

ORIGINAL ARTICLE

## 자성체 이온교환수지(MIEX<sup>®</sup>)를 이용한 수중의 과불화화합물(PFCs) 제거 특성

손희종\* · 염훈식 · 김경아 · 유상원 · 권기원  
부산광역시 상수도사업본부 수질연구소

## Characteristics of Removal of Perfluorinated Compounds (PFCs) Using Magnetic Ion Exchange Resin (MIEX<sup>®</sup>) in Water

Hee-Jong Son\*, Hoon-Sik Yoom, Kyung-A Kim, Sang-Weoun Ryu, Ki-Won Kwon  
*Water Quality Institute, Water authority, Gimhae 621-813, Korea*

### Abstract

Perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctyl sulfonate (PFOS) is a new persistent organic pollutants of substantial environmental concern. This study investigated the potential of magnetic ion exchange resin (MIEX<sup>®</sup>) as the adsorbent for the removal of PFOA and PFOS from Nakdong River water. In our batch experiments, we studied the effect of some parameters (pH, temperature, sulfate concentration) on the removal of PFOA and PFOS. The results of sorption kinetics on MIEX<sup>®</sup> show that it takes 90 min to reach equilibrium but the economical contact time and dosage were 30 min and 10 mL/L. An increase in pH (pH 6~10) leads to a decrease in PFOA (2.0%) and PFOS (3.6%) sorption on MIEX<sup>®</sup>. The sorption of both PFOA and PFOS decreases with an increase in ionic strength for sulfate ion (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), due to the competition phenomenon. An increase in water temperature (8°C~28°C) in water leads to a increase in PFOA (2.8%) and PFOS (4.3%) sorption on MIEX<sup>®</sup>. Based on the sorption behaviors and characteristics of the adsorbents and adsorbates, ion exchange and hydrophobic interaction were deduced to be involved in the sorption, and hemi-micelles possibly formed in the intraparticle pores.

**Key words** : Perfluorinated compounds (PFCs), Magnetic ion exchange resin (MIEX<sup>®</sup>), pH, Water temperature, Sulfate ion

### 1. 서론

현재 정수처리에서 신종 오염물질로 주목받고 있는 물질들 중 하나로 과불화 화합물(perfluorinated compounds, PFCs)들이 있다(손 등, 2009). PFCs는 1947년 미국의 3M사에서 개발·생산되어 지난 반세기 동안 전 세계적으로 생산·사용되어져 오고 있어 우리가 생활하는 환경 중에 널리 분포·잔존하며 국내의 주요하천, 호소 및 퇴적물에서도 검출되는 것으로

보고되고 있다(Giesy와 Kannan, 2001; Giesy와 Kannan, 2002; Prevedouros 등, 2006; 손 등, 2013). 이들은 소수성(hydrophobic) 및 소유성(lipophobic)을 동시에 가지는 특성으로 인해 산업현장에서 매우 다양한 용도로 사용되며, 주로 중합체 첨가물, 방화제, 방오제, 반도체 세척용제, 계면활성제, 살충제, 윤활제, 페인트, 광택제, 식품포장재, 난연성 보온재, 부식억제제, 필름 등의 감광코팅제, 삼푸 및 개인위생용품 등 그 용도는 매우 다양하다(Kissa, 1994; Prevedouros

Received 8 February, 2013; Revised 18 April, 2013;

Accepted 8 May, 2013

\*Corresponding author : Hee-Jong Son, Water Quality Institute, Water authority, Gimhae 621-813, Korea  
Phone: +82-51-669-4635  
E-mail: [menutuk@hanmail.net](mailto:menutuk@hanmail.net)

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.  
© 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.

등, 2006).

PFCs는 다중의 탄소-불소결합들에 의해 발생하는 안정화에 기인하여 가수분해, 광분해 및 생물분해에 대해 내성을 가지며(Kudo와 Kawashima, 2003), 자연 상태에서의 반감기가 41년 이상이며(Giesy 등, 2006), 강한 생물축적성 및 발암성을 가진다(Martin 등, 2003). 미국 시민의 99.7%의 혈액 내에서 평균 4 µg/L 정도의 PFCs가 검출되었으며(Calafat 등, 2007), 알래스카의 북극곰에게서도 검출될 정도로 광범위하게 동물과 인체 내에 축적돼 있다(Giesy와 Kannan, 2001). 동물을 이용한 생체 위해성 평가에서 PFCs는 혈액 내의 단백질, 환경호르몬 유사 작용, 간독성, 발암, 발육장애, 임신장애 및 태아기형, 면역체계에 영향, 콜레스테롤 수치 상승으로 인한 심장병과 심장마비 유발, 혈액 단백질과 결합하여 간이나 콩팥에 축적되는 등 인체에 다양한 악영향을 미친다(Renner, 2001; Hekster 등, 2003; Kennedy 등, 2004; Schultz 등, 2006; Lau 등, 2007; Peden-Adams 등, 2008).

PFCs는 물에 대한 용해도가 매우 낮아서 폐수, 지표수, 지하수, 수돗물, 빙물 및 강우 유출수에서도 비교적 높은 농도로 검출되며(Schultz 등, 2004; Boulanger 등, 2005; Loewen 등, 2005; Skutlarek 등, 2006; So 등, 2007), 강에서의 PFCs의 분포 및 현황을 조사한 연구결과에서 도시 부근에 위치한 의 강의 하류지역에서 PFCs가 높은 농도로 검출된다(Murakami 등, 2008). 수중에 잔류하는 PFCs의 경우 생물학적 처리 공정과 산화공정에서 분해·제거가 어려운 것으로 알려져 있으며(Key 등, 1998; Schroder와 Meesters, 2005), 최근에는 활성탄, 이온교환수지 및 제올라이트 등을 이용한 PFCs의 흡착제거에 관한 몇몇 연구결과들이 보고되고 있다(Ochoa-Herrera와 Sierra-Alvarez, 2008; Deng 등, 2010).

