

## 흡착특성이 다른 내분비계 장애물질 3종, Amitrol, Nonylphenol, Bisphenol-A의 GACs에서의 흡착 특성

최근주<sup>†</sup> · 김상구 · 권기원 · 지용대 · 김승현\* · 김창원\*\*

부산광역시 상수도사업본부  
\*경남대학교 토목환경공학부  
\*\*부산대학교 환경공학과

### Adsorption characteristics of Amitrol, Nonylphenol, Bisphenol-A with GACs

Keun-Joo Choi<sup>†</sup> · Sang-Goo Kim · Ki-Won Kwon · Yong-dae Ji · Seung-Hyun Kim\* · Chang-Won Kim\*\*

Busan Metro City Waterworks

<sup>†</sup>Department of Civil and Environmental Engineering, Kyungnam University

<sup>\*\*</sup>Department of Environmental Engineering, Pusan National University

(Received 12 February 2004, Accepted 26 February 2004)

**Abstract** : Adsorption characteristics of three endocrine disruptors, amitrol, nonylphenol, and bisphenol-A, were evaluated depending on the type and service duration of activated carbon (AC). Bituminous coal-, wood-, and coconut-based coals were tested. Bituminous coal-based AC (BCAC) had the greatest sorption capacity for the three chemicals tested, followed by wood-based AC (WAC) for nonylphenol and coconut palm-based AC (CAC) for bisphenol-A. During the column test, amitrol removal efficiency increased over time, indicating that hydrophilic endocrine disruptors are biodegraded in the AC column. Removal efficiencies of hydrophobic compounds such as nonylphenol and bisphenol-A decreased over time since the main removal mechanism was adsorption. The order of the amitrol removal was: BCAC-5.9 yr, CAC-3.1 yr > BCAC-2.2 yr > BCAC-virgin > CAC-virgin > WAC-virgin > WAC-3.1 yr. In general, used AC had greater removals than virgin AC. The order of the bisphenol-A removal was: CAC-virgin > BCAC-2.2 yr > CAC-3.1 yr > WAC-virgin > BCAC-5.9 yr > WAC-3.1 yr. The order of the nonylphenol removal was: BCAC-virgin > WAC-virgin > CAC-3.1 yr, WAC-3.1yr > BCAC-2.2 yr > BCAC-5.9 yr > CAC-3.1 yr. Bituminous coal AC performed the best over time. Endocrine disruptors such as these three compounds appear to be removed effectively by activated carbon through biodegradation and adsorption. Wood and coal based among the virgin ACs and 3.1 years used wood base among the used ACs appeared the lowest carbon usage rate(CUR) for nonylphenol removal by prediction model. Virgin and used coconut base ACs except BCAC had the lowest CUR for removal Bisphenol-A. Biodegradation of nonylphenol and Bisphenol-A did not occurred during the 9,800 bed volume experiment period. BCAC had the highest biodegradation capacity of 46% for amitrol among virgin ACs and the used coal based ACs had 33-44% higher biodegradation capacity than virgin's for amitrol so biodegradation is the effective removal technology for hydrophilic material such as amitrol.

**keywords** : Endocrine disruptors, Amitrol, Bisphenol-A, Nonylphenol, CUR, Biodegradation

## 1. 서 론

지난 40여년 동안 농약이나 산업용 화학물질과 같은 환경오염물질이 야생동물이나 인간의 호르몬과 유사한 작용을 하는 증거들이 제시되어 왔다. 호르몬은 생체내에서 합성, 분비, 이동, 인식, 신호전달, 전사 및 번역의 변화, 효소 활성화 등의 과정을 통하여 기능한다. 내분비계 장애물질은 이러한 각 단계에 작용하여 내분비계 호르몬 작용의 모방, 갈항, 합성과 대사의 방해 작용을 나타내게 된다.

제조제로 사용되는 amitrol이나 polystyrene tubes에서 유

리되는 nonylphenol, polycarbonate flasks에서 유리되는 bisphenol-A 등은 estrogen의 영향을 모방한다. 이들 물질들의 국내 검출 수준에 관해서는 Table 1에서 보고한 바와 같이 미량 수준이지만 식물연쇄에서의 농축성, 극미량으로도 내분비 호르몬에 교란을 일으켜 생식 이변을 나타내는 점이 크게 우려되는 점이다.

입상활성탄에서의 흡착제거는, 수온, 활성탄 재질, 세공용적분포, 활성탄의 사용기간에 따른 흡착능의 감소외에 피흡착질의 분자량, 물·옥탄을 분배계수(Log P: Kow)등에 의해 좌우되는 공정이다. 본 연구는 입상활성탄 원료로써 석탄계(BCAC), 야자계(CAC), 목탄계(WAC)로 구분하고, 또한 활성탄의 사용연한에 따라 각각의 활성탄마다 신탄과 사용탄으로 분류하여 7종을 선정하여 log P값이 상이한

<sup>†</sup> To whom correspondence should be addressed.  
ckj0902@waterworks.busan.kr

**Table 1.** The concentration of EDCs in the water environment  
(Korea environment agency report, 2000, 2001, 2002)

	Amitrol			Nonylphenol			Bisphenol-A		
	'99	2000	2001	'99	2000	2001	'99	2000	2001
Total water system (average)	0.03	0.02	0.3	0.4464	0.1681	0.36	0.0518	0.0488	0.080
Detection-range	0-0.3 (14%)	0-0.4 (12%)	0-3.8 (30%)	0.0399-5.88 (100%)	0.01- 0.91 (100%)	0-0.98 (86%)	0.0056-0.97 (100%)	0-0.411 (81%)	0-1.172 (67%)
Mulgum (낙동강 하류)	0	0	0.5	0.1849	0.17	0.23	0.0111	0.008	0

\* Unit :  $\mu\text{g/L}$ , (%) : Detection frequency = (detection spots/check spots)  $\times$  100

Amitrol, nonylphenol, bisphenol-A에 대해 수행하였다. 입상 활성탄 흡착과정은 상향류식 연속흐름 방식으로 진행했고, 분석장비로는 신속한 소량시료의 분석을 위해 전처리 농축 없이 LC/MSD를 사용하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험 재료

