파장 범위 = 320~380 nm)를 장착하여 회전하는 merry-go-round 상의 시료튜브(1×10 cm)를 조사하였다. 광원의 최대 파장은 380 nm이며 빛의 강도는 actinometer인 p-nitroanisole(10^{-6} M)을 시용하여 빛의 세기를 측정하였으며,¹⁵⁾ 3.3×10^4 einstein mL⁻¹·s⁻¹으로 계산되었다.

3. 분석 기기

GC/MS는 Agilent사의 5890 plus II, GC와 5972 mass selective detector를 direct inlet으로 연결한 것으로서 시료는 7683 autoinjector 및 controller를 사용하여 주입하였다. 자료분석을 위하여 HP사의 KAYAKPC와 G1701CA MS Chemstation과 프린터

를 사용하였다. 질소 농축기는 TurboVap LV evaporator, Zymark,(U.S.A)를 사용하였다.

4. 실험 절차

실험 방법은 다음과 같다. 우선 UV 조사를 위한 분석 물질인 Aroclor 1254와 PCB 182를 표준 용액으로 만들어서 다음과 같이 준비하였다.

Aroclor 1254 및 PCB # 182 수용액에 NaOH와 HA를 첨가하여 UV를 이용한 광분해와 암반응을 비교하여 최대 10일간 관찰하였다. 이를 토대로 각각의 sensitizer에 대한 광분해 실험을 하였으며, 암반응의 거동을 비교하였다.

실험 절차는 Scheme 1과 2에 각각 나타내었다. 준비된 시료는 분석을 위하여 GC/MS를 이용하여 분

Scheme 1. Sample preparation procedure of PCB.

Scheme 2. Framework of photodegradation of PCBs.

Table 1. Sample types and irradiation method.

준비 시료	조사방법
1. No sensitizer treated	dark vs. UV
2. 0.05 M NaOH aqueous solution	dark vs. UV
3. 10 ppm HA aqueous solution	dark vs. UV
4. 0.05 M NaOH / 10 ppm HA aqueous solution	dark vs. UV

석하였으며 기기 조건은 Table 1에 나타내었다.

III. 결 과

1. 분석방법

Aroclor 1254와 PCB #182(2,2',3,4,4',5,6'-hepta-PCB)의 분리분석을 위해 GC/MS를 이용하였다. 일반적으로 PCBs의 분석은 주로 GC/ECD(전자포획검출기)가 사용되고 있으며 피이크 패턴법이나 계수비교법을 이용하여 정량하였으나 여러 가지 이성질체를 모두 분리하기에 한계가 있으며 동수의 염소를 가진 이성질체의 감도가 다르기 때문에 나타나는 오차가 크게 나타난다. 따라서 본 연구에서는 GC/MS를 이용한 SIM mode에서의 분리 및 정량방법을 사용하였다.

PCBs의 질량스펙트럼은 염소가 1개 이상 치환되어 있는 물질들이기 때문에 ^{35}Cl 와 ^{37}Cl 의 존재비에 따라 $[\text{M}]^+ : [\text{M}+2]^+$ 가 일정하게 나타나는 양상을 보였다. 예를 들어 염소가 1개 치환된 monochlorobiphenyl의 경우는 분자이온인 $[\text{M}]^+ : [\text{M}+2]^+$ 가 3:1로 나타

났고, 염소가 2개 치환된 dichlorobiphenyl의 경우는 9:6:1으로 나타나는 등 이성질체간의 특성이온은 모두 동일하였으며, 따라서 선택이온은 $[\text{M}]^+$ 와 $[\text{M}+2]^+$ 에 해당되는 이온으로 정하였으며 Aroclor 1254의 크로마토그램은 Fig. 2에 도식되었다.

2. NaOH 또는 Humic acid와 PCB 공존시 PCB #182의 광분해특성

실제로 UV에 노출시켜 시료를 분석하여 대조한 결과 PCB #182는 단시간 내에 큰 변화가 없었으나, Aroclor 1254의 경우에는 시간이 경과할수록 감소하는 양상을 나타내었다. 특히 sensitizer를 사용한 경우에 더욱 두드러지게 나타났다.

