

정수처리공정에서 bisphenol-A의 제거에 관한 연구

김혜리* · 이윤진† · 박선구** · 남상호
건국대학교, *수자원공사, **국립환경연구원

Bisphenol-A Removal in Conventional Water Treatment Systems

Haeri Kim* · Yoonjin Lee† · Sungu Park** · Sang-ho Nam

Department of Environmental Engineering, Konkuk University

*Korea Water Resources Corporation

**National Institute of Environmental Research

(Received January 17, 2004; Accepted March 17, 2004)

ABSTRACT

This study was carried out to investigate influencing factors of bisphenol A(BPA) removal characteristic in conventional water treatment systems to be connected with coagulation, sedimentation, filtration and disinfection. The result are summarized as follows; In BPA removal, optimal doses of PAC, alum, ferric chloride were 7.5 mg Al/L, 10.0 mg Al/L, 15.0 mg Fe/L. PAC was most effective coagulant to remove BPA. In coagulation process, BPA removal efficiency were increased about 2% by adjusting pH of raw water as 6. At temperature rise 10°C, BPA removal efficiency were increased 0.94%. but BPA removal efficiency in sand filtration process were under 1%, so that BPA was almost not removed. At free chlorine dose 1, 2 mg/L, the reaction rate constant k in the BPA removal have been calculated to be 0.397, 0.953 min⁻¹. At free chlorine dose 1, 2 mg/L, degradation reaction of BPA was completed during 10 min and BPA removal efficiencies were 97.66, 99.99% at this time.

Keywords: BPA, Conventional Water Treatment Systems, Removal efficiency

I. 서 론

내분비계 장애물질(Endocrine Disruptors)은 내분비계의 정상적인 기능을 방해하는 물질로서 환경 중 배출된 물질이 체내에 유입되어 마치 호르몬처럼 작용한다고 하여 환경호르몬이란 별칭으로 불리기도 한다.¹⁾ 미국 환경청(Environmental Protection Agency : EPA)은 “체내의 항상성 유지와 발생과정을 조절하는 생체 내 호르몬의 생산, 분비, 이동, 대사, 결합작용 및 배설을 간섭하는 외인성 물질”, 경제협력개발기구(Organization of Economic and Community Development)는 “내분비계 기능에 변화를 일으켜 정상적인 개체 또는 그 자손의 건강에 위해한 영향을 나타내는 외인성 물질”로 각각 정의하고 있다.²⁾

미국 생태학자 테오 콜본의 저서 “도둑맞은 미래(Our stolen Future)”에서 화학물질에 의한 내분비계장애가 소개되면서 전 세계적으로 화학물질의 안전성에 대한 관심이 고조되고 있다.⁴⁾ 내분비계 장애물질은 생태계 및 인간의 생식기능저하, 기형, 성장장애, 암 등의 유발을 통하여 모든 생물종에 대해 유해할 수 있는 것으로 보고되고 있다.^{5,6)}

내분비계 장애물질로 의심되는 물질은 다이옥신(dioxine)을 포함한 난분해성 유기할로겐물질, 살충제를 포함하는 농약류, penta-nonylphenol, bisphenol A, phthalate류, styrene dimers와 trimers, benzo-pyrene, 중금속류 등 8가지 그룹으로 나눌 수 있다.^{7,9)} 대부분의 내분비계 장애물질은 불포화 벤젠고리를 가지며 분자량이 300 dalton 이하로 매우 작은 것으로 알려져 있으며, 구조 및 작용기작이 성호르몬과 유사한 것으로 보고되고 있다.¹⁰⁾

이들 중 alkylphenol류와 bisphenol A, phthalate류 등은 그동안 발암성, 면역 약화성, 돌연변이성 물질로

†Corresponding author : Department of Environmental Engineering, Konkuk University
Tel: 82-2-450-3542, Fax: 82-2-450-3542
E-mail : love4water@naver.com

분류되지 않았기 때문에 비교적 연구가 많이 이루어지지 못했다. 그러나, 최근에 이들 물질이 내분비계 장애를 일으키는 환경호르몬 물질로 분류됨에 따라 선진 각국에서는 이들 물질에 대한 연구를 활발하게 진행시키고 있으며, 그 사용을 엄격히 규제하고 있다.¹¹⁾

