

## 응집에 의한 유기물 제거특성에 관한 연구

박지현 · 신대윤<sup>†</sup> · 박선구\* · 김성수\*\*

조선대학교 환경공학과, \*국립환경과학원 유기물질분석연구과, \*\*국민대학교

## A Study on the Removal Characteristics of Organic Matter by Coagulation

Ji-hyun Park, Dae-yewn Shin<sup>†</sup>, Sun-ku Park\* and Sung-soo Kim\*\*

Department of Environmental Bioengineering, Chosun University, Seoseok-Dong, Gwangju 501-759, Korea

\*Water Quality Research Department, National Institute of Environmental Research, Kyungseo-Dong, Incheon 404-170, Korea

\*\*Center for Materials and Processes of Self-Assembly (CMPS) School of Advanced Materials Engineering Kookmin University 861-1 Jeongneung-dong, Songbuk-gu Seoul 136-702, Korea

The study was carried out to survey the removal characteristics of BPA using coagulation process by PAC and PAHCS. BPA removal for PAC and PAHCS chemical was similarly shown 20.9% and 22.9% with 5.8 Al mg/L and 10.2 Al mg/L, respectively. BPA removal efficacy was the highest at pH 6. The most removal by mixing time was 40 min in PAC and 20~30 min in PAHCS. When the powdered activated carbon 50 mg/L was added in coagulation process, more BPA was removed by 61%. These results will be applicable in the conventional water treatment plants for improvement of water treatment system.

**Key words** : BPA, Coagulation, PAC, PAHCS, Powdered activated carbon

### 1. 서 론

화학산업의 발달에 따라 사용되는 유해성 유기화학 물질의 종류가 다양해지고 그 사용량도 점차 증가되어, 수질오염은 점차 심화되고 있는 추세이다.

최근에는 극미량이지만 유해성이 강하여 위대한 화학물질로 인식하고 있는 내분비계 장애물질(endocrine disrupting chemicals, EDCs)은 암 발생 및 발생기 과정에서 성 결정에 중요한 영향을 주기 때문에 이를 처리하고 관리하는 방법 등에 커다란 관심의 대상이 되고 있을 뿐만 아니라 많은 조사연구를 하고 있는 실정이다.

EDCs 중 비스페놀-A(bisphenol A: BPA)는 에폭시 수지 및 방염제의 중간체, 코팅제와 포장제 등 다양한 용도로 사용되고 있으며, 1998년에 환경부에서 유통량을 조사한 결과, 산업용 합성수지용도로 84,082(톤/98년)이 사용되고, 세계적으로도 180만 톤이 사용되었다.

BPA는 쉽게 분해되는 물질이 아니며, 자극성 및 과민성물질, 생식독성 및 기형유발 가능성이 있는 물질로

서 모체에 투여량 0.1 ppb정도로도 차세대 생태계에 영향을 미치는 것으로 나타났다.

물 중에서 반감기는 4일 정도로 짧으나, 용해도는 크다. 또한 저수조를 BPA가 함유된 수지로 방수처리한 다음 사용하였을 때 물로부터 용출될 가능성이 우려된다. 따라서 이들 물질에 의해 환경이 오염될 가능성이 매우 크며, 특히 수질 중에 극미량의 수준으로 검출될 지라도 인체 및 생태계 등의 환경에 매우 중요한 영향을 미치게 될 것이다.

BPA에 대한 환경 중 잔류실태를 조사한 결과, 먹는 물의 수원인 상수원수에서 67%가 ND~1.172 µg/L의 농도범위로 검출되어, 환경부에서는 이를 관찰대상물질로 분류하여 관리하고 있다.

보다 안전하고 신뢰도 있는 먹는 물을 확보하기 위해서는 정수장에서 정수처리시 BPA에 대한 처리효율도출을 위한 다양한 조사 연구가 필요하나, 국내에서는 이들에 대한 조사 연구가 매우 미흡한 실정이다. 특히, 정수처리과정 중 활성탄 흡착에 의한 BPA의 처리효율

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

에 대한 조사연구는 다소 있으나 응집 혼화 공정에 의한 BPA의 처리효율에 대한 연구가 거의 없는 실정이며, 그 처리효율이 거의 없는 것으로 보고되어 있다.

