

# BAC 공정에서의 합성 향물질류 생물분해 특성 : 생물분해 동력학 Biodegradation of Synthetic Fragrances in Biological Activated Carbon (BAC) Process : Biodegradation Kinetic

서창동 · 손희종<sup>†</sup> · 류동춘 · 강소원\* · 장성호\*\*

Chang-Dong Seo · Hee-Jong Son<sup>†</sup> · Dong-Choon Ryu · So-Won Kang\* · Seong-Ho Jang\*\*

부산광역시 상수도사업본부 수질연구소

\*프리드리히-알렉산더대학교 생명화학공학과 · \*\*부산대학교 바이오환경에너지학과

Water Quality Institute, Water Authority, Busan

\*Department of Bio-chemical Engineering, Friedrich-Alexander University

\*\*Department of Bioenvironmental Energy, Pusan National University

(Received November 12, 2014; Revised December 26, 2014; Accepted December 30, 2014)

**Abstract :** In this study, The effects of empty bed contact time (EBCT) and water temperature on the biodegradation of 8 synthetic fragrances (SFs) 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 SFs in BAC column. Pentalide and ambrettolide were the highest biodegradation efficiency, but DPMI and ADBI were the lowest. The kinetic analysis suggested a pseudo-first-order reaction model for biodegradation of 8 SFs at various water temperatures and EBCTs. The pseudo-first-order biodegradation rate constants ( $k_{bio}$ ) of 8 SFs ranging from 0.1184~0.6545 min<sup>-1</sup> at 7°C to 0.3087~0.9173 min<sup>-1</sup> at 18°C. By increasing the water temperature from 7°C to 18°C, the biodegradation rate constants ( $k_{bio}$ ) were increased 1.4~2.6 times.

**Key Words :** Synthetic Fragrances (SFs), Biological Activated Carbon (BAC) Process, Water Temperature, Empty Bed Contact Time (EBCT), Biodegradation Kinetic

**요약 :** 생물활성탄(BAC)과 안트라사이트 biofilter에서의 공탑 체류시간(EBCT) 및 수온의 변화에 따른 8종의 합성 향물질류의 생물분해 특성을 평가하였다. 수온 7°C와 18°C에서 EBCT를 5분~15분까지 변화시켜 실험하였다. 생물활성탄 공정에서 합성 향물질류 8종의 생물분해율은 EBCT와 수온에 따라 큰 영향을 받았으며 EBCT와 수온이 증가할수록 생물분해율이 증가하였으며, 합성 향물질류의 종류에 따른 생물활성탄 공정에서의 생물분해율은 대한 사향류인 pentalide와 ambrettolide가 가장 높았으며, 다환 사향류인 DPMI와 ADBI가 가장 낮았다. 합성 향물질류 8종에 대한 BAC 공정에서의 생물분해 속도상수( $k_{bio}$ )는 수온이 7°C에서 18°C로 상승하였을 경우, 0.1184~0.6545 min<sup>-1</sup>에서 0.3087~0.9173 min<sup>-1</sup>로 증가하여 1.4~2.6배 정도 증가하였다.

**주제어 :** 합성 향물질, 생물활성탄 공정, 수온, 공탑체류시간, 생물분해 동력학

## 1. 서론

최근에는 우리들이 생활하면서 사용한 후 폐기 또는 유출되어 환경오염을 유발하는 다양한 생활기인 오염물질들에 대한 관심이 증가하고 있다. 이들 생활기인 오염물질들은 의약품들과 개인위생 용품 등이 주종을 이루며, 이들은 환경 중에서의 높은 잔류성과 생물들에 대한 잠재적 위험성으로 인해 새로운 유해물질로 부각되고 있다. 환경 중에 잔류하는 의약품들 및 개인위생 용품들은 PPCPs (pharmaceuticals and personal care products)라는 용어로 일컬어지며, 전 세계적으로 환경 중에서의 PPCPs 분포에 대한 조사가 활발히 진행 중이다. 최근에는 10여년 사이에 생활용품이나 개인위생용품에 첨가되는 물질 중 제품의 향기를 만드는 합성 향물질들(synthetic fragrances, SFs)이 새로운 유해물질로 간주되어 환경 중에서의 잔류성 및 위해성에 대해 많은 연구가

진행되었다.<sup>1-5)</sup>

합성 향물질들은 다양한 생활용품이나 개인위생용품의 향기를 만드는 필수적인 물질로 사용되고 있으며, 향수, 화장품, 로션뿐만 아니라 면도용 크림, 샴푸, 비누, 탈취제 등과 같은 개인위생용품 및 섬유 유연제, 세제, 공기 정화제 및 가정용 세정제에 이르는 다양한 가정용품에도 합성 향물질들이 첨가되어 제조되고 있다.<sup>6)</sup> 합성 향물질들은 높은 생물축적성<sup>7)</sup> 때문에 수중 생물들에서의 검출빈도가 높고, 검출되는 농도는 합성 향물질들의 사용량과 비례하는 것으로 보고되었다.<sup>8,9)</sup> 인체에서의 검출은 성별 및 연령과는 무관하며, 이들의 친지질성(lipophilic) 때문에 인체 내의 다른 조직 보다 지방(adipose)에서 가장 높은 농도로 검출되었다고 보고되었으며, 여성 호르몬인 에스트로젠과 유사한 작용을 하는 것으로 나타나 일종의 내분비계 장애효과를 유발한다고 알려져 있다.<sup>10-13)</sup> 기존의 여러 연구결과들에

