

## 극미량 농도 물질의 측정 및 활성탄 흡착 처리

이성범 · 윤여민\* · 최창규 · 정진욱\*\* · 이용우\*\* · 박세용 · 김문일†  
한양대학교 토목공학과 · \*CH2M HILL KOREA · \*\*삼성엔지니어링 기술연구소

(2008년 2월 22일 접수, 2008년 8월 4일 채택)

### Detection of Extremely Low Concentration Compound and Adsorption by Activated Carbon

Sungbum Lee · Yeomin Yoon\* · Changkyoo Choi · Jinwook Jung\*\*  
Yong-Woo Lee\*\* · Se-yong Park · Moonil Kim†

Department of Civil Engineering, Hanyang University · \*CH2ML HILL KOREA · \*\*R&D Center, Samsung Engineering

**ABSTRACT** : Since the difficulty of analysis at low concentration and the uncertainty of the removal mechanism for Nitrosodimethylamine (NDMA) have been reported, this study has detected extremely low concentration <sup>14</sup>C-NDMA using the LSC(Liquid Scintillation Counter) and tested NDMA removal by Powdered Activated Carbon(PAC). The results showed the highest correlation over 99% when samples were measured with the mixture ratio of sample to scintillation liquid of 10 : 10 and at the detection time of 10 min. For <sup>14</sup>C-NDMA removal by the PACs(S-A(Sigma-Aldrich co.) and Dj(Daejung co.)) ranging from 50~10,000 mg/L, <sup>14</sup>C-NDMA was removed over 90% by adsorption treatment. In addition, S-A showed twice greater adsorption capacity than that of Dj. However, the required PAC amount for <sup>14</sup>C-NDMA removal was higher than that of other amine compounds.

**Key Words** : NDMA, Liquid Scintillation Counter, Adsorption, Disinfection by Product

**요약** : 액체섬광계수기(LSC)를 이용한 극미량의 <sup>14</sup>C-NDMA의 측정과 이를 이용해 활성탄 흡착 처리 가능성을 알아보았다. <sup>14</sup>C-NDMA를 측정하기 위한 시료와 섬광용액은 10 : 10의 혼합비율로 10분의 측정 시간으로 99.9%의 상관성과 재현성을 보이며 1 ng/L까지의 측정이 가능하였으며, S-A(Sigma-Aldrich co.)와 Dj(Daejung co.)의 분말활성탄을 이용하여 흡착 처리한 결과, 50~10,000 mg/L의 분말활성탄을 주입하여 90% 이상의 흡착처리가 가능함을 보였다. 또한 S-A가 Dj보다 흡착능이 약 2배 높게 나타났지만, NDMA의 흡착력이 다른 아민 계열의 물질보다 현저하게 낮아 요구되는 분말활성탄의 농도가 높게 요구되었다.

**주제어** : NDMA, 액체섬광계수기, 흡착, 소독부산물

### 1. 서론

수중에 존재하는 박테리아, 원생동물, 기생충, 바이러스와 같은 장 계통의 질병을 유발하는 미생물을 제어하기 위해 1904년 염소소독이 처음으로 도입되어 지금까지 사용되고 있다.<sup>1,2)</sup> 염소소독은 산화력이 강하여 소독효과와 잔류성이 우수하고 가격이 저렴한 장점을 가지고 있어 보편적으로 상수처리 공정에 사용되고 있다. 또한 환경부에서 지정한 현행 법령에 의하면 수도꼭지의 먹는물 잔류염소가 항상 0.1 mg/L이 되도록 해야 하며, 병원성 미생물에 의하여 오염되었거나 오염될 우려가 있는 경우에는 잔류염소 0.4 mg/L 이상이 되도록 해야 하므로 상수처리의 염소소독 공정은 반드시 수행되어야 한다.<sup>3)</sup> 하지만, 염소는 수중에 존재하는 천연유기물과 반응하여 196가지 이상의 소독 부산물(Disinfection by-products; DBPs)이 생성된다고 보고

