

분말활성탄을 이용한 극미량 농도 Nitrosomethylamine의 흡착 제거

Removal of Nitrosomethylamine at Extremely Low Concentration by Powdered Activated Carbon

이성범* · 윤여민** · 최창규*** · 김문일****

Lee, Sungbum · Yoon, Yeomin · Choi, Changkyoo · Kim, Moonil

Abstract

Recently, the results of vital tissue test showed that nitrosodimethylamine (NDMA) as a disinfection by-product (DBP), could be regarded as a carcinogen because a tumor was observed in organs. U.S.EPA indicated 0.7 ng/L as exposure concentration of NDMA based on a risk assessment target with a lifetime cancer risk of 10^{-6} . Several recent studies have shown that UV oxidation could remove NDMA. However, UV oxidation is uneconomical and can reform NDMA after treating. In addition, the treatment mechanism of adsorption has not been found due to the uncertainty of NDMA pathway. In addition, NDMA has a radioisotope ^{14}C -labeled which can be analyzed at low concentration of NDMA by Liquid Scintillation Counter (LSC). This study has investigated NDMA determination using LSC at an extremely low range from 1 to 100 ng/L and NDMA removal by powdered activated carbon (PAC) adsorption. For ^{14}C -NDMA by LSC, the highest correlation over 99% between count number and NDMA concentration was obtained with possibility of ^{14}C -NDMA concentration up to 1 ng/L. In the presence of PAC ranging from 50 to 10,000 mg/L, ^{14}C -NDMA was removed from 18% to 97% for Sigma-Aldrich corporation (S-A co.) and from 9% to 93% by PAC for Daejung corporation (Dj co.). Hence it was found that the removal efficiency by PAC adsorption could vary depending on PAC types from different companies. For PAC adsorption capacity of ^{14}C -NDMA using the Freundlich isotherm, K_f and $1/n$ of PAC from S-A co. were 2.67×10^{-3} ng/mg and 1.009, while those of PAC from Dj co. were 1.30×10^{-3} ng/mg and 0.994, respectively. Thus, PAC from S-A co. showed twice higher adsorption capacity than Dj co.

Key words : Nitrosodimethylamine, Liquid Scintillation Counter, 방사성 동위원소, 액체섬광계수기

1. 서 론

최근 들어 염소소독과정에서 부산물로 발견되는 NDMA의 동물실험결과, 간, 콩팥, 폐 등의 기관에 종양이 발견되어 인체에도 암을 유발시킬 수 있는 물질로 추정되었으며(Charrois and Hrudey, 2007; 김승현 and 유이중, 2002), 미국 환경청은 10^{-6} 의 확률로 암을 유발시킬 수 있는 농도로 0.7 ng/L를 제시하였고, 캘리포니아 주 정부와 온타리오 환경청은 각각 10 ng/L와 9 ng/L를 규제농도로 지정하였다(Mitch et al., 2003¹⁾; Elif et al., 2006). NDMA의 분석은 일반적으로 liquid-liquid extraction, GC/MS를 사용하고 있지만, 1,000 ng/L까지 분석이 가능하기 때문에 저농도로 발생하는 NDMA의 측정이 어렵다. 이에 1 ng/L까지의 저농도 분석을 위해 NDMA만을 추출·분석하는 GC/CI/MS/MS 또는 GC/HRMS이 있지만 추출하는 전처리 과정에서 낮은 추출회수율과 추출방법의 어려움을 보였다(Mitch et al., 2003²⁾; Piti Piyachaturawat, 2005). 또한 NDMA는 ^{14}C 의 핵종을 가진 방사성 동위원소를 포함하고 있어 LSC(Liquid Scintillation Counter)로 ^{14}C -NDMA의 측정이 가능하지만, 측정 제한농도가 불분명하다(Fleming et al., 1996; 김동수 and 김기현, 1997). 현재 NDMA의 처리방법은 UV 산화와 GAC 흡착이 제시되고 있지만, UV 산화의 경우 비경제적이고 처리 후 NDMA가 재생성되는 단점을 가지고 있으며, GAC 흡착은 확실한 분해경로가

