

고도정수처리단위공정에서 Phthalate Esters의 제거

홍성희 · 한개희* · 이찬형† · 이순화**

대구광역시 보건환경연구원 · *대구광역시 상수도사업본부 · **영남대학교 환경공학과

(2004년 6월 9일 접수, 2005년 5월 9일 채택)

Removal of Phthalate Esters in Advanced Water Treatment Unit Processes

Sung-Hee Hong · Gae-Hee Han* · Chan-Hyung Lee† · Shun-Hwa Lee**

Public Health and Environment Institute of Daegu City · *Waterworks Headquarters of Daegu City

**Department of Environmental Engineering, Yeungnam University

ABSTRACT : Phthalate esters is recently considered as an environmental pollutant. This study investigated removal methods of phthalate esters in water environment. On tap water treatment condition with batch test, removal efficiency of coagulation precipitation, ozone oxidation were 26.6~33.8% and 10~15%, respectively. Phthalate esters was effectively removed by the activated carbon adsorption process on tap water treatment condition. The operation of raw water with EBCT of 10 minutes on continuous process satisfied the standard of drinking water by the WHO and US EPA when the concentration of phthalate esters was 100 µg/L. On pilot plant test, coagulation precipitation process got 32~44% of removal efficiency, sand filtration process 6~10% and ozone oxidation process 8~10%, respectively. DEP, DBP, BBP and DEHP were not detected after the raw water was processed with activated carbon. The actual survey of phthalate esters removal by advanced water treatment showed that 29~76%, 3~29% and 17~22% of phthalate esters were removed on coagulation precipitation process, sand filtration and ozone oxidation process, respectively. DEP, DBP, BBP and DEHP were not detected after the raw water was processed with activated carbon.

Key Words : Phthalate Esters, Ozone Oxidation, EBCT, Advanced Water Treatment

요약 : 내분비계장애물질로 분류된 phthalate esters의 제거방법에 대해 연구하였다. 상수처리조건에서 회분식으로 제거실험을 한 결과 응집침전은 26.6~33.8%, 오존산화에서는 10~15% 제거효율을 나타내었다. 상수처리조건에서 활성탄 흡착에 의해 효과적으로 제거되는 것으로 나타났고 연속공정에서 EBCT를 10분 운전했을 때 원수의 phthalate esters농도가 100 µg/L일 경우 WHO 및 US EPA 먹는 물 기준 달성이 가능한 것으로 나타났다. Pilot plant 실험결과 응집침전공정에서 32~44%, 사여과 공정에서는 6~10%, 오존산화공정에서 8~10%의 제거효율을 보였으며 활성탄 흡착공정을 거친 후에는 4가지 물질(DEP, DBP, BBP 및 DEHP)모두 검출되지 않았다. 실제 고도처리 정수장에서의 공정별 phthalate esters 제거율은 응집침전 공정에서 29~76% 정도 제거되었고 모래여과 공정에서 3~29%, 오존산화 공정에서 17~22% 제거되었으며, 활성탄 처리 후에는 4가지 물질 모두 검출되지 않았다.

주제어 : Phthalate esters, 오존산화, EBCT, 고도정수처리

1. 서 론

최근 오존층 파괴, 지구온난화 문제와 함께 새로운 환경 문제로 대두되고 있는 내분비계 장애물질은 내분비계의 정상적인 기능을 방해하는 물질로서 환경으로 배출된 물질이 체내에 유입되어 마치 호르몬처럼 작용한다고 하여 환경호르몬으로 불리기도 한다. 내분비계 장애물질은 생태계 및 인간의 생식기능저하, 기형, 성장장애, 암 등을 유발하여 모든 생물종에 위협이 될 수 있다는 인식이 제기되고 있다.¹⁾

현재 내분비계 장애를 일으킬 수 있다고 추정되는 물질로는 각종 산업용 화학물질, 살충제 및 제초제 등의 농약류,

유기중금속류, 다이옥신류, 식물에 존재하는 식물성 에스트로젠 등의 호르몬 유사물질, Diethylstilbestrol(DES)와 같은 의약품으로 사용되는 합성 에스트로젠류 및 기타 식품첨가물 등이 있다. 세계 야생동물보호재단(WWF)의 내분비계 장애물질 목록에는 67종 물질이 등재되어 있으며 우리나라에서도 WWF와 같이 67종의 물질을 내분비계 장애물질로 분류하고 있다. 내분비계 장애물질 중에서 phthalate esters 물질은 주로 인간의 생식 및 발생과정의 독성물질로 작용하는 것으로 알려져 있으며²⁾ 1987년 세계보건기구(WHO)의 산하기관인 국제 암 연구기관(IARC)에서는 phthalate esters 물질 중에서 DEHP(Di-2-ethylhexyl phthalate)를 인간에게 발암성이 있을 수 있는 B2 그룹으로 분류하고 있다. DEHP는 유럽과 대부분의 나라에서 사용이 금지되었으며 우리나라에서도 식품위생법에 식품용 기구 및 용기 포장시 DEHP의 사용을 금지하도록 되어있다.