되었다.<sup>4)</sup> DBPs는 동물실험결과 발암성이 입증되어 인간에게도 암을 유발시킬 수 있는 발암물질로 분류되어지고 있으며, 이 중 대표적으로 알려진 물질은 Trihalomethanes (THMs)와 Haloaceticacids(HAAs)가 있으며, 수질 환경 기준을 정하여 규제를 하고 있다. 최근 DBPs로 Nitrosamines의 화합물의 한 종류인 Nitrosodimethylamine(NDMA)이 발견되었는데,<sup>5)</sup> nitrosamines는 가장 강력한 발암물질 중 하나로 동물 실험결과 간, 콩팥, 폐와 같은 기관에서 종양이 발견되어 암 유발 물질로 보고되었고,<sup>6,7)</sup> 이에 미국 환경청(U.S.EPA)은 음용수에서 10<sup>-6</sup>의 확률로 암을 유발시킬 수 있는 농도로 0.7 ng/L를 제시하였다. NDMA는 캘리포니아 수도 관리국에서 염소소독 후 발견되었으며, 상수보다는 하수처리에서 높은 농도로 발견되었다고 보고되었으며,<sup>8)</sup> 이에 캘리포니아 주 정부는 NDMA의 action level 농도로 2 ng/L로 지정하였으나, 저농도의 분석의 어려움을 고려하여 10 ng/L로 증가시켰다.<sup>7,9)</sup> 또한 캐나다의 온타리오 환경청 역시 최고 허용농도를 9 ng/L의 농도로 규제하고 있다.<sup>10)</sup> 현재 국내에서는 NDMA에 대한 규제 또는 발생 여부를

† Corresponding author

E-mail: moonilkim@hanyang.ac.kr

Tel: 031-400-5142

Fax: 031-502-5142

확인하지 않고 있지만, 정수처리에서 염소처리가 대부분으로 사용되고 있어 NDMA의 존재 가능성은 충분하다 판단된다. 극미량 농도로 규제되고 있는 NDMA의 분석방법은 GC/MS를 이용한 분석이 가능하지만 극미량 농도의 NDMA를 분석하기 위해 추출·농축법은 낮은 회수율과 장시간을 요구하는 단점을 가지고 있다고 보고되었으며, <sup>14</sup>C의 핵종을 이용해 NDMA의 측정이 가능하지만,<sup>12)</sup> 1 ng/L까지의 극미량 NDMA 측정을 위한 확실한 방법이 정립되어있지 않다. 또한 NDMA를 처리는 UV 산화, 입상활성탄 등의 처리 시 낮은 제거 효율, 재형성, 비경제성, 불분명한 제거경로와 같은 문제점을 가지고 있다고 보고되었고,<sup>11,12)</sup> Dean-Raymond and Alexander는 관개수용에 포함된 <sup>14</sup>C의 핵종을 가진 <sup>14</sup>C-NDMA가 식물의 대사 활동에 의하여 <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>로 전환되었다고 보고되었지만 이 또한 분해 경로가 불명확한 상태이다.<sup>13)</sup> 따라서 본 연구는 극미량 농도의 NDMA를 추출과 농축의 과정없이 단시간내에 NDMA를 분석하고자 <sup>14</sup>C의 핵종을 이용하여 NDMA 1 ng/L까지 측정이 가능한 방법을 도출하고, 입상활성탄에 의해 제거는 보였지만, 재형성과 분해경로가 불분명하기 때문에 분말활성탄(Powdered Activated Carbon; PAC)을 주입하여 NDMA의 처리 가능성과 흡착능력을 평가하고자 하였다.

## 2. 실험 재료 및 방법

### 2.1. <sup>14</sup>C-NDMA의 극미량 농도 분석

<sup>14</sup>C를 이용한 NDMA의 측정은 극미량 농도의 <sup>14</sup>C-NDMA를 분석하고자 55 mci/mmol NDMA(ARC 0849)를 이용하여 1~100 ng/L의 표준용액을 제조하여 <sup>14</sup>C-NDMA를 용해시키기 위한 섬광용액(LSC-cocktail; Fisher scientific)을 20 mL vial에 혼합하여 vortex mixer(Scientific industries, G-560)으로 격렬하게 혼합 후 액체섬광계수(Liquid scintillation counter; LSC, Backman, LS-6500)로 측정하여 LSC에서 측정된 분당계수(Count per minute; CPM)와 표준용액의 농도의 상관성을 이용하여 <sup>14</sup>C-NDMA 농도를 추정하였다. 또한 LSC에서 자동적으로 산출되는 분당계수의 오류(% ERROR)를 고려하여 극미량 농도 측정의 정확도를 높이고자 하였다.

