大韓環境工學會誌 論文 - Original Paper 195~203, 2012

정수처리용 생물활성탄 공정에서의 인공 사향물질의 제거 특성

Synthetic Musk Compounds Removal Using Biological Activated Carbon Process in Drinking Water Treatment

서창동 · 손희종† · 염훈식 · 최동훈 · 류동춘
Chang-Dong Seo · Hee-Jong Son† · Hoon-Sik Yoom · Dong-Hoon Choi · Dong-Choon Ryu

부산광역시 상수도사업본부 수질연구소
Water Quality Institute, Busan Water Authority

(2012년 1월 4일 접수, 2012년 3월 28일 채택)

Abstract : In this study, The effects of three different biological activated carbon (BAC) materials (each coal, coconut and wood based activated carbons) and anthracite, empty bed contact time (EBCT) and water temperature on the removal of MK, HHCB and AHTN in BAC filters were investigated. Experiments were conducted at three water temperatures (5, 15 and 25℃) and four EBCTs (5, 10, 15 and 20 min). The results indicated that coal based BAC retained more attached bacterial biomass on the surface of the activated carbon than the other BAC, increasing EBCT or increasing water temperature increased the synthetic musk compounds (SMCs) removal in BAC columns. The kinetic analysis suggested a first-order reaction model for MK, HHCB and AHTN removal at various water temperatures (5, 15 and 25℃). The pseudo-first-order biodegradation rate constants and half-lives were also calculated for MK, HHCB and AHTN removal at 5, 15 and 25℃. The pseudo-first-order biodegradation rate constants and half-lives of MK, HHCB and AHTN ranging from 0.0082 min^{-1} to 0.4452 min^{-1} and from 1.56 min to 84.51 min could be used to assist water utilities in designing and operating BAC filters for SMCs removal.

Key Words : *Synthetic Musk Compounds, Biological Activated Carbon, Biodegradation, Water Temperature, EBCT, Biodegradation Rate Constant, Half Life*

요약 : 재질별 생물활성탄(BAC) 및 안트라사이트 biofilter에서 EBCT 및 수온변화에 따른 인공사향물질(SMCs) 3종의 생물분해 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 생물활성탄(BAC) 공정에서 인공사향물질 3종의 제거는 EBCT와 수온에 따라 큰 영향을 받으며, EBCT와 수온이 증가할수록 제거능이 증가하였다. 물질에 따른 제거능은 MK가 가장 높았고 다음으로 HHCB, AHTN 순이었다. 또한, 활성탄 재질에 따른 생물활성탄(BAC) 및 안트라사이트 biofilter에서의 인공사향물질 3종의 제거는 석탄계 재질의 BAC에서 생물분해능이 가장 높았고, 다음으로 목탄계, 야자계, 안트라사이트 순으로 조사되었다. 인공사향물질 3종에 대한 생물분해 속도상수(K_{biodeg})와 반감기($t_{1/2}$)는 수온이 5~25℃일 때 0.0082~0.4452 min^{-1}와 1.56~84.51 min이었으며, 수온이 15℃ 와 25℃로 증가시켰을 때 5℃에서의 반감기보다 3.1~9.3배 감소되었다.

주제어 : 인공 사향물질, 생물활성탄, 생물분해, 수온, 공탑체류시간, 생물분해 속도상수, 반감기

1. 서 론

최근 10여년 사이 생활용품이나 개인위생용품에 첨가되는 물질 중 제품의 향기를 만드는 인공 사향물질(Synthetic Musk Compounds, SMCs)이 환경 중에서의 잔류성 및 위해성으로 인해 신종 유해물질로 간주되고 있다.[1~5] 인공 사향 성분들은 전형적인 사향의 향을 가진 물질들로 다양한 생활용품이나 개인위생용품의 향기를 만드는 필수적인 물질로 사용되고 있으며, 향수, 화장품, 로션뿐만 아니라 면도용 크림, 샴푸, 비누, 탈취제 등과 같은 개인위생용품(personal care products), 섬유 유연제, 세제, 공기 정화제 및 가정용 세정제에 이르는 다양한 가정용품에는 인공 사향물질들이 첨가되어 제조되고 있다.[6] 인공 사향물질은 크게 염화 사향(nitro musks)과 다환 사향(polycyclic musks)으로 분류되며,[7] 염화 사향류에는 musk ambrette (MA; 4-*tert*-butyl-3-methoxy-2,6-dinitrotoluene), musk ketone (MK; 4-aceto-3,5-dimethyl-2,6-dinitro-*tert*-butylbenzene), musk moskene (MM; 1,1,3,3,5-pentamethyl-4,6-dinitroindan), musk NN, musk xylene (MX; 2,4,6-trinitro-1,3-dimethyl-5-*tert*-butylbenzene) 등이 있으며,[7] 다환 사향류에는 HHCB (1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta[c]-2-benzopyran), AHTN (7-acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene), ADBI (4-acetyl-1,1-dimethyl-6-*tert*-butyl-indane), AHMI (6-acetyl-1,1,2,3,3,5-hexamethylindane), ATII (5-acetyl-1,1,2,6-tetramethyl-3-isopropylindane) 및 DPMI (6,7-dihydro-1,1,2,3,3-pentamethyl-4(5H)-indanone) 등이 있다.[7] 염화 사향류들은 그 물질 자체의 독성 때문에 지난 20년 동안 그 이용이 감소되었으나,[2,8] 이의 대체물질인 다환 사향류들은 현재 미용 및 가정 용품 등에 광범위하게 첨가되어 사용되고 있다.[7] 이들 인공 사향물질들에 대한 전세계적인 생산량의 파악은 어려우나 대략적인 염화 사향물질들과 다환 사향물질들의 생산 비율을 보면 염화 사향물질들이 전체의 12% 정도를 차지하고, 다환 사

† Corresponding author E-mail: menuturk@hanmail.net Tel: 051-669-4635 Fax: 051-669-4669

향물질들은 85% 이상을 차지한다고 보고되고 있으며,[9] 생산된 인공 사향물질들의 25% 정도가 세제류의 생산에 사용되는 것으로 보고되었다.[7]

수환경에서의 인공 사향물질들에 대한 연구는 주로 하·폐수 처리장의 처리공정에서의 거동 및 제거효율에 관한 연구[10~14]와 강이나 호소수 등에서의 검출에 관한 연구가 많이 수행되었다.[15] 하·폐수 처리공정에서의 인공 사향물질들의 제거는 활성 슬러지 공정에서 흡착 및 생물분해에 의해 50~90% 정도 제거되는 것으로 보고되고 있으며, 몇몇 경우는 50% 이하의 저조한 제거율을 나타낸 경우도 있다.[10,11,13,16] 일반 하천 및 강을 대상으로 한 인공 사향물질 분포에 대한 연구결과에 따르면 하수처리장을 중심으로 인구밀도가 높은 지점에서 인공 사향물질들의 농도가 높게 검출되어 하수처리장 방류수가 인공 사향의 주요 배출원인 것으로 보고되고 있다.[15] 낙동강 수계에서의 인공 사향물질 검출 특성을 조사한 서 등의 연구결과[17]에서 낙동강 본류에서 검출된 인공 사향물질들은 다환 사향물질인 HHCB와 AHTN 2종과 염화 사향물질인 MK 1종이 검출되었다고 보고하고 있으며, 본류에서 HHCB, AHTN 및 MK의 최고 검출농도가 각각 118~184 ng/L, 22~30 ng/L 및 56~67 ng/L로 보고하고 있다.

