

오존촉매산화공정에 의한 비스페놀 A의 분해특성

최재원 · 이학성[†]

울산대학교 화학공학부
(2015년 5월 5일 접수, 2015년 6월 12일 심사, 2015년 7월 1일 채택)

Decomposition Characteristics of Bisphenol A by a Catalytic Ozonation Process

Jae Won Choi and Hak Sung Lee[†]

School of Chemical Engineering, University of Ulsan, Ulsan 680-749 Korea
(Received May 5, 2015; Revised June 12, 2015; Accepted July 1, 2015)

초 록

수용액상의 비스페놀 A (BPA)를 HPLC 분석기기를 이용하여 검량하였으며, 이것을 Acetonitrile 분석법과 KDP solution 분석법으로 정립하였다. 본 실험에서는 오존 단독공정과 오존/pH 10 공정, 오존/과산화수소 공정을 이용하여 BPA의 분해특성을 비교·고찰하였다. 오존 단독공정을 사용하였을 때, 10 mg/L BPA는 60 min 동안 약 70% 제거되었으며, 오존/pH 10 공정 및 오존/과산화수소 공정은 각각 40 min과 60 min만에 BPA를 완전히 제거하였다. 그러나 60 min 동안의 반응에서 TOC 및 HPLC 분석결과를 바탕으로 도출한 최종 분해효율은 오존/과산화수소 공정이 가장 우수한 것으로 나타났으며, 오존/pH 10 공정은 오존 단독공정에 비해 TOC 및 반응 부산물의 농도가 오히려 높은 것으로 나타났다. 수중의 유기탄소를 CO₂ 및 H₂O로 산화시키는 효율은 오존/과산화수소 공정이 가장 효과적인 것으로 나타났다.

Abstract

Bisphenol A (BPA) in aqueous solution was measured using HPLC technique, which was established by acetonitrile analysis and KDP solution analysis methods. In these experiments the decomposition characteristics of BPA were compared using the ozone alone, ozone/pH 10, and ozone/hydrogen peroxide processes. About 70% of 10 mg/L of BPA was removed during 60 min by the ozone alone process, while 10 mg/L of BPA was completely removed by the ozone/pH 10 and ozone/hydrogen peroxide processes in 40 min and 60 min, respectively. The final decomposition efficiency drawn from results of TOC and HPLC analyses showed that the ozone/hydrogen peroxide process was the best among them, whereas the concentrations of TOC and reaction intermediates when using the ozone/pH 10 process were higher than those of the ozone alone process after 60 min of reaction. The ozone/hydrogen peroxide process was the most efficient among them when oxidizing organic carbons in water to CO₂ and H₂O.

Keywords: bisphenol A, ozonation, catalyst, OH radical, intermediate

1. 서 론

대부분의 유해화학물질들은 환경에 유입되면서 다양한 분해경로를 거쳐 무해 물질로 변환되지만, 일부 유기물과 그 분해 부산물은 환경뿐만 아니라 생태계에 악영향을 미친다고 알려져 있다[1-3]. 지금까지 확인된 내분비계장애물질은 약 70여 종으로 크게 공업약품 및 환경오염 물질, 플라스틱 원료 및 첨가제, 농약 및 살충제와 중금속 등으로 분류된다[4,5]. 그중에서도 특히 bisphenol A (2,2-bis-(4-hydroxyphenyl)propane, BPA)는 오랜 기간에 걸쳐 생체에 축적 되어 인간의 내분비 파괴 시스템과 상호작용을 하는 내분비계 장애물질(EDs)로 밝혀졌다[6,7].

BPA는 흰색의 고형물로 호흡과 피부를 통해서 인체에 영향을 끼친다. 1997년에 들어와서 극소량으로 에스트로겐과 같은 성호르몬의 이상 및 정자 수 감소 등을 유발하는 환경호르몬으로 밝혀졌으며[8,9], 세포유전학적인 관점에서 염색체변이를 유발하며, 미량으로 여성호르몬 처럼 작용, 유방암 세포를 증식시키는 것으로 알려져 있다. 가소제, 안정제 및 식기용기의 제조에 쓰이는 폴리카보네이트 수지와 에폭시 수지 등에 포함돼 있다. 또한 병뚜껑, 상수관과 같은 금속제품의 내부코팅제로 사용되며, 통조림용 강통, 치과치료 시의 아말감에서 유출된다. 국립환경연구원은 한강과 국내의 대규모 강 및 그 지천에서 BPA가 검출되었다고 밝혔으며[10,11], 미국 EPA에 의해서 수행된 BPA의 독성에 관한 연구조사 결과에서 어류 및 무척추동물에 대한 BPA의 LC₅₀ 및 EC₅₀은 1.1~10 mg/L로 보고하였다[12]. 환경호르몬 물질은 대부분이 이미 규제물질로 설정되어 있어 사용량이 매우 적지만 BPA의 경우, 세계 연간 총 수요량이 1995년 160억 파운드에서 2000년에는 210억 파운드로 매년 증가하고 있으며, 우리나라의 경우, 환경부의 2012년도 화학물질 배출량 조사결과보고서(PRTR)에 따르면 배출 업

[†] Corresponding Author: University of Ulsan,
School of Chemical Engineering, Ulsan 680-749 Korea
Tel: +82-52-259-2252 e-mail: hslee@mail.ulsan.ac.kr