<sup>†</sup> Corresponding author E-mail: menuturk@hanmail.net Tel: 051-669-4797 Fax: 051-669-4669

서 국내의 하수처리장 방류수, 하천수 및 해안 연안에서의 합성 향물질들의 검출을 보고하고 있다.<sup>14-16)</sup>

몇몇 합성 향물질들은 정수처리 공정에서 대표적인 생물학적 처리공정인 생물활성탄(biological activated carbon, BAC) 공정에서의 부착 박테리아들에 의해 생물분해되어 제거가 가능한 것으로 보고되고 있다.<sup>17)</sup> 본 연구에서는 최근에 사용량이 증가되고 있는 다환 사향류(polycyclic musks) 4종, 대환 사향류(macrocyclic musks) 3종 및 향물질인 OTNE 1종에 대해 BAC 공정에서의 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 합성 향물질들의 생분해 제거 특성을 조사하였다. 또한, 각 운전 조건에서 도출된 결과들을 이용하여 동력학적인 평가를 통해 정수장의 BAC 설계 및 운전의 기초자료로 활용하고자 하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 합성 향물질류 및 유입수 성상

실험에 사용된 합성 향물질류들은 다환 사향류인 ADBI, AHDI, ATII, DPMI, 4종, 대환 사향류인 ambrettolide, cyclopentadecanolide (pentalide), ethylenebrassylate (musk-T) 3종 및 합성 향물질인 OTNE 1종이며, Sigma-aldrich사(USA), LGC standard사(UK), Accustandard사(USA) 및 Dr. Ehrenstorfer사(Germany)의 제품을 사용하였다. 실험에 사용된 8종의 합성 향물질들에 대한 물리·화학적 특성을 Table 1에 나타내었다.

유입수는 고도 정수처리용 pilot-plant의 후오존 처리수에 합성 향물질류 8종을 투입하여 biofilter와 BAC 컬럼으로 유입되는 합성 향물질류 각각의 농도가 1,000 ng/L가 되도록 하였다. 후오존 처리수를 유입수로 사용한 이유는 실제 정

Table 1. Physico-chemical properties of 8 synthetic fragrances

Compounds	CAS No.	M.W.	Molecular formula	Log $K_{ow}$
<i>Polycyclic musks</i>				
ADBI	13171-00-1	244.4	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> O	6.6 <sup>18)</sup>
AHDI	15323-35-0	244.4	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> O	6.7 <sup>18)</sup>
ATII	68140-48-7	258.4	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O	8.1 <sup>18)</sup>
DPMI	33704-61-9	206.3	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O	4.9 <sup>18)</sup>
<i>Macrocyclic musks</i>				
Ambrettolide	34902-57-3	238.4	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	5.5 <sup>19)</sup>
Pentalide	106-02-5	240.4	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	6.1 <sup>19)</sup>
Musk-T	105-95-3	270.4	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	2.9 <sup>19)</sup>
<i>Other fragrance</i>				
OTNE	54464-57-2	234.4	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	5.6~5.7 <sup>20)</sup>

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	7~18

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

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

수장에서의 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 박테리아 생체량과 활성도에 많은 차이가 있음을 알 수 있다.

BAC 및 biofilter 컬럼의 운전은 후오존 처리수에 8종의 합성 향물질들을 각각 1,000 ng/L의 농도로 80 L 용량의 희석액조에 투입하여 정량펌프(MASTER Flex<sup>®</sup> 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/min씩 균등하게 분배되도록 하였다. 컬럼 내 활성탄을 각각 15, 30, 45 mL씩 충전하여 EBCT가 5, 10, 15분이 되도록 조절하였고, 6개의 컬럼들은 하향류 방식으로 운전하였으며, Fig. 1에 시스템의 개략도를 나타내었다. 역세척은 주 1회 정도 실시하였고, 역세척 방법은 각각의 컬럼 하부로 처리수를 공급하여 활성탄 층이 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 합성 향물질들의 생물분해능 테스트를 위해 300 mL