인공 사향물질들은 높은 생물축적성[18] 때문에 수중 생물들에서의 검출빈도가 높고, 검출되는 농도는 인공 사향물질들의 사용량(HHCB > AHTN > MX > MK)과 비례하는 것으로 보고되었다.[19,20] 인체에서의 검출은 성별 및 연령과는 무관하며, 이들의 친지질성(lipophilic) 때문에 인체 내의 다른 조직보다 지방(adipose)에서 가장 높은 농도로 검출이 된다.[21~23] 현재까지의 연구결과들에서는 정수처리 공정에서의 거동을 평가한 연구는 거의 없는 실정이며, 이는 인공 사향물질들에 대한 분석의 까다로움과 극미량의 농도로 잔존하는 시료수의 특성 때문이다.[24]

본 연구에서는 고도 정수처리 공정의 일종인 생물활성탄(Biological Activated Carbon, BAC) 공정에서의 인공 사향물질들의 제거 특성을 살펴보기 위하여 3년간 사용한 석탄계, 야자계 및 목탄계 재질들의 활성탄과 안트라사이트를 이용하여 활성탄 재질별로 BAC 공정과 안트라사이트를 이용한 bio-filtration 공정에서 낙동강의 본류에서 검출되는 인공 사향물질들인 HHCB, AHTN 및 MK에 대한 생물분해능을 평가하고자 하였으며, BAC 공정의 효율에 많은 영향을 미치는 공탑 체류시간(Empty Bed Contact Time, EBCT)과 유입수의 수온 변화에 따른 HHCB, AHTN 및 MK에 대한 생분해능을 생물분해 속도상수(Biodegradation Rate Constant, K_{biodeg})로 평가하여 향후 이들 물질들이 BAC 공정으로 유입될 경우 정수장의 효율적인 운영을 위한 기초 자료로 활용하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

2.1.1. 유입수 성상

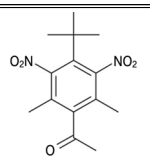
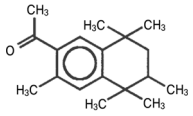
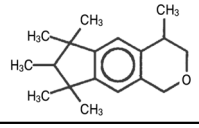
유입수는 낙동강 매리 원수를 처리하는 고도 정수처리용 pilot-plant의 후오존 처리수에 Dr. Erenstofer사(Germany)의 standard급 HHCB, AHTN 및 MK를 투입하여 유입되는 각각의 HHCB, AHTN 및 MK의 농도가 1 μg/L가 되도록 하였다. 후오존 처리수를 유입수로 사용한 이유는 실제 정수장의 BAC 여과지 운전조건과 동일하게 만들기 위해서이며, 실험에 사용된 후오존 처리수의 특성을 Table 1에 나타내었으며, 후오존 투입농도는 1.5 mg/L로 고정하여 운전하였다.

유입수의 수온은 수온조절 장치(Buchi, Recirculating chiller B-740, Swiss)를 이용하여 5~25℃로 조절하여 실험하였다. 또한, 실험에 사용된 인공 사향물질들의 물리·화학적 특성을 Table 2에 나타내었으며, AHTN과 HHCB는 Log K_{ow} 값이 5.7과 5.9로 MK의 2.11에 비해 2배 이상 높은 것으로 나타나 MK에 비해 소수성이 큰 것으로 보고되고 있다.

Table 1. Characteristics of BAC influent water

Item	pH	Temp.	Turbidity	DOC
	(-)	(℃)	(NTU)	(mg/L)
BAC influent water	7.0~7.3	5~25	0.04~0.05	1.24~1.45

Table 2. Physico-chemical properties of synthetic musk fragrances used in this study

Compounds	Trade name	CAS No.	M.W.	Chemical structure	Molecular formula	Log K_{ow}
Musk ketone	-	81-14-1	294.3		$C_{14}H_{18}N_2O_5$	2.11
AHTN	Tonalide®	1506-02-1	258.4		$C_{18}H_{26}O$	5.7[25]
HHCB	Galaxolide®	1222-05-5	258.4		$C_{18}H_{26}O$	5.9[25]

2.1.2. 생물활성탄 및 biofilter 여재

본 실험에 사용된 생물활성탄(BAC)들은 석탄계(coal) 재질(F400, Calgon, USA), 야자계(coconut) 재질(1급, Samchully, Korea) 및 목탄계(wood) 재질(pica, Picabiol, France)이며, biofilter 여재는 안트라사이트(한국 안트라사이트)를 사용하였다. 또한, BAC 및 안트라사이트는 낙동강 원수를 정수처리하는 1일 300톤 처리규모의 pilot-plant에서 3년간 사용하였던 것이며, 운전한 bed volume은 162,000 정도이다. 실험에 들어가기 전에 15일간 실험에 사용된 HHCB, AHTN 및 MK에 대한 순응기간을 두었으며 순응 시작 후 7일부터 HHCB, AHTN 및 MK에 대한 생물분해능을 조사한 후 생분해능이 더 이상 증가하지 않는 시점에서 실험을 진행하였다. 생물활성탄 컬럼의 HHCB, AHTN 및 MK에 대한 순응실험은 유입수로 사용한 후오존 처리수에 HHCB, AHTN 및 MK를 각각 1 μg/L로 투입하여 수온 20℃, BAC 컬럼의 EBCT를 20분으로 고정하여 15일간 운전하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 생물활성탄 공정 운전

생물활성탄 공정의 운전은 HHCB, AHTN 및 MK 희석액조에서 각각의 농도가 1 μg/L인 HHCB, AHTN 및 MK 희석액을 정량펌프를 사용하여 36 mL/min으로 분배조(distributor)로 이송한 후 직경 20 mm인 12개의 투명 아크릴 활성탄 흡착조로 3 mL/min 씩 균등하게 분배되도록 하였다. 컬럼 내 활성탄을 각각 15, 30, 45, 60 mL 씩 충진하여 EBCT가 5, 10, 15, 20분이 되도록 조절하였고, 생물활성탄 컬럼은 하향류 방식으로 운전하였으며, Fig. 1에 개략적인 생물활성탄 컬럼을 나타내었다. 생물활성탄 컬럼의 역세척은 주 1회 정도 실시하였고, 역세척 방법은 생물활성탄 컬럼 하부로 처리수를 공급하여 활성탄 층이 50% 정도 팽창되도록 하였으며, 공세는 실시하지 않았다.

유입수의 수온은 수온조절 장치(Buchi, Recirculating chiller B-740, Swiss)를 이용하여 BAC 컬럼 상부에 온도계를 설치하여 컬럼으로 유입되는 유입수의 수온을 측정하였으며, 수온은 5℃, 15℃ 및 25℃로 조절하여 실험하였으며, 수온을 조절한 후에는 10일간 각각의 수온에 대한 순응기간을 가진 후 실험을 실시하였다.

2.2.2. 인공 사향물질 전처리 및 분석[26]

시료 200 mL를 500 mL 용량의 분액여두에 분취하여 internal STD인 musk xylene-d_{15} 40 ng을 spiking한 후 dichloromethane (DCM) 100 mL를 주입하여 10분간 추출하고, 추출이 끝난 후 dichloromethane 용매층을 무수황산 나트륨 층을 통과시켜 용매층 내의 수분을 제거하였다. 이어서 DCM 추출이 끝난 시료수 200 mL에 n-hexane 100 mL를 주입하여 다시 10분간 추출한 후 무수황산 나트륨 층을 통과시켜 용매층 내의 수분을 제거하였다. 수분이 제거된 DCM과 n-hexane 용매를 250 mL 용량의 Zymark 농축관에 주입하여 질소농축기(Turbo Vap II, Zymark, USA)를 사용하여 농축한 후 recovery STD인 phenanathrene-d_{10} 20 ng을 주입하여 최종 volume을 100 μL로 하였다.