활성탄의 원료에 따른 분류를 위해 Coal원료의 활성탄은 F400(calgon; BCAC), 야자계 원료의 활성탄(CO.; CAC)은 KS 1등급 활성탄을, Wood 원료의 활성탄은 PICA제품(WAC)의 활성탄을 사용하였으며, 이들 활성탄을 신탄과 사용탄으로 구분하여 총 7가지로 분류하여 Table 2에 그 종류를 표시하였다. 활성탄처리수의 pH가 현장에서는 중성영역을 고려하여 등온흡착실험과 pilot-plant실험에서 활성탄을 증류수로 세척하여 pH6~8의 중성영역으로 조성 후 105°C에서 건조하여 실험하였다. 또한 활성탄의 비표면

적과 세공용적등 물리적인 특성차이에 따른 흡착과정을 이해하기 위해 사용탄을 포함, 각각의 활성탄의 표면적과 세공용적을 측정하여 Table 2에 수록하였다.


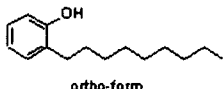
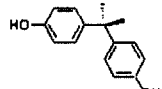
실험대상인 Nonylphenol, Bisphenol-A, Amitrol 3종의 특성 및 국내 사용량을 Table 3에 표시하였다. 그 표준물질은 Dr.Ehrenstorfer GmbH제품을 사용하였는데 각각의 물질의 표준용액 조제는 Nonylphenol의 경우 전혀 물에 녹지않고, Bisphenol-A의 경우 소량 녹아 각각 메탄올 소량을 사용하여 녹인후 초순수에 희석해 각각 10000ppm, 5000ppm을 만들어 사용하였으며 Amitrol의 경우 수용성이라 그대로 초순수에 녹여 5000ppm으로 조제하였다. Batch와 연속흡착실험시는 이 표준용액을 Table 4에 표시된 DOC 0.6~0.8 ppm정도의 시료수에 매일 희석, 조제후 실험에 사용하였다. Nonylphenol은 최종 분해 형태로 실제 수중에서는 ethylene oxide molecules와 hydrocarbon chains가 결합된 중합체로 존재하게 되는데, 본 실험에서는 Nonylphenol을 메탄올에 녹여서 물에 용존시킨 후 실험하였다. 이것은 수중에 poly-

**Table 2.** The physical characteristics of GACs

Species	coal			coconut		wood	
	BCAC	BCAC-2.2yr	BCAC-5.9yr	CAC	CAC-3.1yr	WAC	WAC-3.1yr
Case	BCAC	BCAC-2.2yr	BCAC-5.9yr	CAC	CAC-3.1yr	WAC	WAC-3.1yr
BV[v/v]	0	49,000	170,000	0	89,600	0	89,600
OP[Yr]	new	2.2	5.9	new	3.1	new	3.1
specific area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	1050	855	372	1260	524	1610	295
pore volumn ( $\text{cc/g}$ )	0.639	0.495	0.349	0.527	0.328	1.12	0.191

\* BV : Bed Volume, OP : Operating periods

**Table 3.** Properties of Endocrine disruptors (Amitrol, Nonylphenol, Bisphenol-A)

	Amitrol	Nonylphenol	Bisphenol-A
CAS NO.	61-82-5	25154-52-3	80-05-7
Formula	$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$
Mol Weight	84.1	220	228.3
Structure		 ortho-form	
Log P (octanol/water)	-0.86	5.76	3.32
Consumption, ton/year,1998	1.3	11,589.95	84,082.90

**Table 4.** Characteristics of raw water

Parameters	pH	Turbidity (NTU)	Alkalinity (mg/L)	DOC (mg/L)	UV 254 (cm-1)
Measurement	7.0~7.2	0.04~0.08	31~47	0.6~0.8	0.06~0.09

**Table 5.** Analysis conditions of LC/MSD

	Amitrol	Nonylphenol	Bisphenol-A
mode	API, positive	APCI, negative	APCI, negative
frg.V	80	150	150
mobile phase	ACN : 5mM TDFHA =25 : 75	ACN : 50mM CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> = 45 : 55	ACN : 50mM CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> = 45 : 55
flow(mL/min)	0.3	0.4	0.4
extract ion	85(M+1)	219(M-1)	227(M-1)

※ M : molecular weight

ethoxylated nonylphenols(NPnEO)인 ethylene oxide 등이 결합한 저중합체(oligomers)형태를 띄게 될 것으로 사료된다.

## 2.2. 실험 방법

### 2.2.1. Pilot-plant연속 흡착 실험

연속흡착실험은 각각의 환경호르몬물질 회색액조에서 정량펌프를 이용하여 분당 14 ml/min으로 압력탱크로 이송하여 압력탱크에서 직경 20mm인 7개의 투명아크릴 활성탄 흡착조로 2 ml/min씩 균등 분배되도록 조절하였다. 칼럼내 활성탄을 30cc 충전하여 EBCT가 15min가 되도록 조절하였고, 활성탄 흡착조 운전은 상향류식으로 하였다, 활성탄의 역세척 주기는 2-3일에 한번씩 하였고 역세척 방법은 활성탄 칼럼 상부로 1.0mm tube를 활성탄 하층까지 주입한 후 50%정도 활성탄이 팽창되게 역세수를 공급하여 역세척을 하였다. 시료로는 웅집어과 및 입상활성탄 처리하여 DOC 0.6~0.8 mg/L, 탁도 0.04~0.08 NTU 정도의 처리수에 환경호르몬 표준물질을 주입하여 초기농도가 200~500 µg/L로 spiking한 것을 사용했다. 이와 같이 부유물이 없고 DOC가 있는 회색수를 사용한 이유는 스케일, 역세주기, 분석조건 등을 고려하여 정수장의 실제 운전상황과 좀더 가깝게 하고자 하였으며, 환경호르몬 농도는 실제 검출되는 농도 값보다는 고농도로 하여 breakthrough experiment의 오차를 줄이고 전처리 없이 소량의 시료를 신속하게 분석할 수 있는 범위로 정했다.

