

BAC 공정에서의 자외선 차단제 생물분해 특성 : 생물분해 동력학 Biodegradation of UV Filters in Biological Activated Carbon (BAC) Process : Biodegradation Kinetic

서창동 · 손희종 · 정종문 · 최진택 · 류동춘 · 장성호*[†]
Chang-Dong Seo · Hee-Jong Son · Jong-Moon Jung
Jin-Taek Choi · Dong-Choon Ryu · Seong-Ho Jang*[†]

부산광역시 상수도사업본부 수질연구소 · *부산대학교 바이오환경에너지학과
Water Quality Institute, Water Authority, Busan

*Department of Bioenvironmental Energy, Pusan National University

(Received August 11, 2014; Revised October 28, 2014; Accepted November 17, 2014)

Abstract : In this study, The effects of empty bed contact time (EBCT) and water temperature on the biodegradation of 8 UV filters in biological activated carbon (BAC) process were investigated. Experiments were conducted at two water temperatures (7 and 18 °C) and three EBCTs (5, 10 and 15 min). Increasing EBCT and water temperature increased the biodegradation efficiency of UV filters in BAC column. EHMC and BZC were the highest biodegradation efficiency, but BP and 4-MBC were the lowest. The kinetic analysis suggested a first-order reaction model for biodegradation of 8 UV filters at various water temperatures and EBCTs. The first-order biodegradation rate constants (k_{bio}) of 8 UV filters ranging from 0.2730~0.6365 min⁻¹ at 7 °C to 0.4824~0.8743 min⁻¹ at 18 °C. By increasing the water temperature from 7 °C to 18 °C, the biodegradation rate constants (k_{bio}) were increased 1.5~2.1 times.

Key Words : UV Filters, Biological Activated Carbon (BAC) Process, Biodegradation, Water Temperature, Empty Bed Contact Time (EBCT)

요약 : 생물활성탄(BAC)과 안트라사이트 biofilter에서의 공탑 체류시간(EBCT) 및 수온의 변화에 따른 8종의 자외선 차단제들의 생물분해 특성을 평가하였다. 수온 7°C와 18°C에서 EBCT를 5분~15분까지 변화시켜 실험하였다. 생물활성탄 공정에서 자외선 차단제 8종의 생물분해율은 EBCT와 수온에 따라 큰 영향을 받았으며 EBCT와 수온이 증가할수록 생물분해율이 증가하였으며, 자외선 차단제들의 종류에 따른 생물활성탄 공정에서의 생물분해율은 EHMC와 BZC가 가장 높았으며, BP와 4-MBC가 가장 낮았다. 자외선 차단제 8종에 대한 BAC 공정에서의 생물분해 속도상수(k_{bio})는 수온이 7°C에서 18°C로 상승하였을 경우, 0.2730~0.6365 min⁻¹에서 0.4824~0.8743 min⁻¹로 증가하여 1.5~2.1배 정도 증가하였다.

주제어 : 자외선 차단제, 생물활성탄 공정, 생물분해, 수온, 공탑체류시간

1. 서론

최근에는 자외선 량의 증가 및 자외선 노출에 따른 일광 화상, 피부노화 및 피부암 등의 위험성으로 인해 자외선 차단제품의 사용이 증가하였다.¹⁾ 자외선 차단제품에 함유되는 자외선 차단물질은 유기계와 무기계로 분류되며,²⁾ 유기계 자외선 차단물질의 사용량이 월등히 많은 것으로 보고되고 있다.³⁾ 유기계 자외선 차단제는 일반적으로 *para*-amino benzoate계, cinnamate계, benzophenone계, dibenzoylmethane계, camphor derivative계 및 benzimidazole계 등으로 분류된다.^{4,5)}

유기계 자외선 차단제는 스킨, 크림 및 로션과 같은 각종 화장품류와 헤어스프레이, 샴푸 등 우리 생활에 필요한 각종 용품 등에 함유되어 있어 해마다 사용량이 증가하고 있는 추세이며, 각종 화장품류와 헤어 스프레이, 샴푸 등에 함유되는 자외선 차단제의 함유량은 0.1%~10% 정도인 것으로 보고되고 있다.⁶⁾

최근에는 자외선 차단지수(sun protect factors, SPFs)가 높은 제품의 제조 및 사용이 증가하는 추세이며, 각종 섬유, 플라스틱, 페인트 및 자동차 광택제 등에 첨가되어 사용된다.⁷⁾ 이들 자외선 차단제들은 두 가지 경로를 통하여 수 환경 중으로 유입되며, 첫 번째 경로는 계곡이나 강에서의 물 놀이나 수영 또는 목욕을 통한 직접적인 유입이며, 두 번째 경로는 각 가정에서 샤워 및 수건이나 옷의 세탁으로 인한 하수로의 유입으로 이 경우는 하수처리장에서 완전히 제거되지 못한 자외선 차단제들이 강이나 호수와 같은 수 환경 중으로 유출된다.⁸⁻¹⁰⁾ 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid (PBSA)의 경우는 하수처리장에서의 제거율이 단지 21% 정도이며, 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone (benzophenone-3, BP-3)과 5-benzoyl-4-hydroxy-2-methoxy-benzenesulfonic acid (benzophenone-4, BP-4)의 경우는 대략 60% 이상으로 보고되고 있다.¹¹⁾ 또한, 하절기 지표수에서의 최대 검출농도는 2,700 ng/L에 육박하는 것으로 보고되었으며,^{8,12)} 국내의 25개 강에서의 benzophenone계 자외선 차단제들에 대한 모

[†] Corresponding author E-mail: jangsh@pusan.ac.kr Tel: 055-350-5435 Fax: 055-350-5439

니터링 결과에서는 2,4-dihydroxybenzophenone (BP-7)의 평균 검출농도가 47 ng/L이며, BP의 주요 대사산물인 benzhy-drol의 최대 검출농도가 204 ng/L로 보고하고 있다.¹³⁾


