

혼합된 고급산화공정(AOPs)을 이용한 내분비계장애물질(DEP, NP)의 분해특성 연구

나승민 · 안윤경¹⁾ · 최명찬 · 조상현 · 김지형*

고려대학교 건축사회환경공학과, ¹⁾한국기초과학지원연구원, 서울센터 분석연구부
(2010년 11월 11일 접수; 2010년 12월 15일 수정; 2011년 1월 5일 채택)

Degradation Characteristic of Endocrine Disruptors (DEP, NP) Using Combined Advanced Oxidation Processes (AOPs)

Seungmin Na, Yungyong Ahn¹⁾, Mingcan Cui, Sanghyun cho, Jeehyeong Khim*

School of Civil Environmental and Architecture, Korea University, Seoul 136-701, Korea

¹⁾Korea Basic Science Institute, Seoul 136-701, Korea

(Manuscript received 11 November, 2010; revised 15 December, 2010; accepted 5 January, 2011)

Abstract

Diethyl phthalate (DEP) and nonylphenol (NP) are widely spread in the natural environment as an endocrine disruption chemicals (EDs). Therefore, in this study, ultrasound (US) and ultraviolet (UVC), including TiO₂, as advanced oxidation processes (AOPs) were applied to a DEP and NP contaminated solution. When only the application of US, the optimum frequency for significant DEP degradation and a high rate of hydrogen peroxide (H₂O₂) formation was 283 kHz. We know that the main mechanism of DEP degradation is radical reaction and, NP can be affected by both of radical reaction and pyrolysis through only US (sonolysis) process and combined US+UVC (sonophotolysis) process. At combined AOPs (sonophotolysis/sonophotocatalysis) such as US+UVC and US+UVC+TiO₂, significant degradation of DEP and NP were observed. Enhancement effect of sonophotolysis and sonophotocatalysis system of DEP and NP were 1.68/1.38 and 0.99/1.17, respectively. From these results, combined sonophotocatalytic process could be more efficient system to obtain a significant DEP and NP degradation.

Key Words : Ultrasound(US), Disruption chemicals (EDs), Ultraviolet (UVC), Sonophotolysis, Sonophotocatalysis, Hydroxyl radical

1. 서론

내분비계 장애 물질(Endocrine Disruptors)은 내분비계의 정상적인 기능을 방해하는 물질로 환경으로 배출된 물질이 체내에 유입되어 마치 호르몬처럼 작

용하여 환경호르몬이라고 불리기도 한다(최 등, 2002). 알킬페놀 (Alkylphenol, AP)과 프탈레이트 (phthalate, DEP, DBP, DMP) 물질 역시 내분비계 장애의심 물질로 알려지면서 생태계 및 인체에 미치는 영향에 대한 논란이 계속되고 있다(최 등, 2002; 정 등, 2006). 특히, 알킬페놀 물질 가운데 노닐페놀 (NP)과 노닐페놀화합물 (NPEOs)은 하수처리장에서 불완전한 생물학적분해로 인해 하수처리장 방류수에서 높은 농도로 발견된다고 보고되고 있다(Ahel 등, 1994). 디

*Corresponding author : Jeehyeong Khim, School of Civil Environmental and Architecture, Korea University, Seoul 136-701, Korea
Phone: +82-2-3290-3318
E-mail: hyeong@korea.ac.kr

에틸 프탈레이트 (diethyl phthalate, DEP)와 디부틸 프탈레이트 (dibutyl phthalate, DBP) 과 같은 phthalate 물질 역시, 최근 상수원에 낮은 농도이나 가장 빈번하게 검출되는 미량의 난분해성물질로 조사되었다(Chen과 Sung, 2005; Yuan 등, 2002). 이러한 물질들은 생물학적 작용으로 완전하게 분해되지 않고, 높은 흡착성으로 인하여 토양이나 슬러지 등에 축적되며 하천 및 호수 등 유입된 후 먹이 사슬에 따라 인체에 생물농축 될 수 있어, 상수원으로 이용 될 경우 그 처리가 요구되는 상황이다.

