

연속 컬럼흡착 실험을 이용한 GAC 공정에서의 과불화 화합물(PFCs) 흡착 특성 평가 The Evaluation of Adsorption Characteristics of Perfluorinated Compounds (PFCs) in GAC Process Using Continuous Column Adsorption Test

손희종 · 유수전 · 장성호*[†]
Hee-Jong Son · Soo-Jeon Yoo · Seung-Ho Jang*[†]

부산시 상수도 수질연구소 · *부산대학교 지역환경시스템공학과
Water Quality Institute of Busan Water Authority

*Department of Environment System Engineering, Pusan National University

(2011년 6월 21일 접수, 2011년 9월 2일 채택)

Abstract : This study accessed the adsorption characteristics of the 11 perfluorinated compounds (PFCs) on coal-based granular activated carbon (GAC). The breakthrough appeared first for PFODA and sequentially for PFHDA, PFTeDA, PFTDA, PFDODA, PFUnDA, PFDA, PFNA, PFOA, PFOS, and PFHpA. The maximum adsorption capacity (X/M) for the 11 PFCs with apparent breakthrough points ranged from 2.43 $\mu\text{g/g}$ (for PFODA) to 64.5 $\mu\text{g/g}$ (for PFHpA). Carbon usage rate (CUR) for PFODA was 0.291 g/day, 11.2 times higher than that for PFHpA (0.026 g/day). The X/M values for the 11 PFCs were fitted well with a linear regression ($r^2 = 0.89$) by their molecular weight (chain length).

Key Words : Perfluorinated Compounds (PFCs), Granular Activated Carbon (GAC), Adsorption, Continuous Column Adsorption Test, Mechanism, Chain Length

요약 : 입상활성탄 흡착공정에서의 PFCs 11종의 파과 순서는 PFODA가 가장 빨리 파과에 도달하였고, 다음으로 PFHDA, PFTeDA, PFTDA, PFDODA, PFUnDA, PFDA, PFNA, PFOA, PFOS, PFHpA 순으로 나타났으며, PFCs의 사슬(chain) 길이가 길어질수록 빨리 파과에 도달하였다. 최대 흡착량(X/M)의 경우는 PFODA가 2.43 $\mu\text{g/g}$ 으로 가장 낮게 나타났으며, PFHpA가 64.50 $\mu\text{g/g}$ 으로 가장 높은 최대 흡착량을 나타내었고, PFOA와 PFOS의 경우는 각각 55.37 $\mu\text{g/g}$ 및 60.72 $\mu\text{g/g}$ 으로 나타났다. 또한, 활성탄 사용률(CUR)의 경우는 PFODA가 0.291 g/day로 나타나 PFHpA의 0.026 g/day 보다 11.2배 정도 높은 활성탄 사용률을 나타내었다. 석탄계 GAC 신탄을 이용한 입상활성탄 흡착공정에서 11종의 PFCs에 대해 최대 흡착량(X/M)과 분자량(사슬 길이)과의 상관성을 평가해 본 결과, r^2 가 0.89로 나타나 양호한 상관성을 나타내었다.

주제어 : 과불화 화합물, 입상활성탄, 흡착, 연속 컬럼흡착 실험, 메카니즘, 사슬 길이

1. 서론

최근 국제 물협회(International Water Association, IWA)와 미국 수도협회(American Water Works Association, AWWA)가 주관하는 학술발표회에서 신중 오염물질들에 대한 분석법, 조사실태 및 처리방안에 대한 많은 연구발표와 관심이 집중되고 있다.^{1,2)} 현재 이러한 움직임은 주도하는 물질이 과불화 화합물(perfluorinated compounds, PFCs)이다. 과불화 화합물(perfluorinated compounds, PFCs)은 1947년 3M사에서 생산하기 시작하여,³⁾ 1951년 DuPont사에서 fluoropolymer의 제조에 사용한 이래로 지난 반세기 동안 전 세계적으로 생산·사용되어져 오고 있다.⁴⁾ 이들은 매우 안정화된 물질로 난분해성이기 때문에 우리가 생활하는 환경 중에 널리 분포하여 잔존한다고 알려져 있으며,⁵⁾ 현재 잔류성 유기오염물질(persistent organic pollutants, POPs)의 하나로 검토되고 있다.⁶⁾

PFCs는 크게 perfluorinated sulfonate (PFSA)류와 perfluorinated carboxylic acid (PFCA)류로 나뉜다.⁷⁾ PFSA류는 perfluorobutyl sulfonate (PFBS), perfluorohexyl sulfonate (PF-

HxS), perfluorooctyl sulfonate (PFOS) 등이 있고, PFCA류는 perfluorohexanoic acid (PFHxA), perfluoroheptanoic acid (PFHpA), perfluorooctanoic acid (PFOA), perfluorononanoic acid (PFNA), perfluorodecanoic acid (PFDA), perfluoroundecanoic acid (PFUnDA), perfluorododecanoic acid (PFDODA) 등이 있다.