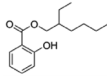
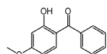
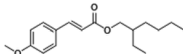
자외선 차단제들은 친유성(lipophilic) 특성을 나타내어 생물 농축성이 높기 때문에 어류를 비롯한 다양한 수생 생물들의 생체에서 비교적 고농도로 검출되며,^{12,14-16)} 또한, 이들은 생체 내에서 발정 및 항발정 호르몬 작용(estrogenic and antiestrogenic activity)과 같은 내분비계 장애효과를 유발한다.^{17,18)} 유기계 자외선 차단제인 BP-3와 BP-4의 경우 어류의 성호르몬 장애를 유발하여 생식에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.^{16,19,20)} 또한, 최근의 연구결과에서는 어류의 간과 콩팥에 장기독성(chronic toxicity)을 유발하는 것으로 보고되고 있다.²¹⁾

일부 유기계 자외선 차단제들의 경우 하수처리장의 생물학적 처리공정에서 효과적인 제거가 가능하다는 연구결과들이 보고되고 있어,^{22,23)} 본 연구에서는 정수처리 공정에서 대표적인 생물학적 처리공정인 생물활성탄(biological activated carbon, BAC) 공정에서의 유기계 자외선 차단제들의 제거 특성을 평가하고자 하였다. BAC 공정은 활성탄의 표면 및 세공에 부착된 다양한 박테리아들에 의한 유기성 오염물질의 생물학적 제거능을 극대화시킨 공정으로 국내의 대규모 정수장들에 도입되어 운전되고 있다. 본 연구에서는 BAC 공정의 제거효율에 가장 큰 영향을 미치는 유입수의 수온과 공탑체류시간(empty bed contact time, EBCT)의 변화에 따른 8종의 자외선 차단제들의 생분해 제거 특성을 조사하였다.²⁴⁻²⁶⁾ 또한, 각 운전 조건에서 도출된 결과들을 이용하여 동력학적인 평가를 통해 정수장의 BAC 설계 및 운전의 기초자료로 활용하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 자외선 차단제 및 유입수 성상

Table 1. Physico-chemical properties of 8 UV filters

Compounds	Abbreviation	CAS No.	M,W.	Chemical structure	Molecular formula	Log <i>K_{ow}</i>
Isoamyl benzoate	IBZ	94-46-2	192.2	-	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	4.14
Benzophenone	BP	119-61-9	182.2		C ₁₃ H ₁₀ O	3.2
2-Ethylhexyl salicylate	EHS	118-60-5	250.3		C ₁₅ H ₂₂ O ₃	5.97 ^{a)}
Homosalate	HS	118-56-9	262.3	-	C ₁₆ H ₂₂ O ₃	6.16 ²⁷⁾
Benzophenone-3	BP-3	131-57-7	228.2		C ₁₄ H ₁₂ O ₃	3.79 ^{a)}
4-methylbenzylidene-camphor	4-MBC	36861-47-9	254.4	-	C ₁₈ H ₂₂ O	4.95 ^{a)}
Benzylcinamate	BZC	103-41-3	238.3	-	C ₁₆ H ₁₄ O ₂	-
Ethylhexyl methoxycinnamate	EHMC	5466-77-3	290.4		C ₁₈ H ₂₆ O ₃	5.80 ^{a)}
Benzophenone-d10 (IS)	BP-d10	22583-75-1	192.3	-	C ₁₃ D ₁₀ O	-

^{a)} Experimental values from database of physico-chemical properties, Syracuse Research Corporation: <http://www.syrres.com/esc/physdemo.htm>.

Table 2. Characteristics of influent waters

	pH (-)	Turbidity (NTU)	DOC (mg/L)	Temp (°C)
Influent water	7.5~7.8	0.03~0.04	1.20~1.34	5~25

실험에 사용된 8종의 자외선 차단제들은 isoamyl benzoate (IBZ), benzophenone (BP), ethylhexyl salicylate (EHS), homosalate (HS), benzophenone-3 (BP-3), 4-methylbenzylidene-camphor (4-MBC), benzylcinamate (BZC) 및 ethylhexyl-methoxycinnamate (EHMC)로 Sigma-aldrich사(USA), TCI사 (Japan) 및 Accustandard사(USA)의 제품을 사용하였다. 8종의 자외선 차단제들에 대한 물리화학적인 특성을 Table 1에 나타내었다. 유입수는 고도 정수처리용 pilot-plant의 후오존 처리수에 자외선 차단제 8종을 투입하여 biofilter와 BAC 컬럼으로 유입되는 자외선 차단제들 각각의 농도가 1,000 ng/L가 되도록 하였다. 후오존 처리수를 유입수로 사용하면 실제 정수장에서의 BAC 여과지와 동일한 운전조건을 위해서이며, 실험에 사용된 유입수(후오존 처리수)의 특성을 Table 2에 나타내었다.

2.2. BAC 및 biofilter 성상 및 운전

본 실험에 사용된 BAC 및 biofilter는 석탄계 재질의 활성탄(F400, Calgon, USA) 및 안트라사이트(한국 안트라사이트)로 입경은 8~30 mesh로 낙동강 원수를 정수처리하는 1일 300톤 처리규모의 pilot-plant에서 대략 3년 정도 사용한 것으로 운전한 bed volume은 160,000 정도이다. BAC와 biofilter의 여재로 사용된 3년 정도 사용한 석탄계 재질의 활성탄과 안트라사이트의 부착 박테리아의 생체량(biomass)과 활성도(activity)를 측정된 것을 Table 3에 나타내었다. 수온을 20°C로 조절하여 7일간 순응시킨 후 측정된 결과이며, 측정결과를 보면 활성탄(BAC)의 경우가 안트라사이트(biofilter)에 비해 생체량은 22배, 활성도는 1.6배 정도 높게 나타나 활성탄과 안트라사이트에서의 부착 박

Table 3. Biomass and activity of attached bacteria in the BAC and biofilter

BAC		Biofilter	
Biomass (CFU/g)	Activity (mg·C/m ³ ·hr)	Biomass (CFU/g)	Activity (mg·C/m ³ ·hr)
1.2 × 10 ⁸	2.99	5.4 × 10 ⁶	1.92

