

수중에서 광촉매/자외선을 이용한 알킬 페놀류의 제거

김기팔[†] · 맹승규 · 안규홍 · 팽기정*

한국과학기술연구원 수질환경 및 복원연구센터, *연세대학교 화학과

A study on the Removal of Alkylphenols using Photocatalyst/UV in Water

Ki-Pal Kim[†], Sung-Kyu Maeng, Kyu-Hong Ahn, and Ki-Jung Paeng*

Water Environment and Remediation Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-650, Korea
Department of Chemistry, Yonsei University, Wonju 220-710, Korea

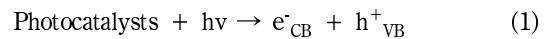
In order to optimize fundamental data on determination of endocrine - disrupting chemicals such as alkylphenols (APs) and bis phenol A (BPA), various conditions such as change of cartridge, change of derivatization time and, temperature were tested. The results obtained in this study show that optimum derivatization time and temperature was 90°C, 30min, respectively. High efficiency cartridge was 1.0 g of C18. The effects were examined from several conditions of various photocatalysis reaction to alkylphenols degradation by changing its reacting conditions such as alkylphenols concentration, pH, photocatalyst concentration, H₂O₂ concentration and intensity of ultraviolet rays.

Key words : Alkylphenols, Photocatalyst, UV, EDCs, bis phenol A

1. 서 론

동물이나 사람의 몸에서 호르몬의 작용을 방해하거나 혼란시키는 환경호르몬은 각종 산업용 화학물질, 농약류, 유기중금속류, 다이옥신류, 그리고 알킬 페놀류 등 170여종이 있다. 이들중 알킬페놀류는 합성세제의 계면활성제로 사용된 적이 있고¹⁾, 동물실험에서 OP 또는 octyl phenol penta ethoxylate가 포함된 물을 먹었을 때 정자의 감소 및 성기 왜소화 현상이 나왔다는 보고가 있다²⁾. 이러한 페놀계 화합물의 처리방법으로는 생물학적 처리, 활성탄 흡착법, 화학적 방법이 있다. 생물학적 처리는 고농도의 페놀이 유입될 경우 미생물의 분해효율이 급격히 떨어져 처리상태가 악화된다는 단점을 가지고 있으며, 활성탄 흡착법은 활성탄 재생문제 및 물리적 흡착에 의한 2차적인 오염을 유발시킬 가능성이 있어³⁾ 페놀계 화합물을 처리할 수 있는 고도산화처리기술(Advanced Oxidation Process)에 대한 연구가 진행중이다. 고도산화처리기술이란 유기물과 반응하여 강력한 산력을 가지는 OH·를 발생시켜 무해한 무기

화합물로 분해시키는 기술이다. 이러한 기술로는 오존이나 과산화수소에 UV를 조사하는 방법, 철염(II)과 과산화수소를 사용하는 Fenton 산화법, 그리고 TiO₂와 같은 광활성이 있는 반도체 금속산화물과 UV를 이용하는 광촉매 산화법이 있다⁴⁾. 광촉매는 자외선의 조사에 의해 광화학적 활성을 가지게 되는 반도체 물질로서, 띠허격(band gap)이상의 에너지를 가진 빛이 조사되면 원자가 띠허(valence band)의 전자가 전도띠(conduction band)로 들뜨게 되고 원자가 띠허에는 양공(positive hole)이 생성된다.



이때 생성된 양공은 광촉매의 표면에서 물 또는 수산화이온과 반응하여 hydroxyl radical(OH·)을 생성한다.



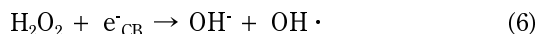
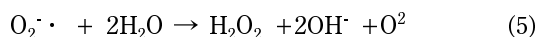
전도띠의 전자는 수중의 용존산소와 반응하여

[†]To whom correspondence should be addressed.

superoxide radical anion을 생성한다.



생성된 $O_2^{\cdot -}$ 는 물과 다음과 같이 반응하여 $OH\cdot$ 을 생성한다.