Table 1과 같이 표준 용액과 섬광용액의 혼합 비율을 달리하여 적정 혼합 비율을 찾고자하였으며, LSC의 측정 시간은 1~10분으로 증가시켜 적정 측정 시간을 도출하여 극미량 농도의 <sup>14</sup>C-NDMA 측정을 위한 적정 조건을 도출하고자 하였다.

**Table 1.** Analysis condition for detection of <sup>14</sup>C-NDMA

<sup>14</sup> C-NDMA Concentration(ng/L)	1~100
Mixture ratio of Samples to LSC-cocktail (Sample : LSC-cocktail)	2.5 : 17.5 5 : 15 10 : 10 15 : 5
Detection time(min)	1→5→10

### 2.2. 분말활성탄을 이용한 처리 및 흡착능력 평가

분말활성탄을 이용한 <sup>14</sup>C-NDMA의 흡착 처리를 위하여 <sup>14</sup>C-NDMA의 표준용액을 A시 정수처리장의 원수를 이용하여 100 ng/L로 제조하였다. Table 2와 같이 100 ng/L <sup>14</sup>C-NDMA 흡착에 요구되는 분말활성탄의 농도와 교반 시간을 도출하고자 2~50 mg/L의 농도로 1~24시간 동안 교반하였다(Exp. 1). 또한 <sup>14</sup>C-NDMA의 흡착 제거양을 증가시키기 위하여 50~10,000 mg/L의 고농도의 분말활성탄을 주입하였으며, 교반 시간은 0~60분으로 단축시켰으며(Exp. 2), pore size 1,2 μm의 GF/C로 여과 후 섬광용액과 혼합하여 LSC로 측정하였다. 또한, 제조사에 다른 분말활성탄의 특성에 따라 <sup>14</sup>C-NDMA의 제거특성을 알아보고자 제조사 다른 두 종류의 S-A와 Dj의 분말활성탄을 같은 조건하에서 실험을 수행하였으며, Freundlich 등온식을 이용하여 두 종류의 흡착능력을 평가하였다.

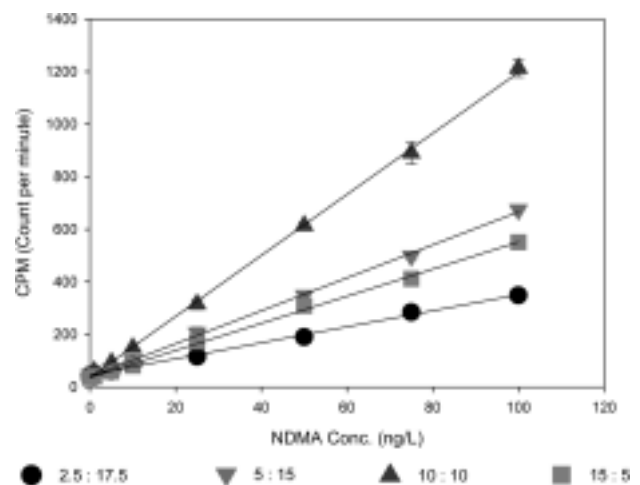
## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. <sup>14</sup>C-NDMA의 극미량 농도 분석

Fig. 1과 같이 <sup>14</sup>C-NDMA 표준용액과 섬광용액의 혼합 비율에 따른 CPM을 살펴보면, 표준용액의 양이 증가할수록 CPM이 증가함을 보였지만, 15 : 5의 비율에서는 5 : 15의 비율보다 작은 CPM이 측정됨을 보였는데, 이는 표준용액