자성체 이온교환수지(magnetic ion exchange resin: MIEX<sup>®</sup>)는 호주의 Orica사에서 개발한 이온교환수지로 입자크기가 150~180 µm 정도로 기존의 수지보다 작아 높은 비표면적을 가지며, magnetic iron oxide 함량이 높아서 수중에서 침전속도가 매우 빨라 반응 후에 수층으로부터 수지의 분리가 용이하여 물과 혼탁하여 반응시킴으로 기존의 고정층 형태의 반응형태보다 높은 비표면적과 빠른 반응속도를 가진다(Ding

등, 2012a). 특히, MIEX<sup>®</sup>는 원수와 혼탁하여 처리하기 때문에 수중의 탁질이 처리효율에 거의 영향을 미치지 않기 때문에 탁질 제거를 위한 별도의 전처리 공정이 필요하지 않다(Mergen 등, 2008). MIEX<sup>®</sup> 공정은 반응조에 원수와 MIEX<sup>®</sup>를 투입하여 현탁액 상태로 반응시키고, 침전조에서 침전된 MIEX<sup>®</sup>와 처리된 물을 분리하여 처리된 물은 기존의 응집, 침전공정을 거치게 되며, 침전된 MIEX<sup>®</sup>는 재생조로 보내져 10% NaCl 용액으로 재생하여 다시 반응조로 보내지는 구조로 되어있어 처리공정이 매우 간단하다는 이점이 있다(Mergen 등, 2008). MIEX<sup>®</sup> 공정은 응집 및 오존 처리 공정의 효율 증진 및 막여과 전처리 공정에 대한 적용성 연구<sup>35)</sup>가 진행되고 있으며, 전세계적으로 사용례가 점점 증가하고 있다(Son 등, 2004; Wert 등, 2005; Son 등, 2005; Drikas 등, 2009).

본 연구에서는 수중의 용존유기물질의 제거에 있어 빠른 반응성과 높은 제거용량을 가지는 MIEX<sup>®</sup>를 이용하여 낙동강 하류 매리지역 원수를 대상으로 신종 오염물질로 부각되고 있는 PFCs 중 검출 빈도와 검출 농도가 가장 높은 것으로 알려져 있는 perfluorooctanoic acid (PFOA)와 perfluorooctyl sulfonate (PFOS)에 대해 시료수의 pH와 온도, 황산이온 농도, MIEX<sup>®</sup> 투입량 및 접촉시간 변화에 따른 제거능을 평가하여 낙동강 원수에 대한 적용 가능성을 평가하였다.


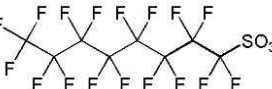
## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 시료수 조제

본 실험에 사용된 과불화 화합물은 perfluorooctanoic acid (PFOA)와 perfluorooctyl sulfonate (PFOS) 2종이며, Sigma-aldrich사(USA)에서 제조한 순도 99% 이상의 특급물질을 사용하였고, PFOA와 PFOS에 대한 물리·화학적인 특성을 Table 1에 나타내었다.

시료수는 낙동강 하류 매리지역 원수(매리원수)를 별도의 전처리 없이 사용하였으며, 원수의 pH 변화에 따른 PFOA와 PFOS 제거특성을 평가하기 위하여 PFOA와 PFOS를 각각 500 ng/L의 농도로 투입한 후 원수의 pH 변화실험(pH 6~10), 수온 변화실험(8°C~28°C) 및 원수중의 황산이온 농도 변화실험(38 mg/L~78 mg/L)을 하여 원수의 성상변화에 따른

**Table 1.** Physicochemical properties of PFOA and PFOS

Compounds	CAS No.	M.W. (g/mol)	Formula	Structure	Water solubility (mg/L)	pK <sub>a</sub>
PFOA	335-67-1	414	C <sub>8</sub> HF <sub>15</sub> O <sub>2</sub>		3400 <sup>a</sup>	2.8 <sup>b</sup>
PFOS	1763-23-1	500	C <sub>8</sub> HF <sub>17</sub> SO <sub>3</sub>		570 <sup>b</sup>	-3.27 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Lau 등, 2007; <sup>b</sup> Prevedouros 등, 2006; <sup>c</sup> Lau 등, 2007.

MIEX<sup>®</sup> 처리에 의한 PFOA와 PFOS 제거 실험을 하였다. 실험에 사용된 낙동강 매리원수의 성상은 탁도 9.2 NTU, pH 7.6, 수온 18℃, 황산이온 농도 38 mg/L, 알칼리도 농도 74 mg/L as CaCO<sub>2</sub> 및 용존 유기탄소 (dissolved organic carbon, DOC) 농도가 3.18 mg/L 였다.

**2.2. MIEX<sup>®</sup> 특성 및 접촉 실험**

MIEX<sup>®</sup>는 아크릴 재질의 강염기성 이온교환수지로 입자크기가 150~180 μm 정도이며, 4가 암모늄 (-N<sup>+</sup>R<sub>3</sub>) 형태의 관능기를 가진다. Table 2에 MIEX<sup>®</sup>의 물리·화학적 특성들을 나타내었다. MIEX<sup>®</sup> 접촉실험은 수온변화에 따른 제거능 평가를 위해 외부에 water jacket이 구비된 스테인레스 재질의 2 L 자 (jar)에 PFOA와 PFOS가 각각 500 ng/L의 농도로 첨가된 매리원수를 주입하여 MIEX<sup>®</sup>를 각각 2~30 mL/L로 주입 후 60 rpm으로 90분 동안 처리한 후 수층과 MIEX<sup>®</sup>의 분리를 위해 2분간 정치시킨 후 분석을 위해 시료수를 채수하였다.