최근 이러한 난분해성 및 내분비계 장애 물질을 제거하기 위해 수용액상에 하이드록실 라디칼 (OH radical, 산화전위-2.80 V)을 생성시켜 각종의 유기 화합물의 산화분해 반응을 촉진시키는 고급산화법 (advanced oxidation process, AOPs)이 적용되고 있다(정 등, 2006; 손과 조, 2008; Lau 등, 2005; Bajt 등, 2001; Yang 등, 2005). NPEOs와 phthalate를 처리하기 위해 적용되는 고급산화법으로 Ultraviolet/ ozone (정 등, 2006; Ning 등, 2007), Ultraviolet/ hydrogen peroxide (Bassam 등, 2004), Fenton/ Ultraviolet(손과 조, 2008), Ultraviolet/hydrogen peroxide/O₃(권 등, 2007) 등이 있으며, 하이드록실 라디칼은 높은 반응성과 비선택적인 반응을 유도할 수 있어 오염물질의 산화반응을 향상시킬 수 있다. 또한, 앞에서 언급한 고급산화법 이외에도, 초음파 (ultrasound, US)나 광촉매 (photocatalysis) 공정을 활용할 수 있다. 초음파의 경우 수용액상에서 발생하는 캐비테이션 기포 (cavitation bubble)의 붕괴 시 발생하는 극한 조건 (고온 >5000 K, 고압 >1000 atm)의 열분해 (pyrolysis) 반응과, 이때 물의 열분해 반응에 따라 생성되는 하이드록실 라디칼이 오염물질을 산화시킬 수 있다(Hua와 Hoffmann, 1997). 광촉매 공정은 반도체 금속산화물 (semiconductor, TiO₂)이 고유한 band gap energy 이상의 에너지를 받을 경우 (UV 파장: 250-400nm), 가전자대 (valance band)로부터 전도대 (conduction band)로 전자가 전이될 때 생성된 정공(hole)과 전자가 반도체 표면에 흡착된 수용물질과 반응을 일으키며, 이때 하이드록실 라디칼과 슈퍼옥사이드 (O₂⁻) 라디칼을 형성 할 수 있다(Malato 등, 2009). 최근 이러한 초음파와 광촉매 공정을 혼합 처리할 경우, 높은 시너지 효과가 있다고

보고되고 있어(Chen 등, 2003) 그 관심이 증대되고 있다. 하지만 국내·외의 경우, 앞서 언급한 NP와 프탈레이트와 같은 내분비계장애물질의 초음파, 광분해 (UV) 그리고 광촉매 공정 연구는 초기 단계이며, 특히 이러한 초음파와 광촉매의 혼합공정을 적용한 사례는 드물다고 할 수 있다. 특히 현재, 고급산화법을 이용한 NP와 프탈레이트 산화 연구는 대부분 UV, O₃, H₂O₂ 그리고 Fenton의 독립 또는 혼합공정이 대부분이다 (Lau 등, 2005; Bajt 등, 2001; Yang 등, 2005; Bassam 등, 2004). 따라서 본 연구에서는 초음파, 광분해 그리고 광촉매 반응의 독립·혼합공정에서, NP와 환경에 가장 빈번하게 검출되는 DEP의 반응속도 및 혼합공정 적용 시 향상효과를 확인하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약 및 실험방법

본 연구에서 사용하는 노닐페놀 (Nonyl-phenol, NP, 99.9% pure grade) 과 디에틸 프탈레이트 (Diethyl phthalate, DEP, 99.5% pure grade) 는 Sigma Aldrich로부터 공급받아 사용하였다. 이외 추출분석 시 사용한 메탄올 (100%, HPLC grade)과 희산 (99.5%, HPLC grade) 용매는 Fisher 제품을 사용하였다. 과산화수소 (hydrogen peroxide, H₂O₂) 분석을 위해 사용된 시약: 칼륨 비프탈산 (C₆H₄(COOK) COOH, 99.7% Samchun chemical), 요오드화칼륨 (KI, 99.5 % Junsei), 몰리브덴산 암모늄 ((NH₄)₆Mo₇·4H₂O, 99%, Samchun chemical) 그리고 과산화수소 (35% W/V, Samchun chemical) 역시 외부로부터 공급받아 사용하였다. 초음파 의 경우, Cup Horn Type의 초음파 ((주) 미래초음파, 65-70 Watt)로 반응기 하단에 설치하였으며, 주파수 구성은 35 kHz, 283 kHz 그리고 935 kHz 이었다. 반응기는 유리재질 (Pyrex glass)로 상단에는 혼합기 (mixing control, 100-120 rpm), UV 램프를 설치할 수 있도록 제작하였으며, 반응기 2중 외벽 설계는 Water bath (cooling water)를 이용하여 17-19°C 범위로 손쉽게 온도조절을 할 수 있게 하였다. 처리하고자 하는 용액은 1L의 액상에 NP는 45.3 μM, DEP는 45 μM을 각각 오염시켜 사용하였다. 오염물질로 선정된 DEP와 NP의 물리·화학적 특성은

Table 1. Physico-chemical properties of DEP and NP

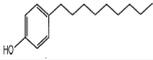
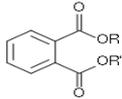
Compounds	Structure	Molecular Weight (g/mol)	Log K _{ow}	Density (g/cm ³ at 20°C)	Vapor Pressure (V _p , mmHg)	Solubility (g/L, 25°C)
NP (Nonylphenol)		220.4	5.92	0.953	8×10 ⁻⁴	0.007
DEP (Diethyl phthalate)		222.2	2.42	1.12	1.0×10 ⁻³	1.1

Table 1과 같이 정리하여 나타내었다.

UV-C (Sankyo Denki, Japan) 램프는 석영관을 슬리브관(길이: 28 cm, 강도: 2.5 mW cm⁻²)으로 사용하였으며, 10.5 Watt의 강도로 반응기에 4개 까지 설치할 수 있었다. 사용된 촉매 (catalysis)는 Anatase:rutile 8:2로 구성된 P-25 (Powder, Degussa Chemical Co.) TiO₂ 5.6 mM를 주입하여 사용하였다.