* 비회원 · 한양대학교 토목공학과 · 석사과정 · E-mail : sbwjjang@hotmail.com

** 비회원 · CH2M HILL KOREA · 과장

*** 비회원 · 한양대학교 BK21 첨단글로벌건설리더 양성사업단 · 객원 연구원

**** 정회원 · 한양대학교 건설환경시스템공학부 · 조교수

밝혀지지 않아 흡착능력을 검증할 수 없는 실정이다. 또한 상추와 시금치 등과 같은 식물이 포함된 관개용수에서 ^{14}C -NDMA가 빠르게 흡수되어 식물내의 ^{14}C 의 활동성은 감소되고 $^{14}\text{CO}_2$ 로 전환된다고 보고되었지만 생물학적 처리에 대한 정보가 부족하여 분해 경로가 명백히 밝혀지지 않은 상태이다(Mitch et al., 2003²⁾). 이에 본 연구에서는 방사성 동위원소로 존재하는 ^{14}C -NDMA의 액체섬광계수기를 이용한 1 ng/L까지의 저농도 정량범위를 제시하고, 물리적 처리방법으로 분말활성탄(PAC) 흡착을 이용해 NDMA의 제거 가능성을 알아보고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 LSC를 이용한 NDMA 검량선 작성

55 mci/mM NDMA(methyl- ^{14}C)(ARC 0849)를 10,000 ng/L의 표준시료를 제조하여 검량선을 작성하기 위한 1~100 ng/L의 농도로 희석하여 표준시료를 제조하였다. 기초실험결과, ^{14}C -NDMA의 용해시키는 LSC-cocktail(Fisher scientific)과 표준시료는 10:10의 비율로 맞추고 vortex mixer(Scientific industries, G-560)를 이용하여 격렬하게 혼합 후 LSC로 10분동안 발생하는 섬광을 측정된 결과를 이용하여, 발생한 섬광을 계수한 분당계수(Count per minute; CPM)와 각 NDMA 표준농도와의 상관성을 이용하여 ^{14}C -NDMA의 검량선을 작성하였다.

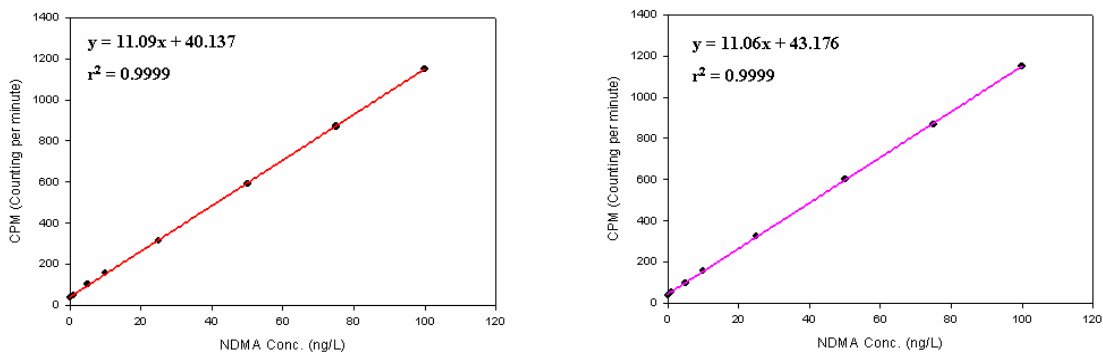
2.2 분말활성탄을 이용한 흡착 제거

분말 활성탄에 이용된 NDMA 표준 시료는 검량선의 표준시료와는 달리 A시 정수처리장에서 직접 채취한 원수를 proe size 1.2 μm 의 GF/C로 여과 후 10,000 ng/L NDMA stock solution을 이용하여 100 ng/L NDMA를 제조하였다. 실험 방법은 분말활성탄 농도와 교반 시간에 차이를 주어 실험을 수행하였는데, Exp. 1은 Sigam-Aldrich(S-A)에서 제조한 활성탄의 주입농도와 교반 시간을 결정하기 위하여 주입 농도를 1, 2, 4, 8, 10, 25, 50 mg/L를 주입하였고, 교반 시간은 1, 4, 24시간으로 하였다. Exp. 2는 0~60분으로 교반 시간을 단축시켰으며, 분말활성탄의 농도는 50 ~ 10,000 mg/L로 주입하였다, 또한 S-A사 외 Daejung(Dj)에서 제조한 분말활성탄을 사용하여 제조사에 따른 NDMA의 흡착능력을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 LSC를 이용한 ^{14}C -NDMA 검량선 작성