### 2.2.2. Analysis by LC/MSD

Agilent LC/MSD system이 분석장비로 사용되었고 본 실험에서는 전처리 농축과정없이 100µl의 시료를 주입, 분석하였다. LC/MSD 분석조건은 Table 5와 같다.

Amitrol, nonylphenol, bisphenol-A를 신속하게 소량의 시료 분석이 가능토록 하기 위하여 전처리 농축없이 FIA (Flow Injection Analysis)method로 분석하여 각 물질별 Extract ion의 chromatogram을 구해 calibration하였다. 흡착 실험에 사용한 DOC가 0.6~0.8 ppm 정도인 시료수에 환경호르몬 표준물질을 단계별로 첨가하여 정량했고, Keiji 등 (2003)의 연구에서 처럼 증류수에 같은 방법을 사용 정량 calibration하여 그 비를 구해 적용시켜 시료 matrix가

다를때의 시그널값의 차이를 보정하였다. FIA method로 분석시 MS로 주입되는 시료의 matrix를 일정하게 해주어 오차를 줄이고자 했고, 이 분석법으로 물질별 각각 3, 15, 5 µg/L의 정량한계값을 설정할 수 있었는데 이 방법에 다량의 시료를 전처리 농축하는 과정을 첨가한다면 그 정량한계값을 수백배 더 낮출 수 있을 것이다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 입상활성탄연속칼럼흡착

신탄 및 사용중인 입상활성탄이 가지는 endocrine disruptors의 연속흡착특성을 평가하기 위해 최고 Bed Volume 9800 까지 칼럼실험을 수행하였다.

Fig. 1의 Amitrol의 경우 BCAC에서 초기 제거율이 신탄이 83.7%, 사용탄 2종도 신탄과 비슷한 제거율을 보이고 있으며, BV값이 3900에서 신탄의 경우 흡착제거율이 68.7%로 감소했으나 사용탄의 경우 BV값이 4300 이상부터는 조금씩 제거율이 상승하고 있는 현상이 나타나며, 특히 BV이 경과함에 따라 신탄보다는 그 사용기간이 긴 사용탄일수록 처리효율이 최고 94%까지 높게 나타나는 것은 처리기작이 흡착만이 아닌 생물학적 제거와 같은 다른 제거 원리가 적용되는 것으로 보인다.

야자계의 경우 신탄의 초기 제거율이 81.7%, BV 값이 4000전후의 제거율이 68%정도로 석탄계와 유사하나 제거율이 고르지 않고 중간에 45%까지 떨어지는 기록을 보이고 있다. 목탄계의 경우 신탄의 초기 흡착제거율이 10.7%로 거의 제거 효과가 없었고, BV값이 1823인 19일 경과시점에서 최고 제거율이 67%를 보이며, 제거율이 시간이 경과할수록 오히려 개선되는 현상을 나타냈다. 또한 신탄의 경우 사용일수가 오래될수록 현재 사용탄들과 같이 흡착보다는 생물학적처리로 전환된다고 볼 때 WAC-virgin이 BV 초기에 제거가 거의 없이 제거율이 오히려 상승하는 것은 다른 2종류의 활성탄보다 생물처리 전환은 빠르지만 다른 2종류의 활성탄 제거율에 크게 못미쳐 amitrol의 제거에는 부적절한 것으로 드러났다. 이는 목탄계 활성탄의 특성이 amitrol과 같은 친수성이 큰 물질에 대해 흡착능은 거의 기

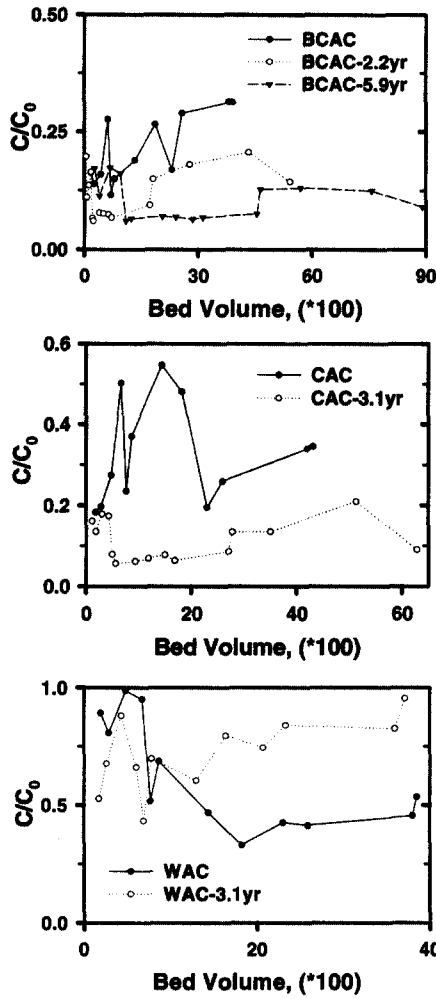


Fig. 1. Adsorption of Amitrol by GACs.

\* GACs : Granular Activated Carbons,  $C/C_0$  : Residual conc./Initial conc.

대할 수 없고 흡착이 진행되면서 활성탄에 자생적으로 성장해 서식하는 미생물들에 의해 제거된다고 보여지며, 한편 목탄계 사용탄 WAC-3.1yr의 경우 BV 약 1290부터 그 제거율이 20% 이하로 급격히 떨어지기 시작하고 이후 제거율의 변화가 심해지다가 BV 3700부근에서 거의 제거효율이 없어 생물처리에도 한계가 있는 것으로 보인다. 제거경향은 석탄계가 가장 높고, 야자계, 목탄계 순으로 감소하는 것을 알 수 있었다.