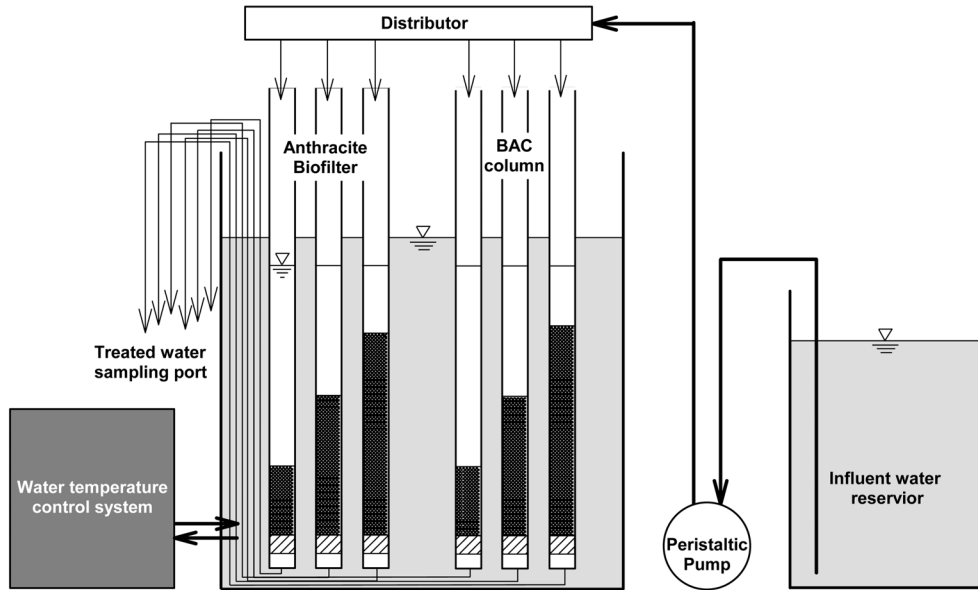


Fig. 1. Schematic diagram of BAC and biofilter columns.

용량의 BOD병을 이용하여 회분식 실험을 수행하였다. 회분식 생물분해 실험은 깨끗이 세척된 300 mL BOD병에 8종의 합성 향물질들을 각각 10,000 ng/L의 농도로 투입한 초순수(시료수)를 200 mL 채운 후 영양염 cocktail을 투입하여 중속영양성 박테리아의 성장에 필요한 영양염류를 보충하였다.<sup>21)</sup> 중속영양성 박테리아의 식종은 BAC 컬럼의 상층부에서 채집한 생물활성단 1 g(습중량)을 생리식염수 20 mL에 투입하고 초음파 처리하여 부착 박테리아들을 탈리<sup>22)</sup>시킨 후 200 mL의 시료수에 탈리된 부착 박테리아 식종액을 2 mL 투입하였다. 식종된 300 mL 용량의 BOD병은 shaking incubator (HB201SF, 한백과학)에서 20°C, 150 rpm의 조건으로 배양기간에 따른 합성 향물질류들의 생물분해능을 조사하였다.<sup>23)</sup>

#### 2.4. 합성 향물질류의 전처리 및 분석<sup>24)</sup>

8종의 합성 향물질은 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 emulsion, 2-mag, Germany) 장치를 이용하여 일정한 교반강도와 교반시간 동안 교반시키면서 수증의 합성 향물질들을 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 합성 향물질들을 270°C에서 10분 동안 열탈착시켜 10°C로 설정된 focusing trap에 흡착·농축시켰다. Focusing trap에서 흡착·농축 후 focusing trap을 300°C로 승온시켜 5분간 합성 향물질들을 탈착시켜 GC 컬럼으로 주입하였다. 8종의 합성 향물질들의 분석은 DB-5MS (J&W Scientific, USA) 컬럼이 장착된 GC-MS/MS (7890N, Agilent, USA/7000 GC MS Triple Quad, Agilent, USA)를 사용하였으며, 8종의 합성 향물질들 분석을 위한 기본적

인 TD와 GC의 운전조건을 Table 4, MS/MS의 분석조건을 Table 5에 나타내었다.

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 SFs

Compound	RT (min)	Pre-cursor	Product	
			Quantification	Confirmation
DPMI	20,68	191	91 (40 V)	121 (20 V), 119 (30 V)
OTNE	24,60	191	121 (20 V)	93 (30 V)
ADBI	25,68	229	173 (10 V)	115 (40 V)
AHDI	27,07	229	171 (20 V)	173 (40 V), 156 (40 V)
phenanthrene-d10 (I,S.)	28,64	188	160 (20 V)	158 (40 V)
Ambrettolide	29,40	238	81 (10 V)	67 (10 V)
ATII	29,52	215	131 (10 V)	91 (40 V)
pentalide	29,70	96	67 (20 V)	81 (20 V)
musk-T	33,60	227	55 (30 V)	69 (20 V)

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 회분식 실험에 의한 합성 향물질류의 생물분해 특성 평가

생물활성탄에 부착되어 있는 박테리아를 인위적으로 탈리시켜 회분식 생물반응조에 집중하여 배양시간 경과에 따른 DPMI, OTNE 및 pentalide의 생물분해 특성을 잔존율( $C/C_0$ )로 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 DPMI의 경우 배양시간 120시간 동안 약 24% 정도만 생물분해되어 가장 낮은 생물분해율을 나타내었으며, OTNE의 경우는 배양 120시간 후에는 33% 정도 생물분해되었다. 그리고, pentalide의 경우는 배양 초기부터 급격히 생물분해되어 배양 12시간 후에는 53% 정도 생물분해되었으며, 배양 72시간 후에는 100% 생물분해되었다.