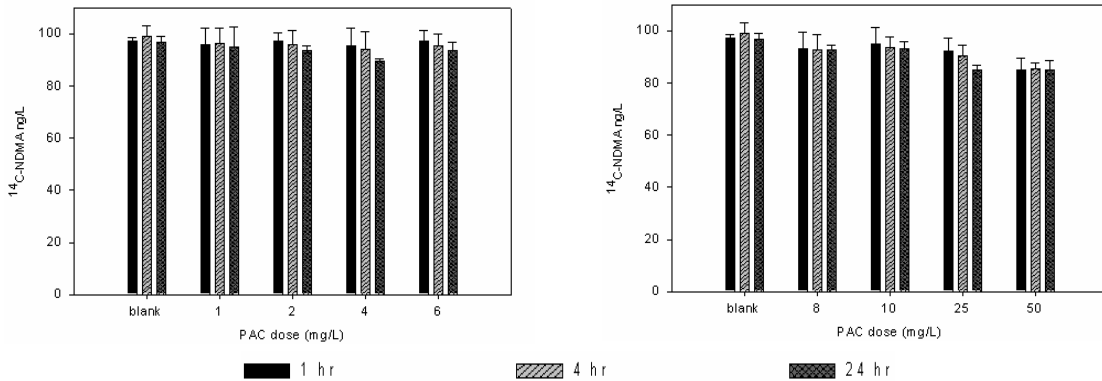
1~100 ng/L 농도의 NDMA를 LSC로 측정된 결과, 그림 1과 같이 2번의 반복실험에서 NDMA 농도와 분당계수(CPM)가 99.99%의 높은 상관성을 보여 LSC로 1~100 ng/L 범위의 ^{14}C -NDMA 측정이 가능함을 보여주었다. LSC를 이용한 ^{14}C -NDMA 측정은 극미량 농도의 NDMA 측정은 가능하지만, LSC는 ^{14}C -NDMA의 ^{14}C 인 핵종만을 계수하기 때문에 ^{14}C 핵종을 포함하지 않은 NDMA의 측정은 불가능하다. 또한 생물학적 처리 혹은 UV 산화 처리 방법으로 ^{14}C -NDMA를 전구물질인 DMA와 MA로 산화·분해하여 처리 후 LSC로 측정할 경우 ^{14}C 의 핵종이 MA의 methyl기에 붙어있어 처리 유·무를 판단하기는 어렵다는 단점을 가지고 있다. 따라서 LSC를 이용한 ^{14}C -NDMA의 정량은 ^{14}C 의 핵종을 가진 NDMA만이 측정이 가능하며 전구물질인 DMA와 MA까지 제거가 가능한 방법만이 처리 유·무를 판단할 수 있을 것이다.



<그림 1> ^{14}C -NDMA의 검량선 (1~100 ng/L NDMA)