PFCs는 산업적으로 매우 다양한 용도로 사용되고 있는 물질로 중합체 첨가물, 방화제, 방오제, 반도체 세척용제, 계면활성제, 살충제, 윤활제, 페인트, 광택제, 식품포장재, 난연성보존제, 부식억제제, 필름 등의 감광코팅제, 샴푸 및 개인위생용품 등 그 용도는 헤아릴 수 없을 만큼 다양하다.^{8,9)} 이들은 일반적인 환경조건에서는 안정한 상태로 존재하며, 특히 PFOA와 PFOS는 가수분해, 광분해 및 생물분해에 대해 내성을 가지며,¹⁰⁾ 자연 상태에서의 반감기(half-life)가 41년 이상으로 보고되고 있다.¹¹⁾ 따라서 환경중에 장기간 머물며 생물축적(bioaccumulation) 및 생물확대(biomagnification)의 원인이 되기 때문에 인간과 동물들에게 심각한 피해를 유발하며^{12,13)} 특히, 사슬고리가 길어질수록 생물축적성이 강하여 해양 생물이나 인간에서 주로 많이 검출되며, 발암성 또한

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

Table 1. Physicochemical properties of PFCs

Compounds	Formula	M.W. (g/mol)	CAS No.	Water solubility (mg/L)	pK _a	Structure
<i>PFCA</i> s						
PFHpA	C ₆ F ₁₃ COOH	364.1	375-85-9	-	-	
PFOA	C ₇ F ₁₅ COOH	414.1	335-67-1	3400 ³⁴⁾	2.5 ³⁾	
PFNA	C ₈ F ₁₇ COOH	464.1	375-95-1	9500 ³⁵⁾	2~33 ⁵⁾	
PFDA	C ₉ F ₁₉ COOH	514.1	335-76-2	-	-	
PFUDA	C ₁₀ F ₂₁ COOH	564.1	2058-94-8	-	-	
PFDDA	C ₁₁ F ₂₃ COOH	614.1	307-55-1	-	-	
PFTDA	C ₁₂ F ₂₅ COOH	664.1	72629-94-8	-	-	
PFTeDA	C ₁₃ F ₂₇ COOH	714.1	376-06-7	-	-	
PFHDA	C ₁₅ F ₂₉ COOH	814.1	67905-19-5	-	-	
PFODA	C ₁₇ F ₃₁ COOH	914.1	16517-11-6	-	-	
<i>PFSAs</i>						
PFOS	C ₈ HF ₁₇ SO ₃	499.1	2795-39-3	570 ⁹⁾	-3.27 ³⁴⁾	

더 높은 것으로 보고되고 있다.¹⁴⁻¹⁷⁾

동물을 이용한 생체 위해성 평가에서 혈액 내의 단백질 응고, 내분비계 장애효과, 간독성, 발암, 발육장애, 임신장애, 태아기형, 면역체계 교란, 콜레스테롤 수치 상승, 심장병이나 심장마비 유발하며, 간이나 콩팥에 축적되는 것으로 알려져 있다.¹⁷⁻²³⁾ PFCs는 물에 대한 용해도가 매우 높아서⁹⁾ 다른 POPs 비해 폐수,²⁴⁾ 지표수,²⁵⁾ 지하수,²⁶⁾ 수돗물²⁷⁾ 및 빗물²⁸⁾에서 비교적 높은 농도로 검출된다고 보고하고 있으며, 낙동강의 경우도 몇몇 지점에서 고농도의 PFCs가 검출되는 것으로 보고되었다.²⁹⁾

수중에 존재하는 PFCs의 제거에 대해 응집,³⁰⁾ 흡착^{31,32)} 및 UV 산화 공정³³⁾을 이용한 다양한 연구가 진행되고 있으나 PFOA나 PFOS 등을 비롯한 몇몇 물질의 제거에 대한 연구 결과가 대부분이다. 따라서, 본 연구에서는 낙동강의 몇몇 지점에서 검출되는 9종²⁹⁾ 외에 PFHDA와 PFODA 2종을 포함한 11종의 PFCs에 대해 석탄계 입상활성탄(Granular Activated Carbon, GAC) 신탄을 이용하여 PFCs 11종에 대한 파과 및 흡착특성을 각각 평가하여 석탄계 GAC 신탄에서의 최대 흡착량(maximum adsorption capacity, X/M)과 활성탄 사용률(Carbon Usage Rate, CUR)을 구하여 향후, PFCs가 정수공정으로 유입될 경우 활성탄 흡착공정 운영을 위한 기초자료로 활용하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

2.1.1. PFCs 11종 및 활성탄

실험에 사용된 PFCs 11종은 perfluoroheptanoic acid (PFHpA, 99%), perfluorooctanoic acid (PFOA, 96%), perfluorononanoic acid (PFNA, 97%), perfluorodecanoic acid (PFDA, 98%), heptafluorooctanesulfonic acid-potassium salt (PFOS,

Table 2. Characteristics of coal-based virgin GAC

Item	F-400
Specific surface area	(m ² /g) 1070
Total pore volume	(cm ³ /g) 0.61

95%), perfluoroundecanoic acid (PFUA, 95%), perfluorodecanoic acid (PFDDA, 95%), perfluorotridecanoic acid (PFTDA, 97%), perfluorotetradecanoic acid (PFTeDA, 97%), perfluorohexadecanoic acid (PFHDA, 95%), 및 perfluorooctadecanoic acid (PFODA, 97%)였으며, sigma-aldrich사 및 Alfa aesar사에서 구매하였다. PFCs 11종에 대한 물리·화학적 특성을 Table 1에 나타내었다. 또한, PFCs 11종의 흡착실험에 사용된 활성탄은 석탄계 재질의 F-400 (Calgon, USA) 신탄을 사용하였으며, F-400의 특성을 Table 2에 나타내었다.