Bisphenol A는 극소량으로도 DNA 손상을 유도하며, 염색체 변이를 일으키는 유사 에스트로젠(estrogen) 화학물질이다.¹²⁾ 대부분의 내분비계장애물질은 그 독성으로 인하여 오래 전부터 규제기준이 설정되어 생산 및 소비가 중지되었거나, 사용되더라도 그 양이 적고 엄격한 규제를 받고 있다. 그러나, Bisphenol A는 현재까지 별다른 규제 없이 대량으로 생산되고 있으며 사용량이 점차 증가하고 있다.¹³⁾ 환경부¹⁴⁾는 국내 원수 중에서 100% 검출되는 것으로 보고되고 있고, 김¹⁵⁾의 연구에 의하면 수도물 중에서도 검출되는 것으로 나타나, 기존 정수처리 공정에서의 제거특성에 관한 연구가 요구되는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 내분비계 장애물질인 Bisphenol A를 대상으로 응집, 침전, 여과, 소독의 표준정수처리 시스템에서의 단위제거율을 파악하고 효율적인 처리방법 및 운전인자를 도출하고자 하고자 하였다.

II. 실험장치 및 방법

1. 시료

본 실험에 사용된 대상시료는 한강수계인 영동대교의 상류 150 m 지점에서 채수한 원수를 이용하였다. 원수의 채수는 임의채취법에 의하여 채취하였으며 시료의 수질특성은 Table 1과 같다.

2. 표준용액의 제조

본 실험에서 사용된 표준용액의 제조방법은 다음과 같다. 1000 mg bisphenol A/L stock solution은 1g의 bisphenol A(Aldrich Chemical Company, 99%)를 acetone(Merck)에 1L에 녹여 제조하였다. 유도체 시약으로는 N, O-bis(trimethylsilyl)-trifluoroacetamide(Aldrich

Chemical Company)를, 내부표준물질은 fluoranthene-d₁₀(Aldrich Chemical Company, 98 atom % D)을 사용하였다.

Poly aluminium chloride의 stock solution은 10.2%의 PAC(백광산업)를 1000 mg Al/L가 되도록 증류수로 희석하여 조제하였다. 고체 황산알루미늄(Al₂SO₄ · 14H₂O, Merck)과 염화 제2철(FeCl₃, 동경화학공업)은 각각 증류수에 녹여 1,000 mg Al/L, 1,000 mg Fe/L stock solution을 조제하여 사용하였다. 소독제로는 12% 차아염소산나트륨용액(NaOCl)을 1000 mg Cl₂/L로 초순수로 희석한 것을 stock solution으로 하였으며 유리잔류염소농도는 DPD 비색법을 이용하여 그 농도를 측정하였다.

3. 실험장치

본 실험은 정수처리공정에서 BPA의 제거율을 고찰하기 위해 다음과 같은 장치에 의해 연구를 수행하였다. 응집은 Jar tester(동양과학)를 이용하여 수행하였으며 100 rpm으로 20분간 급속 교반 후 30 rpm으로 20분간 완속교반 하였고 이후 30분간 침전시켰다. 급속여과공정을 위해 제작된 모래여과의 운전조건은 Table 2과 같다. 아크릴 재질의 컬럼은 용출시험을 통해 BPA가 검출되지 않았으며 여과유량은 80.1 cm³/min, 여과속도 120 m/day이었다.

4. 분석 방법

BPA 분석을 위해 사용되는 초자는 1N의 Hexane과 Aceton을 각각 1:1로 혼합한 용액으로 미리 세척하여 건조한 후 사용하기 전에 dichlorometane(Merck)로 처리하였다. BPA는 Speed98 시험법에 의한 액-액 추출법(Liquid-liquid extraction)¹⁵⁾을 이용하여 추출하였고 내부표준물질은 fluoranthene-d₁₀을 이용하였으며 bis(trimethylsilyl)trifluoro-acetamide를 가하여 BPA TMS