따라서 본 연구에서는 정수처리과정 중 응집과정에서 사용되는 응집제인 폴리염화알루미늄 (poly aluminum chloride, PAC)과 폴리수산화염화황산알루미늄 (poly aluminum hydroxy chloro sulfate, PAHCS)을 이용하여 응집제의 사용량, pH 및 교반시간에 따른 BPA에 대한 최적의 처리효율을 도출하고, 활성탄 흡착과 응집에 의한 BPA의 제거특성을 조사하고자 하였다. 이러한 연구결과는 현행 국내의 정수처리과정 개선 향상을 위한 환경정책 자료로 크게 활용될 것으로 기대된다.

## 2. 실험방법

본 연구에서 사용되는 시료는 2003년 4월(1차)과 8월(2차) 2회에 걸쳐 채수한 H강수계의 상수원수를 이용하였다.

시료 1 L에 Aldrich 99%의 BPA 100 µg/L의 표준용액을 주입한 후 응집제인 PAC (poly aluminum chloride) 0~18.1 Al mg/L와 PAHCS (Poly Aluminum Hydroxy Chlorosulfate)의 범위로 각각 첨가한 다음, pH 5.5~8.0, 교반시간 0~40분의 조건에서, 국내 동양과학상사의 Jar-Tester기를 사용하여 응집효율을 측정하였다. 또한 한독카본(HANDOK, HPP)의 분말 활성탄 0~50 mg/L를 첨가한 다음 150 rpm에서 1분간 급속 교반 후 40 rpm에서 30분간 완속교반하여 20분간 침전시킨 후 상등액을 채수하여 BPA, UV254를 측정분석하였다.

UV254 흡광도는 시료를 0.45 µm pore size PVDF (Polyvinylidene Difluoride) filter로 여과 후 10 mm × 45 mm cell를 사용하여 파장 254 nm에서 측정하였다.

BPA의 분석방법으로는 미국 EPA 525방법에 따라 시료를 산성화 시킨 후 내부표준물질 Aldrich사 pyrene-d10을 넣고, dichloromethane으로 추출하였다. 추출된 시료는 GC-MS에서 감도를 높이기 위하여 Aldrich사 Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide로 실온에서 1hr동안 유도체화시킨 다음, Hewlett-Packard사의 GC-MS (selected ion monitoring, SIM)로 분석하였다. BPA의 정성 및 정량분석에 사용되는 분자량은 357과 372이었다. GC-MS의 분석조건은 Table 1에 구체적으로 나타내었다.

**Table 1.** GC-MS operating conditions of BPA

Item	Condition
Column	DB-5MS(30 m × 0.53 mm I.D. × 0.25 µm)
Carrier Gas	He at 1 ml/min
Injection Mode	Splitless, 1 µl
Injection temp.	250°C
Oven temp.	Initial 150°C(2 min), 10°C/min, Final 300°C
Run time	15 min
Detection Mode	SIM(solvent delay : 1.5 min)

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 응집침전에 의한 처리효율

응집공정에서 응집제의 주입량에 따라 BPA와 UV254에 대한 처리효율을 조사하여 실제 정수장에 적용가능토록 하기 위하여 B, N 정수장에서 본 연구와 동일한 시료채수 시기에서 사용되는 응집제의 종류 및 주입량을 조사한 결과, PAC 응집제 주입량은 각각 13.9 Al mg/L이었고, N 정수장은 PACS 10.9 Al mg/L와 PAC(11%) 13 Al mg/L을 함께 주입하였다. 이상 B와 N정수장의 상수원수 수질과 응집공정에서 응집제 사용량의 조사결과를 토대로, 본 연구에서는 응집제 사용량을 선정하였는데, 이것은 실제 정수장에 BPA 등 유기물의 정수처리에 그대로 적용하기 위함이다.

채수한 시료에 대한 의 수질을 분석한 결과, pH는 7.3, 탁도는 26.7 NTU, UV254는 0.0345를 보였다.

#### 3.1.1. PAC와 PAHCS에 의한 BPA 제거특성

응집제 PAC의 량을 0.7~8.7 Al mg/L의 범위에서 실험한 결과, UV254는 5.8 Al mg/L 주입시 61.7%의 가장 높은 처리효율을 보였고, 2.2~7.3 Al mg/L 범위에서 처리효율이 대체적으로 비슷하게 나타났다. BPA의 제거효율은 19.6~20.9%를 보였으며, 5.8 Al mg/L에서 가장 높은 처리효율을 나타내었다.

