

호기/혐기 조건에서 Membrane을 이용한 NDMA(N-nitrosodimethylamine)제거 NDMA(N-nitrosodimethylamine) Removal Using Membrane at Aerobic and Anaerobic Conditions

김희주* · 정진욱** · 최창규*** · 김문일****

Kim, Hui Joo · Chung, Jin Wook · Choi, Chang Kyoo · Kim, Moonil

Abstract

Recently, the interest in NDMA(N-nitrosodimethylamine) has increased due to its recognition as a pollutant by Ontario Ministry of Environment and Energy and California Department of Health Sciences. It is, in fact, one of the DBPs(Disinfection By-products) which appears due to chlorination and is reported to be fatal if exposed continuously to human body. Due to uncertainty in mechanism to remove it, its treatment is not yet carried out. In this experiment, treatment of biological NDMA is carried out by letting it adsorbed on Granular Sludge and then filtering the medium through MF(Microfiltration) and UF(Ultrafiltration) membranes. Granular Sludge is adapted to aerobic and anaerobic conditions for 7 days and the experimental conditions are MLSS of 8000mg/L, COD of 250mg/L, TN of 12.5mg/L, and TP of 2.5mg/L. Several batch tests were carried out and samples were collected with the interval of 1 hour. Samples were measured by LSC(Liquid scintillation counter) after filtering by MF and UF. In batch test with granular sludge the permeate concentrations(removal efficiencies) of NDMA by MF and UF were 71.7ng/L(32.0%) and 62.0ng/L(43.7%) at aerobic state, and 52.0ng/L(49.2%) and 47.6ng/L(58.9%) at anaerobic state, respectively. Hence, UF membrane showed about 10% more removal efficiency than MF and removal efficiency at anaerobic condition was 15% more than that at aerobic condition.

1. 서 론

대부분의 국내·외 상·하수 처리장에서는 잔류성이 높으며 사용이 간편하고 가격이 저렴한 염소를 소독제로 사용하고 있다. 염소처리에 의해서 발생하는 소독부산물들은 현재까지 400여종 이상이며¹⁾, 분석기술의 발달로 새롭게 알려지는 염소 소독부산물의 종류는 계속 증가하고 있는 추세이다²⁾. 그 중 최근에 등장한 물질인 NDMA(N-Nitrosodimethylamine)는 수질, 대기, 토양, 환경뿐만 아니라 다양한 종류의 음식물과 산업생산물에 존재하며³⁾, 미국 환경청에서는 NDMA를 인간에게 암을 유발할 가능성이 있는 물질인 B2 등급으로 간주하고, 1/10⁶ 확률로 암을 발생시킬 수 있는 농도로 0.7 ng/L을 제시하였으며⁴⁾, 현재 캘리포니아와 온타리오주는 각각 NDMA에 대해 10ng/L, 9ng/L의 규제치를 적용하고 있다. 기존의 대표적인 소독부산물인 트리할로메탄, 할로아세트산 등은 수중 유기물들의 직접적인 염소 치환반응에 의해 생성된 부산물들임에 반해 NDMA는 염소의 촉매작용에 의한 수중 아민과 유·무기 질소 화합물들과의 반응에 의해 생성되기 때문에 그 문제가 심각하다고 할 수 있다⁵⁾. NDMA는 수용액상에서 매우 안정한 화합물이기 때문에 생물학적 분해 처리, 공기 탈기, 흡착 등의 정통적인 수 처리 공정으로는 효과적인 처리가 어렵다고 알려져 있으며 생물학

* 비회원 · 한양대학교 토목공학과 · 석사과정 · E-mail: huijoo@hanyang.ac.kr

** 비회원 · 삼성엔지니어링 기술연구소 · 과장

*** 비회원 · 한양대학교 토목공학과 · Postdoctorate fellow

**** 정회원 · 한양대학교 토목공학과 · 조교수

적 과정을 통해 생성 또는 분해된다고 알려져 있으나 명확한 분해 경로는 밝혀지지 않았다⁶). 활성탄은 NDMA의 전구물질 제거에 효과적일 수 있으나 NDMA가 흡착에 유리한 물질이 아니기 때문에 이 또한 큰 효과는 기대하기 어려우며 오존도 NDMA를 효과적으로 산화시키지 못한다⁷). 또한 NDMA는 ¹⁴C를 포함한 방사선동위원소로도 존재하며 식물에 의해 분해된다고 보고된바 있지만 그 분해 경로는 명확히 밝혀지지 않았다. 이처럼 NDMA에 대한 생성 가능성과 위해성은 분명 존재하지만 미량분석이 체계적으로 이루어지지 않아 아직까지 국내에서 NDMA가 검출된 사례가 보고된 바가 없기에 본 연구에서는 방사선동위원소로 존재하는 NDMA(methyl-¹⁴C)를 membrane과 미생물을 이용하여 제거 가능성을 알아보고자 하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1 실험 재료

실험에 사용된 물은 A시 정수장으로 유입되는 원수를 채취하여 사용하였고, 미생물은 C시 주정폐수 공장에서 운전되고 있는 granular sludge를 채취하여 사용하였으며(Table 1), MF membrane과 UF membrane은 각각 (주)KMS에서 생산한 polyethylene 소재의 중공사막, K회사의 정수기 마지막 단계에서 사용되고 있는 filter로 polysulfone소재의 친수성 중공사막을 사용하였다(Table 2). 방사선 단위의NDMA(methyl-¹⁴C)는 mg/L 농도로 변환하여 사용하였다.