Table 2. Operating conditions for sand filter

Items	Conditions
Diameter(cm)	3.5
Height(cm)	100
Sand layer height(cm)	60
Gravel layer height(cm)	15
Q(cm ³ /min)	80.144
LV(cm/min)	8.33
EBTC(min)	7.2
Effective size(mm)	0.6
Uniformity coefficient	1.5

Table 1. Characteristics of raw water

Parameter	Range	Average
Temperature(°C)	9.7~28	21.2
Turbidity(NTU)	3.12~22.43	5.32
pH	6.72~7.96	7.2
Alkalinity(mg/L as CaCO ₃)	32.6~57.34	50.4
DOC(mg C/L)	2.24~5.42	3.45
UV ₂₅₄ (1/m)	2.7~7.8	4.1

Table 3. Operating Conditions for the GC/MS

GC(HP-6890)		MS(Micromass Platform II)	
Items	Conditions	Items	Conditions
Column	DB-5MS (30 m × 320 μm(ID) × 0.25 μm)	Ion Mode	EI+
Injection Temp.	250°C	Ion Voltage	70 eV
Carrier Gas	Helium(1 mL/min)	Ion Source temp.	250°C
Injection Mode	Splitless, 2 μl	Detection Mode	SIM
Oven Temp.	150°C(2 min) - 10°C/min - 250°C(3 min)	Selected Ion (m/z)	BPA119, 213 BPA-TMS357, 372 Fluoranthen d10212

유도채화를 하였다. GC/MS 분석조건은 Table 3과 같다.

탁도는 탁도계(HACH)를 이용하여 측정하였다. DOC는 시료를 0.45 μm pore size PVDF로 여과한 후 combustion/non-dispersive detection 방식인 TOC-analyzer (TOC 5000, Shimadzu)로 측정하였다.

II. 결과 및 고찰

응집공정에서의 응집제의 종류에 따른 BPA의 제거율을 고찰하기 위해 정수처리공정에서 가장 많이 이용되고 있는 PAC, alum, ferric chloride 세 종류의 응집제를 주입하여 응집제의 주입량이 각각 0.0, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0, 17.5 mg/L일 때 탁도, DOC, BPA의 농도는 Figs. 1~3과 같다. 탁도의 제거율은 세 종류의 응집제에 따라 큰 차이를 보이지는 않았으나 PAC, alum, ferric chloride의 최적 농도가 각각 5 mg Al/L, 7.5 mg Al/L, 10 mg Fe/L이었으며 이때 각각 95.7,

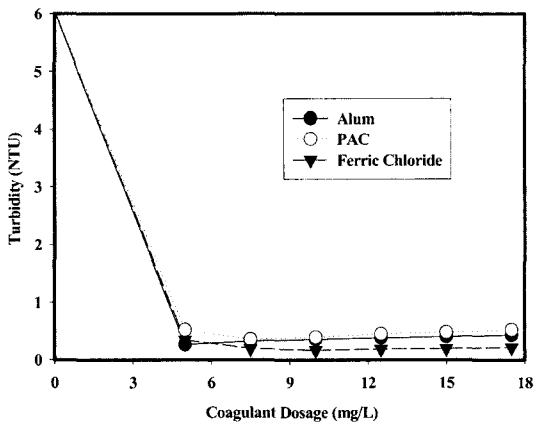


Fig. 1. Removal of turbidity by coagulation.

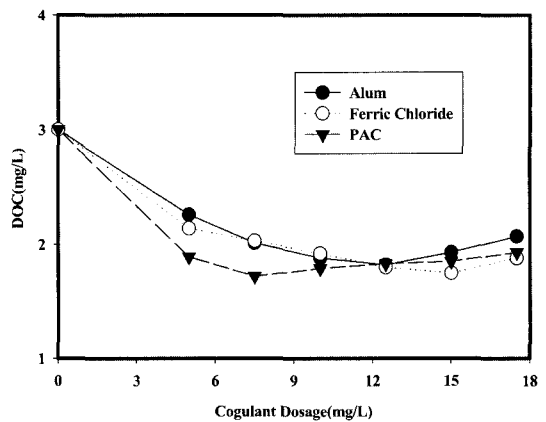


Fig. 2. Removal of DOC by coagulation.