PAHCS에 의한 응집효율은 1.7~18.6 Al mg/L의 범위에서 실험한 결과, UV254는 3.4~18.6 Al mg/L에서 48.4~66.1%의 처리효율을 나타내었으나, 10.2 Al mg/L에서 처리효율이 가장 높게 나타났다. BPA는 3.4~18.6 Al mg/L에서 19.5~22.9%의 처리효율을 나타냈다. 이중에서 1.7 Al mg/L을 제외하고 거의 비슷한 처리효율을 보여주었으며, 10.2 Al mg/L에서 22.9%로 가장 높은 처리효율을 나타내었다.

이상의 PAC와 PAHCS에 의한 처리효율을 비교한

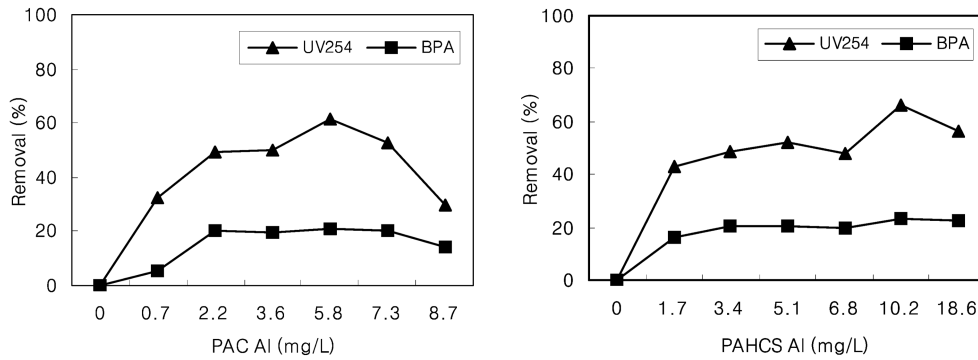


Fig. 1. A characteristic of removal by PAC, PAHCS dose.

결과, UV254와 BPA는 PAHCS가 PAC보다는 제거율이 다소 높게 나타났으며, PAHCS는 PAC와는 달리 적정량보다 많은 양을 투입하였을 때에도 더 높은 처리효율을 나타내었다. 특히, BPA의 제거율은 PAHCS의 주입량에 관계없이 거의 비슷하게 나타났다.

또한, 이러한 연구결과를 BPA의 제거특성이 일반적으로 유기물의 농도를 간접적으로 나타내는 항목인 UV254에 비해 더 낮은 제거율을 보였으나, 응집제량에 대한 제거특성은 비슷한 성향을 나타내었다. 이는 BPA가 응집에 의해 처리되는 것을 나타내는 것으로서, 정수장에서 응집처리공정 중 BPA뿐만 아니라 이와 유사한 내분비계장애물질들이 어느 정도 처리될 것으로 기대된다.

이상의 처리효율 결과로부터 응집제의 적정 주입량은 PAC의 경우 5.8 Al mg/L, PAHCS는 5.1 Al mg/L으로 선정하여 pH, 교반정도, 분말활성탄 주입 변화에 따른 실험을 하였다.

### 3.3.2. pH에 따른 제거특성

시료의 pH는 5.5, 6.0, 6.5, 7.0, 7.5, 8.0으로 변화시킨 후 적정 응집제량을 주입하여 BPA와 UV254의 제거율을 비교·실험하였다.

PAC를 이용한 BPA, UV254는 pH 6.5에서 각각 21%, 56.8%로 가장 높은 제거율을 보였으며, PAHCS의 경우 BPA, UV254는 pH 7.0에서 각각 21.4%, 58.1%, 가장 높게 나타났으며, PAC와는 달리 넓은 범위의 pH에서 제거효율이 일정함을 알 수 있었다.

### 3.3.3. 교반정도에 따른 제거특성

응집제별로 pH 변화에 의한 처리결과를 토대로 pH를 선정한 후, 응집제별로 1분 동안 급속교반한 다음,

완속교반을 10, 20, 30, 40분으로 변화시켜 처리효율을 비교·실험하였다.

PAC의 경우 UV254는 교반시간 40분에서 58.9%의 처리효율을 보였으며, BPA 또한 10분에서 13.1%, 20, 30, 40분에서 각각 17%, 18.5%, 19.2%로 제거율이 증가하였다.