테리아 생체량과 활성도에 많은 차이가 있음을 알 수 있다. BAC 및 biofilter 컬럼의 운전은 후오존 처리수에 8종의 자외선 차단제들을 각각 1,000 ng/L의 농도로 80 L 용량의 희석액조에 투입하여 정량펌프(MASTER Flex[®] L/S, Cole-Parmer, USA)를 사용하여 희석액조에서 18 mL/min으로 분배조(distributor)로 이송한 후 6개의 투명 아크릴 컬럼(직경 2 cm, 길이 20 cm)으로 3 mL/min 씩 균등하게 분배되도록 하였다. 컬럼 내 활성탄을 각각 15, 30, 45 mL 씩 충전하여 EBCT가 5, 10, 15분이 되도록 조절하였고, 6개의 컬럼들은 하향류 방식으로 운전하였으며, Fig. 1에 개략적인 시스템의 개략도를 나타내었다. 역세척은 주 1회 정도 실시하였고, 역세척 방법은 각각의 컬럼 하부로 처리수를 공급하여 활성탄층이 50% 정도 팽창되도록 하였으며, 공세는 실시하지 않았다. 컬럼 내부의 수온은 수온조절 장치(Buchi, Recirculating chiller B-740, Swiss)를 이용하여 Fig. 1과 같이 수온을 7°C와 18°C로 조절하였고, 수온을 조절 후 7일간은 변화된 수온에 대한 순응기간을 가진 후 실험을 실시하였다.

2.3. 회분식 생물분해 실험

8종의 자외선 차단제의 생물분해능 테스트를 위해 300 mL 용량의 BOD병을 이용하여 회분식 실험을 수행하였다. 회분식 생물분해 실험은 깨끗이 세척된 300 mL BOD병에 8종의

자외선 차단제들을 각각 10,000 ng/L의 농도로 투입한 초순수(시료수)를 200 mL 채운 후 영양염 cocktail을 투입하여 종속영양성 박테리아의 성장에 필요한 영양염류를 보충하였다.²⁸⁾ 종속영양성 박테리아의 식종은 BAC 컬럼의 상층부에서 채집한 생물활성탄 1 g(습중량)을 생리식염수 20 mL에 투입하고 초음파 처리하여 부착 박테리아들을 탈리²⁹⁾시킨 후 200 mL의 시료수에 탈리된 부착 박테리아 식중액을 2 mL 투입하였다. 식종된 300 mL 용량의 BOD병은 shaking incubator (HB201SF, 한백과학)에서 20°C, 150 rpm의 조건으로 배양기간에 따른 자외선 차단제들의 생물분해능을 조사하였다.³⁰⁾

2.4. 자외선 차단제의 전처리 및 분석³¹⁾

8종의 자외선 차단제는 PDMS (polydimethylsiloxane)가 코팅된 흡착 bar (L 32 mm, SPE-tD cartridge, Markes, UK)와 magnetic stir를 시료수가 들어있는 40 mL VOCs 분석용 바이알에 함께 투입하여 SBSE (magnetic emotion, 2-mag, Germany) 장치를 이용하여 일정한 교반강도와 교반시간 동안 교반시키면서 수중의 자외선 차단제들을 추출(흡착)하였다. 추출 후 흡착 bar는 lint-free 티슈를 이용하여 수분을 제거한 다음 샘플 튜브에 넣어서 thermal desorber (TD-100, Markes, UK)를 이용하여 흡착되어 있던 자외선 차단제들을 270°C에서 10분 동안 열탈착시켜 10°C로 설정된 focusing trap에 흡착·농축시켰다. Focusing trap에서 흡착·농축 후 focusing trap을 300°C로 승온시켜 5분간 자외선 차단제들을 탈착시켜 GC 컬럼으로 주입하였다. 8종의 자외선 차단제의 분석은 DB-5MS (J&W Scientific, USA) 컬럼이 장착된 GC/MS-MS (7890N, Agilent, USA/7000 GC MS Triple Quad,

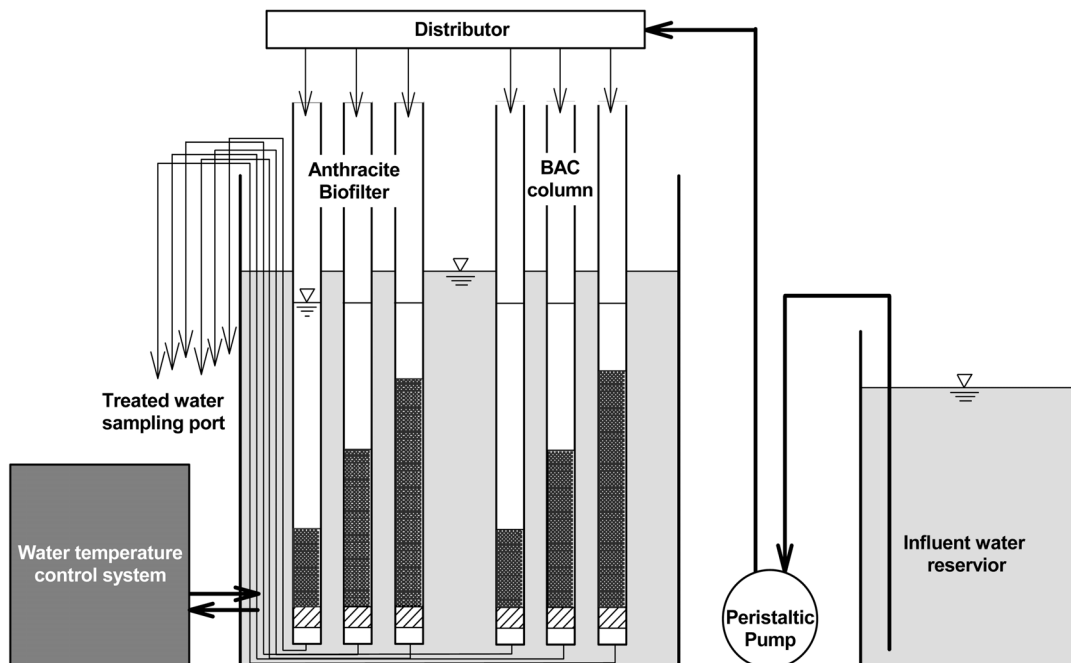


Fig. 1. Schematic diagram of BAC and biofilter columns.