† Corresponding author
E-mail: chlee@daegumail.net
Tel: 053-760-1322

Fax: 053-760-1334

Table 1. Physico-chemical properties of phthalate esters

	DEP	DBP	BBP	DEHP
Molecular formula	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	C ₁₉ H ₂₀ O ₄	C ₂₄ H ₃₈ O ₄
Solubility	1 mg/mL (25°C)	1 mg/mL (20°C)	1 mg/mL (22.5°C)	1 mg/mL (22°C)
Vapor pressure	1.65×10 ⁻³ mmHg (25°C)	7.3×10 ⁻⁵ mmHg (20°C)	8.6×10 ⁻⁶ mmHg (25°C)	9.75×10 ⁻⁶ mmHg (25°C)
Partition coefficient	2.47 (octanol/water)	4.9 (octanol/water)	4.77 (octanol/water)	7.60 (octanol/water)

Phthalate esters는 주로 플라스틱 제조공정에서 대기로 노출되며, 폐수와 폐기물에 의해서도 일부 배출되는 것으로 보고되고 있다.³⁾ 플라스틱제품의 용출에 의해서도 환경이나 식품에 노출될 가능성이 매우 높다.⁴⁾ 환경부와⁵⁾ 일본의⁶⁾ 주요 하천의 내분비계 장애물질 실태조사에 의하면 phthalate esters의 농도가 수 µg/L단위로 검출되었으며 홍⁷⁾ 등의 연구에 의하면 DEHP가 최고 10.4 µg/L까지 검출되었다. WHO에서는 DEHP에 대해 먹는 물 기준을 8 µg/L로 정하고 있으며⁸⁾ 미국에서는 안전음용수법에 6 µg/L로 규제하고 있다.⁹⁾

본 연구에서는 국내 수계에서도 많이 검출되고 있으며 내분비계 장애물질 중의 하나인 phthalate esters가 정수장의 취수원으로 유입시 정수처리 과정에서의 제거정도와 고도정수처리한 후 수질을 WHO나 미국의 수질기준과 비교하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약 및 기구

표준물질인 Diethylphthalate(DEP), Di-n-butylphthalate(DBP), Butylbenzyl phthalate(BBP) 및 Bis(2-ethylhexyl) phthalate(DEHP)는 Supelco(USA)사에서 구입한 표준시약을 사용하였다. 유기용매는 1,000배 농축 보정된 잔류농약 분석용으로 hexan과 에틸아세테이트는 Cica-Merck(Japan)사 제품을 사용하였고 디클로로메탄은 Merck(German)사 제품을 사용하였다. 정제수는 HPLC용으로 Merck(German)사 제품을 사용하였다. 모든 초자류는 200°C에서 가열한 다음에 사용하였다. SPE column은 J.T.Baker(USA)사의 BAKE-RBONDTM spe Octadecyl(C₁₈) 7020-06을 사용하였으며, 시료의 전처리 장치는 Supelco사의 Visiprep Solid Phase Extraction Vacuum Manifold 5-7030을 사용하였다. 용매농축장치는 Zymark(USA)사의 Turbovap LV EVAPORATOR를 사용하였고 분석장비는 Agilent(USA)사의 5973N(GC/MSD) 장비를 사용하였다.

2.2. Phthalate esters 추출법

Phthalate esters를 분석하기 위한 전처리 방법은 추출 원

리에 따라 일반적으로 액액추출법, 고상추출법 및 고상미세추출법으로 나눌 수 있다. 이번 연구에 사용한 전처리 방법은 미국의 EPA method 525.2 방법인¹⁰⁾ 고상추출법(Solid-phase-extraction, SPE)을 다음과 같이 변형하여 실험을 수행하였다. SPE column을 conditioning 하기 위해 column에 디클로로메탄 10 mL, 메탄올 5 mL와 정제수 5 mL를 순차적으로 흘린다. 시료는 100~200 mL를 통수유량이 10 mL/min가 넘지 않도록 공급하여 흡착시킨다. 흡착 후 디클로로메탄 5 mL로 용출하여 수기에 모으고 Turbovap evaporator를 사용하여 0.5 mL까지 농축한 후 디클로로메탄으로 1 mL로 맞추어 기체크로마토그래프-질량분석검출기(GC/MSD)에서 측정한다.