일반적으로 생물분해에 영향을 미치는 물질의 특성으로는 용해도(water solubility), 친지질성(lipophilicity), 박테리아가 분비하는 효소와의 친화도(affinity) 및 항균 효과(antimicrobial effect) 등이 있다.<sup>25)</sup> 박테리아의 세포막은 친지질성을 나타내기 때문에 친지질성 물질들은 박테리아들에 의한 흡수능이 증대되며,<sup>26,27)</sup> 효소 친화도 역시 박테리아의 세포막을 통해 박테리아 체내로 흡수된 물질을 분해 및 변형시키는 중요한 역할을 한다. 또한, 물질이 나타내는 항균 효과는 생물학적 처리에서 매우 중요한 작용을 하는 인자로 항균 효과를 나타내는 물질들은 미생물에 위해를 가해 유기성 오염물질 분해능을 저감시킨다.<sup>25)</sup> Fig. 2에서 볼 수 있듯이 다환 사향류(polycyclic musks)인 DPMI에 비해 대환 사향류(macrocyclic musks)인 pentalide의 경우는 반응 초기부터 급격한 생물분해율을 나타내고 있으며, Fig. 2에는 나타내지는 않았으나 실험에 사용된 나머지 2종의 대환 사향류인 ambrettolide와 musk-T의 경우도 pentalide와 매우 유사한 생물분해 특성을 나타내었다. 이는 대환 사향물질들의 항균 효과가 다환 사향물질들에 비해 작기 때문인 것으로 보고되고 있으며,<sup>25)</sup> 다환 또는 대환사향류들은 활성슬러지 공정이나 MBR (membrane bioreactor) 공정과 같은 하수처리장의 생물학적 처리공정들에서 난분해성 유기물질들에 비해 비교적 쉽게 생물분해되어 제거되는 것으로 보고되고 있다.<sup>28)</sup>

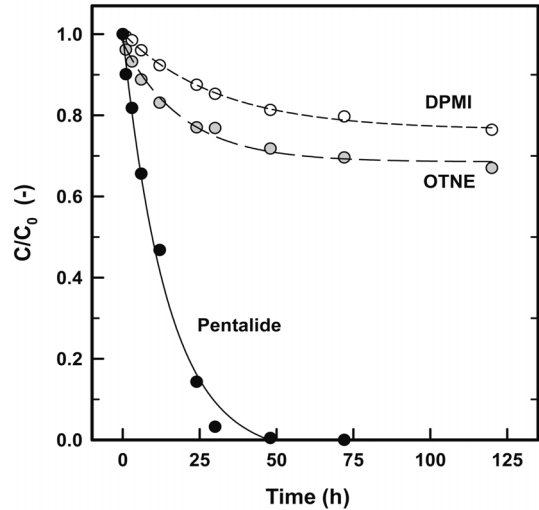


Fig. 2. Biodegradation of 3 synthetic fragrances using batch test (temp. : 20°C).

#### 3.2. BAC 공정에서 EBCT 변화에 따른 합성 향물질류 생물분해 특성

유입수의 수온이 18°C일 때 합성 향물질류 8종을 각각 1,000 ng/L의 농도로 투입하여 BAC 및 biofilter에서의 EBCT 5분~15분에 대한 제거율을 조사하였으며, 8종 중 ADBI와 제거경향이 유사한 AHDI와 ATII를 제외한 6종에 대한 BAC 및 biofilter에서의 생물분해 특성을 Fig. 3에 나타내었다.

BAC 공정에서의 EBCT 변화에 따른 합성 향물질류 8종의 제거율 변화를 살펴보면 DPMI의 경우가 81% (EBCT 5분)~97% (EBCT 15분)의 제거율을 나타내어 합성 향물질류 8종중 가장 낮은 제거율을 보였으며, pentalide가 EBCT가 5분에서 15분으로 증가할수록 제거율은 99%에서 100%로 증가하여 합성 향물질류 8종 중 가장 높은 제거율을 나타내었다.

