

불용성 전극(DSA)을 이용한 내분비계 장애물질 제거

김동욱^{1*}

Removal of endocrine disruptive compounds using dimensionally stable anode (DSA)

Dong-Wook Kim^{1*}

요약 본 연구는 내분비계 장애물질로써 페놀 및 비스페놀A이 포함된 용액에 대해 전기분해 실험을 수행하였다. 불용성 DSA 양극을 사용하여 오염물질의 전기산화 변화를 확인하였으며 이때 운전인자는 전류밀도, 전도도, 극간거리 등을 변수로 하여 행하였다. 페놀 및 비스페놀A 제거율인 경우 전류밀도가 증가에 비례하여 오염물 제거가 향상되었으며 전도도가 높을수록 비스페놀A 처리율이 증가하였다. 반면 극간거리 변화에 따른 오염물질 제거에는 큰 영향을 보이지 않았다.

Abstract An electrochemical reactor was designed and operated to treat the solution containing endocrine disruptive compounds such as phenol and bisphenol A. An experiment involving the electrochemical oxidation of bisphenol A was performed with the use of a dimensionally stable anode (DSA). The apparent current, conductivity, and the gap between cathode and anode were selected as design parameters. The phenol removal rate increased with an increase in apparent current. The bisphenol A removal rate increased with an increase in apparent current efficiency. An increase in the conductivity also led to an increase in the rate of removal of bisphenol A. The gap between cathode and anode did not affect the bisphenol A removal rate or the cathodic current efficiency.

Key Words : endocrine disruptive compounds, dimensionally stable anode (DSA)

1. 서론

내분비계 장애물질은 일명 환경 호르몬으로 통하는 물질들을 총괄하여 일컬으며 내분비계의 정상적인 기능을 방해하는 화학물질로써 물질의 대부분은 산업용 화학물질이 차지하고 있다. 생태계 및 인간의 생식 기능저하, 기형, 성장장애, 암 등을 유발하는 물질로 추정되고 있는 내분비계 장애물질은 생체호르몬과는 달리 쉽게 분해되지 않고 인체 등 생물체의 지방 및 조직에 농축되는 성질이 있으며 최근 오존층 파괴, 지구온난화 문제와 함께 세계 3대 환경문제로 등장하였다.[1, 2]

현재 내분비계 장애를 일으킬 수 있다고 추정되는 물질로는 각종 산업용 화학물질(원료물질), 살충제 및 제초제 등의 농약류, 유기 중금속류, 소각장의 다이옥신류, 식

물에 존재하는 식물성 에스트로젠(phytoestrogen) 등의 호르몬 유사물질, DES(diethylstilbestrol)과 같은 의약품으로 사용되는 합성 에스트로겐류 및 기타 식품, 식품첨가물 등을 들 수 있다. 내분비계 장애와 관련해 연구결과 및 그 사례가 보고 된 대표적인 물질로는 식품이나 음료수 캔의 코팅물질 등에 사용되는 비스페놀A와 과거 농약이나 변압기 절연유로 사용되었으나 현재 사용이 금지된 DDT와 PCB, 소각장에 주로 발생하는 다이옥신류, 합성세제 원료인 알킬페놀, 플라스틱 가소제로 이용되는 프탈레이트 에스테르 및 그밖에 스테로이드의 성분인 스테렌다량체 등이 내분비계 장애물질로 의심을 받고 있다.[3, 4, 5]

특히 내분비계 장애물질 중에서 잔류성 유기오염물질에 속하는 것들은 환경 중에서 매우 안정하여 광화학

이 논문은 2006년 하반기 공주대학교 자체학술연구비 지원에 의해서 연구되었음

¹공주대학교 환경공학과

접수일 08년 09월 25일

수정일 08년 10월 13일

*교신저자: 김동욱(dwkim@kongju.ac.kr)