(6)식에서 생성된 $OH\cdot$ 는 다시 양공과 반응하여 추가적인 $OH\cdot$ 을 생성할수 있다. 이와 같이 생성된 $OH\cdot$ 은 염소 산화력의 약2배에 해당하는 강력한 산화력을 가지며, 유기물을 산화, 분해시켜 최종적으로 CO_2 와 H_2O 로 변환시킨다⁹⁾. 이와 같이, 일반적으로 사용되는 산화제 보다 훨씬 강력한 산화력을 가지는 $OH\cdot$ 을 생성시켜 비선택적으로 각종 독성, 난분해성 물질들을 제거하는 방법이다. 광촉매로는 TiO_2 , ZnO , SiO_2 , CdS , WO_3 가 주로 사용된다.

본 연구에서는 수중의 알킬페놀류의 농축을 위하여 사용되어지는 고체상 추출법의 상용화된 카트리지와 유도체화 시간 및 온도등을 변화시켰고 여러 가지 광촉매를 이용하여 pH, 광촉매의 농도, 과산화수소의 농도 등을 변화시켜 알킬페놀류의 분해특성을 비교하였다.

2. 실험

2.1. 재료 및 시약

알킬페놀류 분해 반응에 사용한 광촉매는 TiO_2 (Degussa의 P-25), WO_3 (kanto chemical), ZnO (kanto chemical)를 사용하였으며 대상 시료로 사용된 알킬 페놀류 (4-t-butylphenol, 4-pentylphenol, 4-Hexylphenol, 4-Heptylphenol (across organics), 4-butylphenol (wako), 2,4-dichlorophenol, pentachlorophenol, 4-nonylphenol(supelco), 4-t-octylphenol, 4-octylphenol, Bisphenol A (Aldrich chemical)를 사용하였으며 전처리시 사용된 methanol, ethyl acetate는 J.T Baker chemical사에서 구입하였다.

2.2. 실험장치

실험은 8 L 용량의 회분식 반응기에 의해 수행되었으며, 1개의 저압수은램프(8 W, 주파장 254 nm)를 자외선 광원으로 사용하였다. 반응용액의 pH는 HNO_3 또는 $NaOH$ 용액을 사용하여 조절하였다. 알킬페놀류의 초기 농도는 5 $\mu g/L$ 로 유지하였으며, 광촉매 분말을 투입

한후 교반기를 사용하여 현탁액의 균일성을 유지하였다. 광촉매는 0.1 g/L를 기준으로 하여 양을 변화 시켜 실험하였다.

2.3. 알킬페놀류 농도 분석

알킬페놀류 분석은 SHIMADZU사의 GC-2010과 AOC-20i auto injector가 결합된 Gas chromatography와 Mass spectrometry는 동일한 회사의 GCMS-QP2010을 사용하였다.

알킬페놀류를 분리하기 위해서 Agilent technologies사의 HP-5 column (30 m(length)× 0.32 mm(I.D.)× 0.25 μm (film thickness))을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 알킬페놀류 분리 및 확인

알킬페놀류를 분리하기 위하여 GC 오븐의 온도는 50°C에서 2분간 유지하고 20°C/min으로 100°C까지 올린 후 10°C/min으로 200°C까지 올리고 다시 20°C/min로 300°C까지 올리고 5분간 유지시켰다. 주입기 온도는 280°C, 검출기 온도는 300°C로 설정하였으며, 주입방법은 split mode(ratio 1:5)로 설정하였다. 이온화에 사용한 전자에너지는 70eV이었고, 전처리된 시료들을 분석하기 위해 질량스펙트럼상의 특성이온(characteristic ion)만을 선택하여 검출하는 selected ion monitoring (SIM)방법을 이용하였다. TMS유도체화된 알킬페놀류, 클로로페놀류 및 비스페놀A의 머무름 시간과 특성이온은 Table 1에 나타내었다.

3.2. 알킬페놀류의 전처리의 최적화

수중에 존재하는 알킬페놀류를 전처리 하기 위하여 상용화된 C8 0.5 g, 1.0 g과 C18 0.5 g, 1.0 g 그리고 tC18 0.5 g, 1.0 g을 비교하고 유도체화 온도 30°C, 60°C, 90°C에서 반응시간을 5분, 10분, 30분, 60분으로 변화시켜 효율을 비교였다.

