

Ultrasound와 Pulsed UV 조사시 H₂O₂ 발생량과 보조제 주입시 bisphenol A, 17β-estradiol의 제거에 대한 연구

A Study of H₂O₂ Production and BPA/17β-estradiol Removal by Ultrasound and Pulsed UV in the Presence of Various Catalysts

한중훈¹ · 이성재² · 윤여민³ · 허남국^{1*}

Jonghun Han¹ · Sungjae Lee² · Yeomin Yoon³ · Namguk Her^{1*}

1 육군3사관학교 건설환경학과 2 (주)한라산업개발 3 University of South Carolina

(2012년 2월 9일 접수; 2012년 4월 13일 수정; 2012년 4월 14일 채택)

Abstract

This study investigated the relative degradation of commonly known endocrine-disrupting compounds such as bisphenol A (BPA) and 17β-estradiol (E2) using ultrasound (US) and pulsed ultraviolet (PUV) in water. The removal efficiency of BPA and E2 was determined as a function of generating power and H₂O₂ production. The ultrasound and PUV irradiation of the aqueous solution was performed in 3 L and 90 L stainless reactor at a constant temperature of 20°C with an applied power of 200 W and 2000 W, respectively. The removal of BPA and E2 by US and PUV varied with catalysts. The experiments were conducted under the following conditions: total operating time, 30 min; initial concentration, 1 μM. In the case of E2 (10 min), % removal was 92.5/95.8/87.6/82.4, while % removal of BPA (10 min) was 62.3/82.3/91.1/67.0/64.3 in various conditions (PUV, PUV+H₂O₂, PUV+wire mesh, PUV+TiO₂ coated wire mesh), respectively.

Key words : Bisphenol A, 17β-estradiol, OH radical, Pulse UV, catalyst

주제어 : Bisphenol A, 17β-estradiol, OH 라디칼, Pulse 자외선, 보조제

1. 서론

최근 화학산업의 발달로 다양한 신규 오염물질이 생산되어 인간활동의 각 분야에 이용되고 있는데, 이중 내분비계 장애물질(EDCs: Endocrine disrupting chemicals)은 체내에 유입되면 미량으로도 발암성 및 염색체 변이를 유발할 수 있는, 인체에 매우 유해한 산업용 화학물질로 알려져 있다. 특히 bisphenol A(BPA)와 17β-estradiol(E2)은 인간생활과 밀접한 관련이 있는 물질이며 플라스틱 제품의 사용 등 다

양한 경로를 통해 섭취될 가능성이 있는 물질로, 물순환에 의하여 하수에 유입되어 적절한 처리과정 없이 하천에 유입될 가능성이 매우 높은 물질인데, 산업폐수의 E2 방류, 취수원으로의 유입, 지하수로의 유입 등의 과정을 통해 다시 인간에게 섭취될 가능성이 있는 물질이다. BPA 및 E2의 처리를 위해 생물학적 처리, membrane filtration, 활성탄 부착 등의 공정(Yoon et al., 2003, 2006)과 ozone, UV(Lee et al., 2004; Pitak et al., 2008), 초음파 등을 이용한

* Corresponding author E-mail : namguk@daum.net(N. G. Her)

고도산화공정(AOP, advanced oxidation process)이 최근 활발히 연구되고 있는데(Broseus R, et al., 2009; Suri R.P.S. et al., 2010), AOP중 US를 이용한 공정은 강력한 산화제인 OH 라디칼을 활용하여 난분해성 유기물질을 산화 분해하는 기술로, 공동현상(cavitation)에 의해 발생된 기포의 고온, 고압에 의한 열분해와 물로부터 OH 라디칼을 생성하여 반응물질의 산화분해를 유도하여(Adewuyi and Y.G., 2001) 물질을 분해한다. PUV를 이용한 공정은 PUV 특성상 강한 Pulse 에너지의 조사로 전 파장대의 UV가 발생하며, 이때 발생하는 H₂O₂ 및 OH 라디칼 생성에 의한 산화를 이용하여 분해하는 공정이다.