2.1.2. 유입수

유입수는 전염소 처리가 배제된 300 m³/일 처리규모의 파일롯트 플랜트 후오존 처리수를 사용하였으며, 후오존 처리수에 PFCs 11종을 각각 500 ng/L의 농도로 희석하여 실험에 사용하였다. 후오존 처리수를 유입수로 사용한 이유는 실제 정수장의 활성탄 여과지와 동일한 수질 조건에서 운전하기 위해서이며, 연속 흡착컬럼의 유입수로 사용된 후오존 처리수의 성상을 Table 3에 나타내었다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 연속 흡착컬럼 운전

본 실험에 사용된 연속 흡착컬럼은 내경 20 mm의 아크릴

Table 3. Characteristics of GAC influent waters

Parameter	pH (-)	Turbidity (NTU)	DOC (mg/L)	Temp. (°C)
Value	6.8~7.5	0.04~0.08	1.21~1.50	14~23

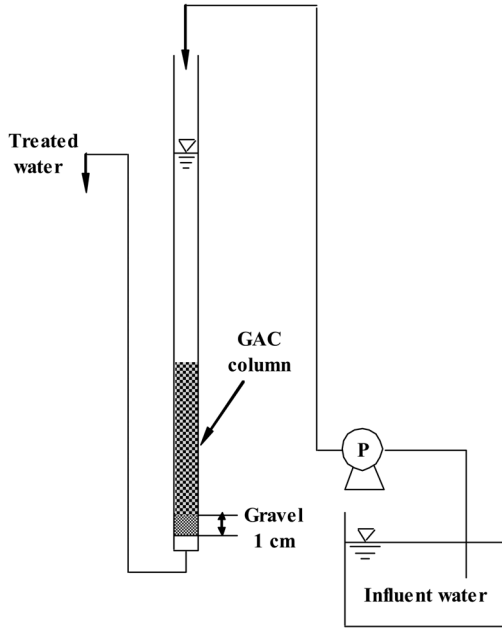


Fig. 1. Schematic diagram of continuous adsorption column system.

재질로 컬럼 내부에 F-400 신탄을 40 mL 충전한 후 정량펌프를 사용하여 연속 흡착컬럼으로 유입되는 유량을 4 mL/min으로 조절하여 공탑 체류시간(empty bed contact time, EBCT)이 10분이 되도록 설계하였다. 운전은 하향류식으로 하였고, 역세척은 주 1회 실시하였으며, 공세는 실시하지 않았다. 연속 흡착컬럼 세트의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다.

2.2.2. PFCs 전처리 및 분석²⁹⁾

2.2.2.1. 시료수 전처리

시료수는 0.2 μm 멤브레인 필터(Millipore, USA)로 여과하여 입자성 불순물을 제거한 후 시료수 중의 잔류금속의 킬레이트화를 위해 사용여액 50 mL 당 0.2 mL의 5% Na₂EDTA 용액을 첨가하였으며, EDTA 첨가 후 40% 황산용액을 사용하여 시료수의 pH를 3 이하로 조절하였다. 전처리가 끝난 시료수의 농축·추출에는 Spark Holland사의 on-line SPE equipment (Symbiosis, Spark Holland, Netherlands)를 사용하였으며, SPE cartridge는 hysphere-C18 (EC) extraction cartridge (2 mm × 10 mm, 8 μm, Spark-Holland, Netherlands)

Table 4. Analytical conditions of LC/MSD used in this study

Descriptions	Analytical condition
Mode	API, negative
Mobile phase	A: 5 mM ammonium acetate in water B: 100% acetonitrile
Gradient program	0 min, A/B = 65/35 10 min, A/B = 20/80 18 min, A/B = 20/80 20 min, A/B = 65/35
Flow	0.2 mL/min

를 사용하였다. SPE cartridge는 먼저 1 mL 100% MeOH, 1 mL 40% MeOH 그리고 1 mL DI water를 순서대로 사용하여 conditioning한 후 시료수 10 mL를 2 mL/min의 유속으로 cartridge를 통과시켰으며, 추출시에는 5 mM ammonium acetate와 100% acetonitrile을 65 : 35 비율로 0.2 mL/min의 유속으로 SPE cartridge내로 흘러보내 cartridge에 흡착되어 있는 PFCs들을 용출시켰으며, 이 때 cartridge는 LC/MSD와 on-line으로 연결되어 cartridge 내에 수집된 target 물질 전량을 LC 컬럼으로 보내기 때문에 off-line으로 작업시 발생할 수 있는 손실을 줄일 수 있다.