**Table 2.** Experimental conditions for PAC adsorption

Concentration of <sup>14</sup> C-NDMA(ng/L)		100
Exp. 1	Dose of powdered activated carbon(mg/L)	2 ~ 50
	Contact time(hr)	1 ~ 24
	Product brand of powdered activated carbon	Sigma-Aldrich
Exp. 2	Dose of powdered activated carbon(mg/L)	50 ~ 10,000
	Contact time(min)	0 ~ 60
	Product brand of powdered activated carbon	Sigma-Aldrich Daejung



**Fig. 1.** Dependence of CPM on the NDMA concentration at various sample to scintillation liquid ratios.

보다 용매인 섬광용액의 양이 상대적으로 적기 때문이라고 판단된다. 또한 Fig. 2와 같이 각 비율에 대한 CPM과 혼합비율에 대한 상관성을 살펴보면, 2.5 : 17.5는 평균 98.57%, 5 : 15는 평균 99.73%, 10 : 10은 평균 99.78%로 상관성을 증가함을 보였지만, 15 : 5의 비율에서 99.74%로 상관성이 떨어짐을 보였다.

Fig. 3과 같이 % ERROR의 경우, 표준용액의 농도가 증가할수록 % ERROR가 감소하는 경향을 보였으며, 혼합비율에 증가함에 따라 % ERROR의 감소함을 보였다. 따라서 표준용액과 섬광용액의 혼합비율은 CPM, CPM과 농도의 상관관계와 % ERROR의 영향을 미쳤으며, 혼합비율 증가는 CPM과 상관관계의 증가와 % ERROR의 감소를 보여 본 실험에서의 적정 혼합비율은 10 : 10의 혼합비율에서 가장 적절한 혼합비율임을 보였다. 하지만 10 : 10 비율에서 1~25 ng/L 범위의 % ERROR가 10% 이상을 보여 저농도 측정이 불안정하다고 판단되었다. 이는 1분의 측정 시간이 계수를 평균화 하는데 짧은 시간이라고 판단되며, 측정 시간을 증가시켜 % ERROR를 감소시킬 수 있는 적정 측정 시간을 도출하여야 한다고 판단된다.

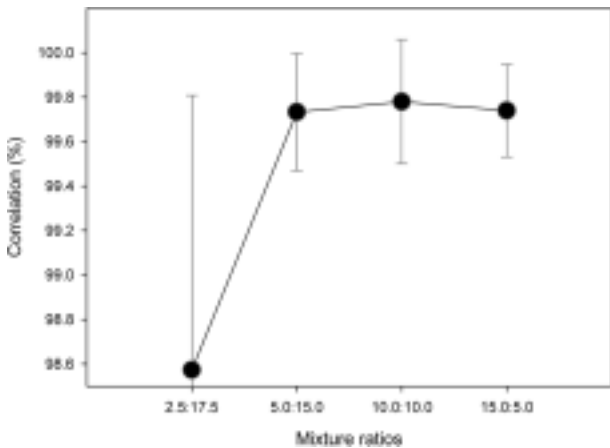


Fig. 2. Correlation at sample to scintillation liquid ratios.

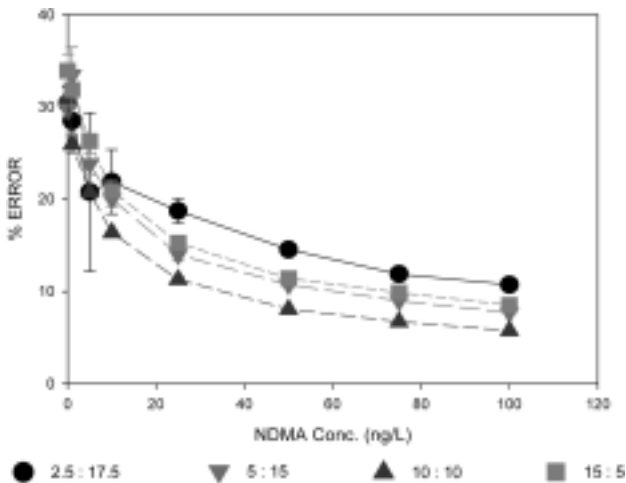


Fig. 3. %ERROR according to sample to scintillation liquid ratios.