Table 4. Analytical conditions of the TD and GC

TD	
- Pre-purge :	2 min
- Desorption temperature :	270°C
- Desorption time :	10 min
- Trap setting	
• pre-trap fire purge	1 min, trap low 10°C
• heating rate :	100°C/sec
• trap high	300°C, trap hold 5 min
- Split flow (ratio) :	9 mL/min (10 : 1)
- Flow path temp. :	180°C
GC	
- Column:	60 m (L) × 250 μm (ID) × 0.25 μm (film thickness)
- Oven Temp.	
• Initial Temp,	60°C, Hold 2 min
• 1st rate	10°C to 200°C, Hold 10 min
• 2nd rate	10°C to 280°C, Hold 12 min

Table 5. Analytical parameters of MS-MS for UV filters

Compound	RT (min)	Precursor	Product	
			Quantification	Confirmation
IBZ	19,320	105	77 (10 V)	51 (40 V)
BP-d10 (IS)	23,768	110	82 (20 V)	54 (40 V)
BP	23,907	105	77 (20 V)	51 (40 V)
EHS	28,698	120	92 (10 V)	63 (40 V)
HS	30,971	109	67 (10 V)	81 (20 V)
BP-3	34,065	151	52 (40 V)	95 (20 V)
4-MBC	34,641	254	105 (30 V)	106 (20 V)
BZC	35,265	131	103 (10 V)	77 (30 V)
EHMC	38,952	178	161 (20 V)	133 (20 V)

Agilent, USA)를 사용하였으며, 8종의 자외선 차단제 분석을 위한 기본적인 TD와 GC의 운전조건을 Table 4, MS-MS의 분석조건을 Table 5에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. EBCT 변화에 따른 자외선 차단제류 생분해 특성

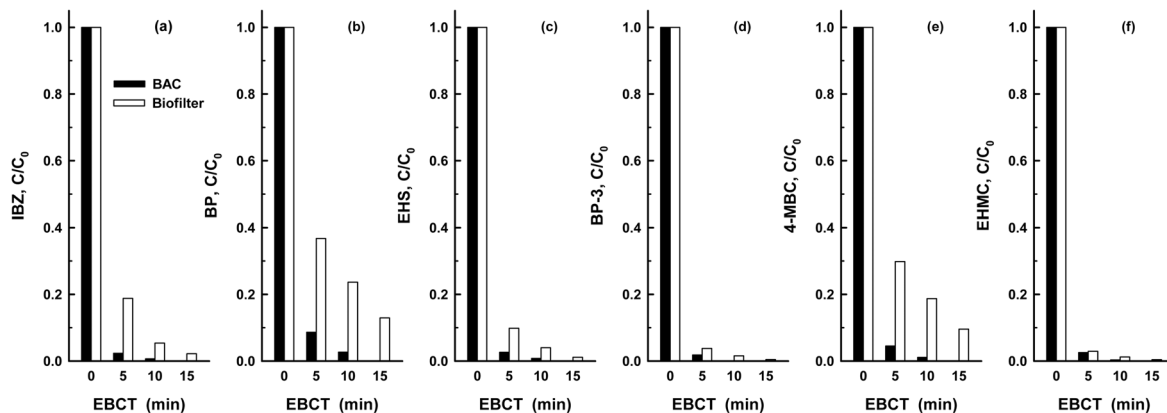


Fig. 2. Biodegradation of 6 UV filters according to various EBCTs at 18°C.

유입수의 수온이 18°C일 때 자외선 차단제 8종을 각각 1,000 ng/L의 농도로 투입하여 BAC 및 biofilter에서의 EBCT 5분~15분에 대한 제거율을 조사하였으며, 8종 중 EHS와 제거경향이 유사한 HS와 BZC를 제외한 6종에 대한 BAC 및 biofilter에서의 생분해 특성을 Fig. 2에 나타내었다.

BAC 공정에서의 EBCT 변화에 따른 자외선 차단제 8종의 제거율 변화를 살펴보면 BP의 경우가 91.4% (EBCT 5분)~100%(EBCT 15분)의 제거율을 나타내어 자외선 차단제 8종중 가장 낮은 제거율을 보였으며, Fig. 2에 나타내지는 않았으나 BZC가 EBCT가 5분에서 15분으로 증가할수록 제거율은 98.7%에서 100%로 증가하여 자외선 차단제 8종중 가장 높은 제거율을 나타내었다.

Biofiltration 공정에서의 EBCT 변화에 따른 자외선 차단제 8종의 제거율 특성의 경우, 가장 낮은 제거율을 나타낸 물질은 BAC 공정에서와 마찬가지로 BP였으며, EBCT가 5분에서 15분으로 증가할수록 제거율은 63.3%~87.1%로 나타났다. 또한, 가장 높은 제거율을 나타낸 물질은 EHMC와 BZC였으며 EBCT 5분~15분에서의 제거율이 각각 97.1%~99.6% 및 96.6%~99.7%로 나타났다.

본 연구에서 biofilter의 여재로 사용된 안트라사이트는 BAC 공정의 여재로 사용된 활성탄에 비해 세공(pore)이 존재하지 않기 때문에 종속영양성 박테리아들이 부착·서식할 수 있는 공간이 활성탄에 비해 적고, 또한 활성탄의 경우는 운전 초기부터 종속영양성 박테리아들의 유기탄소원으로 작용하는 유기성 오염물질들에 대한 흡착능으로 인하여 biofilter의 여재로 사용된 안트라사이트 보다 종속영양성 박테리아들의 생체량(biomass)과 활성도(activity)가 월등히 높다.²⁹⁾ 또한, 다공성 재질의 활성탄을 이용하는 BAC 공정과 다공성 재질이 아닌 안트라사이트를 이용하는 biofilter 공정에서의 생분해 메커니즘의 차이는 biofilter의 경우, 여재 표면에 세균이 부착되어 수류의 흐름에 따라 전달되는 유기 탄소원을 직접 제거하는 메커니즘을 가지는 반면, 활성탄과 같은 다공성 여재의 경우 표면뿐만 아니라 공극(pore) 내에 부착세균들이 많이 서식하기 때문에 직접적인 생분해 메커니즘 뿐만 아니라 세공의 흡착력에 의해 세공에 흡착된 유기 탄소원을 서서히 분해시키는 간접적인 생분해 메카