2.2.2.2. PFCs 분석

본 연구에서는 11종의 PFCs 분석을 위해 Agilent 1100 LC/MS series (Agilent, USA)를 사용하였으며, PFCs 11종의 분리를 위해 Waters사에서 제조한 Atlantis[®]dC18 column (2.1 mm × 50 mm, 8 μm)을 사용하였다. 분석에 사용된 이동상 용매는 5 mM ammonium acetate 용액과 100% acetonitrile 용액이며, 대상물질 11종의 효율적인 분리를 위해 시간에 따른 두 가지 용매의 분율을 달리하였다. 이 외의 자세한 분석조건을 Table 4에 나타내었다. 11종의 PFCs의 검량선 작성, 정성 및 정량은 EIC (Extracted Ion Chromatogram)을 이용하였다.²⁹⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. GAC 공정에서 PFCs 11종의 파과특성

석탄계 재질의 신탄에서의 PFCs 11종에 대한 파과 특성을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 PFODA의

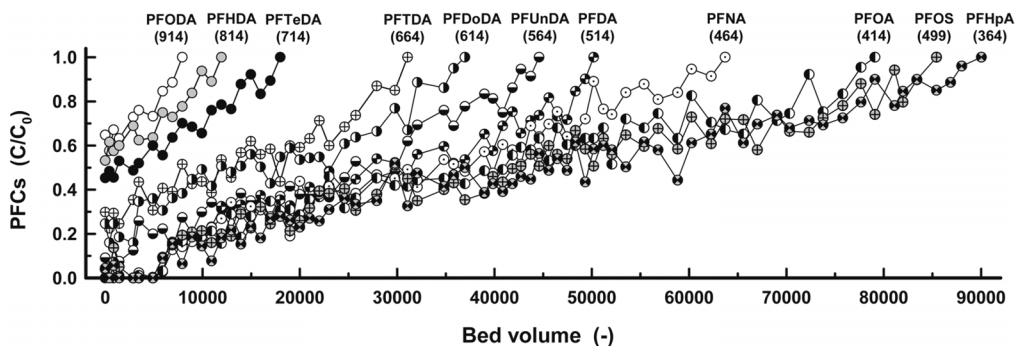


Fig. 2. PFCs breakthrough curves for coal-based GAC.

경우는 bed volume (BV) 7909 부근에서 파과에 도달하였고, 다음으로 PFHDA의 파과시점(BV_{breakthrough})은 BV 11935 부근으로 나타났으며, PFTeDA가 BV 17975, PFTDA가 BV 31061, PFD_oDA가 BV 36957, PFUnDA가 BV 44578, PFDA가 BV 50186, PFNA가 BV 63703, PFOA가 BV 79090, PFOS 및 PFHpA가 각각 BV 85417 및 BV 90019에 파과에 도달하였다. PFCs 11종의 파과경향을 보면 물질의 분자량에 대한 영향이 매우 크게 나타나는 것을 알 수 있으며, PFOA의 경우 Table 1에 나타난 바와 같이 분자량이 914로 실험에 사용된 PFCs 11종 중 가장 고분자 물질이며, PFHpA의 경우는 분자량이 364 정도로 가장 저분자 물질이다. 이들 PFCs들은 사슬(chain) 형태로 되어 있어 분자량이 커질수록 사슬의 길이가 길어진다.

3.2. GAC 공정에서 PFCs 11종의 흡착 메카니즘

활성탄에서의 PFCs 흡착 메카니즘은 Yu 등의 연구³²⁾에서 상세하게 설명하고 있다(Fig. 3). Fig. 3에서 볼 수 있듯이 PFCs 들은 활성탄의 세공 표면에 두 가지의 인력(interaction)에 의해 흡착이 된다. 정전기적 인력(electrostatic interaction)과 소수성 인력(hydrophobic interaction)으로 Fig. 3의 A의 경우는 (+) 전하를 띠는 활성탄의 세공표면과 (-) 전하를 띠는 PFCs의 극성기가 정전기적 인력에 의해 결합하는 것을 나타내고 있으며, B의 경우는 PFCs들이 가지는 무극성 소수기와 활성탄 표면의 소수성 기들이 소수성 인력에 의해 결합하고 있는 것을 나타내고 있다. 특히, 이들 PFCs들은 활성탄 세공에 흡착되어 세공내에서의 농도가 높아질수록 micelle 또는 hemi-micelle 구조를 나타내는 것으로 보고하고 있다.³¹⁾ 이러한 현상은 임계 micelle 농도(critical micelle concentration, CMC)의 1/100~1/1,000 수준에서도 흡착제의 표면에서 관찰된 것으로 보고되었다.³⁶⁾

3.3. PFCs 흡착능 평가

석탄재 재질의 GAC 신탄에서의 11종의 PFCs에 대한 흡착능을 평가하기 위하여 PFCs 11종에 대한 파과시점(BV)

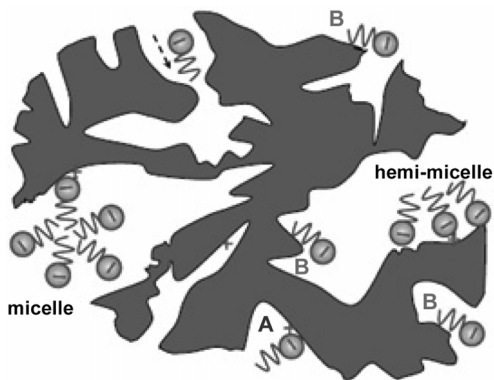


Fig. 3. Schematic diagram of the sorption of PFCs on the activated carbon via some possible sorbate-sorbent interaction (A: electrostatic interaction, B: hydrophobic interaction).³²⁾