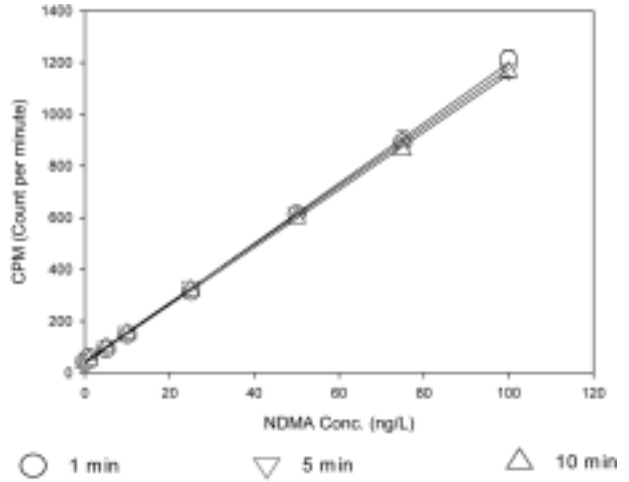


Fig. 4. CPM according to detection times.

Fig. 4와 같이 % ERROR를 감소시키기 위하여 10:10의 비율로 측정 시간을 달리하여 측정된 결과, 측정 시간에 따른 CPM 값에는 큰 차이를 보이지는 않았지만, Fig. 5와 같이 상관성에서는 차이를 보였는데, 1분은 평균 99.78%, 5분에서는 99.96%, 10분에서는 99.91%로 측정 시간이 증가할수록 상관관계 증가함을 보였으며, 재현성이 좋아짐을 보였다. 또한 Fig. 6을 살펴보면, % ERROR에도 영향을 미쳤는데, 1~100 ng/L의 % ERROR는 1분에서는 평균 25.92~5.74% ERROR, 5분은 평균 12.75~2.62% ERROR, 10분에서는 평균 8.93~1.85% ERROR를 보여 측정 시간이 감소할수록 % ERROR의 감소를 보였다. 이는 측정 시간이 증가할수록 <sup>14</sup>C이 더 많이 계수되어 CPM의 오차가 감소하며, 일정한 CPM이 측정되어 % ERROR 역시 감소한다고 판단되며, 농도가 증가할수록 % ERROR의 감소는 고농도에서 방출되는 섬광이 저농도보다 높기 때문에 CPM의 오류가 감소하여 좀 더 정확한 CPM이 측정된다고 판단된다. 따라서 1~100 ng/L의 극미량 <sup>14</sup>C-NDMA를 LSC로 측정 시 시료와 섬광용액을 10 : 10의 혼합비율로 10분의 측정 시 99.9% 이상의 높은 상관성과 재현성을 보여 극미량 농도의 <sup>14</sup>C-NDMA의 측정이 가능하다고 판단된다.

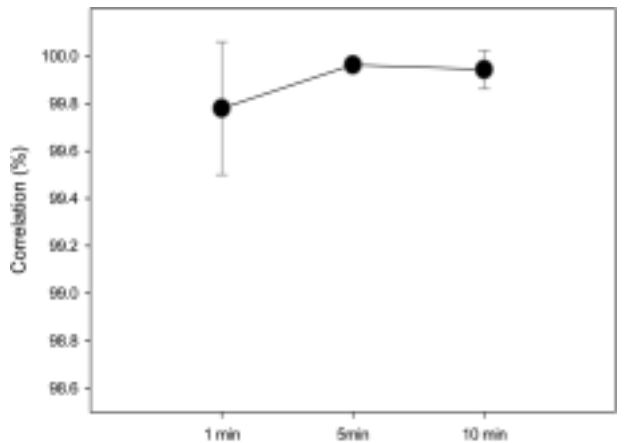


Fig. 5. Correlation at various detection times.