**2.3. 분석**

PFOS와 PFOA 분석을 위해 시료수는 고체상 추출 (solid phase extraction, SPE) 전에 0.2 μm 멤브레인

필터(Millipore, USA)로 여과한 후 중금속 영향을 배제하기 위해 킬레이트 시약으로서 시료수 50 mL당 5% Na<sub>2</sub>EDTA 용액 0.2 mL를 첨가하였다(Tong et al., 2009). 또한, SPE 농축 및 추출과정에서의 회수율을 높이기 위해 40% 황산을 사용하여 시료수의 pH를 3 이하로 조절하였다. PFOA 및 PFOS의 농축용 SPE 카트리지는 Hysphere-C18 extraction cartridge (2 mm×10 mm, 8 μm, Spark-Holland, Netherlands)를 사용하였고, 카트리지의 전처리, 농축 및 추출과정은 100% MeOH 1 mL와 40% MeOH 1 mL를 카트리지에 통과시켜 활성화시킨 다음, 순수 1 mL로 세척한 후 시료수 10 mL (2 mL/min)를 흘려주면서 농축한 후 순수 1 mL로 세정한 후 5 mM ammonium acetate/acetonitrile (65%/35%)로 추출하였다.

PFOA와 PFOS 분석에는 Atlantis<sup>®</sup>dC18 컬럼 (2.1 mm×50 mm, 8 μm, Waters, USA)을 장착시켜 LC/MSD (Agilent 1100 series, Agilent, U.S.A.)를 이용하여 분석하였다. 이동상 용매는 5 mM ammonium acetate 용액과 100% acetonitrile을 사용하였다. LC/MSD의 분석조건을 Table 3에 나타내었다. PFOA와 PFOS의 fragment ion은 각각 413 (m/z)과 499 (m/z)로 하여 분석하였다(Moriwaki et al., 2005; Skutlarek et al.,

**Table 2.** Physicochemical properties of the MIEX<sup>®</sup>

Type	Pores	Structure	Particle size (μm)	Functional group	Total exchange capacity (mmol/mL)	Water content (%)
Strong base	Macropore	Acrylic	150~180	-N <sup>+</sup> R <sub>3</sub> (Cl <sup>-</sup> )	0.52 <sup>a</sup>	65 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Wang 등, 2012, <sup>b</sup> Cornelissen 등, 2008.

2006). PFOA와 PFOS의 검출시간은 각각 3.31 min과 6.65 min이었다.

DOC 분석은 초순수로 깨끗이 세척된 0.2  $\mu\text{m}$  멤브레인 필터를 사용하여 시료수를 여과한 후 총유기탄소 분석기(Sievers 5310C, GEAI, USA)를 사용하여 분석하였다.

**Table 3.** Analytical conditions of the LC/MSD

Descriptions	Analytical condition
Mode	API, negative
Mobile phase	A: 5 mM Ammonium Acetate in water B: 100% Acetonitrile
Gradient program	0 minute, A/B = 65/35 10 minutes, A/B = 20/80 18 minutes, A/B = 20/80 20 minutes, A/B = 65/35
Flow (mL/min)	0.2

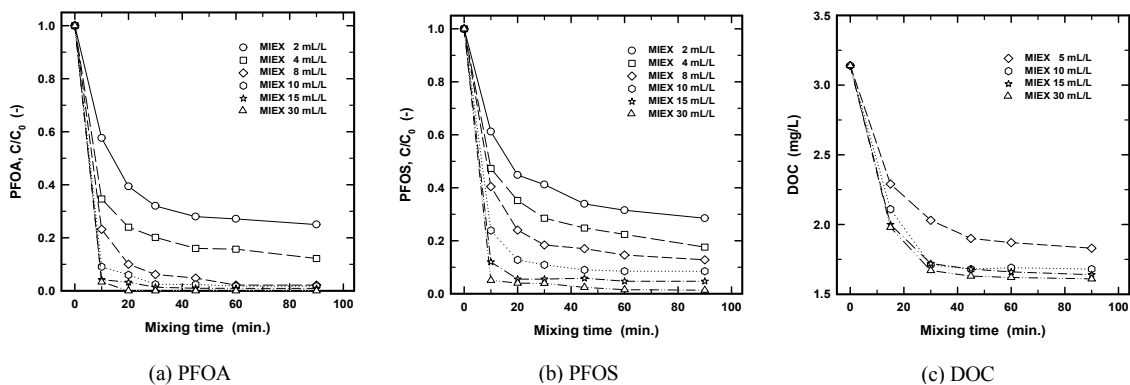
### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. MIEX<sup>®</sup> 투입량에 따른 PFOA, PFOS 및 DOC 제거 특성

MIEX<sup>®</sup> 투입량에 따른 접촉시간별 수중의 PFOA, PFOS 및 DOC 제거특성을 평가한 것을 Fig. 1에 나타내었다. 시료수는 낙동강 매리원수에 PFOA와 PFOS를 각각 500 ng/L의 농도로 투입한 후 수온을 18 $^{\circ}\text{C}$ , pH를 8로 조절하여 실험하였다. MIEX<sup>®</sup> 투입량에 따

른 접촉시간별 PFOA와 PFOS의 제거특성을 나타낸 Fig. 1 (a)와 (b)를 살펴보면 MIEX<sup>®</sup> 투입량 및 접촉시간 증가에 비례하여 제거율이 증가하였으며, MIEX<sup>®</sup> 투입량별로 접촉시간 30분 만에 제거 가능한 PFOA와 PFOS가 거의 제거되는 것으로 나타나 매우 빠른 제거특성을 나타내었다. Fig. 1 (c)에 나타낸 DOC의 경우도 PFOA 및 PFOS의 경우와 마찬가지로 MIEX<sup>®</sup> 투입량 10 mL/L 이상에서는 30분 정도의 접촉으로 46% 정도의 DOC가 제거되는 것으로 나타났다.