인공 사향물질의 분석은 GC/MSD (6890N, Agilent, USA/5973N, Agilent, USA)로 분석하였으며, GC 컬럼은 DB-5MS (J&W Scientific, USA)를 사용하였다. 인공 사향물질 분석에 사용된 GC/MSD의 분석조건을 Table 3에 나타내었다.

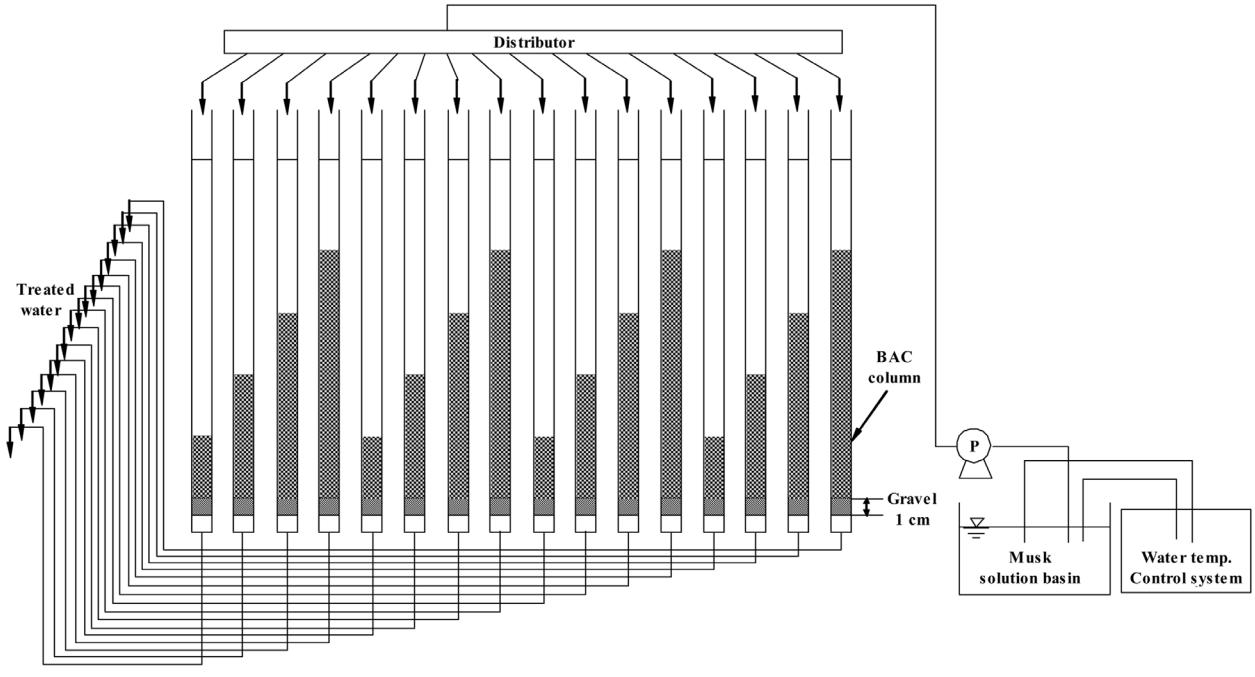


Fig. 1. Schematic diagram of continuous adsorption column.

Table 3. Analytical conditions of the GC/MSD

GC
- Column: 60 m (L) × 0.32 mm (ID) × 0.25 μm (film thickness)
- Oven Temp.: Initial Temp. 50℃, Hold 1.5 min,
- 1st rate 10℃ to 150℃, 2nd rate 2℃ to 190℃, 3rd rate 25℃ to 290℃
- Injection volume: 2 μL (splitless mode)
- Gas flow: 1.0 mL/min.

MSD
- SIM mode (Selected ion)
  nitro-musks: MK (279, 294)
  polycylic-musks: AHTN (243, 258), HHCB (243, 258, 213)

2.2.3. 생물활성탄 및 biofilter 부착세균 생체량 및 활성도 측정

생물활성탄 및 안트라사이트 biofilter에 부착된 종속영양 세균의 생체량(biomass)은 표층의 생물활성탄과 안트라사이트 습중량 1 g을 채집 · 건조시킨 후 37 kHz, 190 W로 3분 동안 초음파 처리(DHA1000, Branson, U.S.A.)하여 세균을 탈리시킨 후 R2A agar(Difco) 평판배지에 시료 1 mL를 단계적으로 희석 도말한 후 25℃ 배양기에서 2주간 배양하여 습중량 1 g당 colony 형성 세균수로 표시하였다.[27,28)]

세균의 활성도(activity)는 ^{3}H-thymidine이 DNA에 흡수되는 정도로 구하였다.[29)] 먼저 생물활성탄과 안트라사이트 습중량 1 g을 초음파 처리하여 세균을 탈리시킨 시료 2 mL에 200 nM [methyl-^{3}H] thymidine 용액(specific activity: 40~50 Ci/mmol) 1 mL와 200 nM cold thymidine 용액 1 mL를 첨가한 후 교반 배양기에서 in situ 조건으로 4시간 배양하였다. ATP 용액(25 g/L) 100 μL와 1 N NaOH 2 mL를 첨가하여 100 ℃에서 1시간 동안 가열하여 DNA를 추출한 후 잠시 냉각시키고 3,000 rpm에서 10분간 원심분리하였다. 상등액 1 mL에 ice-cold 10% trichloroacetic acid 5 mL를 첨가하여 반응을 종료시키고 15분 정도 냉각시킨 후 0.2 μm 멤브레인 필터로 여과하였다. 이 여지를 vial에 넣고 건조시킨 후 ethyl acetate 1 mL와 10 mL의 scintillation cocktail (Aquasol-2, Packard Co.)을 주입하여 liquid scintillation analyzer (HP, 2500 TR/AB, U.S.A.)로 방사선량을 측정하였다. 얻어진 DPM (disintergrate per minute) 값으로부터 Parsons 등[30)]에 의한 식을 이용하여 incorporation된 thymidine의 양을 계산하였다.[31)]

3. 결과 및 고찰

3.1. EBCT 변화에 따른 인공 사향물질 생분해 특성

수온 15℃의 유입수에 MK, HHCB 및 AHTN을 각각 1 μg/L의 농도로 투입하여 BAC 활성탄 재질별 및 안트라사이트 biofilter에서의 EBCT 5~20분에 대한 MK, HHCB 및 AHTN의 잔존율을 조사한 것을 Fig. 2에 나타내었다.