Fig. 2의 Nonylphenol의 경우 흡착이 잘되는 소수성 물질로 분탄실험에서의 마찬가지로 전체적으로 활성탄 사용연수에 따라 그 제거율의 차이를 뚜렷하게 보이고 있다. 유입농도 500 ppb에서 신탄 3종의 본 실험에서의 정량한계값인 20 ppb값 전후의 최초누출시기를 비교하면, 석탄계가 BV 6300, 야자계가 1500, 목탄계가 2800부근인 것으로 나타나 석탄계의 흡착력이 가장 우수했고 다음이 목탄계 신탄인 것을 알 수 있었다. 사용탄의 경우는 20 ppb이상 누출이 BCAC-2.2yr의 경우 BV이 1500이상이고, BCAC-5.9yr의 경우 1300부근이며, BV 9000이상에서도 50% 이상의 흡착제거율을 보여, DOC에 의해 흡착능이 손실된 활성탄

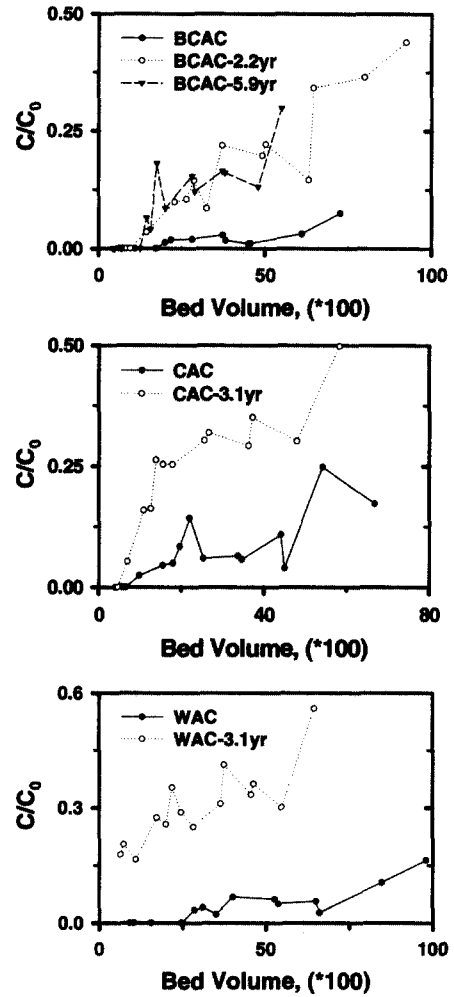


Fig. 2. Adsorption of Nonylphenol by GACs.

이라도 nonylphenol물질에 관해서 흡착능이 남아 있음을 알 수 있었다. 또한 야자계 사용탄의 경우 BV 600이상에서 20 ppb이상의 초기누출이 시작되었고, 사용일수는 다르지만 활성탄 종류별 최초누출시기로 흡착을 비교하면 BCAC-2.2yr > BCAC-5.9yr > CAC-3.1yr > WAC-3.1yr의 순서로 나타났다.

Fig. 3의 Bisphenol-A의 경우 정량한계값인 5 ppb이상 누출되는 시기를 보면 신탄은 BCAC가 BV 900~1200, CAC 800~1200, WAC 500~700값을 보여 목탄계인 WAC에서 빠른 누출현상이 나타났고, 석탄계, 야자계는 서로 비슷한 BV에서 나타났다. 또한 BCAC와 사용탄인 BCAC-2.2yr, BCAC-5.9yr의 경우 BV값이 각각 4700, 4200, 4000정도에서 제거율이 90% 이하로 급격히 감소하기 시작해 사용탄의 BV값이 6500~8000에서 50% 이하의 제거율을 나타냈고, CAC, CAC-3.1yr의 경우 BV값이 각각 7400, 4700부터 제거효율이 급격히 감소했다. WAC의 경우는 BV값이 4500 이상에서, WAC-3.1yr의 경우 초기단계인 BV 약 500 이상에서 90% 이하의 제거율을 보이고 있어 다른 2물질과 마찬가지로 목탄계 사용탄의 초기제거능이 가장 떨어지는 것으로 드러났다.

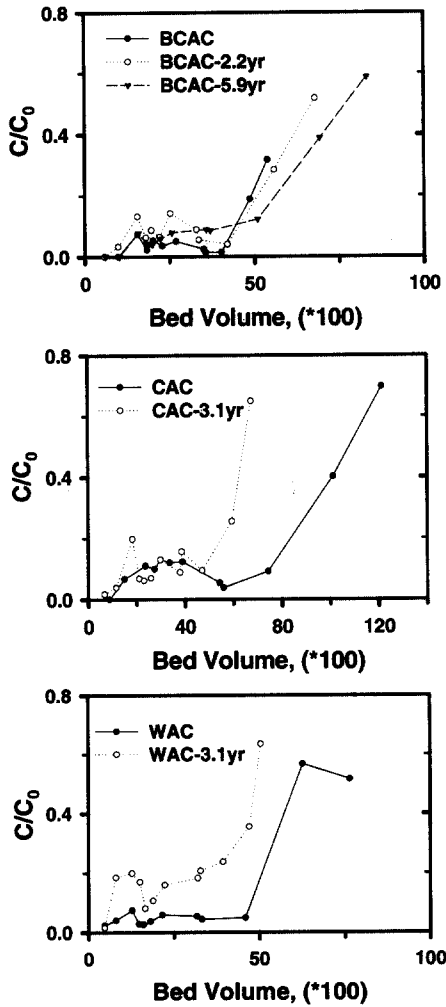


Fig. 3. Adsorption of Bisphenol-A by GACs.