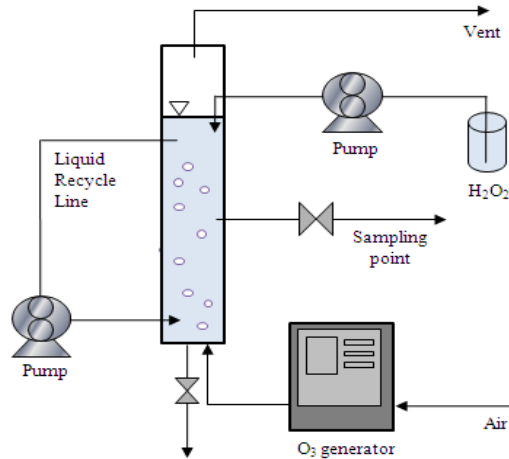


Figure 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

체 수 36곳에서 환경배출량 7,125 kg/yr, 이동량 404,220 kg/yr, 자가매립량 500 kg/yr으로 보고되고 있다. 이처럼 환경과 인체에 대한 유해성이 문제로 대두되면서 선진국에서는 BPA에 대한 연구 및 제거에도 많은 관심을 기울이고 있으며, 정수공정에서의 제거효율 및 새로운 공법의 적용가능성을 모색하고 있지만, 우리나라에서는 이에 대한 연구가 미진한 실정이다[10-13].

본 연구에서는 이러한 BPA의 환경배출량을 저감하기 위해 고급산화공정(Advanced Oxidation Process : AOP)을 도입하였다. 고급산화공정은 오존의 높은 산화력(전위차 : 2.07 V)을 이용하여 유기물을 산화시키는 공정으로서, THM (TriHalo Methane) 생성억제, 응집침전 개선 효과 및 생물학적 활성도 증대효과가 높은 것으로 알려져 있다[14,15]. 그러나 유기물과 매우 선택적으로 반응하는 결점을 가지고 있어 최근에는 수산화 라디칼(hydroxyl radical)에 의한 처리공정이 크게 대두되고 있다[15]. 이러한 공정의 종류로는 오존/과산화수소, 오존/초음파, 오존/UV 및 오존/high pH 공정이 대표적이다. 하지만 본 연구에서는 기존의 정수처리시설에 적용하더라도 설계 및 유지보수에 제약이 적은 pH 10 및 과산화수소를 촉매로 선정하여 BPA 분해실험을 진행하였다. 또한 극미량에도 환경에 유해한 영향을 줄 수 있는 BPA를 HPLC 분석기기를 이용하여 검출 및 검량하였으며, 분해과정에서 생성되는 중간물질(intermediate)의 생성원인 및 분해특성에 관한 연구도 함께 수행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료 및 장치

본 실험에 사용된 오존촉매산화공정의 개략도는 Figure 1에 나타내었다. 오존접촉 반응기는 직경 6 cm, 높이 120 cm, 반응기 총 부피 3,400 cm³인 원통형의 유리로 제작하였으며, 오존 발생기에 유입되는 공기는 내경이 2.5 cm, 길이가 10 cm인 원형 실리카겔관에 통과시켜 수분을 제거하여 오존생성 효율을 높였다. 오존접촉반응기로 공급할 오존은 오존발생기(Model-20, 황정환경, Korea)를 이용하여 1 L/min으로 공급하였다. 또한 기-액 접촉효율을 높이기 위해서 오존접촉 반응기 하단에 원통형 diffuser를 설치하여 오존을 최대한 미세 기포 형태로 주입하였으며, 오존접촉 산화반응의 효율을 증가시키기 위해 반응에 참여하지 않고 부상한 오존 및 대상수를 정량펌프(cole-parmer, model 7553-85, U.S.A.)를 사용하여 연속적으로 순환시켰다.

Table 1. Physical and Chemical Properties of BPA

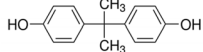
Property	Value
Structure descriptors	
Molecular formula	C ₁₅ H ₁₆ O ₂
Molecular weight (g/g mol)	228.29
Boiling point (°C at 4 mmHg)	220 °C
Water solubility (g/L at 20~25 °C)	120~200
Henry's constant (atm · m ³ /mole at 25 °C)	1.00E-11
Vapor pressure (mmHg at 25 °C)	3.91E-07

Table 2. Major Experimental Parameters and Conditions

Experimental parameters	Conditions
Initial BPA concentration	10 mg/L
Ozonation time	60 min
Ozone generator capacity	2 g/h
Gasous ozone concentration	23 g/m ³
Ozonation gas flow rate	1 L/min
pH control	NaOH
H ₂ O ₂ concentration	0.1 mM

비스페놀 A (BPA)는 Sigma-Aldrich (U.S.A.)사의 특급시약을 사용하여 200 mg/L 농도의 stock solution으로 제조하였으며, 매 실험마다 10 mg/L의 농도로 희석하여 사용하였다. BPA의 물리화학적 특성은 Table 1에 나타내었다. 촉매로 사용된 과산화수소와 pH 조절에 사용된 염산 및 수산화나트륨 용액은 Samchun Pure Chemical (Korea)사의 제품을 사용하였다.

실험은 20~25 °C의 실온에서 반응시간 60 min으로 고정하여 진행하였으며, 오존/pH 10 공정을 제외한 나머지 공정에서는 pH를 인위적으로 조절하지 않았다. 오존 농도 및 BPA 분해특성에 영향을 미치는 주요 운전변수는 Table 2에 나타내었다. 가스상 오존농도는 KI 적정법으로 측정하였으며, 용존 오존농도는 인디고 시약의 탈색 특성을 이용한 인디고 실험법(indigo method)으로 측정하였다. BPA의 분해 특성을 확인하기 위하여 샘플링은 오존접촉 반응기의 중간 부분에서 일정한 시간마다 시료를 채취하여 농도를 측정하였다. 샘플링은 오존 접촉 반응기의 중간부분에서 일정한 시간(5, 10, 20, 40 min 및 60 min)마다 5 mL를 채취하였으며, 추가적으로 오존에 의한 반응을 억제시키기 위해 0.1 N의 티오황산나트륨(sodium thiosulfate : Na₂S₂O₃)을 0.1 mL 주입하였다.