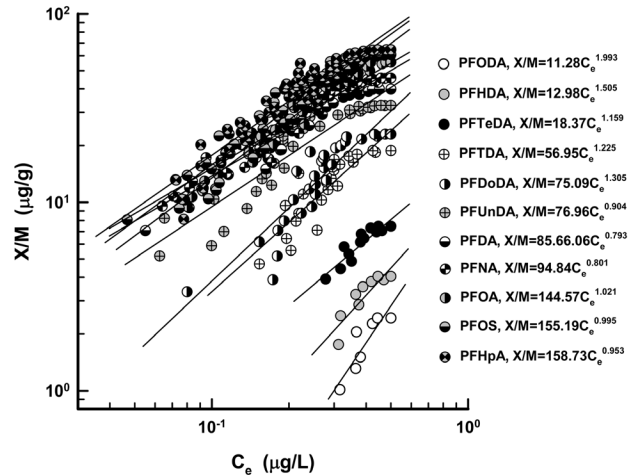


Fig. 4. Adsorption isotherm for seven nitrosamines of coal-based virgin GAC.

까지의 유입농도와 유출농도를 가지고, 식 (1)에 나타난 Freundlich 등온흡착식을 이용하여 X/M과 C_e를 구하여 그 결과를 Fig. 4에 나타내었고, 이를 회귀분석하여 k와 1/n을 구하였다.

$$X/M = k \cdot C_e^{1/n} \tag{1}$$

- X : the amount of solute adsorbed (μg)
- M : the weight of adsorbent (g)
- C_e : the solute equilibrium concentration (μg/L)
- k, 1/n : constants characteristic of the system

11종의 PFCs에 대하여 실험에 사용된 석탄계 재질 신탄의 흡착용량(adsorption capacity)을 평가하기 위하여 Snoeyink의 연구³⁷⁾에서 사용한 활성탄 사용률(carbon usage rate, CUR)과 활성탄 수명(bed life, Y)에 관한 식 (2)와 식 (3)을 사용하였다.

$$CUR(g/day) = \frac{(C_0 - C_1)F}{(q_e)_0} \tag{2}$$

- C_e : equilibrium concentration (μg/L)
- C₀ : influent concentration (μg/L)
- C₁ : desired effluent concentration (μg/L)
- F : volumetric flowrate of contaminated liquid treated (L/day)
- (q_e)₀ : amount adsorbed per unit mass of carbon at C₀

$$Y(day) = (V) \cdot \rho_{GAC} \frac{(q_e)_0}{(C_0 - C_1)F} = \frac{(V) \cdot \rho_{GAC}}{CUR} \tag{3}$$

- V : volume of adsorber (L)
- ρ_{GAC} : apparent density (g/L)

Table 5. Adsorption capacity data of coal-based virgin GAC for PFCs

Item	Unit	PFODA	PFHDA	PFTeDA	PFTDA	PFDoDA	PFUnDA	PFDA	PFNA	PFOA	PFOS	PFHpA
X/M	($\mu\text{g/g}$)	2.43	4.04	7.46	18.81	23.01	32.70	39.85	45.67	55.37	60.72	64.50
BV _{breakthrough}	(-)	7909	11935	17975	31061	36957	44578	50186	63703	79090	85417	90019
Bed life	(day)	55	83	125	216	257	310	349	443	550	594	626
CUR	(g/day)	0.291	0.193	0.128	0.074	0.062	0.052	0.046	0.036	0.029	0.027	0.026
k	($\mu\text{g/g}/(\text{L}/\mu\text{g})1/\text{n}$)	11.28	12.98	18.37	56.95	75.09	76.96	85.66	94.84	144.57	155.19	158.73
1/n	(-)	1.993	1.505	1.159	1.225	1.305	0.904	0.793	0.801	1.021	0.995	0.953

식 (3)은 $C_e = C_0$ 를 가정할 때 구해지며, $(q_e)_0$ 를 구하기 위해서 식 (1)에서 구한 11종의 PFCs 각각에 대한 활성탄 종류별 k와 1/n을 적용하였다. 일반적으로 평형 흡착실험은 분말활성탄(powder activated carbon, PAC)을 이용하여 batch 식으로 수행하지만 이러한 조건은 실제 정수장의 활성탄 흡착조에서 활성탄과 물과의 접촉면적과 흡착시간과 같은 흡착조건이 크게 바뀐 상태이고, 또한 모든 활성탄이 평형상태를 이루지 않는 실제 정수장에서 그 값의 적용은 큰 차이가 있을 수 있다. 따라서 본 연구에서는 식 (2)를 연속 흡착칼럼에서의 파라미터를 적용하기 위하여 식 (4)로 변형하였다.³⁸⁾

$$CUR(g/day) = \frac{\rho_{GAC} F}{BV_{breakthrough}} \quad (4)$$

F : volumetric flow rate of contaminated liquid treated (L/day)

BV_{breakthrough} : bed volumes to breakthrough (-)

CUR의 계산은 식 (2)와 식 (4) 모두 사용이 가능하며, $(q_e)_0$ 또는 BV_{breakthrough} 값은 연속 흡착칼럼 실험에서 파과 직전까지의 결과를 사용하여 k와 1/n을 도출하였고, CUR과 bed life는 파과시점의 BV를 이용하여 식 (4)에서 도출하였다. 이렇게 도출된 k, 1/n, CUR 및 bed life와 같은 흡착특성을 파악할 수 있는 지표들을 Table 5에 나타내었다.