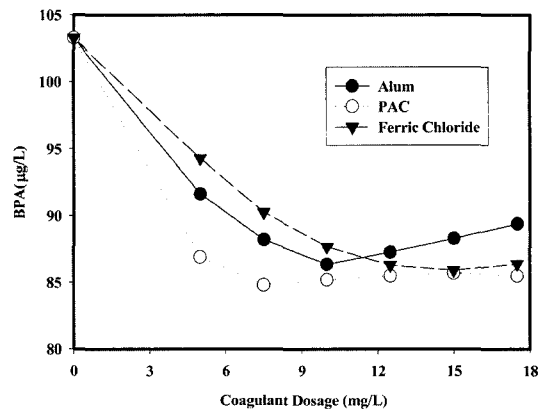


Fig. 3. Removal of bisphenol-A by coagulation.

94.2, 94.4%의 제거율을 보였다. PAC, alum, ferric chloride의 농도가 각각 7.5 mg Al/L, 12.5 mg Al/L, 15.0 mg Fe/L일 때 DOC의 제거율은 각각 42.7, 39.3, 41.7%로 가장 높았다. 탁도 및 DOC의 제거율은 PAC > Ferric Chloride > Alum인 것으로 나타났다.

BPA를 제거하기 위한 PAC, alum, ferric chloride의 최적 농도는 7.5 mg Al/L, 10 mg Al/L, 15 mg Fe/L일 때 17.9, 16.4, 16.8%의 제거율을 보였다. 또한, BPA를 제거하기 위해 요구되는 응집제의 주입량은 탁도를 제거하기 위해 요구되는 응집제의 주입량보다 높았다.

응집·침전 상등수를 급속모래 여과하였을 때 탁도의 최적 제거율은 PAC, Alum, Ferric Chloride를 7.5 mg Al/L, 10 mg Al/L, 15 mg Fe/L 주입할 때 각각 17.9, 16.7, 16.9%이었다. 여과공정에서 BPA의 최적 제거율은 PAC, alum, ferric chloride를 5 mg Al/L, 7.5 mg Al/L, 10 mg Fe/L를 주입할 때 각각 97.7, 93.7, 97.4%이었다.

급속모래여과를 수행한 후 탁도의 경우는 응집, 침전 시에서 약 2% 더 제거되어 PAC의 경우 국내 여과수 탁도기준인 0.3 NTU 이하를 만족하였고, Ferric Chloride 역시 주입량 5.0 mg Fe/L일 때를 제외하고는

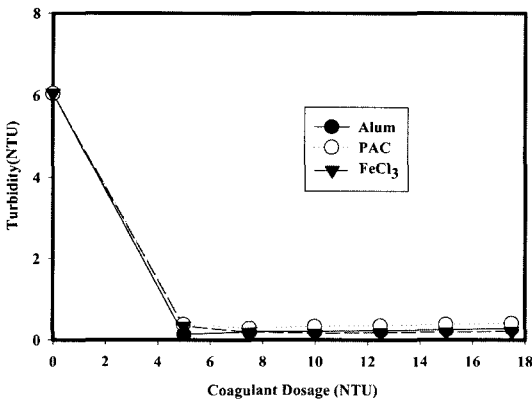


Fig. 4. Removal of turbidity by sand-filtration.

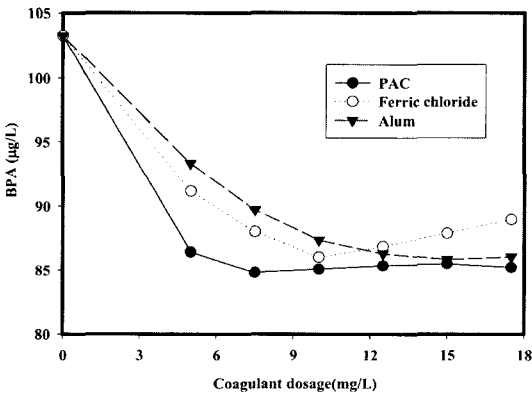


Fig. 5. Removal of bisphenol-A by sand-filtration.