2.2. BPA의 분석조건 및 방법

본 연구에서는 BPA의 검량을 목적으로 HPLC-UV를 이용하여 Acetonitrile 분석법과 KDP 용액 분석법으로 정립하였다. 우선 Acetonitrile 분석법으로서, C₁₈ 역상칼럼을 이용하였으며, UV 파장 280 nm, 오븐 온도 28 °C에서 일정용매 조성법(isocratic mode)으로 mobile phase (Acetonitrile과 Water를 60 : 40의 비율로 혼합)를 1.0 mL/min로 고정하여 분석하였다. KDP 용액 분석법은 메탄올과 KDP 용액을 32 : 68의 비율로 혼합한 mobile phase를 C₁₈ 역상칼럼에 1.0 mL/min의 속도로 주입하면서, 274 nm의 파장에서 시료를 분석하였

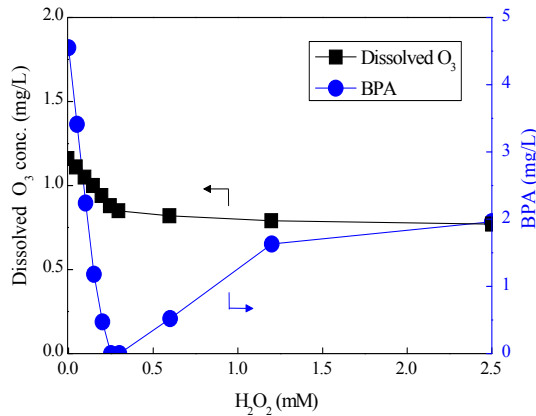


Figure 2. Effect of the hydrogen peroxide concentration on the variance of dissolved ozone concentration and bisphenol A concentration for 60 min of oxidation process.

다. UV 파장과 mobile phase를 제외한 나머지 분석조건은 Acetonitrile 분석법과 동일하게 적용하여 측정하였다. KDP 용액의 제조방법은 인산이수소칼륨(Potassium dihydrogen phosphate : KH_2PO_4)을 2.7 g/L로 제조한 다음 아인산(phosphorous acid : H_3PO_3)을 이용하여 pH 4로 조절하여 실험에 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. HPLC를 이용한 BPA 검출 실험 및 분석방법 결정

Acetonitrile 분석법에서는 BPA의 피크가 10.3 min에서 검출되었으며, R^2 값은 0.999로 높은 상관관계를 나타내었다. KDP solution 분석법에서는 BPA의 피크가 5.6 min에서 검출되었으며, 수용액상의 페놀과 벤젠을 동시에 분석할 수 있었다. 또한 R^2 값은 0.992로써 Acetonitrile 분석법에 비해 신뢰도가 조금 낮은 것으로 나타났다. 결과적으로 BPA의 검출 및 검량에서는 Acetonitrile 분석법을 이용한 분석이 실험의 신뢰도를 높일 수 있었으며, BPA가 포함된 이성분계 이상의 시료를 분석할 때 KDP 용액 분석법이 효과적이라 판단된다. 본 실험에서는 BPA만을 대상으로 실험을 진행하였기에 Acetonitrile 분석법을 적용하여 모든 실험결과를 도출하였다.

3.2. 오존촉매산화공정의 운전변수

오존/과산화수소 공정에서 촉매로 사용된 과산화수소의 효과적인 주입농도를 조사하기 위하여 오존 단독공정에 인위적으로 과산화수소를 주입하였으며, 그 결과를 Figure 2에 나타내었다.

실험조건은 10 mg/L 농도의 BPA가 2 L 채워져 있는 반응기에 가스상 오존을 23 g/m³ 농도로 60 min 동안 주입하였으며(오존 단독공정), 과산화수소는 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.60, 1.20 및 2.50 mM의 농도로 정량펌프를 이용하여 5 mL/min의 유속으로 주입하였다[13]. 실험결과 과산화수소 주입량이 증가할수록 용존 오존농도는 지속적으로 감소하는 경향을 보였다. 2.50 mM의 과산화수소를 주입할 경우, 인위적으로 과산화수소를 주입하지 않은 오존 단독공정보다 용존 오존을 최대 33.6% 더 분해시키는 것으로 나타났다. 과산화수소 투입량이 증가할수록 용존 오존농도가 감소하는 이유는, 일반적으로 수용액상에서 오존과 유기물질과의 반응은 식 (1)~(5)로 나타내어지지만, 과산화수소가 첨가되면 식 (6)~(7)과 같은 반응이 형성되기 때문에 수산화 라디칼 생성은 증가하며, 수용액상의 오존농도는 감소하

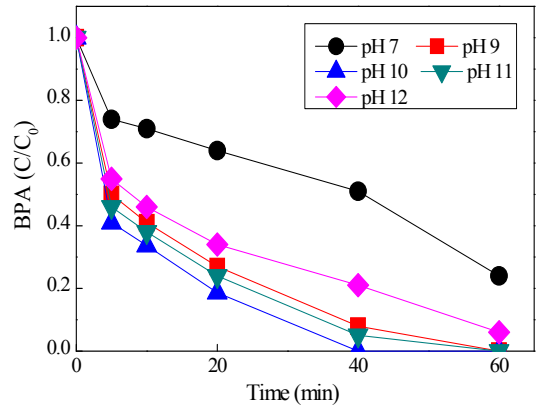
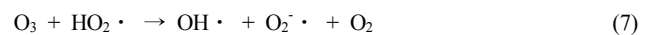


Figure 3. Effect of initial pH on BPA decomposition (RT = 60 min, initial BPA concentration = 10 mg/L, initial pH = 7, 9, 10, 11, 12).