석탄계 GAC 신탄에서 11종의 PFCs에 대한 최대 흡착량(X/M)은 PFODA가 2.43 $\mu\text{g/g}$ 으로 가장 낮게 나타났으며, PFHpA가 64.50 $\mu\text{g/g}$ 으로 PFCs 11종 중에서 가장 높은 흡착량을 나타내었다.

석탄계 GAC 신탄에서의 11종의 PFCs에 대한 활성탄 사용률(CUR)의 경우는 PFODA가 0.291 g/일로 나타나 PFHpA의 0.026 g/day 보다 11.2배 정도 높은 활성탄 사용률을 나타내었으며, 본 실험에 사용된 흡착칼럼을 10,000 m³/일 처리용량 정수장의 활성탄 흡착지로 가정하였을 경우 PFODA의 경우는 0.505 톤/일의 CUR을 나타내었으며, PFHpA의 CUR은 0.045 톤/일로 나타났다.

Table 5에서 볼 수 있듯이 본 실험에 사용된 11종의 PFCs의 최대 흡착량(X/M)을 조사해 본 결과, 긴 사슬을 가진 PFCs가 짧은 사슬을 가진 PFCs 보다 GAC에 흡착되는 양이 적은 것으로 나타나고 있다. 이는 긴 사슬형태의 PFCs의 경

우는 활성탄의 거대세공 입구에 다양한 PFCs들이 흡착되어 거대세공 입구가 좁아지면 보다 짧은 사슬형태의 PFCs에 비해 세공을 통과하여 거대세공의 표면에 흡착되기가 어렵다. 이것은 거대세공의 입구뿐만 아니라 거대세공을 통과하여 실질적으로 중고분자 유기물질의 흡착에 직접적으로 관여하는 중간세공으로 들어가는 입구의 경우도 이러한 기작에 의해 긴 사슬을 가진 PFCs의 blocking 현상이 발생한다. 또한, 세공의 유입경로가 좁은 경우에도 짧은 사슬형태의 PFCs 보다 긴 사슬형태의 PFCs가 세공 안으로 유입되기에는 매우 불리하다. 따라서 다양한 사슬형태의 PFCs 흡착률이 낮아 긴 사슬형태의 PFCs에 대해 blocking 영향이 적은 거대세공의 입구 또는 거대세공의 입구 부근의 활성탄 표면에 보다 짧은 사슬을 가진 PFCs와 경쟁하여 흡착된다. 따라서 긴 사슬형태의 PFCs의 경우 보다 짧은 사슬형태의 PFCs 보다 흡착에 의해 좁아진 또는 자연적으로 좁은 세공의 입구봉쇄 효과로 인해 활성탄의 세공내로의 유입 및 흡착이 매우 불리하기 때문에 Fig. 2 및 Table 5에 나타난 것과 같이 긴 사슬형태의 PFCs가 짧은 사슬형태의 PFCs 보다 빠른 파과시점(BV_{breakthrough}) 및 매우 낮은 최대 흡착량을 나타낸 것으로 판단된다.

석탄계 GAC 신탄에서 파과에 도달한 11종의 PFCs에 대해 최대 흡착량(X/M)과 PFCs 분자량(molecular weight)과의 상관관계를 평가한 것을 Fig. 5에 나타내었다. Table 1에

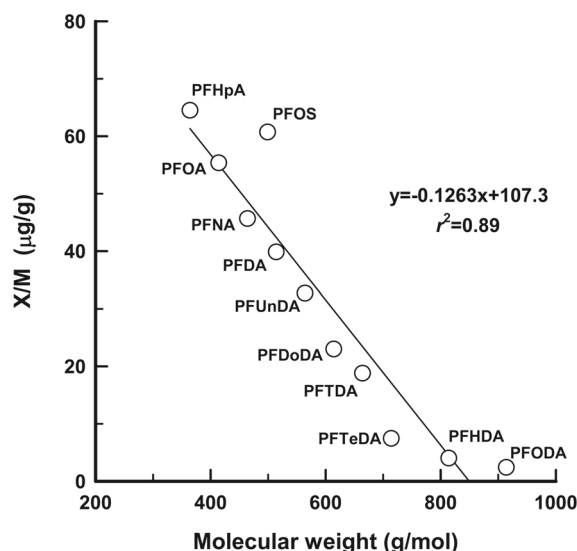


Fig. 5. Evaluation of correlations between X/M and molecular weight (chain length).

나타낸 PFCs의 구조적 특성(structure)을 보면 사슬 형태로 되어 있어 물질 자체의 분자량이 증가할 경우는 사슬(chain)이 길어지는 것을 의미한다. PFCs 11종의 최대 흡착량(X/M)과 PFCs 분자량과의 상관계수(r^2)는 0.89로 아주 양호하게 나타났으며, 분자량(사슬 길이)의 증가에 의해 활성탄의 흡착에 매우 불리한 것으로 나타났다.

