

연속회분식 반응조 공정에서 하수 중의 nonylphenol ethoxylates의 분해 및 제거

Degradation and Removal of Nonylphenol Ethoxylates in Wastewater by a Sequencing Batch Reactor Process

이석현¹ · 범진영¹ · 박기영^{2,*} · 김종국³ · 서용찬⁴

Lee, Seock-Heon¹ · Bum, Jin-Young¹ · Park, Ki Young^{2,*} · Kim, Jong-Guk³ · Seo, Yong-Chan⁴

1 한국과학기술연구원 수질환경 및 복원연구센터

2 건국대학교 사회환경시스템공학전공

3 경북대학교 환경화학공학부 환경공학과

4 상지대학교 이공과대학 환경공학과

(2004년 9월 7일 논문 접수: 2004년 10월 7일 최종 수정논문 채택)

Abstract

A sequencing batch reactor (SBR) was operated to investigate the degradation and removal of non-ionic surfactant, nonylphenol ethoxylates (NPEOs) in wastewater using lab scale experimental apparatus. About 5mg/L of NPEO was introduced and only < 0.1mg/L of NPEOs and nonylphenol(NP) in total was detected in treated effluent. In the effluent, long chain ethoxylates (NPEO12-15) were not detected, but short chain ethoxylates (NPEO1,2) were in relatively high concentration. NPEOs in the mixed liquor disappeared more rapidly in anaerobic condition than in aerobic condition.

Key words: anaerobic-aerobic, non-ionic surfactant, NPEO, NP, SBR

주제어: 혐기호기, 비이온성 계면활성제, 노닐페놀 에톡실레이트(NPEO), 노닐페놀(NP), 연속회분식반응조(SBR)

1. 서론

환경 중에 배출된 오염물질이 체내에 유입되어 마치 호르몬처럼 작용하여 내분비계의 정상적인 기능을 방해하는 물질로 알려진 내분비계 장애물질(Endocrine disruptors, EDs)이 새로운 환경문제로 경

계와 연구의 대상이 되고 있다(Colborn et al., 1996). 현재 내분비계 장애물질로 추정되고 있는 것들로는 dioxin, DDT, DDE, PCB, PAH, organochlorine pesticide, alkylphenol, bisphenol A, phthalate ester 등이 알려져 있으며, 이들 물질에 대한 연구가 국내외에서 활발히 진행되고 있다. 대표적 내분비계 장애물질로서 alkylphenol(이하 AP)은 비이온성 계면활성제

*Corresponding author Tel: +82-2-450-3747, Fax: +82-2-454-4309, E-mail: kypark@konkuk.ac.kr (Park, K.Y.)

인 alkylphenol ethoxylate(이하 APEO)가 생물학적으로 분해 되어 생성되는 것으로 알려져 있으며, 이 가운데 nonylphenol(이하 NP)는 수환경에서 검출되는 대표적인 AP이며(Giger et al., 1987) 그 전구물질인 nonylphenol ethoxylate(이하 NPEO)는 국내에서도 상당량이 생산되고 있다. NPEO가 가장 많이 사용되고 있는 곳은 제조업 분야로, 플라스틱과 고분자 물질 안정제, 섬유직조(세척, 방적, 직조, 마감), 농약(전착제, 유화제), 종이(펄프작업, 잉크제거) 등 크게 4 분야를 들 수 있으며, 이 외에도 세척 또는 세정제로서 금속표면이나 산업용 차량 세척, 공업용 세탁, 바닥표면 세척제 등에 사용되고 있다.(국립환경연구원, 1999). NP의 log Kow(octanol-water partition coefficient) value는 4.48로서, 자연수계에서 물보다는 저질(sediment)에 주로 존재한다(Bennie et al., 1997). 일반적으로, sediment 중 NP의 농도가 물에 비하여 800~1000배 높은 것으로 알려져 있어(Tyler and Routledge, 1998), sediment가 NP의 environmental sink로서 작용하고 있음을 알 수 있다(Shang et al., 1999). 또한 친지성을 띠고 있어 지질, 지방과 쉽게 결합하고 운환성을 가지므로, 생물체에 축적되기 쉬워 수생생물에 독성을 가지게 된다. NP의 BCF(bioconcentration factor)는 보통 물고기에서 약 300, 큰 가시고기에서 1400, 조류에서는 10000 이상이 된다(국립환경연구원, 1999). NP의 96시간 LC50(lethal concentration 50%)은 보통 물고기의 경우 0.135~0.95mg/L의 범위를 가지며, daphnia에 대한 48시간 EC50은 1.5mg/L, green alga의 72시간 EC50은 1.3mg/L 정도인 것으로 알려져 있다(환경부, 2000).

