

UASB법에 의한 비스페놀 A 함유폐수 처리

• 한국환경정책·평가연구원 발표 논문

Bisphenol A-Containing Wastewater Treatment by UASB Process



● 김 상 연
충남대 해양학과 조교수
일본 오사카대 환경공학 석·박사(1992-1997)
일본 국립수질연구회 산소호흡연구회 연구원(1999-2001)
현대 에너지대 환경생물 공학과 연구 교수(2001-2002)
경기과학기술연구원 책임연구원

● 문 서 연
1주) 일반기술

● 김 호
충남대학교 환경공학과 교수

1. 서론

급속한 공업화나 산업구조의 변화등에 의해 과거에는 없었던 화학물질들이 새로이 생성되면서 이들에 의해 발생하는 환경오염문제가 매우 심각한 상태에 달해있다. 이 중에서 특히, 최근 문제화 되고있는 내분비계 장애 화학물질(Endocrine Disruptors : EDs : 환경호르몬)은, 인류 및 지구상의 모든 생물종의 절멸이라는 위기감을 주고 있다. 현재 EDs로 밝혀지거나 의심받고 있는 물질은 약 140여종에 달하는데, 이중 대부분은 호르몬에 대한 영향 이외의 특성으로 인해, 오래전부터 규제기준이 설정되어 생산 및 소비가 중지되었거나, 사용되더라도, 그 양이 적고 규제가 심한 편이다. 그러나, 비스페놀 A(BPA)를 비롯한 몇몇종의 화학물질들은, 별 규제없이 대량으로 생산

되고 일상생활에서 없어서는 안되는 물질로서 소비되고 있다. BPA의 경우, 세계의 총수요량이 1996년에 750만 톤이었으며, 2000년에는 950만톤이 될 것이라고 예상되고 있다.

BPA는 2개의 페놀기 사이에 프로판기가 있는 매우 안정된 구조의 화학물질로 Polycarbonate계 수지 및 Epoxy계 수지등, 플라스틱제조시 경화제로서 사용되며, 식품용기의 도장을 락카의 첨가제등으로 다양하게 사용되고 있다.

최근들어, EDs로서 문제가 드러나자 BPA에 대한 규제가 시작되었으나, 아직 미비한 상태이다. 현재 실시되고 있는 BPA에 대한 규제로는 미국이 자연수계로의 방출농도를 0.1ppm 이하로 규제하고 있는 것을 비롯하여 유럽공동체(EU)에서 식품이나 식품생산물중 BPA농도를 3mg-BPA/kg이하, 그리고 한국과 일본에서 식품이나 식

중생산물중 농도를 2.5mg-BPA/kg이하, 일본에서 재질 중의 BPA 함유량을 500ppm 이하로 규제하고 있는 것이 전부이다.¹⁰

현재까지 BPA의 생분해에 대하여 밝혀진 연구결과는 모두 호기성 상태의 것으로,⁷⁻¹⁰ 아직 혐기성상태에 대한 것이나 BPA에 의한 환경오염문제를 해결하기 위한 처리 기술에 대한 연구는 전무한 상태이다. 따라서 자원이나 에너지 차원에서 볼때, 기존의 생물처리법을 활용하여 BPA를 분해·제거할 수 있는 시스템을 구축하는 것은 매우 의미있는 일이라고 할 수 있다.

본 연구에서는 BPA를 효과적으로 분해·제거할 수 있는 혐기성시스템의 구축을 위해 UASB(Uplow Anaerobic Sludge Blanket)법을^{11,12} 활용하고자 한다.

UASB법은 혐기성 생물학적 폐수처리시 반응조내 활성도가 높은 미생물을 고농도로 유지하여 단시간내 처리하기 위해 고안된 방법으로, 미생물자체에 자기조립기능을 갖게하여 혐기성미생물의 농도를 높인다. 이 UASB 반응조에 있어서 반응조의 형태는 중요한 의미를 지닌다. 그 이유는 이 시스템에서 반응조 상부에 있는 침전부가 미생물의 자기조립에 중요한 요소로써 작용하기 때문이다. 이 공칭에서는, 반응조내의 Granule이 반응조내에서 고액분리가 가능하므로, 반응을 위해 요구되는 기계적인 펌핑에 의해 파괴되지 않고 미생물의 결합도 매우 안정된 상태를 유지한다. 또한, 한번 시작된 Granule의 형성은 통상의 운전조건아래에서는 영구적이라고 알려져 있다.^{11,12}

본 연구에서는 상기 기술한 특징을 지닌 UASB법을 이용하여 비스페놀 A 함유폐수를 처리하고자 검토하였다.