Aroclor 1254와 PCB #182를 시간 별(0 h~24 h) 조사로 비교하여 광분해반응이 진행되는 정도를 도식하였다(Fig. 4). Sensitizer를 첨가하지 않은 시료(blank, Bk)(Fig. 4a)의 암반응에서는 감소가 일어나지 않아 두 가지 시료 모두 반응이 크게 일어나지 않았으나 UV조사의 경우에는 Aroclor1254가 24시간 동안 서서히 감소되었으며 PCB #182는 암반응과 마찬가지로 변화가 나타나지 않았다. NaOH sensitizer를 사용한 경우(Fig. 4b), 암반응에서의 광분해가 일어나지 않았으나 UV 조사 시 PCB #182는 변화가 없었으며 Aroclor 1254는 blank에 비하여 24시간 만에 광분해도가 약 35% 더 크게 나타났다. HA 용액에서는 암반응과 조사반응 모두 비슷한 비율로 분해능이 나타났으며 위의 결과와 유사하게 PCB #182는 약간의 혹은 무시할 만한 광분해 반응

Fig. 2. Total ion chromatogram of Aroclor1254(1: Tetrachlorobiphenyl-1, 292 m/z; 2: Tetrachlorobiphenyl-2, 292 m/z; 3: Tetrachlorobiphenyl-3, 292 m/z; 4: Pentachlorobiphenyl-1, 326 m/z; 5: Pentachlorobiphenyl-2, 326 m/z; 6: Pentachlorobiphenyl-3, 326 m/z; 7: Pentachlorobiphenyl-4, 326 m/z; 8: Hexachlorobiphenyl-1, 360 m/z; 9: Hexachlorobiphenyl-2, 360 m/z; 10: Hexachlorobiphenyl-3, 360 m/z; 11: Hexachlorobiphenyl-4, 360 m/z; 12: Heptachlorobiphenyl-1, 394 m/z).

Fig. 3. Photodegradation profiles of 2,2',3,4,4',5,6'-HpCB and Aroclor 1254: (a) blank; (b) NaOH sensitizer; (c) HA sensitizer.

Fig. 4. Comparison of Aroclor 1254 peaks after 1 day and 3 day exposure in HA.

이 일어난 반면에 Aroclor 1254의 경우에는 UV 조사 없이도 sensitizer만을 이용해도 조사할 경우와 비슷하게(각 50%) 분해반응이 관찰되었다.

3. NaOH 또는 Humic acid와 Aroclor 공존시 Aroclor의 광분해특성

Aroclor 1254 수용액에 HA를 사용하여 UV를 조사하면서 대부분의 크로마토그램의 peak들이 약 2/3 정도로 줄어드는 양상을 나타내었다.

Fig. 5에서는 24hr 노출 시 염소 수에 따른 광분해반응의 특징을 더 자세히 비교하기 위하여 wind-rose diagram으로 나타냈다. STD(standard) 시료에서는 염소의 수가 1개에서 12개를 가진 congener를 나타내며 0~40 농도범위를 나타낸다. 따라서 STD에 대비하여 광조사를 하지 않은 sensitizer를 부가한 시

Fig. 5. Wind-rose diagrams of Aroclor1254 by photodegradation.

료나 광조사 후에는 특정한 congener의 양이 감소하는 것을 볼 수 있다.

PCB만을 조사시킨 UV-Blk 에서는 전체적으로 congener의 농도가 감소하였으며 또한 5개(penta) 또는 6개(hexa)의 염소 수를 가진 congener의 농도가 더 크게 감소하는 것이 뚜렷이 관찰되었다. 암반응에서 NaOH를 첨가한 시료에서는 5, 6 및 8개의 염소를 가진 congener가 뚜렷이 감소하며 HA를 첨가한 광조사 시료에도 penta- 및 hexachloro-PCB congener가 급속히 감소하였다.