는 것으로 판단되고, 문헌[14-16]에도 이와 유사한 결과들이 제시되어 있다.



잔류 BPA 농도는 과산화수소 농도가 증가할수록 감소하여 과산화수소 0.25 mM 주입 시 BPA가 완전히 분해되는 것으로 나타났다. 그러나 주입한 과산화수소 농도가 0.60 mM을 초과하는 시점부터 BPA가 재 검출되었으며, 과산화수소 2.50 mM 주입 시 BPA는 2.05 mg/L가 최종 잔류하는 것으로 나타났다. 이러한 원인을 조사하기 위하여 본 연구에서는 BPA가 감소하는 구간(0~0.25 mM : 이하 A 구간)과 BPA가 재 검출되는 구간(0.30~2.05 mM : 이하 B 구간)으로 나누어 비교하였다. BPA가 재 검출되는 B 구간은 A 구간보다 용존 오존을 평균 0.21 mg/L 더 분해시키지만, BPA 분해효율은 감소하는 것으로 나타났다. 이는 초과 주입된 과산화수소에 의해 분해된 용존 오존이 전량 라디칼 연쇄반응(radical chain cycle)에 참여하지 않는다는 것을 의미하며, 일부 미 반응 과산화수소는 오히려 반응시간이 증가할수록 슈퍼옥사이드 라디칼(superoxide radical, $\text{O}_2^{\cdot -}$)과 오존아이드 라디칼(ozonide radical, $\text{O}_3^{\cdot -}$)과 같은 라디칼 연쇄반응의 중간물질과 반응함에 따라 수산화 라디칼의 생성효율을 감소시키고 나아가 BPA의 분해 효율에도 영향을 끼치는 것으로 판단된다[17]. 따라서 본 실험에서 오존/과산화수소 공정의 과산화수소 주입농도를 0.25 mM로 결정하였다.

Figure 3에는 초기 pH에 따른 BPA 분해율을 나타내었으며, 이 결과를 토대로 오존/high pH 공정의 적정 초기 pH를 10으로 결정하였다. 특히 초기 pH 10에서는 40 min의 반응에서 BPA가 완전히 분해되

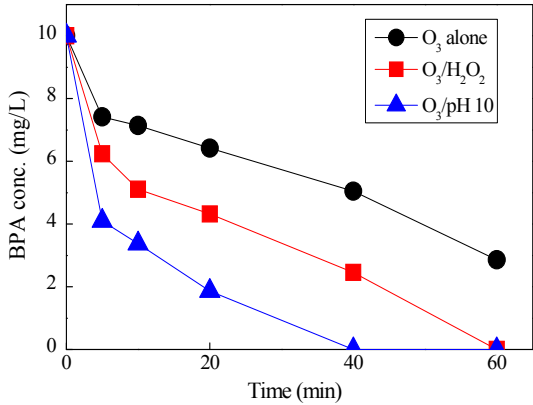


Figure 4. BPA decomposition efficiency in ozone-catalytic oxidation process (RT = 60 min, initial BPA concentration = 10 mg/L, H₂O₂ = 0.25 mM, initial pH = 7, 10).

는 것으로 나타났으며, 초기 pH 9, 11, 12에서는 각각 92, 95% 및 79%의 BPA가 제거되는 것으로 나타났다. 이후 60 min의 반응에서 초기 pH 9와 11에서는 BPA가 완전히 분해되었으며, 초기 pH 12에서는 94%의 BPA가 제거되는 것으로 나타났다.

이러한 결과는 여러 문헌상의 내용[18-21]과 일치하는 것으로 pH가 증가할수록 오존의 자기분해(self-decomposition)가 급속히 진행되기 때문에 높은 알칼리성 조건에서 수산화라디칼의 생성이 증가한다 [22,23]. 결국 이러한 수산화라디칼의 증가로 인해 BPA의 제거효율이 향상되는 것으로 판단된다. 그러나 높은 알칼리성 조건이라 할지라도 초기 pH 12에서는 40 min의 반응에서 BPA의 제거효율이 pH 9~11 보다 8~21% 낮아지는 경향을 나타내었다. 이러한 이유는 높은 알칼리성 조건에 의해 생성된 수산화라디칼이 오존에 비해 상대적으로 반응속도가 큰 탄산, 중탄산 및 기타 스캐빈저에 의해 먼저 소모되어지기 때문에 단순히 pH를 높인다고 하여도 제거효율이 증가하지 않는 것으로 판단된다[22,23].