II. 실험재료 및 방법

1. UASB 반응조의 구성

본 연구에서 사용한 UASB 반응조(Fig. 1)의 용적은 3.0L이며, 반응조 온도는 35°C±2°C를 유지시켰다. 반응조는 상부내경 12cm, 하부내경 6cm, 전체높이는 76cm이며, 반응조상부에 Gas Solid Separator(GSS)를 설치하여 생성된 Biogas와 입자간의 분리를 유도하였고 교반기를 설치하였다. 유입수는 Pump-1에 의해 상향류로 공

급하였고, 유출수는 중력에 의해 반응조에서 유출되어 냉장고에 보관되도록 하였다.

2. 유입폐수조성

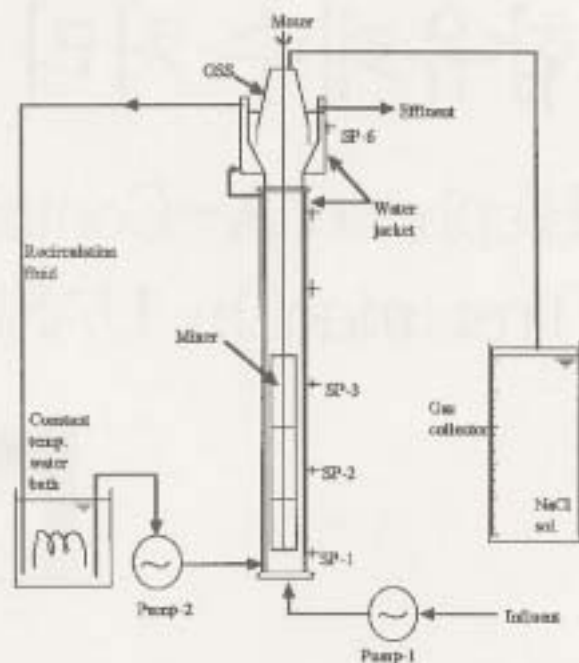


Fig 1. Schematic Diagram of UASB Reactor.

UASB반응조에서 처리한 BPA 함유폐수는 메탄올을 주성분으로한 인공폐수로써 여기에 BPA를 첨가하여 제조하였다. 인공 BPA 함유폐수의 조성은, Methanol 13.5mL, (NH₄)₂SO₄ 267mg, KH₂PO₄ 50mg, 1 M-NaHCO₃ 16.67mL, Trace nutrients의 조성은, FeCl₂·6H₂O 490mg, MnCl₂·4H₂O 35mg, CoCl₂·6H₂O 8.5mg, ZnCl₂ 35mg, NiCl₂·6H₂O 42mg, CaCl₂·2H₂O 35mg, H₃BO₃ 3.5mg, Na₂NO₃·2H₂O 8.5mg, CuCl₂·2H₂O 9mg, 탈이온수 1L(pH 7.2)이다. C:N:P=350:5:1이 되도록, (NH₄)₂SO₄와 KH₂PO₄를 첨가하였고, 1 M-NaHCO₃는 완충액으로 첨가하여 반응조내의 pH를 조절하였다.

3. 운전조건

UASB반응조의 운전조건은 HRT 2일, 유량 1.9L/day, pH 7~8이며, 반응조내의 입상슬러지는 온도와 pH의 영향을 받기 쉬우므로, 온도와 pH는 주의깊게 조절하였다.

4. Start-up

본 연구에서 사용한 입상슬러지는 주정폐수를 처리하던 것이며, 약 60일간 Start-up한 후, BPA 분해실험을 수행하였다. Start-up 기간동안 BPA 농도를 0~5mg/L까지 증가시켰다.