3.2 입상활성탄의 수명과 활성탄 사용율

각각의 endocrine disruptors에 대한 GACs의 용량(capacity)을 평가하기 위하여 Snoeyink (1990)의 연구에 의한 carbon usage rate(CUR)와 bed life(Y)에 관한 식 (1), (2)를 사용하였다.

$$CUR(g/day) = \frac{(C_0 - C_1)F}{(q_e)_0} \tag{1}$$

- $C_e$  : equilibrium concentration(mg/L)
- $C_0$  : influent concentration(mg/L)
- $C_1$  : desired effluent concentration(mg/L)
- F : volumetric flowrate of contaminated liquid treated(L/day)
- $(q_e)_0$  : amount adsorbed per unit mass of carbon at  $C_0$ , ( $q_e = k \cdot C_e^{1/n}$ )
- k, 1/n : Freundlich constants

$$Y(day) = (V) \cdot \rho_{GAC} \frac{(q_e)_0}{(C_0 - C_1)F} = \frac{(V) \cdot \rho_{GAC}}{CUR} \tag{2}$$

V : volume of adsorber (L)

$\rho_{GAC}$  : apparent density (g/L)  
 Y : bed life (yr)

식 (2)는  $C_e=C_0$ 를 가정할 때 구해지며, 식 (1)을 연속 칼럼에서의 파라미터를 사용하여 식 (3)과 같이 변환할 수 있다.

$$CUR(g/day) = \frac{\rho_{GAC} \cdot F}{BV_{breakthrough}} \tag{3}$$

$BV_{breakthrough}$  : bed volumes to breakthrough [-]

CUR을 구하기 위해 식 (1), (3) 모두 사용이 가능하며  $(q_e)_0$ 값 또는  $BV_{breakthrough}$ 을 구하기 위해 연속흡착실험에서의 BV 5800~9800까지의 결과를 토대로 초기농도와 유출 농도가 거의 같아지는 final point를 경계조건으로 설정하여 Freundlich식인  $q_e = k \cdot C_e^{1/n}$ 의 형태로 BV를 연장하여 예측하였고 그 결과 구해진 k와 1/n값을 Table 6에 표시했다. 일반적으로 활성탄으로의 흡착 제거되는 정도를 평가하기 위하여 PAC(powder activated carbon)를 이용한 batch식의 등온흡착실험으로 Freundlich식을 적용하여 흡착 계수를 구하게 된다. Table 6의 k와 1/n은 GAC를 사용한 소규모 연속칼럼 실험을 통해 구한 값으로 실제 정수장에서의 활성탄 종류별 Nonylphenol 및 Bisphenol-A의 흡착용량을 평가하는 데 보다 적절한 운전인자를 제공할 것으로 사료된다.

회귀식의 상관도 값이 최소 70% 이상의 것만을 사용하였고 nonylphenol의 석탄계 실험의 경우 97% 정도의 높은 상관 관계를 맺을 수 있었다.

각각의 활성탄 종류별 CUR값을 Table 7에 나타내었는데 nonylphenol의 경우 WAC와 BCAC가 가장 활성탄이 덜 소요되는 것으로 표시되었다. 사용탄중에서는 WAC-3.1yr이 석탄계 2년 사용탄인 BCAC-2.2yr보다 사용기간이 긴데도 불구하고 가장 적게 사용되는 것으로 나타나 큰 공극이 많고 특히 목탄계탄에 많은 응집시키는 성질이 있는  $P_2O_5$  등의 미량 함유물질이 제거 효과를 낸다고 사료되며 미세공극이 많은 야자계인 CAC-3.1yr의 경우 석탄계의 5.9yr사용탄보다 사용연수는 작는데 CUR값이 비슷해 nonylphenol의 제거능이 상대적으로 떨어지는 것을 알 수 있었다. Bisphenol-A의 경우는 석탄계 실험인 BCAC를 제외하면 야자계 탄이 목탄계보다 신, 구탄 모두 CUR값이 작고 석탄계 사용탄들에 비해서도 적게 소요되는 것으로 나타나 야자계 탄의 미세공극특성이 제거능을 좀더 향상시킨 것으로 판단된다. 다른 endocrine disruptors에 관해서도 위와같은 방법으로 CUR값을 구한다면 이들 물질의 GAC제어에 효율적인 자료로 적용될 수 있을 것이라 판단된다.

식 (2)에서 구한 활성탄 수명 Y값 외에 최대 흡착량을 Table 6에 표시했는데 이러한 양적인 접근은 이들 물질이 실제 하천에서는 간헐적으로 여러 발생원에서 미량 발생하는 것으로 일정량의 활성탄에서의 최대 제거량을 알고자 함이다. 또한 endocrine disruptors는 처리수에서 미량이라도 검출되어서는 안되는 물질이므로 활성탄 수명 Y값 외에

**Table 6.** The adsorption capacity data of Nonylphenol & Bisphenol-A in continuous column adsorption test

		BCAC	BCAC -2.2yr	BCAC -5.9yr	CAC	CAC -3.1yr	WAC	WAC -3.1yr
Nonylphenol	Max adsorption x(ug)	701759	168746	141318	305785	90196	535187	163600
	BV <sub>breakthrough</sub>	44141	13590	10484	21141	8412	36024	15658
	bed life(Y),day	460	148	109	220	88	375	163
	first detecting,day	29	10	10	11	2	25	0
	k[(mg/g)(L/mg) <sup>1/n</sup> ]	97	22	16	49	15	127	69
1/n	0.7348	0.659	0.6154	0.7866	0.8614	0.7134	1.674	
Bisphenol-A	Max adsorption x(ug)	-	55136	51000	85686	51233	46625	32369
	BV <sub>breakthrough</sub>	-	12025	11196	19597	11205	9964	7678
	bed life(Y),day	-	125	117	204	117	104	80
	first detecting,day	-	6	11	4	7	6	4
	k[(mg/g)(L/mg) <sup>1/n</sup> ]	-	12	8	28	12	18	11
1/n	-	0.6228	0.4695	0.7833	0.5783	0.5934	0.585	

**Table 7.** The data of CUR of Nonylphenol & Bisphenol-A on 7 GACs in final points

	influent conc.(μg/L)	BCAC	BCAC -2.2yr	BCAC -5.9yr	CAC	CAC -3.1yr	WAC	WAC -3.1yr
Nonylphenol	500	0.026	0.085	0.121	0.049	0.123	0.018	0.046
Bisphenol-A	200	-	0.101	0.113	0.053	0.093	0.066	0.094

\* CUR (g/day), EBCT 15min,  
Volumetric flowrate of contaminated liquid treated F(L/day) : 2.88 L/day

그 최초 누출시점을 비교하여 표시했다. Amitrol의 경우 WAC-3.1yr을 제외하고 사용탄들의 제거율이 모든 신탄를 능가하고 있어 생물화학적 제거 반응이 일어나고 있음을 알 수 있었다. 또한 순서는 BCAC-5.9yr, CAC-3.1yr이 유사하게 가장 높았고 그 다음 BCAC-2.2yr, 이후 신탄이 차례로 BCAC-virgin > CAC-virgin > WAC-virgin였다.