계제확정일 10월 16일

적·생물학적 및 화학적 분해가 쉽지 않고 먹이사슬을 통해 동식물체내 축적되며 이러한 잔류성 유기물질에 대한 고도산화처리 연구가 다양하게 보고되고 있다.[6, 7, 8, 9] 고도산화 처리기술 중 전기화학적 산화법은 기존의 처리가 난해한 물질들을 전극과 물의 직접 접촉에 의해 발생하는 산화력이 큰 각종 산화물질(예: hydroxyl radical, superoxide radical 등)들을 이용하여 수중의 오염 물질들을 분해/제거하는 기술로서 전기산화과정에서 발생하는 라디칼을 이용하여 난분해성 물질의 분해 등 처리효율이 매우 높은 고도처리기술로 연구되어지고 있다.[10, 11, 12, 13] 불용성 전극의 일종인 DSA(Dimensionally stable anode)는 복합 산화물 전극으로 산소 발생이 낮은 과전위 및 산화물 계면과 유기 분자들 간의 상호작용 때문에 폐수 중의 오염 물질에 대한 산화력이 높다는 점에 의해 많은 연구가 진행되었으며 본 연구에서는 위에서 제시한 여러 물질, 특히 잔류성 유기화합물을 산화시키는데 그 역할을 두고자 하였다. 이를 이용한 유기화합물 분해특성을 알아보면 수용액 중에서 수소와 산소가 발생하면서 전이 금속 산화물의 표면에서 수많은 산화-환원 전이가 일어나기 때문에 산화물의 표면에 있는 표면 복합물에 의해 간접적인 전기 화학적 산화가 일어난다. 대부분의 카르복실기(또는 수산화기)의 치환기를 가지는 페놀류 화합물들은 양극에서 산화되어지며 전기 분해 되는 동안 페놀레이트 양이온(Phenolate cation) 또는 페녹시음 음이온(Phenoxium anion)의 형태로 바뀌게 됨이 알려져 있다. 페놀레이트 양이온(Phenolate cation) 또는 페녹시음 음이온(Phenoxium anion)은 다른 Enolate형태의 화합물과 반응하여 전자 이동으로 인하여 전이 상태의 중간체가 형성하고 두 번째의 전자 이동에 의해 고리가 끊어지게 되는 것이다. 그리하여 방향족 벤젠 고리는 지방족 열린 사슬 구조가 되어 최종적인 생성물은 쉽게 분해되어지는 유기물로 전환되는 것이다.

따라서 본 연구에서는 각종 DSA의 특성 파악과 높은 효율의 수소, 산소를 확인하여 페놀, 비스페놀A(BPA)의 전기 화학적 반응에 의한 반응성과 처리효율 등을 제시하고자 한다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1 전극의 제조

기존의 전기응집법에서는 Fe나 Al plate 등을 사용하였으나 이는 2차 오염물의 발생을 유도하므로 본 연구에

서는 산성에 강하고, 산소 발생이 많은 DSA(Dimensionally stable anode) 전극을 이용하였다. 특히 전기분해 장치에 사용되는 양극 재료의 선택은 가장 중요한 요소로서 다양한 성분의 금속 산화물을 이용하여 전극을 제조하였다. 전극 제조방법은 티타늄 산화막을 완전히 제거한 후 여러 종류의 금속산화물 용액을 티타늄 지지체에 도포하여 열 증착(thermal deposition) 과정을 여러 번 반복하여 다양한 성분의 금속 산화물 전극을 제조하였다.

2.2 실험장치 및 방법

실험 장치는 전극을 교차 배열하고, 높이를 조절하여 유체의 흐름을 위-아래로 반복 흐르게 하여 반응성을 좋도록 설계하여 사용하였다. 반응기는 아크릴로 제작되었으며 음극은 Ti 또는 철판을 사용하였다. 전류의 공급은 Power-supply (HUNG CHANG, HC1330A)를 이용하였고, 폐수는 펌프를 이용하여 일정 속도로 흐르게 하였다. 이 때 반응기 내의 유량은 2000mL를 유지하였고, 연속 실험 시 저장조(reservoir)를 이용하여 계속적으로 순환하여 사용하였다.