BAC 활성탄 재질별 및 안트라사이트 biofilter에서 EBCT 변화에 따른 MK, HHCB 및 AHTN에 대한 제거경향은 거의

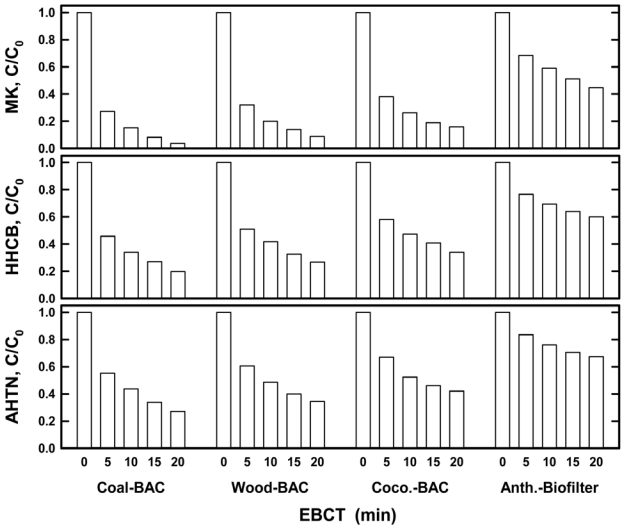


Fig. 2. Biodegradation of MK, HHCB and AHTN according to various EBCTs and BAC materials at 15℃.

유사하게 나타나고 있다. MK의 경우, 석탄계(coal) 재질의 BAC에서의 EBCT 5~20분에 대한 제거율은 73~96%로 나타났고, 목탄계(wood), 야자계(coconut) 및 안트라사이트 biofilter의 경우는 각각 68~91%, 62~84% 및 32~55%로 나타나 석탄계 재질의 BAC가 활성탄 재질별 제거율 비교에서 가장 우수하게 나타났고, 안트라사이트 biofilter의 경우는 여러 재질의 BAC 보다는 낮은 제거율을 나타내었다. HHCB의 경우는 석탄계, 목탄계, 야자계 재질의 BAC 및 안트라사이트 biofilter에서의 EBCT 5~20분에 대한 제거율의 변화는 각각 54~80%, 49~73%, 42~66% 및 23~40%로 나타났다. 또한, AHTN의 경우는 석탄계, 목탄계, 야자계 재질의 BAC 및 안트라사이트 biofilter에서의 EBCT 5~20분에 대한 제거율의 변화는 각각 45~73%, 39~66%, 33~58% 및 17~33%로 나타났다. 실험에 사용된 인공 사향물질 3종에 대한 여러 재질의 BAC 및 안트라사이트 biofilter에서의 생분해능 평가 결과에서 가장 생물분해가 용이한 물질은 MK로 나타났고, 다음으로 HHCB와 AHTN 순으로 조사되었다. 또한, 이들 물질 3종은 BAC 상층부에서의 제거능이 월등히 높은 것으로 나타나고 있다. BAC 상층부의 경우는 하층부에 비해 용존산소 및 BAC 부착 박테리아들의 에너지원으로 공급되는 유기성 탄소의 농도가 높기 때문에 부착 박테리아들의 생체량 및 활성도가 중층이나 하층 보다 월등히 높다.[32)] 하지만 AHTN과 HHCB의 경우는 Log K_{ow} 값이 5.7과 5.9로 높게 보고되고 있어 생물분해 보다는 흡착에 의한 제거가 용이한 물질들로 알려져 있다.[33)] 하 · 폐수 처리공정에서의 인공 사향물질의 분포 특성을 조사한 Lee 등의 연구결과[26)]에서 HHCB, AHTN 및 MK의 경우 생물학적 처리공정에서의 제거율이 53~56% 정도로 조사되었으며, HHCB와 AHTN의 경우는 제거된 양의 50% 이상이 활성슬러지 입자에 흡착 · 제거되는 것으로 나타나 생물분해(biodegradation) 뿐만 아니라 생물흡착(biosorption)도 주요한 제거 기작으로 작용한다고 보고하였다. 따라서 BAC 상층부에서의 제거능이 높게 나타난 이유도 상층부에 존재

하는 부착 박테리아들의 생체량이 중층과 하층에 비해 월등히 높기 때문에 이들 인공 사향물질들에 대한 생물흡착 및 생물분해가 상층부에서 월등히 높게 나타난 것으로 판단된다. BAC에서의 생물분해 메카니즘은 수류의 흐름에 따라 전달되는 유기탄소원을 부착 박테리아들이 직접 섭취하는 직접적인 생물분해 메카니즘과 여재로 사용되는 활성탄에 흡착 또는 부착 박테리아에 생물흡착된 유기탄소원을 간접적으로 생물분해시키는 간접적인 생물분해 메카니즘으로 나뉘며, 직접적인 생물분해와 간접적인 생물분해를 합쳐서 생물분해(biodegradation)라고 평가한다.[32)]

실험에 사용된 BAC 활성탄 재질별 및 안트라사이트 biofilter에서 탄종별 생분해능 평가는 석탄계 > 목탄계 > 야자계 > 안트라사이트 순으로 조사되었다. 손 등[34)]은 야자계나 목탄계 활성탄에 비해 석탄계 활성탄에서 부착세균의 생체량과 활성도가 높은 이유를 석탄계 활성탄이 가지는 높은 유기물 흡착능과 세균들이 부착·서식하기에 좋은 500 Å 이상의 거대세공(macropore)이 많은 것에 기인한다고 보고하고 있다.

또한, BAC 재질별 및 안트라사이트 biofilter에서의 이취미물질과 알데히드류의 생분해 특성을 평가한 손 등[35)]과 고 등[36)]의 연구결과에서는 야자계 재질의 BAC가 목탄계 재질의 BAC 보다 이취미물질이나 알데히드류에 대한 생물분해능이 높은 것으로 보고하고 있어 본 연구결과와는 다소 차이를 보이고 있다. 이러한 차이는 이전의 연구[35,36)]에서는 BAC의 운전기간이 2년 정도였던 반면 본 연구에 사용된 BAC 및 안트라사이트 biofilter 여재의 경우는 3년간 운전한 것으로 운전기간 차이에 의한 BAC 부착 박테리아의 특성(생체량 및 활성도) 변화에 의해 유발된 결과로 판단되며, BAC 공정의 운전초기에는 흡착능이 우수한 활성탄의 경우가 BAC 서식 박테리아들에 대해 유기탄소 공급능력이 뛰어나기 때문에 박테리아들의 높은 생체량 및 활성도 유지가 가능하지만 일정기간 이상 사용한 BAC의 경우 흡착에 의한 유기탄소 공급능력은 거의 소진되었기 때문에 박테리아들이 부착·서식할 수 있는 거대세공이 많은 활성탄들이 BAC 공정의 운영효율에 많은 영향을 미치게 된다. 활성탄 재질별 트리할로메탄류(THMs)의 흡착특성을 조사한 손 등의 연구결과[37)]에서 목탄계 활성탄의 경우 석탄계 활성탄(F400)과 함께 100 Å 이상의 중간세공 및 거대세공의 구성비율이 야자계 재질의 활성탄 보다 월등히 높은 것으로 보고하였다.