2.3. 기기분석 조건

GC/MSD에 사용된 모세관 컬럼은 길이가 30 m, 내경이 0.25 mm, 필름두께가 0.25 µm인 HP-5MS(Hewlette Packard, USA)를 사용하였고 이동상인 헬륨기체의 유속은 1.0 mL/min(평균선속도 37 cm/sec)이었고, 주입방식은 pulsed splitless mode(30 psi. 1.5분후 퍼지)를 이용하였다. 컬럼의 온도는 60°C에서 1.5분을 유지시키면서 280°C까지 15°C/min씩 올려 주고 280°C에서 1.5분간 머물게 하였다. 주입구는 250°C, 연결장치의 온도는 270°C로 하였다.

질량분석검출기(MSD)의 이온화 방식은 전자충격법을 사용하였으며 이온화 에너지는 70 eV, 이온원 온도는 230°C, 검출모드는 SIM(Selected ion monitoring)를 사용하였다.

2.4. 상수처리조건에서의 제거실험

2.4.1 응집침전

응집침전 실험은 낙동강 다사지점의 원수(탁도 9 NTU, SS 10.4 mg/L)에 phthalate esters 표준용액 50 µg/L되게 첨가하여 실험용 시료로 사용하였으며 응집제는 기존 정수장에서 많이 사용하고 있는 PAC(Polyaluminumchloride, Al₂O₃ 17%)를 5, 10, 15, 20, 30 mg/L가 되게 주입하여 Jar-tester로 120 rpm에서 1분, 60 rpm에서 5분, 10 rpm에서 10분간 교반, 정지한 후 상등액을 취하여 분석시료로 사용하였다.

2.4.2 오존산화

오존산화처리는 낙동강수계 정수장의 사여과수를 phthalate esters 표준용액으로 50 µg/L되게 조제하여 시료로 사용하였다. 오존산화 실험은 경질유리로 용량이 1 L가 되게 제작한 ozone demand flask로 실험을 하였으며, 오존은 Fischer Ozone Generator Model 502(USA)에 고순도 산소를 주입하여 전기적 방전에 의해 생성된 오존을 오존측정기 Fischer ozotron 22(USA)로 측정하면서 일정량이 되게 주입하였다. 오존과의 반응이 충분히 일어나도록 5분간 강하게 교반한 후 30분 정도 정지하여 물 속에 남아있는 잔류오존을 날려 보내고, 시료 200 mL를 채취하여 분석시료로 사용하였다.

2.4.3. 활성탄 흡착

GAC에 의한 phthalate esters의 제거정도를 알아보기 위해 회분식과 연속식 실험을 하였다. 회분식 실험은 시료농도 변화에 따른 활성탄의 흡착량을 조사하기 위해 정제수에 phthalate esters 표준액을 spiking하여 시료농도를 12.5, 25, 50 및 100 µg/L가 되게 조제한 후 분말활성탄 5 mg/L씩 주입하고 20°C에서 항온으로 유지하면서 24시간 진탕하여 SPE로 전처리한 후 GC/MSD로 분석하였다. 연속식 실험은 직경 15 mm, 길이 300 mm인 칼럼에 60 mesh 활성탄을 채우고 공상체류시간(Empty Bed Contact Time)을 5분, 8분, 10분이 되게 조정하여 시료를 연속적으로 통과시켜 제거율 실험을 하였다. 시료는 증류수에 phthalate esters 표준액을 각각 50, 75, 100 µg/L가 되게 spiking하여 시료로 사용하였으며, EBCT별로 3가지 시료를 48시간씩 통과시킨 후 시료를 채취하여 분석하였다.

2.5. Pilot-plant 실험에 의한 제거효율

정수처리 과정별 처리효율을 알아보기 위해 탁도가 10 NTU, SS농도가 12.7 mg/L인 낙동강 다사지점의 상수원수를 채취해 phthalate esters 표준액을 100 µg/L가 되게 spiking하여 응집침전, 사여과, 오존산화, 활성탄흡착 공정별로 Jar-tester 실험의 결과를 바탕으로 각 단계별 제거효율을 분석하였다. 응집침전공정의 조건은 원수에 PAC를 20 mg/L가 되게 주입하여 Jar-tester로 120 rpm에서 1분, 60 rpm에서 5분, 10 rpm에서 10분간 교반 후 정지하여 상등액을 취해 분석하였으며, 사여과 실험은 직경 15 mm 길이 300 mm인 칼럼에 1.41 mm 이하의 모래를 채워 정수장 설계기준인 180 m³/m²·day로 운전하였고, 오존산화실험은 demand flask에서 오존주입농도가 3 mg/L되게 5분간 반응시킨 회분식 실험을 하였으며, 활성탄 흡착실험은 활성탄 칼럼에 의한 EBCT 10분의 연속실험을 하였다.