NPEO의 생분해 과정은 크게 primary biodegradation과 ultimate biodegradation의 두 부분으로 생각되고 있다. Primary degradation의 경우, 호기 조건에서 ethoxy chain shortening이 일어나면서 nonylphenol monoethoxylate(이하 NPEO1), nonylphenol diethoxylate(이하 NPEO2)의 형태가 되거나, 여기에 acid가 붙은 nonylphenol monoethoxycarboxylate(이하 NPEC1), nonylphenol diethoxycarbonate(이하 NPEC2)의 형태가 주를 이룬다. 한편, 혐기조건에서는 NPEO가 분해되어 NPEO1, NPEO2을 거쳐 주로 NP가 생성되는 것으로 알려져 있다(Ahel et al.,

1994). Primary biodegradation 결과 생성된 NPEO1,2, NPEC1,2, NP는 ultimate biodegradation을 거치면 CO₂와 H₂O로 완전 분해에 이르게 된다. 그러나 primary biodegradation이 쉽고 빠르게 일어나는데 비해 ultimate biodegradation은 일어나기 어렵고 속도도 느리기 때문에, 분해산물인 NPEO1,2, NPEC1,2, NP가 하수처리 후 유출수나 sludge에 잔존하는 결과를 가져온다고 보고 되었다(Kravetz, 1981; Mann and Boddy, 2000).

NPEO를 포함한 하·폐수가 물리적인 일차처리와 호기 조건의 생물학적 이차처리를 거치는 일반적인 활성슬러지 공정에서의 NPEO의 거동은 Brown et al.(1986), Brunner et al.(1988), Ahel et al.(1994), Jones and Westmoreland(1998), Hawrelak et al.(1999), Jonkers et al.(2001) 등에 의하여 연구되었으며, 하수처리장의 유입수에 포함된 NPEO oligomer의 분포는 상업적 계면활성제의 분포와 거의 비슷하여, n=9에서 가장 높은 농도를 갖는 정규분포의 형태를 보인다. 물리적 처리를 거친 후에도 NPEO의 총량은 다소 감소하지만 oligomer의 분포는 큰 변화가 없으나, 호기적 생물학적 처리 후에는 유출수에 n=3 이상의 ethoxy chain을 갖는 NPEO의 농도가 급격히 감소하고, NP, NPEO1, NPEO2가 주류를 이루며, NPEC1과 NPEC2도 나타난다고 알려져 있다. 최종 유출수에서 NPEO 분해산물의 전형적인 형태는 NPEC1과 NPEC2인 것으로 연구되었으며, 이것은 NPEC의 물에 대한 용해도가 NP보다 월등히 높기 때문인 것으로 보고 되었다(Tyler and Routledge, 1998). 반면 생물학적 처리 결과 배출되는 폐슬러지의 NPEO 분해산물은 NP가 대부분이며, NPEO1과 NPEO2도 검출된다.

한편, 이처럼 호기 조건의 생물학적 처리만을 거치는 일반적인 처리공정의 NPEO의 분해에 대해서는 연구가 다수 이루어졌으나, 질소, 인 제거를 위한 고도처리로서 사용되는 혐기-호기의 생물학적 처리 공정중의 NPEO 분해 거동에 대해서는 거의 알려져 있지 않으며, 처리 후 NPEO의 분해산물에 대해서도 연구된 바가 드물다. 따라서 본 연구에서는 실험실규모의 장치를 이용하여 소규모 하수처리시설에 이용될 수 있는 SBR 형태의 혐기-호기 생물공정에 의한 NPEO의 분해와 NP의 생성 및 거동에 대하여 검토

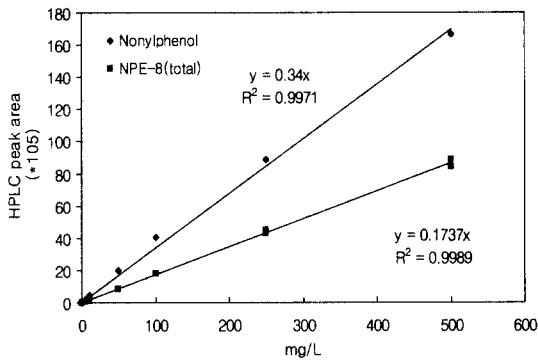


Fig 1. HPLC calibration curve of NP and NPE-8.

하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 NPEO와 NP의 분석

시료분석에 앞서 NP와 NPEO의 정량을 위한 HPLC의 검량선을 작성하였다. NP의 경우 표준물질로서 Aldrich사의 NP를 사용하였으며, 이것을 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 50, 100, 250, 500mg/L가 되도록 n-hexane/2-propanol(9/1, v/v)에 용해시켜 분석하였다. 분석결과 NP의 농도와 HPLC의 peak area는 상관계수 R²가 0.9971인 비례관계를 보였다(Fig. 1).

