



입상 활성탄 및 표면 개질 활성탄의 장·단사슬 PFCA와 PFSA 흡착 특성

The characteristics of long- and short- chain PFCA and PFSA adsorption on granular activated carbon and surface-modified granular activated carbon

신정우¹ · 최상기² · 손희종² · 안병렬^{3,*}
Jeongwoo Shin¹ · Sangki Choi² · Heejong Son² · Byungryul An^{3,*}

¹상명대학교 건설·환경·의생명공학과

²부산광역시 상수도사업본부 수질연구소

³상명대학교 건설시스템공학과

¹Department of Civil, Environmental, and Biomedical Engineering, Sangmyung University

²Water Quality Institute, Busan Water Authority

³Department of Civil Engineering, Sangmyung University

ABSTRACT

In this paper, the adsorption removal characteristic for 10 species of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS) was investigated using GAC and modified GAC (GAC-Cu). After modification with Cu(II), the amount of copper was to 1.93 and 4.73 mg/g for GAC and GAC-Cu, respectively. The total amount of 10 species of PFAS per specific area was obtained to 0.548 and 0.612 ng/m² for GAC and GAC-Cu, respectively. A series of batch test confirmed lower efficiency was observed with a smaller number of carbon chain length and the removal efficiency of PFCA (perfluoroalkyl carboxylic acids) was lower than that of PFSA (perfluoroalkyl sulfonic acids) with the same carbon chain length. Regarding the pH effect, the adsorption capacity was decreased with increase of pH due to the increase of electrostatic repulsion. According to pseudo first and second order (PFO and PSO) kinetic models, while the values of equilibrium uptake and

Received 20 May 2024, revised 10 June 2024, accepted 12 June 2024.

*Corresponding author: Byungryul An (E-mail: bran@smu.ac.kr; Fax. 82-41-550-5316; Tel. 041-550-5497)

1 신정우 (박사과정) / Jeongwoo Shin (Ph. D. Student)

충청남도 천안시 동남구 상명대길 31, 31066
31, Sangmyeongdae-gil, Dongnam-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do 31066, Republic of Korea

2 최상기 (연구원) / Sangki Choi (Researcher)

부산광역시 부산진구 중앙대로 955(양정동), 47210
955, Jungang-daero, Busanjin-gu, Busan 47210, Republic of Korea

3 손희종 (연구원) / Heejong Son (Researcher)

부산광역시 부산진구 중앙대로 955(양정동), 47210
955, Jungang-daero, Busanjin-gu, Busan 47210, Republic of Korea

3 안병렬 (부교수) / Byungryul An (Associate Professor)

충청남도 천안시 동남구 상명대길 31, 31066
31, Sangmyeongdae-gil, Dongnam-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do 31066, Republic of Korea

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

pp. 199-208

pp. 209-221

pp. 223-232

pp. 233-242

time did not show significant difference, a difference in uptake was observed between 24-48h. Furthermore, based on correlation analysis, Log K_{ow} and uptake have a high correlation with molecular weight (M.W.) and initial concentration, respectively. These results show that long-chain PFAS have higher removal efficiency due to their increased hydrophobicity.

Key words: Activated carbon, Adsorption, Adsorption kinetic, Per- and poly-fluoroalkyl substances (PFAS), Surface modification

주제어: 활성탄, 흡착, 흡착 반응속도, 과불화화합물, 표면 개질

1. 서 론

과불화화합물(per-and poly-fluoroalkyl substances, PFAS)은 지방족 화합물로 탄화수소(C-H) 사슬의 수소가 불소로 치환된 물질이며 (Du et al., 2014), 우수한 열 안정성과 소수성으로 인하여 금속 산화 방지 코팅, 종이와 직물 방수 및 열 안정 유탄제 등 다양한 분야에서 사용된다.

PFAS에서 C-F 결합은 소수성(hydrophobic), 수용성 기능기(functional group)는 친수성(hydrophilic)이다 (Du et al., 2014). 말단의 수용성 기능기에 따라서 perfluoroalkyl carboxylic acids(PFCA)와 perfluoroalkyl sulfonic acids(PFSA)로 분류하며, 각각 carboxyl (R-COOH)기와 sulfonate(R-SO₃H)기를 포함한다. 또한, 탄소 수에 따라서 장사슬과 단사슬로 분류하며, PFSA는 $n \geq 6$, PFCA는 $n \geq 7$ 일 경우 장사슬이다.

PFAS는 2000년대부터 전 세계 지하수에서 널리 검출되며, 일반적으로 ng/L 수준이다. Xu et al. (2021)에 따르면 perfluorobutanoic acid(PFBA), perfluorobutane sulfonic acid(PFBS), perfluorohexane sulfonic acid(PFHxS), perfluorooctanoic acid(PFOA), perfluorooctane sulfonic acid(PFOS), perfluorononanoic acid(PFNNA)가 가장 많이 검출된다. 일본 정수장의 경우 최대 90 ng/L 검출되었으며, 독일 수역에서 최대 94 ng/L 검출되었다 (Shivakoti et al., 2010; Skutlarek et al., 2006). 대한민국은 2017년 낙동강 수계 정수장에서 최대 454 ng/L로 고농도의 PFHxS가 검출되었다.

PFAS의 지속성과 생물 축적성으로 인해 다양한 수생 생물에서 검출되며 (Houde et al., 2011), 인체 내 혈액에도 평균 4 µg/L 존재한다. 또한, 지속해서 노출될 경우 간 손상, 신장암, 저체중아 출산 등 다양한 질병을 유발한다 (Lyu et al., 2022).