3.3. 오존촉매산화공정의 BPA 분해특성 비교

Figure 4에는 10 mg/L 농도의 BPA를 오존 단독, 오존/과산화수소 및 오존/pH 10 공정으로 60 min 동안 처리한 결과를 나타내었다. 오존 단독공정은 60 min 동안 BPA를 7.62 mg/L (76.2% 제거율)분해시키는 것으로 나타났다. 특히 실험개시 5 min만에 2.58 mg/L (25.8% 제거율)의 BPA를 분해시키는 것으로 나타났으며, 이후 60 min까지 분해효율은 감소하지만 지속적으로 BPA를 분해시키는 것으로 나타났다. 반면 오존/과산화수소 및 오존/pH 10 공정은 각각 60 min과 40 min만에 BPA를 완전히 분해시키는 것으로 나타났다. 오존/과산화수소 공정은 실험개시 5 min에서 3.76 mg/L (37.6% 제거율)의 BPA를 분해시켰으며, 오존/pH 10 공정은 5.90 mg/L (59% 제거율)의 BPA를 분해시키는 것으로 나타났다. 이후 오존/과산화수소 공정은 반응이 종료되는 60 min에서 BPA가 검출되지 않았으며, 오존/pH 10 공정은 40 min에서 BPA가 완전히 분해되는 것으로 나타났다. 오존 단독공정 및 오존촉매산화공정에서 실험초기(0~5 min)에 BPA의 분해효율이 높은 이유는 오존의 직접산화반응(direct reaction : D형 반응)과 간접산화반응(OH radical reaction : R형 반응)에 의해 생성되는 수산화라디칼이 우선적으로 BPA와 반응하여 소모되어지기 때문에 BPA의 분해효율이 높은 것으로 판단되며, 문헌[24,25]에도 유사한 결과들이 제시되어 있다.

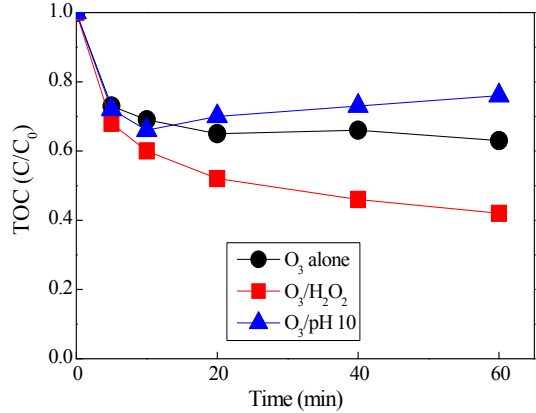


Figure 5. Variation of TOC removal efficiency at ozone oxidation process (RT = 60 min, initial BPA concentration = 10 mg/L, H₂O₂ = 0.25 mM, initial pH = 7, 10).

이로써 고급산화공정에서 촉매로 사용한 과산화수소와 pH 증가가 오존 단독공정에 비해 제거대상물질을 보다 효과적으로 처리할 수 있다는 것을 알 수 있었다. 일반적으로 오존/과산화수소 공정에서 과산화수소의 분해에 의해 생성되는 hydroperoxide ion (HO₂⁻ : k = (2.8 ± 0.5) × 10⁶ M⁻¹s⁻¹)이 오존/pH 10 공정의 hydroxyl ion (OH[·] : k = (210 ± 20) M⁻¹s⁻¹)보다 월등히 빠르게 오존을 분해하여 수산화라디칼을 생성시키기 때문에 오존/과산화수소 공정이 오존/pH 10 공정보다 BPA 분해효율이 높을 것으로 예상하였으나[26,27], 본 실험결과는 오존/pH 10 공정이 BPA 분해효율 측면에서 가장 높은 것으로 나타났다. 이러한 원인을 조사하기 위하여 본 연구에서는 유기오염물의 일반적인 평가 기준이 되는 TOC (total organic carbon : 총유기탄소)와 각 공정의 HPLC 분석결과를 바탕으로 BPA의 분해특성을 조사하였다.

Figure 5에는 오존 단독 및 오존촉매산화공정의 TOC 제거율을 나타내었다. 각 공정의 TOC 제거율((C₀-C)/C₀)은 반응 전 BPA 용액의 TOC 농도(C₀)를 기준으로 하고, 반응 후 잔류하는 BPA에 대한 TOC 농도(C)를 비교하여 나타내었다. 실험결과 오존/과산화수소 공정은 60 min 동안 TOC를 58% 제거하는 것으로 나타났는데, 0~20 min 사이에 전체 제거율의 90%에 해당하는 유기탄소를 제거하는 것으로 나타났다. 반면 오존/pH 10 공정은 10 min까지는 TOC가 감소하는 경향을 보였으나, 이후 반응이 진행함에 따라 오히려 TOC가 증가하여 최종 24%의 TOC를 제거하는 것으로 나타났다. 이처럼 반응시간이 경과할수록 TOC가 증가하는 이유는 첫째, 수산화라디칼에 의한 유기물 분해속도보다 BPA와 BPA가 분해되면서 생성되는 분해부산물(BPA의 중간생성물질, 기타 유기물)의 농도가 증가하는 것으로 판단된다. BPA의 분해부산물들은 반응 초기 친전자성 치환(electrophilic substitution) 또는 1,3-dipolar cycloaddition에 의해 불안정한 물질로 전환되어 오존의 분해부산물 및 하이드로퀴논과 2차적으로 반응하기 때문에 TOC가 감소하지 않고 증가하는 것으로 판단된다. 둘째, hydroxyl ion과 오존 분자간의 반응속도가 느려 오존보다 상대적으로 반응속도가 큰 라디칼 스캐빈저가 지속적으로 hydroxyl ion을 소모시키기 때문에, 반응시간이 경과할수록 TOC 제거율이 낮아지는 것으로 판단된다 [28,29]. 반면 오존/과산화수소 공정은 오존/pH 10 공정보다 BPA의 분해효율은 떨어지지만 hydroperoxide ion에 의해 개시되는 수산화라디칼이 BPA 및 분해부산물과 비 선택적으로 반응한 결과, 수종의 유기물을 효과적으로 제거할 수 있는 것으로 판단된다.