3.2. 수온변화에 따른 인공 사향물질 생분해 특성

Fig. 2의 실험결과에서 MK, HHCB 및 AHTN에 대해 가장 우수한 생물분해능을 나타낸 석탄계 재질의 BAC와 직접적인 생물분해 메카니즘을 이용하는 안트라사이트 biofilter를 이용하여 수온변화에 따른 다양한 EBCT에서의 MK, HHCB 및 AHTN에 대한 생물분해능을 조사한 것을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 MK, HHCB 및 AHTN 모두 석탄계 BAC 및 안트라사이트 biofilter에서 유입수의 수온 상승에 따라 각각의 EBCT에서의 제거율이 급격히 증가하는 것

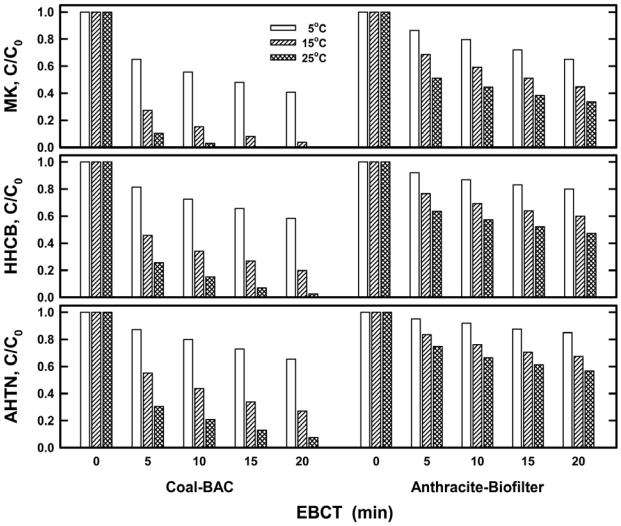


Fig. 3. MK, HHCB and AHTN removals according to various water temperatures and EBCTs in the coal-based BAC and anthracite-biofilter.

으로 나타나고 있다. MK의 경우는 5℃일 때 석탄계 BAC에서 EBCT가 5분, 10분, 15분 및 20분일 때의 생분해율이 각각 34.9%, 44.3%, 52.0% 및 59.3%로 나타났고, 안트라사이트 biofilter의 경우는 EBCT가 5분, 10분, 15분 및 20분일 때의 생분해율이 각각 13.6%, 20.4%, 28.0% 및 34.9%로 나타나 BAC 공정 보다 낮은 제거율을 보였다. 또한, 수온을 15℃ 및 25℃로 증가시킨 경우 석탄계 BAC와 안트라사이트 biofilter에서의 EBCT 5~20분일 때 MK 생분해율은 15℃의 경우 각각 72.7~96.3% 및 31.5~55.3%로 나타났으며, 25℃의 경우는 각각 89.6~100% 및 48.9~66.5%로 나타났다. 또한, HHCB의 경우는 수온이 5℃일 때 석탄계 BAC와 안트라사이트 biofilter에서 EBCT가 5분, 10분, 15분 및 20분일 때의 생분해율은 각각 18.6%와 8.0%, 27.4%와 13.1%, 34.5%와 16.9% 및 41.7%와 20.0%로 나타났다. 또한, 수온이 15℃ 및 25℃로 증가시킨 경우 석탄계 BAC와 안트라사이트 biofilter에서의 EBCT 5~20분일 때 HHCB 생분해율은 15℃의 경우 각각 54.3~80.3% 및 23.4~40.0%로 나타났으며, 25℃의 경우는 각각 74.4~97.5% 및 36.3~52.8%로 나타났다. 이러한 경향은 AHTN의 경우에도 동일하게 나타나고 있다. 석탄계 BAC에서의 5℃, 15℃ 및 25℃ 수온에서 EBCT 5~20분일 때 AHTN의 생분해율은 각각 12.9~34.7%, 44.9~72.9% 및 69.7~92.6%로 나타났으며, 안트라사이트 biofilter의 경우는 각각 4.8~15.0%, 16.5~32.6% 및 25.3~43.3%로 나타났다. 전체적으로 본 실험에 사용된 인공 사향물질 3종의 경우 동일한 EBCT에서 유입수의 수온이 상승할 경우는 생분해율이 급격히 증가하지만 동일한 수온조건에서 EBCT가 증가할 경우는 점진적인 생분해율의 상승을 나타내어 EBCT 보다 유입수의 수온이 인공 사향류 3종의 생분해에 미치는 영향이 더욱 큰 것으로 나타났다.

수온 5℃와 25℃에서의 BAC 재질별 및 안트라사이트 biofilter 표층의 부착세균의 생체량과 활성도를 조사한 결과를

Table 4. Biomass and activity of attached bacteria in the various BAC and anthracite biofilter

Water temp.	Coal-BAC		Wood-BAC		Coconut-BAC		Anth.-Biofilter	
	Biomass (CFU/g)	Activity ($mgC/m^3 \cdot hr$)	Biomass (CFU/g)	Activity ($mgC/m^3 \cdot hr$)	Biomass (CFU/g)	Activity ($mgC/m^3 \cdot hr$)	Biomass (CFU/g)	Activity ($mgC/m^3 \cdot hr$)
5℃	1.8×10^7	1.85	1.7×10^7	1.53	1.5×10^7	1.50	4.1×10^6	1.02
25℃	3.0×10^7	3.02	2.5×10^7	2.69	2.3×10^7	2.52	7.8×10^6	2.01

Table 4에 나타내었다. 석탄계 BAC의 경우 수온이 25℃에서 5℃로 저하되었을 경우 생체량은 3.0×10^7 CFU/g에서 2.1×10^7 CFU/g으로 30% 감소하였고, 활성도의 경우는 3.02 $mgC/m^3 \cdot hr$에서 1.85 $mgC/m^3 \cdot hr$로 39% 정도가 감소하였다. 또한, 목탄계와 야자계의 경우도 생체량은 32~35% 정도 감소하였으며, 활성도의 경우는 40~43% 정도 감소하는 것으로 나타났다. 또한, 안트라사이트 biofilter에서의 경우 수온이 25℃에서 5℃로 저하되었을 경우 부착세균 생체량은 7.8×10^6 CFU/g에서 3.7×10^6 CFU/g으로 47% 감소하였으며, 활성도의 경우도 49% 정도 감소하는 것으로 나타나 BAC 공정보다 수온의 저하에 따른 부착세균의 생체량 및 활성도의 감소폭이 큰 것으로 나타났다. BAC 공정에서의 수온변화에 따른 제거효율 변화를 연구한 손 등의 연구[35]에서는 수온 저하에 따른 BAC의 효율저하는 부착세균의 생체량 감소에 의한 원인 보다는 활성도 저하가 더 높은 비중을 차지하는 것으로 보고하고 있으며, 수온 저하에 따른 BAC 공정과 안트라사이트를 이용한 biofiltration 공정에서의 부착 박테리아들의 생체량과 활성도를 비교해보면 BAC 공정에서 보다 안트라사이트 biofiltration 공정에서의 생체량 및 활성도 저하가 더 크게 나타나고 있으며, 특히, 활성도에 비해 생체량의 저하가 더 큰 폭으로 나타나고 있는 것을 알 수 있다. 활성탄과 안트라사이트 biofilter에서의 할로아세토니트릴류 및 클로랄하이드레이트 제거특성을 조사한 서 등의 연구[38]에서 안트라사이트 biofilter의 경우 수온 저하시에 BAC 보다 부착세균에 의한 생물분해율의 저하가 급격히 나타나며, 이는 안트라사이트 biofilter의 경우 부착세균이 안트라사이트 표면에만 부착되어 있기 때문이며, BAC의 경우는 활성탄 표면뿐만 아니라 거대세공 및 중간세공에도 많은 세균군집이 서식하고 있으며, 세공 내에 서식하는 세균군집의 경우 여재 표면에 서식하는 세균군집 보다 유입수의 수온 저하에 훨씬 강한 내성을 보인다고 보고하고 있다.