2.6. 실제 정수처리공정에서의 제거 효과

낙동강 수계 M정수장을 대상으로 정수공정별로 시료를 채취하여 공정별 phthalate esters의 제거특성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 검출한계

검출한계(Detection Limits, DLs) 및 정량한계(Method Detection Limits, MDLs)는 기기 분석에서 일반적으로 사용하는 표준편차(S)를 이용한 방법으로 구하였으며 3×S를 DLs로 10×S를 MDLs로 정하였다. Table 2에 나타나듯이 DEHP가 다른 항목 보다 MDLs이 높게 나타났다. 이는 DEHP 항목이 다른 항목에 비해 시약이나 공기 중에서 미량의 농도로 존재하기 때문에 실험과정에서 오염이 되었다고 판단되며 EPA에서도 어느 정도의 농도는 무시하도록 규정하고 있다. EPA 방법과 본 연구의 결과를 비교한 결과 MDLs이 4~6배 정도 낮게 나타났다.

Table 2. DLs and MDLs data with GC/MSD

Compound	Added Conc. (mg/L)	S (n=5)	DLs (µg/L)	MDLs(µg/L)	
				This study	EPA
DEP	0.03	0.003	0.01	0.03	0.17
DBP	0.03	0.007	0.02	0.07	-
BBP	0.03	0.004	0.01	0.04	0.25
DEHP	0.03	0.011	0.03	0.11	-

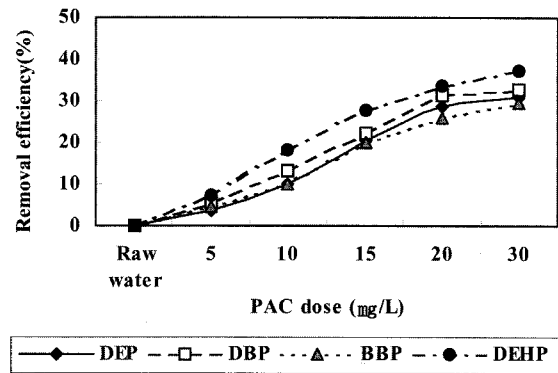


Fig. 1. Removal efficiency of phthalate esters according to PAC dose.

3.2. 응집침전

PAC 주입량이 증가할수록 제거율이 높아졌으나 20 mg/L 이상에서는 제거율이 둔화되었다. PAC 주입량이 20 mg/L 일 때 DEP, DBP, BBP, DEHP의 제거율은 각각 28.4%, 31.2%, 26.0%, 33.8%였으며, 제거율이 양호한 물질은 DEHP, DBP 순이고 DEP와 BBP는 비슷한 수준이었다. Phthalate esters의 경우 유기물에 쉽게 흡착되는 특성이 있어 수중 부유물질에 흡착된 후 응집침전에 의해 제거된다고 볼 때 phthalate esters 물 분배계수 Koc값과 상관성이 있을 것이다. DEP, DBP, BBP, DEHP의 Koc값은⁽¹¹⁾ 94~526, 160~6400, 68~350, 19,000으로 응집침전에 의한 제거능과 Koc값과 비교해보면 Koc값이 가장 큰 물질은 DEHP로 19,000이고 DBP, DEP, BBP 순으로 응집침전에 의한 각 물질의 제거능과 잘 일치하였다.

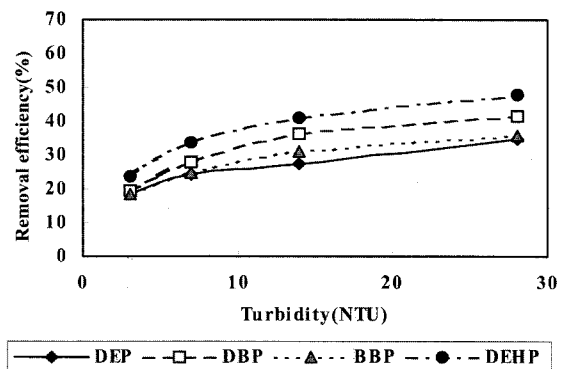


Fig. 2. Removal of phthalate esters on coagulation and sedimentation according to turbidity.

응집에 의한 phthalate esters의 제거율이 수중 부유물질과 어떤 관계가 있는지를 알아보기 위해 탁도가 28 NTU인 낙동강원수를 이용하여 증류수로 단계별로 희석하고 PAC를 20 mg/L 농도가 되게 주입하여 응집침전 실험을 하였다.

응집침전의 경우 원수의 탁도에 따라 제거효율이 달라진다. 낙동강 상수원수의 2001년 겨울철과 여름철의 통상적인 탁도인 9 NTU와 28 NTU에서의 제거율 차이를 비교해보면 9 NTU에서 DEP, DBP, BBP, DEHP의 제거율이 각각 24.2, 27.9, 24.8, 33.7%이었으나, 28 NTU에서는 제거율이 각각 34.5, 41.6, 36.0, 48.0%로 탁도가 높을수록 응집침전효과는 더 큰 것으로 나타났다. Phthalate esters는 일반적으로 콜로이드 및 부유물질에 쉽게 흡착되는 것으로 알려져 있다. 따라서 산업장에서 배출되는 폐수중에 함유되어있는 phthalate esters는 화학적 응집침전으로 부유물질을 제거함으로 처리가 가능하다고 판단된다. 탁도가 높을수록 응집침전효과가 크게 나타나는 이번 실험결과는 phthalate esters의 응집침전에 의한 제거는 수중 부유물질에 의한 흡착과 부유물질의 응집에 의해 제거된다는 점을 나타낸다.