3.2. 분말활성탄을 이용한 처리 및 흡착능력 평가

Fig. 7과 같이 S-A의 분말활성탄을 2, 10, 25, 50 mg/L의 농도로 1~24시간 동안 교반하여 100 ng/L의 <sup>14</sup>C-NDMA를 흡착 처리한 결과, 2 mg/L와 10 mg/L의 농도에서는 평균 5% 이하의 낮은 흡착 제거율을 보였고, 25 mg/L에서는 평균 13%, 50 mg/L는 평균 16%의 흡착 제거율을 보여 흡착제의 양이 증가할수록 흡착되는 <sup>14</sup>C-NDMA의 양이 증가함을 보였다. 또한, 흡착을 위한 교반 시간은 1~25 mg/L에서는 교반시간이 길어질수록 흡착량이 증가함을 보였지만, 50 mg/L에서는 1시간 내에 흡착이 종료됨을 보였는데, 이는 1~25 mg/L의 농도에서는 평형상태에 도달하기까지의 시간이 요구되었으나, 50 mg/L 농도에서는 단 시간 내에 평형상태에 도달할 수 있는 흡착제의 양이 충분하여 순식간에 흡착이 일어나고 그 후는 흡착이 종료되었다고 판단되며 50 mg/L 이상의 농도에서는 1시간 이상의 교반 시간은 불필요하다고 판단되며, 일반적인 유기물을 흡착처리를 위해 필요한 0.5 kg 유기물/kg활성탄의 양보다 훨씬 많은 양의 활성탄을 필요한 것으로 나타났다.

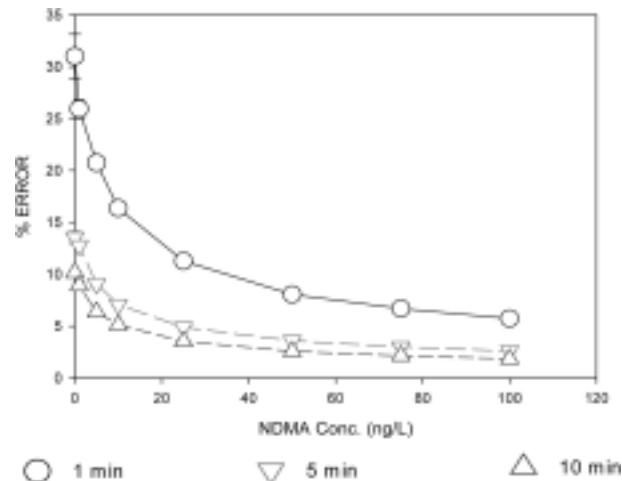


Fig. 6. %ERROR according to detection times.

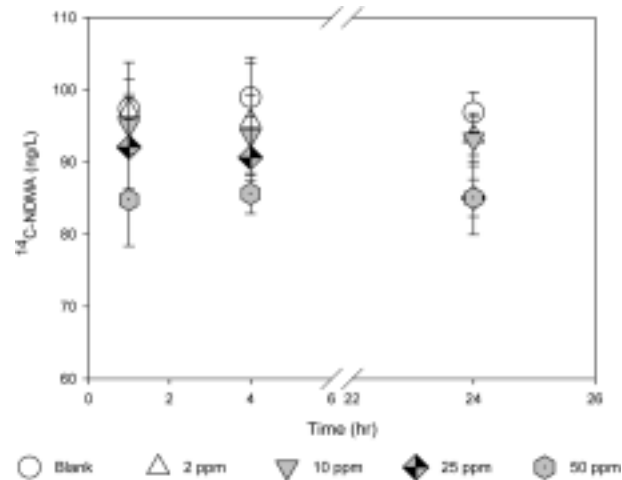


Fig. 7. Preliminary experiment for adsorption treatment by PAC.

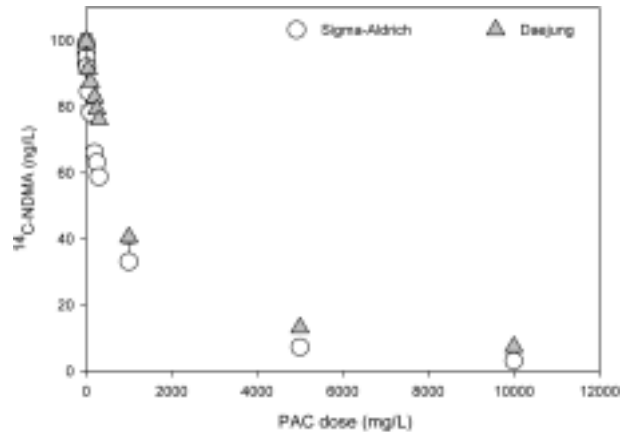


Fig. 8. <sup>14</sup>C-NDMA removal at various PAC doses.