Fig. 6에서는 각 PCB congener의 시간의 경과에 따른(0-140 시간) 광분해 정도를 나타내었으며 분해능 profile로 비교하였다.

Blank 시료(PCB only)에 있어서 암반응의 시료들은 대체적으로 감소반응이 일어나지 않았으며 UV만을 조사했을 경우에는 penta-3 및 hexa-3 congener의 농도가 크게 감소하였으며 기타 화합물들은 더

작은 비율로 감소하였다.

NaOH 용액에서는 암반응에서 penta-3 및 hexa-3 congener의 감소가 관찰되었으며 빛 광조사 시료에서는 모든 congener의 감소율이 크게 관찰되었다. 광조사 시에 pentachloro-PCB의 반감기는 약 47 hr 정도로 예측할 수 있으며 염소수가 더 큰 hexa-나 heptachloro PCB의 반감기는 분해가 느려 더욱 길어질 것으로 예측된다.

HA의 경우에는 암반응 및 광조사 시료 모두 상당히 감소가 진행되고 있으며 광조사 시료의 경우는 NaOH 시료와 유사한 감소율과 패턴을 보여주고 있다. 암반응 시료의 경우에는 NaOH 시료보다는 Humic 용액의 시료에서 더 활발한 분해반응이 진행되었다. 그림에서 광조사 시에 pentachloro-PCB의 반감기는 약 39시간 정도로 예측할 수 있으며 염소수가 더 큰 hexa- 혹은 heptachloro PCB는 NaOH를 사용했을 경우와 유사하게 길어진 것으로 나타났다.

Fig. 6. Comparison of photodegradation profiles(area ratio vs. hrs) of Aroclor 1254 in dark control(left) vs. UV exposure (right) with or without photosensitizers: (a) blank; (b) NaOH sensitizer; (c) HA sensitizer.

5. 반감기 산출

광반응 데이터를 이용한 일차반응식은 다음의 $[A] = [A]_0 \exp(-kt)$ 식을 사용하여 직선의 유무를 확인하였으며 $t_{1/2} = \ln(2)/k$ 식으로 반감기를 계산하였다. Fig. 6에서는 각 그래프의 가장 상부에 있는 penta-3 congener의 반응치수가 일차반응에 해당되었으며 나머지는 일차 반응속도를 벗어나는 경향을 보였다. 따라서 일차반응에 의한 0.05N NaOH 용액에서의 pentachloro-PCB(penta-3)의 반감기는 약 47시간이며 휴믹산의 penta-3 congener의 반감기는 약 39시간으

로 계산되었다.

IV. 고 찰

1. Aroclor 1254와 PCB #182 시료의 시간 별 (0 h~24 h) 비교

Fig. 4에서 두 가지 화합물 즉, 2,2',3,4,4',5,6'-heptachloro PCB와 Aroclor 1254의 광분해도의 비교에서는 같은 조건하에서 광분해가 거의 이루어지지 않는 것으로 나타났다. 따라서 현재의 실험조건

하에서는 염소수가 7개 이상의 congener에서는 광분해가 잘 일어나지 않는 것으로 나타났으며(Fig. 5) 이는 염소수의 증가에 따른 입체장애가 일어나 반응을 방해하는 것으로 사료된다.

2. Aroclor 시료의 PCB congener의 분해반응

PCB # 182의 경우에는 암반응에서 별다른 변화를 보이지 않았다. 위의 결과로 미루어 보아 염소수가 7개로 치환될 경우에는 반응할 수 있는 공간이 제약(steric hindrance)을 받아 PCB # 182(2,2',3,4,4',5,6'-heptachloro PCB)는 상기의 조건에서 광분해가 거의 이루어지지 않은 것으로 추측된다. 반면에 Aroclor 1254인 그래프에서는 시간이 변화함에 따라 감소하는 것을 볼 수 있다. 특히 HA를 첨가하여 UV를 조사한 결과 5일이 지난 후에는 전체적으로 감소하였다.