촉매 주입 전 오염물질의 촉매흡착 여부와 양을 판단하기 위해, 촉매 주입 전·후에 각각 시료를 채취하여 분석하였고, 흡착된 양 (초기농도의 2% 이하) 을 고려하여 초기농도를 보정하였다. Fig. 1 는 이러한 반응기 전체적인 모식도를 나타내고 있다.

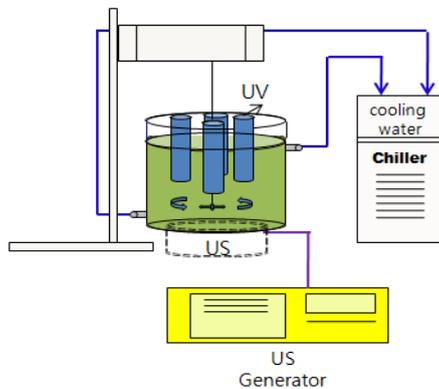


Fig. 1. Schematic of combined sonophotocatalytic process.

2.2. 분석항목 및 방법

일정 시간별 처리된 샘플은 기기분석 전 추가적인 반응을 피하기 위해 0.45 μm필터를 사용하여 부유한 촉매 (TiO₂)를 제거하였다. 처리된 샘플 (5 ml)은 20 ml 튜브에 담아 1:2 비율로 hexan 10 ml를 담아

130-160 rpm 조건에서 24 시간동안 추출하였다. 추출 후, 오염물질을 포함한 7 ml의 hexan은 N₂ 농축기 (N-EVAP 11155)를 이용하여 농축 후, 최종 200 μl 로 하여 GC-MS (가스크로마토그래프-질량분석기, Gas Chromatograph-Mass) 로 정성/정량 하였다. 사용된 GC-MS로는 Agilent 6890 Plus gas - chromatograph 와 5973N mass 로 선택적 검출기인 quadrupole mass spectrometer (Palo Alto, CA, USA) 를 이용하였다. GC 조건으로는 1:5 비율의 splitting ratio로 시료를 주입한 후 승온조건에서 분석하였으며, Mass 검출기는 EI (electron impact) 모드로, 이때의 이온화 에너지는 70 eV 정도였다. GC-MS를 이용하여 NP와 DEP의 저감농도를 분석하였고, 각각의 단독/혼합 공정별 발생하는 과산화수소 발생량은 UV spectrometer (Specord 40)를 이용하여 Beckett과 Hua (2001)이 제안한 방법과 동일하게 분석하였다.

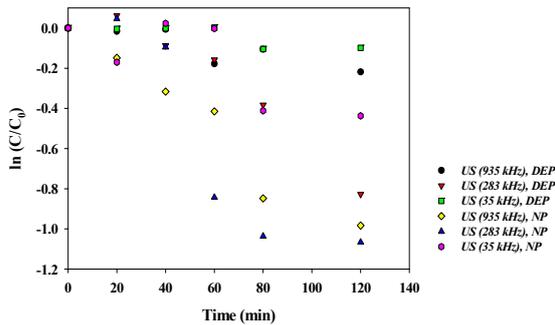
3. 결과 및 고찰

3.1. 초음파 (US) 처리 공정에서 주파수 영향

본 연구에서는 초음파처리 시 DEP/NP 분해에 주파수가 미치는 영향을 알아보기 위하여 35 kHz, 283 kHz 그리고 935 kHz 주파수 조건에 따라 DEP/NP 제거율을 Fig. 2에 나타냈다. 그 결과 283 kHz 조건에서 DEP와 NP의 반응속도가 가장 높았으며, 특히, NP의 경우 DEP와 다르게 283 kHz와 935 kHz에서 큰 차이를 보이지 않아, 물질별 반응메커니즘이 다를 수 있다. 이러한 주파수 (35 kHz, 283 kHz 그리고 935 kHz) 특징별 DEP/NP 반응속도는 Table 2과 같이 정리하여 나타내었다.

Table 2. The reaction constant of DEP and NP by sonolysis with various frequency condition

	35 kHz	283 kHz	935 kHz
DEP k_{US} (min^{-1})	1.0×10^{-3}	7.2×10^{-3}	1.9×10^{-3}
NP k_{US} (min^{-1})	3.7×10^{-3}	1.1×10^{-2}	8.8×10^{-3}
H ₂ O ₂ generation rate ($\mu\text{M min}^{-1}$)	4.9×10^{-2}	3.3×10^{-1}	8.7×10^{-2}

**Fig. 2.** The rate of DEP/NP degradation rate with sonolytic process at different frequency conditions. (35 kHz, 283 kHz, 935 kHz)

초음파를 오염된 수용액에 조사 할 경우, 발생하는 캐비테이션 기포의 내압 붕괴에 따라 극한조건 (고온: > 5000 K, 고압: > 1000 atm) 의 열분해 (pyrolysis) 반응과 라디칼 반응 ($\cdot\text{OH}$)에 의해서 오염물질이 분해된다고 보고되고 있다(Hua와 Hoffmann, 1997). 이러한 오염물질 특성별 반응메커니즘을 규명하기 위해 다양한 방법들을 시도되고 있으며(Drijvers 등, 1996; Chand 등, 2009; Inouce 등, 2006), 여기에는 하이드록실 라디칼 생성량을 간접적으로 확인 할 수 있는 과산화수소 발생량(Pétrier와 Francony, 1997), I_3^- 생성