표 1은 본 연구에서 진행된 여러 가지 실험 변수 및 범위를 나열하였으며 실험 조건을 변화시켜 후 내분비계 장애물질인 비스페놀A(BPA)과 페놀의 제거량을 조사하였다. 10mL 시료를 지정된 시간마다 채취하여 COD_{Cr}, GC-MS값을 측정하였다.

[표 1] Experimental conditions for electro-oxidation of Bisphenol-A and phenol by electrochemical oxidation

Variable	Condition
current density(A/cm ²)	0.01-0.05
Distance between cathode and anode	3cm
HRT(hr)	1-12
Conductivity(ms/cm)	8-32
NaCl Concentration(g/L)	1-16
analysis	COD _{Cr} , GC-MS

3. 결과 및 고찰

3.1 페놀 제거

3.1.1 전해질 농도의 영향

표 2는 전해질 NaCl을 0.01M과 0.05M로 하여 10mg/L의 페놀을 전류 20A, 유량 1L/min으로 5분 동안 운전한

결과이다.

[표 2] Variation of removal efficiency as a function of electrolyte concentration

NaCl concentration	removal efficiency(%)	removal rate(mg/min)
0.01M	81.5	7.92
0.05M	83.4	8.07

첨가되는 전해질의 농도는 5배가 증가되었지만, 제거율 및 제거량은 현저한 증가를 보이지 않았다. 따라서 전해질의 농도는 소요 전류를 고정할 정도만 되면, 더 이상의 첨가는 효율에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

3.1.2 전류밀도 변화의 영향

증류수 5L를 초기 페놀 농도 10mg/L으로 한 후, 20, 25A의 전류를 흘려주면서 1L/min의 유량으로 운전하여 전류변화에 따른 페놀의 제거 경향을 살펴보았다. 표 3은 5분 동안 반응시킨 후, 전류에 따른 제거량 및 전류당 제거량을 나타내고 있다.

[표 3] Variation of removal quantity as a function of applied current

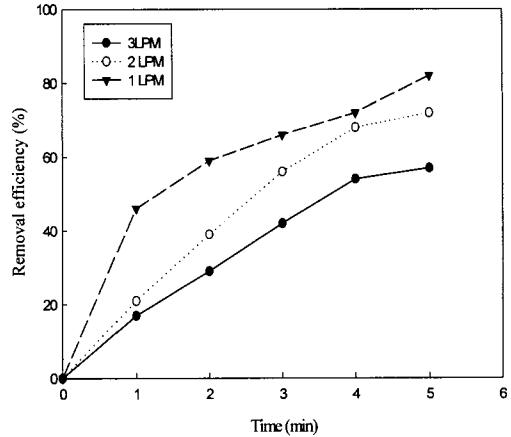
Q(L/min)	20A		25A	
	removal rate (mg/min)	removal rate (mg/min/A)	removal rate (mg/min)	removal rate (mg/min/A)
1 LPM	7.92	0.396	8.62	0.345
2 LPM	5.98	0.299	6.78	0.271
3 LPM	3.97	0.199	4.66	0.186

공급 전류가 20A와 25A일 때를 비교해 보면 시간당 제거되는 페놀의 양은 25A의 경우가 더 많지만, 단위 전류당 제거되는 페놀의 양은 20A의 경우가 더 높은 것을 알 수 있다. 즉, 20A의 전류를 공급하여 운전했을 때의 제거효율이 더 높았다.

3.1.3 유량 변화의 영향

증류수 5L를 초기 페놀 농도 10mg/L으로 오염시킨 후, 20A의 전류를 흘려주면서 정량펌프를 사용하여 유량을 1L/min에서 3L/min까지 순차적으로 변화시켰을 때 유량의 변화가 페놀 제거에 미치는 영향을 살펴보았다. 그림 1은 5분까지의 반응시간 동안 제거율을 나타낸 그림이다. 1L/min의 경우, 5분 운전 후에는 페놀의 제거율이 80%로 거의 처리가 됨을 알 수 있었다. 또한 반응조를 통

과하는 속도가 느릴수록, 즉 반응조에서의 체류시간이 길어질수록 처리효율은 향상됨을 알 수 있었다. 반응시간이 길어질수록 지속적으로 페놀이 제거됨을 알 수 있었다.