이와 같은 위해성으로 인하여 PFOA와 PFOS 및 그 염류, 혼합물은 잔류성 유기오염물질에 관한 스톡홀름 협약을 통하여 생산 및 사용 금지 규제가 발효되

었다. 미국 환경 보호청(United States Environmental Protection Agency, USEPA)은 2018년부터 PFOA와 PFOS의 개별 또는 합계 농도를 70 ng/L로 규제하며 (Choi et al., 2021), 2021-2024년 PFAS 전략 로드맵을 발표하여 PFAS 사용에 대응하고자 하였다. 미국 뉴저지 주는 최대 오염 허용 농도(maximum contaminant level, MCL)를 13 ng/L로 설정하였으며 (NJDEP, 2018), 캘리포니아 주는 식수에서 PFOA와 PFOS의 MCL을 5.1, 6.5 ng/L로 설정하였다 (Shin and An, 2024). 또한, 대한민국 환경부는 PFHxS, PFOA, PFOS를 수질 감시 항목으로 관리하고 있다.

수중 PFAS를 제거하기 위하여 응집, 이온 교환, 산화, 생물학적 처리, 흡착을 통한 다양한 연구가 진행되고 있다. PFAS는 높은 친수성으로 인해 응집/침전을 통해 제거되기 어렵다 (Lim et al., 2020). 산화의 경우, 불소는 전기음성도가 가장 커 산화를 막고 전자를 유지한다. 또한, PFAS는 방향족 결합이나 페놀 구조를 가지지 않고, 전자를 강하게 끌어당기는 기능기와 C-F 결합이 있어 산화되기 어려운 구조다 (Lim et al., 2020). 반면, 활성탄(activated carbon, AC) 흡착 공정은 높은 제거효율과 경제적으로 PFAS를 제거할 수 있다. AC의 주된 PFAS 제거 메커니즘은 정전기적 인력, 소수성 상호 작용(hydrophobic interaction), 수소 결합이다 (Du et al., 2014). 여기에 흡착능을 증가시키기 위해 금속/금속염으로 AC의 표면 개질을 진행하고 있으며, Fe 또는 Cu 표면 개질을 통한 PFOA 제거 연구도 진행되었다 (Ahn et al., 2022; Shin and An., 2023).

본 연구에서는 Cu 용액을 사용하여 입상 활성탄 (granular activated carbon, GAC)의 표면 개질을 진행하여 PFAS 흡착능을 높이고자 하였다. 또한, PFCA인 PFBA, perfluoropentanoic acid(PFPeA), perfluorohexanoic acid (PFHxA), perfluoroheptanoic acid(PFHpA), PFOA와 PFSA인 PFBS, perfluoropentanesulfonic acid(PFPeS), PFHxS, perfluoroheptanesulfonic acid(PFHpS), PFOS 총 10종에 대한 제거효율 실험, pH 영향 실험, 반응속도



Table 1. The properties of ten PFAS in this study (Pauletto and Bandosz, 2022)

Category	Compound name (Formula)	Abbreviation	Number of carbons	Molecular weight (g/mol)	Log K _{ow}	pK _a
Perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCA)	Perfluorobutanoic acid (C ₄ HF ₇ O ₂)	PFBA	4	214	2.31	1.07
	Perfluoropentanoic acid (C ₅ HF ₉ O ₂)	PFPeA	5	264	3.01	0.34
	Perfluorohexanoic acid (C ₆ HF ₁₁ O ₂)	PFHxA	6	314	3.71	-0.78
	Perfluoroheptanoic acid (C ₇ HF ₁₃ O ₂)	PFHpA	7	364	4.41	-2.29
	Perfluorooctanoic acid (C ₈ HF ₁₅ O ₂)	PFOA	8	414	5.11	-4.20
Perfluoroalkyl sulfonic acids (PFSA)	Perfluorobutanesulfonic acid (C ₄ HF ₉ O ₃ S)	PFBS	4	300	2.63	-3.31
	Perfluoropentanesulfonic acid (C ₅ HF ₁₁ O ₃ S)	PFPeS	5	350	3.33	-3.32
	Perfluorohexanesulfonic acid (C ₆ HF ₁₃ O ₃ S)	PFHxS	6	400	4.03	-3.32
	Perfluoroheptanesulfonic acid (C ₇ HF ₁₅ O ₃ S)	PFHpS	7	450	4.73	-3.32
	Perfluorooctanesulfonic acid (C ₈ HF ₁₇ O ₃ S)	PFOS	8	500	5.43	-3.32

실험을 통해 표면 개질 효과와 PFAS 기능기와 사슬 길이가 흡착에 미치는 영향을 평가하였다. 반응속도 실험 결과는 유사 1차와 2차 반응속도식에 적용하여 흡착제와 PFAS의 반응속도를 검토하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1 활성탄 표면 개질 및 PFAS 용액 제조

상업용 GAC는 (주)그린활성탄소에서 구입하였으며, 0.85-1.7 mm의 체거름을 진행한 GAC만 사용하였다. 이후 미분 제거를 위하여 탈 이온수로 세척 후 60°C 오븐에 수분을 완전 건조하였다. GAC 표면 개질은 PFAS 제거능 향상을 위하여 1% CuCl₂ · 2H₂O (덕산약품공업(주), Korea) 용액을 사용하였다. 표면 개질 활성탄인 GAC-Cu는 건조가 완료된 100 mL의 GAC와 1000 mL의 1% CuCl₂ · 2H₂O 용액을 120 rpm에서 72 시간 동안 반응시켜 제조하였다.

PFAS 용액은 Wellington laboratories(Canada)에서 50 mg/L의 PFCA 5종(PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA)과 PFSA 5종(PFBS, PFPeS, PFHxS, PFHpS, PFOS)의 개별 용액을 구입하였다. 표준 용액은 메탄올(J.T. Baker's, USA)을 사용하여 개별 PFAS를 1 mg/L 혼합 용액으로 제조 후 냉동 보관하여 사용하였다. 각 실험의 PFAS 용액은 1 mg/L의 혼합 표준 용액을 실험 조건에 따라 탈 이온수로 희석하여 사용하였다. 본 연구에서 사용한 PFAS 10종의 특성은 Table 1

에 나타내었다.