량(Kang 등, 1999) 그리고 하이드록실 라디칼과 반응성이 높은 스캐빈저 (scavenger) 주입에 따른 오염물질의 반응속도 변화(Ince 등, 2009; Vinodgopal 등, 2001) 등을 통하여 라디칼에 의한 반응메커니즘을 확인할 수 있다. 열분해반응의 경우 라디칼 반응처럼 오염물질의 반응메커니즘을 규명하기가 쉽지 않으나, 일부 오염물질 유·무에 따른 음과발광 (sonoluminescence) 감도(intensity) 변화로 기포내부 용질 (solute)의 존재여부를 확인하거나, (Vinodgopal 등, 2001) 또는 다양한 유기산 (organic acid) 축적 또는 CO₂, H₂ 발생량을 통하여 오염물질의 열분해 반응을 간접적으로 예측할 수 있다(Vecitis 등, 2008; Yim 등, 2003).

본 연구에서도, 초음파 조사 시 하이드록실 라디칼 생성량을 간접적으로 확인 할 수 있는 과산화수소 발생량을 120 분 기준으로 측정하여 Table 2 와 같이 나타내었다. 그 결과 283 kHz 조건에서 과산화수소 발생률이 가장 높게 (3.3×10^{-1}) 나타났으며, 935 kHz, 35 kHz 순 이었다. 이러한 결과는 다른 일부 문헌결과에서 보고한 250-500 kHz 범위에서 과산화수소 농도가 가장 많이 생성된다는 결과와 유사하다(Kang 등, 1999; Drijvers 등, 1996; Pétrier와 Francony, 1997). 따라서 위 결과를 통하여, DEP와 NP의 주된 반응메

Table 3. DEP and NP reaction constant in other references

references	processes	NP (k, min^{-1})	Condition
Yim et al (2003)	US	0.032±0.001	200 kHz (6W/cm ²), initial concentration: Fe (II) -50 μM, Fe(III)- 100 μM, NP - 30 μM, (air saturation condition)
	US+Fe ²⁺	0.046±0.001	
	/US+Fe ³⁺	/0.038±0.001	
Lnce et al (2009)	US	0.033	20 kHz, (180W-0.46W/ml) initial concentration: NP-40μM
DEP (k, min^{-1})			
Yim et al (2002)	US	0.1004	200 kHz (6W/cm ²), initial concentration: DEP-100μM

커니즘은 라디칼에 의한 반응으로 예상할 수 있다. Table 3은 다른 문헌자료에서 제시한 초음파 처리에 따른 DEP와 NP의 반응속도를 나타내고 있다.

Table 3의 각 문헌자료에서 제시한 반응속도상수는 본 연구에서 제시한 상수 값 (Table 2)과 10^1 - 10^2 차이를 보이며, 이는 선택한 주파수, 적용된 초음파 강도, 초음파 반응기 형태가 다르기 때문이다. 하지만, 오염물질별 분해공정을 살펴보면, Yim과 Maeda (2002)와 Psillakis 등(2004)는 DEP처럼 휘발성이 낮고 소수성인 물질은 기포내부로 확산되어 들어가는 속도가 느리기 때문에 기포 경계면에서 라디칼에 의한 분해가 주로 이루어진다고 보고하였다. NP 역시, Yim 등(2003)과 Ince 등(2009)에 의해 초음파 공정에서 NP의 주된 반응 메커니즘은 기포 경계면 및 액상 (bulk solution) 에서 라디칼 반응이 주된 반응임을 “*tert*-butyl alcohol” 스캐빈저를 이용하여 확인할 수 있었다. 특히, Ince 등(2009)의 경우, NP 분해가 하이드록실 라디칼에 주된 영향을 받으나, 어느 일정 농도 이하의 범위에서는 그 영향이 없으며 오히려 열분해에 의한 분해가 주도적이라고 보고하였다. 또한 NP의 분해속도는 라디칼 이외, 라디칼과 만날 수 있는 기포 경계면의 면적 (site area)이 중요한 요소임을 언급하였다. 이러한 이유는 NP 오염물질이 DEP와 다르게 소수성인 알킬고리 (alkyl chain, $\log K_{ow} = 5.65$)와 친수성인 페놀 부분 (phenol moiety, $\log K_{ow} = 1.46$)을 함유하고 있어(Ince 등, 2009; Vinodgopal 등, 2001), 기액 경계면에서 기포내부 (열분해), 기포외부 (액상, 라디칼 반응) 두 곳에서 반응성을 나타내고, 이에 따라 라디칼의 생성 농도와 더불어 기포의 비표면적 (specific surface area)과 기포 붕괴 시 발생하는 에너지가 중요한 인자로 작용하기 때문이다. 따라서, NP는 DEP와 다르게 고주파수 영역 (283 kHz, 935 kHz)에서 반응속도에 큰 차이가 없는 것으로 예상 된다 (Fig. 1과 Table 2).