PFOA와 PFOS의 경우 MIEX<sup>®</sup> 투입량 10 mL/L에서 30분 처리로 각각 98% 및 89%의 제거능을 나타내었으며, PFOA와 PFOS에 비해 DOC의 제거능이 낮은 이유는 수중에 존재하는 용존 유기물질들의 경우 다양한 분자량대의 친수성, 소수성 또는 반친수성 물질들로 구성되어져 있기 때문에 흡착 가능한 물질 이외에는 이온교환수지의 흡착점과의 반응성이 매우 낮기 때문이며, 적정 투입량 및 적정 접촉시간 이상의 조건에서도 제거율의 상승은 미미한 것으로 나타나고 있다. 또한, PFOA와 PFOS의 경우는 PFOA가 PFOS에 비하여 동일한 실험조건에서 제거율이 높게 나타나고 있다. Yu 등의 연구결과(2009)에서도 AI400 이온교환수지를 사용해서 PFOA와 PFOS 제거실험을 한 결과, PFOS에 비해 PFOA의 흡착량이 높게 나타났으며, 이러한 현상은 PFOA와 PFOS의 분자 부피 (molecular volume)의 차이에서 기인한 현상으로 설명하고 있다. 분자 부피는 PFOA가 226  $\text{cm}^3/\text{mol}$  및



**Fig. 1.** PFOA, PFOS and DOC removal as a function of mixing time for different MIEX<sup>®</sup> doses (pH: 8, Temp.: 18 $^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  conc.: 38 mg/L).

PFOS가 257 cm<sup>3</sup>/mol로 PFOS의 부피가 크기 때문에 이온교환수지의 세공 속에서 이동·확산될 때 PFOA에 비해 불리한 것으로 보고하고 있다. 여기에 대해서는 Fig. 5에서 자세히 설명하였다.

3.2. pH 변화에 따른 PFOA와 PFOS 제거특성

시료수의 pH를 6, 8, 10으로 조절한 후 수온을 18°C, MIEX<sup>®</sup> 투입량을 10 mL/L로 하여 접촉시간별 PFOA와 PFOS 제거특성을 평가한 것을 Fig. 2에 나타내었다. 시료수의 pH 범위를 6~10으로 한 것은 낙동강 원수의 경우 연중 최저에서 최고의 pH 범위가 7.4~9.4로 보고되어 있어 시료수의 pH를 6, 8, 10으로 하여 실험하였다(Kim 등, 2011).

이온교환 공정을 비롯한 흡착실험에서 시료수의 pH는 흡착제 표면의 전기화학적 특성뿐만 아니라 흡착질(PFOA와 PFOS)의 중 분화에도 많은 영향을 미치기 때문에 시료수의 pH는 매우 중요한 요소이다 (Yu 등, 2009; Wang과 Shih, 2011). Fig. 2에서 볼 수 있듯이 시료수의 pH 변화에 따른 MIEX<sup>®</sup>의 PFOA와 PFOS 제거능 변화에서 시료수의 pH가 높아질수록 PFOA와 PFOS 제거능이 감소하는 것으로 나타나고 있으며, PFOA의 경우 시료수의 pH 6, 8, 10에서 30분 접촉 후의 제거율이 각각 98.6%, 97.6% 및 96.6%로 나타났으며, PFOS의 경우는 각각 91.3%, 89.1% 및 87.7%로 나타나 pH가 6에서 10으로 변화시 PFOA와 PFOS 모두 제거율이 각각 2.0% 및 3.6% 정도 감소하였다. Deng 등의 연구(2010)에서는 MIEX<sup>®</sup>와 같이 강염기성 이온교환수지의 경우 약염기성 이온교환수지에 비해 시료수의 pH의 변화(pH 3~12)에 따라 PFOS의 흡착량은 큰 변화가 없었다고 보고하고 있으나 약염기성 이온교환수지의 경우는 시료수의 pH가 6에서 pH 10으로 상승할 경우 이온교환수지 내에 함유된 amine 그룹의 구조적 변화(Moldes 등, 2003)로 인해 PFOS에 대한 흡착량이 18% 정도 감소한 것으로 보고하였다. 또한, Wang 등(2012)은 다양한 이온교환수지를 이용하여 수중의 용존유기물질(dissolved organic matter, DOM)을 제거한 연구에서 시료수의 pH가 높아질수록 수중의 OH<sup>-</sup> 이온의 농도가 증가하여 수중의 DOM 제거능이 저하된 것으로 보고하고 있다.

또한, 일반적으로 시료수의 pH 변화는 이온교환수

지 자체의 이온교환능의 변화뿐만 아니라 흡착질의 화학적인 변화에도 관여한다. Table 1에 나타내었듯이 PFOA와 PFOS 각각의 pKa 값은 2.8과 -3.27로 보고되고 있어 본 실험에 사용된 시료수의 pH 조건 범위 내에서는 PFOA와 PFOS는 (-) 전하를 띠는 형태로 수중에 존재하기 때문에 본 연구에 사용된 시료수의 pH 범위 내에서는 PFOA와 PFOS 자체의 화학적인 변화에 의해 이온교환능의 변화는 유발되지 않은 것으로 판단된다.