2.2 PFAS 제거 및 Cu 용출 실험

10종의 PFAS 제거효율 실험은 GAC와 GAC-Cu 모두 0.3 g과 0.5 g 두 가지 주입량에 대해 진행하였으며, 초기 pH 7.0±0.3인 초기농도 160-304 ng/L의 PFAS 용액 50 mL와 흡착제를 코니컬 튜브에 48시간 반응시켰다. pH 영향 실험은 동일한 방법으로 0.1 g의 흡착제와 초기농도 78.2-253 ng/L인 10종의 PFAS 용액 pH를 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.5±0.3으로 진행하였으며, 반응시간동안 pH는 0.1 M HCl과 NaOH 용액을 사용하여 일정하게 유지하였다.

반응속도 실험은 유리병에 0.15 g의 흡착제와 초기농도 901-3920 ng/L의 PFAS 용액을 초기 pH 7.0±0.3으로 조절한 후 500 mL 첨가하여 진행하였다. 각 샘플은 셰이커를 이용하여 120 rpm으로 168시간 반응시켰으며, 0, 3, 6, 12, 24, 48, 72, 120, 168시간에 상등액을 추출하여 냉장 보관 후 실험 종료 후 일괄 분석하였다. Cu 용출 실험은 GAC와 GAC-Cu 각각 1 g과 2 M HCl 50 mL를 72시간 반응시켰으며, 반응 종료 후 상등액의 Cu 농도를 측정하였다.

2.3 분석 방법

PFAS 농도 분석은 액체 크로마토그래피 질량분석기(Agilent, USA)를 사용하였으며, Cu 농도는 유도결합플라즈마 분광 분석기(Agilent, USA)를 통해 분석하

였다. 용액의 pH는 pH 전극(Thermo Scientific, USA)으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PFAS 제거효율 비교

Fig. 1(a)는 PFAS 10종의 반응 후 최종 농도를 나타낸 것이다. 실험에 사용한 모든 PFAS의 최종 농도는 현재 대한민국 및 미국의 MCL인 70 ng/L 이하로 나타났다. PFAS 제거를 위해 일반적으로 사용되는 GAC 사용시 대한민국과 미국 MCL을 만족할 수 있었다. 보다 강화된 NJDEP (New Jersey Department of Environmental

Protection)의 MCL인 13 ng/L (점선)를 적용 시, PFSA는 모든 종에서 최종 농도가 MCL 이하로 나타났다. 하지만 단사슬 PFCA인 PFBA (C4)와 PFPeA (C5)는 각각 39, 21 ng/L로 가장 낮은 제거효율을 나타냈다.

GAC와 PFAS 흡착은 소수성 상호 작용에 의해 제거효율이 결정되며, 소수성 상호 작용의 세기는 사슬 길이에 비례하여 결정된다. 이는 Table 1에 있는 Log K_{ow} 로 나타내며, 단사슬 PFAS에서 PFBA < PFBS < PFPeA 순이다. 이중 PFBS는 PFPeA보다 낮은 Log K_{ow} 임에도 PFPeA보다 향상된 제거효율을 보였다. 이는 PFSA의 sulfonate기가 강염기(hard base)이고, PFCA의 carboxyl기가 약염기(soft base)이기 때문에 PFSA가 큰 결합력을 보인다 (Du et al., 2014). GAC와 GAC-Cu를 비교 시, 높은 제거효율을 나타내는 종에서 차이를 확인할 수 없었으나, PFBA (C4)와 PFPeA (C5)에서 GAC-Cu가 GAC보다 낮은 최종 농도를 얻을 수 있었다.

Fig. 1(b)는 흡착제 주입량을 0.3 g에서 0.5 g으로 증가하였을 경우 단사슬 PFAS의 최종 농도를 비교한 것이다. GAC의 PFBA (C4)와 PFPeA (C5)의 최종 농도는 NJDEP의 MCL인 13 ng/L 이상이었으나, GAC-Cu는 높은 제거효율을 통해서 11 ng/L, 7 ng/L로 NJDEP의 MCL 기준에 적합하였다.

GAC와 GAC-Cu의 Cu는 GAC에서 1.93 mg/g, GAC-Cu에서 4.73 mg/g으로 GAC 표면 개질 시 2.44배 증가하였다. SEM-EDS 분석을 통한 Cu 함량은 GAC에서 0.331%, GAC-Cu는 2.05%로 표면 개질을 통하여 6.19배 증가하였으며, GAC와 GAC-Cu의 비표면적은 592 m²/g, 512 m²/g으로 표면 개질 시 13.5% 감소하였다 (Shin and An, 2024). 본 실험에서 동일 비표면적당 PFAS 흡착량은 GAC에서 0.548 ng/m², GAC-Cu에서 0.612 ng/m²로 GAC-Cu가 1.12배 높았다. 이는 함침 물질로 인한 pore-filling 현상이 발생하여 비표면적이 감소하지만, 함침된 Cu에 의하여 흡착량이 증가함을 의미한다 (Henning and Schäfer, 1993). 이를 통하여 GAC-Cu의 제거효율 향상은 표면 개질을 통하여 증가한 루이스 산인 Cu와 루이스 염기인 PFAS의 배위결합에 의한 것으로 판단된다 (Shin and An, 2024).