Fig. 8은 50~10,000 mg/L의 고농도로 분말활성탄을 주입하고 1시간 동안 교반하였다. 분말활성탄 흡착으로 10 ng/L 이하까지 <sup>14</sup>C-NDMA의 제거가 가능함을 보였으며, S-A와 Dj의 분말활성탄으로 <sup>14</sup>C-NDMA의 흡착을 비교해볼 때, 50~300 mg/L 농도에서는 S-A가 평균 18~42%의 흡착률을 보였고, Dj는 평균 9~24%의 흡착률로 S-A가 Dj의 분말활성탄보다 약 2배 높은 흡착률을 보였다. 하지만, 1,000~10,000 mg/L 이상의 고농도에서는 S-A가 67~97%, Dj가 59~93%로 차이가 감소함을 보여 10 ng/L 이하로 <sup>14</sup>C-NDMA 제거를 위해 필요한 분말활성탄의 농도에서는 큰 차이를 보이지 않았다. 이는 50~300 mg/L 농도에서는 분말활성탄의 특성에 따라 흡착률의 차이를 보이지만, 5,000 mg/L는 흡착질보다 흡착제의 양이 많아 차이가 감소하였다고 판단된다.

Fig. 9는 Freundlich 등온식을 이용하여 <sup>14</sup>C-NDMA의 흡착력을 평가한 결과, 용량 계수인  $K_f$  값이 S-A가  $2.67 \times 10^{-3}$  ng/mg, Dj가  $1.30 \times 10^{-3}$  ng/mg으로 흡착능력이 S-A가 Dj보다 약 2배 높은 것으로 Table 3과 같이 나타났다. 하지만 본 실험에서 도출한 용량계수가 Dobbs and Cohen과 LaGrega 등이 제시한 N-NDMA의 용량 계수<sup>5)</sup>인  $6.8 \times 10^{-5}$  mg/g과 비교해 보면, 약 26배가 낮게 평가가 되었는데, 이는 기질의

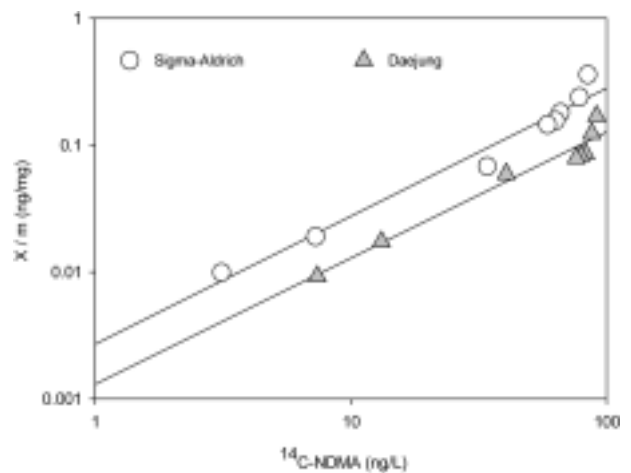


Fig. 9. Freundlich isotherm about <sup>14</sup>C-NDMA.

**Table 3.** Freundlich isotherm constants of <sup>14</sup>C-NDMA

Product brand	K <sub>f</sub> (ng/mg)	1/n	R <sup>2</sup>
S-A	2.67×10 <sup>-3</sup>	1.009	0.96
Dj	1.30×10 <sup>-3</sup>	0.994	0.96

농도가 저농도 일수록 흡착력이 감소하기 때문에 본 실험에 사용된 초기 기질 농도의 차이 라고 판단되며, 다른 아민 계열의 물질과 비교해볼 때, N-Nitrosodi-n-propylamine 이 24 mg/g, N-Nitrosodiphenylamine이 220 mg/g으로 NDMA 의 흡착력이 매우 낮음을 알 수 있었다.