Aroclor 1254를 구성하는 PCB congener들의 광분해의 정도가 tetra → penta → hexa-의 염소수 순서로 감소하는 것으로 관찰되었다. 즉, NaOH나 HA에 의한 광분해반응은 상대적으로 염소수가 작은 tetrachloro- congener에서 잘 관찰되었으며 이는 Aroclor 1254의 구성비가 tetrachloro congener는 20.62%, pentachloro는 43.68% hexachloro는 29.22%로 각각 이루어져 본 연구의 실험조건하에서는 염소수가 더 작은 Aroclor 1016이나 1242 등도 효율적으로 분해가 가능할 것으로 예측된다. 다만 hepta-congener가 섞여있는 Aroclor 1260등은 실험조건을 변형시켜서 분해가 가능할 것으로 예측된다.

암반응에서 휴믹산의 존재하에 분해반응이 일어나는 현상(Fig. 5 및 Fig. 6)은 탈염소 반응보다는 산소와 용해전자의 존재하에 일어나는 산소 라디칼들의 산화반응이 더 크게 기여하는 것으로 예측되며,¹⁶⁾ 반면에 NaOH 용액에서는 용해전자의 부재나 라디칼들이 NaOH와 반응하여 수화반응을 유도하여 산소 라디칼 반응을 억제하는 것으로 추측된다.

NaOH 용액에서의 pentachloro-PCB(penta-3)의 반감기는 약 47시간이며 휴믹산의 penta-3 congener의 반감기는 약 39 시간으로 각각 계산되어 휴믹산에 의한 광분해 정도가 1.2배 이상 빠른 것으로 나타났다(Fig. 7). 따라서 자연수계에서의 10~15년의 반감기가 광화학적 실험조건하에서 대체적인 tool로 제시될 수 있다는 것이 밝혀졌다. 미생물방법으로 분해가 어려운 난분해성 화합물의 경우, 복합적인 광

Fig. 7. First-order kinetics of pentachloro-PCB(penta-3) in NaOH and HA solutions.

화학적 전처리와 미생물적 처리가 효과가 있었다.¹⁷⁾

3. 연구의 제한점

특히 현재의 연구에서 GC/MS에 의한 특정위치의 염소를 가진 congener, 즉 ortho-, meta-, 및 para- 등의 특정한 위치를 알아내어 분해물의 독성의 정도를 규명할 필요가 있으나 이는 후속연구의 분해과정 메커니즘에서 다루기로 한다. 또 다른 제한점으로, 광분해 프로파일상(Fig. 6)으로는 NaOH보다 HA가 광촉매로 더욱 효과적으로 관찰되지만 80분 및 100분에서의 데이터의 연속적인 측정자료의 미비로 hexa-또는 hepta-PCB의 반응치수를 정확하게 계산할 수 없어 정확한 비교가 불가능하였다.

전자의 이동에 의한 환원반응에서는 환원성 탈염소화반(reductive dechlorination), 산화성탈염소화(oxidative dechlorination) 등이 있으나,¹⁸⁾ 본 연구에서는 산화반응물의 MS 분석이 확인되지 않아 oxidative dechlorination의 여부를 확인하기 어려워 차후의 과제에서 다루기로 한다.

분해효율을 높이기 위해서 더 짧은 파장의 광원의 에너지가 크므로 효율적인 광원을 선택하는 것이 바람직하다. 일반적으로, black 형광램프($\lambda_{\max}$ =360~390 nm)나 high pressure Hg lamp($\lambda_{\max}$ =365~366 nm) 대신 에너지가 더 큰 low pressure lamp를 사용할 경우($\lambda_{\max}$ =250~300 nm) 분해효율이 더 커지는 것으로 나타났다.¹⁹⁾ 또한 분해반응을 증가시키기 위해서는 전달에너지를 감소시키는 Pd 같은 무기 광촉매나