5. 분석

UASB 반응조 유입폐수는 조제시 채취하여, Methanol, TOC, 그리고 BPA농도와 pH를 측정하였다. 또한 처리수는 처리수 출구에서 채취하여 동일항목에 대해 분석하였다. 단, 처리수는 원심분리(15,000×g, 10min)해서 부유물질을 제거한 후에 분석하였다. 그리고 가스검출조에 집적된 메탄올은 GC(FID)로 측정하였다. BPA 분석에는 HPLC를 사용하였다. Table 1.에 GC 및 HPLC의 분석조건을 나타내었다.

Table 1. Analytical conditions of GC and HPLC

Item	Methanol	Methane Gas	BPA
Indicator	Stainless-steel column	GC(FID)	HPLC
Column	Gaspack 54 (GL Science Co.) Column 200°C	Stainless-steel column Poropak Q (GL Science Co.) Column 50°C	Stainless-steel column Telige OD5-80TM (Toxol)
Gas	He	N ₂	
Flow rate	32 mL/min	32 mL/min	1 mL/min
Moving phase	-	-	Acetonitrile/water=1:1
Detection wave			255nm

III. 실험결과 및 고찰

1. Start-up

식용원으로 주정폐수를 처리하던 Granule을 반응조 전 체부피의 3을 채운후 메탄생성균을 우점화시키기위해 메탄올 함유 인공폐수로 60일간 초기운전을 수행하였다. TOC 및 BPA 부하량은 충격을 줄이기 위해 단계적으로 증가시켰다.

2. 고농도의 BPA 함유폐수처리

Fig. 2에 100mg/L의 BPA를 함유한 인공폐수(메탄올 : 10,000mg/L)를 UASB법으로 처리한 결과를 나타내었다. 0일째에 BPA를 유입시키자 5일째 까지는 유출수중의 BPA농도가 유입수에 비해 낮아 BPA가 제거되는 듯이 보였으나, 약 7일후 부터는 제거율은 거의 0%에 가깝게 되었으며, Granule이 파괴되었다. 이에 유입수에 BPA 첨가를 중지하고 탄소원으로 메탄올만을 함유하는 인공폐수를 공급하였다. BPA 유입을 정지시킨 후에도 유출수중에는 BPA가 검출되었기에, 이것은 Granule에 흡착되어 있던 것이 탈착되어 유출되는 것이라고 사료된다. Fig. 2에서 추산하면, UASB 반응조에 공급된 BPA는, 최종적으로 대부분이 유출수중에 포함되어 반응계 밖으로 유출되었다고 볼 수 있었으므로, 결국 100mg/L의 BPA 함유폐수는 UASB법으로 처리되지 않음이 밝혀졌다. 그리고 운전기간동안 pH는 일정하게 유지되었으나, 메탄올 및 TOC의 제거, 그리고 메탄생성은 급격히 저하되었다. 따라서 UASB법 자체의 처리능력이 약화되었다고 볼 수 있

다. 또한 BPA 유입을 중지한 후에도 완전히 기능을 회복하는데 약 2주일이 소요되었다. 이것은 UASB법과 같은 혐기성처리법에 있어서 고농도의 BPA 처리시 장애가 있음을 보여준다.

3. 저농도의 BPA 함유폐수처리

2의 결과로부터 고농도(BPA : 100mg/L)의 BPA 함유폐수에서는 BPA의 분해가 나타나지 않았다. 그 이유로서 ① 혐기성 BPA분해경로는 존재하지 않는다 ② BPA는 혐기성조건아래에서 분해되기는 하나, 메탄올과 같은 공