Fig. 1에서 같이 다양한 카트리지를 사용하여 알킬페놀류의 회수율을 비교하여본 결과 tC18 0.5 g 카트리는 4-Hexylphenol~Bisphenol A에서 좋은 결과를 나타내었지만 4-t-butylphenol등에서는 좋지 않은 결과를 보여주고 있다. 하지만, C18 1.0 g카트리는 알킬페놀류, 클로로페놀류, bisphenol A그리고 내부표준물에서 좋은 회수율을 보여 수중에서 알킬페놀류를 전처리하기에 적당한것으로 사료된다.

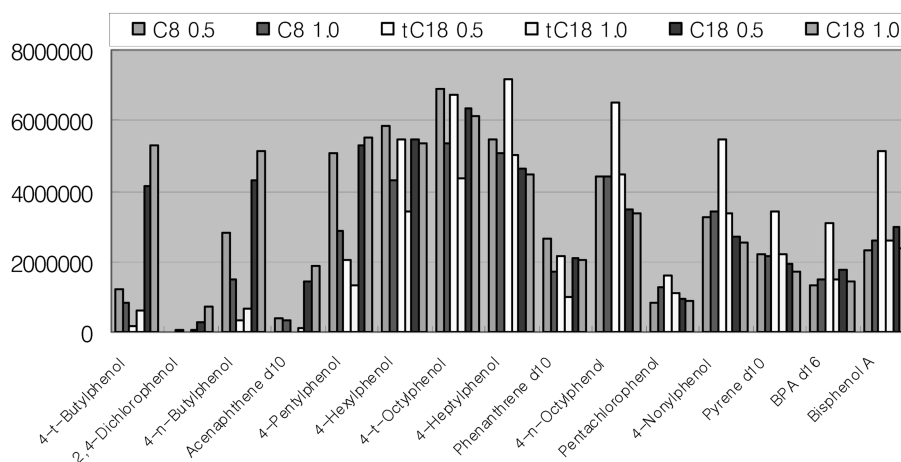


Fig. 1. Recovery of various cartridges.

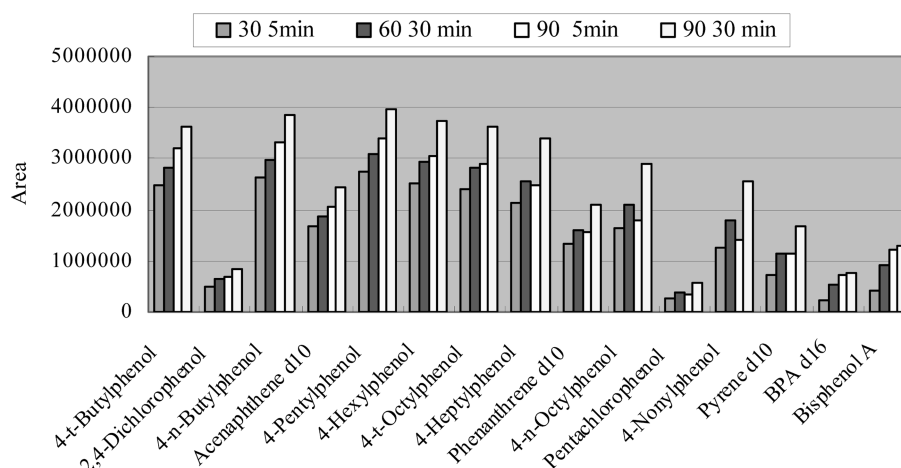


Fig. 2. Recovery on the variation of derivatization time.