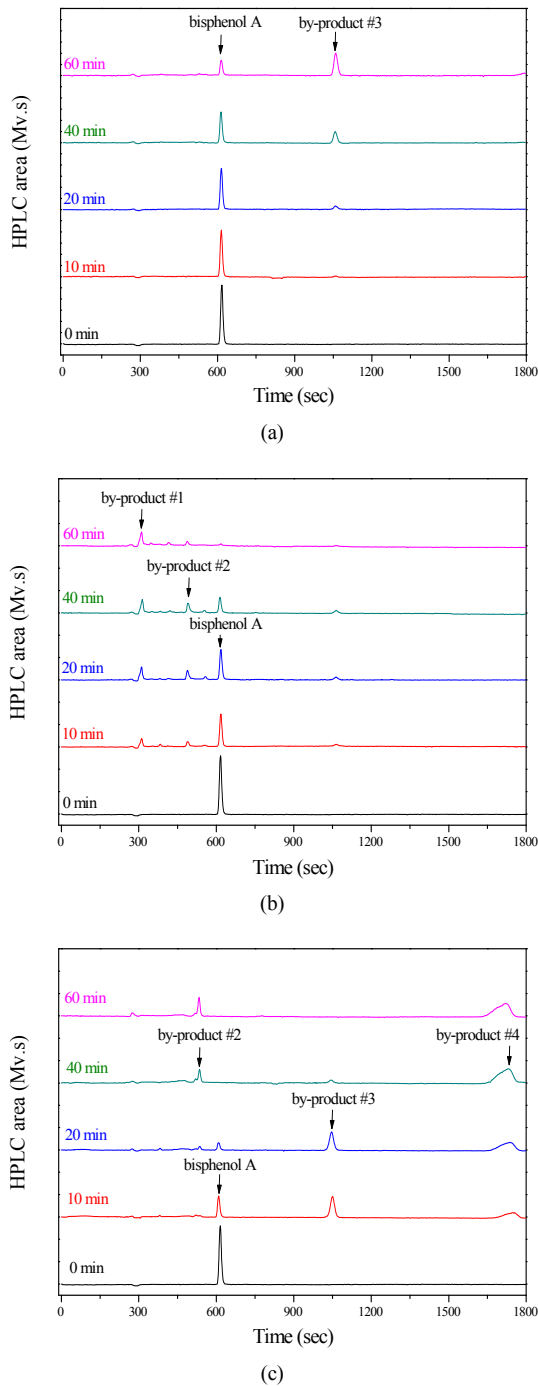


Figure 6. Results of HPLC analyses (a) ozone alone process, (b) ozone/hydrogen peroxide process and (c) ozone/pH 10 process.

3.4. BPA의 중간생성물질 및 분해부산물 비교

Figures 4, 5를 통해서 오존 단독 및 오존/pH 10 공정이 BPA를 효과적으로 제거하지만, BPA의 분해부산물을 CO₂ 및 H₂O로 완전히 산화시키지 못한다는 것을 알 수 있었다. 일반적으로 BPA가 오존에 의해 분해되는 과정은 선행 연구자들의 연구논문[30-32]을 통해서 밝혀졌지만, 운전변수 및 매개변수(parameter)에 영향을 받는 것으로 알려져 있다[30-33]. 따라서 본 연구에서는 BPA의 분해특성을 보다 자세히 조사하기 위해서 HPLC 분석결과를 60 min 동안 관찰하였다.

Figure 6에는 오존 단독, 오존/과산화수소 및 오존/pH 10 공정의 HPLC 분석결과로서, 반응시간에 따른 BPA 및 분해부산물의 농도변화를 나타내었다. Figure 6(a)는 오존 단독공정의 BPA 분해과정으로서, 반응시간이 경과할수록 BPA의 농도가 감소하는 것으로 나타났다. 그러나 20 min부터 반응부산물(by-product #3)로 추정되는 물질이 검출되었으며, 이후 반응이 종료되는 60 min까지 생성농도가 증가하여 BPA보다 검출농도가 2배 이상 높은 것으로 나타났다.

Figure 6(b)에는 오존/과산화수소 공정의 BPA 분해과정으로서, BPA의 분해가 급격히 일어나는 10 min 이후로 중간생성물질(by-product #1, by-product #2)이 검출되었다. by-product #1은 10 min 이후로 생성농도가 꾸준히 증가하여 BPA가 완전히 분해되는 60 min에서도 관찰되었으며, by-product #2는 40 min에서 최대 생성농도를 보인 후, 60 min에서 완전히 분해되는 것으로 나타났다.

Figure 6(c)는 오존/pH 10 공정의 BPA 분해과정으로서, 그림에서 보는 바와 같이 오존 단독공정과 오존/과산화수소 공정에서 생성되는 by-product #2와 by-product #3이 관찰되었다. 그러나 오존 단독 및 오존/과산화수소 공정들의 결과와는 반대로 by-product #2는 BPA가 완전히 분해된 40 min 이후에 생성되어 반응이 종료되는 시점까지 농도가 증가하였다. by-product #3은 BPA의 분해가 급격히 일어나는 10~20 min에서 관찰되었지만, 이후 BPA와 함께 완전히 분해되는 것으로 나타났다. 또한 10 min 이후부터 RT (retention time) 28.97 min에서 분해부산물로 추정되는 by-product #4가 지속적으로 증가하는 것으로 나타났다. 참고적으로 본 실험에서는 오존을 이용한 고급산화공정에서 촉매에 의한 영향을 중점적으로 연구하였기 때문에 BPA의 중간생성물질 및 분해부산물에 대한 정확한 정성분석은 이루어지지 않았다. 한편 BPA의 중간생성물질에 관한 연구[31,34-36]들을 살펴보면, by-product #1~4는 오존 및 수산화라디칼에 의해 분해된 중간생성물질로 예상되어진다. 여기에는 대표적으로 4-isopropenyl phenol, hydroquinone, catechol 및 무론산 유도체들이 있으며, 이들은 다시 수산화라디칼 연쇄반응의 부산물들과 연속적으로 반응하여 옥살산 및 개미산과 같은 ring opening products로 전환되어진다. 이후 by-product #1~4는 각 공정의 촉매효과에 의해 CO₂와 H₂O로 산화되며, 일부는 반응부산물로 존재하는 것으로 판단된다[37,38]. 따라서 향후 진행될 연구(가제 : BPA의 중간생성물질 거동에 관한 연구)에서는 대상물질을 유도체화하여 GC/MS로 모든 분석을 진행할 예정이다.