NPEO의 경우 oligomer들 각각에 대한 표준물질이 시판되고 있지 않으므로, 상업적으로 사용되고 있는 비이온성 계면활성제를 구입하여(NPE-8, 삼열물산) 표준물질과 시료로 사용하였다. HPLC 분석결과 15개의 peak가 검출되어 NPE-8이 여러 oligomer의 혼합물임을 알 수 있었으며, 각각의 peak의 확정에는 LC-CE-MS를 사용하였다. NPE-8을 LC-CE-MS로 분석한 전형적인 mass spectrum은 Fig. 2와 같았으며, ethoxy chain 수의 증가에 따라 NPEO oligomer의 peak이 연속적으로 나타남을 알 수 있었다. NPE-8의 경우 총 농도가 0.5, 1, 5, 10, 50, 100, 250, 500mg/L가 되도록 n-hexane/2-propanol(9/1, v/v)에 용해시켜 분석하였을 때 농도와 peak area가 비례관계를 보였다. 본 연구에서는 실제 시료 분석 시 원수와 유출수의 경우 전처리의 농축계수를 100으로, mixed liquor

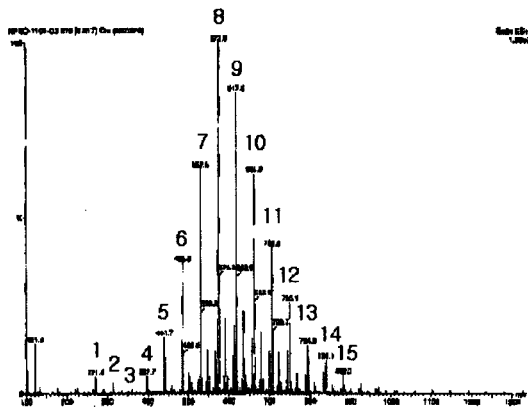


Fig. 2. LC-CE-MS mass spectrum of NPEO.

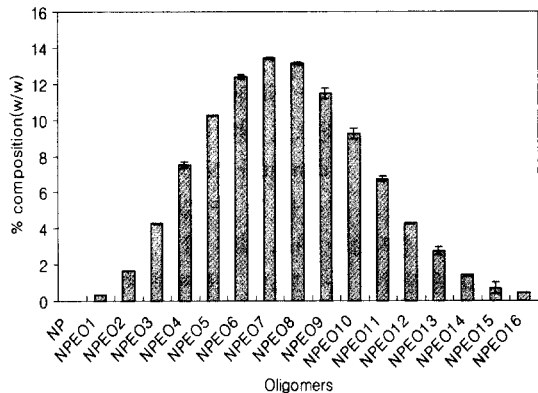


Fig. 3. % composition of NPE-8.

의 경우 10으로 하고 있다. 따라서 원수와 유출수의 경우 NP 0.001mg/L, 총 NPEO 0.05mg/L까지, mixed liquor의 경우에는 NP 0.01mg/L, 총 NPEO 0.5mg/L까지 정량이 가능하였다(범진영과 이석현, 2002).

실험에 사용한 NPEO의 표준물질인 NPE-8은 Fig. 3에서 보듯이 여러 물질의 혼합물이므로 각 oligomer의 %(w/w)을 곱해 주어야만 oligomer들 각각의 농도를 알 수 있다. 따라서 NPEO oligomer들 각각의 농도를 구하기 위해서는 NPE-8의 조성 %(w/w)를 구하는 작업이 선행되어야 하였다. Ahel and Giger(1985)에 의하면 NPEOn oligomer의 양(mn)은 다음 식을 사용하여 구할 수 있다.

$$RF_n = \frac{A_b m_n}{A_n m_b} \Rightarrow m_n = \frac{RF_n A_n m_b}{A_b}$$

여기서, RF_n : Response factor of the oligomer NPEOn

A_n, A_s : Peak area of the oligomer NPEOn and internal standard

m_n, m_s : Amount of oligomer NPEOn and internal standard

이때 RF_n 은 물질의 분자량에 비례한다고 알려져 있으므로 (Scarlett et al., 1994), 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$\frac{RF_i}{RF_j} = \frac{M_j}{M_i}$$

여기서, RF : Response Factor

M : Molecular weight

위를 이용하여 HPLC IS (Internal Standard)의 response factor를 1로 하고, 각 NPEO oligomer들의 response factor를 계산하여 각 NPEO oligomer의 양을 구할 수 있었으며, 이들을 합산한 NPE-8의 총량 중 각 oligomer들이 차지하는 % (w/w)를 구할 수 있었다. 이로부터 계산된 NPE-8의 % 조성 (w/w)는 Fig. 3와 같았다. NPE-8에 NP는 존재하지 않았으며, NPEO7이 가장 많이 포함된 NPEO1-15의 혼합물임을 알 수 있었다.