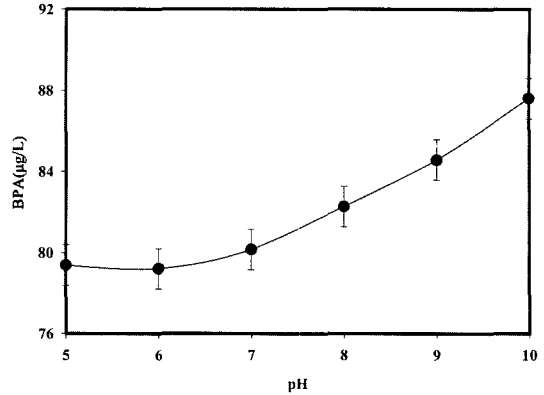


Fig. 6. Impact of coagulation pH on removal of BPA.

그 기준을 만족시켰다. 그러나 BPA는 급속 모래여과이 후에 큰 변화가 없었다. 따라서, 급속모래여과는 응집·침전 상등수에 잔존하고 있는 탁도에 있어서는 유효한 제거효율을 보였지만 BPA 제거에 있어서 낮은 제거효율을 나타내었다.

원수의 pH를 6, 7, 8, 9, 10으로 조정하여 PAC 7.5 mg/L를 주입하여 응집, 침전 후 BPA 제거율을 고찰한 결과 Fig. 6과 같이 BPA의 제거율은 pH가, 낮을수록 높았다. 본 연구결과 pH 6에서 BPA의 제거효율이 가장 높았으며 이는 김¹⁶⁾의 연구결과와도 일치하였다. pH 6 이상에서 응집효율이 다시 감소하기 시작하는 것은 pH 증가에 따라 수용성 $Al(OH)_3$ 가 생성되어 때문인 것으로 판단된다.

pH가 5일 때 BPA 농도가 다시 증가하는 경향을 보이는데, 이는 pH 6 이하에서 양이온 Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$ 이 증가하여 재안정화를 초래하여 용존유기물이 침전하지 않고 부유상태로 존재하기 때문인 것으로 판단된다. 알루미늄 응집제는 pH 6 이하에서는 Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$, $Al_8(OH)_2O_8^+$ 등의 양전하를 가지나, pH 6 이상에서는 침전이 일어난다.¹⁷⁾ 따라서, 용존 유기물이 충분한 음전하를 가지고, 동시에 알루미늄 응집제가 다량의 양전하를 띄게 되어 착화합물을 형성하여 응집되려면 pH가 5-6의 범위가 되어야 한다고 보고되고 있으며¹⁷⁾ 이는 본 실험결과와도 일치하였다.

3, 10, 20, 30°C일 때 PAC 7.5 mg/L를 주입하여 응집·침전 후 BPA의 변화를 평가한 결과는 Fig. 7과 같다. 수온이 증가할수록 BPA의 제거율이 높았으며, 30°C에서 최대 제거율을 보였다.

Morris 등(1982)은 낮은 온도에서 처리수의 투명도가 낮은 것은 저온에서 생성된 flocc 입자분포는 실온에서 생성된 입자보다 온도의 영향을 많이 받아 크기가 작

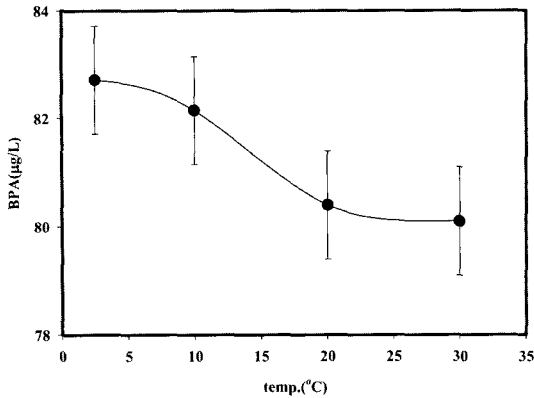


Fig. 7. Impact of coagulation temperature on removal of BPA.

기 때문에 보고하였다.¹⁸⁾ 이같은 결과는 수온이 증가함에 따라 알루미늄의 용해도가 증가하여 BPA의 제거율이 높았으며 저온에서는 물의 점성이 커져 침전물이 감소하고 가수분해율이 낮기 때문에 제거율이 감소한 것으로 판단된다.