특히 두 공정은 분해 부산물의 생성이 거의 없는 것으로 알려져 기존 AOP 공정에 비해 유리한 것으로 판단된다. 이러한 OH 라디칼에 의한 오염물질 산화분해 기작은 식 1~6 (Torres et al., 2008)에 의한 과정을 통해 이뤄지는데, 난분해성 미량오염물질 처리를 위한 고도산화처리 공정은 라디칼 생성의 극대화, 문턱에너지 감소 등이 중점적으로 연구되고 있다.



본 연구는 연구실 규모의 US system과 PUV system을 이용하여 오염물 분해기작에 기여하는 H₂O₂ 발생량을 측정하고, PUV 및 US 조사를 통해 수중에 존재하는 BPA와 17β-estradiol의 제거율과 분해조건을 확인하여 난분해성 물질제거에 대한 연구의 기초자료로 활용하도록 하였다.

2. 연구방법

2.1. PUV and US system

BPA와 17β-estradiol의 처리를 위한 PUV reactor (Fig. 1(a))는 유효용적 90 L의 stainless steel 재질로 5 cm 간격마다 석영셀을 배치할 수 있도록 제작하였고, reactor 중앙에 PUV lamp를 설치하여 reactor 양쪽에서 동시 실험을 진행 할 수 있도록 구성하였다. PUV power supply (PSMP-06240PC, Green & Tech.)는 출력범위 0~6000 W, 출력 주파수 1~100 Hz, 출력 펄스폭 10~200 μs이었다. 초음파 system에 사용된 reactor (Fig. 1(b))는 유효용적 3 L의 stainless bath type으로, reactor 하단에 발진부(Ul-tech, Korea)를 결합하였고 주파수는 저주파인 28kHz를 사용하였다. PUV system은 reactor와 power supply, Temp. controller로 구성되며, 각 system은 Temp. controller로 20℃(±3℃)로 유지하였다.

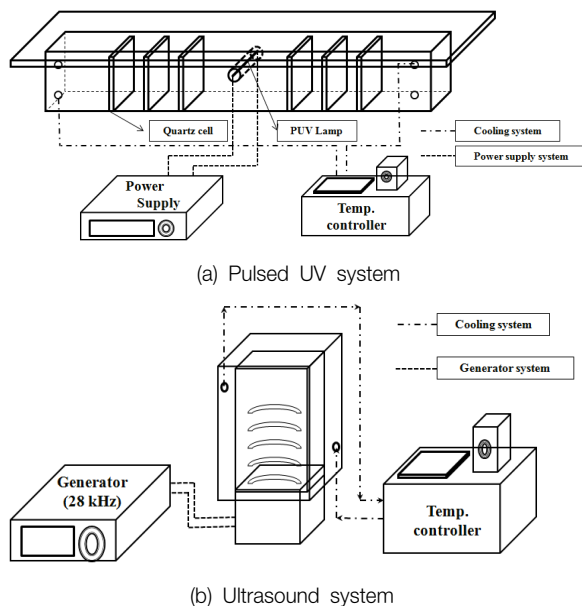


Fig. 1. Schematic diagrams of pulsed UV(a) and ultrasound(b) system

2.2. Experimental methods

실험은 각 reactor에 BPA (99%, Aldrich, 228.29 g/mol)와 17β-estradiol (98%, Sigma, 272.4

g/mol)를 각각 1 μ M로 만든 후 주입하여 30분동안 측정하여 비교 분석 하였다. BPA 및 E2 분석에 사용된 장비는 HPLC-FLD (agilent 1200 series)로 270 nm 및 330 nm에서 측정하였으며, 사용된 칼럼은 C-18 역상칼럼(15 cm \times 4.6 mm i.d., 5 μ m, Agilent)이며, 분석조건은 주입량 20 μ L, flow rate 1 mLmin⁻¹, 칼럼온도는 35 $^{\circ}$ C였다. Eluent는 methanol과 H₂O₂를 70:30으로 혼합하여 사용하였다. OH 라디칼 농도 측정은 각 system에서 생성되는 OH 라디칼이 H₂O₂ 발생량과 같은 경향을 보인다는 가정 하에 Nomura(1996)가 제시한 방법을 변형하여 H₂O₂ 농도를 측정하였다. 초음파에 조사된 시료를 용액 A(1 g NaOH + 33 g KI + 1 g (NH₄)₆Mo₇O₂₄H₂O in 500 mL water)와 용액 B (10 g C₈H₅KO₄ in 500 mL water)에 2:1:1의 부피비로 교반 후 반응시간 2분 후에 UV-Vis spectrum (Agilent 8453)으로 λ_{max} = 350 nm에서 측정·분석하였다.