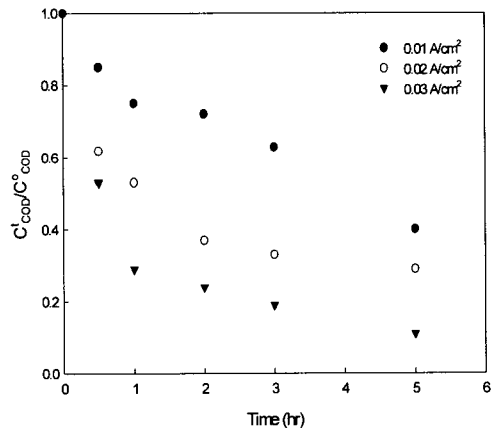


[그림 1] Variation of removal efficiency as a function of Q(L/min)

3.2 비스페놀A 제거

3.2.1 전류밀도 변화의 영향

전류밀도 변화에 따른 비스페놀A 제거실험을 우선 실시하였다. 회분식 운전조건에서 반응 온도 45℃, 음극과 양극의 극간 거리(D_{CA})를 3.0cm로 하였고 초기 비스페놀 A 농도를 300mg/L로 실험하였을 때 전류밀도 변화에 따른 비스페놀A의 처리율을 그림 2에 나타내었다.



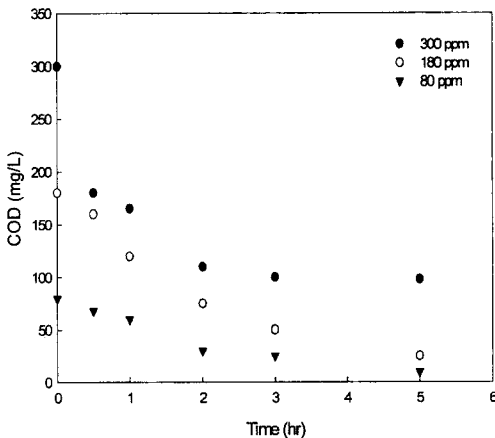
[그림 2] Variation of CⁱCOD/C^oCOD of BPA as a function of current density at batch test

시간변화에 따른 비스페놀A의 처리 효율에서 전류밀도 변화는 0.01, 0.02 및 0.03A/cm²로 증가함에 따라 처리

율도 증가하는 것을 알 수 있었다. 특히 전류밀도가 0.03A/cm²의 경우 약 1시간 정도에서 그 처리율이 70% 이상의 결과를 보였고 시간이 지남에 따라 C^t_{COD}/C⁰_{COD} 값이 더욱 감소하여 약 5시간이 지난 후에는 90%정도의 처리율을 나타냈다. 본 실험의 결과에서 알 수 있듯이 비스페놀A 제거율은 전류밀도와 관계가 있고 전류밀도가 증가함에 따라 그 처리율이 우수함을 보였으며 잔류 유기화합물의 내용에 있어서도 상당히 효과가 있음을 확인할 수 있었다.