PAC 7.5 mg Fe/L로 응집-침전한 후 급속모래여과를 한 시료에 대하여 유리 염소 1, 2 mg/L를 주입하여 Fig. 8에서 반응시간에 따른 BPA의 제거특성을 고찰하였다. 유리 염소는 유기물을 보다 작은 분자로 산화시키거나 첨가 또는 치환반응을 수행하게 되는데 이러한 반응은 반응 시간 10분 이전에 가장 활발히 반응하는 것으로 알려져 있다. 유리 염소 1, 2 mg/L를 각각 주입하였을 때 반응 10분에서 주입된 BPA는 각각 97.66, 99.99% 제거되었다.

BPA의 농도와 시간과의 관계를 1차 반응으로 나타낼 수 있었다. 식 (1)에 의해 산정한 염소주입량 1, 2 mg/L에서 반응속도상수 k는 각각 0.397, 0.953 min⁻¹로

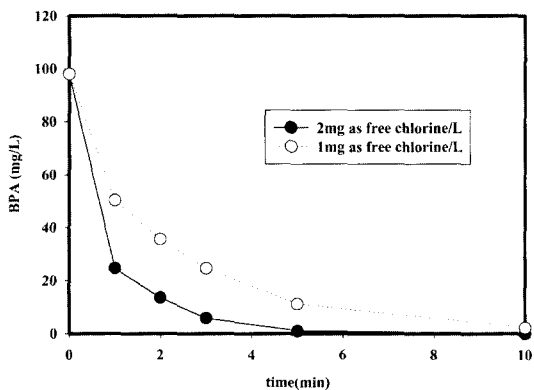


Fig. 8. Removal of BPA by chlorination.

Table 4. Kinetic constant, k and t_{1/2} values for various experimental conditions

Cl ₂ dose	Temp.	pH	DOC	k	t _{1/2}
1	20	7	2.18	0.397	1.75
2	20	7	2.18	0.953	0.73
2	20	5	2.18	1.143	0.61
2	20	7	2.18	0.953	0.73
2	20	9	2.18	0.373	1.86
2	10	7	2.18	0.801	0.87
2	20	7	2.18	0.953	0.73
2	30	7	2.18	1.033	0.67
2	20	7	2.18	0.953	0.73
2	20	7	2.95	0.589	1.18

염소 주입량의 증가에 따라 반응속도가 증가함을 알 수 있었다. 염소에 의해 BPA의 초기주입량의 반감기 t_{1/2}는 1.75, 0.73 min이었다.

$$C/C_0 = \exp(-k \cdot t) \tag{1}$$

$$t_{1/2} = 0.693/k \tag{2}$$

유리잔류염소를 소모하는 물질에는 암모니아와 같은 질소화합물, 용존유기물질, 철이나 망간 및 pH, 수온 등의 요인에 의하여 영향을 받고 있다.¹⁹⁾ 본 실험결과 염소주입량, pH, 수온, 용존유기물에 따른 산화반응속도상수 k, 반감기 t_{1/2}를 Table 4에 제시하였다.

IV. 결 론

본 연구는 기존 정수처리공정인 응집, 침전, 여과, 소독공정과 관련하여 각 공정별 영향인자에 따른 Bisphenol A의 제거특성을 고찰하였다. 연구로부터 얻어진 결론은 다음과 같다.

1. PAC, Alum, Ferric Chloride에 대한 최적주입량은 각각 7.5 mg Al/L, 10.0 mg Al/L, 15.0 mg Fe/L이었고 BPA의 제거에 PAC가 가장 효율적인 것으로 나타났다.

2. PAC를 이용한 응집공정에서 처리수의 pH를 6으로 조정함으로써 BPA의 제거율을 약 2% 향상시킬 수 있었다. 단위 10°C 증가시 BPA의 제거율은 0.94% 높아졌다. 반면 모래여과공정에서의 BPA의 제거율은 1% 미만으로 거의 제거가 되지 않는 것으로 나타났다.

3. 유리염소 1, 2 mg/L에서 BPA의 분해속도상수 k는 0.397, 0.953 min⁻¹이었다. 유리염소 1, 2 mg/L 주입시 BPA의 분해반응은 10분 이내에 완결되었으며, BPA 제거율은 각각 97.66, 99.99%이었다.