원수와 유출수 중의 NP와 NPEO의 분석에 대해서는 별도의 전 처리 없이 C18 cartridge와 methanol을 사용하여 solid phase extraction (SPE)법에 의해 추출하여 HPLC로 분석하였다 (Shang et al., 1999). 즉, 원수와 유출수 모두 100ml의 sample을 추출하여 1ml까지 농축하였다. 한편, 반응조로부터 채취한 mixed liquor 시료 중의 NP와 NPEO의 추출은 원심분리에 의한 고액분리 후 고상과 액상으로 나누어 각각 행하였다. 즉, 10ml의 sample을 취하여 10분간 원심분리한 후, 상등액은 원수, 유출수와 동일한 방법으로 SPE법으로 추출 하였다. 고상 침전물은 먼저 질소가스로 건조 한 후에 Na_2SO_4 를 첨가하여 수분을 제거하고 총 30ml의 n-hexane/2-propanol (6/4, v/v)를 2회에 걸쳐 첨가하여 sonication에 의해 추출하였다. 이를 다시 원심분리하여 상등액 만을 모아 rotary

evaporator로 약 1ml까지 농축한 후 질소로 건조하고 10ml n-hexane/dichloromethane (9/1, v/v)로 재용해하여 정제하였다. 정제는 10ml dichloromethane (이하 DCM)과 10ml n-hexane으로 conditioning 한 CN cartridge에 sample을 통과시킨 후 acetone을 이용 탈착시켰다. 탈착된 용액은 rotary evaporator로 약 1ml까지 농축한 후 질소로 건조하고 2mg/L의 Internal standard (이하 IS)를 포함한 n-hexane/2-propanol (9/1, v/v)로 재용해하여 HPLC로 분석하였다. n-hexane, DCM, acetone, 2-propanol, toluene, methanol, water는 모두 HPLC급 용매를 사용하였으며, 분석을 위한 표준물질로서 NP는 Nonylphenol (Aldrich)을, NPEO는 NPE-8(삼일물산)을 사용하였다. HPLC 분석을 위한 IS는 4-fluoro-4'-hydroxyl-benzophenone (Aldrich)를 사용하였으며, SPE에 의한 추출과 정제에는 C18 Sep-Pak cartridge (Waters)와 CN Sep-Pak cartridge (Waters)를 사용하였다.

분석에 이용된 HPLC는 SHIMADZU사의 것으로 CTO-10A column oven, DGU-14A degasser, LC-10AD liquid chromatography, SCL-10A system controller, SPD-10A UV-VIS detector로 구성되었다. 분석조건은 기존연구 (Ahel and Giger, 1985; Shang et al., 1999)를 바탕으로 결정하였다.

2.2 실험장치 및 운전

Fig. 4는 본 실험에 사용된 반응조의 개략도와 장치 사진을 나타내고 있다. 반응조는 연속회분식반응기 (SBR)의 형태로 운전할 수 있도록 아크릴제 원통으로 제작하였으며 반응조의 하부에 폭기장치와 슬러지 배출을 위한 배수구를 설치하였다. 반응조의 용적은 8L로, 매 cycle 마다 2L가 유입, 유출되도록 운전되었다. 운전기간 동안 반응조 내부의 온도는 20~28°C, MLSS는 1800~4800mg/L 범위의 값을 나타내었다. VSS가 TSS의 약 80%를 차지하고 있는 것으로 나타났으며, 반응조 내의 pH는 약 7로 유지되었다. 운전은 약 100일 이상 계속되었으며, 반응기가 안정화된 후 약 2주일간은 NPEO에 대한 적응기간으로 설정하였다. 반응조의 운전주기는 6hr/cycle로 하루에 4cycle이 운전되었으며, 하루 원수유입량은 8L로 HRT는 15시간이었다. 운전모드는 유입 30분, 혐기 상태 120분, 호기상태 120분, 침전 60분, 유출 30분

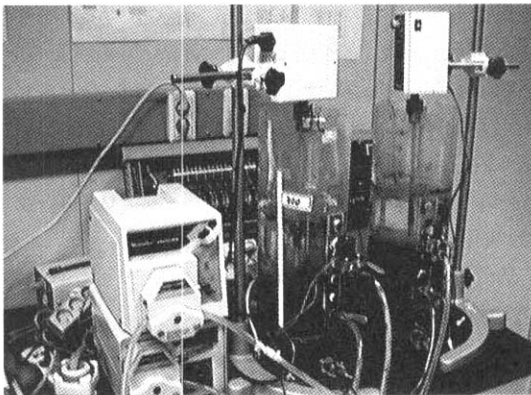
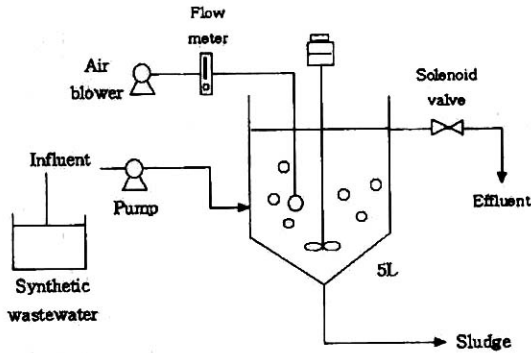


Fig. 4. Experimental set-up.

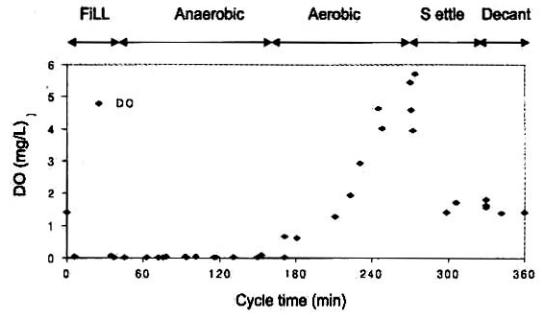


Fig. 5. DO concentration in an operation cycle.