3.2. 혼합된 초음파(US)와 광분해(UV-C) 공정에서 DEP/NP 분해특성

Fig. 3과 Table 4는 DEP/NP의 초음파 (283 kHz)와 광분해 (UVC) 의 독립공정과 달리 초음파-광분해 (US+UVC, sonophotolysis) 혼합공정을 적용할 경우

얼마큼의 향상 효과가 있는지 보여준다.

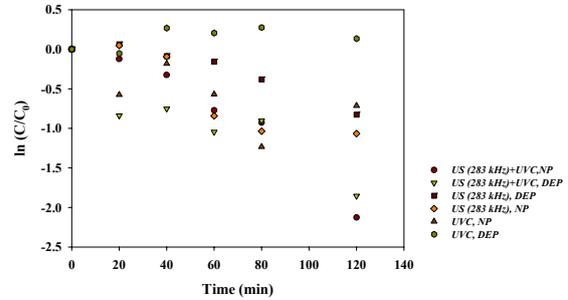


Fig. 3. DEP/NP sonophotolytic (US+UVC) degradation rate at 283 kHz frequency and 254 nm condition.

Table 4. The reaction constant of DEP and NP in sonolysis, photolysis and sonophotolysis system

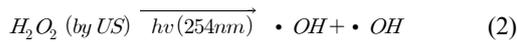
AOPs	DEP (k, min^{-1})	NP (k, min^{-1})
US (283 kHz)	7.2×10^{-3}	1.1×10^{-2}
UV-C	2.9×10^{-3}	6.7×10^{-3}
US (283 kHz)+UV-C	1.7×10^{-2}	1.8×10^{-2}
enhancement effect	1.68	0.99

Fig. 3과 Table 4의 경우, 초음파, 광분해 독립공정에 비하여 초음파-광분해 혼합공정에서 반응성이 약 40 % 이상 (가장 반응성이 높은 독립공정 대비) 향상되었다. 반응 향상성을 확인하기 위해서 표준화된 향상효과 (enhancement effect) 식을 이용하여 식 (1)과 같이 나타내었다.

$$enhancement\ effect = \frac{k_{US+UVC}}{k_{US} + k_{UVC}} \quad (1)$$

초음파-광분해 (US+UVC) 공정의 향상효과 (식 (1))는 초음파, 광분해 독립공정에서 각각의 오염물질 반응속도를 합한 것에 대한 초음파-광분해 혼합공정에서 반응속도를 나눈 것이다. DEP의 경우 향상효과가 1.68로 NP의 0.98에 비하여 높게 나타났으며, 이는 혼합공정에서 알아본 DEP 반응속도가 각각의 독립공정에서 구한 반응속도의 합보다 높아, 각각의 독립공정의 반응속도를 더한 것 이상의 시너지 효과 (synergistic effect)가 있음을 나타낸다. 이러한 이유는, 초음파-광

분해 혼합공정의 경우, 초음파가 공정에서 축적된 하이드록실 라디칼이 과산화수소로 전환되고 이것이 다시 UVC에 의해서 식 (2)와 같이 다시 하이드록실 라디칼로 분해되어 오염물질과 반응할 수 있는 라디칼의 생성량이 증가되기 때문이다 (Kidak and Lnce, 2007; Legrini et al., 1993).



Legrini 등(1993)은 UVC가 과산화수소를 조사하여 분해하는 quantum yeild는 0.98로 보고하고 있어, 대부분의 과산화수소를 하이드록실 라디칼로 전환시킬 수 있음을 알 수 있다. DEP의 경우 3.1에서 언급한 바와 같이 하이드록실 라디칼에 의한 주된 분해반응을 보임으로서, 이처럼 증가된 하이드록실 라디칼에 의해 혼합공정에서 높은 반응속도를 보이며 시너지 효과를 얻는 것으로 해석된다. 하지만, NP의 경우 향상 효과가 0.99 (거의 1.0 수준) 으로 각각의 독립공정에서 구한 반응속도의 합은 혼합공정의 반응속도와 동일하다고 나타났다. 이는 3.1에서 언급한 바와같이, 라디칼반응 이외 일정 농도 이하에서는 열분해 반응이 주가 된다는 보고에 따라 혼합공정에서 증가된 하이드록실 라디칼이 NP 분해에 큰 효과를 미치지 못한다.

3.3. 광촉매(UVC+TiO₂) 공정에서 DEP/NP 분해특성

초음파-광분해 (US+UVC, sonophotolysis) 반응과 더불어, UV와 TiO₂ 광촉매를 이용한 광촉매 반응을 DEP와 NP에 적용하여, 그 반응특성을 Fig. 4와 같이 나타내었다.

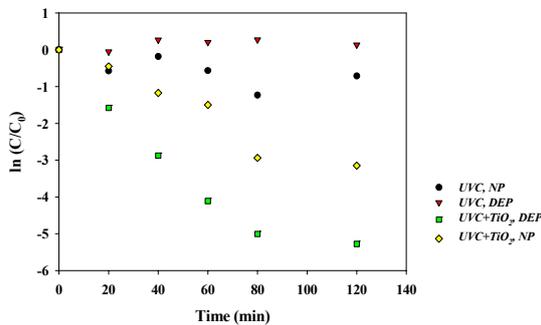


Fig. 4. DEP/NP photocatalytic (UVC+TiO₂) degradation rate at 254 nm and 5.6 mM TiO₂ condition.