Nonylphenol의 경우 최고흡착량은 BCAC 신탄이 701759으로 가장 크고 처리기간도 BV 44141로 가장 길었다. 다음이 WAC 신탄으로 최고흡착량 535187, BV 36024로 두 번째로 높은 효율을 보였다. 이들의 흡착능력을 정리하면 BCAC-virgin > WAC-virgin > CAC-virgin, WAC-3.1yr > BCAC-2.2yr > BCAC-5.9yr > CAC-3.1yr 순으로 흡착용량 차이를 가지고 있었다. 또한 사용탄들중에서 초기 누출시점이 가장 빨랐던 WAC-3.1yr의 경우 남은 흡착용량면에서는 다른 사용탄들을 능가하고 있어 WAC의 큰 공극 특성과 응집성이 있는 미량 함유물질의 영향이 Nonylphenol의 제거에 이로운 것으로 판단된다.

Bisphenol-A의 흡착순서는 CAC-virgin > BCAC-2.2yr > CAC-3.1yr > WAC-virgin > BCAC-5.9yr > WAC-3.1yr로 나타났다. 또한 WAC-virgin의 경우 신탄임에도 불구하고 CAC-3.1yr보다 낮은 흡착능을 가져 응집하는 성상을 가진 Nonylphenol과는 달리 Bisphenol-A의 흡착에는 목탄계 활성탄의 벌집모양의 macro pore가 그다지 장점이 될 수 없었다고 사료된다. 한편 활성탄 충전 밀도에 있어서도 목탄계 활성탄은 0.26g/ml로 다른 활성탄 무게의 절반 정도

가 충전되는데 WAC-virgin의 경우 그 흡착용량을 높이기 위해서는 EBCT에 그 충전밀도를 고려하여 설계되어야 할 것으로 판단된다. BCAC-virgin의 경우 회기결과 상관치가 낮아 실험결과에서 빠지게 되었지만 BCAC-2.2yr의 순서로 유추해 보면 CAC-virgin과 같거나 더 좋은 효과를 가질 것으로 판단된다.

### 3.3. 입상활성탄의 Biodegradable fraction

Spetitel 등(1989), Sontheimer 등(1987)에 의해 GAC의 흡착에 의한 제거외에 생물학적 분해를 추정하여 왔지만 실제로 정량적으로 분석하기는 어렵다. 식 (4)는 생분해능을 고려하여 최적의 파괴형태를 예측하기 위해 도입한 것으로 실험을 통해 얻은 최대값까지 상승한 파괴곡선자료를 도출하였다. 독립변수(x)는 사용된 bed volume의 수이며 종속변수(C<sub>t</sub>/C<sub>0</sub>)는 제거효율을 의미한다. 실험초기에, 지수함수 항(e<sup>-bx</sup>)은 대략 1이다. 따라서 C<sub>t</sub>/C<sub>0</sub>는 c와 같으며 이것은 비흡착분율을 나타낸다. 파괴곡선의 거의 끝에서 지수함수항은 0에 도달하고 이 지점에서 사용된 bed volume의 증가에 대한 제거효율은 (a+c)로 일정한 값을 가진다. 이때 생분해 분율은 1-(a+c)이고 변수 b는 지수함수 증가형태를 결정하는 최적인자이다.

$$\frac{C_t}{C_0} = a(1 - e^{-bx}) + c \quad (4)$$

Amitrol의 활성탄 종류별 생분해도를 구하기 위해 식 (4)를 이용하여 구한 결과를 Fig. 4~6에 도시하였다. 각각의 R<sup>2</sup>값이 표시되었는데 대체로 신탄들의 경우 그 값이 높았다. Y 절편값으로 본 초기의 유출량은 목탄계를 제외하면 사용탄들의 경우가 신탄들에 비해 낮고, 그 생분해율이 높게 표시되는 것을 볼 수 있다. Table 8에 칼럼유입농도가 200 µg/L일 때 BV 9800까지의 활성탄 종류별 생분해와 순수흡착에 의한 제거율을 표시하였다. BCAC의 경우 사용일수가 긴 활성탄일수록 총제거량이 높고 생분해 제거율도 순수흡착제거율에 비해 높았다. CAC의 경우도 그 경향을 같이 했지만 WAC의 경우는 신탄, 사용탄 모두 총제거율이 다른 종류에 비해 가장 작았고, WAC-3.1yr의 생물제거율도 구할 수 없었다. 활성탄의 생물제거에서 세균은 500 Å 이상의 meso-macro pore 영역에 세균이 부착되어 이 곳에서 효소를 생산하며 이 효소들은 micro pore에도 쉽게 확산되어 흡착된 기질을 분해하게 된다고 한다(Rigway, 1981). 사용탄들의 증속영양세균은 2.5\*10<sup>7</sup> ~ 6.9\*10<sup>7</sup> CFU(Colony Forming Unit)/g로 활성탄 종류별로 큰 차이가 없는데, 즉 세균의 생체량이 비슷한데도 생분해율의 차이가 나는 것은 흡착질과 활성탄 세공용적 특성이 다르기 때문으로 판단된다. 즉 친수성인 amitrol은 석탄계 신탄에 일부만 흡착되고 나머지는 활성탄안의 미생물이 물속에서 바로 포식하는 것이 아니고 활성탄 세공으로 효소를 흘려 보내 제거시킨다. 상대적으로 흡착되어 머물러 있는 양이 많은 석탄계 활성탄에서의 기질은 생분해되어 그 제거율이 높게 된다. 즉 meso pore의 세공이 잘 발달된 석탄계 활성탄은 친수성의 amitrol을 흡착이외에도 생물제거가 일어날수 있게 더 오래 보유할수 있다고 사료된다. 박 등(2001)의 연구에 의하면