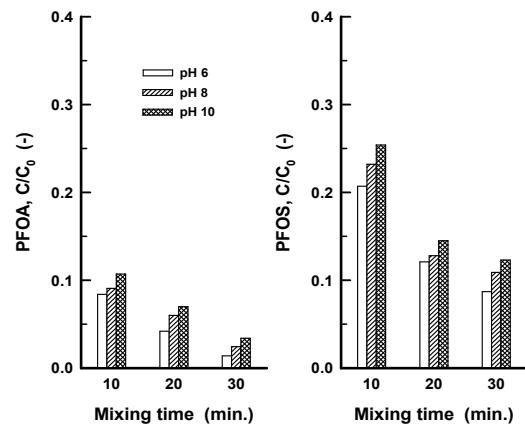


Fig. 2. PFOA and PFOS removal as a function of mixing time for different pH values of raw water (MIEX<sup>®</sup> dose: 10 mL/L, Temp.: 18°C, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> conc.: 38 mg/L).

3.3. 수온 변화에 따른 PFOA와 PFOS 제거특성

시료수의 수온을 8°C, 18°C 및 28°C로 조절한 후 pH를 8, MIEX<sup>®</sup> 투입량을 10 mL/L로 하여 접촉시간별 PFOA와 PFOS 제거특성을 평가한 것을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 PFOA의 경우 수온 8°C의 조건에서 접촉시간 10분, 20분 및 30분에서의 제거율이 각각 88.5%, 92.5% 및 95.6%로 나타났으며, 수온이 18°C 및 28°C로 증가할수록 접촉시간 10분, 20분 및 30분에서의 제거율은 각각 90.9%, 94.0% 및 97.6%와 92.0%, 95.4% 및 98.4%로 나타나 수온이 8°C에서 28°C로 증가할수록 PFOA의 제거율이 소폭 증가하는 것으로 나타났다. 또한, PFOS의 경우도 수온 8°C, 18°C 및 28°C에서 접촉시간 30분 후의 제거율을 보면 각각 87.5%, 89.1% 및 91.8%로 나타나 PFOA와 유사한 제거효율의 상승을 나타내었다.

이처럼 수온 상승에 따라 소폭의 제거율의 상승을 나타낸 이유는 수중에서의 반응 동역학(reaction kinetics)이 증대되어 나타난 결과로 판단되며 Humbert 등(2005)은 이온교환수지를 이용하여 수중의 DOC를 제거한 연구결과에서 수온의 증가에 따라 DOC 제거 능력이 상승되는 것으로 보고하고 있어 본 연구와 유사한 결과를 나타내었다.

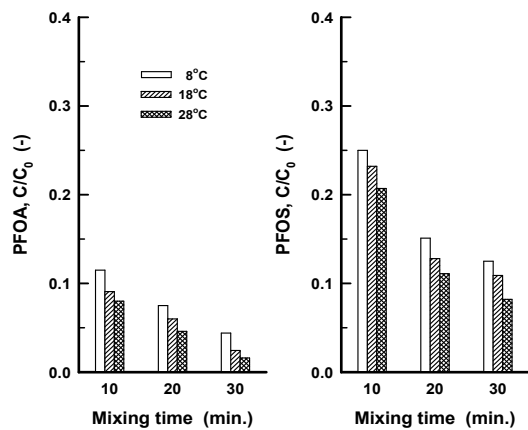


Fig. 3. PFOA and PFOS removal as a function of mixing time for different temperature values of raw water (MIEX<sup>®</sup> dose: 10 mL/L, pH 8, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> conc.: 38 mg/L).

### 3.4. 황산이온 농도 변화에 따른 PFOA와 PFOS 제거특성

시료수 중의 황산이온 농도를 38~78 mg/L의 농도로 조절한 후 수온을 18°C, pH를 8, MIEX<sup>®</sup> 투입량을 10 mL/L로 하여 접촉시간 30분 후의 PFOA와 PFOS 제거특성을 평가한 것을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 시료수중의 황산이온 농도가 38 mg/L, 58 mg/L 및 78 mg/L로 증가할수록 PFOS와 PFOA에 대한 제거율이 각각 97.6%, 91.2% 및 85.9%와 89.1% 및 82.8%와 75.2%로 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 이온교환수지 특성상 주요 제거 메커니즘이 이온교환이기 때문에 수중에서 MIEX<sup>®</sup>의 이온교환 활성점에서 황산이온과 PFOA, 황산이온과 PFOS와의 경쟁현상(competition phenomenon)으로 인해 PFOA와 PFOS 제거율이 감소한 것으로 판단된다(Boyer와 Singer, 2008a; 2008b). Ding 등의 연구결과(2012b)에서는 수중에 존재하는 음이온류들 중 황산이온이 음이온 교환에 가장 큰 영향을 미치며, 다음

으로 탄산이온과 염소이온 순으로 보고하고 있으며, 이는 이온교환수지의 활성점과 이들 음이온류들과의 친화도(affinity)에 따라 나타난 현상으로 평가하고 있다. 또한, 다른 연구결과들에서도 수중의 염소이온, 황산이온 및 알칼리도 유발물질들이 이온교환능에 영향을 미치는 것으로 보고하고 있다(Singer와 Bilyk, 2002; Hsu와 Singer, 2010).