Table 2. GC/MSD operating conditions for PCBs

GC/MS : Agilent 5890 Gas Chromatograph II plus/5973 Mass Selective Detector				
• Column : Ultra-2(Cross-linked 5% phenylmethylsilicon, 50 m × 0.2 mm I.D. × 0.33 um film thickness)				
• Carrier gas : He at 0.5 ml/min.				
• Splitless				
• Injection port temp. : 250°C				
• Transfer line temp. : 300°C				
• Oven temp. program :				
initial temp.(°C)	initial time(min.)	rate(°C/min.)	final temp.(°C)	final time
100	0	2.5	180	1.0
		1.8	220	0.0
		10	300	11.58
• Run Time : 46.0 min.				
• SIM mode(solvent delay : 5.0 min)				
Group Start time(min.) Selected Ions, m/z				
1. 5.0(188, 190, 222, 224, 256, 258, 290, 292, 326, 324, 360, 362, 212, 211)				
2. 32.0(360, 362, 394, 396, 430, 428, 462, 464, 298, 500, 326, 324, 212, 211, 290, 292)				

high energy triplet state 에너지를 가진 diethylamine²⁰⁾ 혹은 NaBH₄²¹⁾와 같은 sensitizer를 함께 사용하는 것이 효율적이다.

V. 결 론

본 실험에서 2,2',3,4,4',5,6'-heptachloro PCB 와 Aroclor 1254를 대상으로 광분해를 실시하여 sensitizer에 의한 광분해반응이 관여하는 것을 관찰하였다. 광화학반응의 0.05N NaOH 용액에서의 pentachloro-PCB(penta-3)의 반감기는 약 47시간이며 10 ppm HA의 penta-3 congener의 반감기는 약 39시간으로 각각 계산되어 휴믹산에 의한 광분해 정도가 비슷하였다. 두 화합물의 실험결과를 비교할 때 hexa- 혹은 hepta-보다는 염소수가 더 작은 tetra- 및 pentachloro PCB 화합물들이 주로 광분해 반응에 관여함을 할 수 있었다. 따라서 실험에서 관찰된 반감기를 유추할 때 염소수가 많이 치환된 PCB 1260과 같은 시료에 대하여 탈염소를 유도하는 촉매의 농도, 반응 시간 및 광원의 세기 등을 고려할 필요가 있음을 확인하였다. 본 실험에서는 자연계에서 10년 정도의 PCB 반감기가 상당히 감소한 결과가 나타나 이 연구의 결과를 이용하여 수계에서 휴믹산과 NaOH에 의한 PCBs의 광분해가능성에 대한 기초자료로 사용할 수 있으며 또한 향후의 연구에서는 NO₂⁻¹ 이온 혹은 환원성 agent인 아민화합물을 이용하여 PCBs

에 대한 광분해방법을 연구하고자 한다.

References

1. Bergman A, Rydén A, Law RJ, de Boer J, Covaci A, AlaeeM, et al. A novel abbreviation standard for organobromine, organochlorine, and organophosphorus flame retardants and some characteristics of the chemicals. *Environ Int.* 2012; 49(15): 57-82.
2. Lauby-Secretan B, Loomis D, Grosse Y, El Ghissassi F, Bouvard V, Benbrahim-Tallaa L, et al. Carcinogenicity of polychlorinated biphenyls and polybrominated biphenyls. *Lancet Oncol.* 2013; 14(4): 287-288.
3. Zhang G, Hua I. Cavitation chemistry of polychlorinated biphenyls: decomposition mechanisms and rates. *Environ Sci Technol.* 2000; 34(8): 1529-1534.
4. Song Y, Wagner BA, Lehmler HJ, Buettner GR. Semiquinone radicals from oxygenated polychlorinated biphenyls: electron paramagnetic resonance studies. *Chem Res Toxicol.* 2008; 21(7): 1359-1367.
5. Kim KS, Song BJ, Kim JK, KIM JS. Study on Pollution Levels and Source of Polychlorinated Biphenyl(PCB) in the Ambient Air of Korea and Japan. *Environ Engin Res.* 2005; 27(2): 170-177.
6. Jin B, Park SU, Park JE, Kim JG. Polychlorinated Biphenyl Congeners in River Sediments: Distribution and Source Identification Using Multivariate Factor Analysis. *Arch Environ Contam Toxicol.* 2012; 62(3): 411-423.
7. Carpenter DO. Polychlorinated biphenyls(PCBs):