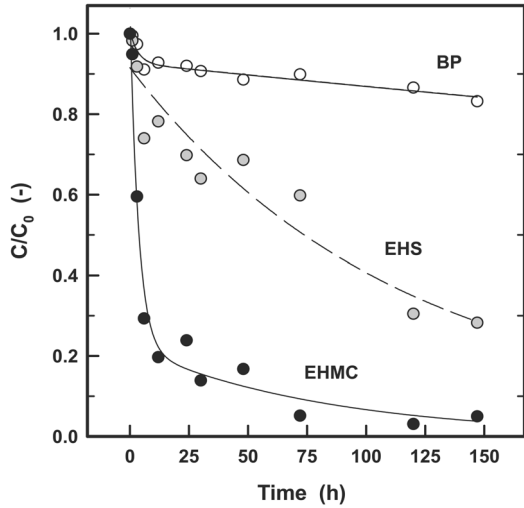


Fig. 3. Biodegradation of 3 UV filters using batch test (temp. : 20°C).

니즘도 가진다. 따라서 BAC 공정과 biofilter 공정과의 제거율 차이는 여재 자체의 특성과 유기성 오염물질들에 대한 생분해 메카니즘 차이에 의해 기인된 것이다.²⁹⁾

Fig. 3에는 생물활성탄에 부착되어 있는 박테리아를 인위적으로 탈리시켜 회분식 생물반응조에 접종하여 배양시간 경과에 따른 BP, EHS 및 EHMC의 생물분해 특성을 잔존율(C/C₀)로 나타낸 것이다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 BP의 경우 배양시간 147시간 동안 약 17% 정도만 생물분해되어 가장 낮은 생물분해율을 나타내었으며, EHS의 경우는 배양 147시간 후에는 72% 정도 생물분해되었다. 그리고, EHMC의 경우는 배양 초기부터 급격히 생물분해되어 배양 12시간 후에는 80% 정도 생물분해되었으며, 배양 147시간 후에는 95% 정도의 생물분해율을 나타내었다. Fig. 2에 나타낸 BAC와 biofilter 컬럼에서의 실험결과에서도 BP의 생물분해율이 가장 낮았으며, EHMC의 생물분해율이 가장 높게 나타났다. Table 1에 나타낸 BP, EHS 및 EHMC의 Log K_{ow} 값을 보면 각각 3.2, 5.97 및 5.80으로 나타나 가장 낮은 생물분해율을 나타낸 BP의 Log K_{ow} 값이 가장 낮았다. 일반적으로 Log K_{ow} 값이 커질수록 소수성 특성을 나타내어 생물

분해능이 감소하는 경향을 나타내지만 Fig. 2와 3에서는 반대되는 결과를 나타내고 있다. 생물분해능은 각각의 물질들이 가지는 친수성/소수성 특성을 나타내는 소수도(hydrophobicity)뿐만 아니라 분자량과 화학 구조적인 특성에 따라 서로 많은 차이가 유발되며,³²⁾ 특히 각각의 물질들이 가지고 있는 작용기(functional group)의 특성에 매우 의존적이다.^{32,33)}

Fig. 2에서 볼 수 있듯이 유사한 화학적 구조를 나타내는 BP와 BP-3의 생물분해율에는 많은 차이가 있다. 분자량과 Log K_{ow} 값은 BP에 비해 BP-3가 더 크지만 생물분해율은 BP-3가 더 높게 나타났다. 이는 BP-3의 작용기인 수산화기(hydroxyl group)에 의해 유발된 결과로 EHS에서도 이와 유사한 결과를 볼 수 있다. 수산화기(hydroxyl group)는 강 전자주개(strong electron donor) 역할을 하여 수산화기(hydroxyl group)를 작용기로 가지는 물질들은 화학적 또는 생물학적 산화공정에 의해 비교적 쉽게 물질 자체의 변형이 유발된다.³⁴⁾ 또한, 가장 높은 생물분해율을 나타낸 EHMC의 경우는 생물학적 산화에 의해 긴 측쇄부분의 결합에 변형이 유발되어 생물분해가 진행되는 것으로 판단된다.

자외선 차단제들에 대한 화학적 또는 생물학적 산화처리에 대한 연구들이 최근에 다양하게 진행되고 있으며,^{27,32,33,35)} 일부 연구결과들에서는 몇몇 자외선 차단제들의 경우 산화처리에 의해 생성되는 산화 부산물들에서의 생물학적 독성이 오히려 더 증가하는 것으로 보고되고 있다.³⁶⁾ 따라서 target 물질의 산화효율 뿐만 아니라 생성된 부산물들의 특성에 대한 연구도 병행되어야 할 것이다.

3.2. 수온 변화에 따른 자외선 차단제류 생분해 특성

유입수의 수온변화에 따른 자외선 차단제 8종에 대한 BAC와 biofilter에서의 생물분해 특성 평가하였으며, BP, EHS 및 EHMC 3종의 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 수온변화에 따른 BAC와 biofilter에서의 BP의 생물분해 특성을 나타낸 Fig. 4(a)를 보면 수온이 7°C와 18°C일 때 EBCT 5분~15분에서의 BAC 컬럼에서 생물분해율은 각각 77.0%~94.4% 및 91.4%~100%를 나타내어 수온이 18°C에서 7°C로 저하됨