4. pH 5, 7, 9에서 염소에 의한 BPA의 분해속도상수는 각각 1.143, 0.953, 0.373 min^{-1} 이었고, 수온 10, 20, 30°C에서는 각각 0.801, 0.953, 1.033 min^{-1} 으로 pH가 낮을수록 온도가 증가할수록 BPA의 분해속도가 증가하였다. DOC 2.18, 2.95 mg/L의 조건에서는 각각 0.953, 0.589 min^{-1} 로 DOC 농도가 낮을수록 BPA의 분해속도가 증가하였다.

5. BPA의 응집·침전, 여과, 소독공정에 대한 제거율은 각각 17.9, 0.94, 99.99%이었다. 따라서 표준정수처리과정의 효율적인 운전이 이루어진다면 BPA는 적절히 제거되는 것으로 사료된다.

참고문헌

1. 김성수, 이연의, 오영미, 왕창근 : 오존산화 및 활성탄 흡착에 의한 비스페놀 A 제거. 대한환경공학회 춘계 학술연구발표회 논문집, 167-168, 2000.
2. Lawrence, H. K. : Environmental Endocrine Disruptors. John Wiley & Sons, 261-270, 1997.
3. 국립환경연구원 : 내분비계 장애물질의 이해와 대응. 80-85, 1999.
4. 김중훈 : GC/MS에 의한 물시료 중 Octylphenol, Nonylphenol, Bisphenol A, Di-octylphthalate의 동시정량 연구. 대한화학회 학술발표회, 1999.
5. Lawrence, H. K. : Environmental Endocrine Disruptors. John Wiley & Sons, 261-270, 1997.
6. Dom, P. B., Chou, C. S. and Gentempo, J. J. : Degradation of Bisphenol A in the Natural Waters. *Chemosphere*, **16**, 1501-1507, 1987.
7. 조현서, 김용욱 : 광양만 표층퇴적물중 Bisphenol A의 오염. 한국환경과학회 가을 학술발표회논문집, 123-124, 2000.
8. 김성수, 이연의, 오영미, 왕창근 : 오존산화 및 활성탄 흡착에 의한 비스페놀 A 제거. 대한환경공학회 춘계 학술연구발표회 논문집, 167-168, 2000.
9. 진창숙, 문서연, 강 호 : 비스페놀 A 함유폐수의 호기성 및 혐기성처리에 대한 연구(I) - UASB법에 의한 비스페놀 A 함유폐수 처리. 한국물환경학회지, **16**(3), 377-385, 2000.
10. 조현서, 김용욱 : 광양만 표층퇴적물중 Bisphenol A의 오염. 한국환경과학회 가을 학술 발표회지, **9**(2), 123-124, 2000.
11. 최근주, 김상구, 류동춘, 나영신, 박현석, 류재익, 신관세 : 정수공정별 환경호르몬물질 제어 특성 평가. 대한상하수도학회, 한국물환경학회 공동추계학술발표회 논문집, 2000.
12. 이명희, 김종향, 허중수, 박정웅 : 자외선에너지를 이용한 내분비계장애물질인 비스페놀-A의 분해. 대한환경공학회 춘계학술발표회 논문집(II), 303-306, 2001.
13. Lobos, J. H., Leib, 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.
14. 환경부: 내분비계장애물질(환경호르몬) 조사·연구결과, 환경부 보도자료, 1-8, 2000.
15. 日本 環境廳: 内分泌攪亂化學物質問題への 環境廳の 對應方針について-環境ホル モン戰略計畫SPEED'98, 2000.
16. Amirtharajah, A. and Kirk, M. M. : Rapid Mix Design for Mechanisms of Alum Coagulation. *J. AWWA*, **74**(4), 210-216, 1982.
17. Dental, S. K. and Gosset, J. M. : Mechanism of Coagulation with Aluminum Salts. *J. AWWA*, **80**(4), 187-198, 1988.
18. Morris, J. K. and Knocke, W. R. : Temperature Effects on the Use of Metal-ion Coagulants for Water Treatment. *J. AWWA*, **76**(3), 74-79, 1984.
19. 박종운 : 물리·화학적 수처리 원리와 응용, 지샘, 161-211, 1998.