PAHCS의 경우 교반시간 10분에서도 처리효율이 높게 나타나 PAC에 비해 수질오염물질과의 응집반응이 빨리 일어남을 알 수 있었으며, UV254, BPA는 30분에서 45.6%, 19.9%로 가장 높은 처리효율을 보여 주었으며, PAC와는 달리 교반시간 10분이나 40분에서 제거율에 차이가 없어 BPA 제거율은 교반시간에 따라 거의 영향이 없음을 알 수 있었다.

3.3.4. 분말활성탄 주입에 의한 응집공정의 제거특성  
최적의 처리효율을 나타내는 응집제 PAC와 PAHCS의 5.8 Al mg/L와 5.1 Al mg/L량에 분말활성탄을 5, 10, 30, 50 mg/L를 첨가하여 BPA와 UV254의 제거율을 비교·실험한 결과, BPA의 제거율은 PAC의 경우 분말활성탄 5, 10, 30, 50mg/L에 따라 27.6, 29.6, 47, 61%로 증가하였으며, PAHCS의 경우 각각 22.3, 39.3, 47.5, 57.3%로 증가하였다.

분말활성탄 10 mg/L 첨가 시 BPA의 처리효율은 PAHCS가 PAC 보다 증가율이 컸으며, 그 이후의 주입량에 따른 제거율은 비슷하게 나타났다.

UV254는 PAC에 분말활성탄 5, 10, 30, 50 mg/L의

Table 2. R<sup>2</sup> by calibration curve and MDL

Calibration range(μg/L)	y = ax + b			MLD (μg/L)
	a	b	r <sup>2</sup>	
0.01~100μg/L	1.56	-0.0174	0.998	0.01

Table 3. Precision and accuracy

Target value ( $\mu\text{g/L}$ )	Measured value( $\mu\text{g/L}$ )						Precision (% C.V)	Accuracy (% Bias)
	1	2	3	4	5	Average		
100	88	91.4	85.8	88.4	90.3	88.78	4.7	-11.22

주입에 따라 처리효율이 각각 50.3, 63.9, 79.4, 82.8%로 나타났다.

분말활성탄을 50 mg/L 이상으로 주입 시 BPA, UV254의 제거율은 증가될 것으로 추정되었으나, 실제 정수장의 응집공정에서 주입량을 감안하였을 때 분말활성탄의 비용·경제적인 절감효과와 측면을 고려하여 50 mg/L을 최대 주입량으로 하였다.

이상의 결과와 응집제만 투입하였을 때의 제거율 결과를 비교하였을 때, PAC와 PAHCS 응집제만 주입시 BPA의 제거율은 각각 17.7%, 18.3%인 반면에 분말활성탄 5 mg/L를 함께 주입하였을 때 각각 27.6, 22.3%로 제거율이 증가됨을 알 수 있었으며, 분말활성탄 주입량에 따른 UV254의 처리효율 증가폭에 비해 더 큰 폭으로 증가하는 경향을 보여주었다.

### 3.2. 분석데이터의 신뢰도 검증

BPA는 고도의 분석기술이 요구되기 때문에 아래와 같이 별도로 분석데이터의 신뢰도를 검증하였다.

BPA를 정량분석하기 위해서 실험방법에 따라 0.01~100  $\mu\text{g/L}$ 의 농도 범위로 검량선을 작성하였다. 이를 토대로 상관계수( $r^2$ )와 3 $\sigma$ 로부터의 검출한계는 Table 3에 나타내었다.

작성된 검량선으로부터 상관계수는 0.998로 직선성이 우수하였으며, 검출한계는 0.01  $\mu\text{g/L}$ 로 최저의 농도까지 측정이 가능하도록 하였다.

본 실험방법에 따른 분석데이터의 정밀도 및 정확도 등 신뢰도를 검증하기 위하여 표준용액 100  $\mu\text{g/L}$ 로 5번 반복 측정·분석하였다. 그 결과 평균값은 88.78  $\mu\text{g/L}$ 였고, 정밀도의 지표로 사용되는 표준편차에 의한 Precision(% C.V)과 구조적 오차를 나타내는 편의 Accuracy(% Bias)는 각각 4.7과 -11.22로 우수하게 나타났다.