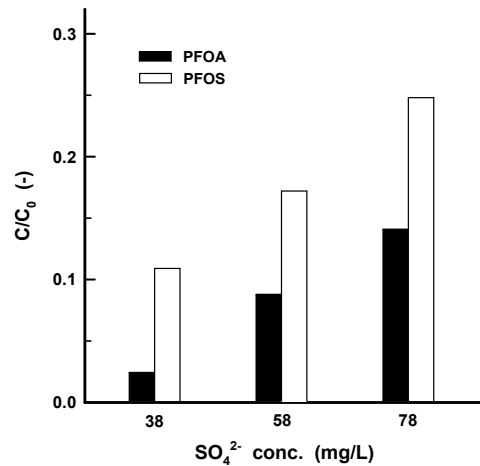


Fig. 4. Variations of PFOA and PFOS removal according to various SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> concentrations in raw water (MIEX<sup>®</sup> dose: 10 mL/L, pH 8, Temp.: 18°C, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> conc.: 38 mg/L).

### 3.5. MIEX<sup>®</sup>에서의 PFOA 및 PFOS 제거 메커니즘

본 실험에 사용된 MIEX<sup>®</sup>에서의 PFOA 및 PFOS에 대한 제거 메커니즘을 도식화한 것을 Fig. 5에 나타내었다. Yu 등(2009)은 Fig. 5에서와 같이 이온교환수지에서의 PFOA와 PFOS의 제거 메커니즘을 이온교환과 소수성 상호작용(hydrophobic interaction)으로 설명하고 있다. 그러나 이온교환수지에서의 PFOA와 PFOS에 대한 주요 제거 메커니즘은 이온교환이 대부분을 차지한다. 우선, 주요 제거 메커니즘인 이온교환에 의해 제거되는 PFOA와 PFOS의 제거 모델을 살펴보면 전형적인 이온교환 기작인 A1, A1의 경우와 같이 이온교환된 PFOA나 PFOS에 수중에 잔존하는 PFOA나 PFOS가 결합·회합하여 micelle 구조를 형성(A2) 또는 A3와 같이 hemi-micelle 구조를 형성하여 이온교환수지와 결합한 형태로 존재한다. micelle

구조는 임계 미셀농도(critical micelle concentration, CMC) 이상에서 형성되기 때문에 본 연구에 사용된 초기의 PFOA나 PFOS 농도로는 이온교환수지 내에서 형성될 가능성은 매우 낮으며, CMC의 1/100 ~ 1/1000의 농도(Johnson 등, 2007)에서 생성이 가능한 hemi-micelle 구조는 MIEX<sup>®</sup> 표면 또는 세공 내에서 형성될 가능성이 있다. 또한, PFOS와 PFOA 각각의 CMC는 4375 mg/L와 15696 mg/L로 보고(Kissa, 1994)되고 있어 본 연구에서와 같이 이온교환수지에서 이온교환으로 제거되는 양이 유사할 경우에는 CMC가 PFOA의 28% 정도인 PFOS가 hemi-micelle 구조를 형성하기에 용이하다. 따라서 세공 입구에 여러 개의 hemi-micelle이 형성되면 pore blocking 현상에 의해 안쪽 세공의 이온교환 site는 활용할 수가 없기 때문에 PFOA에 비해 PFOS의 제거율이 저조한 것으로 판단된다. 또한, 앞에서 언급하였듯이 PFOA에 비해 PFOS의 분자 부피가 커 형성된 hemi-micelle의 부피도 PFOS의 hemi-micelle이 크기 때문에 pore blocking을 유발할 가능성이 더욱 높다.

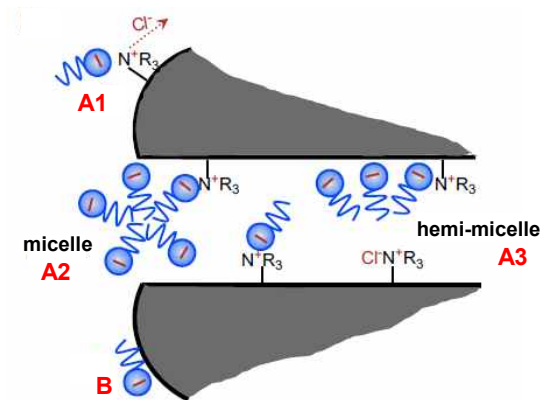


Fig. 5. Schematic diagram of the sorption of PFOS and PFOA on the ion exchange resin via some possible sorbate-sorbent interaction (A1~3: ion exchange, B: hydrophobic interaction).

#### 4. 결론

자성체 이온교환수지(MIEX<sup>®</sup>)를 이용하여 낙동강 매리원수에 인위적으로 투입한 PFOA와 PFOS에 대해 원수의 pH, 수온, 황산이온 농도, MIEX<sup>®</sup> 투입량

및 접촉시간 변화에 따른 PFOA와 PFOS의 제거능 및 제거특성 및 낙동강 원수에 대한 적용 가능성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. MIEX<sup>®</sup> 투입량별 및 접촉시간별 실험에서 경제성을 고려한 적정 투입량과 적정 접촉시간은 각각 10 mL/L와 30분 정도로 나타났으며, 이 때의 PFOA, PFOS 및 DOC 제거율은 각각 98%, 89% 및 46%로 나타났다.
2. 낙동강 원수의 pH 변화에 따른 PFOA와 PFOS 제거율 변화에서 pH가 6에서 10으로 상승할 경우, PFOA와 PFOS 제거율은 각각 2.0% 및 3.6% 정도 낮아져 낙동강 원수에 MIEX<sup>®</sup> 공정 적용시 유입원수의 pH 변화는 MIEX<sup>®</sup> 공정의 효율에 거의 영향을 미치지 않았다.
3. 낙동강 원수의 수온 변화에 따른 PFOA와 PFOS 제거율 변화에서 수온이 8℃에서 28℃로 상승할 경우, PFOA와 PFOS 제거율은 각각 95.6%~98.4% 및 87.5%~91.8% 정도로 나타나 수온 증가에 의해 2~5% 정도의 효율 상승이 나타났으며, 수온변화에 의한 급격한 효율변화는 나타나지 않았다.
4. 낙동강 원수 중의 황산이온 농도 변화에 따른 PFOA와 PFOS 제거율 변화에서 황산이온 농도가 38 mg/L에서 78 mg/L로 상승할 경우, PFOA와 PFOS 제거율은 각각 11.7% 및 13.9% 정도 낮아져 낙동강 원수에 MIEX<sup>®</sup> 공정 적용시 유입원수 중의 황산이온 농도 변화는 MIEX<sup>®</sup> 공정의 효율에 영향을 미치는 것으로 나타났다.