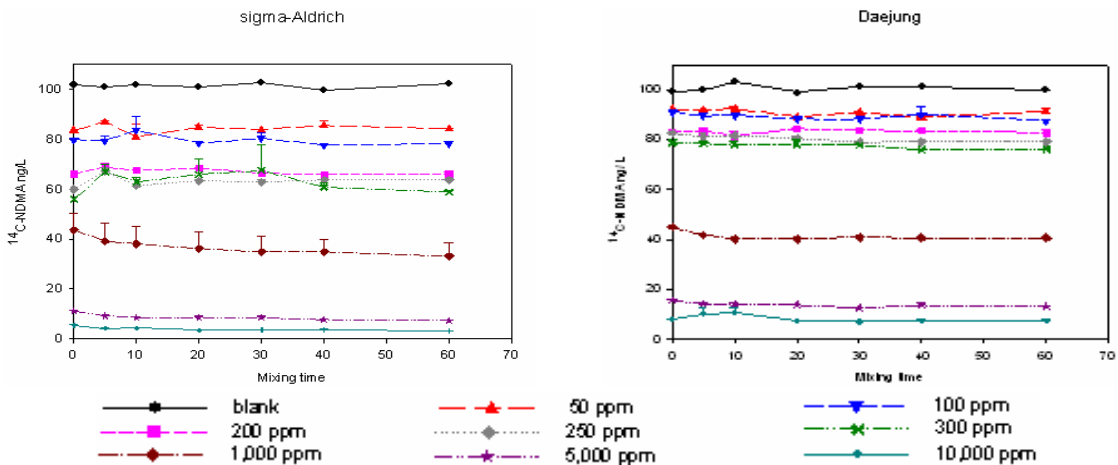
3.2 분말활성탄을 이용한 흡착 제거

1~50 mg/L 농도의 분말활성탄에 의한 ¹⁴C-NDMA의 흡착 제거 실험결과(그림 2), 1~10 mg/L 분말활성탄의 농도에서는 평균 5±2%, 25 mg/L는 13%, 50 mg/L는 16%로 분말활성탄의 증가에 따라 흡착률이 증가하였지만, 일반 유기물에 비하여 흡착능력이 현저하게 떨어짐을 보여 ¹⁴C-NDMA 흡착 제거를 위해 요구되는 분말활성탄의 농도가 상당히 클 것이라고 판단된다. 또한 흡착을 위한 교반 시간은 1~25 mg/L의 농도에서 교반 시간이 길어짐에 따라 흡착량이 증가하는 것을 볼 수 있었으나 50 mg/L의 농도에서는 1 시간 내에 흡착이 종료됨을 보여 농도에 따른 교반 시간의 차이를 보였으며, 50 mg/L 농도에서는 1시간 이상의 교반은 불필요했다.



<그림 2>. ¹⁴C-NDMA의 흡착 처리 (1~50 mg/L PAC주입)

¹⁴C-NDMA의 흡착량을 90%까지 증가시키기 위하여 S-A사(Sigma-Aldrich)와 Dj사(Daejung)의 분말활성탄의 농도를 50~10,000 mg/L로 증가시킨 결과<그림 3>, 50~300 mg/L 사이의 농도에서 ¹⁴C-NDMA의 흡착률이 S-A사가 평균 18~42%, Dj사가 평균 9~24%로 약 2배의 차이를 보였지만, 1,000 ~10,000 mg/L 농도에서는 S-A사가 67~97%, Dj사가 59~93%로 분말활성탄의 농도가 증가할수록 흡착률의 차이가 감소하였다. 이는 50~300 mg/L의 범위의 비교적 낮은 농도에서는 제조사에 따른 분말활성탄의 특성에 따라 흡착량이 달라졌으나, 고농도로 분말활성탄을 주입하면 피흡착체보다 흡착제의 양이 많아져 흡착률의 차이가 감소하는 것으로 판단된다.

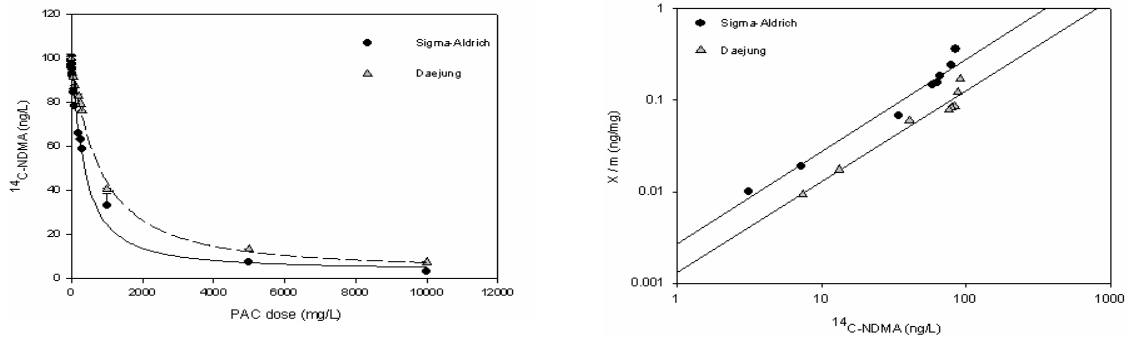


<그림 3> ¹⁴C-NDMA의 흡착 처리 (50~10,000 mg/L PAC주입)