#### 4. 결론

본 연구는 LSC를 이용해 극미량의 <sup>14</sup>C-NDMA의 측정 가능성을 알아보고 이를 이용해 분말활성탄 흡착 처리를 수행하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) <sup>14</sup>C-NDMA를 LSC로 측정하기 위한 시료와 섬광용액의 혼합비율은 10 : 10의 비율이 적절하였으며, 10분의 측정 시간으로 99.9%의 높은 상관성을 보여 1~100 ng/L의 <sup>14</sup>C-NDMA의 측정이 가능함을 보였다.
- 2) 분말활성탄을 이용한 <sup>14</sup>C-NDMA의 흡착 제거는 50 mg/L 이하의 농도에서는 최고 16%로 낮은 흡착 제거율을 보였고, 50~10,000 mg/L 농도로 S-A와 Dj의 분말활성탄의 흡착 제거율을 평가한 결과, S-A가 평균 18~97%, Dj가 9~93%로 두 활성탄 모두 10 ng/L 이하까지 처리가 가능하였다.
- 3) Freundlich 등온식을 이용하여 흡착능을 평가한 결과 S-A가 2.67×10<sup>-3</sup> ng/mg, Dj가 1.30×10<sup>-3</sup> ng/mg으로 흡착능력이 S-A가 Dj보다 약 2배 높은 것으로 나타났다. 하지만, 다른 아민 계열의 물질보다 흡착력이 현저하게 낮음을 보여 NDMA를 활성탄 흡착처리를 위해 요구되는 농도가 높음을 보였다.

#### 사 사

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

#### 참 고 문 헌

1. Bryant, E. A., Fulton, G. P., and Budd, G. C., "Disinfection alternatives for safe drinking water," *Hazen and Sawyer*, 10~20(1992).
2. 이만호, "분리막과 전해소독장치를 이용한 정수처리공정 연구," 서울시립대학교, 환경공학과, 박사학위논문, pp. 52~59(2007).
3. 환경부, "수도시설의 청소 및 위생관리 등에 관한 규칙," (2007).
4. 김진근, 정상기, 신창수, 조혁진, "국내정수장의 소독부산물 생성 특성," 상하수도학회논문집, **19(3)**, 301~311(2005).
5. Tchobanoglous, G., Burton, F. L., Stensel, H. D., "Waste-water engineering treatment and reuse 4th edition," (2004).
6. Charrois, J. W. A. and Hrudey, S. E., "Breakpoint chlorination and free-chlorine contact time: Implication for drinking water N-Nitrosodimethylamine concentrations," *Water Res.*, **41**, 674~682(2007).
7. 김승현, 유이중, "NDMA; 새로운 도전", 대한환경공학회 학회지, **24(4)**, 743~746(2002).
8. Mitch, W. A. and Sedlak, D. L., "Formation of N-Nitrosodimethylamine(NDMA) from dimethylamine during chlorination," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 588~595(2002).
9. Mitch, W. A., Gerecke, A. C., and Sedlak, D. L., "A N-Nitrosodimethylamine(NDMA) precursor analysis for chlorination of water and wastewater," *Water Res.*, **37**, 3733~3741(2003).
10. Elif, P. M. and Sedlak, D. L., "The fate of wastewater-derived NDMA precursors in the aquatic environment," *Water Res.*, **40**, 1287~1293(2006).
11. Mitch, W. A., Sharp, J. O., Trussell, R. R., and Valentine, R. L., Alvarez-Cohen, L., Sedlak, D. L., "N-Nitrosodimethylamine(NDMA) as a drinking water contaminant: a review," *Environ. Eng. Sci.*, **20(5)**, 389~404(2003).
12. Fleming, E. C., Pennington, J. C., Wachob, B. G., Howe, R. A. and Hill, D. O., "Removal of N-nitrosodimethylamine from waters using physical-chemical techniques," *J. Hazard. Mater.*, **51**, 151~164(1996).
13. Dean-Raymond, D. and Alexander, M., "Plants uptake and leaching of dimethylnitrosamine," *Nature*, **262**, 394~396(1976).