으로 하여 전형적인 고도처리용 SBR로서 운영하였다 (Fig. 5). 슬러지는 처리수의 유출 시에 배출되었다.

반응조에 유입되는 원수는 인공하수를 사용하였다. 탄소원으로 glucose와 yeast를, 질소원으로는 NH_4Cl 을, 인은 KH_2PO_4 를 사용하여 COD 200mg/L, T-N 30mg/L, T-P 5mg/L가 되도록 하고 NaHCO_3 및 미량의 mineral을 첨가하여 조제하였다. NPEO는 상업용 제품인 NPE-8을 methanol에 녹여 이용하였으며, 적응기간 동안 점차로 원수 중의 농도를 증가시켰으며, 운전개시 15일 이후에는 원수 중의 총 농도가 약 5mg/L로 반응조에 유입되도록 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 실험에 사용한 SBR 반응장치의 운전성능

반응장치에 의한 NPEO의 제거와 NP의 생성 및 거동 특성을 알아보는 동시에 반응조의 운전상태를 기본 수질항목 분석을 통해 확인하였다. 반응조는 약

100일 이상 운전되었으며, 운전개시 후 14일간은 NPEO에 대한 적응기간으로 설정하였다. 적응기간 동안 원수 중 NPEO의 농도는 서서히 증가시켜 목표 농도인 5mg/L에 이르게 하였으며, 운전 15일 이후부터를 실제 운전기간으로 생각하였다. 운전기간 동안 유기물의 제거는 COD를 통해 측정하였으며, COD는 평균 266.1mg/L의 원수유입에 대하여 평균 10.5mg/L의 안정적인 처리수질을 나타내어, 운전기간 동안 매우 양호한 처리효율을 나타내었다. 또한 원활한 반응조의 운전을 모니터링하기 위하여 운전기간 동안 T-N, T-P의 변화도 측정하였는데 원수와 유출수 중의 T-N 분석치는 각각 29.8mg/L와 9.0 mg/L로 나타나 평균 약 70%의 제거율을 보여주었으며, T-P의 경우 제거율은 약 50%로 계산되었으며, 원수와 유출수의 측정값은 각각 평균 5.9mg/L와 2.9 mg/L이었다.

3.2 NPEO의 제거 및 NP의 생성

Fig. 6은 원수에 주입한 NPEO의 oligomer들의 % (w/w)로 나타낸 조성을 나타내고 있다. 그림에서 보듯이 NPEO7이 가장 많이 존재하고 있으며, ethoxylate chain의 길이가 가장 짧은 NPEO1과 가장 긴 NPEO15으로 갈수록 비율이 적어지는 정규분포의 형태를 하고 있으며, NP는 존재하지 않았다. 한편, Fig. 7에서 보듯이 유출수의 경우는 짧은 ethoxylate chain을 갖는 NPEO oligomer들의 상대적인 존재비가 커져 분해산물로서 NP도 검출되며, NPEO1과 NPEO10에서 최대 농도를 보이는 bimodal 형태를 나타내었다. 이러한 결과는 반응조 내에서 생물반응에 의한 ethoxylate chain shortening이 일어나고

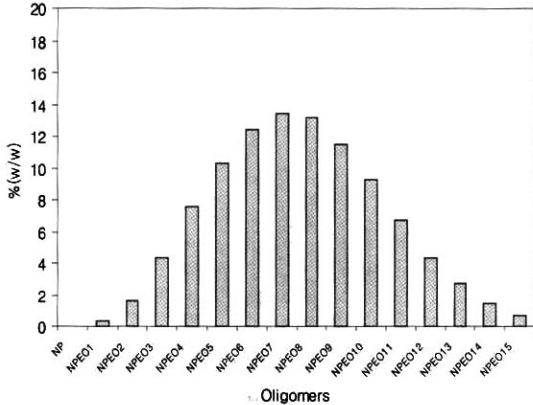


Fig. 6. NP and NPEOs distribution in the influent.

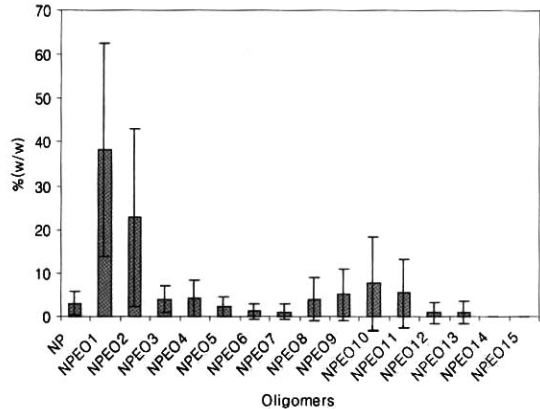


Fig. 7. NP and NPEOs distribution in the effluent.