#### 참고 문헌

Boulanger, B., Vargo, J. D., Schnoor, J. L., Hornbuckle, K. C., 2005, Evaluation of perfluorooctane surfactants in a wastewater treatment system and in a commercial surface protection product, *Environ. Sci. Technol.* 39, 5524-5530.

Boyer, T. H., Singer, P. C., 2008a, Stoichiometry of removal of natural organic matter by ion exchange, *Environ. Sic. Technol.*, 42(2), 608-613.

Boyer, T. H., Singer, P. C., 2008b, Removal of dissolved organic matter by anion exchange: effect of dissolved

- organic matter properties, Environ. Sci. Technol., 42(19), 7431-7437.
- Calafat, A. M., Wong, L. Y., Kuklenyik, Z., Reidy, J. A., Needham, L. L., 2007, Polyfluoroalkyl chemicals in the U.S. population: data from the National Health and Nutrition Examination Survey (NHANES) 2003-2004 and comparisons with NHANES 1999-2000, Environ. Health Perspect. 115(11), 1596-1602.
- Cornelissen, E. R., Moreau, N., Siegers, W. G., Abrahamse, A. J., Rietveld, L. C., Grefte, A., 2008, Selection of anionic exchange resins for removal of natural organic matter (NOM) fractions, Water Res., 42, 413-423.
- Deng, S., Yu, Q., Huang, J., Yu, G., 2010, Removal of perfluorooctane sulfonate from wastewater by anion exchange resins: effects of resin properties and solution chemistry, Water Res., 44, 5188-5195.
- Ding, L., Wu, C., Deng, H., Zhang, X., 2012a, Adsorptive characteristics of phosphate from aqueous solutions by MIEX resin, J. Colloid Interf. Sci., 376, 224-232.
- Ding, L., Deng, H., Wu, C., Han, X., 2012b, Affecting factors, equilibrium, kinetics and thermodynamics of bromide removal from aqueous solutions by MIEX resin, Chem. Eng. J., 181-182, 360-370.
- Drikas, M., Dixon, M., Morran, J., 2009, Removal of MIB and geosmin using granular activated carbon with and without MIEX pre-treatment, Water Res., 43, 5151-5159.
- Giesy, J. P., Kannan, K., 2001, Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife, Environ. Sci. Technol., 35, 1339-1342.
- Giesy, J. P., Kannan, K., 2002, Perfluorochemical surfactants in the environment," Environ. Sci. Technol., 36, 146-152.
- Giesy, J. P., Mabury, S. A., Martin, J. W., Kannan, K., Jones, P. D., Newsted, J. L., Coady, K., 2006, Perfluorinated compounds in the great lakes, The Handbook of Environmental Chemistry, 5, 391-438.
- Hekster, F., Laane, R., de Voogt, P., 2003, Environmental and toxicity effects of perfluoroalkylated substances, Rev. Environ. Contam. Toxicol. 179, 99-121.
- Hsu, S., Singer, P. C., 2010, Removal of bromide and natural organic matter by anion exchange, Water Res., 44, 2133-2140.
- Humbert, H., Gallard, H., Suty, H., Croué, J. P., 2005, Performance of selected anion exchange resins for the treatment of a high DOC content surface water, Water Res., 39, 1699-1708.
- Johnson, R. L., Anschutz, A. J., Smolen, J. M., Simcik, M. F., Penn, R. L., 2007, The adsorption of perfluorooctane sulfonate onto sand, clay, and iron oxide surfaces, J. Chem. Eng. Data, 52, 1165-1170.
- Kennedy, G. L., Butenhoff, J. L., Olsen, G. W., O'Connor, J. C., Seacat, A. M., Perkins, R. G., 2004, The toxicology of perfluorooctanoate, Crit. Rev. Toxicol., 34, 351-384.
- Key, B. D., Howell, R. D., Criddle, C. S., 1998, Defluorination of organofluorine sulfur compounds by *Pseudomonas* sp. strain D2, Environ. Sci. Technol., 32, 2283-2287.
- Kissa, E., 1994, Fluorinated Surfactants: Synthesis, Properties, and Applications, Marcel Dekker, New York.
- Kim, K. A., Lee, S. W., Hwang, Y. D., Jung, M. E., Seo, C. D., Song, M. J., Roh, J. S., and Bin, J. H., 2011, The Report of Water Quality Institute, Busan Water Authority, 12, 345-391.
- Kudo, N., Kawashima, Y., 2003, Toxicity and toxicokinetics of perfluorooctanoic acid in humans and animals, J. Toxicol. Sci., 28(2), 49-57.
- Lau, C., Anitole, K., Hodes, C., Lai, D., Pfahles-Hutchens, A., Seed, J., 2007, Perfluoroalkyl acids: a review of monitoring and toxicological findings, Toxicol. Sci., 99, 366-394.
- Loewen, M., Halldorson, T., Wang, F., Tomy, G., 2005, Fluorotelomer carboxylic acids and PFOS in rainwater from an urban center in Canada, Environ. Sci. Technol. 39, 2944-2951.
- Martin, J. W., Mabury, S. A., Solomon, K. R., Muir, D. C., 2003, Bioconcentration and tissue distribution of perfluorinated acids in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*)," Environ. Toxicol. Chem., 22, 196-204.
- Mergen, M. R. D., Jefferson, B., Parsons, S. A., Jarvis, P., 2008, Magnetic ion-exchange resin treatment: impact of water type and resin use, Water Res., 42, 1977-1988.
- Moldes, A. B., Alonso, J. L., Parajo, J. C., 2003, Recovery of lactic acid from simultaneous saccharification and fermentation media using anion exchange resins, Bioprocess. Biosyst. Eng., 25, 357-363.