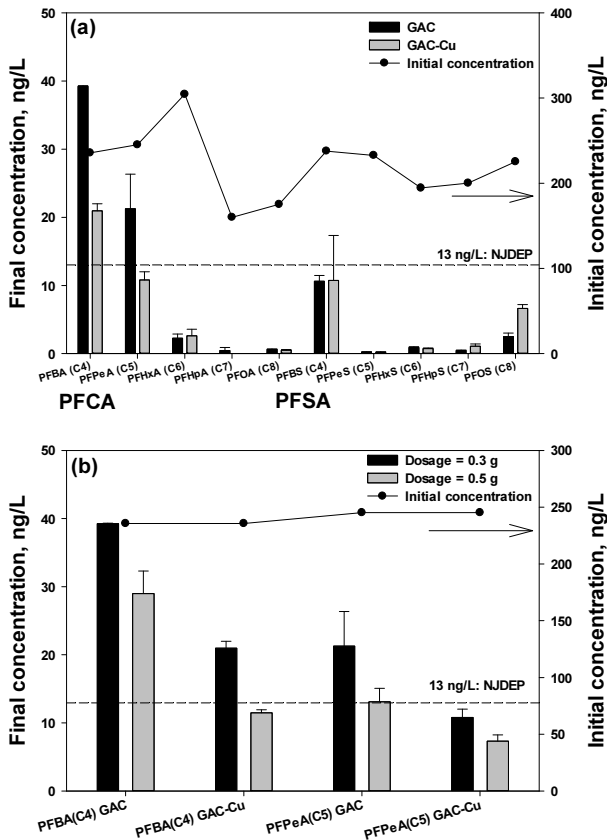


Fig. 1. Final concentration of PFAS for GAC and GAC-Cu (a) and comparison of PFBA and PFPeA final concentration (experiment conditions: adsorbent dosage = 6-10 g/L, volume = 50 mL, PFAS concentration = 160-304 ng/L, sulfate concentration = 34 mg/L, pH = 7.0±0.3, reaction time = 48 h).

3.2 pH에 따른 PFAS 흡착능 비교

흡착 공정에서 pH는 흡착제와 흡착질의 특성을 나타내며, 흡착량을 결정하는 가장 중요한 조건 중 하나



이다. Table 1에서 모든 PFAS의 pK_a 는 1.07보다 낮은 값을 나타내고 있다. 이는 본 pH 실험 조건(4.0-8.5)에서 PFCA(COO⁻)와 PFSA(SO₃⁻)가 모두 음이온으로 존재하기 때문에 흡착질의 전하 변화는 고려할 필요가 없었다. Salt addition 방법 (Mahmood et al., 2011)을 이용한 GAC와 GAC-Cu의 pH_{pzc} 는 각각 6.0과 5.0으로 결정되었다. 이는 pH_{pzc} 보다 낮은 pH에서 GAC와 GAC-Cu의 표면이 양(+)의 제타 전위(ζ)를 가지기 때문에 정전기적 인력에 의해 PFAS의 제거가 진행됨을 나타낸다.

Fig. 2(a)는 pH 변화에 따른 총 PFAS 흡착량 결과이다. 본 실험에서 가장 낮은 pH 4.0에서 가장 높은 흡착량을 얻을 수 있었으며, pH가 증가할수록 흡착량은 감소하였다. 특히 pH 7.0과 8.5에서 차이가 분명히 나타났다. 이는 흡착 공정에서의 PFAS 제거 연구와 동일한 경향이며, pH가 증가할수록 정전기적 반발력이 증가하여 제거효율은 감소하였다 (Son et al., 2020; Umeh et al., 2023).

Fig. 2(b)와 (c)는 GAC와 GAC-Cu의 PFBA와 PFPeA의 최종 농도를 나타낸 것이다. Fig. 2(a)와 동일하게 pH 4.0에서 가장 낮은 농도를 나타내고 있으며, pH가 증가할수록 최종 농도는 증가하였다. 흡착제 표면과 음전하인 PFAS의 정전기적 반발력과 수중의 OH⁻ 증가에 따른 PFAS와의 경쟁에 의해 제거효율이 감소하였다. 본 실험 결과에서도 PFSA보다 PFCA, 그리고 단사슬에서 pH 변화에 의한 제거효율 변화가 명확하게 나타났다. 또한, GAC의 감소 폭이 GAC-Cu보다 컸으며, 이전 연구와 본 연구를 통하여 Cu에 의한 배위 결합이 정전기력의 영향을 상쇄시키는 것으로 판단하였다 (Shin and An, 2024). 유사하게 산화철에 대한 PFAS 흡착에서도 금속과 PFAS의 기능이 배위 결합을 진행한다고 나타냈다 (Gao and Chorover, 2012).

GAC-Cu를 사용한 적정 pH는 4.0-8.5로 판단되며, 강염기 조건에서는 PFAS 흡착이 더욱 불리할 것으로 판단된다. 따라서 pH_{pzc} 를 증가시켜 양전하를 띠는 pH 범위를 증가시킬 수 있다. 산, NaCl, FeCl₃ 용액에서 GAC의 pH_{pzc} 가 증가함을 통하여 양전하를 띠는 pH 범위를 증가시키는 추가적인 연구가 필요할 것으로 보인다 (Kim and An, 2021; Nur et al., 2019; Park et al., 2007)