3.3 Freundlich 등온식을 이용한 흡착능 평가

Freundlich 등온식을 이용해 S-A사와 Dj사의 분말활성탄에 대한 ¹⁴C-NDMA의 흡착능력을 평가한 결과<그림 4>, 흡착능력 상수인 K_f 의 값은 S-A사가 2.67×10^{-3} ng/mg, Dj사는 1.30×10^{-3} ng/mg으로 S-A사가 Dj사보다 약 2배

높은 것으로 나타났으나, 일반적인 유기물의 K_f 값인 0.5 kg/kg과 비교하였을 경우 ^{14}C -NDMA의 흡착능력이 현저하게 낮음을 알 수 있었다. 또한 Dobbs and Cohen(1980)과 LaGrega(2001)이 제시한 NDMA의 K_f 값인 6.8×10^{-5} mg/g(Tchobanoglous et al., 2004)과 비교하였을 경우, 본 실험에서 도출한 K_f 값이 낮았는데 이는 유입되는 NDMA의 농도가 낮을수록 흡착능력이 상대적으로 떨어지기 때문이라고 판단된다.



<그림 4> Freundlich 등온식을 이용한 ^{14}C -NDMA의 흡착능 평가 (50~10,000 mg/L PAC주입)

4. 결론

^{14}C -NDMA를 LSC를 이용하여 측정하였을 경우 99.99%의 높은 상관성을 보여 1~100 ng/L의 극미량 농도의 ^{14}C -NDMA 측정이 가능함을 보였다. 이를 이용해 분말활성탄에 의한 ^{14}C -NDMA의 흡착 제거를 평가한 결과 1~25 mg/L의 분말활성탄 농도에서는 흡착이 거의 일어나지 않았으나, 50~10,000 mg/L의 S-A사가 18~97%, Dj사가 9~93%의 흡착 제거율을 보였고 분말활성탄에 대한 ^{14}C -NDMA의 흡착능은 S-A사가 2.67×10^{-3} ng/mg, Dj사가 1.30×10^{-3} ng/mg으로 S-A가 Dj사보다 약 2배 높은 흡착을 보였다. 비록 고농도의 분말활성탄을 주입하여 ^{14}C -NDMA가 90%이상이 제거되었지만 일반 유기물을 흡착시키기 위해 요구되는 분말활성탄의 양보다 너무 많은 양이 요구되어 비경제적이었다. 따라서 극미량 농도의 NDMA의 처리가 가능하고 경제성이 있는 처리 공법의 추가적인 연구가 필요하다고 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2007년 한양대학교 BK21 사업단 연구지원 사업으로 태영(주)의 지원으로 수행되어 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Elif, P.M., Hawley, E.L., Deeb, R.A., Sedlak, D.L.(2006), "Formation of nitrosodimethylamine(NDMA) during chlorine disinfection of wastewater effluents prior to use in irrigation system", *Water Research*, Vol. 40, pp 341~347.
2. Fleming, E.C., Pennington, J.C., Wachob, B.G., Howe, R.A., Hill, D.O.(1996) "Removal of N-nitrosodimethylamine from waters using physical-chemical techniques", *Journal of Hazardous Material*, Vol. 51, pp 151 ~ 164.
3. Mitch, W.A., Gerecke, A.C., Sedlak, D.L.(2003¹⁾) "A N- Nitrosodimethylamine (NDMA) precursor analysis for chlorination of water and wastewater", *Water Research*, Vol. 37, pp 3733 ~ 3741.
4. Mitch, W.A., Sharp, J.O., Trussell, R.R., Valentine, R.L., Alvarez-Cohen, L., Sedlak, D.L.(2003²⁾), "N-Nitrosodimethylamine (NDMA) as a drinking water contaminant: a review", *Environmental Engineering Science*, Vol. 20, No. 5, pp 389 ~ 404.
5. Piti Piyachaturawat (2005). "Potential N-Nitrosodimethylamine(NDMA) formation from water treatment polymers" Georgia Institute of Technology, Athesis of master course degree
6. Tchobanoglous, G., Burton, F.L., Stensel, H.D.(2004), "Wastewater Engineering Treatment and Reuse 4th edition".
7. 김승현 유이중(2002), "NDMA: 새로운 도전", *대한환경공학회 학회지*, Vol 24, No, 4, pp 743~746.
8. 김동수 김기현(1997), "방사화학론".