Biofiltration 공정에서의 EBCT 변화에 따른 합성 향물질류 8종의 제거율 특성의 경우, 가장 낮은 제거율을 나타낸 물질은 BAC 공정에서와 마찬가지로 DPMI였으며, EBCT가 5분에서 15분으로 증가할수록 제거율은 39%~67%로 나타났다. 또한, 가장 높은 제거율을 나타낸 물질은 pentalide였

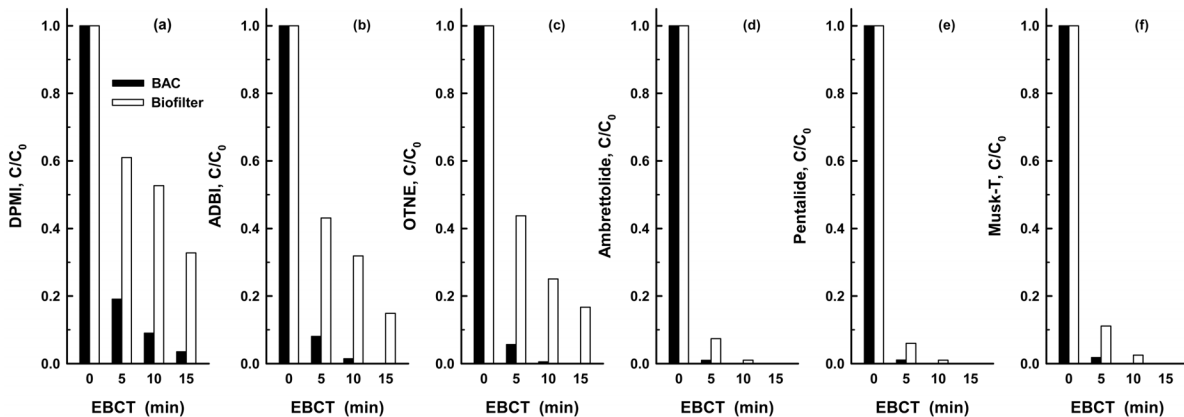


Fig. 3. Biodegradation of 6 synthetic fragrances according to various EBCTs at 18°C.

으며 EBCT 5분~15분에서의 제거율이 94%~100%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.<sup>29)</sup> 또한, 다공성 재질의 활성탄을 이용하는 BAC 공정과 다공성 재질이 아닌 안트라사이트를 이용하는 biofilter 공정에서의 생분해 메카니즘의 차이는 biofilter의 경우, 여재 표면에 세균이 부착되어 수류의 흐름에 따라 전달되는 유기 탄소원을 직접 제거하는 메카니즘을 가지는 반면, 활성탄과 같은 다공성 여재의 경우 표면뿐만 아니라 공극(pore) 내에 부착 세균들이 많이 서식하기 때문에 직접적인 생분해 메카니즘 뿐만 아니라 세공의 흡착력에 의해 세공에 흡착된 유기 탄소원을 서서히 분해시키는 간접적인 생분해 메카니즘도 가진다. 따라서 BAC 공정과 biofilter 공정과의 제거율 차이는 여재 자체의 특성과 유기성 오염물질들에 대한 생분해 메카니즘 차이에 의해 기인된 것이다.<sup>29)</sup>

### 3.3. BAC 공정에서 수온 변화에 따른 합성 향물질류 생분해 특성

유입수의 수온변화에 따른 합성 향물질류 8종에 대한 BAC와 biofilter에서의 생분해 특성 평가하였으며, DPMI, OTNE 및 pentalide 3종의 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 수온변화에 따른 BAC와 biofilter에서의 DPMI의 생분해 특성을 나타낸 Fig. 4(a)를 보면 수온이 7°C와 18°C일 때 EBCT 5분~15분에서의 BAC 컬럼에서 생분해율은 각각 38%~85% 및 81%~97%를 나타내어 수온이 18°C에서 7°C로 저하됨에 따라 생분해에 의한 제거율은 EBCT 5분에서는 43% 정도, EBCT 15분에서는 12% 정도 감소하는 것으로 나타났다. 또한, 수온변화에 따른 biofilter 컬럼에서의 생분분

해율은 수온이 18°C에서 7°C로 저하될 경우 EBCT 5분에서의 제거율은 39%에서 13%로 26% 정도 감소하였고, EBCT 15분의 경우는 제거율이 67%에서 32%로 35% 정도 감소하였다.

Fig. 2에서 DPMI 보다 비교적 높은 생물분해율을 나타낸 OTNE와 pentalide의 경우도 Fig. 4(b)~(c)에서 볼 수 있듯이 수온변화에 따른 BAC와 biofilter 컬럼에서의 제거특성의 경우, 생물분해 제거율의 차이는 있으나 Fig. 4(a)의 DPMI와 유사한 경향을 나타내었다. OTNE의 경우, 수온이 18°C에서 7°C로 저하 시에 BAC 컬럼에서의 생물분해 제거율은 EBCT 5분일 때는 94%에서 69%로 감소하였고, EBCT 15분일 때는 100%에서 97%로 감소하였다. 또한, pentalide의 경우는 EBCT 5분일 때는 99%에서 96%로 감소하였고, EBCT 15분일 때는 수온 저하에 따른 영향 없이 모두 100% 제거되었다.

따라서 DPMI와 같이 비교적 생물분해율이 낮은 합성 향물질들은 수온 저하 시에 BAC 공정의 EBCT를 길게 운전할 경우 수온 저하에 따른 생물분해율(제거율) 감소를 줄일 수 있는 것으로 나타났다.