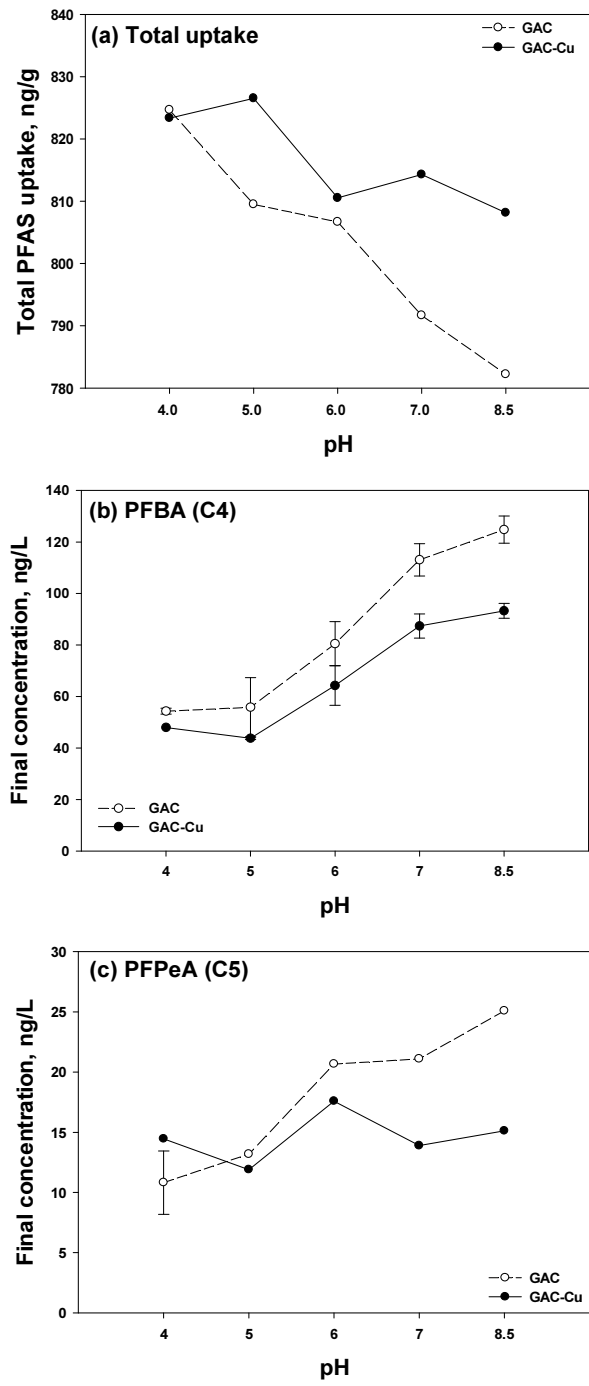


Fig. 2. PFAS total uptake (a), final concentration of PFBA (b) and PFPeA (c) for GAC and GAC-Cu at pH of 4.0-8.5 (experiment conditions: adsorbent dosage = 2 g/L, volume = 50 mL, PFAS concentration = 78.2-253 ng/L, sulfate concentration = 44.1 mg/L, pH = 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.5±0.3, reaction time = 48 h).

3.3 반응속도 실험

일반적으로 유사 1차(pseudo-first-order, PFO)와 유사 2차(pseudo-second-order, PSO) 반응속도 모델을 적용하여 흡착 반응속도를 비교한다. PFO는 Lagergren (1898)에 의해 제시되었으며, 식 (2)로 표현할 수 있다. PSO는 Blanchard et al. (1984)에 처음 제안되었으며, 식 (3)을 사용한다.

$$q_t = q_c(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_c^2 t}{1 + k_2 q_c t} \quad (3)$$

여기서 k_1 은 유사 1차 반응속도 상수(hr^{-1}), k_2 는 유사 2차 반응속도 상수($g/\mu g \cdot hr$), q_c 는 평형 상태의 PFAS 흡착량($\mu g/g$), q_t 는 반응시간 t 에 대한 PFAS 흡착량($\mu g/g$), t 는 반응시간(h)이다.

PFO와 PSO 모델을 이용하여 구한 PFAS 10종에 대한 반응속도 상수와 관련 값을 GAC와 GAC-Cu로 구분하여 Table 2에 정리하였다. PFOS를 제외하고 PFAS 종과 GAC/GAC-Cu에 관계없이 PFO와 PSO에서 모두 높은 R^2 (coefficient of determination, 결정계수)를 나타냈다. PFO와 PSO의 R^2 를 비교하여 물리 또는 화학 흡착 메커니즘을 결정하는 연구가 있다 (Kim and An, 2021; Magdy et al., 2018). 일원배치 분산분석(one-way ANOVA)을 통해서 PFO와 PSO의 R^2 를 비교하였을 경우, 0.999의 p값(유의확률)으로 유의수준(α , 0.05)보다 큰 값이기 때문에 두 반응식의 차이는 없었다. 또한, GAC/GAC-Cu와 PFCA/PFSA 비교 시, PFCA가 PFO와 PSO 모두 좀 더 높은 값을 나타내는 것처럼 보이지만, 0.260의 p값으로 인하여 차이를 확인할 수는 없었다. 본 결과의 R^2 비교로 물리 또는 화학적 흡착의 단일 진행보다는 물리·화학적 흡착이 동시에 이루어지는 것으로 판단하는 것이 타당하였다.