각 물질별 탁도 변화에 따른 응집침전효과는 뚜렷하게 차이가 나는데 DEHP의 제거효율이 가장 좋은 것으로 나타났고 DBP BBP, DEP 순이었다. 이러한 순서는 Koc값과 잘 일치하는 것으로 나타났다.

3.3. 오존산화

정수장 여과수를 채취해 phthalate esters 표준액을 50 µg/L가 되게 spiking하고 1 L demand flask에 시료를 가득 채워 오존농도 1, 2, 3, 4 mg/L가 되게 주입한 후 5분간 충분히 반응시켜 phthalate esters 제거특성을 조사한 결과는 Fig. 3에 나타내었다.

오존산화에 의한 phthalate esters의 제거율은 오존주입농도를 높일수록 제거효율이 증가하였으나 오존산화에 의한 phthalate esters의 제거효과는 그다지 크지 않았다. 오존주입농도가 4 mg/L일 때 제거효율은 DEHP가 가장 높은 15% 정도였고 나머지는 10% 정도의 수준이었다.

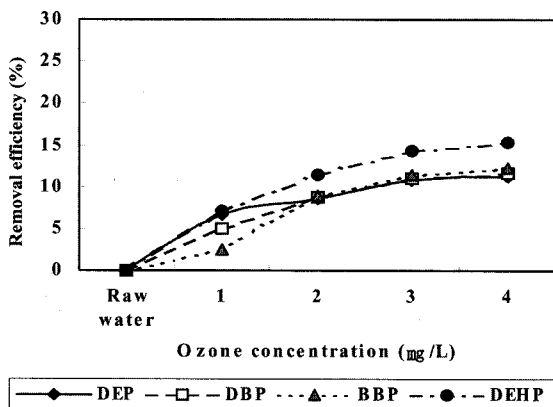


Fig. 3. Removal efficiency of phthalate esters on ozone oxidation.

3.4. 활성탄 흡착

3.4.1. 회분식 실험에 의한 흡착능 검토

흡착용량을 측정하기 위해 이용되는 등온흡착식인 Freundlich식, Langmuir식 중 일반적으로 가장 많이 이용되는 Freundlich 등온흡착식을 이용하여 평가하였다.

Freundlich 등온흡착식에 의해 phthalate esters 용액의 농도(C)와 흡착평형상태의 흡착제의 흡착된 흡착량(X/M)과의 관계를 대수화하여 Fig. 4와 같이 나타내었다.

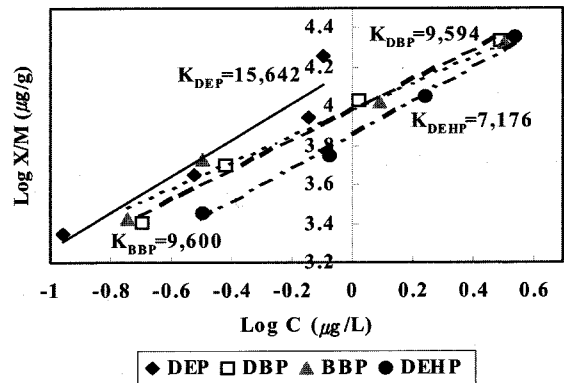


Fig. 4. Plot of Freundlich isotherms of phthalate esters.

Table 3. Values of K and 1/n of Freundlich isotherms of phthalate esters

	DEP	DBP	BBP	DEHP
1/n	0.92	0.77	0.67	0.87
K	15,642	9,594	9,600	7,176

각 물질간에 1/n값과 K값이 큰 차이가 없는 것으로 나타났다.

Freundlich 등온흡착식에서 보면 K값이 클수록 초기 제거량이 많기 때문에 제거효율이 좋다. 미국 EPA 자료에 의하면 GAC흡착공정에 있어 K값이 200 이상일 경우 경제성이 있는 것으로 보고되고 있다.¹²⁾ Phthalate esters의 K값이 7,000~15,000 정도로 나타나 GAC에 의해 매우 효과적으로 제거된다고 판단되며, 미국 EPA에서 보고한 정수처리과정 중 내분비계장애물질 제거결과와도 잘 일치하는 것으로 나타났다.¹²⁾ Freundlich 등온식에 의한 다른 유기화합물들의 K값과도 비슷한 경향을 보이고 있다.^{13,14)}