3.3. 인공 사향물질 3종의 생물분해 동력학 평가

손 등의 연구[39]에 의하면 Fig. 4와 같이 속도 모델식에서 $\ln(C/C_0)$ vs. time이 직선식으로 나타날 경우 pseudo-first order rate로 표현 가능하다고 보고하였다. 따라서 Fig. 4에서 도출된 활성탄 재질별 BAC 및 안트라사이트 biofilter에서 각각의 EBCT에서 유입수 수온변화에 따른 MK, HHCB 및 AHTN의 생물분해율을 이용하여 각각의 조건에서의 생물분해 속도상수(Biodegradation Rate Constant, K_{biodeg})를 식 (1)로 구하였다. 여기서 t는 반응시간(EBCT)이다. 식 (1)을 이용하여 여러 실험조건에서 도출된 결과를 회귀분석하여

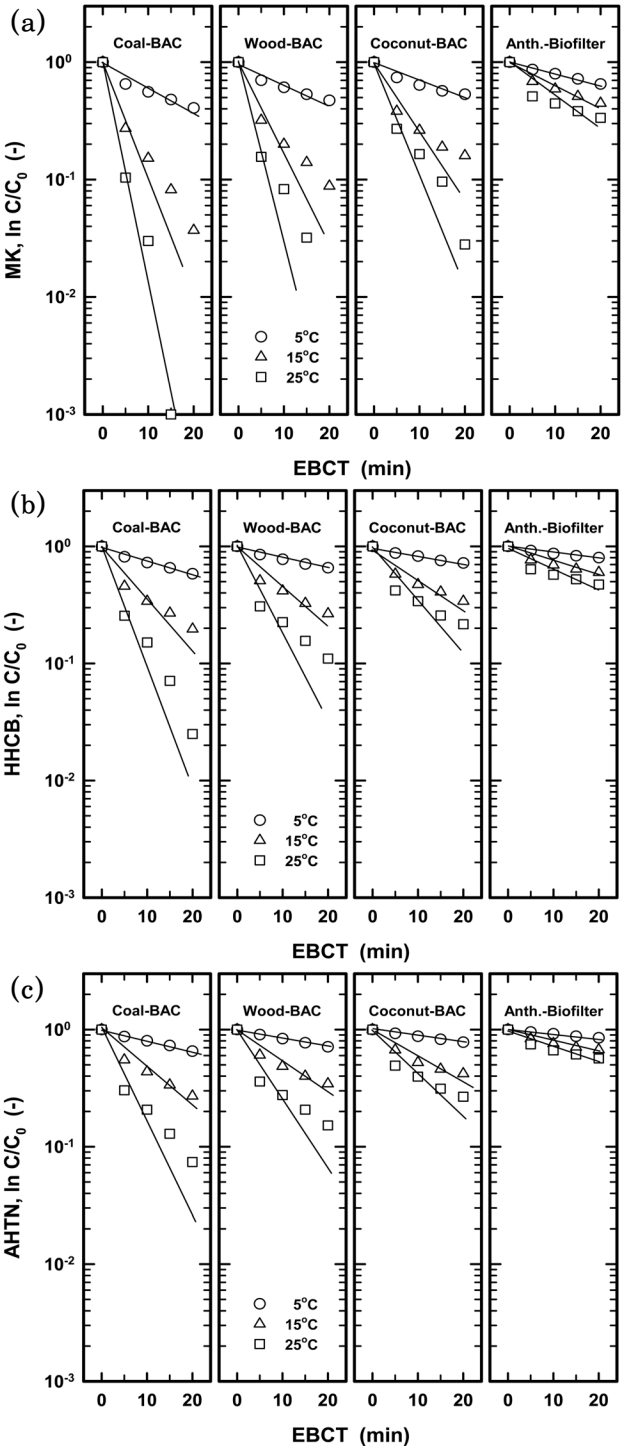


Fig. 4. Pseudo-first-order biodegradation plot of MK, HHCB and AHTN for various water temperature at 5, 15, 25℃ in the various BAC filters and anthracite-biofilter.
(a) MK, (b) HHCB, (c) AHTN

Table 5. Pseudo-first-order biodegradation rate constants and half-lives for MK, HHCB and AHTN at various water temperature in the various BAC filters and anthracite-biofilter

Condition	Water temp. (℃)	MK		HHCB		AHTN	
		K_{biodeg} (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	K_{biodeg} (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	K_{biodeg} (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)
Coal-BAC	5	0.0480	14.44	0.0271	25.57	0.0208	33.12
	15	0.2245	3.07	0.1004	6.90	0.0749	9.25
	25	0.4452	1.56	0.2358	2.94	0.01847	3.75
Wood-BAC	5	0.0397	17.46	0.0214	32.38	0.0170	40.76
	15	0.1780	3.89	0.0785	8.83	0.0606	11.44
	25	0.3462	2.00	0.1698	4.08	0.01329	5.21
Coconut-BAC	5	0.0340	20.38	0.0165	42.00	0.0123	56.34
	15	0.1341	5.17	0.0611	11.34	0.0496	13.97
	25	0.2196	3.16	0.1023	6.77	0.0818	8.47
Anth.-Biofilter	5	0.0212	32.69	0.0112	61.88	0.0082	84.51
	15	0.0428	16.19	0.0264	26.25	0.0203	34.14
	25	0.0654	10.60	0.0405	17.11	0.0296	23.41

생물분해 속도상수 K_{biodeg}를 구하였다. 또한, MK, HHCB 및 AHTN의 50% 제거시점인 반감기(half- life, $t_{1/2}$)를 식 (2)로 구하였다. Table 5에 인공 사향물질 3종에 대한 활성탄 재질별 BAC 및 안트라사이트 biofilter의 운전 조건별 생물분해 속도상수(K_{biodeg})와 반감기($t_{1/2}$)를 나타내었다.

$$C/C_0 = \exp(-K_{biodeg} \cdot t) \quad (1)$$

$$t_{1/2} = 0.693 / K_{biodeg} \quad (2)$$

Table 5에 활성탄 재질별 BAC 공정 및 안트라사이트 biofilter 공정의 운전조건별 K_{biodeg}와 $t_{1/2}$을 나타내었다. 수온이 5~25℃일 때 MK에 대한 K_{biodeg} 및 $t_{1/2}$에 대한 평가에서 석탄계 BAC 공정에서의 K_{biodeg}는 0.0480~0.4452 min^{-1}으로 나타나 수온이 5℃에서 25℃로 상승하면 K_{biodeg}는 9.3배 정도 증가하여 $t_{1/2}$은 14.44 min에서 1.56 min으로 감소하였다. 목탄계와 야자계 BAC 및 안트라사이트 biofilter 공정의 경우도 수온 상승에 따라 K_{biodeg}가 증가하여 $t_{1/2}$이 감소되는 것으로 나타났다. 재질별 비교에서는 석탄계 재질이 목탄계 및 야자계 재질에 비해 각각 1.2~1.3배 및 1.4~2.0배 정도 큰 K_{biodeg}를 나타내었고, 안트라사이트 biofilter의 경우는 K_{biodeg}와 $t_{1/2}$이 각각 0.0212~0.0654 min^{-1}과 10.60~32.69 min으로 조사되어 석탄계 재질의 BAC에 비해 2.3~6.8배 정도 작은 K_{biodeg} 값을 가지는 조사되었다.

HHCB의 경우 석탄계 재질의 BAC에서의 K_{biodeg}는 0.0271~0.2358 min^{-1}으로 나타나 수온이 5℃에서 25℃로 증가하면 K_{biodeg}와 8.7배 정도 증가하여 $t_{1/2}$은 25.57 min에서 2.94 min으로 감소하였다. 목탄계와 야자계 BAC 및 안트라사이트 biofilter의 경우도 유입수의 수온 상승에 따라 K_{biodeg} 값의 증가로 $t_{1/2}$이 감소하였으며, 또한 재질별 비교에서는 석탄계 BAC가 목탄계 및 야자계 BAC 보다 각각 1.3~1.4배 및 1.6~2.3배 정도 큰 K_{biodeg}를 나타내었고, 안트라사이트 biofilter 보다는 2.4~5.8배 정도 큰 K_{biodeg} 값을 가지는 것으로 조사되었다.