Table 2. Kinetic parameters from PFO and PSO on GAC and GAC-Cu for PFAS

Category	Species	# of C	Type of adsorbent	PFO				PSO			
				q_e -exp ($\mu g/g$)	q_e -cal ($\mu g/g$)	k_1 (h^{-1})	R^2	q_e -exp ($\mu g/g$)	q_e -cal ($\mu g/g$)	k_2 ($g/\mu g \cdot h$)	R^2
PFCA	PFBA	4	GAC	3.59	3.66	0.0267	0.967	3.59	4.54	0.00580	0.968
		4	GAC-Cu	3.56	3.78	0.0328	0.985	3.56	4.48	0.00823	0.994
	PFPeA	5	GAC	4.43	4.53	0.0305	0.980	4.43	5.49	0.00575	0.982
		5	GAC-Cu	4.31	4.61	0.0401	0.983	4.31	5.33	0.00896	0.995
	PFHxA	6	GAC	5.89	5.93	0.0284	0.983	5.89	7.36	0.00375	0.981
		6	GAC-Cu	5.71	6.02	0.0357	0.996	5.71	7.15	0.00541	0.999
	PFHpA	7	GAC	12.6	12.6	0.0399	0.996	12.6	14.8	0.00298	0.996
		7	GAC-Cu	12.6	12.7	0.0480	0.996	12.6	14.6	0.00387	0.999
	PFOA	8	GAC	10.4	10.9	0.0632	0.990	10.4	12.3	0.00637	0.992
		8	GAC-Cu	10.1	10.8	0.0734	0.981	10.1	12.0	0.00808	0.992
PFSA	PFBS	4	GAC	6.40	6.38	0.0367	0.994	6.40	7.59	0.00519	0.993
		4	GAC-Cu	6.26	6.43	0.0447	0.996	6.26	7.45	0.00689	0.999
	PFPeS	5	GAC	6.54	6.56	0.0433	0.993	6.54	7.64	0.00635	0.992
		5	GAC-Cu	5.44	6.56	0.0525	0.994	5.44	7.51	0.00822	0.995
	PFHxS	6	GAC	7.33	8.23	0.0453	0.993	7.33	9.60	0.00520	0.984
		6	GAC-Cu	7.16	7.98	0.0563	0.985	7.16	9.14	0.00709	0.974
	PFHpS	7	GAC	2.64	2.87	0.0505	0.970	2.64	3.31	0.0174	0.959
		7	GAC-Cu	2.87	2.87	0.0582	0.950	2.87	3.24	0.0220	0.941
	PFOS	8	GAC	6.49	6.20	0.0761	0.963	6.49	6.87	0.0145	0.960
		8	GAC-Cu	6.25	6.19	0.0747	0.831	6.25	6.77	0.0156	0.828

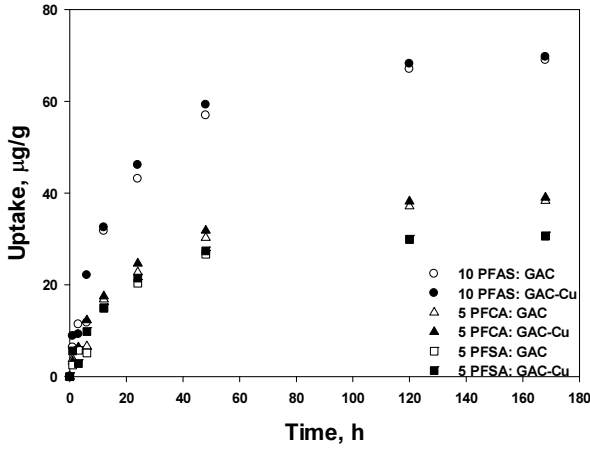


Fig. 3. Total uptake of 5 PFSA, 5 PFCA, and 10 PFAS for GAC and GAC-Cu (experiment conditions: adsorbent dosage = 0.3 g/L, volume = 500 mL, PFAS concentration = 901-3920 ng/L, sulfate concentration = 46.3 mg/L, pH = 7.05±0.3, reaction time = 168 h).

Fig. 3은 PFAS 10종(5종의 PFCA와 5종의 PFSA)의 총 흡착량과 각 5종의 PFSA와 PFCA에 대한 흡착량을 나타낸 것이다. 48시간 이내에 5종의 PFSA가 GAC-Cu에서 89.5%, 5종의 PFCA가 GAC에서 79.0%의 반응을 나타냈다. 따라서 GAC-Cu가 GAC보다 빠른 흡착 속도를 보이는 것으로 판단된다.

GAC와 GAC-Cu를 비교하기 위해서 PFO와 PSO로부터 q_e , k_1 또는 k_2 변화량을 Table 3에 나타내었다. 모든 종에서 q_e 의 변화는 PFO에서 -0.917%에서 3.28%

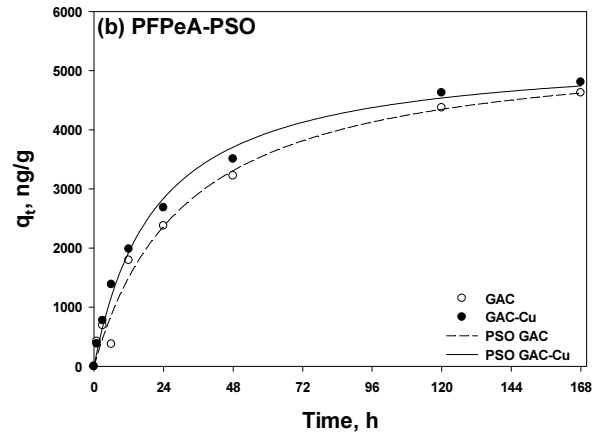
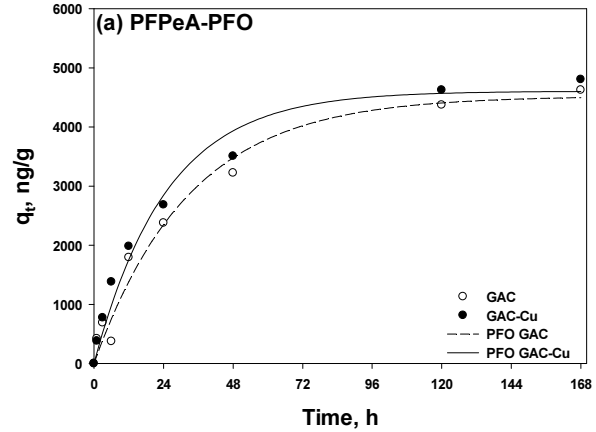


Fig. 4. Non-linear PFO and PSO of PFPeA (C5) from GAC and GAC-Cu.