### 3.4. BAC 공정에서 합성 향물질류의 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 각각의 EBCT에서 유입수 수온변화에 따른 합성 향물질류들의 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 구

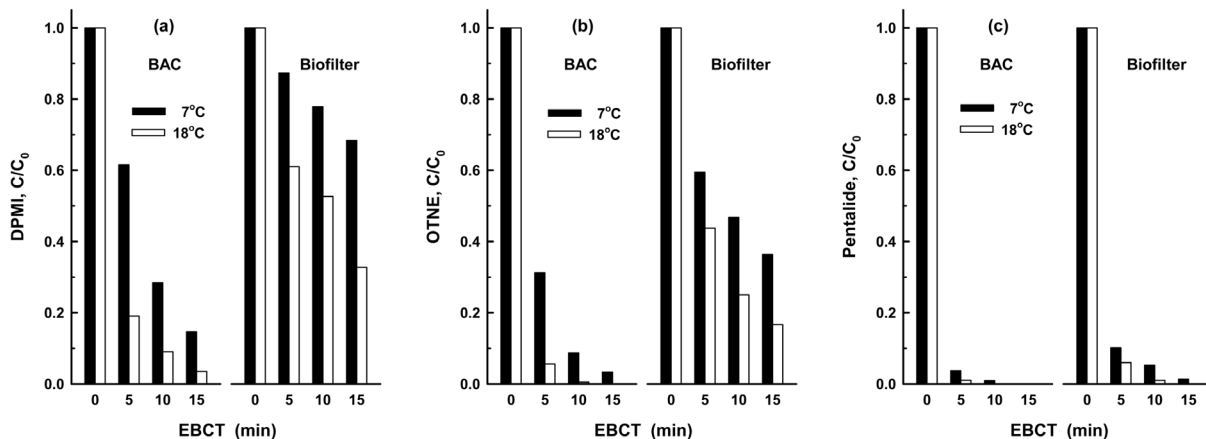


Fig. 4. Biodegradation of 3 synthetic fragrances according to various EBCTs at 7°C and 18°C.

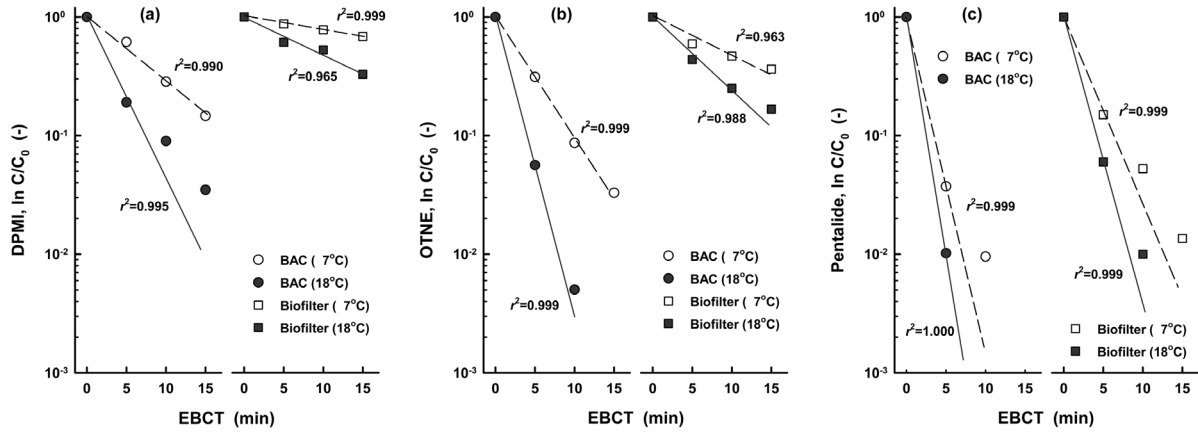


Fig. 5. Pseudo-first-order reaction plot of 3 synthetic fragrances for various water temperatures and in the BAC and biofilter.

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

Condition	Water temp. (°C)	DPMI		ADBI		OTNE		AHDl		ATll		Musk-T		Ambrettolide		Pentalide	
		$k_{bio}$ (min <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (min)	$k_{bio}$ (min <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (min)	$k_{bio}$ (min <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (min)	$k_{bio}$ (min <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (min)	$k_{bio}$ (min <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (min)	$k_{bio}$ (min <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (min)	$k_{bio}$ (min <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (min)	$k_{bio}$ (min <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (min)
BAC	7	0.1184	5.85	0.2162	3.21	0.2355	2.94	0.2483	2.79	0.3522	1.97	0.5006	1.38	0.6476	1.07	0.6545	1.06
	18	0.3087	2.24	0.5013	1.38	0.5742	1.21	0.5285	1.31	0.6507	1.07	0.8023	0.86	0.8931	0.78	0.9173	0.76
Biofilter	7	0.0252	27.50	0.0774	8.95	0.0740	9.36	0.0897	7.73	0.1429	4.85	0.2414	2.87	0.2787	2.49	0.3671	1.89
	18	0.0723	9.59	0.1330	5.21	0.1419	4.88	0.1488	4.66	0.3713	1.87	0.3341	2.07	0.5198	1.33	0.5601	1.24