따라서 Figure 6의 결과를 토대로 결론을 내리자면, 오존촉매산화공정에서 촉매로 사용된 물질의 특성에 따라 BPA의 분해특성에 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다. 특히 오존/pH 10 공정의 경우, 높은 염기성 조건에서 반응이 일어나기 때문에 오존 및 BPA의 분해는 활발히 일어나지만 반응부산물 및 기타 유기물의 생성농도 또한 증가하는 경향을 나타내었다. 반면, 오존/과산화수소 공정은 오존/pH 10 공정보다 BPA의 분해효율은 떨어지지만, 중간생성물질의 종류 및 농도가 상대적으로 낮아 스캐빈저의 영향을 적게 받은 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 오존촉매산화공정에서 BPA의 분해특성을 조사하기 위하여 촉매로서 과산화수소 및 높은 염기성 조건으로 하여 실험을 진행하였으며, 분석결과를 통해 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. BPA의 검량을 목적으로 HPLC-UV를 이용하여 Acetonitrile 분석법과 KDP solution 분석법으로 분석한 결과, BPA의 검출 및 검량에서는 Acetonitrile 분석법을 이용한 분석이 실험의 신뢰도를 높일 수 있

었으며, BPA가 포함된 이성분계 이상의 시료를 분석할 경우, KDP solution 분석법이 효과적이라 판단되었다.

2. 오존/과산화수소 공정은 과산화수소 투입량이 증가할수록 감소하여 0.25 mM 투입 시 BPA가 검출되지 않았다. 그러나 과산화수소를 0.6 mM 이상 투입 시 BPA의 잔류농도는 오히려 증가하는 것으로 나타났다. 오존/high pH 공정의 적정 pH는 Figure 3의 결과를 토대로 pH 10으로 결정할 수 있었다. 이처럼 오존/과산화수소 공정에서 사용된 촉매의 종류와 농도에 따라 대상물질의 분해효율이 결정되기 때문에 실험에 앞서 촉매효과에 대한 연구가 선행되어야 할 것으로 사료되었다.

3. 오존 단독공정은 투입한 촉매 없이도 5 min만에 약 25.8%의 BPA를 분해시키는 것으로 나타났으며, 이후 60 min까지 분해효율은 감소하지만 지속적으로 BPA를 분해시키는 것으로 나타났다. 오존/과산화수소 및 오존/pH 10 공정은 각각 60 min과 40 min만에 BPA를 완전히 분해시키는 것으로 나타났다. 그러나 중간생성물질 및 TOC 분석결과를 감안하면, 오존/과산화수소 공정이 오존/pH 10 공정보다 BPA 분해속도는 다소 떨어지지만 반응부산물과의 반응성이 높아 오염물질의 제거에 다소 유리한 것으로 판단되었다.

감 사

이 논문은 2015년도 울산대학교의 연구비에 의하여 연구되었습니다.