4. 결론

석탄계 재질의 GAC 신탄을 이용하여 PFCs 11종에 대한 연속 흡착컬럼 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 입상활성탄 흡착공정에서의 PFCs 11종의 파과 순서는 PFODA가 가장 빨리 파과에 도달하였고, 다음으로 PFHDA, PFTeDA, PFTDA, PFDODA, PFUnDA, PFDA, PFNA, PFOA, PFOS, PFHpA 순으로 나타났으며, PFCs의 사슬(chain) 길이가 길어질수록 빨리 파과에 도달하였다.

2) 석탄계 신탄에서의 PFCs 11종의 최대 흡착량(X/M)은 PFODA가 2.43 $\mu\text{g/g}$ 으로 가장 낮게 나타났으며, PFHpA가 64.50 $\mu\text{g/g}$ 으로 가장 높은 최대 흡착량을 나타내었으며, PFOA와 PFOS의 경우는 각각 55.37 $\mu\text{g/g}$ 및 60.72 $\mu\text{g/g}$ 으로 나타났다. 또한, 활성탄 사용률(CUR)의 경우는 PFODA가 0.291 g/day로 나타나 PFHpA의 0.026 g/day 보다 11.2배 정도 높은 활성탄 사용률을 나타내었다.

3) 석탄계 GAC 신탄을 이용한 입상활성탄 흡착공정에서 11종의 PFCs에 대해 최대 흡착량(X/M)과 분자량(사슬 길이)과의 상관성을 평가해 본 결과, r^2 가 0.89로 나타나 양호한 상관성을 나타내었다.

KSEE

참고문헌

1. Clara, M., Scheffknecht, C., Scharf, S., Weiss, S. and Gans, O., "Emissions of perfluorinated alkylated substances (PFAS) from point sources-identification of relevant branches," Proceedings of 2008 IWA World Water Congress, Vienna, Austria(2008).
2. Lien, N. P. H., Fujii, S., Tanaka, S., Nozoe, M., Wirojanagud, W., Anton, A., Hai, H. T., Lindstrom, G., Hu, J. Y., Mohamed, M., Tasli, R., Guan, Y., Mizuno, T. and Suwanna, K. B., "International surveys of PFOS (perfluorooctane sulfonate) PFOA (perfluorooctanoate) in surface water and tap water," Proceedings of 2008 IWA World Water Congress, Vienna, Austria(2008).
3. Prevedouros, K., Cousins, I. T., Buck, R. C. and Korzeniowski, S. H., "Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates," *Environ. Sci. Technol.*, **40**(1), 32~44(2006).
4. Giesy, J. P. and Kannan, K., "Perfluorochemical surfactants in the environment," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 146~152(2002).
5. Giesy, J. P. and Kannan, K., "Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife," *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 1339~1342(2001).
6. Loos, R., Locoro, G., Huber, T., Wollgast, J., Christoph, E. H., DeJager, A., Gawlik, B. M., Hanke, G., Umlauf, G. and Zaldivar, J. M., "Analysis of perfluorooctanoate (PFOA) and other perfluorinated compounds (PFCs) in the River Po watershed in N-Italy," *Chemosphere*, **71**, 306~313(2008).
7. Lin, A. Y., Panchangam, S. C. and Lo, C. C., "The impact of semiconductor, electronics and optoelectronic industries on downstream perfluorinated chemical contamination in Taiwanese rivers," *Environ. Pollut.*, **157**, 1365~1372(2009).
8. Kissa, E., *Fluorinated Surfactants: Synthesis, Properties, and Applications*, Marcel Dekker, New York(1994).
9. Prevedouros, K., Cousins, I. T., Buck, R. C. and Korzeniowski, S. H., "Source, fate and transport of perfluorocarboxylates," *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 32~44(2006).
10. Kudo, N. and Kawashima, Y., "Toxicity and toxicokinetics of perfluorooctanoic acid in humans and animals," *J. Toxicol. Sci.* **28**(2), 49~57(2003).
11. Giesy, J. P., Mabury, S. A., Martin, J. W., Kannan, K., Jones, P. D., Newsted, J. L. and Coady, K., "Perfluorinated compounds in the great lakes," *The Handbook of Environ. Chem.*, **5**, 391~438(2006).
12. Lau, C., Butenhoff, J. L. and Rogers, J. M., "The developmental toxicity of perfluoroalkyl acids and their derivatives," *Toxicol. Appl. Pharm.*, **198**, 231~241(2004).
13. Nakayama, S., Harada, K., Inoue, K., Sasaki, K., Seery, B., Saito, N., Koizumi, A., "Distributions of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) in Japan and their toxicities," *Environ. Sci.*, **12**, 293~313(2005).
14. Martin, J. W., Mabury, S. A., Solomon, K. R. and Muir, D. C., "Bioconcentration and tissue distribution of perfluorinated acids in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*)," *Environ. Toxicol. Chem.*, **22**, 196~204(2003).
15. Martin, J. W., Solomon, K. R., Mabury, S. A. and Muir, D. C. G., "Dietary accumulation of perfluorinated acids in juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*)," *Environ. Toxicol. Chem.*, **22**, 189~195(2003).
16. Martin, J. W., Mabury, S. A., Smithwick, M. M., Hoekstra, P. F., Braune, B. M. and Muir, D. C. G., "Identification of long-chain perfluorinated acids in biota from the Canadian Arctic," *Environ. Sci. Technol.* **38**, 373~380(2004).
17. Son, H. J., Yoo, S. J. and Roh, J. S., "Perfluorinated compounds; new challenge and problem," *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **31**(12), 1151~1160(2009).
18. Renner, R., "Growing concern over perfluorinated chemicals," *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 154~160(2001).
19. Hekster, F., Laane, R. and de Voogt, P., "Environmental and toxicity effects of perfluoroalkylated substances," *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, **179**, 99~121(2003).
20. Schultz, M. M., Barofsky, D. F. and Field, J. A., "Quantitative determination of fluorinated alkyl substances by large-volume-injection liquid chromatography tandem mass spec-