- routes of exposure and effects on human health. *Rev Environ Health*. 2006; 21(1): 1-23.
8. Cohn BA, Terry MB, Plumb M, Cirillo PM. Exposure to polychlorinated biphenyl(PCB) congeners measured shortly after giving birth and subsequent risk of maternal breast cancer before age 50. *Breast Cancer Res Treat*. 2012; 136(1): 267-275.
 9. Ritter R, Scheringer M, MacLeod M, Moeckel C, Jones KC, Hungerbuhler K. Intrinsic human elimination half-lives of polychlorinated biphenyls derived from the temporal evolution of cross-sectional biomonitoring data from the United Kingdom. *Environ Health Perspect*. 2011; 119: 225-231.
 10. Christl I, Kretzschmar R. Relating ion binding by fulvic and humic acids to chemical composition and molecular size. 1. Proton binding. *Environ Sci Technol*. 2001; 35(12): 2505-2511.
 11. Capasso S, Colella C, Coppola E, Iovino P, Salvestrini S. Removal of humic substances from water by means of calcium-ion-enriched natural zeolites. *Water Environ Res*. 2007; 79(3): 305-309.
 12. Zepp RG, Schlotzhauer PF, Sink RM. Photosensitized transformations involving electron energy transfer in natural waters: role of humic substances. *Environ Sci Technol*. 1985; 21(5): 443-450.
 13. Fisher AM, Winterle JS, Mill T. Primary photochemical processes in photolysis mediated by humic substances. Washington, DC: American Chemical Society Press; 1987. p.142-156.
 14. Ukisu Y. Complete dechlorination of DDT and its metabolites in an alcohol mixture using NaOH and Pd/C catalyst. *J Hazard Mater*. 2008; 152(1): 287-292.
 15. Dulin D, Mill T. Development and evaluation of sunlight actinometers. *Environ Sci Technol*. 1982; 16(11): 815-820.
 16. Lepine FL, Milot S, Mamer OA. Regioselectivity of the oxygen addition-induced dechlorination of PCBs and DDT metabolites in electron capture mass spectrometry. *J Am Soc Mass Spectrom*. 1996; 7(1): 66-72.
 17. Mamma D, Gerontas S, Philippopoulos CJ, Christakopoulos P, Macris BJ, Kekos D. Combined photo-assisted and biological treatment of industrial oily wastewater. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng*. 2004; 39(3): 729-740.
 18. Ukrainczyk L, McBride MB. The oxidative dechlorination reaction of 2,4,6-trichlorophenol in dilute aqueous suspensions of manganese oxides. *Environ Toxicol Chem*. 1983; 12(11): 2005-2014.
 19. Chiarenzelli J, Scrudato R, Wunderlich M, Rafferty D, Jensen K, Oenga G, et al. Photodecomposition of PCBs absorbed on sediment and industrial waste: Implications for photocatalytic treatment of contaminated solids. *Chemosphere*. 1995; 31(5): 3259-3272.
 20. Lin YJ, Teng LS, Lee A, Chen YL. Effect of photosensitizer diethylamine on the photodegradation of polychlorinated biphenyls. *Chemosphere*. 2004; 55(6): 879-884.
 21. Lowry GV, Johnson KM. Congener-specific dechlorination of dissolved PCBs by microscale and nanoscale zerovalent iron in a water/methanol solution. *Environ Sci Technol*. 2004; 38(19):5208-5216.
 22. Pearson RF, Hornbuckle KC, Eisenreich SJ, Swackhamer DL. PCBs in the Lake Michigan water revisited. *Environ Sci Technol*. 1996; 30(5): 1429-1436.