3.4.2. 연속식 실험에 의한 흡착능 검토

Phthalate esters에 의해 오염된 고농도의 상수원수가 정수처리시설로 유입될 경우 활성탄흡착공정의 운전조건에 따라 어느 정도의 농도에서 대치가 가능한지를 알아보기 위해 원수중 phthalate esters의 농도별 공상체류시간에 따른 제거 실험을 하였다. 실험조건은 증류수에 phthalate esters의 표준액으로 50(C50) µg/L, 75(C75) µg/L, 100(C100) µg/L가 되게 spiking하여 시료를 조제하였다. 조제한 시료에 대해 초기농도를 측정 후 활성탄 칼럼에 각 시료별로 EBCT를 5분, 8분, 10분으로 조정하여 실험하였으며, 그 결과는 Fig. 5에 나타내었다.

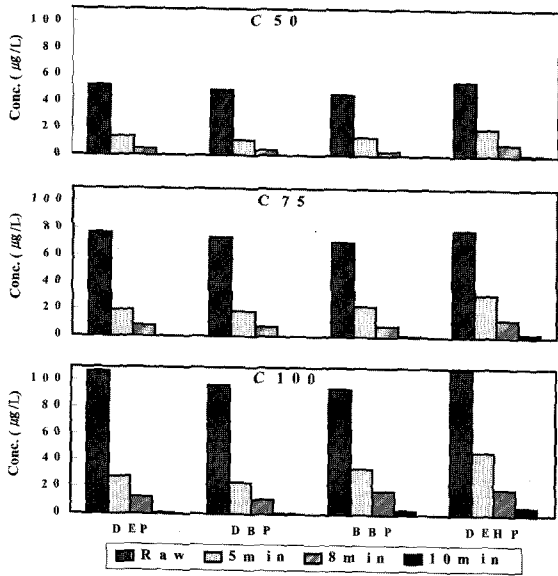


Fig. 5. Removal of phthalate esters according to EBCT in the continuous flow granular activated carbon process.

조제한 시료의 농도는 DEP가 각각 52.4, 77.2, 106.7 µg/L이었고, DBP가 48.9, 73.6, 96.8 µg/L이었으며, BBP는 45.8, 70.0, 93.7 µg/L, DEHP는 55.7, 79.5, 108.4 µg/L이었다. EBCT 5분으로 운전했을 때 원수농도에 비해 각각 56~76%의 제거율을 나타내었다. 잔류량은 C50의 경우 3.4~9 µg/L, C75와 C100의 경우는 각각 18.6~31.2 µg/L, 23.6~47.2 µg/L 정도 잔류되어 비교적 많은 양이 유출되었다. EBCT를 8분으로 운전했을 때는 82~92%의 제거율을 보였으나 잔류농도는 C50, C75, C100이 각각 3.4~9.0, 7.0~13.0, 11.3~18.2 µg/L 정도로 비교적 저농도인 C50 경우도 먹는물 기준이 설정되어 있는 WHO(DEHP : 8 µg/L) 및 EPA(DEHP : 6 µg/L) 기준에 만족하지 못했다. EBCT를 10분으로 운전했을 경우에 94~100%의 제거율을 보였으며, WHO 및 EPA 기준에도 만족하는 것으로 나타났으나 원수의 DEHP 농도가 108.4 µg/L 경우 6.4 µg/L가 유출되어 WHO 기준에는 만족하였으나 EPA 기준보다는 0.4 µg/L 초과한 것으로 나타났다.

고도정수처리공정에 있어서 단순히 흡착처리(GAC)공정에서는 15~25분으로 증가시켜 운전하는 것이 효율적이라고 알려져있다.¹⁵⁾ 미국 EPA에서도 유기물제거를 위한 GAC의 EBCT를 10분 이상으로 하려고 노력하고 있으며, METROPOLITAN WATER DISTRICT에서도 7.5분의 EBCT로는 유기물제거에 효과적이지 못하며 GAC의 잦은 교체 등으로 경제적으로도 효과적이지 못하다고 보고하였다.¹⁶⁾ 현재 고도정수처리시설에서 채택하고 있는 활성탄흡착공정은 활성탄의 수명연장과 경제성 등의 문제로 대부분이 생물활성탄 조건으로 운전되고 있다. 운전조건은 EBCT 15~25분으로 운전하도록 권장하고 있으나 대부분의 정수장에서는 10분으로 운전하고 있는 실정이다. 현장조건과 같이 EBCT를 10분 정도로 운전할 경우 활성탄 흡착공정 전단계인 응집침전, 여과, 오존산화에서 50% 정도가 제거된다고 볼 때 상수원수중의 phthalate esters 농도가 200 µg/L 정도 유입되

더라도 고도처리 할 경우 EPA 기준달성은 가능할 것으로 판단된다.