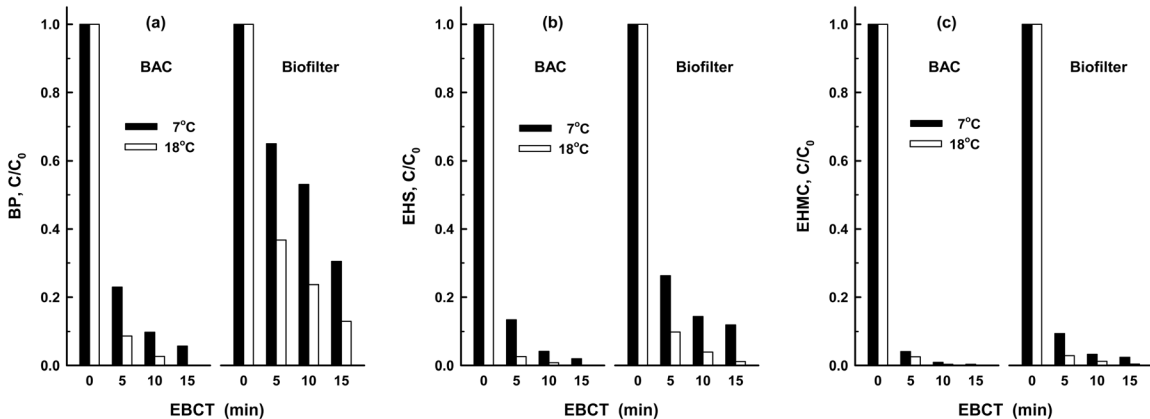


Fig. 4. Biodegradation of 3 UV filters according to various EBCTs at 7°C and 18°C.

에 따라 생물분해에 의한 제거율은 EBCT 5분에서는 14.4% 정도, EBCT 15분에서는 5.6% 정도 감소하는 것으로 나타났다. 또한, 수온변화에 따른 biofilter 컬럼에서의 생물분해율은 수온이 18°C에서 7°C로 저하될 경우 EBCT 5분에서의 제거율은 63.3%에서 35.0%로 28.3% 정도 감소하였고, EBCT 15분의 경우는 제거율이 87.1%에서 69.5%로 17.6% 정도 감소하였다.

Fig. 2에서 BP 보다 비교적 양호한 생물분해율을 나타낸 EHS와 EHMC의 경우도 Fig. 4(b~c)에서 볼 수 있듯이 수온변화에 따른 BAC와 biofilter 컬럼에서의 제거특성의 경우, 생물분해 제거율의 차이는 있으나 Fig. 4(a)의 BP와 유사한 경향을 나타내었다. EHS와 EHMC의 경우, 수온이 18°C에서 7°C로 저하 시에 BAC 컬럼에서의 생물분해 제거율은 EBCT 5분일 때는 97.4%에서 73.7%로 감소하였고, EBCT 15분일 때는 100%에서 98.0%로 감소하였다. 또한, EHMC의 경우는 EBCT 5분일 때는 97.5%에서 95.9%로 감소하였고, EBCT 15분일 때는 100%에서 99.7%로 감소하였다.

따라서 BP와 같이 비교적 생물분해율이 낮은 물질들은 수온 저하시에 BAC 공정의 EBCT를 길게 운전할 경우 수온 저하에 따른 생물분해율(제거율) 감소율을 줄일 수 있는 것으로 나타났다.

3.3. 자외선 차단제 8종의 생물분해 동력학 평가

Fig. 5와 같이 속도 모델식에서 $\ln(C/C_0)$ vs. time이 직선 식으로 나타날 경우 pseudo-first order rate로 표현 가능하다. 따라서 Fig. 5에서 도출된 BAC 및 biofilter 공정에서 각

각의 EBCT에서 유입수 수온변화에 따른 자외선 차단제들의 생물분해율을 이용하여 각각의 조건에서의 생물분해 속도상수(biodegradation rate constant, k_{bio})를 식 (1)로 구하였다.

$$C/C_0 = \exp(-k_{bio} \cdot t) \quad (1)$$

여기서 절편값은 반응시간 후 농도인 C와 초기 농도인 C_0 가 같을 때의 값이므로 1이고, k_{bio} 는 생물분해 속도상수, t는 반응시간(EBCT)이다. 식 (1)을 이용하여 여러 조건에서 도출된 결과를 회귀분석하여 생물분해 속도상수 k_{bio} 를 구하였다. 또한, 자외선 차단제 8종의 50% 제거시점인 반감기(half-life, $t_{1/2}$)를 식 (2)로 구하였다.

$$t_{1/2} = 0.693 / k_{bio} \quad (2)$$

BAC와 biofilter 유입수의 수온이 7°C와 18°C일 때의 8종의 자외선 차단제들의 생물분해 속도상수(k_{bio})와 반감기($t_{1/2}$)를 Table 6에 나타내었다. 수온이 7°C와 18°C일 때, 가장 낮은 생물분해율을 나타낸 BP의 경우 BAC 컬럼에서 k_{bio} 와 $t_{1/2}$ 이 각각 0.2730 min^{-1} 과 2.54 min 및 0.4824 min^{-1} 과 1.44 min이었으며, biofilter 컬럼에서는 k_{bio} 와 $t_{1/2}$ 이 각각 0.0732 min^{-1} 과 9.47 min 및 0.1638 min^{-1} 과 4.23 min이었다. 또한, 수온 7°C와 18°C일 때, 8종의 자외선 차단제들 중 가장 높은 생물분해율을 나타낸 EHMC의 경우 BAC 컬럼에서 k_{bio} 와 $t_{1/2}$ 이 각각 0.6365 min^{-1} 과 1.09 min 및 0.7340 min^{-1} 과 0.94 min이었으며, biofilter 컬럼에서는 k_{bio} 와 $t_{1/2}$ 이