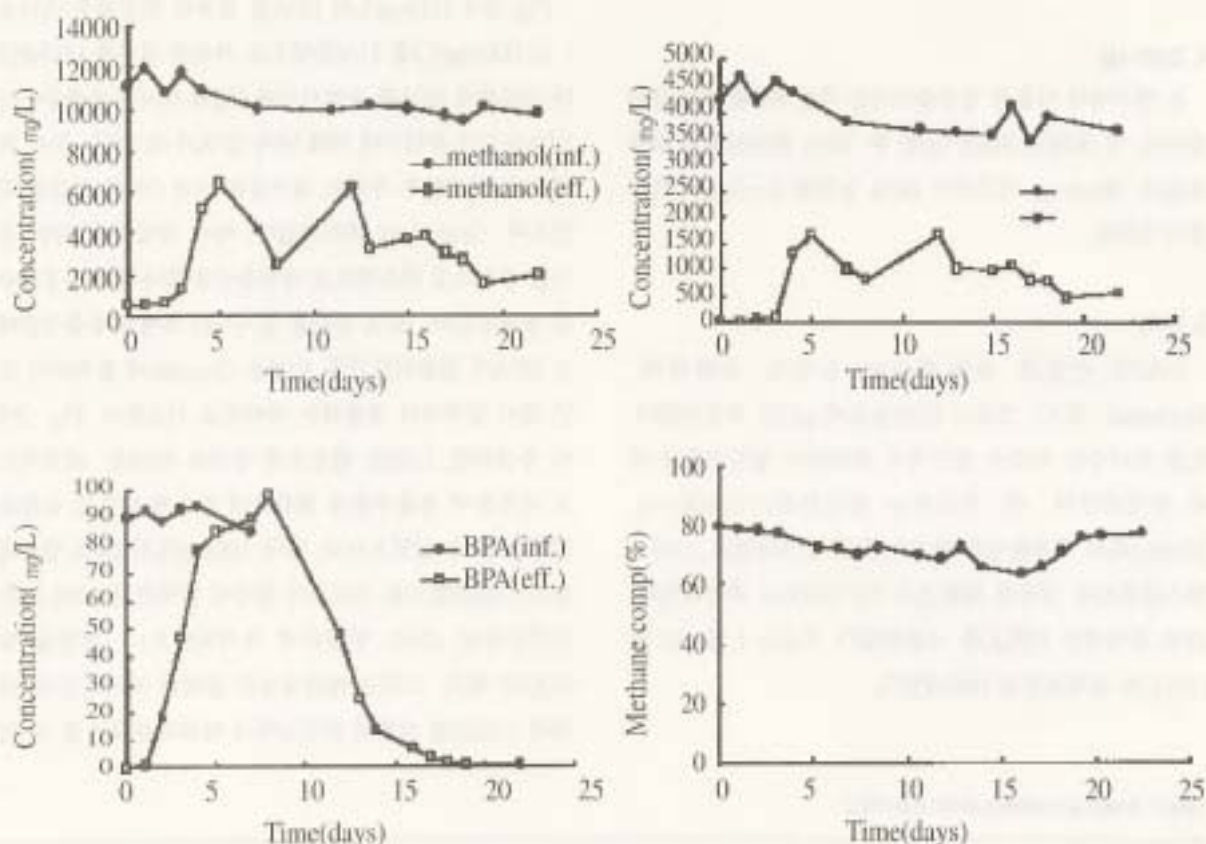


Fig. 2 Time courses of methanol, TOC and EPA removal and methane production in BPA concentration 100mg/L by UASB process. (a) methanol removal, (b) TOC removal, (c) EPA removal, (d) methane production

존기질이 존재하면 분해에 장애를 받는다 ③ BPA의 독성에 의해 UASB 반응조내의 BPA 분해균들이 활성을 잃었다 등을 생각할 수 있다. 이에 우선적으로 ①과 ③의 가능성을 검토하기 위해 저농도의 BPA 함유폐수를 처리해 보았다.

Fig. 3에 BPA농도, Fig. 4에 TOC 및 메탄을 제거, Fig. 5에 pH 및 메탄생성량의 경시변화를 나타내었다.

Fig. 3에 나타낸것처럼, 5mg/L의 BPA를 공급하자, 15일까지는 분해되지 않았으나, 16일째부터 BPA의 분해가 시작되어 21일째는 100%의 BPA가 분해·제거되었다. 4일간의 안정기간을 거친 후, 10mg/L로 농도를 높였다. 5mg/L일때와 마찬가지로 12일까지는 분해되지 않았으나, 13일째부터 분해되기 시작하여 19일째 완전히 분해되었다. 같은 방법으로 연속하여 15mg/L를 주입하자, 8일까지는 분해되지 않았으나, 9일째부터 분해되어 16일

째 완전히 분해·제거되었다. 20mg/L의 BPA를 공급하자 4일까지는 분해가 확인되지 않았으나, 5일째부터 분해가 시작되었다. 그러나 10일째부터 14일째까지는 분해속