3.5. Pilot plant 실험에 의한 제거효율 검정

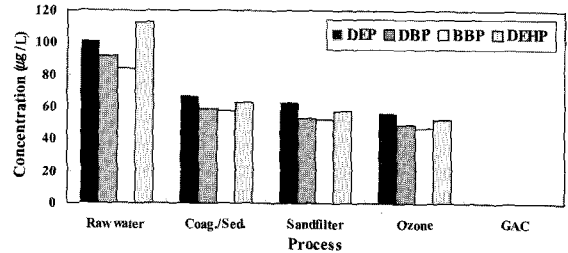


Fig. 6. Residual concentrations of phthalate esters on batch test.

응집침전공정에서 32~44% 정도 제거된 것으로 나타나 회분식으로 실험한 결과인 26.0~33.8%보다 다소 높은 효율을 보였다. 이는 원수중의 탁도와 SS의 농도차이에 의한 것으로 볼 수 있다. 물질별 제거율은 비슷한 경향이었는데 DEHP의 제거효율이 가장 높았다. 사여과 공정에서 6~10%, 오존산화 공정에서 8~10%의 제거효율을 보여 회분식 실험결과와 비슷한 경향이였으며, phthalate esters의 잔류농도는 DEP, DBP, BBP, DEHP가 각각 56.0, 48.6, 47.0, 52.2 µg/L로 원수의 50% 정도 수준이나 활성탄 흡착공정을 거친 후에는 4가지 물질 모두 검출되지 않았다. 상수원수중에 phthalate esters가 100 µg/L 정도 포함되더라도 고도정수처리공정에서는 충분히 처리가 가능할 것으로 판단된다.

3.6. 실제 정수처리공정에서의 제거

정수공정별 phthalate esters 분석결과, 원수에서의 분포는 DEHP가 9.23 µg/L, DBP, DEP 순으로 각각 4.97 µg/L, 0.26 µg/L이 검출되었으며, BBP는 검출되지 않았다. 응집침전 후 DEHP는 51% 제거된 4.48 µg/L, DBP는 76%가 제거된 1.18 µg/L, DEP는 29% 제거된 0.20 µg/L였다. DBP가 응집침전공정에서 제거율이 높은 원인은 DBP의 경우 염소와 반응하여 쉽게 분해되기 때문에 전염소처리 공정에서 제거된 것으로 판단된다.¹⁷⁾ 모래여과 후에 DEHP는 29% 제거된 3.20 µg/L, DBP는 3% 제거된 1.14 µg/L, DEP는 검출되지 않았다.

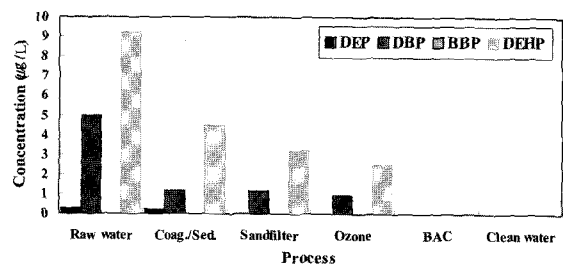


Fig. 7. Residual concentrations of phthalate esters in advanced water treatment plant.

오존처리 후 DEHP는 22% 제거된 2.50 µg/L, DBP는 17% 제거된 0.95 µg/L이었다. 활성탄 공정을 거친 후에는 4가지 물질 모두 검출되지 않았다. 이러한 결과는 Servais 등의 연구논문과 일치한다.^{18,19)} 오존과 GAC를 결합한 고도처리 방법은 유기물질을 제거하는데 매우 효과적인 방법이며 phthalate esters 제거에도 적용이 가능하며 상당히 효과적이라는 것을 알 수 있다.

4. 결론

상수처리에서 사용중인 응집침전, 오존산화, 활성탄 흡착 공정에서의 phthalate esters 제거 특성에 대한 연구 결과는 다음과 같다.

- 1) 상수처리조건에서 PAC 주입량에 따른 응집침전효과는 PAC 주입량이 20 mg/L일 때 DEP, DBP, BBP, DEHP의 제거율은 각각 29.6, 35.0, 30.4, 39.9%이었다. 원수의 탁도가 높을수록 응집침전에 의한 제거율이 양호한 것으로 나타났다.
- 2) 오존산화에 의한 phthalate esters의 제거효율은 오존주입농도가 높을수록 증가하였으며, 오존주입농도가 4 mg/L일 때 제거효율은 DEHP가 가장 높은 15% 정도였고 나머지는 10% 정도의 수준이었다.
- 3) GAC에 의한 흡착효과는 GAC 주입량이 2 mg/L일 때 제거효율은 DEP와 DBP가 64%이었고 BBP는 61%이었으며, DEHP는 58%로 가장 낮은 제거율을 보였다.
- 4) Phthalate esters농도가 100 µg/L 정도에서 EBCT 10분으로 운전할 경우 WHO 및 US EPA 먹는 물 기준의 달성이 가능한 것으로 나타났다.
- 5) 회분식 조건으로 고도정수처리효율을 검정한 결과 응집침전공정에서 32~44%, 사여과공정에서는 6~10%, 오존산화공정에서 8~10%의 제거효율을 보였으며, 활성탄 흡착공정을 거친 후에는 4가지 물질 모두 검출되지 않았다.
- 6) 실제 고도처리정수처리공정별 phthalate esters 제거시험에서는 응집침전 공정에서 29~76% 정도 제거되었고 모래여과 공정에서 3~29%, 오존산화 공정에서 17~22% 제거되었으며, 활성탄공정을 거친 후에는 4가지 물질 모두 검출되지 않았다.