2.3. Catalysts for BPA and E2

본 실험에 사용된 보조제는 H₂O₂, wire mesh (Fe) 및 wire mesh (coated TiO₂)로 H₂O₂ 및 TiO₂는 모두 Sigma-Aldrich사(U.S.A.)의 순도 99%이상을 사용하였으며, wire mesh는 1 mm 간격을 가진 철망을 석영셀 내부에 고정할 수 있도록 크기를 조절하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. H₂O₂ production by PUV and US

Fig. 2(a)는 H₂O₂ 발생량을 나타낸 것이며 Fig. 2(b)는 각 reactor에서의 E2와 BPA의 제거율을 나타낸 것이다. 동일한 조건에서 실험한 결과 초음파에 비해 PUV에서 많은 양의 H₂O₂가 발생되었으며, 제거율 또한 높은 것으로 나타나 H₂O₂의 발생량이 물질제거에 기여하는 것을 확인할 수 있었다. 한편,

PUV를 거리에 따라 측정한 결과 H₂O₂ 발생량은 현저하게 낮아지는 것으로 나타났으며, 제거율 역시 낮아지는 경향을 나타내었다. 단, 본 실험의 운전시간인 30 min의 경우 H₂O₂의 발생이 Fig. 2(a)와 같이 측정되었으며, 추가적인 연구에서 US의 경우 H₂O₂의 발생이 지속적으로 증가하는 경향이 나타났고, PUV의 경우에는 Fig. 2(a)에 측정된 값 이상이 H₂O₂ 발생량이 상승하지 않고 OH 라디칼로 분해되는 경향을 보여 BPA 및 E2 이외의 물질에 대해서는 반응시간에 따른 추가적인 연구가 필요하다고 판단되었다.

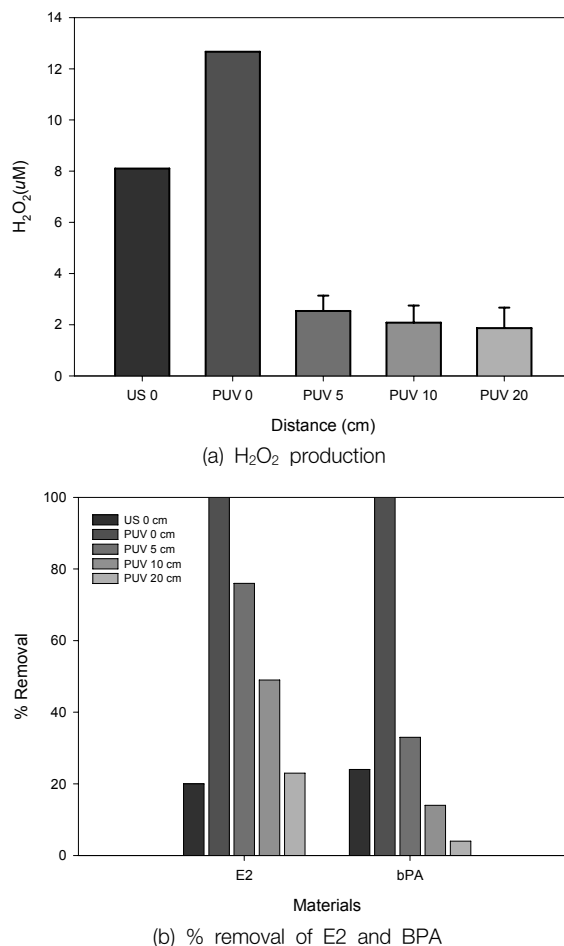


Fig. 2. (a) H₂O₂ productions according to distance (US 0 cm, PUV 0, 5, 10, 20 cm) between lamp and cell (sampling point), and (b) % removal of E2 and BPA by ultrasound and PUV (operating time: 30 min, initial concentration: 1 μ M).