Table 1. Elution order, retention times and characteristic ions used for GC/MS/SIM analysis

	M.W.	Retention Time (min)	Characteristic Ions	
			Target ion (m/z)	Confirmation ion (m/z)
4-t-Butylphenol	150	8.9	207	222, 151
2,4-Dichlorophenol	162	9.0	219	221, 183
4-n-Butylphenol	150	9.8	179	222, 207
Acenaphthene d10	164	10.2	164	162, 160
4-Pentylphenol	164	11.0	179	236, 221
4-Hexylphenol	178	12.2	179	250, 235
4-t-Octylphenol	206	12.5	207	278, 263
4-Heptylphenol	192	13.3	179	264, 249
Phenanthrene d10	188	13.6	188	184, 160
4-n-Octylphenol	206	14.4	179	278, 263
Pentachlorophenol	264	14.8	322	325, 338
4-Nonylphenol	220	15.4	179	292, 180
BPA d16	244	17.4	368	396, 217
Bisphenol A	228	17.5	357	358, 207

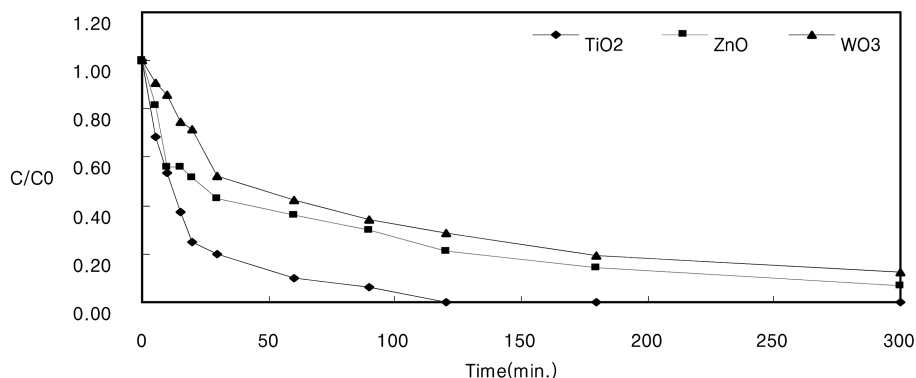


Fig. 3. Removal efficiencies of various photocatalyst.

C18 1.0 g 카트리지를 이용하여 수중에서 알킬페놀류를 전처리하여 TMS 유도체화하는데 유도체화 온도변화와 반응시간변화에 따른 회수율은 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보는 것과 같이 유도체화 온도 90°C, 30분에서 각 화합물의 회수율이 다른 조건에 비하여 우수할 것으로 나타내었다.

따라서 본 연구의 전처리 및 TMS 유도체화는 C18 1.0 g 카트리지를 이용하여 90°C에서 30분 동안 반응시킨 후 분석하였다.

3.3. 여러가지 광촉매를 이용한 알킬페놀류의 분해

TiO₂, ZnO, WO₃ 등을 이용하여 알킬페놀류의 분해 특성을 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에서 나타난 것과 같이 다양한 광촉매를 이용하여 알킬페놀의 분해효율을 비교하여 본 결과 TiO₂가 ZnO, WO₃ 보다 좋은 분해 효율을 나타내었다.

4. 결 론

광촉매를 이용하여 환경호르몬으로 알려진 알킬페놀

류를 전처리하고 분해하기 위하여 여러가지 카트리지와 광촉매를 이용하여 분해 효율을 알아보았다.

수중에서의 알킬페놀류를 전처리하기 위하여 여러가지 카트리지를 시험한 결과 본 연구에서는 C18 1.0 g의 카트리가 회수율이 높게 나타내었다. TMS 유도체화하기 위하여 온도와 시간을 변화시켜 본 결과 90°C에서, 30분 동안 반응시켰을 때 회수율이 높게 나타나 본 연구에 사용하였다.

TiO₂, WO₃, ZnO 등 여러가지 광촉매를 사용하여 알킬페놀류의 분해율을 알아본 결과 TiO₂가 가장 좋은 효율을 나타내었다.

참고문헌

1. E. Carlsen, et al., *British Med. J.* **1992**, 305, 609.
2. T. Colborn, D. Dumanoski, and Meyers, J. P., **1996**, *Our stolen Future*, Penguin Books, New York, NY.
3. M. Zilli, et al., *Biotechnol. bioeng.*, **1993**, 41(1), 693.
4. R. Venkatadri, R.W. Peters, *Haz. Waste & Haz. Mater.*, **1993**, 10(2), 107.
5. J.-M. Herrmann, *Catalysis today*, **1999**, 53, 115.