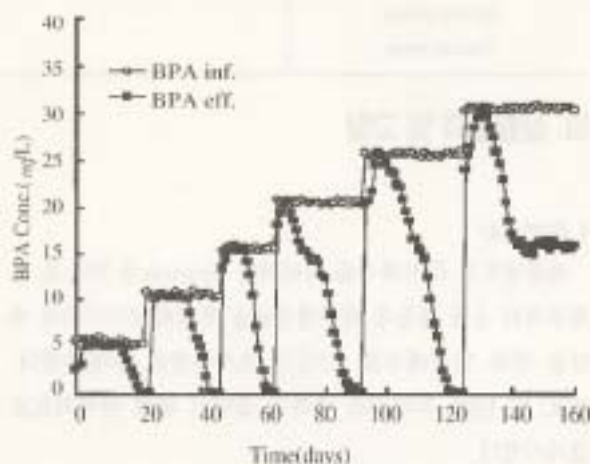


Fig. 3 Time courses of BPA removal by UASB process.

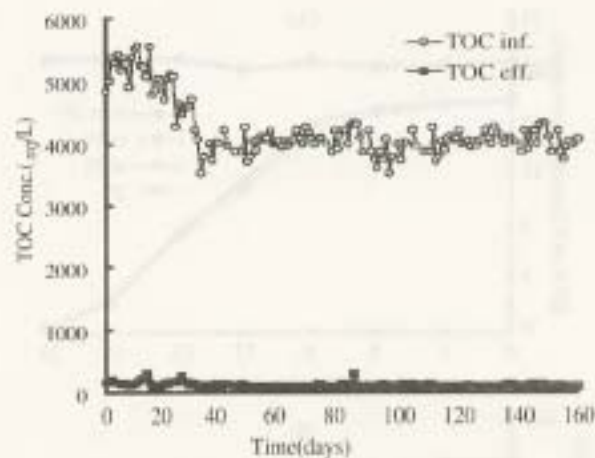


Fig. 4 Time courses of TOC removal by UASB process.

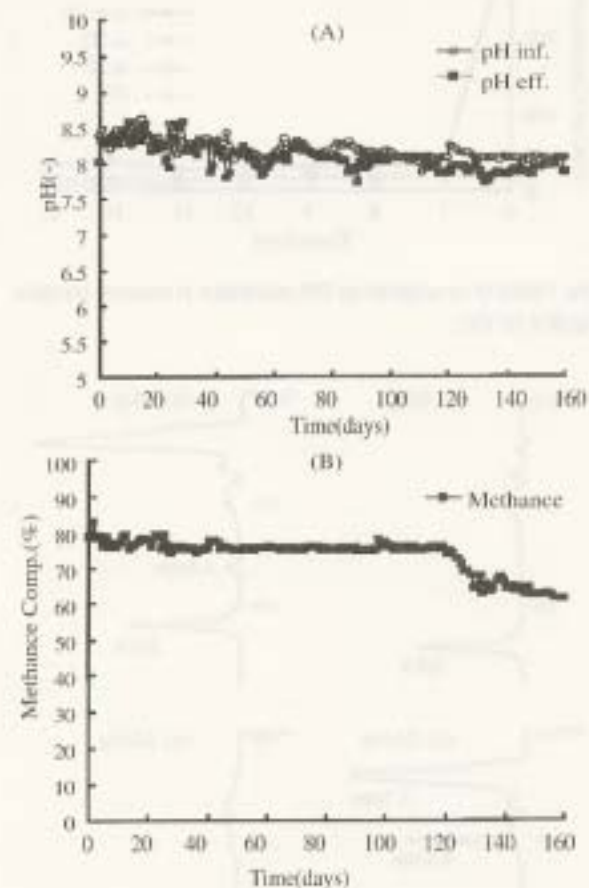


Fig. 5 Time courses of pH and methane production by UASB process.