있는 것을 보여준다(Giger et al., 1987; Kravetz et al., 1991; Ahel et al., 1994; Jones and Westmoreland, 1998; Hawrelak et al., 1999). 특히 NP, NPEO1, NPEO2의 비율이 64%를 차지하여 short ethoxy chain NPEO가 대부분을 차지하였다. 하수처리시설에서 APEO는 처리수에서 대부분 NP와 NPEO1, NPEO2로 분해 되어, NPEO8 이상은 검출되지 않았다고 하는 기존의 연구보고들과 유사한 결과이며, 본 연구에서는 NPEO12 이상의 oligomer는 거의 존재하지 않는 것으로부터 나타났다. 또, 호기조건의 종료직후, 즉, 유출수 배출을 위한 침전에 의한 고액분리단계 직전에 반응기내의 mixed liquor를 취하여 원심분리를 행하여 얻은 액상시료 중의 NPEO oligomer들의 분포는 유출수 중의 분포와 유사한 것이었다.

Fig. 8은 원수 중의 NPEO 농도는 정상 운전상태에 도달한 이후 oligomer들의 총합으로 표현하여 약 5 mg/L의 범위에 있었으나, 반응조의 유출수 중에 존재하는 NPEO의 oligomer들과 NP의 총합은 정상운전개시 후 약 0.1mg/L 이하로 검출되어 총합을 기준으로 한 제거율은 99% 이상이었다. 이러한 유입원수 대비 유출수 중의 NPEO 및 생성 NP에 대한 총량의 감소는 1) 생물학적인 반응에 의한 chain shortening과 무기화와 2) 반응조 내의 슬러지로의 수착에 의한 것으로 생각되었다.

3.3 반응조 내의 NPEO 및 NP 거동

Fig. 9는 SBR 반응장치의 1 cycle 운전동안의 반응조 내의 mixed liquor 중의 NPEOs와 NP의 총량의 변

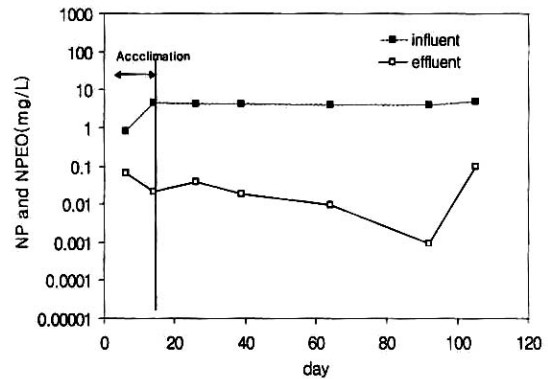


Fig. 8. Concentration of NP and NPEOs.

화를 알아보기 위하여, 운전시간 30분(유입종료), 150분(침강반응 종료), 270분(호기반응 종료), 330분(침강분리 종료)에 각각 시료를 채취하여 앞의 실험방법에서 설명한 고액분리방법과 추출법을 적용하여 분석한 결과를 나타내고 있다. 그림에서 보듯이 NPEOs와 NP는 대부분이 액상보다는 고상의 슬러지에 존재하고 있는 것을 알 수 있다. 또한, 혐기상태로 운전되는 반응기간 동안에 총량은 약 50%가 감소하고 있으나, 호기상태로 운전되는 동안에는 약 10% 정도만이 감소하고 있는 것을 볼 수 있다. 또한, 같은 반응기에서 호기반응 종료 후 처리수를 고액 분리하여 배출하기 위한 침강분리 조작동안의 중간적인 용존산소 농도환경에서도 호기반응기간 보다 빠르게 감소하는 경향을 보였다.

반응기간 동안 mixed liquor 중의 NPEO의 무기화 분해반응을 분해속도가 NPEO의 초기 농도와 반응

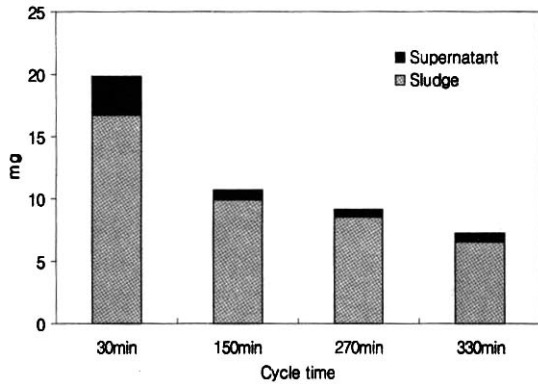


Fig. 9. Total NPEO concentration of mixed liquor in reactor.