3.2. E2 and BPA removal by PUV and US with catalysts

PUV에 의한 BPA 및 E2 제거가 초음파를 이용한 제거에 비해 상대적으로 유리한 것으로 나타나, PUV 및 US system에 H₂O₂, wire mesh 및 TiO₂로 코팅된 wire mesh를 주입하여 비교 분석하였다.

Fig. 3 및 Table 1은 PUV에 의한 E2 제거 결과 및 유사일차반응속도 상수(-kt)를 나타낸 것이다. 모든 실험은 3회 실시하여 SD (standard deviation)를 측정하였으며, 전체 운전시간은 30 min이었다. 실험결과 10 min 조사시 PUV만 사용한 경우 92.5%의 제거율을 보였으며, H₂O₂, 철망, TiO₂ 코팅한 철망의 경우 각각 95.8%, 87.6%, 82.4%의 제거율을 나타내 H₂O₂를 주입하는 경우 제거율 향상에 기여하며, 다른 보조제의 경우는 제거율 향상에 도움이 되지 않는 것으로 나타났다(Fig. 3 (a)). 이는 서론에서 제시한 식(1~6)에 나타낸 바와 같이 PUV의 H₂O₂ 분해로 OH 라디칼이 다른 조건에 비해 상대적으로 많은 양이 발생하였기 때문이라고 생각된다. 또한 10분 조사하였을 경우의 유사일차반응속도 분석 결과를 분석해 보면 PUV만 조사한 경우 $7.8 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 로 분석되어 H₂O₂를 주입한 경우가 약 1.8배 빠른 것으로 타나났으며, 기타 보조제 사용의 경우에는 PUV만 사용한 경우에 비해 느린 것으로 나타났다.

US를 이용한 실험결과 30분 조사시 US만 사용한 경우 44.0%의 제거율을 보였으며, H₂O₂, 철망, TiO₂ 코팅한 철망의 경우 각각 55.7%, 51.0%, 65.7%의 제거율을 나타내 기존 연구에서와 같이 (Her et al., 2011) US에 TiO₂로 코팅된 철망을 주입한 경우 가장 높은 제거율을 보였다(Fig. 3 (b)). 10분 조사하였을 경우의 유사일차반응속도 분석 결과를 분석해 보면 UV를 이용한 공정의 경우 1.5 min^{-1} 로 나타났으며, US + TiO₂ wire mesh를 주입한 경우 1.5배 빠른 반응을 보여 가장 높은 값을 나타내었다. 기타 보조제의 경우에도 1.2~1.3배 빠

른 것으로 나타나, 보조제 사용이 US 공정에서 효과적인 것으로 나타났다.

PUV와 US를 비교해 보면, 전체 운전시간 30 min 동안 PUV를 이용한 경우는 모두 100% 제거되었으나, US의 경우는 최대 65.7%가 제거되어 E2 제거에 PUV를 이용하는 것이 효과적이라는 결과를 얻을 수 있었다. 한편, PUV 및 US를 이용한 공정에서 BPA와 E2 제거시 보조제 사용의 효율성을 비교해 보면, TiO₂의 경우 US에서의 사용은 효과적이거나, PUV에서는 제거율 향상에 기여도가 적은 것으로 판단되었으며, H₂O₂의 사용은 US를 이용한 공정에서보다 PUV를 이용한 공정에서 보다 효과적인 것으로 나타났다.