3.2.2 비스페놀A 농도변화의 영향

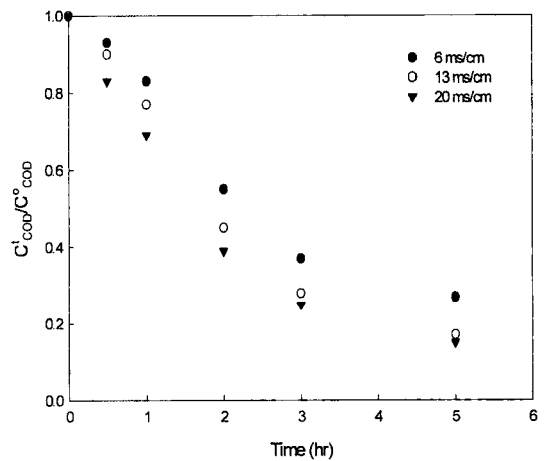
전류밀도를 0.02A/cm²로 하고, 음극과 양극의 극간 거리(D_{C/A})를 3.0cm로 하였을 경우, 비스페놀A 농도 변화에 따른 비스페놀A의 처리농도를 그림 3에 나타냈다. 비스페놀A 농도가 80, 180 및 300mg/L로 증가함에 따라 처리 효율이 우수해 짐을 알 수 있는데 이는 고농도이며 잔류성인 유기물질의 처리에 있어서도 전기산화의 적용이 가능함을 알 수 있다. 또한 고농도의 경우에 있어서도 빠른 시간 내에 80%이상이 제거됨을 볼 때 반응성이 우수하게 일어남을 확인할 수 있다. 이 결과의 그림에서 볼 때 각 농도에 대한 비스페놀A 제거 기술기의 차이는 합성폐수 제조 시 전도도의 일정한 값을 맞추기 위한 염의 농도에 따른 차이로 보인다. 염의 농도가 증가할수록 그 기술기는 급격히 증가한다. 이 결과는 전기화학적 처리 변수로서 전도도가 비스페놀A 처리율에 영향을 주고 있음을 알 수 있다.



[그림 3] Variations of COD(ppm) of BPA as a function of initial concentration at 0.02A/cm² current density and batch test

3.2.3 전도도 변화의 영향

합성폐수에 전도성을 부여하기 위하여 염소이온을 첨가하여 비스페놀A 제거 실험을 수행하였다. 전도도에 따른 처리 결과를 그림 4에 나타냈다. 그 결과 전도도가 13ms/cm의 값 이상에서는 처리속도에서 큰 차이가 나지 않았으나 전도도가 6ms/cm의 경우 처리 속도가 상당히 떨어지며 처리율 또한 감소함을 확인하였다. 이는 염소이온의 간접반응의 역할로 사료되며, 각 전도도에 해당하는 전압을 다음 표 4에 나타내었다.



[그림 4] Variations of C^tCOD/C⁰COD as a function conductivity at current density : 0.02A/cm² and batch test

[표 4] Variations of voltage as a function conductivity

conductivity(ms/cm)	6	13	20
voltage(V)	10	6	4.5

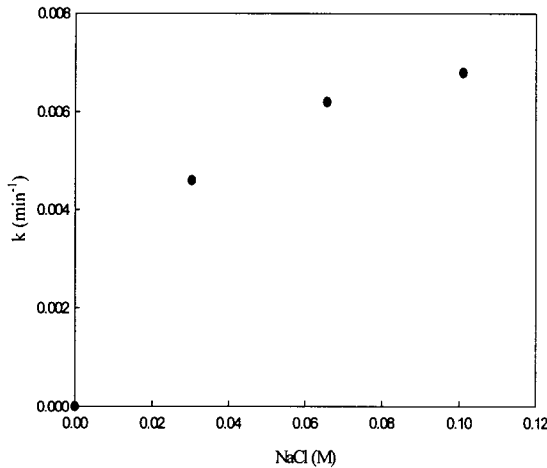
3.2.4 반응속도 상수

표 5에 전류밀도에 따른 반응속도 상수 값을 나타내었다. 전류밀도가 증가함에 따라 반응속도 상수도 증가하는 것을 알 수 있다.

[표 5] Variation of reaction rate constant as a function of current density

current density (A/cm ²)	0.01	0.02	0.03
reaction rate constant (k)	0.92*10 ⁻⁵	1.31*10 ⁻⁵	2.17*10 ⁻⁵

다음은 전해질로서의 NaCl의 농도에 따른 COD 제거율을 1차반응식으로 가정 하였을 때 전해질의 첨가량 즉 NaCl의 첨가량에 따른 k값과의 관계를 그림 5와 같이 나타낼 수 있다.



[그림 5] Variations of $k(\text{min}^{-1})$ as a function of $[\text{NaCl}]$ at $0.02\text{A}/\text{cm}^2$ current density

4. 결론

본 실험은 내분비계 장애물질로 페놀, 비스페놀A를 사용하여 회분식 실험과 연속 실험을 수행하였으며 이에 따른 조건변화로 전해질의 양과 인가 전류밀도를 변화시켰다.