도가 분해되었다가 다시 15일째부터 급속히 분해되기 시작해 26일째 완전히 분해·제거되었다. BPA농도를 25mg/L로 높이자 6일째까지는 별 반응이 없다가 7일째

부터 분해되기 시작하였다. 그러나 20mg/L이하 마찬가지로 19일째까지는 분해가 둔화되었다가 분해되기 시작하여 29일째 완전히 분해되었다. 안정기간을 기친 후 30mg/L로 BPA농도를 높였다. 8일째부터 조금씩 분해되기 시작하였으나, 19일째에 분해속도가 둔화되었다. 그 후 30일째까지 Monitoring 하였으나 더 이상 분해되지 않았다.

이상의 결과로부터, 혐기성 상태에서도 BPA 분해가 가능성이 확인되었고, 25mg/L까지는 농도를 증가시켰음에도 불구하고 초기 분해개시 시간이 짧아진 점으로 보아, 순양상에 따라 분해 활성이 높아짐이 밝혀졌다. 그러나 20mg/L의 경우, BPA농도가 15mg/L인 지점에서 분해가 둔화되어 약간의 정체기간이 있었으며, 25mg/L을 주입하였을때도 20mg/L 때보다는 정체기간이 짧았지만 같은 현상이 있었다. 30mg/L의 경우에는 정체지점에서 더 이상 분해되지 않았으며, Granule의 크기가 작아지면서 분해되기 시작하였다. 또한, 5mg/L에서 25mg/L까지는 메탄올 및 TOC의 제거율이 90%이상 유지되었으며, 메탄올유율도 약 75%로 급격히 변화를 보이지 않았다. 즉 이 정도의 BPA농도는 반응조내 Granule의 활성에 독성등의 영향을 주지 않는다고 볼 수 있다. 따라서, 유입수 BPA농도 25mg/L정도가 본 UASB 장치에 의한 BPA 처리의 한계라고 사료되며, 이때의 부하는 27.9mg-BPA/L·반응조/day이다.

4. BPA 흡착에 미치는 BPA농도의 영향

전"의 호기성 BPA 분해실험결과에서 보면, BPA 자체의 물리적 흡착특성에 의해 실험초기단계에서 BPA농도가 급격히 감소된다고 보고되어 있다. 이에 혐기성상태에서 물리적흡착의 발생 유무와 흡착량과 BPA 농도와의 관계에 대하여 검토하였다. 그리고 메탄올의 유무에 의한 흡착량의 변화에 대해서도 알아보았다. 5회의 평균값을 Fig. 6에 나타내었다. 실험결과, 메탄올의 유무에 관계없이 흡착량은 BPA 농도에 거의 비례하였다.

5. 혐기성상태에서의 BPA분해에 미치는 공존기질의 영향

상기 3에서 제기된 ②의 의문점을 해결하기 위해, 인공

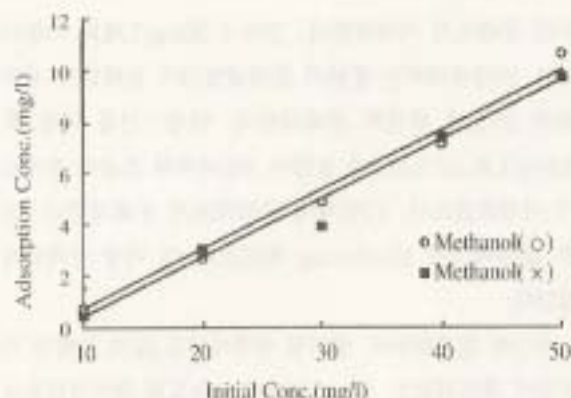


Fig. 6 Effect of BPA concentration on BPA adsorption.

BPA 함유폐수에 메탄올을 첨가한 배지와 첨가하지 않은 배지를 작성하여 Batch 실험을 수행하였다. 비교를 위해 Granule을 넣지않은 Control 실험도 병행하였다. BPA농도 20mg/L의 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

이 결과에서 보면, Control 중 메탄올함유배지(C-m20)와 메탄올을 첨가하지 않은 배지(C-20)는 BPA 및 TOC의 농도가 초기농도를 그대로 유지하였다. 그러나, Granule을 넣은 시료중에서 메탄올 첨가배지(m20)와 메탄올 무첨가배지(20)는, BPA 및 TOC가 분해-제거됨이 나타났다. 또한 m20과 20 시료의 분해제거 및 분해제거량이 거의 유사한 경향을 보여주었다. 다만, m20의 경우 초기 약 400mg/L의 TOC 중에서 3일째에 거의 90% 이상이 급속히 제거되었다.