하였다. 또한, 합성 향물질류 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 합성 향물질류들의 생물분해 속도상수( $k_{bio}$ )와 반감기( $t_{1/2}$ )를 Table 6에 나타내었다. 수온이 7°C와 18°C일 때, 가장 낮은 생물분해율을 나타낸 DPMI의 경우 BAC 컬럼에서  $k_{bio}$ 와  $t_{1/2}$ 이 각각 0.1184 min<sup>-1</sup>과 5.85 min 및 0.3087 min<sup>-1</sup>과 2.24 min이었으며, biofilter 컬럼에서는  $k_{bio}$ 와  $t_{1/2}$ 이 각각 0.0252 min<sup>-1</sup>과 27.50 min 및 0.0723 min<sup>-1</sup>과 9.59 min이었다. 또한, 수온 7°C와 18°C일 때, 8종의 합성 향물질류들 중 가장 높은 생물분해율을 나타낸 pentalide의 경우 BAC 컬럼에서  $k_{bio}$ 와  $t_{1/2}$ 이 각각 0.6545 min<sup>-1</sup>과 1.06 min 및 0.9173 min<sup>-1</sup>과 0.76 min이었으며, biofilter 컬럼에서는  $k_{bio}$ 와  $t_{1/2}$ 이 각각 0.3671 min<sup>-1</sup>과 1.89 min 및 0.5601 min<sup>-1</sup>과 1.24 min이었다.

#### 4. 결론

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

- 1) 생물활성탄 공정에서 합성 향물질류 8종의 생물분해율은 EBCT와 수온에 따라 큰 영향을 받았으며 EBCT와 수온이 증가할수록 생물분해율이 증가하였다.
- 2) 생물활성탄 공정에서 합성 향물질류들의 종류에 따른 생물분해 제거능은 pentalide와 ambrettolide와 같은 대환 사향류들이 DPMI와 ADBI 같은 다환 사향류들에 비해 월등히 높았다.
- 3) 합성 향물질류 8종에 대한 BAC 공정에서의 생물분해 속도상수( $k_{bio}$ )는 수온이 7°C에서 18°C로 상승하였을 경우, 0.1184~0.6545 min<sup>-1</sup>에서 0.3087~0.9173 min<sup>-1</sup>로 1.4~2.6배 정도 증가하였다.

KSEE

#### References

1. Rimkus, G. G., "Polycyclic musk fragrances in the aquatic environment," *Toxicol. Lett.*, **111**(1), 37~56(1999).
2. Gatermann, R., Biselli, S., Hühnerfuss, H., Rimkus, G. G., Hecker, M. and Karbe, L., "Synthetic musks in the environment. Part 1: Species-dependent bioaccumulation of polycyclic and nitro musk fragrances in freshwater fish and mussels," *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **42**(4), 437~446(2002).
3. Hutter, H. P., Wallner, P., Moshhammer, H., Hartl, W., Sattelberger, R., Lorbeer, G. and Kundi, M., "Blood concentrations of polycyclic musks in healthy young adults," *Chemosphere*, **59**(4), 487~492(2005).
4. Schmid, P., Kohler, M., Gujer, E., Zennegg, M. and Lan-