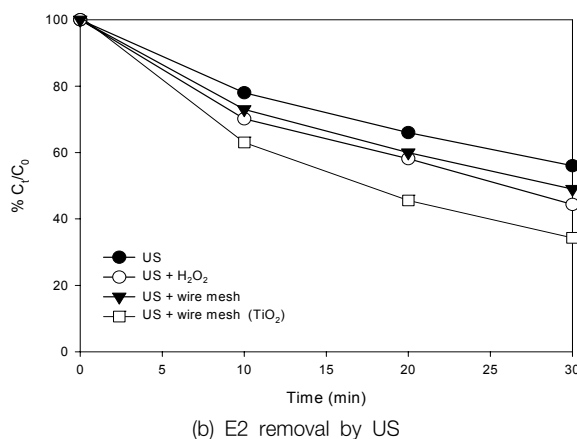
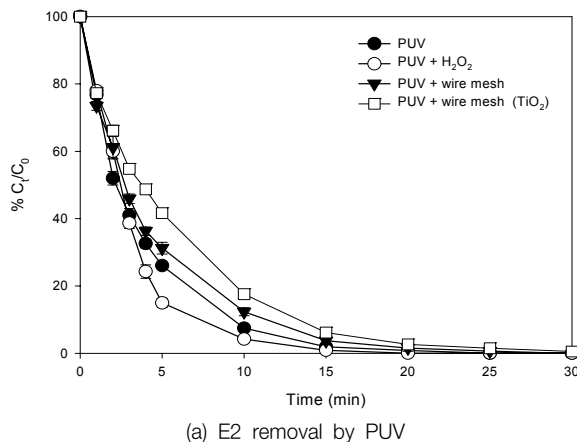


Fig. 3. E2 removal by PUV (a) and US (b) with H₂O₂, wire mesh (Fe), and wire mesh (coated with TiO₂) (initial concentration: 1 uM, PUV power: 2000 W, US generator: 28 kHz, H₂O₂ concentration: 1 mg/L).

Table 1. Pseudo first-order rate constant for the PUV and US degradation of E2 at different frequency ($\ln(E2_t/E2_0) = -kt$).

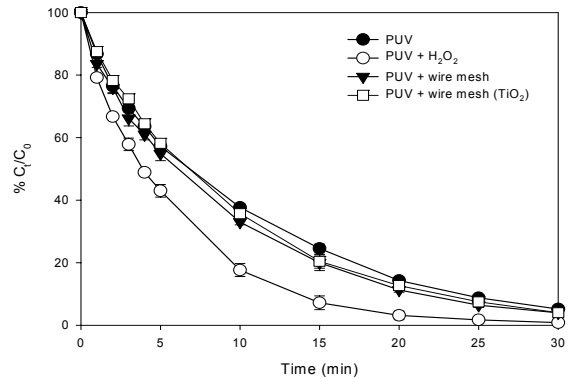
Time (min)	PUV (min^{-1})				US (min^{-1})			
	PUV only	PUV + H_2O_2 1 mg/L	PUV + wire mesh	PUV + TiO_2 wire mesh	US only	US + H_2O_2 1 mg/L	US + wire mesh	US + TiO_2 wire mesh
10	7.8×10^{-2}	4.3×10^{-2}	1.3×10^{-1}	1.9×10^{-1}	1.5	1.2	1.3	9.9×10^{-1}
20	9.0×10^{-3}	-	1.6×10^{-2}	2.7×10^{-2}	1.1	8.7×10^{-1}	9.2×10^{-1}	6.1×10^{-1}
30	-	-	-	5.0×10^{-3}	8.2×10^{-1}	5.9×10^{-1}	6.7×10^{-1}	4.2×10^{-1}

Fig. 4 및 Table 2는 PUV와 US에 의한 BPA 제거 결과 및 유사일차반응속도 상수(-kt)를 나타낸 것이다. 모든 실험은 3회 실시하여 SD를 측정하였으며, 전체 운전시간은 30 min이었다. BPA는 E2에 비해 제거되는 시간이 상대적으로 길었는데, 30분간 조사시 PUV만 사용한 경우 94.8%의 제거율을 보였으며, H_2O_2 , 철망, TiO_2 코팅한 철망의 경우 각각 99.2%, 96.0%, 96.0%의 제거율을 나타내 보조제 투입이 제거율 향상에 기여하는 것으로 나타났다 (Fig. 4 (a)). 20분간 조사시 유사일차속도 상수를 분석해 보면 PUV만 조사한 경우 $9.0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 로 분석되어 H_2O_2 를 투입한 경우가 약 4.7배 빠른 것으로 나타났으며, 기타 보조제 사용의 경우에도 3.7~4.2배 높은 것으로 나타나 BPA 제거시에는 PUV만 조사하는 경우보다 본 연구에서 선정한 보조제가 제거속도에 기여하는 것을 확인할 수 있었다.