페놀의 전기분해 결과를 확인해 보면 반응기에서의 체류시간이 길어질수록 처리효율은 향상됨을 알 수 있었으며 전해질 농도와 전류밀도에 밀접한 영향을 받고 있음을 알 수 있다.

비스페놀A의 전기산화에 있어 전류밀도가 0.01, 0.02 및 0.03A/cm²로 증가함에 따라 처리율이 증가하는 것을 알 수 있다. 특히 전류밀도 0.03A/cm²에서 90%이상의 제거 효율을 얻을 수 있었으며 전도도의 변화에 따라 13ms/cm의 값 이상에서는 처리속도에서 큰 차이가 나지 않았으나 전도도가 6ms/cm의 경우 처리 속도가 상당히 떨어지며 처리율 또한 감소함을 확인하였다.

참고문헌

[1] Mendiito, A. and Turrio-Baldassarri, L. "Environmental

and biological monitoring of endocrine disrupting chemicals", *Chemosphere*, 39, 1301-1307, (1999)

[2] Hock, B. and Seifert, M. "The 5th European Workshop on Biosensors for Environmental Monitoring of Endocrine Disruptors", Weihstephan, Munich, (1997)

[3] Benfenati, E. Facchini, G. Pierucci, P. and Fanelli, R. "Identification of organic contaminants in leachates from industrial waste landfills", *Trends in Anal. Chem.*, 15, 305-310, (1996)

[4] Oosterkamp, A. J. B. Hock, M. Seifert, and H. Irth. "Novel monitoring strategies for xenoestrogens", *Trends in Analy*, 19, 544-553, (1997)

[5] Krstajic, G. and Nakic, V. "Hypochlorite production : A model of the cathode reaction" *J. appl. electrochem.* 17, 77 (1987)

[6] Comninellis, Ch. and Pulgarin, C. "Anodic oxidation of phenol or wastewater treatment" *J. Apply Electrochemistry.* 21, 703-708 (1991)

[7] Gattrell, M. and Kirk, D. W. "The electrochemical oxidation of aqueous phenol at a glass carbon electrode" *Can J. Chem Engrn.* 68, 997-1003 (1960)

[8] Stucki, S., Kotz, R., Carcer, B. and Suter, W. "Electrochemical wastewater treatment using high overvoltage anode, part II : anode performance and applications" *J. apply electrochemistry.* 21, 99-104 (1991)

[9] Della, M. Agostzno, A. and Ceglie, A. " An electrochemical sewage treatment process" *J. apply electrochemistry.* 10, 527-533 (1980)

[10] Paidar, M., Rousar, I., Bouzek, K. "Electrochemical removal of nitrate ions in waste solution after regeneration of ion exchange columns" *J. Apply Electrochemistry.* 29, 611-617 (1999)

[11] Comninellis, Ch. and Pulgarin, C. " Anodic oxidation of phenol or wastewater treatment" *J. Apply Electrochemistry.* 21, 703-708 (1991)

[12] Sudoh, M., Kodera, T, Sakai, K., Zhang, J. Q. and Koide, K. "Oxidative degradation of aqueous phenol effluent with electrogenerated Fenton's reagent" *J. Chem. Engng jap.* 19, 513-518 (1996)

[13] Mikotaj, D., Wojciech, H. " Electro oxidation of ammonia and simple amine at titanium electrode modified with a mixture of Ru/Ti dioxides" *Electroanalysis.* 9, No.10 (1997)

김 동 옥(Dong-Wook Kim)

[정회원]



- 1986년 2월 : 인하대학교 환경공학 (공학사)
- 1992년 5월 : Stevens Institute of Technology 환경공학 (공학석사)
- 1997년 12월 : Illinois Institute of Technology 환경공학 (공학박사)
- 2000년 3월 ~ 현재 : 공주대학교 환경공학과 교수

<관심분야>

하폐수, 환경생물공학