TiO₂ 의 경우 band-gap energy ($h\nu > E_g = 3.2 \text{ eV}$) 이상의 빛을 받을 경우, 가전자대 (valance band)로부터 전도대 (conduction band)로 전자가 전이될 때 생성된 정공 (hole)과 전자가 반도체 표면에 흡착된 수용물질과 반응을 일으키며, 이 때 하이드록실 라디칼 및 슈퍼옥사이드 라디칼이 강력한 산화반응을 일으킬 수 있다. DEP와 NP 역시 UVC 단독공정 ($k_{UVC,DEP} = 2.9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $k_{UVC,NP} = 6.7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)과 달리 이러한 TiO₂ 광촉매 반응($k_{UVC+TiO_2,DEP} = 4.2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, $k_{UVC+TiO_2,NP} = 2.9 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$)에서 향상된 반응을 보였다 (Fig. 4). 이러한 결과는 DEP의 경우 UV/H₂O₂ 혼합처리 공정과 유사한 반응속도 범위 (0.03-0.15 min⁻¹)이다 (Xu et al., 2007).

3.4. 혼합된 초음파-광촉매 (US +UVC+TiO₂) 공정에서 DEP/NP 분해특성

Fig. 5는 3.1, 3.2, 3.2에서 언급한 각각의 독립공정과 혼합공정 가운데, 초음파와 광촉매 공정을 혼합할 경우 DEP와 NP의 분해특성을 주파수별로 나타내었다. 초음파-광촉매 혼합공정에서 예상할 수 있는 향상효과는 3.2에서 제시한 식 [1]를 이용하였고, 그 결과 DEP의 경우 1.38, NP는 1.17로 시너지 효과가 있음을 확인 할 수 있었다. 283 kHz와 935 kHz 의 DEP와 NP의 반응속도는 Table 5에 표기하였으며, 각 주파수별 반응속도는 DEP와 NP 모두 그 차이가 크지 않았다.

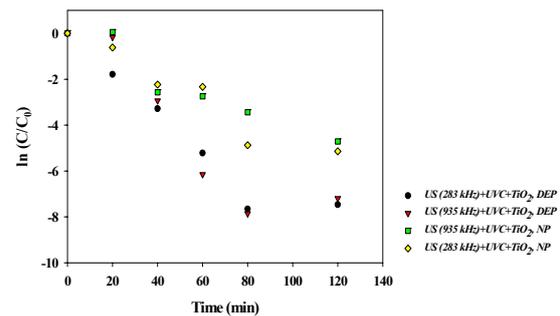


Fig. 5. DEP/NP sonophotocatalytic (US+UVC+TiO₂) degradation rate at 283/935 kHz, 254 nm and 5.6 mM TiO₂ condition.

Table 5. The reaction constant of DEP and NP in sonophotocatalysis system

AOPs	DEP (k, min^{-1})	NP (k, min^{-1})
US (283 kHz)+UV-C+TiO ₂	6.78×10^{-2}	4.69×10^{-2}
US (935 kHz)+UV-C+TiO ₂	7.34×10^{-2}	4.19×10^{-2}
<i>enhancement effect</i>	1.38	1.17

이러한 혼합공정에서의 시너지 효과는 초음파, 광촉매 각각의 독립공정에서 발생하는 열분해 반응 및 하이드록실/슈퍼옥사이드 라디칼에 의한 분해이외에도 아래와 같은 추가적인 반응이 발생하기 때문으로 예상된다. 즉, 첫째로 앞서 (3.2) 언급한 바와 같이, 초음파 단독 처리 시 오염물질과 반응하지 못한 하이드록실 라디칼은 산화력이 낮은 과산화수소로 전환되는데, UV가 존재할 경우 이렇게 형성된 과산화수소는 UV에 의해 직접 광분해 됨으로서 다시 추가적인 OH 라디칼을 형성하여 수용액의 산화력을 높일 수 있다. 둘째로, 광촉매반응 공정과 마찬가지로, 초음파를 조사할 경우 캐비테이션 붕괴 시 유도된 375 nm 이하의 발광 (sonoluminescence) 효과로 인해 TiO₂는 여기 (excitation)상태를 띠면서 활성화 될 수 있다. 여기된 촉매는 광촉매 조건과 마찬가지로 물(H₂O), 산소(O₂)와 반응하여 하이드록실/슈퍼옥사이드 라디칼을 생성하고 촉매표면의 hole에서 직접적인 오염물질 산화 (direct oxidation)를 유도할 수 있다. 세 번째로 촉매를 포함한 수용액에 초음파를 조사할 경우, 촉매의 물질적 성상은 변화 될 수 있다. 즉 초음파로 처리된 촉매는 그 크기가 작아지면서 상대적으로 비표면적이 높아져 UV의 조사면적 (irradiation area)이 증가하고 이에 따른 촉매표면의 광분해가 높아진다. 또한 입자 크기가 작아지면서 촉매에 흡착된 오염물질과 용액 (bulk solution) 간의 물질이동 (mass transfer)이 초음파 조사에 의해서 활발하게 작용하여 DEP/NP의 분해 속도는 높아질 수 있다. 마지막으로, 촉매는 초음파 조사 시 발생할 수 있는 캐비테이션의 초기 핵 (nuclear)으로 작용할 수 있어, 촉매가 없는 조건보다 많은 캐비테이션 기포를 형성할 수 있는 장점이 있다. 이러한 추가적인 효과로 인하여 초음파-광촉매 혼합공정에서 높은 시너지 효과가 나타남을 예상할 수 있다. 또한 이러한 복합적인 상승작용은 초음파 주파수별 차이가