Table 3. Difference between GAC and GAC-Cu

Category	Species	Experiment	PFO		PSO	
		$q_e \Delta$ (%)	$q_e\text{-cal} \Delta$ (%)	$k_1 \Delta$ (%)	$q_e\text{-cal} \Delta$ (%)	$k_2 \Delta$ (%)
PFCA	PFBA	6.03	3.28	22.8	-1.32	41.9
	PFPeA	3.88	1.77	31.5	-2.91	55.8
	PFHxA	3.27	1.52	25.7	-2.85	44.3
	PFHpA	0.896	0.794	20.3	-1.35	29.9
	PFOA	-0.0198	-0.917 ¹	16.1	-2.44	26.8
PFSA	PFBS	1.43	0.784	21.8	-1.84	32.8
	PFPeS	0.869	0	21.2	-1.70	29.4
	PFHxS	-1.23	-3.04	24.3	-4.79	36.3
	PFHpS	0	0	15.2	-2.11	26.4
	PFOS	-1.04	-0.162	-1.84	-1.46	7.59

¹: negative means the value of q_e for GAC is greater than GAC-Cu

Table 4. The values of correlation analysis

Type of adsorbents	GAC					GAC-Cu				
	Initial conc.	M.W.	Log K _{ow}	q _e	k ₁	Initial conc.	M.W.	Log K _{ow}	q _e	k ₁
Initial conc.	1.00	-	-	-	-	1.00	-	-	-	-
M.W.	-0.101	1.00	-	-	-	-0.101	1.00	-	-	-
Log K _{ow}	0.124	0.926	1.00	-	-	0.124	0.926	1.00	-	-
q _e	0.881	0.253	0.404	1.00	-	0.887	0.253	0.393	1.00	-
k ₁	0.0168	0.899	0.853	0.260	1.00	0.0688	0.897	0.855	0.326	1.00

로 변화량의 차이는 크지 않으며, 실험에서 측정된 q_e 변화와 비슷하였다. 하지만 PFOS를 제외한 모든 PFAS의 k_1 에서는 15.2에서 31.5%, k_2 에서는 26.4에서 55.8%의 증가가 나타났다. 일반적으로 k_1 과 k_2 값은 반응속도와 비례하는 것으로 알려져 있으며, k 가 높은 경우 반응속도가 빠름을 의미한다 (Shin et al., 2021).

Fig. 4는 GAC와 GAC-Cu 비교 시 가장 큰 차이를 나타내는 PFPeA의 PFO(Fig. 4a)와 PSO(Fig. 4b) 결과이다. 반응 초기와 평형 도달 시점의 흡착량 차이는 크게 나타나지 않지만, 24-48시간의 반응에서 가장 큰 흡착량 차이를 나타내고 있음을 확인할 수 있었다.

Table 4는 Table 1의 PFAS 특성인 분자량(M.W.)과 Log K_{ow}, 그리고 반응속도 실험의 초기농도 차이 따른 PFO의 상관관계 분석(correlation analysis)을 나타낸 것이다. Log K_{ow}와 M.W.는 0.926으로 가장 높은 상관관계를 나타냈다. 즉 장사슬 PFAS의 높은 분자량으로 인한 소수성 상호작용 증가를 통해 높은 제거효율을 나타냈다. 다음으로 높은 상관관계는 흡착량(q_e)과 초기 농도였으며, 일반적으로 탄소의 수가 증가할수록 높은 흡착량을 나타낸다. 하지만 본 결과(Table 2)에서는 PFHpA(C7)에서 흡착량이 가장 높았으며, PFHpS(C7)에서 흡착량이 가장 낮았다. 이는 초기 농도가 가장 높은 3.92 µg/L와 가장 낮은 0.901µg/L이었기 때문이다.

4. 결론

본 연구에서는 수종의 다양한 PFAS 제거효율 향상을 위하여 GAC-Cu를 제조하고, 여러 흡착 실험을 통해 아래와 같은 결론을 얻었다.

(1) GAC의 PFBA, PFPeA의 최종 농도는 13 ng/L 이상이나 GAC-Cu는 11, 7 ng/L로 강화된 NJDEP의 MCL(13 ng/L)에 적합하였다. 또한, GAC와 PFAS의 제거효율은 소수성 상호작용에 의해 결정되었으며, 강염기인 sulfonate기를 포함한 PFSA가 더 큰 결합력을 나타냈다.

(2) 동일 비표면적당 PFAS 흡착량은 GAC-Cu가 1.12배 높았으며, 함침된 Cu와 PFAS의 배위결합을 통해 흡착량이 증가하였다.

(3) PFAS 흡착량은 pH가 증가할수록 감소하였으며, 이는 정전기적 반발력과 OH⁻ 경쟁에 의한 것으로 판단된다. 또한, 제거효율 감소폭은 GAC-Cu가 낮으며, 배위결합을 통하여 정전기력의 영향을 상쇄시켰다.

(4) GAC-Cu가 GAC보다 흡착 속도가 빠르며, 물리·화학적 흡착이 동시에 진행되었다. 또한, PFPeA의 PFO와 PSO 비교 시, 24-48시간에서 GAC-Cu와 GAC의 흡착량 차이가 크게 발생하였다.

(5) 상관관계 분석에서 Log K_{ow}와 M.W.가 0.926으로 가장 높았으며, 이는 장사슬 PFAS의 높은 분자량으로 인한 소수성 상호작용 증가로 인해 제거효율이 증가함을 나타낸다.

사 사

본 연구 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구(No.2022R1A2C1092752)와 환경부 및 한국환경산업기술원의 2024년도 녹색융합전문인력양성 지원사업을 통해 수행된 연구임.