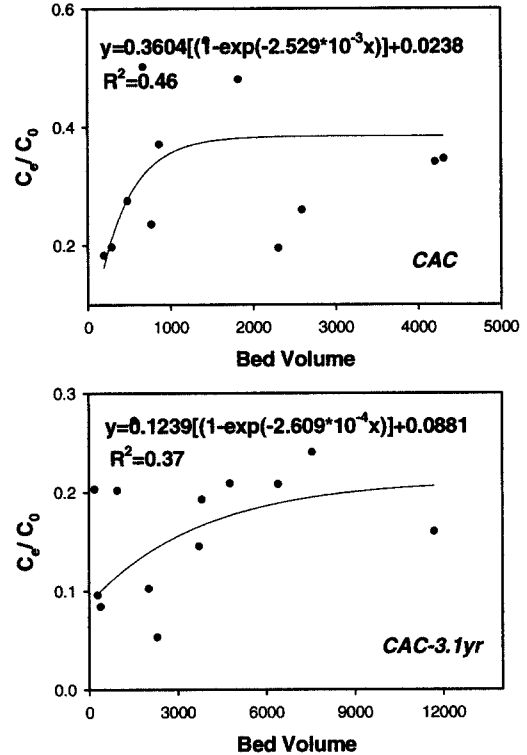


Fig. 5. Amitrol' breakthrough curves (CAC, CAC-3.1yr).

BCAC와 같은 석탄계 활성탄이 BAC(Biological Activated Carbon)공정에서 DOC(Dissolved Organic Carbon)제거율이 후오존수 대비해 23%로 야자계 18.7%, 목탄계 18.9%보다 높고 BAC층의 세균 생체량과 생산력이 높다고 보고되었다. 미량유해유기물질인 Amitrol의 생분해가 석탄계에서 유

Table 8. Removal of Amitrol by adsorption and biological activity

	BCAC -virgin	BCAC -2.2yr	BCAC -5.9yr	CAC -virgin	CAC -3.1yr	WAC -virgin	WAC -3.1yr
Not removed ( % )	66 (33)	32 (16)	18 (9)	74 (37)	34 (17)	82 (41)	174 (87)
Total removed ( % )	134 (67)	168 (84)	182 (91)	126 (63)	166 (83)	118 (59)	26 (13)
Removed biologically ( % )	94 (47)	162 (81)	180 (90)	124 (62)	158 (79)	118 (59)	0
Removed by adsorption ( % )	40 (20)	6 (3)	2 (1)	2 (1)	8 (4)	0	26 (13)

\* Inflow Conc. 200 µg/L, Experiment period : BV 9800

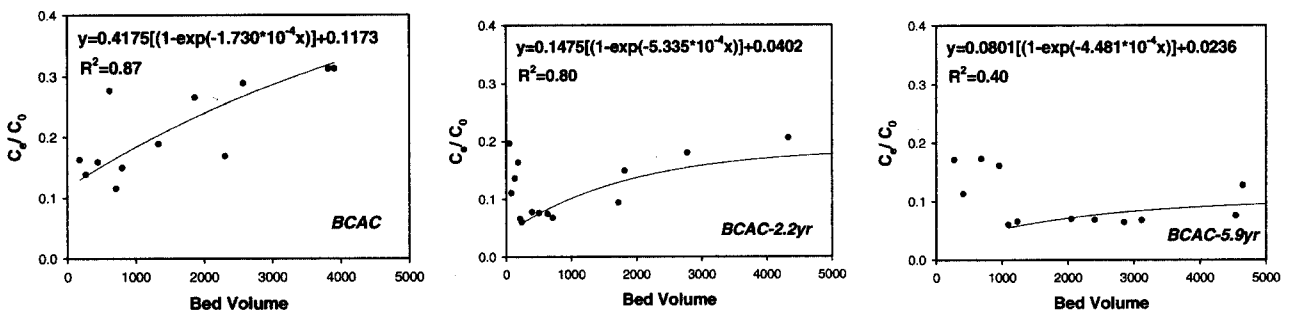


Fig. 4. Amitrol' breakthrough curves (BCAC, BCAC-2.2yr, BCAC-5.9yr).

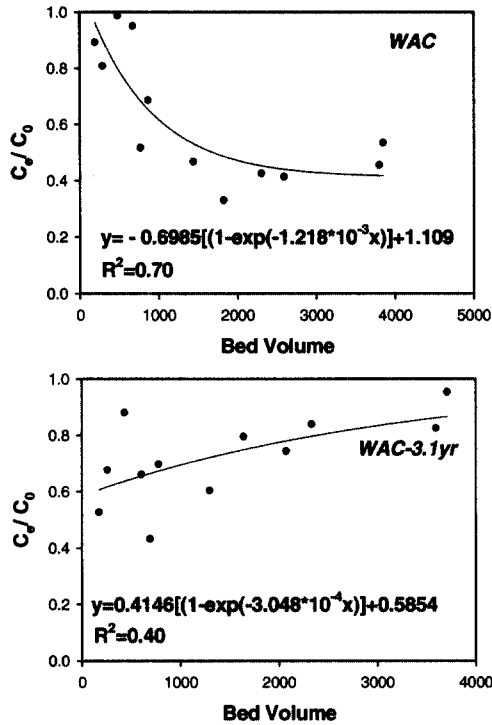


Fig. 6. Amitrol' breakthrough curves (WAC, WAC-3.1yr).

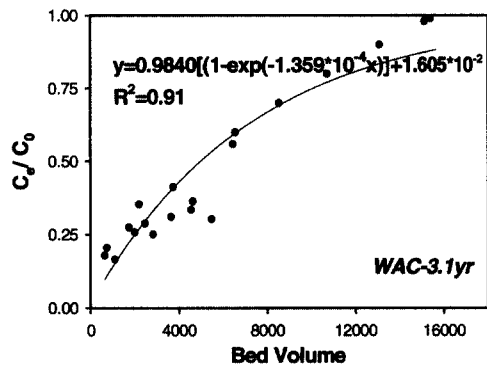


Fig. 7. Nonylphenol' breakthrough curve with WAC-3.1yr.