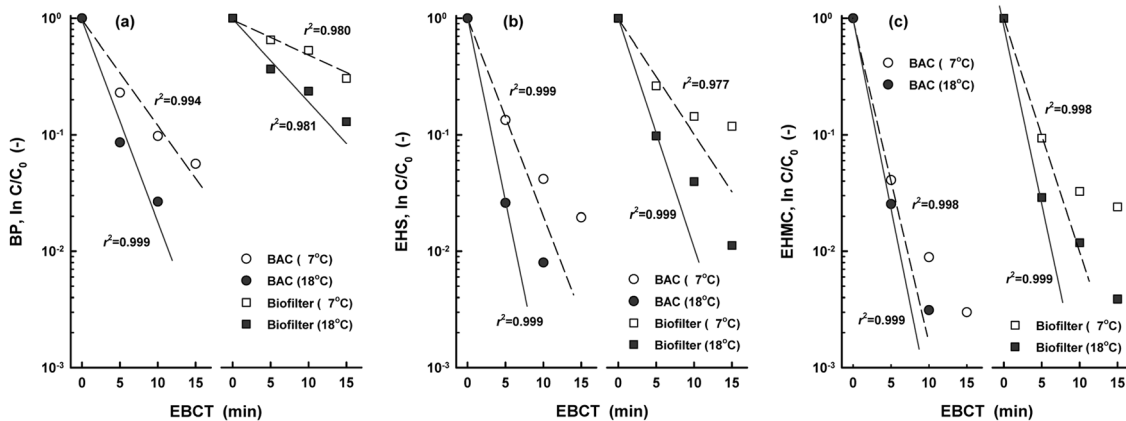


Fig. 5. Pseudo-first-order reaction plot of 3 UV filters for various water temperatures and in the BAC and biofilter.

Table 6. Biodegradation rate constants (k_{bio}) and half-lives ($t_{1/2}$) for 8 UV filters biodegradation at various water temperatures and BAC materials

Condition	Water temp. (°C)	BP		EHS		EHMC		IBZ		HS		BP-3		4-MBC		BZC	
		k_{bio} (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	k_{bio} (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	k_{bio} (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	k_{bio} (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	k_{bio} (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	k_{bio} (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	k_{bio} (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	k_{bio} (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)
BAC	7	0.2730	2.54	0.3918	1.77	0.6365	1.09	0.4063	1.71	0.3726	1.86	0.5457	1.27	0.2887	2.40	0.5897	1.16
	18	0.4824	1.44	0.7274	0.95	0.7340	0.94	0.7515	0.92	0.7517	0.92	0.8013	0.86	0.6170	1.12	0.8743	0.79
Biofilter	7	0.0732	9.47	0.2281	3.04	0.4626	1.50	0.1677	4.13	0.2158	3.21	0.3777	1.83	0.1002	6.92	0.3911	1.77
	18	0.1638	4.23	0.4516	1.53	0.7042	0.98	0.3262	2.12	0.3838	1.81	0.6504	1.07	0.2026	3.42	0.6727	1.03

각각 0.4626 min⁻¹과 1.50 min 및 0.7042 min⁻¹과 0.98 min 이었다.

4. 결론

BAC 공정과 biofilter 공정에서 EBCT 및 수온변화에 따른 자외선 차단제 8종에 대한 생물분해 특성을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 생물활성탄 공정에서 자외선 차단제 8종의 생물분해율은 EBCT와 수온에 따라 큰 영향을 받았으며 EBCT와 수온이 증가할수록 생물분해율이 증가하였다.
- 2) 자외선 차단제들의 종류에 따른 생물활성탄 공정에서의 생물분해율은 EHMC와 BZC가 가장 높았으며, BP와 4-MBC가 가장 낮았다.
- 3) 자외선 차단제 8종에 대한 BAC 공정에서의 생물분해 속도상수(K_{bio})는 수온이 7°C에서 18°C로 상승하였을 경우, 0.2730~0.6365 min⁻¹에서 0.4824~0.8743 min⁻¹로 증가하여 1.5~2.1배 정도 증가하였다.

KSEE

References

1. Gasparro, F. P., "Sunscreens, skin photobiology, and skin cancer: The need for UVA protection and evaluation of efficacy," *Environ. Health Perspect.*, **108**, 71~78(2000).
2. Gasparro, F. P., Mitchnick, M. and Nash, J. F., "A review of sunscreen safety and efficacy," *Photochem. Photobiol.*, **68**, 243~256(1998).
3. Rodil, R. and Moeder, M., "Development of a method for the determination of UV filters in water samples using stir bar sorptive extraction and thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry," *J. Chromatogr. A*, **1179**, 81~88 (2008).
4. Giokas, D. L., Salvador, A. and Chisvert, A., "UV filters: from sunscreens to human body and the environment," *Trends Anal. Chem.*, **26**, 360~374(2007).
5. Shaath, N. A., "Ultraviolet filters," *Photochem. Photobiol. Sci.*, **9**(4), 464~469(2010).
6. Schlumpf, M., Cotton, B., Conscience, M., Haller, V., Steinmann, B. and Lichtensteiger, W., "In vitro and in vivo estrogenicity of UV screens," *Environ. Health Perspect.*, **109**, 239~244(2001).
7. Román, I. P., Chisvert, A. and Canals, A., "Dispersive solid-phase extraction based on oleic acid-coated magnetic nanoparticles followed by gas chromatography-mass spectrometry for UV-filter determination in winter samples," *J. Chromatogr. A*, **1218**, 2467~2375(2011).
8. Balmer, B. E., Buser, H. R., Muller, M. D. and Poiger, T., "Occurrence of some organic UV filters in wastewater, in surface waters, and in fish from Swiss lakes," *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 953~962(2005).
9. Peck, A. M., "Analytical methods for the determination of persistent ingredients of personal care products in environmental matrices," *Anal. Bioanal. Chem.*, **386**, 907~939(2006).
10. Plagellat, C., Kupper, T., Furrer, R., Alencastro, L. F., Grandjean, D. and Tarradellas, J., "Concentrations and specific loads of UV filters in sewage sludge originating from a monitoring network in Switzerland," *Chemosphere.*, **62**, 915~925(2006).
11. Rodil, R., Quintana, J. B., Concha-Grana, E., Lopez-Mahia, P., Muniategui-Lorenzo, S. and Prada-Rodriguez, D., "Emerging pollutants in sewage, surface and drinking water in Galicia (NW Spain)," *Chemosphere*, **86**, 1040~1049(2012).
12. Poiger, T., Buser, H. R., Balmer, M. E., Bergqvist, P. A. and Muller, M. D., "Occurrence of UV filter compounds from sunscreens in surface waters: regional mass balance in two Swiss lakes," *Chemosphere*, **55**, 951~963(2004).
13. Jeon, H. K., Chung, Y. and Ryu, J. C., "Simultaneous determination of benzophenone-type UV filters in water and soil by gas chromatography-mass spectrometry," *J. Chromatogr. A*, **1131**, 192~202(2006).
14. Buser, H. R., Balmer, M. E., Schmid, P. and Kohler, M., "Occurrence of UV filters 4-methylbenzylidene camphor and octocrylene in fish from various swiss rivers with inputs from wastewater treatment plants," *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 1427~1431(2006).
15. Fent, K., Zenker, A. and Rapp, M., "Widespread occurrence of estrogenic UV-filters in aquatic ecosystems in Switzerland," *Environ. Pollut.*, **158**, 1817~1824(2010).
16. Gago-Ferreo, P. and Diaz-Cruz, M. S., "An overview of UV-absorbing compounds (organic UV filters) in aquatic biota," *Anal. Bioanal. Chem.*, **404**, 2597~2610(2012).
17. Fent, K., Kunz, P. Y. and Gomez, E., "UV filters in the aquatic environment induce hormonal effects and affect fertility and reproduction in fish," *Chimia*, **62**, 368~375(2008).
18. Santos, A. J. M., Miranda, M. S. and Esteves da Silva, J. C. G., "The degradation products of UV filters in aqueous and chlorinated aqueous solutions," *Water Res.*, **46**, 3167~3176(2012).
19. Blüthgen, N., Zucchi, S. and Fent, K., "Effects of the UV filter benzophenone-3 (oxybenzone) at low concentrations in zebrafish (*Danio rerio*)," *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **263**, 184~194(2012).
20. Zucchi, S., Blüthgen, N., Ieronimo, A. and Fent, K., "The UV-absorber benzophenone-4 alters transcripts of genes involved in hormonal pathways in zebrafish (*Danio rerio*) eleuthero-embryos and adult males," *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **250**, 137~146(2011).
21. Garbicova, K., Fedorova, G., Burkina, V., Steinbach, C., Schmidt-Posthaus, H., Zlabek, V., Kroupova, H. K., Garbic, R. and Randak, T., "Presence of UV filters in surface water and the effects of phenylbenzimidazole sulfonic acid on rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) following a chronic toxicity test," *Ecotoxicol. Environ. Safety*, **96**, 41~47(2013).