조 내의 미생물 양(VSS)에 비례한다고 가정하고, NPEO의 분해속도를 다음과 같이 걸보기 1차 반응을 이용하여 분해속도를 계산하여 호기성 SBR 생물반응기로 운전한 결과와 비교하였다.

$$\frac{dC}{dt} = -k \cdot VSS \cdot C$$

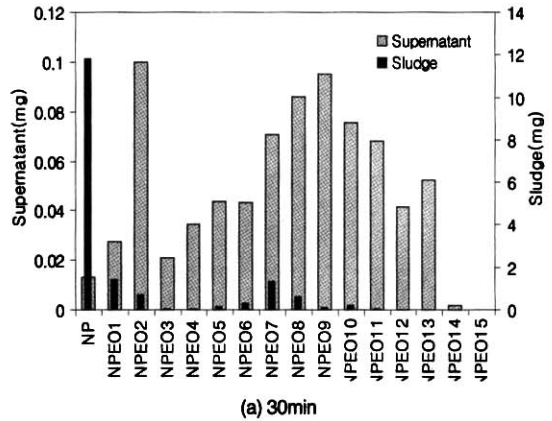
여기서, C: NPEO의 총량(mg)

t: 시간(min)

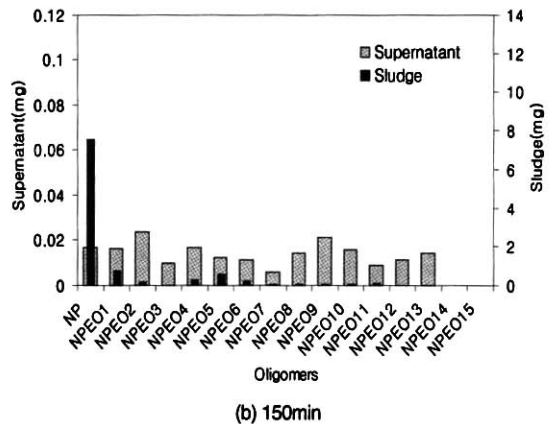
VSS: 반응조내 VSS(kg)

혐기반응 기간에 대해서는 $0.28 \sim 0.33 \text{ min}^{-1} \text{ kg}^{-1}$, 호기반응 기간에 대해서는 $0.07 \sim 0.17 \text{ min}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ 의 범위의 값을 얻었으며, 이것은 별도의 반응장치를 호기성 SBR 생물반응기로 운전하였을 때 얻어진 실험결과와 잘 일치하는 것이었다(범진영과 이석현 2002) 혐기기간에 NPEOs가 분해되어 NP로 되는 것은 Schröder (2001)의 연구에 의해 상세히 보고되었고 이러한 결과로부터 연속회분식 반응조 운전시 혐기적 조건에서 상대적으로 NPEO의 무기화에 이르는 분해는 더 잘 진행된다고 판단되었다.

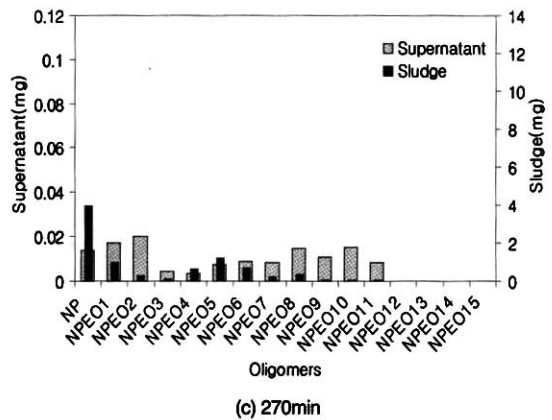
Fig 10은 같은 시료에 대해서 고상과 액상 중의 NPEO와 NP의 분포를 나타내고 있다. 액상 중에 존재하는 NPEO는 혐기반응기간 동안에 long chain oligomers를 중심으로 급격하게 감소하고 있으며, 호기반응조건 동안에는 큰 변화를 나타내지 않고 있다. 또한, 고상 중에는 NP가 가장 많이 검출되고 있으며, 그 농도는 혐기 및 호기 반응기간 동안에 계속해



(a) 30min



(b) 150min



(c) 270min

Fig. 10. NPEOs distribution of mixed liquor in anaerobic-aerobic SBR reactor.

서 감소하고 있다. 특히 호기성 반응 기간에 급격히 감소함을 볼 수 있었다.

4. 결 론

이상의 연구결과로부터 다음과 같은 결론을 정리할 수 있었다.

1) SBR의 생물학적처리 공정에 의해 NPEO는 분해제거되며, 처리수 중에는 chain shorting reaction에 의해 생성된 NPEO oligomer들과 NP가 주로 검출되었다.

2) 원수 중의 NPEO의 주입농도 5mg/L로 하여 HRT 15hrs, 유입 30분, 혐기상태 120분, 호기상태 120분, 침전 60분, 유출 30분으로 운전하였을 때 반응조 내의 MLSS 1800 4800mg/L이었고, 유입원수 중에 5mg/L로 주입한 NPEO는 처리수중에는 99% 이상이 제거되어 유출되었다.

3) 반응기내의 mixed liquor 중의 NPEO oligomer들과 NP는 대부분이 고상의 슬러지 중에 존재하였다. 또, 1 cycle 운전 중에는 mixed liquor 중의 총량이 감소하는 감소경향을 보였으며, 특히 혐기반응 조건에서 호기조건 보다 빠른 감소를 나타내었다.