References

- Ahn, S.K., Park, K.Y., Song, W.J., Park, Y.M., and Kweon, J.H. (2022). Adsorption mechanisms on perfluorooctanoic acid by FeCl₃ modified granular activated carbon in aqueous solutions, *Chemosphere*, 303, 134965.
- Blanchard, G. Maunaye, M., and Martin, G. (1984). Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites, *Water Res.*, 18, 1501-1507.
- Choi, S., Lee, W., Kim, Y.M., Hong, S.W., Son, H., and Lee, Y. (2021). A review on status of organic micropollutants from sewage effluent and their management strategies, *J. Korean Soc. Water Wastewater*, 35(3), 205-225.
- Du, Z., Deng, S., Bei, Y., Huang, Q., Wang, B., Huang, J., and Yu, G. (2014). Adsorption behavior and mechanism of perfluorinated compounds on various adsorbents – A review, *J. Hazard. Mater.*, 274, 443-454.
- Gao, X. and Chorover, J. (2012). Adsorption of perfluorooctanoic acid and perfluorooctanesulfonic acid to iron oxide surfaces as studied by flow-through ATR-FTIR spectroscopy, *Environ. Chem.*, 9(2), 148-157.
- Henning, K.D. and Schäfer, S. (1993). Impregnated activated carbon for environmental protection, *Gas Sep. Purif.*, 7(4), 235-240.
- Houde, M., De Silva, A. O., Muir, D. C., and Letcher, R. J. (2011). Monitoring of perfluorinated compounds in aquatic biota: an updated review: PFCs in aquatic biota, *Environ. Sci. Technol.*, 45(19), 7962-7973.
- Kim, T. and An, B. (2021). Effect of hydrogen ion presence in adsorbent and solution to enhance phosphate adsorption, *Appl. Sci.*, 11(6), 2777.
- Lagergren, S.K. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *K. Vet. Akad. Handl.*, 24, 1-39.
- Lim, C., Kim, H., Han, G., Kim, H., Hwang, Y., and Kim, K. (2020). Behavior of perfluorinated compounds in advanced water treatment plant, *J. Korean Soc. Water Wastewater*, 34(5), 323-334.
- Lyu, X., Xiao, F., Shen, C., Chen, J., Park, C. M., Sun, Y., Flury, M., and Wang, D. (2022). Per and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in subsurface environments: Occurrence, fate, transport, and research prospect, *Rev. Geophys.*, 60(3), e2021RG000765.
- Magdy, Y.H. and Altaher, H. (2018). Kinetic analysis of the adsorption of dyes from high strength wastewater on cement kiln dust, *J. Environ. Chem. Eng.*, 6(1), 834-841.
- Mahmood, T., Saddique, M.T., Naeem, A., Westerhoff, P., Mustafa, S., and Alum, A. (2011). Comparison of different methods for the point of zero charge determination of NiO, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50(17), 10017-10023.
- NJDEP. (2018). Specific ground water quality criteria for 1,2,3-trichloropropane (TCP) and perfluorononanoic acid (PFNA). <https://www.nj.gov/dep/rules/adminchg/20180904a.pdf>.
- Nur, T., Loganathan, P., Ahmed, M.B., Johir, M.A.H., Nguyen, T.V., and Vigneswaran, S. (2019). Removing arsenic from water by coprecipitation with iron: Effect of arsenic and iron concentrations and adsorbent incorporation, *Chemosphere*, 226, 431-438.
- Park, K.H., Lee, C.H., Ryu, S.K., and Yang, X. (2007). Zeta-potentials of oxygen and nitrogen enriched activated carbons for removal of copper ion, *Carbon lett.*, 8(4), 321-325.
- Pauletto, P.S. and Bandosz, T.J. (2022). Activated carbon versus metal-organic frameworks: a review of their PFAS adsorption performance, *J. Hazard. Mater.*, 425, 127810.
- Shin, J. and An, B. (2023). The preparation of surface-modified granular activated carbon (GAC) to enhance Perfluorooctanoic acid (PFOA) removal and evaluation of adsorption behavior, *J. Korean Soc. Water Wastewater*, 37(4), 177-186.
- Shin, J. and An, B. (2024). Effect of ligand interactions within modified granular activated carbon (GAC) on mixed perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) adsorption. *Chemosphere*, 357, 142025.
- Shin, J., Kang, S., and An, B. (2021). Enhancement of phosphate removal using copper impregnated activated carbon (GAC-Cu), *J. Korean Soc. Water Wastewater*, 35(6), 455-463.
- Shivakoti, B.R., Fujii, S., Nozoe, M., Tanaka, S., and Kunacheva, C. (2010). Perfluorinated chemicals (PFCs) in water purification plants (WPPs) with advanced treatment processes, *Water Sci. Technol. Water Supply*, 10(1), 87-95.
- Skutlarek, D., Exner, M., and Farber, H. (2006). Perfluorinated surfactants in surface and drinking waters, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 13(5), 299.
- Son, H., Kim, T., Yoom, H.S., Zhao, D., and An, B. (2020). The adsorption selectivity of short and long per-and polyfluoroalkyl substances (PFASs) from surface water using powder-activated carbon, *Water*, 12(11), 3287.
- Umeh, A.C., Hassan, M., Egbuatu, M., Zeng, Z., Al Amin, M., Samarasinghe, C., and Naidu, R. (2023). Multicomponent PFAS sorption and desorption in common commercial adsorbents: kinetics, isotherm, adsorbent dose, pH, and

index ion and ionic strength effects, *Sci. Total Environ.*,
904, 166568.
Xu, B., Liu, S., Zhou, J. L., Zheng, C., Weifeng, J., Chen,

B., Zhang, T., and Qiu, W. (2021). PFAS and their
substitutes in groundwater: Occurrence, transformation and
remediation, *J. Hazard. Mater.*, 412, 125159.