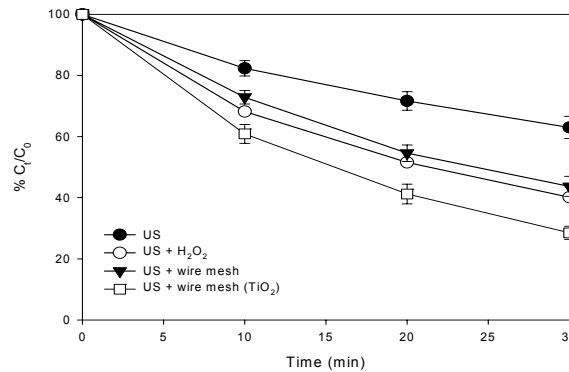
US를 이용한 실험결과 30분 조사시 US만 사용한 경우 27.0%의 제거율을 보였으며, H_2O_2 , 철망, TiO_2 코팅한 철망의 경우 각각 59.8%, 56.3%, 71.5%의 제거율을 나타내 US에 TiO_2 로 코팅된 철망을 투입한 경우 가장 높은 제거율을 보였다(Fig. 4 (b)). 20분 조사하였을 경우의 유사일차반응속도 분석 결과를 분석해 보면 UV를 이용한 공정의 경우 1.1 min^{-1} 로 나타났으며, US + TiO_2 wire mesh를 투입한 경우 2.4배 빠른 반응을 보여 가장 높은 값을 나타내었다. 기타 보조제의 경우에도 1.4~1.5배 빠른 것으로 나타나, 보조제 사용이 US 공정에서 효과적인 것으로 나타났다.

PUV와 US를 비교해 보면, 운전시간 30 min 동안 PUV를 이용한 경우는 거의 100% 제거 되었으나,

US의 경우는 30분 운전하여도 최대 71.5%가 제거되어 BPA2 제거에 PUV를 이용하는 것이 효과적이라는 결과를 얻을 수 있었다. US를 이용한 BPA 제거 시 보조제 사용에 따른 특성을 비교해 보면, E2 제거시와 유사하게, TiO_2 의 경우 US에서의 사용은 효과적이거나, PUV에서는 제거율 향상에 기여도가 적게, H_2O_2 의 사용은 US를 이용한 공정에서보다 PUV를 이용한 공정에서 보다 효과적인 것으로 나타났다.



(a) BPA removal by PUV



(b) BPA removal by US

Fig. 4. BPA removal by PUV (a) and US (b) in the presence of H_2O_2 , wire mesh (Fe), and wire mesh (coated with TiO_2) (initial concentration: 1 μM , PUV power: 2000 W, US generator: 28 kHz, H_2O_2 concentration: 1 mg/L).

Table 2. Pseudo first-order rate constant for the PUV and US degradation of BPA at different frequency ($\ln(BPA_t/BPA_0) = -kt$).

Time (min)	PUV (min ⁻¹)				US (min ⁻¹)			
	PUV only	PUV + H ₂ O ₂ 1 mg/L	PUV + wire mesh	PUV + TiO ₂ wire mesh	US only	US + H ₂ O ₂ 1 mg/L	US + wire mesh	US + TiO ₂ wire mesh
10	4.7 × 10 ⁻¹	1.9 × 10 ⁻¹	4.0 × 10 ⁻¹	4.4E × 10 ⁻¹	1.7	1.1	1.3	9.4 × 10 ⁻¹
20	1.5 × 10 ⁻¹	3.3 × 10 ⁻²	1.2 × 10 ⁻¹	1.4E × 10 ⁻¹	1.3	7.3 × 10 ⁻¹	7.9 × 10 ⁻¹	5.3 × 10 ⁻¹
30	5.3 × 10 ⁻²	8.0 × 10 ⁻³	4.1 × 10 ⁻²	4.1 × 10 ⁻²	9.9 × 10 ⁻¹	5.1 × 10 ⁻¹	5.7 × 10 ⁻¹	3.4 × 10 ⁻¹

4. 결론

BPA 및 E2를 제거하기 위해 초음파 system과 PUV system을 운전한 결과 각 reactor에서 H₂O₂가 발생되었으며, 발생량에 따라 BPA 및 E2 제거율에 영향을 주어 OH 라디칼에 의한 산화 반응에 의한 제거를 확인할 수 있었다.