References

- H. Burlington and V. F. Lindeman, Effect of DDT on testes and secondary sex characteristics of white leghorn cockerels, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **74**, 48-51 (1950).
- J. Bitman, H. C. Cecil, S. J. Harris, and V. J. Feil, Estrogenic activity of o,p'-DDT metabolites and related compounds, *J. Agric. Food Chem.*, **162**, 149-151 (1978).
- R. L. Carlson, Silent Spring, 173-297, Penguin Books, London (1962).
- A. L. Herbst, H. Ulfelder, and D. C. Poskanzer, Adenocarcinoma of the vagina. Association of maternal stilbestrol therapy with tumor appearance in young women, *N. Engl. J. Med.*, **284**, 878-881 (1971).
- W. B. Gill, G. F. Schumacher, and M. Bibbo, Structural and functional abnormalities in the sex organs of male offspring of mothers treated with diethylstilbestrol (DES), *J. Reprod. Med.*, **16**, 147-153 (1976).
- E. Carlsen, A. Giwercman, N. Keiding, and N. E. Skakkebaek, Evidence for decreasing quality of semen during past 50 years, *Brit. Med. J.*, **305**, 609-613 (1992).
- R. M. Sharpe and N. E. Skakkebaek, Are oestrogens involved in falling sperm counts and disorders of the male reproductive tract?, *Lancet*, **341**, 1392-1395 (1993).
- T. Colborn, F. S. Saal, and A. M. Soto, Developmental effects of endocrine-disrupting chemicals in wildlife and humans, *Environmental Health Perspectives*, **101**, 378-384 (1993).
- J. K. Fawell and J. K. Chipman, Potential endocrine disrupting substances from materials in contact with drinking water, *J. Chart Inst. Water Environ. Manage.*, **15**, 92-96 (2001).
- Y. K. Ham, S. J. Oh, and S. W. Kim, Monitoring of bisphenol A and nonylphenol in waterworks system of Seoul, Korea, *Analytical Science & Technology*, **17**, 423-433 (2004).
- H. J. Kim, S. J. Cho, Y. S. Park, and I. H. Ye, A research of endocrine disruptors in the Korea environment (1999~2007), *Report of S.I.H.E.*, **43**, 376-386 (2007).
- H. C. Alexander, D. C. Dill, L. A. Smith, P. D. Guiney, and P. B. Dorn, Bisphenol A: acute aquatic toxicity, *Environ. Toxicol. Chem.*, **7**, 19-26 (1988).
- H. J. Son, D. C. Ryu, Y. U. Kim, K. K. Cho, and S. Y. Kim, Photocatalytic degradation of bisphenol A us a rotating photocatalytic-oxidation drum reactor, *HWAHAK KONGHAK*, **39**, 493-500 (2001).
- J. Weiss, Investigation on the radical HO₂· in solution, *Trans Faraday Soc.*, **31**, 668-681 (1935).
- R. E. Buehler, J. Staehelin, and J. Hoigne, Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 1. HO₂/O₂⁻ and HO₃/O₃⁻ as intermediates, *J. Phys. Chem.*, **88**, 2560-2564 (1984).
- J. Staehelin, R. E. Buehler, and J. Hoigne, Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 2. OH and HO₄ as chain intermediates, *J. Phys. Chem.*, **88**, 5999-6004 (1984).
- S. J. Masten, M. J. Galbraith, and S. H. Davies, Oxidation of trichlorobenzene using advanced oxidation processes, *Ozone Sci. Eng.*, **18**, 535-548 (1996).
- J. Staehelin and J. Hoigne, Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions, *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 1206-1213 (1985).
- S. D. Chang and P. C. Singer, The impact of ozonation on particle stability and the removal of TOC and THM precursors, *J. AWWA*, **83**, 71-79 (1991).
- M. D. Gurol and P. C. Singer, Kinetics of ozone decomposition: a dynamic approach, *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 377-383 (1982).
- J. Staehelin and J. Hoigne, Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 676-681 (1982).
- R. G. Zepp, J. Hoigne, and H. Bader, Nitrate-induced photo-oxidation of trace organic chemicals in water, *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 443-450 (1987).
- R. G. Zepp, B. C. Faust, and J. Hoigne, Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron(II) with hydrogen peroxide: the photo-fenton reaction, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 313-319 (1992).
- J. W. Choi and H. S. Lee, A study on the decomposition of dissolved ozone and phenol using ozone/activated carbon process, *Appl. Chem. Eng.*, **23**, 490-495 (2012).
- J. W. Kang, H. C. Choie, S. W. Jung, and S. I. Choie, Evaluation of the ozone/high pH and ozone/hydrogen peroxide advanced oxidation processes (II), *J. of KSEE*, **15**, 537-547 (1993).
- J. R. Peller, S. P. Mezyk, and W. J. Cooper, Bisphenol A reactions with hydroxyl radicals: diverse pathways determined between deionized water and tertiary treated wastewater solutions, *Res. Chem. Intermed.*, **35**, 21-34 (2009).
- J. Hoigne and H. Bader, Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-I: non-dissociating organic compounds, *Water Res.*, **17**, 173-183 (1983).
- F. J. Beltran, J. M. Encinar, and M. A. Alonso, Nitroaromatic hydrocarbon ozonation in water. 1. single ozonation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 25-31 (1998).
- C. I. Kwon, S. H. Kong, and S. R. Bae, The estimation of hydroxyl radical generation rate in ozonation, *J. of KoSSGE*, **6**, 3-12

- (2001).
30. U. Muhammad, R. Felicity, F. Linhua, and A. A. Hamidi, Application of ozone for the removal of bisphenol A from water and wastewater, *Chemosphere*, **90**, 2197-2207 (2013).
 31. M. Deborde, S. Rabouan, P. Mazellier, J. P. Duguet, and B. Legube, Oxidation of bisphenol A by ozone in aqueous solution, *Water Res.*, **42**, 4299-4308 (2008).
 32. E. Kusvuran and D. Yildirim, Degradation of bisphenol A by ozonation and determination of degradation intermediates by GC/MS and LC/MS, *Chemical Engineering J.*, **220**, 6-14 (2013).
 33. T. Garoma and S. Matsumoto, Ozonation of aqueous solution containing bisphenol A: effect of operational parameters, *J. of Hazardous Materials*, **167**, 1185-1191 (2009).
 34. L. Wang, X. Jiang, and Y. Liu, Degradation of bisphenol A and formation of hydrogen peroxide induced by glow discharge plasma in aqueous solutions, *J. of Hazardous Materials*, **154**, 1106-1114 (2008).
 35. X. Zhang, Y. Ding, H. Tang, X. Han, L. Zhu, and N. Wang, Degradation of bisphenol A by hydrogen peroxide activated with CuFeO₂ microparticles as a heterogeneous Fenton-like catalyst: efficiency, stability and mechanism, *Chemical Engineering J.*, **236**, 251-262 (2014).
 36. C. Li, Z. Wang, Y. J. Yang, J. Liu, X. Mao, and Y. Zhang, Transformation of bisphenol A in water distribution systems: a pilot-scale study, *Chemosphere*, **125**, 86-93 (2015).
 37. J. Poerschmann and U. Trommler, Pathways of advanced oxidation of phenol by Fenton's reagent-identification of oxidative coupling intermediates by extractive acetylation, *J. of Chromatography A*, **1216**, 5570-5579 (2009).
 38. J. Poerschmann, U. Trommler, and T. Gorecki, Aromatic intermediate formation during oxidative degradation of Bisphenol A by homogeneous sub-stoichiometric fenton reaction, *Chemosphere*, **79**, 975-986 (2010).