Table 1. Experimental Conditions

Parameters		Conditions
NDMA(methyl- ¹⁴ C)		100 ng/L
MLSS		8000 mg/L
CODcr		250 mg/L
T-N		12.5 mg/L
T-P		2.5 mg/L
Powder Activated Carbon		1 g/L
DO	Aerobic	8~10 mg/L
	Anaerobic	0.1~0.2 mg/L
Temperature		20 °C
pH		7~8

Table 2. Characteristics of membrane filters

Items	MF membrane	UF membrane
Material	Polyethylene	Polysulfone
Nominal pore size	0.4 um	0.01~0.04 um
OD/ID thickness	650/410 um	490/320 um
Tensile strength	1,733 g/fiber	30~33 g/fiber
Surface area	0.05 m ²	0.18 m ²

2.2 실험 방법

호기성 조건과 혐기성 조건에서 7일 동안 적응시킨 granular sludge를 polypropylene 용기에 granular sludge만을 채취하여 MLSS 8000mg/L로 맞춘 후, 실험 시작 시 NDMA(methyl-¹⁴C) 100ng/L, COD 250mg/L, T-N 12.5mg/L, T-P 2.5mg/L를 각각 주입하여 12시간동안 1시간 간격으로 MF membrane과 UF membrane을 이용하여 고액 분리시킨 유출수를 10ml씩 sampling하여 LSC(Liquid scintillation counter)를 이용해 측정하여 NDMA(methyl-¹⁴C) 제거율을 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 MF와 UF Membrane의 NDMA(methyl-¹⁴C) 제거 비교

MF membrane과 UF membrane이 가지고 있는 고유의 특성에 따라 NDMA(methyl-¹⁴C) 제거를 비교해 보기 위해 원수에 NDMA(methyl-¹⁴C) 100ng/L를 주입하여 분석한 결과 NDMA가 MF membrane에 의해 8% 제거 되었으며 UF membrane의 경우 13%의 제거가 되었다(Figure 1).

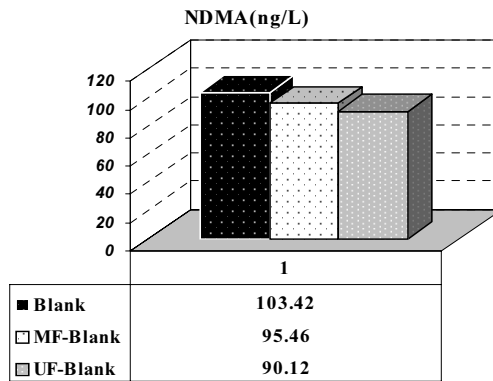


Figure 1. Comparison by removal membrane

3.2 NDMA(methyl-¹⁴C) + Granular Sludge / Aerobic

Fig. 2는 MF membrane과 UF membrane에 대한 NDMA(methyl-¹⁴C)의 제거율을 Blank로 정하여 sludge에 의한 제거율만을 나타내었다. 0 시간일 때의 sludge에 의한 NDMA(methyl-¹⁴C) 제거율은 MF membrane의 경우 9.4% UF membrane의 경우 11.1%였으며 11시간째에서 최대 제거율, MF membrane 24.8% UF membrane 31.2%를 보였다. Membrane에 의한 제거량을 더한 총 NDMA(methyl-¹⁴C)의 제거량은 MF와 UF membrane에서 각각 32%, 43.7%의 제거를 보였으며 그 때의 NDMA(methyl-¹⁴C)의 농도는 71.7ng/L와 62ng/L였다(Fig. 2).

3.3 NDMA(methyl-¹⁴C) + Granular Sludge / Anaerobic

0 시간 일 때의 sludge에 의한 NDMA(methyl-¹⁴C) 제거율은 MF membrane의 경우 9.7% UF membrane의 경우 13.4%의 제거를 보였으며 10시간째에서 최대 제거율, MF membrane 42% UF membrane 46.4%로 최대 제거율을 보였다. Membrane에 의한 제거량을 더한 총 NDMA(methyl-¹⁴C)의 제거량은 MF와 UF membrane에서 각각 49.2%, 58.9%의 제거를 보였으며 그 때의 NDMA(methyl-¹⁴C)의 농도는 52ng/L와 47.6ng/L였다(Fig. 3).