PUV 및 US의 제거율 향상을 위해 다양한 보조제 주입에 따른 실험을 진행 한 결과 BPA 제거시 H₂O₂ 주입이 가장 높은 제거율을 보였으며, wire mesh와 wire mesh (coated TiO₂)의 경우 큰 제거율 상승을 기대할 수 없었다. 한편, wire mesh (coated TiO₂) 주입시 가장 높은 제거율을 보였으며, H₂O₂와 wire mesh를 주입한 경우 제거율이 일부 상승 하였으나, 상대적으로 큰 효율을 나타내진 않았다.

연구결과 BPA 및 E2 제거시 PUV를 이용한 공정이 상대적으로 우수한 효율을 나타내었으며, 난 분해성 미량오염물질 제거에 효과적인 것으로 나타났다.

사사

본 연구는 환경부(과제번호 414-111-004)의 지원을 받아 수행하였으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

Adeyemi, Y. G., (2001). Sonochemistry: Environmental science and engineering applications. *Ind, Eng, Chem, Res*, 40, pp. 4681-4715.

Broseus R., Vincent S., Aboufadel K., Daneshvar A., Sauve S., Barbeau B., Prevost M., (2009). Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment. *Water Research* 43(18) pp. 4707-4717.

Jong-Sung Park, Namguk Her, Jeil Oh, Yeomin Yoon, (2011). Sonocatalytic degradation of bisphenol A and 17α-ethinyl estradiol in the presence of stainless steel wire mesh catalyst in aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, 78, pp. 228-236.

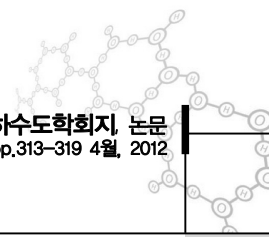
Jong-Sung Park, Namguk Her, Yeomin Yoon, (2011). Ultrasonic degradation of bisphenol A, 17β-estradiol, and 17α-ethinyl estradiol in aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, 30, pp. 1-10.

Namguk Her, Jongsung Park, Jaekyung Yoon, Jinsik Sohn, Sangho Lee, Yeomin Yoon, (2011). Comparative Study of Sonocatalytic Enhancement for Removal of Bisphenol A and 17α-Ethinyl Estradiol. *I & EC research*, 50, pp. 6638-3345.

Nomura, H., Koda, S., Yasuda, K., and Kojima, Y., (1996). Quantification of ultrasonic intensity based on the decomposition reaction of porphyrin. *Ultrason. Sonochem.*, 3, pp. S153-S156.

Ricardo A., Torres, Christian Petrier, Evelyne Combet, Marion Carrier, Cesar Pulgarin, (2008). Ultrasonic cavitation applied to the treatment of bisphenol A. Effect of sonochemical parameters and analysis of BPA by-products. *Ultrasonics sonochemistry*, 15, pp. 605-611.

Suri R.P.S., Singh T.S., Abburi S., (2010). Influence of Alkalinity and Salinity on the Sonochemical Degradation of Estrogen Hormones in Aqueous Solution. *Environmental Science & Technology*, 44(4), pp. 1373-1379.



Yoon Y, Westerhoff P, Snyder SA, Wert EC., (2006). Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products. *Journal of Membrane Science* 270(1-2), pp. 88-100.

Yoon YM, Westerhoff P, Snyder SA, Esparza M., (2003). HPLC-fluorescence detection and adsorption of bisphenol A, 17 beta-estradiol, and 17 alpha-ethynyl estradiol on powdered activated carbon. *Water Research* 37(14), pp. 3530-3537.