또한, AHTN의 경우 석탄계 재질의 BAC에서의 K_{biodeg}는 0.0208~0.1847 min^{-1}으로 나타나 수온이 5℃에서 25℃로 증가하면 K_{biodeg}와 8.9배 정도 증가하여 $t_{1/2}$은 33.12 min에서 3.75 min으로 감소하였다. 목탄계와 야자계 BAC 및 안트라사이트 biofilter의 경우도 유입수의 수온 상승에 따라 K_{biodeg} 값의 증가로 $t_{1/2}$이 감소하였으며, 또한 재질별 비교에서는 석탄계 BAC가 목탄계 및 야자계 BAC 보다 각각 1.2~1.4배 및 1.7~2.3배 정도 큰 K_{biodeg}를 나타내었고, 안트라사이트 biofilter 보다는 2.5~6.2배 정도 큰 K_{biodeg} 값을 가지는 것으로 조사되었다.

실험에 사용된 인공 사향물질 3종에 대해 석탄계 재질의 BAC와 안트라사이트 biofilter에서의 수온이 15℃일 때의 생물분해 속도상수(K_{biodeg})를 비교한 것을 Fig. 5에 나타내었다. BAC 공정과 biofilteration 공정에서 가장 높은 생물분해율을 나타낸 인공 사향물질은 MK였으며, 다음으로 HHCB

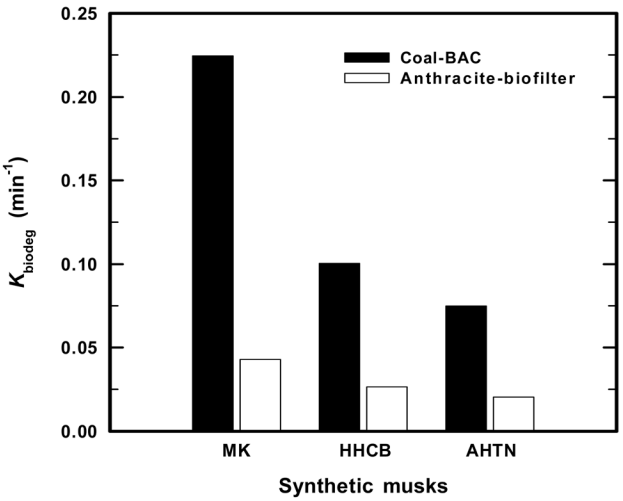


Fig. 5. Pseudo-first-order biodegradation rate constants (K_{biodeg}) of synthetic musks 3 species for 15℃ in the coal-based BAC and anthracite-biofilter.

와 AHTN 순으로 나타나 낙동강 본류에서 검출되는 인공 사향물질들 3종중에서 BAC 공정으로 가장 제거하기 어려운 물질로는 AHTN으로 조사되었다. 하·폐수 처리공정에서의 인공 사향물질 거동을 평가한 이전의 여러 연구결과들에서도 AHTN의 경우 가장 생물분해가 어려운 물질로 평가하고 있어 본 연구결과와 유사하게 나타났으며,[10,40] 하수 슬러지에서의 HHCB와 AHTN에 대한 생물분해 속도상수(K_{biodeg})를 평가한 Artola-Garicano 등의 연구[41]에서는 HHCB와 AHTN의 K_{biodeg} 값이 각각 0.071 h^{-1}과 0.023 h^{-1}로 보고하고 있어 AHTN의 경우 K_{biodeg} 값이 HHCB 보다 3배 정도 낮은 것으로 보고되었다.

4. 결 론

생물활성탄(BAC) 재질별 및 안트라사이트 biofilter에서 EBCT 및 수온변화에 따른 인공사향물질(SMCs) 3종의 생물분해 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 생물활성탄 및 안트라사이트 biofilter에서 인공사향물질 3종의 제거율은 EBCT와 수온에 따라 큰 영향을 받았으며 EBCT와 수온이 증가할수록 제거율이 증가하였다.

2) 인공 사향물질의 종류에 따른 생물활성탄 및 안트라사이트 biofilter 공정에서의 제거율은 MK의 제거능이 가장 높았고 다음으로 HHCB 및 AHTN 순이었다.

3) 활성탄 재질에 따른 BAC 및 안트라사이트 biofilter에서의 인공사향물질 3종의 제거는 석탄계 재질의 BAC에서 생물분해능이 가장 높았고, 다음으로 목탄계, 야자계, 안트라사이트 순으로 나타났다.

4) 인공사향물질 3종에 대한 생물분해 속도상수(K_{biodeg})와 반감기($t_{1/2}$)는 수온이 5~25℃일 때 0.0082~0.4452 min^{-1}와 1.56~84.51 min이었으며, 유입수의 수온을 15℃와 25℃로 증가시켰을 경우, 5℃에서의 반감기보다 반감기가 3.1~9.3배 감소되었다.

KSEE

참고문헌

1. Rimkus, G. G., "Polycyclic musk fragrances in the aquatic environment," *Toxicol. Lett.*, **111**, 37~56(1999).
2. Gatermann, R., Biselli, S., Hühnerfuss, H., Rimkus, G. G., Hecker, M. and Karbe, L., "Synthetic musks in the environment. Part 1: Species-dependent bioaccumulation of polycyclic and nitro musk fragrances in freshwater fish and mussels," *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **42**, 437~446(2002).
3. Hutter, H. P., Wallner, P., Moshammer, H., Hartl, W., Sattelberger, R., Lorbeer, G. and Kundi, M., "Blood concentrations of polycyclic musks in healthy young adults," *Chemosphere*, **59**, 487~492(2005).
4. Schmid, P., Kohler, M., Gujer, E., Zennegg, M. and Lanfranchi, M., "Persistent organic pollutants, brominated flame retardants and synthetic musks in fish from remote alpine lakes in Switzerland," *Chemosphere*, **67**, S16~S21(2007).
5. Raab, U., Preiss, U., Albrecht, M., Shahin, N., Parlar, H. and Fromme, H., "Concentrations of polybrominated diphenyl ethers, organochlorine compounds and nitro musks in mother's milk from Germany (Bavaria)," *Chemosphere*, **72**, 87~95(2008).
6. Balk, F. and Ford, R. A., "Environmental risk assessment for the polycyclic musks, AHTN and HHCB. I. Effect assessment and risk characterization," *Toxicol. Lett.*, **111**, 81~94(1999).
7. Peck, A. M., "Analytical methods for the determination of persistent ingredients of personal care products in environmental matrices," *Anal. Bioanal. Chem.*, **386**, 907~939(2006).
8. Chou, Y. J. and Dietrich, D. R., "Toxicity of nitromusks in early lifestages of South African clawed frog (Xenopus laevis) and zebrafish (Danio rerio)," *Toxicol. Lett.*, **111**(1~2), 17~25(1999).
9. Heberer, T., "Occurrence, fate and assessment of polycyclic musk residues in the aquatic environment of urban area-ma review," *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, **30**(5~6), 227~243(2002).
10. Yang, J. J. and Metcalfe, C. D., "Fate of synthetic musks in a domestic wastewater treatment plant and in an agricultural field amended with biosolids," *Sci. Total. Environ.*, **363**, 149~165(2006).
11. Bester, K., "Retention characteristics and balance assessment for two polycyclic musk fragrances (HHCB and AHTN) in a typical German sewage treatment plant," *Chemosphere*, **57**, 863~870(2004).
12. Horii, Y., Reiner, J. L., Loganathan, B. G., Kumar, K. S., Sajwan, K., and Kannan, K., "Occurrence and fate of polycyclic musks in wastewater treatment plants in Kentucky and Georgia, USA," *Chemosphere*, **68**, 2011~2020(2007).
13. Zeng, X., Sheng, G., Gui, H., Chen, D., Shao, W. and Fu, J., "Preliminary study on the occurrence and distribution of polycyclic musks in a wastewater treatment plant in Guandong, China," *Chemosphere*, **69**, 1305~1311(2007).
14. Shek, W. M., Murphy, M. B., Lam, J. C. W. and Lam, P. K. S., "Synthetic polycyclic musks in Hong Kong sewage sludge," *Chemosphere*, **71**, 1241~1250(2008).
15. Dsikowitzky, L., Schwarzbauer, J., and Littke, R., "Distribution of polycyclic musks in water and particulate matter of Lippe River (Germany)," *Organic Geochemistry*, **33**, 1747~1758(2002).
16. Simonich, S. L., Federle, T. W., Eckhoff, W. S., Rottiers, A., Webb, S., Sabaliunas, D. and Wolf, W., "Removal of fragrance materials during U.S. and European wastewater treatment," *Environ. Sci. Technol.*, **36**(13), 2839~2847(2002).
17. 서창동, 손희종, 이인석, 오정은, "낙동강 수계에서의 인공 사향물질 검출 특성," 대한환경공학회지, **32**(6), 615~624(2010).
18. Tanabe, S., "Synthetic musks-arising new environmental menace?," *Mar. Pollut. Bull.*, **50**, 1025~1026(2005).
19. Nakata, H., "Occurrence of synthetic musk fragrances in marine mammals and sharks from Japanese costal waters,"