이상의 결과로부터, 공존기질로 사용한 메탄올을 BPA 분해에 어떠한 영향도 미치지 않음이 밝혀졌다.

6. 혐기성 BPA 대사경로 추정

혐기성 BPA 분해에서는 9개의 분해중간대사물이 생성되고, 이중 2,3-비스(4-히드록시페닐)-1,2-프로판디올과 p-히드록시페나실알콜은 더이상 분해되지 않고 잔존하며, 이에 의해 초기 TOC 농도와 약 15%가 잔존한다고 보고되어 있다).

본 연구에서 UASB법을 이용하여 혐기성 BPA 대사경로를 검토한 결과, HPLC 분석에 의해 BPA 분해시 중간대사물로 R.T=1.7min과 4.1min의 피크가 검출되었다. 그러나, 이 피크들은 시간경과에 따라 점차 감소되어 최종

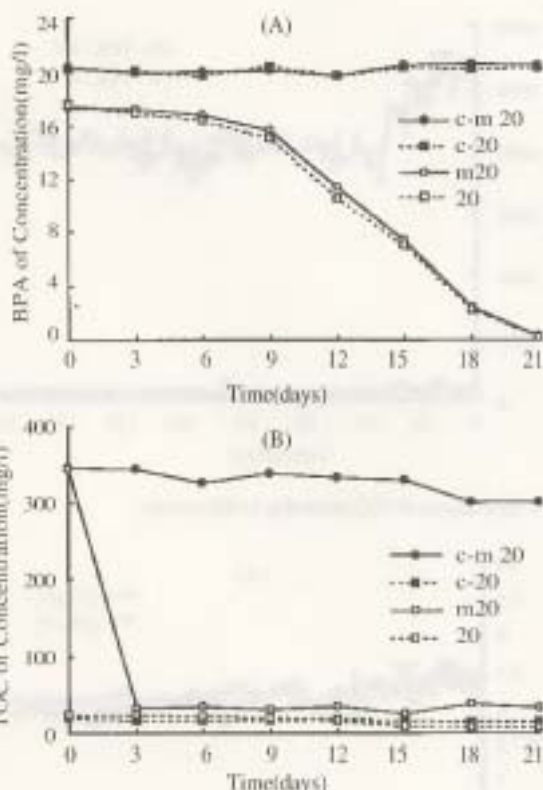


Fig. 7 Effect of co-substrate on BPA degradation in anaerobic condition. (a) BPA (b) TOC

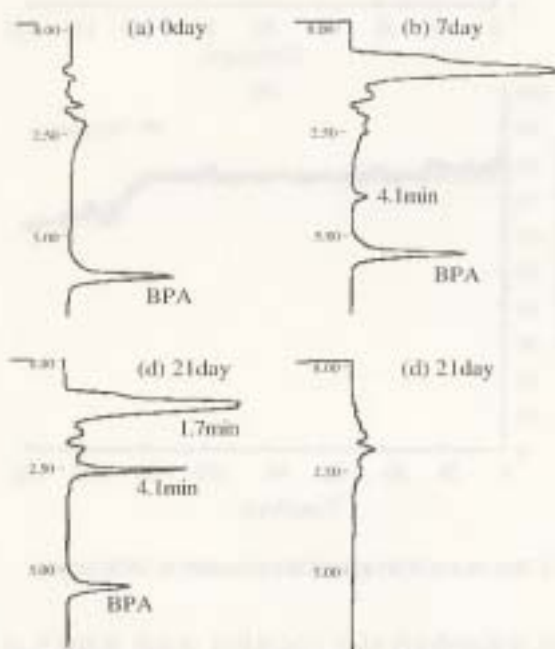


Fig. 8 Time courses of metabolites accumulation in BPA degradation by UASB process.

적으로 완전히 제거되었다(Fig. 8).