- trometry-characterization of municipal wastewaters,” *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 289~295(2006).
21. Kennedy, G. L., Butenhoff, J. L., Olsen, G. W., O'Connor, J. C., Seacat, A. M. and Perkins, R. G., “The toxicology of perfluorooctanoate,” *Crit. Rev. Toxicol.*, **34**, 351~384(2004).
 22. Lau, C., Anitole, K., Hodes, C., Lai, D., Pfahles-Hutchens, A. and Seed, J., “Perfluoroalkyl acids: a review of monitoring and toxicological findings,” *Toxicol. Sci.*, **99**, 366~394 (2007).
 23. Peden-Adams, M. M., Keller, J. M., EuDaly, J. G., Berger, J., Gilkeson, G. S. and Keil, D. E., “Suppression of humoral immunity in mice following exposure to perfluorooctane sulfonate,” *Toxicol. Sci.*, **104**, 144~154(2008).
 24. Boulanger, B., Vargo, J. D., Schnoor, J. L. and Hornbuckle, K. C., “Evaluation of perfluorooctane surfactants in a wastewater treatment system and in a commercial surface protection product,” *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 5524~5530(2005).
 25. 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. and Lam, P. K. S., “Perfluorinated compounds in the Pearl River and Yangtze River of China,” *Chemosphere*, **68**, 2085~2095(2007).
 26. Schultz, M. M., Barofsky, D. F. and Field, J. A., “Quantitative determination of fluorotelomer sulfonates in groundwater by LC MS/MS,” *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 1828~1835(2004).
 27. Skutlarek, D., Exner, M. and Farber, H., “Perfluorinated surfactants in surface and drinking water,” *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, **13**(5), 299~307(2006).
 28. Loewen, M., Halldorson, T., Wang, F. and Tomy, G., “Fluorotelomer carboxylic acids and PFOS in rainwater from an urban center in Canada,” *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 2944~2951(2005).
 29. Son, H. J., Yeom, H. S., Jung, J. M. and Jang, S. H., “Application of on-line SPE-LC/MSD to measure perfluorinated compounds (PFCs) in water,” *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **35**(2), 74~82(2013).
 30. Deng, S., Zhou, Q., Yu, G., Huang, J. and Fan, Q., “Removal of perfluorooctane from surface water by polyaluminium chloride coagulation,” *Water Res.*, **45**, 1774~1780(2011).
 31. Ochoa-Herrera, V. and Sierra-Alvarez, R., “Removal of perfluorinated surfactants by sorption onto granular activated carbon, zeolite and sludge,” *Chemosphere*, **72**, 1588~1593 (2008).
 32. Yu, Q., Zhang, R., Deng, S., Huang, J. and Yu, G., “Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated carbons and resin: kinetic and isotherm study,” *Water Res.*, **43**, 1150~1158(2009).
 33. Giri, R. R., Ozaki, H., Morigaki, T., Taniguchi, S. and Takamami, R., “UV photolysis of perfluorooctanoic acid (PFOA) in dilute aqueous solution,” *Water Sci. Technol.*, **63**(2), 276~282(2011).
 34. Brooke, D., Footitt, A. and Nwaogu, T. A., Environmental Risk Evaluation Report: Perfluorooctane Sulfonate (PFOS), UK Environment Agency(2004).
 35. http://en.wikipedia.org/wiki/Perfluorononanoic_acid
 36. Johnson, R. L., Anschutz, A. J., Smolen, J. M., Simcik, M. F. and Penn, R. L., “The adsorption of perfluorooctane sulfonate onto sand, clay, and iron oxide surfaces,” *J. Chem. Eng. Data*, **52**, 1165~1170(2007).
 37. Snoeyink, V. L., “Adsorption of organic compounds,” In *Water Quality and Treatment: a Handbook of Community Water Supplies*, 4th Ed., Edited by Pontius, F. W., McGraw-Hill Inc., New York, pp. 781~855(1990).
 38. Choi, K. J., Kim, S. G., Kim, C. W. and Kim, S. H., “Effects of activated carbon types and service life on removal of endocrine disrupting chemicals: amitrol, nonylphenol, and bisphenol-A,” *Chemosphere*, **58**(11), 1535~1545(2005).