## 4. 결 론

먹는 물의 수원으로 이용되는 상수원수를 이용하여 응집제인 PAC와 PAHCS로 pH와 교반정도 변화, 그리고 분말활성탄을 주입하여 BPA와 UV254의 처리효율

에 대하여 실험한 결과는 다음과 같다.

1. 응집제인 PAC와 PAHCS에 의한 BPA와 UV254의 처리효율을 비교한 결과, PAHCS는 PAC보다 제거율이 다소 높게 나타났으며, BPA의 제거특성은 UV254에 비해 더 낮은 제거율을 보였으나, 비슷한 성향을 나타내었다. 이는 BPA가 응집에 의해 처리되는 것을 나타내는 것으로서, 정수장에서 응집처리공정 중 BPA뿐만 아니라 이와 유사한 내분비계장애물질들이 어느 정도 처리될 것으로 기대된다.

2. pH 변화에 따른 제거율을 살펴보면 BPA와 UV254는 두 응집제 모두 pH 6에서 21.57%로 가장 높게 나타났으며, 교반시간에 따른 제거율은 두 응집제 모두 10분에 급격하게 증가되었으며, 이후부터는 제거율이 거의 유사하게 나타났다.

3. 분말활성탄은 최대주입량을 50 mg/L으로 하여 실험한 결과, 응집제만 투입하였을 때의 제거율을 비교하였을 때, PAC와 PAHCS 응집제만 주입시 BPA의 제거율은 각각 17.7%, 18.3%인 반면에 분말활성탄 5 mg/L를 함께 주입하였을 때 각각 27.6, 22.3%로 제거율이 증가됨을 알 수 있었으며, 각각 61%, 57.3%까지 증가하였다.

## 참고문헌

- 유희중, 김기문, “내분비계장애물질 제거방안 조사연구”, *인천시상수도본부*, 2002, 97-124.
- 전항배, 정상기, 김학성, “응집에 의한 탁도물질 및 용존 유기물질의 동시제거에 대한 연구”, *상하수도학회 학술발표회 및 세미나*, 1995, 135-139.
- 최근주, 김상구, 신관세, 오광중, *J. of KSEE*, 2002, 24, 2, 341-350.
- 환경부, 우리나라의 내분비계장애 추정물질 목록 및 사용실태, 1999.
- 환경부, “내분비계장애물질 제3차 환경잔류실태조사(01.3-02.6)결과”, 2002.
- 환경부, “수처리제의 기준과 규격 및 표시기준”, 2002, 127-174.
- 安部隋夫, 特集/水系環境ホルモンとその處理技術の展望 “内分泌攪亂化學物質の活性炭吸着特性”, 1999, 41, 1.
- 日本 環境廳, 内分泌攪亂化學物質問題への 環境廳の 對

- 應方針について- 環境ホルモン 戦略計画, SPEED'98, <http://www.env.go.jp/en/pol/speed98/sp98-1.html>, **2000**.
9. HordeNet, Bisphenol A Properties, <http://ull.chemistry.uakron.edu/erd/chemicals/8/7766.html>, <http://ntp-server.niehs.nih.gov/htdocs/LT-studies/TR215.html>, <http://website.lineone.net>, **2003**.
  10. Charles, A. S. et al., "A Review of the Environmental Fate, Effects, and Exposures of Bisphenol A", *Chemosphere*, **1998**, 36,10, 2149-2173.
  11. Dorn, P. B., Chou, D.S., and Getempo, J.J., Degradation of Bisphenol A in Natural Waters. *Chemosphere*, **1987**, 16, 7, 1501-1507.
  12. Edzwald, J. K., "*Coagulation in Drinking Water Treatment: Particles, Organic and Coagulants*", *Wat. Sci.Tech.*, **1993**, 27, 11, 21-35.
  13. EPA. **1994**. Preliminary Exposure Profile Bisphenol A. U.S. Environmental Protection Agency, OPPT, Washington, DC.
  14. EPA, "Endocrine Disruptor Screening Program-Report to Congress", USA, **2000**. Environmental Protection Agency, <http://www.epa.gov/>
  15. Nagel, S. C. et al., "Relative Binding Affinity-Serum Modified Access (RBA-SMA) Assay Predicts the Relative in Vivo Bioactivity of the Xenoestrogens Bisphenol A and Octyphenol," *Environmental Health Perspectives*, **1997**, 105, 70-76.