- Moriwaki, H., Tagaki, Y., Tanaka, M., Tsuruho, K., Okitsu, K., Maeda, Y., 2005, Sonochemical decomposition of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 3388-3392.
- Murakami, M., Imamura, E., Shinohara, H., Kiri, K., Muramatsu, Y., Harada, A., Takada, H., 2008, Occurrence and sources of perfluorinated surfactants in rivers in Japan, *Environ. Sci. Technol.*, 42, 6566-6572.
- Murakami, M., Shinohara, H., Takada, H., 2009, Evaluation of wastewater and street runoff as sources of perfluorinated surfactants (PFSs), *Chemosphere*, 74, 487-493.
- Ochoa-Herrera, V., Sierra-Alvarez, R., 2008, Removal of perfluorinated surfactants by sorption onto granular activated carbon, zeolite and sludge, *Chemosphere*, 72, 1588-1593.
- Peden-Adams, M. M., Keller, J. M., EuDaly, J. G., Berger, J., Gilkeson, G. S., Keil, D. E., 2008, Suppression of humoral immunity in mice following exposure to perfluorooctane sulfonate, *Toxicol. Sci.*, 104, 144-154.
- Prevedouros, K., Cousins, I. T., Buck, R. C., Korzeniowski, S. H., 2006, Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates, *Environ. Sci. Technol.*, 40(1), 32-44.
- Renner, R., 2001, Growing concern over perfluorinated chemicals, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 154-160.
- Schultz, M. M., Barofsky, D. F., Field, J. A., 2004, Quantitative determination of fluorotelomer sulfonates in groundwater by LC MS/MS, *Environ. Sci. Technol.*, 38, 1828-1835.
- Schultz, M. M., Barofsky, D. F., Field, J. A., 2006, Quantitative determination of fluorinated alkyl substances by large-volume-injection liquid chromatography tandem mass spectrometry-characterization of municipal wastewaters, *Environ. Sci. Technol.* 40, 289-295.
- Schroder, H. F., Meesters, R. J. W., 2005, Stability of fluorinated surfactants in advanced oxidation processes-a follow up of degradation products using flow injection-mass spectrometry, liquid chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-multiple stage mass spectrometry," *J. Chromatogr. A*, 1082, 110-119.
- Singer, P. C. and Bilyk, K., 2002, Enhanced coagulation using a magnetic ion exchange resin, *Water Res.*, 36, 4009-4022.
- Skutlarek, D., Exner, M., Farber, H., 2006, Perfluorinated surfactants in surface and drinking water, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 13(5), 299-307.
- So, M. K., Miyake, Y., Yeung, W. Y., Ho, Y. M., Taniyasu, S., Rostkowski, P., Yamashita, N., Zhou, B. S., Shi, X. J., Wang, J. X., Giesy, J. P., Yu, H., Lam, P. K. S., 2007, Perfluorinated compounds in the Pearl River and Yangtze River of China, *Chemosphere*, 68, 2085-2095.
- Son, H. J., Hwang, Y. D., Roh, J. S., Ji, K. W., Sin, P. S., Jung, C. W., Kang, L. S., 2005, Application of MIEX<sup>®</sup> pre-treatment for ultrafiltration membrane process for NOM removal and fouling reduction, *Water Sci. Technol.: Water Suppl.*, 5(5), 15-24.
- Son, H. J., Hwang, Y. D., Yeom, H. S., Choi, J. T., Kwon, K. W., 2013, Detection of perfluorinated compounds (PFCs) in Nakdong River basin, *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, 35(2), 84-93.
- Son, H. J., Roh, J. S., Kim, S. G., Hwang, Y. D., Kwon, K. W., Kim, W. K., 2004, Optimization of coagulation using magnetic ion exchange resin, *J. of KSEE*, 26(1), 40-51.
- Son, H. J., Yoo, S. J., Roh, J. S., 2009, Perfluorinated compounds; new challenge and problem, *J. of KSEE*, 31(12), 1151-1160.
- Tong, L., Li, P., Wang, Y., Zhu, K., 2009, Analysis of veterinary antibiotic residues in swine wastewater and environmental water samples using optimized SPE-LC/MS/MS, *Chemosphere*, 74, 1090-1097.
- Wang, F., Shih, K., 2011, Adsorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) on alumina: influence of sorption pH and cations, *Water Res.*, 45, 2925-2930.
- Wang, Q., Li, A., Wang, J., Shuang, C., 2012, Selection of magnetic anion exchange resins for the removal of dissolved organic and inorganic matters, *J. Environ. Sci.*, 24(11), 1891-1899.
- Wert, E. C., Edwards-Brandt, J. C., Singer, P., Budd, G. C., 2005, Evaluating magnetic ion exchange resin (MIEX<sup>®</sup>) pre-treatment to increase ozone disinfection and reduce bromate formation, *Ozone Sci. Eng.*, 27(5), 371-379.
- Yu, Q., Zhang, R., Deng, S., Huang, J., Yu, G., 2009, Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated carbons and resin: kinetic and isotherm study, *Water Res.*, 43, 1150-1158.