리한 본 실험의 결과와 부합했다. 생물분해를 위한 순치기간이 필요한 점 등을 고려할 때 순수흡착제거율이 없는 WAC-virgin과 1%인 CAC-virgin보다는 20%를 갖는 BCAC-virgin이 가장 유리한 활성탄으로 판단되며 BCAC-5.9yr와 같이 사용연수가 오래되더라도 meso pore의 감소가 크지 않다면 생물분해작용을 기대할 수 있을 것으로 사료된다.

Nonylphenol과 Bisphenol-A에 관해서도 BV을 연장시켜 식 (4)를 사용하여 생분해도를 구한 결과 두물질 모두 7가지 다른 활성탄에서 Fig. 7과 같이 y절편값과 생분해도를 나타내는 1-(a+c)값이 거의 0로 생분해효과를 볼수 없었다.

#### 4. 결론

GAC를 원료별, 사용일수에 따라 7종을 선정하고, endocrine disruptor물질은 흡착성질이 다른 3종을 선정하

여 흡착 제거 실험한 결과 아래와 같은 결과를 도출할 수 있었다.

- 1) 연속흡착실험의 초기에 bisphenol-A와 nonylphenol은 신탄 3종에서는 100%, 목탄계 사용탄을 제외하고는 다른 사용탄에서도 98%이상 흡착 제거되었으나 amitrol의 경우는 목탄계에서 10~40%, 다른 신탄, 사용탄 모두 82%부근의 초기 제거율을 보였다.
- 2) Amitrol의 경우 BV이 경과할수록 석탄계와 야자계활성탄의 사용탄이 신탄보다 높은 처리효율을 보였는데 이는 친수성이 큰 내분비계장애물질일수록 생물분해가능성을 시사하고 있으며, 소수성물질인 nonylphenol과 bisphenol-A의 경우 흡착이 주 기작으로 신탄이 사용탄에 비해 처리효율이 높고 BV가 경과하면서 흡착력이 떨어지는 경향이 뚜렷했다.
- 3) Amitrol, nonylphenol, bisphenol-A의 최초누출 시점을 비교하면 각각의 Kow값 순서에 따라 amitrol이 가장 빠르고 nonylphenol이 가장 늦게 누출되었으며, bisphenol-A의 경우 유입농도가 2배나 높은 Nonylphenol보다 누출시점이 빠르고 활성탄 수명 또한 비슷하거나 오히려 작은 것을 볼때 물질자체의 흡착성질의 차이가 유입농도보다 오히려 영향이 큰 것을 알 수 있었다.
- 4) Amitrol, nonylphenol, bisphenol-A의 최대흡착량과 활성탄 수명, 최초누출시점으로 본 흡착용량을 각각 비교하면 Amitrol은 BCAC-5.9yr, CAC-3.1yr > BCAC-2.2yr > BCAC-virgin > CAC-virgin > WAC-virgin > WAC-3.1yr으로 생물학적 제거 반응이 현저했고, Nonylphenol은 BCAC-virgin > WAC-virgin > CAC-virgin, WAC-3.1yr > BCAC-2.2yr > BCAC-5.9yr > CAC-3.1yr, Bisphenol-A는 CAC-virgin > BCAC-2.2yr > CAC-3.1yr > WAC-virgin > BCAC-5.9yr > WAC-3.1yr의 순으로 나타났다.
- 5) 예측분석을 통해 구한 활성탄 종류별 Nonylphenol과 bisphenol-A의 활성탄 사용율(CUR)자료에서 Nonylphenol의 경우 신탄중에서는 목탄계와 석탄계가 가장 활성탄이 적게 소요되는 것으로 표시되었고 사용탄중에서는 목탄계인 WAC-3.1yr가 가장 양호했다. Bisphenol의 경우는 BCAC를 제외하면 신탄, 구탄 야자계의 CUR이 가장 적게 소요되는 것으로 드러났다.
- 6) Nonylphenol과 bisphenol-A의 생분해는 거의 0로 Bed Volume 9800의 운전기간중에는 흡착에 의해서만 제거되는 물질로 사료되며, amitrol의 경우 흡착제거율이 없는 WAC와 1%인 CAC보다는 20%인 BCAC가 가장 좋은 제거 효과를 보였으며 BCAC-virgin의 생분해도가 46%로 신탄중 가장 높고 사용탄은 79~90%값으로 신탄에 비해 생분해제거가 유리한 것으로 드러나 친수성인 amitrol의 제거에는 생물분해를 적용해야 할 것으로 판단된다.

#### 참고문헌

1. Korea(2000, 2001, 2002 Korea environment agency



- report): <http://www.me.go.kr/www/index.html>
2. Keiji Morizane, Ikuo Hara, Sadamitsu Shiode, Removal effect by Cl<sub>2</sub> & O<sub>3</sub> and determination by LC/MSD in YODOGAWA using acrylamide, *J. Japan Water Works Assocoation*, **72**, pp. 2-11 (2003).
  3. Rigway, H. F. and Olsan, B. H., Scanning electron microscope evidence for bacterial colonization of a drinking water distribution system, *Appl. Environ. Microbial.*, **41**, pp. 274-287.
  4. Snoeyink, V.L, Adsorption of Organic Compounds. *Water Quality and Treatment: a handbook of community water supplies*(4th Ed), Pontius, F.W.(Ed), McGraw-Hill Inc., NewYork, pp. 781-855 (1990).
  5. Spetitel, et al., Initiation of micropollutant biodegradation in Virgin GAC Columns, *J. America Water Works Assocoation*, **81**(4), pp.168 (1989).
  6. Sontheimer H., Hubele C., The use of ozone and granular activated carbon in drinking water treatment, *Treatment of drinking water for organic contaminants*, P.M Huck, and P. Toft, eds., Pegamon Press, New York, (1987).
  7. 박흥기, 나영신, 정종문, 류동춘, 이상준, 홍용기, 낙동강 하류 상수원수의 생물활성탄에 의한 수질개선 및 세균분포 특성, *한국환경과학회지*, **10**, pp. 105-111 (2001).