- franchi, M., "Persistent organic pollutants, brominated flame retardants and synthetic musks in fish from remote alpine lakes in Switzerland," *Chemosphere*, **67**(9), S16~S21(2007).
5. Raab, U., Preiss, U., Albrecht, M., Shahin, N., Parlar, H. and Fromme, H., "Concentrations of polybrominated diphenyl ethers, organochlorine compounds and nitro musks in mother's milk from Germany (Bavaria)," **72**(1), 87~95(2008).
  6. Lee, I. S., Lee, S. H. and Oh, J. E., "Occurrence and fate of synthetic musk compounds in water environment," *Water Res.*, **44**(1), 214~222(2010).
  7. Tanabe, S., "Synthetic musks-arising new environmental menace?," *Mar. Pollut. Bull.*, **50**(10), 1025~1026(2005).
  8. Nakata, H., "Occurrence of synthetic musk fragrances in marine mammals and sharks from Japanese coastal waters," *Environ. Sci. Technol.*, **39**(10), 3430~3434(2005).
  9. Wan, Y., Wei, Q., Hu, J., Jin, X., Zhang, Z., Zhen, H. and Liu, J., "Levels, tissue distribution, and age-related accumulation of synthetic musk fragrances in Chinese sturgeon (*Acipenser sinensis*): comparison to organochlorines," *Environ. Sci. Technol.*, **41**(2), 424~430(2007).
  10. Schreurs, R. H., Sonneveld, E., van der Saag, P. T., Van der Burg, B. and Seinen, W., "Examination of the in vitro (anti) estrogenic, (anti)androgenic and (anti)dioxin-like activities of tetralin, indane and isochroman derivatives using receptor-specific bioassays," *Toxicol. Lett.*, **156**(2), 261~275(2005).
  11. Schreurs, R. H., Sonneveld, E., Jansen, J. H., Seinen, W. and Van der Burg, "Interaction of polycyclic musks and UV filters with the estrogen receptor (ER), androgen receptor (AR) and progesterone (PR) in reporter gene bioassays," *Toxicol. Sci.*, **83**(2), 264~272(2005).
  12. Mori, T., Iida, M., Ishibashi, H., Kohra, S., Takao, Y., Takemasa, T. and Arizono, K., "Hormonal activity of polycyclic musks evaluated by reporter gene assay," *Environ. Sci.*, **14**(4), 195~202(2007).
  13. Bizarro, C., Ros, O., Vallejo, A., Prieto, A., Etxebarria, N., Cajaraville, M. P. and Ortiz-Zarragoitia, M., "Intersex condition and molecular markers of endocrine disruption in relation with burdens of emerging pollutants in thicklip grey mullets (*Chelon labrosus*) from Basque estuaries (South-East Bay of Biscay)," *Mar. Environ. Res.*, **96**, 19~28(2014).
  14. Seo, C. D., Son, H. J., Lee, I. S. and Oh, J. E., "Detection of synthetic musk compounds (SMCs) in Nakdong river basin," *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **32**(6), 615~624(2010).
  15. Lee, I., Lee, C., Heo, S. and Lee, J., "Occurrence of synthetic musk compounds in surface and waste waters in Korea," *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **33**(11), 821~826(2011).
  16. Lee, I., Kim, U., Oh, J., Choi, M. and Hwang, D., "Comprehensive monitoring of synthetic musk compounds from freshwater to coastal environments in Korea: With consideration of ecological concerns and bioaccumulation," *Sci. Total Environ.*, **470-471**, 1502~1508(2014).
  17. Seo, C. D., Son, H. J., Yoom, H. S., Choi, D. H. and Ryu, D. C., "Synthetic musk compounds removal using biological activated carbon process in drinking water treatment," *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **34**(3), 195~203(2012).
  18. Balk, F. and Ford, R. A., "Environmental risk assessment for the polycyclic musks AHTN and HHCb in the EU-I. Fate and exposure assessment," *Toxicol. Lett.*, **111**(1), 57~79(1999).
  19. Vallecillos, L., Pocurull, E. and Borrull, F., "Fully automated determination of macrocyclic musk fragrances in wastewater by microextraction by packed sorbents and large volume injection gas chromatography-mass spectrometry," *J. Chromatogr. A*, **1264**, 87~94(2012).
  20. Scognamiglio, J., Letizia, C. S., Politano, V. T. and Api, A. M., "Fragrance material review on 1-(1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-2,3,8,8-tetramethyl-2-naphthalenyl)ethanone (OTNE)," *Food Chem. Toxicol.*, **62**, S120~S132(2013).
  21. 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).
  22. 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. Environ. Eng.*, **31**(11), 989~996(2009).
  23. Son, H. J., Roh, J. S. and Kang, L. S., "Determination of BDOC<sub>rapid</sub> and BDOC<sub>slow</sub> using batch bio-reactor," *J. Kor. Soc. Water Qual.*, **20**(4), 357~364(2004).
  24. Seo, C. D., Son, H. J., Yoom, H. S., Choi, J. T., Ryu, D. C., Kwon, K. W. and Jang, S. H., "Analysis of synthetic fragrances (SFs) in water using stir bar sorptive extraction (SBSE) and GC-MS/MS," *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **36**(6), 387~395(2014).
  25. Zhang, X., Brar, S. K., Yan, S., Tyagi, R. D. and Surampalli, "Fate and transport of fragrance materials in principal environmental sinks," *Chemosphere*, **93**(6), 857~869(2013).
  26. Cavret, S. and Feidt, C., "Intestinal metabolism of PAH: in vitro demonstration and study of its impact on PAH transfer through the intestinal epithelium," *Environ. Res.*, **98**(1), 22~32(2005).
  27. Ehlers, G. and Loibner, A., "Linking organic pollutant (bio) availability with geosorbent properties and biomimetic methodology: a review of geosorbent characterisation and (bio) availability prediction," *Environ. Pollut.*, **141**(3), 494~512(2006).
  28. Kupper, T., Plagellat, C., Brandli, R. C., de Alencastro, L. F., Grandjean, D. and Tarradellas, J., "Fate and removal of polycyclic musks, UV filters and biocides during wastewater treatment," *Water Res.*, **40**(14), 2603~2612(2006).
  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. Environ. Eng.*, **31**(11), 989~996(2009).