참고문헌

1. Kavlock, R. J., Daston, G. P., De Rosa, C., Fenner-Crisp, P., Gray, L. E., Kaatari, S., Lucier, G., Lustrer, L., Mac, M. J., Macza, C., Miller, R., Moore, J., Rolland, R., Scott, G., Sheehan, D. M., Sinks, T., and Tilton, H. A., "Research need for the risk assessment of health and environment effects of endocrine disruptors," Reports of the U.S.EPA-sponsored workshop, Environ. Health Persp., **104**(suppl.4), pp. 715~740(1996).
2. Chilvers, C., Pike, M. C., Forman, D., Fogelman, K., and Wadsworth, "Apparent doubling of frequency of undescended testis in England and Wales in 1962-81," M. E. J., Lancet, II, pp. 330~332(1984).
3. Monserrat, C. and Damia, B., "Characterization of organic pollutants in textile wastewaters and landfill leachate by using toxicity-based fractionation methods followed by liquid and gas chromatography coupled to mass spectrometric detection," *Anal. Chim. Acta*, **426**, 253~264(2001).
4. Lau, O. W. and Wong, S. K., "Determination of plasticisers in food by gas chromatography-mass spectrometry with ion-trap mass detection," *J. Chromatogr., A*, **737**, 383~342(1996).
5. 환경부, "99내분비계장애물질 조사·연구사업결과보고서," pp. 12~27(2000).
6. 日本 環境廳, "外人性内分泌攪亂化學物質調査鑑定報告書," pp. 18~19(1998).
7. 홍성희, 한개희, 이찬형, 이순화, "낙동강 중류수계의 Phthalate esters 분포," *한국물환경학회지*, **18**(5), 527~534 (2002).
8. WHO, "Guidelines for drinking water quality," 2nd ed, pp. 917~949(1996).
9. US EPA, "Drinking water regulations and health advisories," EPA 822-B-96-002(1996).
10. US EPA, "Determination of organic compounds in drinking water by liquid-solid extraction and capillary column gas chromatography/mass spectrometry," EPA method 525.2(1994).
11. 국립환경연구원, "내분비계 장애물질의 이해와 대응," pp. 234~235(1999).
12. US EPA, "Removal of endocrine disruptor chemicals using drinking water treatment process," Office of Research and Development, 1~27(2001).
13. Shendorf, C., Rebhun, M., and Sheintuch, M., "A Freundlich-Type Multicomponent Isotherm," *J. Colloid Interface Sci.*, **79**(1), 136~142(1988).
14. Fritz, W., and Shlunder, E. U., "Simultaneous Adsorption Equilibria of Organic Solutes in Dilute Aqueous Solutions on Activated Carbon," *Chem. Eng. Sci.*, **29**, 1279~1282(1974).
15. 대구광역시 상수도사업본부, "매곡정수장의 고도정수처리시설 도입에 따른 pilot-plant 시설의 공정별 처리효율에 관한 연구," pp. 86~112(1996).
16. 손성섭, 최광호, "활성탄 여과에 의한 상수고도처리기술," 상수고도처리에 관한 제2차 한 일 공동 환경심포지움 논문집, 영남대학교 부설 환경문제연구소, pp. 159~181(1994).
17. Phthalates 물리화학적 정보, [http://www.cjfoodsafety.co.kr/contents/library/ehormone/ehormone\(11_21\)/phthlalate\(10_](http://www.cjfoodsafety.co.kr/contents/library/ehormone/ehormone(11_21)/phthlalate(10_)

- 14).htm, May(2004).
18. Servais, P. S., Billen, G., Ventresquesque, C., and Bal-don, G. P., "Microbial activity in GAC filters at the Chosy-le Roi treatment," *J. AWWA*, **83**(2), 62~68(1991).
19. Dewaters, J. E., Franeis, A., and Giene, D., "The in-fluence of ozonated natural organic matter on the bio-degradation of a micropollutant in a GAC Bed," *J. AWWA*, **82**(8), 69~75(1990).