이에, BPA가 혐기성 상태에서 분해될 때는, 호기성분해 때와는 전혀 다른 경로로 분해되며, 호기성분해에서처럼 난분해성의 중간대사물을 남기지 않음이 밝혀졌다. 이 점에서 볼 때, 혐기성 처리방법이 호기성처리 방법에 비해 환경면에서 볼 때 더 유효한 방법임이 확인되었다. 다만, 처리한계농도가 25mg/L라는 점을 극복할 수 있는 방법의 개발이 중요한 과제라고 사료된다.

IV. 결론

본 연구에서는 UASB법을 이용하여 내분비장애화학물질의 하나인 BPA를 함유한 폐수를 혐기성으로 처리하여, 혐기성처리 가능성과 대사경로등에 대하여 검토하여, 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) UASB법을 이용한 BPA 함유폐수처리에 있어서 고농도(BPA : 100mg/L)의 경우에는, UASB반응조내의 Granule 상태가 악화되면서 운전이 불가능해졌다.

(2) 저농도(BPA : 5~25mg/L)에서는, 순조롭게 BPA 분해가 진행되었으며, 순양함에 따라 분해 활성이 높아짐이 밝혀졌다. 그리고, 이때의 반응조내 Granule상태 및 메탄발생등으로 보아, 운전 상태는 매우 안정적임이 확인되었다. 즉, 혐기성 상태에서도 BPA 분해가 가능함이 밝혀졌다.

(3) 본 연구결과로만 볼 때 UASB법에 의한 BPA 함유폐수의 혐기성처리의 한계 BPA 농도는 25mg/L이며, 이때의 부하는 27.9mg-BPA/L-반응조/day 였다.

(4) 혐기성 BPA 분해에 있어서 공존기질로 사용한 메탄은 BPA분해에 어떤 영향도 주지 않음이 확인되었다.

(5) 혐기성상태에서 Granule에 축적되는 BPA의 축적량은, 메탄올의 유무에 관계없이 BPA 농도에 거의 비례하였다.

(6) 혐기성 BPA 분해시 중간대사물로 2개의 피크가 검출되었으나, 모두 완전히 제거되었다. 즉, 혐기성 BPA 분해에 있어서는 완전분해됨이 밝혀졌다. 이렇게 강존하는 난분해성 대사물질이 없다는 점을 환경적 측면에서 볼 때 호기성처리여 비해 더 유효한 BPA처리 방법이라고 사료된다.

참고문헌

1. Coborn T., Dumanoski D., and Myers J. P. Our Stolen Future(1996).
2. 日本環境府, 化學物質と環境(1996)
3. Industry News, ChemExpo, Chemical Profile, Bisphenol A, (1996).
4. 環境廳 環境化學物質研究會 編 環境化學物質要覽, 丸善株式會社, pp. 300-301 (1988)
5. Dom P. B., Chou C. S. and Gentempo J. J. : Degradation of bisphenol A in the natural waters, Chemosphere, 16, 1501-1507(1987)
6. Gandaa J. S., Losada P. P., Mohia P. L., Lozano J. S. and Abuin S. P. : RP-HPLC-TSP-MS of epoxy resins bisphenol A diglycidylether type, J Chromatograp. Sci., 30, 11-16(1992).
7. 일본NHK방송, NHK Special(1997.11.21).
8. Lobos J. H., Leb T. K. and Su T. M. : Biodegradation of bisphenol A and other bisphenols by a gram-negative aerobic bacterium, Appl. Environ. Microbiol., 58, 1823-1831 (1992).
9. C. S. Jin, H. Kang and M. Fujita, Studies on Aerobic Biodegradation Mechanism of Bisphenol A, Journal of Korean Society of Environmental Engineers, 20, 3, pp.397-410(1998).
10. C. S. Jin, K. Tokuhro, M. Ike, K. Furukawa and M. Fujita, Biodegradation of Bisphenol A by River water Microcosms, 19, 11, pp.878-884(1996).
11. Lettinga, G., Van Wersen, A. F. M., De Zeeuw, S. W., and Klapwijk, A., Use of Upflow Sludge Blanket(USB) Reactor Concept for Anaerobic Treatment, Biotech. and Bioeng., Vol. 22, pp. 667-734(1980)
12. Lettinga, G., Feasibility of Anaerobic Digestion For the Purification of Industrial Wastewater, Wat. Sci. Tech., Vol. 19, pp. 331(1987)