4) 혐기반응 조건에서는 액상중의 long chain NPEO oligomer 들의 감소가 두드러지며, 호기반응기간 동안에는 고상 중의 NP의 감소가 두드러진 경향을 나타내었다.

사 사

본 연구는 한국과학재단 특장기초연구(R01-1999-000-00295-0)의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사합니다.

참고문헌

국립환경연구원 (1999) 내분비계장애물질의 이해와 대응.
범진영, 이석현 (2002) 호기성 SBR공정에 의한 비이온성 계면활성제 NPEO의 제거. *상하수도학회지*, 16(5), pp. 605-614.
환경부 (2000) 내분비계장애물질(환경호르몬) 조사 연구결과.
Ahel, M. and Giger, W. (1985) Determination of Alkylphenols and alkylphenol mono- and diethoxylates in environmental

sample by high-performance liquid chromatography, *Anal. Chem.*, 57, pp. 1969-1975.
Ahel, M. Giger, W. and Koch, M. (1994) Behavior of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment-I. occurrence and transformation in sewage treatment, *Wat. Res.*, 28, pp. 1131-1142.
Ahel, M. Giger, W. and Koch, M. (1994) Behavior of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment-I. occurrence and transformation in rivers, *Wat. Res.*, 28, pp. 1131-1142.
Ahel, M., Giger, W. and Schaffner, C. (1994) Behavior of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment-II. occurrence and transformation in rivers, *Wat. Res.*, 28, pp. 1143-1152.
Bennie, D. T., Sullivan, C. A., Lee, H. B., Peart, T. E. and Maguine, R. J. (1997) Occurrence of alkylphenol and mono- and diethoxylate in natural waters of the Laurentian Great Lake basin and the upper St. Lawrence River, *Sci. Total Environ.*, 193, pp. 263-275.
Brown, D., de Henau, H., Garrigan, J., Gerike, P., Holt, M., Keek, E., Kunkel, E., Matthijs, E., Waters, J. and Watkinson, R. J. (1986) Removal of nonionics in a sewage treatment plant, *Tenside Surf. Deter.*, 23, pp. 190-195.
Brunner, P. H., Capri, S., Marcomini, A. and Giger, W. (1988) Occurrence and behavior of linear alkylbenzenesulphonates, nonylphenol, nonylphenol mono- and diethoxylate in sewage and sewage sludge treatment, *Wat. Res.*, 22, pp. 1465-1472.
Burton, F. L. (1993) Wastewater engineering, Metcalf & Eddy.
Colborn, T., Dumanoski, D. and Peterson, J. (1996) *Our stolen future*, Little, Brown.
Giger, W. Ahel, M., Koch, M., Laubscher, H. U., Schaffner, C. and Schneider, J. (1987) Behavior of alkylphenol polyethoxylate surfactants and of nitriacetate in sewage treatment, *Wat. Sci. & Technol.*, 19, pp. 449-460.
Hawrelak, M., Bennet, E. and Metcalfe, C. (1999) The Environmental Fate of the Primary Degradation Products of Alkylphenol Ethoxylate Surfactants in Recycled Paper Sludge, *Chemosphere*, 39, 745-752.
Jones, F. W. and Westmoreland, D. J. (1998) Degradation of nonylphenol ethoxylates during the composting of sludge from wool scour effluent, *Environ. Sci. Technol.*, 32, pp.2623-2627.
Jonkers, N., Knepper, T. P. and de Voogt, P. (2001) Anaerobic biodegradation studies of nonylphenol ethoxylates in river water using liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry, *Environ. Sci. Tech.*, 35, pp 335-340.
Kravetz, L. (1981) Biodegradation of nonionic ethoxylates,

- JAOCS, pp. 58A-65A.
- Mann, R. M. and Boddy, M. R. (2000) Biodegradation of a nonylphenol ethoxylate by the autochthonous microflora in lake water with observations on the influence of light, *Chemosphere*, **41**, pp. 1351-1369.
- Scarlett, M. J., Fisher, J. A., Zhang, H. and Ronan, M. (1994) Determination of dissolved nonylphenol ethoxylate surfactants in waste waters by gas stripping and isocratic high performance liquid chromatography, *Wat. Res.*, **28**, pp. 2109-2116.
- Schröder, H. F. (2001) Tracing of surfactants in the biological wastewater treatment process and the identification of their metabolite by flow injection-mass spectrometry and liquid chromatography-mass spectrometry and -tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, **926**, pp. 127-150.
- Shang, D. Y., Ikonomou, M. G. and Macdonald, R. W. (1999) Quantitative determination of nonylphenol polyethoxylate surfactants in marine sediment using normal-phase liquid chromatography-electrospray mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, **849**, pp. 467-482.
- Tyler, C. R. and Routledge, E. J. (1998), Oestrogenic effects in fish, *Pure & Appl. Chem.*, **70**, pp. 1795-1804.