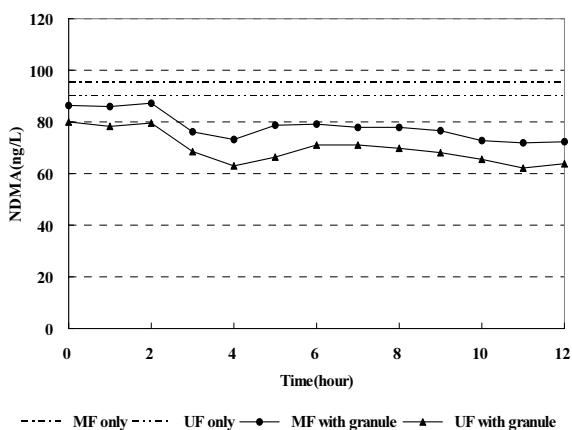


Figure 2. Comparison of Removal efficiency at Aerobic Conditions

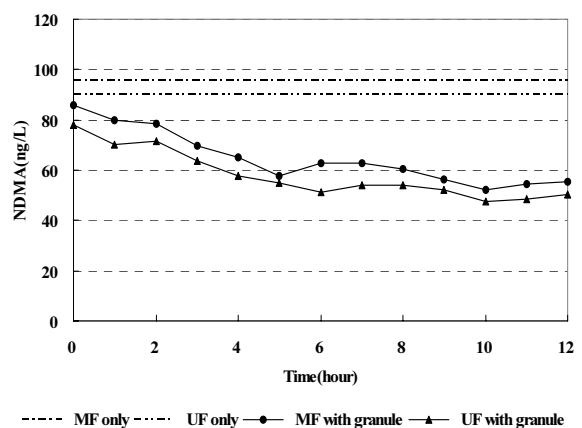


Figure 3. Comparison of Removal efficiency at Anaerobic Conditions.

초기에 제거된 NDMA(methyl-¹⁴C)의 경우 미생물에 의한 흡착이라 판단되며, 호기성에서는 지속적인 공기

주입이 난류를 형성시켜 미생물 흡착반응에 저해요소로 작용했지만 혐기성에서는 흡착반응이 원활하게 일어나 호기성 보다는 혐기성상태에서 미생물 흡착에 의한 NDMA 제거가 높았던 것으로 판단된다.

4. 결 론

MF/UF membrane을 이용하여 호기성과 혐기성 조건에서 NDMA(methyl-¹⁴C)100ng/L를 미생물과 반응시켜 MF membrane 과 UF membrane에 의한 NDMA의 제거율을 비교하였을 때 MF membrane은 8%, UF membrane은 13%로 UF membrane에서 약 5%정도 더 높은 제거율을 나타내었으며, 반응조에 Granular sludge를 넣고 MF와 UF로 제거했을 때 유출수의 NDMA 농도(평균 제거율)를 비교하였을 때 MF보다는 UF가 10%가량 높은 제거율을 보였으며, 호기조건보다는 혐기조건에서 15% 이상의 높은 제거율을 보였다.

감사의 글

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

참고문헌

- 1) Fawell, J., Robinson, D., Bull, R., Birnbaum, L., Boorman, G., Butterworth, B., Daniel, P., Galal-Gorchev, H., Hauchman, F., Julknen P., Klaassen, C., Krasner, S., Orme-Zavalcta, J., Ricf, J., Tardiff, R., Disinfection by-products in drinking water, critical issues in health effects research. Environ. Health Perspect., 105(1), 1997.
- 2) Richardson, S. D., Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water. Trends in Analytical Chemistry, 22(10), 666~684, 2003.
- 3) Grecke, A. C. and Sedlak, D. L., Precursors of N-Nitrosodimethylamine in nature water, Environmental Science Technology, 37, 1331~1336, 2003.
- 4) United States Environmental Protection Agency(EPA), Intergrated Risk Information System(IRIS), Office of Research and Development(ORD), 2004.
- 5) 이창하, 윤제용, 새로운 수질오염물질(NDMA); 생성과 처리, 첨단환경기술 8, 69~75, 2005.
- 6) Gunnison, D., Pennington, J., Zappi, M., Teeter, C., Fredrickson, H., Hayes, C., Gates, M., Evans, W., Marcev, J., Bajpai, R., Strang, D., and James, T., Assessment of Mechanisms Impacting N-Nitrosodimethylamine Fate Within the North Boundary Containment System. Rocky Moutain Arsnal, Technical Report EL-97-23. US army Engineer Waterways Experiment Station. Vicksburg MS, 1997.
- 7) Dietrich, A. M., Gallagher, D. L., DeRosa, P. M., Milington, D. S., DiGiano, F. A., Enhancement of N-Nitrosoamine formation on Granular Activated Carbon from N-Methylaniline and Nitrite, Environ. Sci. Technol., 20, 1050~1055, 1986.