22. Liu, Y. S., Ying, G. G., Shareef, A. and Kookana, R. S., "Biodegradation of the ultraviolet filter benzophenone-3 under different redox conditions," *Environ. Toxicol. Chem.*, **31**(2), 289~295(2012).
23. Liu, Y. S., Ying, G. G., Shareef, A. and Kookana, R. S., "Occurrence and removal of benzotriazoles and ultraviolet filters in a municipal wastewater treatment plant," *Environ. Pollut.*, **165**, 225~232(2012).
24. Digiano, F. A., Singer, P. C., Parameswar, C. and Lecourt, T. D., "Biodegradation kinetics of ozonated NOM and aldehydes," *J. Am. Water Works Assoc.*, **93**(8), 92~103(2001).
25. Liu, X., Huck, P. M. and Slawson, R. M., "Factors affecting drinking water biofiltration," *J. Am. Water Works Assoc.*, **93**(12), 90~101(2001).
26. Melin, E. S. and Ødegaard, H., "The effect of biofilter loading rate on the removal of organic ozonation by-products," *Water Res.*, **34**(18), 4464~4476(2000).
27. Santos, A. J. M., Miranda, M. S. and Esteves da Silva, J. C. G., "The degradation products of UV filters in aqueous and chlorinated aqueous solutions," *Water Res.*, **46**, 3167~3176(2012).
28. Goel, S., Hozalski, R. M. and Bouwer, E. J., "Biodegradation of NOM: effect of NOM source and ozone dose," *J. Am. Water Works Assoc.*, **87**(1), 90~105(1995).
29. Ko, J. H., Son, H. J., Kim, Y. J., Bae, S. M., Yoo, P. J. and Lee, T. H., "Biodegradation characteristics of aldehydes using biological activated carbon process," *J. Kor. Soc. Envir. Eng.*, **31**(11), 989~996(2009).
30. Son, H. J., Roh, J. S. and Kang, L. S., "Determination of BDOC_{rapid} and BDOC_{slow} using batch bio-reactor," *J. Kor. Soc. Water Qual.*, **20**(4), 357~364(2004).
31. Seo, C. D., Son, H. J., Jung, J. M., Choi, J. T. and Jang, S. H., "Analysis of UV filters in water using stir bar sorptive extraction (SBSE) and GC/MS-MS," *J. Environ. Sci. Intl.*, **23**(6), 1037~1047(2014).
32. Tadkaew, N., Hai, F. I., McDonald, J. A., Khan, S. J. and Nghiem, L. D., "Removal of trace organics by MBR treatment: the role of molecular properties," *Water Res.*, **45**, 2439~2451(2011).
33. Wijekoon, K. C., Hai, F. I., Kang, J., Price, W. E., Guo, W., Ngo, H. H. and Nghiem, L. D., "The fate of pharmaceuticals, steroid hormones, phytoestrogens, UV-filters and pesticides during MBR treatment," *Bioresour. Technol.*, **144**, 247~254(2013).
34. Tunkel, J., Howard, P. H., Boethling, R. S., Stiteler, W. and Loonen, H., "Predicting ready biodegradability in the Japanese Ministry of International and Industry test," *Environ. Toxicol. Chem.*, **19**, 2478~2485(2000).
35. Duirk, S. E., Bridenstine, D. R. and Leslie, D. C., "Reaction of benzophenone UV filters in the presence of aqueous chlorine: kinetics and chloroform formation," *Water Res.*, **47**, 579~587(2013).
36. Liu, Q., Chen, Z., Wei, D. and Du, Y., "Acute toxicity formation potential of benzophenone-type UV filters in chlorination disinfection process," *J. Environ. Sci.*, **26**, 440~447(2014).