Environ. Sci. Technol., **39**, 3430~3434(2005).
20. Wan, Y., Wei, Q., Hu, J., Jin. X., Zhang, Z., Zhen, H. and Liu, J., "Levels, tissue distribution, and age-related accumulation of synthetic musk fragrances in Chinese sturgeon (Acipenser sinensis): comparison to organochlorines," *Environ. Sci. Technol*., **41**, 424~430(2007).
21. Schreurs, R. H., Sonneveld, E., van der Saag, P. T., Van der Burg, B., and Seinen, W., "Examination of the in vitro (anti) estrogenic, (anti)androgenic and (anti)dioxin-like activities of tetralin, indane and isochroman derivatives using receptor-specific bioassays," *Toxicol. Lett*., **156**, 261~275(2005).
22. Schreurs, R. H., Sonneveld, E., Jansen, J. H., Seinen, W. and Van der Burg, "Interaction of polycyclic musks and UV filters with the estrogen receptor (ER), androgen receptor (AR) and progesterone (PR) in reporter gene bioassays," *Toxicol. Sci*., **83**, 264~272(2005).
23. Mori, T., Iida, M., Ishibashi, H., Kohra, S., Takao, Y., Takemasa, T. and Arizono, K., "Hormonal activity of polycyclic musks evaluated by reporter gene assay," *Environ. Sci*., **14**, 195~202(2007).
24. Bester, K., "Analysis of musk fragrances in environmental samples," *J. Chromatogr. A*, **1216**, 470~480(2009).
25. Paasivirta, J., Sinkkonen, S., Rantalainen, A. L., Broman, D. and Zebuhr, Y., "Temperature dependent properties of environmentally important synthetic musks," *Environ. Sci. Pollut. Res. Int*., **9**(5), 345~355(2002).
26. Lee, I. S., Lee, S. H. and Oh, J. E., "Occurrence and fate of synthetic musk compounds in water environment," *Water Res*., **44**, 214~222(2010).
27. 손희종, 정철우, 최영익, 장성호, "정수처리용 생물활성탄(BAC) 부착 박테리아를 이용한 회분식 반응기에서의 Geosmin 생분해 특성," 대한환경공학회지, **32**(7), 699~705(2010).
28. APHA, AWWA, WEF, "Heterotrophic plate count," Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Eaton, A. D., Clesceri, L. S. and Greenberg, A. E.(Eds), APHA, AWWA, WEF, Washington DC, 19th ED, pp. 9-31~9-35 (1995).
29. Fuhrman, J. A. and Azam, F., "Thymidine incorporation as a measure of heterotrophic bacterio-plankton production in marine surface waters: evaluation and field results," *Mar. Biol*., **66**, 109~120(1982).
30. Parsons, T. R., Maita, Y., and Lalli, C. M., A Manual of Chemical and Biological Methods for Seawater Analysis, Pergamon, New York(1984).
31. Bell, R. T., Ahlgren, G. M. and Ahlgren, I., "Estimating bacterioplankton production by the [^{3}H]thymidine incorporation in a eutrophic Swedish Lake," *Appl. Environ. Microbiol*., **45**, 1709~1721(1983).
32. 손희종, 유수전, 노재순, 유평종, "정수처리에서의 생물활성탄 공정," 대한환경공학회지, **31**(4), 308~323(2009).
33. Hernández Leal, L., Vieno, N., Temmink, H., Zeeman, G. and Buisman, C. J. N., "Occurrence of xenobiotics in gray water and removal in three biological treatment systems," *Environ. Sci. Technol*., **44**(17), 6835~6842(2010).
34. 손희종, 박홍기, 이수애, 정은영, 정철우, "생물활성탄 공정에서 활성탄 재질에 따른 부착미생물 군집특성," 대한환경공학회지, **27**(12), 1311~1320(2005).
35. 손동민, 손희종, 이화자, 강임석, "생물활성탄(BAC) 공정을 이용한 이취미물질(geosmin, 2-MIB)의 생분해 특성평가," 상하수도학회지, 23(2), 189~198(2009).
36. 고재현, 손희종, 김영진, 배석문, 유평종, 이태호, "생물할성탄 공정을 이용한 오존처리 부산물인 aldehyde류의 생분해 특성평가," 대한환경공학회지, **31**(11), 989~996(2009).
37. 손희종, 노재순, 김상구, 배석문, 강임석, "활성탄 공정에서의 염소 소독부산물 제거특성," 대한환경공학회지, **27**(7), 762~770(2005).
38. 서인숙, 손희종, 최영익, 안욱성, 박청길, "활성탄과 생물여과 공정에서의 유기질소계 염소 소독부산물 제거 특성," 대한환경공학회지, **29**(2), 184~191(2007).
39. 손희종, 유수전, 유평종, 정철우, "BAC 공정에서 EBCT와 수온에 따른 HAA 제거 특성," 대한환경공학회지, **30**(12), 1255~1261(2008).
40. Berset, J. D., Kupper, T., Etter, R. and Tarradellas, J., "Considerations about the enantioselective transformation of polycyclic musks in wastewater, treated wastewater and sewage sludge and analysis of their fate in a sequencing batch reactor plant," *Chemosphere*, **57**(8), 987~996(2004).
41. Artola-Garicano, E., Borkent, I., Damen, K., Jager, T. and Vaes, W. H. J., "Sorption kinetics and microbial biodegradation activity of hydrophobic chemicals in sewage sludge: model and measurements based on free concentrations," *Environ. Sci. Technol*., **37**(1), 116~122(2003).