크지 않음을 Fig. 5를 통해서도 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구는 수처리 분야에 내분비계장애물질로 알려진 DEP/NP 물질을 혼합된 AOPs 공정 (초음파 (US), 광분해 (UVC), 초음파+광분해 (US+UVC), 광촉매반응 (UVC+TiO₂), 초음파+광촉매 (US+UVC+TiO₂) 반응)으로 처리 할 경우, 각각의 분해속도 및 향상효과를 다음과 같이 알아보았다.

- 1) 초음파 단독공정에서, DEP와 NP의 반응속도는 35 kHz, 283 kHz, 그리고 935 kHz 가운데 283 kHz 조건에서 가장 높게 나타났으며, 이러한 오염물질의 반응속도와 과산화수소 발생량을 통하여 DEP와 NP의 주된 반응 기작은 라디칼 반응임을 알 수 있었다. 특히 NP의 경우, DEP와 다르게 935 kHz조건에서도 높은 반응성을 보였는데, 이는 NP의 경우 소수성인 알킬고리 (alkyl chain, logK_{ow}= 5.65)와 친수성인 페놀 부분 (phenol moiety, logK_{ow}= 1.46)을 함유하고 있어, 기액 경계면을 기점으로 기포내부 (열분해)와 기포외부 (액상, 라디칼 반응) 양쪽에서 높은 반응성을 보이기 때문으로 판단된다.
- 2) 초음파-광분해 혼합공정에서는, 초음파 처리 시 생성된 과산화수소가 UVC 에 의해서 하이드록실 라디칼로 다시 광분해 되어 추가적으로 그 양이 증가된다. 이로 인하여, 하이드록실 라디칼에 주도적인 분해반응을 보이는 DEP의 경우 NP와 달리 단독공정 보다 혼합공정에서 1.68 향상효과를 보이며, 초음파-광분해 혼합공정에서 시너지 효과가 있음을 확인할 수 있었다. 초음파-광분해 반응과 더불어, 광촉매 반응 역시 단독 UV 광분해 반응에 비해 약 10배 이상 향상된 반응속도를 확인할 수 있었다.
- 3) 초음파-광촉매 혼합공정의 경우, 초음파, 광촉매 각각의 독립공정에서 발생하는 열분해 효과 및 하이드록실/슈퍼옥사이드 라디칼에 의한 분해

이외에도 다양한 추가반응이 발생함으로서 DEP/NP의 각각의 독립공정보다 향상된 (enhancement effect : DEP=1.38, NP=1.17) 반응속도를 관찰할 수 있었다. 따라서 이러한 결과로부터 혼합된 초음파-광분해 공정 또는 초음파-광촉매 공정은 수계에 존재하는 내분비계장애물질인 DEP/NP의 처리에 효과적임을 알 수 있다.

감사의 글

이 논문은 2010년도 정부 “교육과학기술부” 의 지원으로 한국연구재단의 중견연구자지원 및 기초연구사업 지원을 받아 수행되었습니다 (KRF// 2009-0092799) (KRF//2010-0025765).

참 고 문 헌

- 권태욱, 박보배, 문일식, 2007, UV, H₂O₂, 오존을 이용한 고급산화공정에서의 테레프탈산 제조공정 폐수 처리 :유기물 및 색도제거 연구, *환경화학공학회지*, 45(6), 648-655.
- 손현석, 조경덕, 2008, 광반응, 펜톤 그리고 Fe²⁺와 UV의 조합반응을 이용한 Triclosan의 분해: 공정비교 연구, *대한환경공학회지*, 30(5), 517-523.
- 정연정, 오병수, 강준원, 2006, 오존, UV, 오존/UV 혼합공정을 이용한 Diethyl phthalate (DEP)의 제거특성 연구, *대한환경공학회지*, 28(2), 137-143.
- 최근주, 김상구, 손희중, 류동춘, 류재익, 손인식, 2002, 정수공정별 내분비계 장애물질 제어특성 평가, *한국물환경학회지*, 18 (1), 9-17.
- Ahel, M., Giger, W., Koch, M., 1994, Behavior of alkylphenol polyethoxylate in the aquatic environment I. Occurrence and transformation in sewage treatment, *Wat. Res.*, 28, 1131-1142.
- Bassam, S. T., Mohammed, S. S., 2004, Removal of dimethyl phthalate from water by UV-H₂O₂ process, *J. Env. Eng. Sci.*, 3, 289-294.
- Bajt, O., Mailhot, G., Bolte, M., 2001, Degradation of dibutyl phthalate by homogeneous photocatalysis with Fe (III) in aqueous solution. *App. Cat. B. Envi.*, 33, 239-248.
- Becket, M. A., Hua, I., 2001, Impact of ultrasonic frequency on aqueous sonoluminescence and sonochemistry, *J. Phys. Chem.*, 105, 3796-3802.
- Chand, R., Ince, N. H., Gogate, P. R., Bremner, D. H., 2009, Phenol degradation using 20, 300 and 520 kHz ultrasonic reactors with hydrogen peroxide, ozone and zero valent metals, *Sep. & Pur. Tech.*, 67, 103-109.
- Chen, Y. C., Vorontsov, A. V., Smirniotis, P. G., 2003, Enhanced photocatalytic degradation of dimethylmethylphosphonate in the presence of low frequency ultrasound, *PPS*, 2, 694-698.
- Chen, W. L., Sung, H. H., 2005, The toxic effect of phthalate esters on immune responses of giant freshwater prawn (*Macrobrachium Resenbergii*) via oral treatment, *Aqu. Toxi.*, 74, 160-171.
- Drijvers, D., Baets, R. D., Visscher, A. D., Langenhove, H. V., 1996, Sonolysis of trichloroethylene in aqueous solution: volatile organic intermediates, *Ult. Sono.*, 3, s83-s90.
- Hua, I., Hoffmann, M. R., 1997, Optimization of ultrasonic irradiation as an advanced oxidation technology, *ES&T.*, 31, 2237-2243.
- Ince, N. H., Gültekin, I., Tezcanli-Güyer, G., 2009, Sonochemical destruction of nonylphenol : effects of pH and hydroxyl radical scavengers, *J. of Haz. Mat.*, 172, 739-743.
- Inoue, M., Okada, F., Sakurai, A., Sakakibara, M., 2006, A new development of dyestuffs degradation system using ultrasound, *Ult. Sono.*, 13, 313-320.
- Kang, J. W., Hung, H. M., Lin, A., Hoffman, M. R., 1999, Sonolytic destruction of methyl tert-butyl ether by ultrasonic irradiation, the role of O₃, H₂O₂, frequency and power density, *ES&T.*, 33, 3199-3205.
- Kidak, R., Ince, N. H., 2007, Catalysis of advanced oxidation reactions by ultrasound, a case study with phenol, *J. of Haz. Mat.*, 146, 630-635.
- Lau, T. K., Chu, W., Graham, M., 2005, The degradation of endocrine disruptor di-n-butyl phthalate by UV irradiation: a photolysis and product study, *Chemosphere*, 60, 1045-1053.
- Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A. M., 1993, Photochemical processes for water treatment, *Chem. Rev.*, 93, 671-698.
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., Gernjak, W., 2009, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends, *Cat. Today*, 147, 1-59.
- Ning, B., Graham, N. J. D., Zhang, Y., 2007, Degradation of octylphenol and nonylphenol by ozone-part II:

- Indirect reaction, *Chemosphere*, 68, 1173-1179.
- Périer, C., Francony, A., 1997, Ultrasonic waste-water treatment: incidence of ultrasonic frequency on the rate of phenol and carbon tetrachloride degradation, *Ult. Sono.*, 4, 295-300.
- Psillakis, E., Mantzavinos, D., Kalogerakis, N., 2004, Monitoring the sonochemical degradation of phthalate esters in water using solid-phase microextraction, *Chemosphere*, 54, 849-857.
- Xu, B., Gao, N. Y., Sun, X. F., Xia, S. J., Rui, M., Simonnot, M. O., Causserand, C., Zhao, J. F., 2007, Photochemical degradation of diethyl phthalate with UV/H₂O₂, *J. Haz. Mat. B139*, 132-139.
- Yang, G. P., Zhao, X. K., Sun, X. J., Lu, X. L., 2005, Oxidative degradation of diethyl phthalate by photochemically enhanced Fenton reaction, *J. Haz. Mat.*, B126, 112-118.
- Yim, B., Maeda, Y., 2002, Acoustic cavitation assisted decomposition of 4-nonylphenol in water, *Chemistry Letter*, 452-453.
- Yim, B., Yoo, Y., Maeda, Y., 2003, Sonolysis of alkylphenols in aqueous solution with Fe (II) and Fe (III), *Chemosphere*, 50, 1015-1023.
- Yuan, S. Y., Liu, C., Liao, C. S., Chang, B. V., 2002, Occurrence and microbial degradation of phthalate esters in Taiwan river sediments, *Chemosphere*, 49, 1295-1299.
- Vecitis, C. D., Park, H., Cheng, J., Mader, B. T., Hoffmann, M. R., 2008, Kinetics and mechanism of the sonolytic conversion of the aqueous perfluorinated surfactants, perfluorooctanoate (PFOA), and perfluorooctane sulfonate (PFOS) into inorganic products, *J. Phys. Chem. A.*, 112, 4261-4270.
- Vinodgopal, K., Ashokkumar, M., Grieser, F., 2001, Sonochemical degradation of a polydisperse nonylphenol ethoxylate in aqueous solution, *J. Phys. Chem. B.*, 105, 3338-3342.